

Le 16 avril 2007

Mise en page : Gisèle BOUTIN-LEFERT

RAPPORT N° 1206 A

LES INHIBITEURS DE CORROSION APPLIQUES EN SURFACE DES BETONS ARMES CARBONATES (revue bibliographique)

*Emmanuel CAILLEUX, Cercle des Partenaires du Patrimoine
Elisabeth MARIE-VICTOIRE, pôle scientifique «Béton»*

M. Michel CLEMENT, directeur du Patrimoine et de l'architecture
s/c de Mme Danièle DEAL, sous-directeur des monuments historiques et espaces protégés
182 rue Saint-Honoré - 75001 Paris

M. Paul BARNOUD, président de la compagnie des architectes en chef des monuments historiques
2, rue de Provence - 69001 Lyon

M. Jean-Daniel PARISET, conservateur des archives et de la bibliothèque du Patrimoine
Hôtel de Croisilles - 12 rue du Parc Royal - 75003 Paris

1 - INTRODUCTION

La corrosion des armatures liée à une carbonatation du béton est l'une des causes les plus fréquentes d'altération des édifices en béton armé. Cette pathologie se rencontre généralement dans le cas d'armatures positionnées à proximité de la surface et pour lesquelles la carbonatation du béton a créé les conditions favorables à une corrosion de l'acier. Les croissances d'oxydes résultantes sont alors généralement à l'origine d'un gonflement du béton conduisant à la formation d'épaufrures.

Pour la restauration de telles altérations, les techniques de réparation traditionnelles consistent, le plus souvent, à éliminer mécaniquement le béton altéré, puis à protéger les armatures au moyen d'un produit de passivation et enfin à appliquer un produit de réparation.

Récemment, de nouvelles solutions de réparation telles que les imprégnations d'inhibiteurs de corrosion sont apparues sur le marché français. En comparaison des techniques traditionnelles, ces traitements permettraient, pour des structures ne présentant pas encore d'épaufrures, de limiter les processus de corrosion et, par conséquent, de préserver les bétons d'origine. Ils constituent donc des outils de conservation complémentaires des techniques de réparation et présentent un intérêt certain, notamment vis-à-vis de la restauration d'édifices anciens protégés au titre des Monuments Historiques. Toutefois, les applications de ces inhibiteurs de corrosion au domaine du génie civil sont très récentes et, en raison de leur nouveauté, leur efficacité et leur durabilité restent encore à démontrer.

Au cours de ces dernières années, les recherches menées sur ces produits se sont considérablement enrichies, notamment en raison de nombreuses études parvenant à leur terme. Dans ce cadre, ce rapport bibliographique se propose de faire le point sur les résultats de ces différentes recherches. Cette synthèse a été réalisée au cours d'un programme de recherche de trois ans, mené entre 2002 et 2005 au Cercle des Partenaires du Patrimoine, au sein du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. Ces travaux ont été financés par la société Ciments Calcia. Les objectifs de ce programme étaient d'évaluer l'efficacité et la durabilité de techniques de traitement de la corrosion des armatures par inhibiteurs de corrosion et réalcalinisations.

Les principaux résultats de cette étude figurent dans l'article intitulé «Treatment of precorroded steel reinforcements by surface-applied corrosion inhibitors : solution tests and application to concrete samples» d'E. CAILLEUX, Cercle des Partenaires du Patrimoine, E. MARIE-VICTOIRE, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, M. BACH, F. FEUGEAS, A. CORNET, INSA de Strasbourg, Laboratoire d'ingénierie des surfaces de Strasbourg, oncrete Solutions, juin 2006, Saint-Malo (France).

2 - DESCRIPTION GENERALE

Elsener définit les inhibiteurs de corrosion comme étant des composés chimiques permettant de ralentir de façon significative la vitesse de corrosion lorsqu'ils sont ajoutés en faible concentration [ELS02a]. La norme ISO 8044 indique également que ces produits ne doivent pas agir sur les concentrations des agents de corrosion [BRO00]. Cette définition permet d'exclure les revêtements, les bouche-pores ou les techniques agissant sur les concentrations en eau, en oxygène ou en chlorures.

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés depuis de nombreuses années dans l'industrie pétrolière afin de protéger les installations industrielles contre la corrosion (pipelines, ...). Leur efficacité dans ces domaines a récemment conduit à l'extension de leurs applications aux problématiques du béton armé [ELS02b, COR81].

Dans le domaine du Génie civil, les inhibiteurs de corrosion ont d'abord été utilisés comme adjuvants dans le béton frais. L'inhibiteur a alors un rôle préventif : ses objectifs sont de retarder l'initiation de la corrosion et/ou de ralentir les processus de corrosion. Initialement, ces inhibiteurs ont été développés dans les pays où le chlorure de calcium a été utilisé comme accélérateur de prise. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans les régions présentant des matières premières contaminées par les chlorures ou pour de nouvelles structures exposées à des environnements agressifs. Parmi l'ensemble des inhibiteurs étudiés depuis les années 1960, le nitrite de calcium a montré les meilleurs résultats pour ces applications [ELS02c].

Plus récemment, des inhibiteurs de corrosion ont été développés afin de traiter des structures en béton armé existantes. Ces produits peuvent être utilisés dans le cadre d'une corrosion des armatures générée à la suite d'une carbonatation et/ou d'une contamination par les chlorures. Ils sont appliqués en surface du béton, généralement sous la forme d'une solution aqueuse. Les propriétés recherchées pour ces produits sont différentes de celles des inhibiteurs ajoutés au béton frais. En plus d'un rôle inhibiteur, ils doivent ainsi présenter des capacités de migration leur permettant de pénétrer dans le béton, d'atteindre les armatures en concentration suffisante et d'agir sur les processus de corrosion. Cette concentration doit également être conservée au cours du temps [ELS02a, PAG00].

En comparaison des techniques de réparation traditionnelles, les inhibiteurs de corrosion présentent un intérêt financier certain lié à leur coût et à leur simplicité d'application [ELS02a]. Ces produits permettraient également de limiter les opérations de purge et de conserver le béton d'origine, ce qui est un paramètre important dans le cadre de la restauration de monuments historiques. Pour Elsener, ces inhibiteurs pourraient être utilisés dans les quatre principaux cas suivants [ELS02a] :

- en mesure préventive pour la protection de nouvelles structures pour lesquelles les critères de durabilité n'ont pas été respectés en raison d'erreurs liées à la composition ou à la conception,
- en mesure préventive de protection de structures anciennes pour lesquelles il est nécessaire d'assurer une certaine durabilité,
- en traitement de réparation, lorsque la corrosion des armatures est initiée mais que des réparations de structure ne sont pas encore nécessaires,
- en supplément des méthodes de réparation traditionnelles, les inhibiteurs sont alors mélangés aux mortiers de réparation.

3 - CLASSIFICATIONS

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon [BRO00, LAN97, ELS98] :

- *leur nature chimique* : minérale (nitrites, phosphates, ...) , organique (amines, ...) ou mixte,
- *leur mode de transport* : en phase vapeur (généralement des aminoalcools avec des pressions de vapeur élevées) ou en phase aqueuse,
- *leur influence sur les réactions chimiques partielles* (figure 1) :
 - les inhibiteurs anodiques agissent sur la réaction de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif,
 - les inhibiteurs cathodiques agissent sur la réaction de réduction de l'oxygène et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif,
 - les inhibiteurs mixtes ont une action sur les deux réactions de corrosion et modifient peu le potentiel de corrosion.

La distinction entre inhibiteur anodique, cathodique et mixte reste valable quelle que soit l'étape limitante de la réaction. Un inhibiteur empêchant, par exemple, l'oxygène d'accéder à la surface du métal en formant un film poreux est un inhibiteur cathodique. S'il diminue la vitesse de corrosion du métal en favorisant sa passivation, il s'agit d'un inhibiteur anodique.

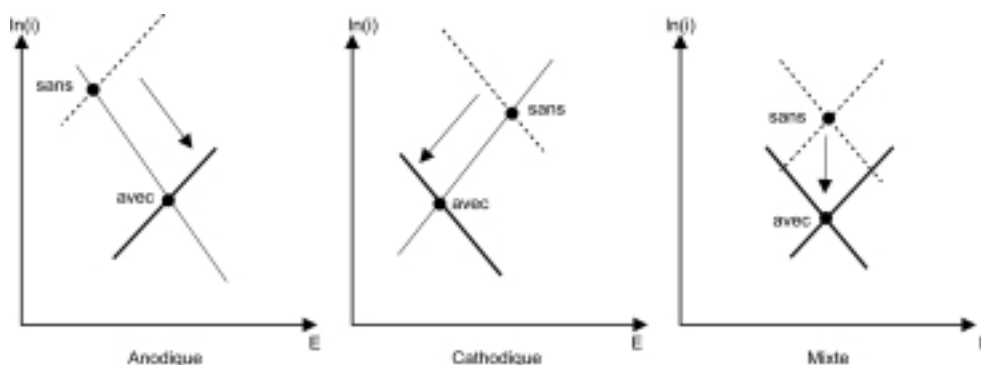


Figure 1 – Déplacement du potentiel de corrosion lié à l'action d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [LAN97]

- leur mécanisme d'action :
 - absorption à la surface du métal,
 - renforcement de la couche d'oxydes ou formation de produits insolubles,
 - agent passivant, permettant de déplacer le potentiel du métal dans un domaine où il peut se passiver,
 - formation des couches de conversion par réaction avec les cations métalliques libérés par la corrosion du métal.

Concernant les inhibiteurs actuellement commercialisés, Elsener souligne que ces produits sont généralement composés d'un mélange de plusieurs inhibiteurs. Leurs mécanismes d'action peuvent donc être multiples et difficiles à identifier [ELS98].

4 - TROIS PRODUITS DISPONIBLES SUR LE MARCHÉ FRANÇAIS : MFP[®], FERROGARD[®] 903 ET MCI[®] 2020

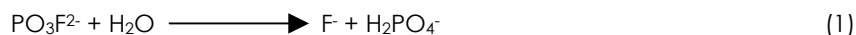
Trois inhibiteurs ont été testés au cours du programme de recherche mené au Cercle des Partenaires du Patrimoine : MFP[®], Ferrogard 903[®] et MCI 2020[®]. Ils correspondaient alors aux principaux produits disponibles sur le marché français.

4.1 - MFP[®] (Monofluorophosphate de sodium)

4.1.1 - Description générale

Le MFP[®] est un inhibiteur de corrosion minéral à base de monofluorophosphate de sodium (Na₂PO₃F). Il peut être utilisé dans le cadre du traitement d'un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures [ELS02a]. A l'état sec, le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche. Ce composé est très hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité. En l'absence de précautions particulières, il a été montré que le MFP[®] (Na₂PO₃F) se décomposait en NaF et NaH₂PO₄·2H₂O [NOB04].

En fonction du pH du milieu, il a également été montré que cet inhibiteur pouvait s'hydrolyser pour former des ions fluorures et hydrogénophosphates selon l'équation suivante :



La vitesse de cette réaction augmente lorsque le pH diminue [NOB04]. Cette hydrolyse peut s'étendre sur plusieurs mois pour des solutions dont le pH est compris entre 9,5 et 13,5. Dans le cas général d'application du produit, le MFP[®] est dilué dans une solution aqueuse à une concentration de 10% massique. Cette solution présente alors un pH d'environ 6,36 impliquant une utilisation rapide de l'inhibiteur [NOB04].

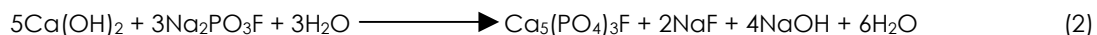
4.1.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage

Application

Le MFP[®] peut être appliqué sur des surfaces nettoyées sous une forme liquide ou sous la forme d'un gel. Sous sa forme liquide, l'inhibiteur est appliqué au moyen d'un pulvérisateur basse pression en plusieurs passes. Des passes d'eau sont aussi généralement intercalées avec les applications de MFP[®]. Le protocole est habituellement défini, en fonction du béton, afin de déterminer le nombre de passes à mettre en œuvre, les concentrations en inhibiteur nécessaires et le nombre de passes d'eau à réaliser. La profondeur de migration de l'inhibiteur dépendant de ce protocole, celui-ci est spécifié au cas par cas, par la société distribuant et appliquant le MFP[®]. Le nombre de passes habituellement nécessaires est compris entre 5 et 10. La quantité de produit sec généralement appliquée est comprise entre 200 et 250 g/m². La concentration en inhibiteur préconisée par le fabricant au niveau de l'armature est de 100 ppm.

Interaction avec la pâte de ciment

Plusieurs auteurs ont montré que le MFP[®] réagit avec la Portlandite du béton pour former des fluoroapatites peu solubles selon la réaction suivante [AND92, NOB04] :



En raison de cette réaction, cet inhibiteur ne peut pas être ajouté au béton frais.

Migration

Selon Malric, la pénétration du MFP® a lieu essentiellement par migration capillaire. Les phénomènes de diffusion ionique ne jouent un rôle qu'à plus long terme. Pour favoriser la pénétration, il faut donc, pour l'auteur, maintenir le plus longtemps possible un gradient de concentration et d'humidité maximal. Dans ce but, une forme gélifiée de la solution inhibitrice a été développée [MAL02].

Palmer indique que les principaux paramètres influençant la migration du produit sont la perméabilité du béton, sa teneur en eau et la réactivité du MFP® avec les composants du matériau. Palmer indique également que les surfaces de béton sèches facilitent la pénétration de l'inhibiteur. Il ajoute que pour optimiser la migration, il est important de s'assurer que les pores de surface sont suffisamment ouverts et que tous les revêtements imperméables ont été éliminés [PAL00]. Palmer décrit de nombreux cas d'applications pour lesquels une pénétration de l'inhibiteur a été constatée. Les résultats de ces traitements montrent que la pénétration du produit est comprise entre 20 et 70 mm. L'application sous forme de gel semble également favoriser la migration de l'inhibiteur, notamment dans le cas de bétons denses (figure 2).

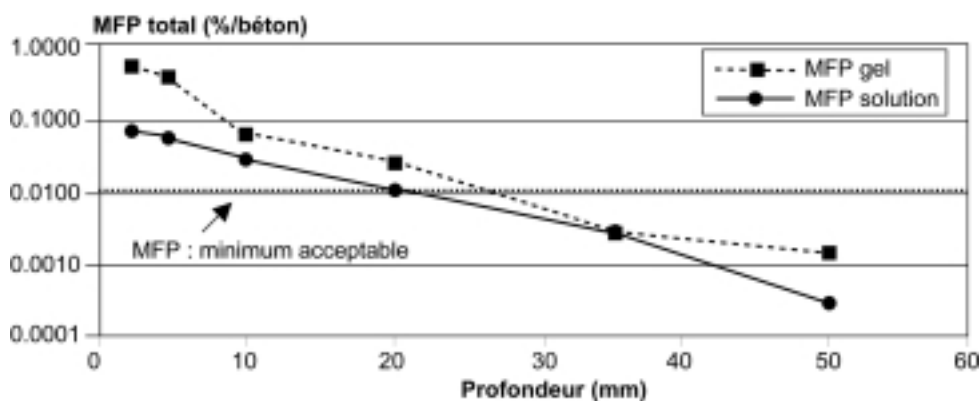


Figure 2 – Comparaison des profondeurs de pénétration du MFP® appliqué sous forme de solution aqueuse et sous forme de gel, cas d'un béton dense présentant une migration difficile de l'inhibiteur [MAL02]

Plusieurs programmes d'essais pour lesquels l'inhibiteur n'a pas montré une pénétration suffisante permettant d'atteindre les armatures sont également décrits dans la littérature [PAG00, MAR03, RAH02]. Les applications réalisées à l'université d'Aston, pour lesquelles une profondeur de migration maximale de l'inhibiteur de 4 mm a été estimée, sont les plus souvent citées [PAG00].

Afin de faciliter la migration du produit, des protocoles d'application spécifiques ont également été développés. Ainsi, les éprouvettes de mortier mises en œuvre par Alonso ont été séchées à une température de 50°C avant d'être plongées dans des solutions d'inhibiteur avec des concentrations de 5 et de 10 % massique. Les résultats ont montré que le produit avait atteint les armatures situées à une profondeur d'environ 10 mm [ALS96]. Elsener souligne que bien que cette technique ait montré des résultats satisfaisants, elle reste difficilement transposable sur le terrain [ELS02]. Des brevets préconisant le séchage du béton aux alentours de 100°C avant l'application des inhibiteurs ont pourtant été déposés [COG91].

Quelques essais ont également été réalisés afin d'estimer la durabilité du MFP® vis-à-vis des phénomènes de lixiviation. Ces tests ont été menés sur des cylindres de mortier de diamètre 50 mm et de hauteur 125 mm. Après la migration du produit dans l'éprouvette, les processus de lixiviation ont été simulés par des cycles d'immersion-séchage. Les résultats montrent une décroissance rapide de la teneur en inhibiteur au bout de quelques cycles [RAH98b].

Dosage

Afin de quantifier la migration du MFP® dans le béton, plusieurs protocoles de dosage ont été développés. Ces techniques utilisent généralement une analyse par chromatographie ionique après une extraction acide des constituants du produit [PAL00, NOB04, PAG02].

Le protocole développé par le fabricant utilise un acide solide permettant une extraction douce et à pH modéré de l'inhibiteur tout en évitant une dissolution complète de l'échantillon de béton [PAL00].

Le protocole développé par Nobel-Pujol et utilisé par le LCPC emploie une extraction par une solution acide [NOB04, FAR03]. Cette technique permet d'extraire à la fois le MFP® présent dans la solution interstitielle et le MFP® précipité sous forme de fluoroapatite. Ce protocole conduit à un dosage de la totalité de l'inhibiteur. Sur le chromatogramme obtenu, seuls les ions HPO_4^{2-} sont pris en compte pour doser le MFP®.

4.1.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement

Mécanisme

Les mécanismes d'action du MFP® ne sont pas encore tous bien compris et plusieurs hypothèses ont été avancées. Selon [NOB04], c'est l'anion fluorophosphate qui est actif au niveau de la surface du métal. Il pourrait d'une part renforcer la couche d'oxydes par formation d'un fluorophosphate de fer et d'autre part s'absorber à la surface du métal pour bloquer les zones non protégées par l'oxyde initial [NOB04, BAC02].

Essais en solutions.

Pour étudier l'efficacité du MFP® vis-à-vis d'une corrosion liée à une carbonatation, Alonso [ALS96] a utilisé une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ soumise à un bullage de CO_2 jusqu'à carbonatation totale. L'acier placé dans cette solution a présenté des valeurs de potentiel de l'ordre de -700 mV (ECS) et des vitesses de corrosion élevées, supérieures à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indiquant une initiation de la corrosion. L'inhibiteur a ensuite été ajouté à la solution de façon à obtenir une concentration de l'ordre de 10% massique ($0,7 \text{ mol/l}$). L'auteur a alors observé une remontée significative des potentiels vers des valeurs moins négatives de l'ordre de -200 mV (ECS), indiquant un comportement anodique du produit. Une diminution importante des vitesses de corrosion a également été constatée et la valeur finale de i_{corr} est de l'ordre de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cependant, la valeur seuil de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, correspondant à une corrosion négligeable, n'a pas été atteinte (figure 3).

Nobel-Pujol a évalué la concentration minimale de MFP® nécessaire pour observer une évolution des valeurs de potentiel liée à une action de l'inhibiteur [NOB04]. Dans le cadre de ces essais, la solution utilisée a été ajustée en pH au moyen d'un mélange des différents composés suivants: NaHCO_3 , KHCO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 [NOB04]. Le pH final de la solution est d'environ 9,5. Les valeurs de potentiel mesurées dans cette solution sont de l'ordre de -355 mV (ECS) et la vitesse de corrosion de l'ordre de $3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives a été observé à partir d'une concentration en MFP® de l'ordre de $0,02 \text{ mol/l}$. Les potentiels se sont stabilisés autour de -308 mV (ECS). Cette évolution a confirmé le comportement anodique du produit. Elle a également été accompagnée d'une diminution significative des vitesses de corrosion. Les valeurs finales de i_{corr} sont de l'ordre de $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

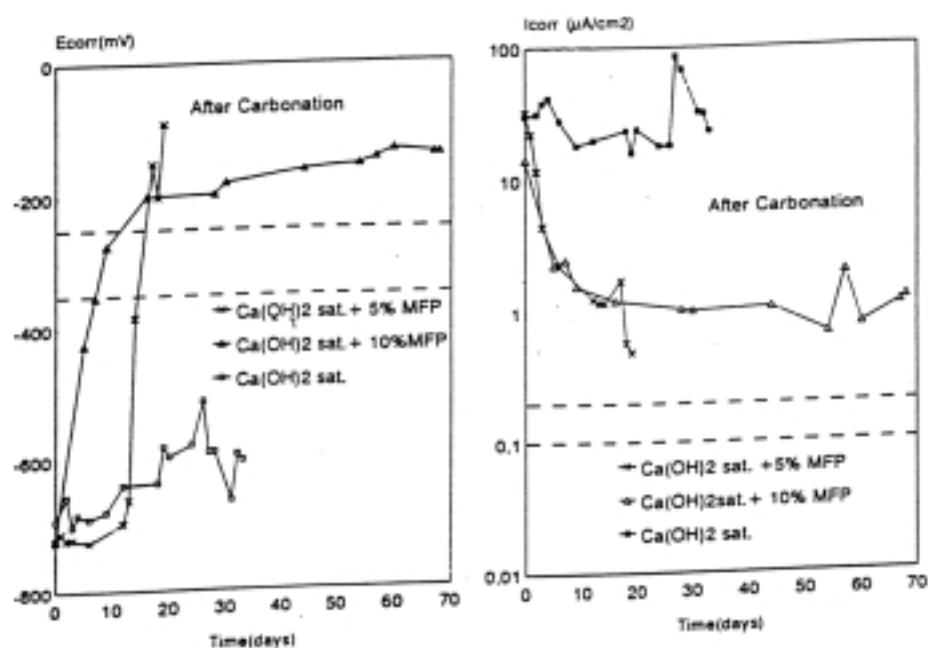


Figure 3 – Evolutions des potentiels et des vitesses de corrosion en fonction du temps dans le cas d'essais en solution réalisés avec différentes concentrations de MFP® [ALS96]

Pour une éventuelle application au travers de pierres armées, des essais ont été réalisés dans des solutions simulant des scellements d'armatures dans des mortiers de chaux carbonatée [BAC02]. Ces solutions présentent un pH d'environ 8,5 et contiennent principalement des ions calcium. La vitesse de corrosion a été mesurée en fin d'essai et un taux d'inhibition a été calculé selon l'équation 3. Après 24 heures, l'ajout du MFP® a conduit à un taux d'inhibition de la corrosion de l'ordre de 91 à 99 %. Un comportement anodique de l'inhibiteur correspondant à une remontée des potentiels vers des valeurs plus positives a également été observé. Après 30 jours, un taux d'inhibition de 99 % a été conservé. Ces mesures montrent un effet positif de l'inhibiteur en solution conduisant à une réduction significative des processus de corrosion. L'auteur souligne néanmoins que la stabilité du produit sur une période plus longue devrait être vérifiée, notamment en raison de la réaction d'hydrolyse du produit qui pourrait induire une diminution progressive de son efficacité.

$$T = \frac{V_{sans} - V_{avec}}{V_{sans}} \times 100 \quad (3)$$

avec

T : taux d'inhibition (%)

V_{sans} : vitesse de corrosion sans inhibiteur (mm/an)

V_{avec} : vitesse de corrosion avec inhibiteur (mm/an)

Concernant le cas d'une contamination par les chlorures, plusieurs études ont montré qu'un rapport de concentration MFP®/Cl⁻ supérieur à 1 était nécessaire pour observer une efficacité du produit [NOB04, AND92]. Si ce rapport est inférieur à 1, l'inhibiteur ne sera pas suffisamment efficace. Par contre, si des concentrations trop importantes en MFP® (rapport MFP®/Cl⁻ de l'ordre de 5) sont présentes dans le béton, une accélération des processus de corrosion pourra se produire [NOB04]. En raison de comportements très différents du produit en fonction des concentrations en chlorures et de variations importantes de profondeur de migration, le MFP® n'est pas recommandé pour le traitement de bétons présentant une contamination par les chlorures [NOB04].

Essais sur éprouvettes de mortier

Peu d'essais sur éprouvettes de mortier ont été réalisés dans le cadre d'une corrosion liée à une carbonatation du béton. Par ailleurs, en raison des difficultés de migration de l'inhibiteur, plusieurs de ces études n'ont pas permis de conclure sur l'efficacité du produit. Les résultats présentés dans cette partie concernent des essais pour lesquels une pénétration significative de l'inhibiteur jusqu'aux armatures a été observée.

Pour ses essais, Alonso a mis en œuvre des éprouvettes de mortier de dimensions : 8x5,5x2 cm³ [ALS96]. Après fabrication des éprouvettes, celles-ci ont été carbonatées artificiellement de façon à initier une corrosion des armatures. Avant l'application de l'inhibiteur, les valeurs de potentiel étaient de l'ordre de -700 mV(ECS) et les vitesses de corrosion d'environ 10 µA/cm². La pénétration de l'inhibiteur a été assurée au moyen de cycles immersion/séchage spécifiques décrits au paragraphe 4.1.2. Les résultats ont montré une remontée significative des potentiels vers des valeurs plus positives. Les valeurs de potentiel finales sont de l'ordre de -200 mV (ECS) et sont similaires à celles mesurées en solution (figure 3). Une diminution de la vitesse de corrosion a également été constatée. Les valeurs finales se sont stabilisées autour de 0,3 µA/cm². L'auteur indique néanmoins que des valeurs inférieures à 0,2 µA/cm², correspondant à une corrosion négligeable, n'ont pas été atteintes.

Les travaux de Nobel-Pujol ont été réalisés sur des microbétons carbonatés artificiellement (mortiers équivalents à des bétons de par leur spectre granulaire) [NOB04]. Les éprouvettes d'essais sont des cylindres de 34 mm de diamètre et de 100 mm de hauteur. Le traitement par le MFP® a été réalisé par l'application d'une solution à 20% en masse. Les échantillons ont ensuite été plongés dans l'eau de façon à initier la corrosion. Les résultats montrent une diminution moins importante des valeurs de potentiel dans le cas de l'éprouvette traitée par MFP®. L'auteur distingue deux domaines sur la courbe (figure 4) :

- Le domaine 1 correspond à une première diminution des valeurs de potentiel liée à l'arrivée de l'eau au contact de l'armature. Les valeurs de potentiel se stabilisent autour de -200 mV (ECS) dans le cas de l'éprouvette traitée et sont comprises entre -400 mV et -450 mV dans le cas de l'éprouvette témoin. Cette évolution pourrait confirmer le comportement anodique de l'inhibiteur.
- Le domaine 2 montre une seconde diminution des potentiels pour l'éprouvette traitée par MFP®. Les valeurs finales sont de l'ordre de -325 mV. Ce phénomène est associé par l'auteur à une augmentation de la concentration en inhibiteur au voisinage de la surface métallique et à une diminution de la teneur en oxygène dissous.

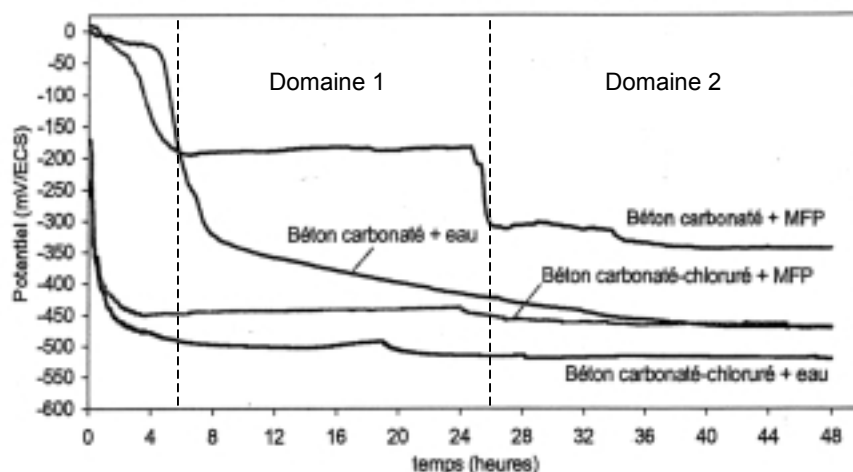


Figure 4 – Evolution du potentiel dans le cas d'une éprouvette de mortier traitée par MFP® [NOB04]

Applications sur édifices

L'inhibiteur de corrosion MFP® a été appliqué sur de nombreux sites [PAL00]. Les données permettant d'évaluer l'efficacité du traitement restent cependant rares. Les résultats présentent généralement des profils de dosages de l'inhibiteur à différentes échéances. Les évolutions des valeurs de potentiel et les mesures de vitesse de corrosion ne sont habituellement pas mentionnées. Les résultats du diagnostic précédant l'application ne sont généralement pas non plus indiqués. Ces données sont par conséquent difficiles à interpréter. Parmi ces applications, les suivis des traitements de l'immeuble de Carouge et du pont de Peney (Suisse) publiés par le fabricant sont les plus détaillés [MAL00, ANN96] :

- L'immeuble de Carouge a été traité en 1994. Cinq à sept passes de solutions concentrées à 10% et à 20% ont été appliquées. Sur ce site, l'épaisseur d'enrobage du béton était de l'ordre de 20 mm. Les profils de concentration obtenus après quelques semaines montrent qu'une teneur supérieure à la recommandation du fabricant et de l'ordre de 0,2% a été atteinte au niveau des armatures. Le profil de concentration obtenu après 3 ans indique que l'inhibiteur est toujours présent en quantité suffisante au niveau des aciers.
- Le pont de Peney a été traité en 1994. Une solution à 18% a été utilisée et de 37 à 47 passes ont été appliquées. Par conséquent une quantité importante d'inhibiteur de l'ordre de 1kg/m² a été déposée en surface. L'enrobage de béton était compris entre 20 et 40 mm. Quelques semaines après traitement, le dosage montre que la teneur en MFP® est supérieure à 0,2% à 30mm de profondeur. Trois ans après imprégnation, les dosages indiquent que la concentration de produit reste supérieure à 0,2% au niveau des armatures.

4.2 - Ferrogard®903

4.2.1 - Description générale

Le Ferrogard® 903 est un inhibiteur mixte composé d'une phase organique et d'une phase minérale. La phase organique contient des amino-alcools et la phase minérale est un composé phosphoré [TRI02]. Selon Tritthart, l'objectif du composé phosphoré est de réagir avec l'amino-alcool afin de former un sel permettant de prévenir l'évaporation de la phase organique au niveau de la surface de béton [TRI03].

Le produit se présente sous la forme d'un liquide incolore prêt à l'emploi. Selon le fabricant, le pH du produit est de l'ordre de 11, sa viscosité de 25 mPa.s et sa densité de l'ordre de 1,13. Avant application, la durée de vie du produit est de 18 mois dans son emballage d'origine. Il doit être stocké à l'abri du gel [SIK02, CAH99].

Selon son fabricant, cet inhibiteur constitue un traitement préventif contre la corrosion des armatures non apparentes. Il est sensé retarder l'apparition des phénomènes de corrosion et ralentir la vitesse des réactions de formation de la rouille [CAH99]. Il est recommandé par le fabricant dans le cas d'une corrosion des armatures liée à une contamination par les chlorures et/ou une carbonatation du béton [SIK02, CAH99].

4.2.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage

Application

L'inhibiteur peut être appliqué à la brosse, au rouleau ou au pulvérisateur basse pression sur une surface préalablement nettoyée. Selon le fabricant, la quantité d'inhibiteur appliquée doit être comprise entre 300 et 500g/m². En fonction de la capacité d'absorption du support, 2 à 5 passes sont généralement nécessaires [SIK02]. Le fabricant recommande de ne pas appliquer l'inhibiteur si la température ambiante et celle du support sont inférieures à 5°C ou supérieures à 40°C. De même, il recommande de ne pas appliquer le produit lorsque la température est susceptible de descendre en dessous de 0°C dans les 6 heures qui suivent le traitement. Après pulvérisation, la surface doit être protégée de la pluie pendant une durée de séchage de l'ordre de 6 heures à 20°C. Enfin, le fabricant conseille d'humidifier à l'eau les surfaces traitées, 2 jours après l'application, de façon à renforcer la migration du produit et à éliminer les traces d'inhibiteur subsistant en surface [CAH99]. Selon le fabricant, la teneur minimale théorique en inhibiteur devant être présente au niveau des armatures est de 0,9 µg/g de béton [WOL97]. Cette valeur résultant d'un calcul, une concentration de l'ordre de 100 ppm est toutefois recommandée. Ce seuil n'est pas fondé sur des résultats d'essais.

Interaction avec la pâte de ciment

Tritthart a étudié les interactions de cet inhibiteur avec la matrice cimentaire [TRI03]. Il a montré que dans le cas d'un béton frais, le composé minéral réagissait avec la pâte de ciment pour former un gel. Dans un béton carbonaté, la formation du gel n'a pas été observée mais une précipitation du composé minéral dans la matrice cimentaire a toutefois été constatée. Aucune réaction n'a été observée avec le composé organique.

Migration

Les études existantes sur les capacités de migration de ce produit ont conduit à des résultats très différents.

Ainsi, les essais réalisés par le fabricant sur des éprouvettes de mortier ont permis d'estimer une vitesse de migration moyenne de l'inhibiteur de l'ordre de 2,5 mm par jour. Celui-ci a également évalué que la profondeur de pénétration pouvait atteindre 80 mm à 28 jours [MOT96]. En parallèle, des essais ont montré que la pénétration du produit serait liée à une combinaison d'absorption capillaire et de diffusion en phase liquide et gazeuse [WOLF97].

L'influence de la carbonatation, de la porosité et de la saturation en eau sur la capacité de migration du produit a également été évaluée par le fabricant [WOL97]. Ces essais ont été réalisés sur des dalles de béton carbonatées artificiellement, de dimensions 400x400x50 mm³ avec des porosités ouvertes comprises entre 10 % et 14 % et des taux de saturation en eau variant de 5 % à 30%. Une quantité d'inhibiteur de l'ordre de 550g/m² a été appliquée en surface des dalles. Deux mois après l'application, les concentrations obtenues sur les dix premiers millimètres sont de l'ordre de 200 µg/g de béton. Entre 12,5 et 25 mm de profondeur, la concentration en produit varie entre 6 et 10 µg/g de béton et sur les tranches suivantes, la teneur en inhibiteur est comprise entre 0,9 et 8 µg/g de béton. Selon la valeur minimale théorique d'inhibiteur calculée par le fabricant (0,9µg/g de béton), ces essais montrent une pénétration du produit de l'ordre de 50 mm. Des effets positifs d'une augmentation de la porosité et du taux de séchage des éprouvettes ont été constatés sur la capacité de migration du produit ; l'influence du taux de carbonatation est restée négligeable.

A l'opposé de ces résultats, les essais réalisés par Tritthart ont révélé des difficultés de migration de l'inhibiteur [TRI03]. L'auteur a montré que, dans le cas d'un béton frais, la réaction du composé minéral avec la matrice cimentaire empêchait sa migration et bloquait également la pénétration du composé organique. Pour le béton carbonaté, l'auteur indique que si la pénétration du composé minéral est possible, les concentrations mesurées restent très faibles en comparaison de celles du composé organique. L'auteur conclut que seule une migration du composé organique est possible dans un béton carbonaté.

Concernant les mécanismes de migration, Tritthart a démontré que, contrairement aux hypothèses avancées par le fabricant, le principal mécanisme de transport de cet inhibiteur semblait correspondre à une diffusion en phase liquide [TRI02]. Le transport de l'amino-alcool par voie gazeuse serait possible mais resterait un phénomène secondaire et la migration par succion capillaire serait très difficile. Les pénétrations les plus importantes ont été obtenues au moyen d'éprouvettes saturées en eau.

Quelques essais ont également été réalisés afin d'estimer la résistance à la lixiviation de ce produit. Des cycles d'humidification/séchage ont été appliqués sur des dallettes préalablement imprégnées avec l'inhibiteur. Les résultats de ces essais montrent que les phénomènes de lessivage affectent principalement les 10 premiers millimètres de béton. Dans cette zone, les teneurs obtenues après 60 d'essais accélérés ont été divisées par un facteur 10 en comparaison de celles déterminées avant essai. Les concentrations déterminées plus en profondeur présentent peu de modifications ou une faible augmentation [WOL97].

Dosage

Deux techniques de dosage du Ferrogard® 903 sont aujourd'hui disponibles. Le fabricant recommande de réaliser ces analyses plusieurs semaines, voire plusieurs mois après l'application :

- une technique qualitative basée sur un indicateur coloré et pour laquelle un kit de terrain a été développé par le fabricant. Cette méthode est fondée sur la détection de la partie organique du produit.
- un protocole de dosage par chromatographie ionique développé par le Service Pathologie des Ouvrages et Expertises des Matériaux du CEBTP. Ce dosage est basé sur l'évaluation de la teneur en nitrate d'azote d'une solution extraite du béton [WOL97, HEI02]. Ce composé étant principalement présent sur les molécules de la phase organique de l'inhibiteur, la concentration de cette phase est alors déduite à partir de cette mesure. Tritthart souligne que cette teneur est habituellement assimilée à une concentration en inhibiteur alors que cette technique ne permet de doser qu'un seul composé du produit [TRI03].

4.2.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement

Mécanisme

Des analyses utilisant la spectroscopie de masse par ions secondaires (SIMS) menées par le fabricant ont montré que l'inhibiteur s'adsorbait à la surface du métal pour former une couche continue couvrant les zones anodiques et cathodiques et isolant le métal des ions agressifs. Cette couche est composée de dérivés d'amino-alcool et de radicaux associés. Son épaisseur a été estimée à environ 10^{-8} m (soit 0,01µm) [MOT96].

Essais en solution

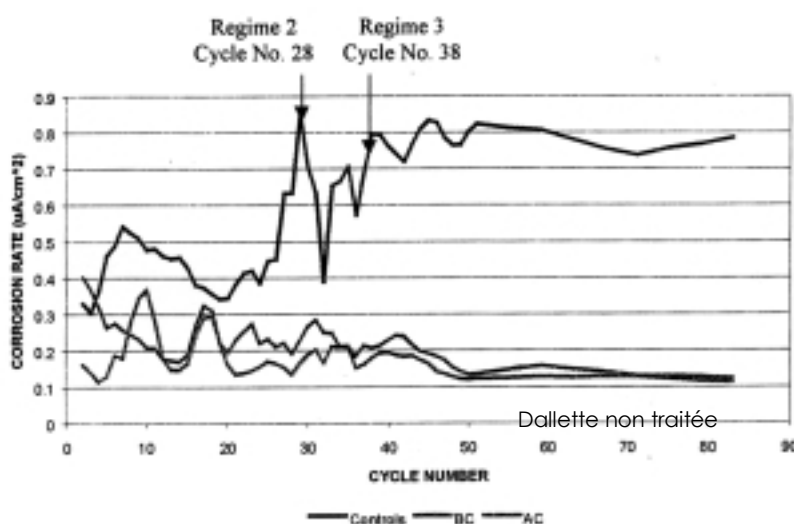
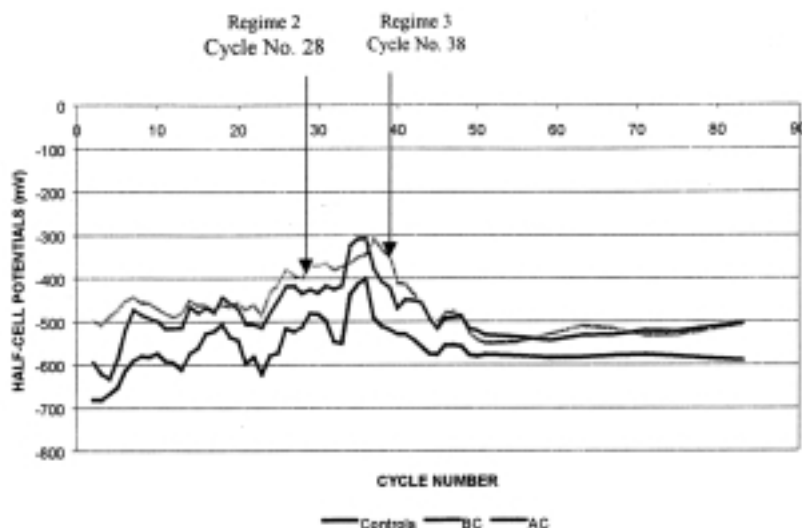
Selon le fabricant, des essais en solution simulant la solution interstitielle du béton et contenant différentes concentrations en chlore et en inhibiteur, ont été menés en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Construction Eduardo Toroja par Andrade et Alonso. Il indique que ces essais ont montré que l'inhibiteur réduisait fortement les risques de corrosion par piqure en milieu alcalin ou fortement chloré [MOT96].

Des essais en solution, dans des milieux simulant des scellements de pierres armées, ont également été menés avec cet inhibiteur. La solution utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe 4.1.3. Le taux d'inhibition a été calculé en fin d'essai après la mesure des vitesses de corrosion. Les résultats montrent qu'un taux d'inhibition supérieur à 99% est obtenu 24 heures après l'ajout du Ferrogard 903®. Une augmentation des potentiels vers des valeurs plus positives, correspondant à un comportement anodique du produit, a également été notée. Néanmoins, le taux d'inhibition calculé après 30 jours n'est plus que de 22% et une décroissance des potentiels, vers des valeurs plus négatives, a été observée. L'auteur indique que cette diminution dans le temps de l'efficacité du produit pourrait être liée à un développement bactérien [BAC02].

Essais sur éprouvettes de mortier

Les essais d'applications sur éprouvettes de mortier de cet inhibiteur sont peu nombreux et les conclusions obtenues sont très différentes. Les essais suivants peuvent néanmoins être cités. Ils concernent le traitement d'une corrosion liée à une carbonatation du béton ou à une contamination par les chlorures.

L'efficacité du Ferrogard® 903 vis-à-vis d'une corrosion générée à la suite d'une carbonatation du béton a récemment été étudiée en laboratoire au moyen de dalles d'essais [HEI02] de dimensions 120x120x380 mm³. Une armature centrale était placée à 20 mm de profondeur. La quantité totale d'inhibiteur appliquée a été de 0,3 l/m². Des profils de concentration de l'inhibiteur ont été réalisés à 1, 5 et 10 mois au moyen du kit de terrain. Ils montrent que le produit est présent jusqu'à 45-60 mm de profondeur. Les échantillons ont ensuite été soumis à différents cycles d'immersion/séchage afin d'activer les processus de corrosion. L'efficacité du Ferrogard 903® a été évaluée au moyen de mesures de potentiel et de mesures de vitesse de corrosion. L'enregistrement des potentiels montre très peu de différences entre les dalles traitées et la dalle de référence non traitée (figure 5). Cette faible évolution peut être expliquée par un mécanisme d'action mixte de l'inhibiteur. Par contre, une diminution importante de la vitesse de corrosion a été enregistrée sur les dalles traitées, indiquant un effet positif du produit.



Dallettes traitées par Ferrogard 903®

Dalette non traitée

Figure 5 – Evolution des mesures de potentiel et de vitesse de corrosion en fonction du temps sur des dalles traitées par Ferrogard® 903 [HEI02]

En 1998, plusieurs inhibiteurs de corrosion dont le Ferrogard® 903 ont été testés afin d'évaluer leur efficacité vis-à-vis d'une contamination par les chlorures [SPR98]. Au cours de ce projet, différentes teneurs en ciment ont été utilisées. L'efficacité des traitements a été évaluée au moyen de mesures de potentiel et de vitesse de corrosion. Les résultats obtenus 1 an après l'application des traitements montrent que l'utilisation des inhibiteurs n'a pas conduit à des variations significatives des valeurs de potentiel et des vitesses de corrosion. L'auteur conclut que l'activité de corrosion de tous les échantillons a augmenté à la suite de la contamination par les chlorures mais qu'aucune différence n'a été observée entre les échantillons traités et les échantillons de référence non traités.

Des résultats similaires ont été obtenus à l'université d'Aston [PAG00]. Lors de ces tests, l'inhibiteur a été appliqué selon les recommandations du fabricant sur des échantillons présentant différentes concentrations en chlorures ou une carbonatation du béton. Pour ces essais, l'épaisseur d'enrobage des armatures était de l'ordre de 12 mm. Seule une faible réduction de la vitesse de corrosion des aciers a été mesurée dans le cas d'une faible contamination par les chlorures. Concernant les bétons carbonatés ou ceux présentant une contamination importante par les chlorures, aucun effet inhibiteur n'a été observé. L'auteur explique ce résultat par des migrations différentes des phases organiques et minérales de l'inhibiteur. Le dosage du produit a, en effet, révélé une migration de la phase organique supérieure à 20 mm alors que la phase minérale n'a pas dépassé 4 mm de profondeur.

Applications sur édifices

Les essais de traitement de bâtiments par Ferrogard 903® sont peu nombreux. Quelques exemples peuvent toutefois être cités concernant des cas d'application du produit à la suite de processus de corrosion liés à des contaminations par les chlorures et/ou à une carbonatation du béton.

Concernant le cas du traitement de la corrosion d'armatures liée à une carbonatation du béton, des essais d'application sur des éléments de structure ont été réalisés récemment à l'université du Cap [HEI02]. Le Ferrogard® 903 a été appliqué sur des éléments présentant de nombreuses épaufrures et des signes de corrosion des armatures. Pour ces essais, 0,5 l /m² d'inhibiteur ont été utilisés. La pénétration du produit a été vérifiée de façon qualitative au moyen du kit de dosage fourni par le fabricant. L'efficacité a été vérifiée au moyen de mesures de potentiel et de vitesse de corrosion. Comme pour les essais sur dalles décrites dans la partie précédente, les mesures de potentiel ont montré peu d'évolutions entre les parties traitées et non traitées. Une faible diminution des valeurs de vitesse de corrosion de l'ordre de 0,1 µA/cm² a été mesurée. En comparaison des essais sur dalles, la différence de vitesse de corrosion entre les parties traitées et non traitées est restée très faible. Par conséquent, même si l'auteur indique que ces mesures sont significatives d'une efficacité de l'inhibiteur de corrosion, il est également possible qu'elles soient liées aux variations climatiques ou à la dispersion des résultats inhérents à la technique de mesure.

Plusieurs résultats de traitement d'édifices présentant une corrosion des armatures liée à une contamination par les chlorures ou à une carbonatation du béton ont récemment été publiés par Jones [JON04]. A partir de mesures de vitesse de corrosion obtenues avant et après application, l'auteur calcule un taux d'inhibition de la corrosion qui serait lié à la présence de l'inhibiteur. Ces mesures ont été menées sur plusieurs années. Dans la majorité des cas, l'auteur indique une réduction de la corrosion de l'ordre de 95%. Néanmoins, les résultats de dosages, le nombre de mesures, les évolutions des conditions environnementales et les valeurs de potentiel au moment des mesures ne sont pas mentionnés par l'auteur.

4.3 - MCI® 2020

4.3.1 - Description générale

Le MCI® 2020 est un inhibiteur organique d'une coloration légèrement ambrée. Il est composé d'un mélange d'amines carboxylates et d'amino-alcools [BJE99, BAV04]. D'après les analyses réalisées par Elsener, le produit est principalement constitué [ELS99a] :

- d'une phase volatile hydroxyalkylamine principalement composée de diméthyléthanolamine. Des analyses menées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées ont également permis de détecter la présence de cyclohexylamine [BEN03, OUL02],
- d'une phase non volatile correspondant à un acide benzoïque.

4.3.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage

Application

Cet inhibiteur s'applique en 1 à 2 passes (à refus) au moyen d'un rouleau ou d'un pulvérisateur basse pression. La quantité d'inhibiteur à appliquer doit être comprise entre 300 et 500 g/m². Selon le fabricant, la concentration utile de produit devant être présente au droit de l'armature est de l'ordre de 100 ppm. Ce seuil n'est cependant pas fondé sur des résultats d'essais.

Un nettoyage poussé de la surface à traiter doit être réalisé avant l'application du produit. Il est également recommandé de procéder à un rinçage de la surface traitée après la pulvérisation de l'inhibiteur de façon à éviter l'apparition d'efflorescences.

Interaction avec la pâte de ciment

Elsener a observé une réaction entre la phase non volatile de l'inhibiteur et les ions calcium du béton conduisant à la formation d'un carboxylate de calcium peu soluble. Aucune interaction n'a été constatée pour la phase volatile [ELS99b].

Migration

Pour Elsener, les deux principaux composants de cet inhibiteur forment un sel lorsqu'ils sont associés. Sous cette forme, le composé amine présente une pression de vapeur faible qui permet son application à la surface du béton sans évaporation significative. Elsener ajoute que le contact avec la solution interstitielle alcaline du béton permet la décomposition du sel et facilite le passage de la phase volatile en phase vapeur. Cette transformation permettrait alors sa migration vers les armatures [ELS99b]. Cette pénétration sous forme vapeur a été confirmée par plusieurs autres auteurs [PRO93, BJE99, BAV04].

Selon le fabricant, la migration de l'inhibiteur serait relativement lente, celui-ci recommande donc de ne procéder au dosage que plusieurs semaines, voire plusieurs mois après le traitement (6 à 8 semaines). Bjegovic a estimé expérimentalement la vitesse de diffusion de l'inhibiteur dans des bétons possédant différentes perméabilités au gaz [BJE98]. A partir de ces résultats, elle a calculé que, pour un béton avec un coefficient de perméabilité au gaz de $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, une période de 1 an était nécessaire pour obtenir la concentration critique d'inhibiteur au niveau d'une armature située à 3 cm de profondeur. Pour un béton avec un coefficient de perméabilité au gaz de l'ordre de $4 \text{ à } 5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$, cette concentration serait atteinte au bout de 6 ans. Les perméabilités des bétons courants sont de l'ordre de $10^{-16} \text{ à } 10^{-17} \text{ m}^2$ [BUI92].

Par ailleurs, après avoir mis en évidence l'interaction entre la phase non volatile de l'inhibiteur et la pâte de ciment, Elsener a cherché à évaluer expérimentalement la migration des deux principaux composants du produit [ELS99b] :

- Pour la phase volatile (amine), il a constaté une migration importante par voie gazeuse qui a été confirmée par les travaux de Phanasgaonkar [PHA97]. Il indique que le transport est contrôlé par le gradient de concentration. Néanmoins, l'auteur a également mis en évidence que cette phase volatile pouvait ressortir du béton par évaporation. Ses résultats montrent que ce phénomène augmente avec la concentration en inhibiteur.
- Pour le composé non volatile, Elsener indique qu'en raison de sa réactivité avec le calcium, sa migration est peu probable. Il ajoute que cette réaction peut néanmoins conduire à une diminution de la perméabilité du matériaux permettant de limiter les entrées d'eau et de diminuer les processus de corrosion.

Dosage

La migration du MCI®2020 est généralement évaluée sur la base de la mesure de la concentration de la phase volatile. La phase non volatile n'est pas dosée. La teneur de phase volatile obtenue est assimilée à une teneur en inhibiteur [ELS99a] bien que l'ensemble des composés ne soit pas dosé. Le dosage est actuellement réalisé par électrode sélective selon un mode opératoire mis au point par le Laboratoire de Recherche de l'Est Parisien (LREP).

4.3.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement

Comme pour les précédents inhibiteurs, l'efficacité du MCI®2020 a été étudiée à partir d'essais en solution, d'essais sur éprouvettes de mortier et d'applications sur édifices. Les essais spécifiquement consacrés au cas d'un béton carbonaté sont peu nombreux. La majorité des travaux réalisés sur ce produit concerne le cas d'une corrosion générée par les chlorures.

Mécanisme

Selon Bjegovic, le MCI 2020® est constitué de plusieurs inhibiteurs à la fois anodiques et cathodiques. Il devrait par conséquent présenter un comportement mixte [BJE99].

L'étude des mécanismes d'action de l'inhibiteur par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et par microsonde ionique a montré qu'il agissait à la fois sur les sites anodiques et cathodiques en formant un film uniforme monomoléculaire de 6,3 nm d'épaisseur en surface du métal [PRO93, BJE99, BAV04, ROS97]. Les travaux réalisés uniquement à partir de la partie volatile de l'inhibiteur ont montré que cette phase ne s'adsorbait pas à la surface de l'acier en milieu alcalin [ROS97].

Des résultats similaires ont été obtenus par Elsener. Au moyen d'essais dans des solutions saturées en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et contaminées en chlorures, il a mis en évidence que les deux constituants de l'inhibiteur devaient être présents afin que le produit soit efficace. Les mesures de résistance de polarisation ont montré qu'aucun effet inhibiteur ne se produisait lorsque les constituants étaient séparés. Elsener et Phanasgaonkar ont cependant noté une faible remontée des valeurs de potentiel vers des valeurs plus positives lors de l'ajout de la phase volatile [ELS99a, PHA97].

Essais en solutions

Bavarian [BAV04] a cherché à étudier l'efficacité du MCI®2020 au moyen d'essais en solution. Le milieu choisi est une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à laquelle 2000 ppm de NaCl ont été ajoutés. L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée par le calcul de la résistance de polarisation, de la résistance de la solution et le tracé de courbes $I_{\text{corr}} = f(E_{\text{corr}})$. L'auteur observe que pour une concentration en inhibiteur de l'ordre de 2000 ppm, les mesures réalisées indiquent une vitesse de corrosion négligeable et une protection de l'armature.

Elsener a également cherché à évaluer l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion dans le cas d'un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures [ELS99a]. Trois concentrations différentes en inhibiteur ont été testées : 0,1%, 1% et 10%. La contamination par les chlorures a été réalisée au moyen d'une solution de NaCl à 1 mol/l. Le milieu simulant le béton est une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et carbonatée par bullage de CO_2 . Pour la contamination par les chlorures, deux cas ont été pris en compte : la capacité de l'inhibiteur à retarder l'initiation de la corrosion (cas 1) et sa capacité à repasser les armatures après initiation de la corrosion (cas 2) :

- dans le premier cas, l'auteur montre qu'une concentration de 10% permet d'inhiber l'initiation de la corrosion. Une concentration de 1% ne retarde pas l'initiation de la corrosion mais une augmentation de la valeur de R_p a été constatée indiquant un ralentissement de la vitesse de corrosion.
- dans le second cas, la repassivation des armatures n'a été constatée pour aucune des concentrations testées. Seule une augmentation des résistances de polarisation a été observée indiquant un ralentissement des vitesses de corrosion.

Des résultats différents ont été obtenus par Phanasgaonkar dans des milieux proches. L'auteur montre qu'un taux d'inhibition de l'ordre de 90% est atteint dans le cas des deux configurations précédentes [PHA97]. Il ajoute, par ailleurs, qu'un déplacement des potentiels vers des valeurs plus négatives a été observé. Cette évolution suggère un comportement cathodique du produit.

Pour une solution simulant un béton carbonaté, Elsener a constaté que les concentrations de 1% et de 10% permettaient d'assurer une remontée significative des potentiels vers des valeurs plus positives correspondant à un état passif de l'acier et indiquant un comportement anodique de l'inhibiteur [ELS99a]. L'auteur ajoute cependant que le pH augmente de 7,3 à 10,7 après l'ajout de 10% de MCI®2020. Par conséquent, le comportement observé pourrait être lié à une augmentation du pH plutôt qu'à une adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Pour des applications liées à la pierre armée, l'efficacité du MCI 2020® a été évaluée dans des solutions simulant un mortier de scellement à la chaux. Comme pour les tests réalisés sur le MFP® et le Ferrogard® 903, le taux d'inhibition a été calculé en fin d'essai, après la mesure de la vitesse de corrosion. 24 heures après l'ajout du produit, un taux d'inhibition supérieur à 99 % a été calculé. Une remontée des potentiels vers des valeurs plus positives, correspondant à un comportement anodique, a également été observée. 30 jours après traitement, le taux d'inhibition calculé montre que la protection de l'acier n'est plus assurée et que l'effet de l'inhibiteur observé après 24 heures a totalement disparu. Les valeurs de potentiel sont équivalentes à celles mesurées avant l'ajout du produit. L'auteur indique que le développement bactérien observé dans la solution d'essai peut être à l'origine de la dégradation dans le temps de la fonction inhibitrice du MCI®2020.

Essais sur éprouvettes de mortier

Plusieurs auteurs ont cherché à évaluer l'efficacité du MCI®2020 au moyen d'essais sur éprouvettes de mortier. Des résultats très différents ont été obtenus qui restent encore inexploités.

Bavarian [BAV04] a utilisé des éprouvettes de $20 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ avec une armature centrale de 1,3 cm de diamètre. L'inhibiteur a été appliqué en surface puis les éprouvettes ont été immergées durant 500 jours dans une solution contenant 3,5% de NaCl. Une stabilité des valeurs de potentiel pour les éprouvettes traitées a été observée ainsi qu'une diminution des potentiels vers des valeurs plus négatives pour les éprouvettes non traitées. Ces résultats ont été confirmés par les mesures de résistance de polarisation (R_p). L'ouverture des corps d'épreuve en fin d'essai a montré des traces de corrosion sur les éprouvettes non traitées et l'absence de corrosion sur les éprouvettes traitées.

Les essais débutés en 1994 par le General Building Research Corporation au Japon [BJE99, BJE01] ont consisté à mettre en œuvre des éprouvettes de béton armé en incorporant 3kg/m³ de NaCl de façon à activer la corrosion. Les armatures étaient situées à 3 cm de profondeur. Après 60 jours de cure, l'inhibiteur de corrosion a été appliqué en surface. Les éprouvettes ont ensuite subi des cycles d'humidification (40°C, 100%HR)/ séchage (50°C, 30%HR). Après 1311 jours, l'examen des éprouvettes a montré :

- sur les échantillons non traités : le développement de couches de corrosion et l'apparition de fissures. Une vitesse de corrosion de l'ordre de 73 à 92 µm/an a été mesurée.
- sur les échantillons traités : l'absence de fissuration. Une vitesse de corrosion de l'ordre de 10 à 12 µm/an a été mesurée. Elle correspond à une réduction de 83% de la vitesse de corrosion par rapport aux éprouvettes non traitées.

A l'opposé de ces résultats, Elsener n'a pas constaté une efficacité significative de l'inhibiteur [ELS99b]. Dans ses essais, les cas d'une contamination par les chlorures et d'une carbonatation du béton ont été traités. L'inhibiteur a été ajouté au béton frais lors de la mise en œuvre des éprouvettes. La contamination en chlorures a été réalisée au moyen de cycles immersion/séchage dans une solution de NaCl. Pour un béton carbonaté, les éprouvettes ont dans un premier temps été carbonatées artificiellement. Elles ont ensuite subi des cycles d'immersion/séchage afin d'initier les processus de corrosion. Les résultats ont montré que :

- pour une contamination par les chlorures, l'initiation de la corrosion a été retardée de 30 jours. Néanmoins, après initiation de la corrosion, aucun effet de l'inhibiteur n'a été constaté sur la vitesse de corrosion,
- pour un béton carbonaté, aucune évolution significative n'a été constatée sur les éprouvettes traitées. L'ouverture des échantillons en fin d'essai a montré des niveaux de corrosion équivalents sur tous les échantillons. L'auteur conclut donc que, pour ces essais, l'inhibiteur n'a eu aucun effet sur la vitesse de corrosion.

Applications sur édifices

Peu de résultats détaillés concernant des applications sur édifices sont actuellement disponibles dans la littérature. L'exemple de l'application sur une structure portuaire de la ville de Split (Croatie) située sur la côte Adriatique peut toutefois être cité [BJE03].

Une procédure de réparation a été lancée en 2002 sur cette structure. Des applications d'inhibiteur de corrosion ont été réalisées sur des éléments neufs de remplacement présentant de nombreuses microfissurations. L'efficacité du MCI 2020® a été évaluée par des mesures de vitesse de corrosion réalisées à différentes périodes de l'année sur une durée d'un an et demi. Les résultats de ces mesures montrent que les parties traitées présentent des vitesses de corrosion beaucoup plus faibles que celles mesurées sur les parties non traitées et considérées comme références. L'auteur remarque cependant que ces mesures ont pu être fortement influencées par les conditions climatiques et par les teneurs en chlorures du béton. Il indique également que la connaissance précise de la surface d'armature sur laquelle le courant est appliqué est nécessaire pour réaliser une mesure fiable et que des variations locales de cette surface peuvent générer des erreurs. Il conclut que si les mesures de vitesse de corrosion peuvent être réalisées de façon assez simple et rapide, elles doivent être complétées par d'autres mesures avant de conclure sur l'efficacité du traitement.

5 - CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion sont récemment apparus dans le domaine de la restauration d'édifices en béton armé. Ces techniques semblent représenter une alternative très intéressante aux méthodes de réparation traditionnelle en permettant notamment de limiter les opérations de purge et de conserver le béton ancien. Récemment, de nombreuses études ont été réalisées sur ces produits afin d'évaluer leur efficacité et leur durabilité. Elles ont généralement été menées à différentes échelles : solution aqueuse, éprouvette de mortier, édifice.

Les essais en solutions ont permis d'estimer l'efficacité des produits dans des conditions simplifiées, permettant notamment de s'affranchir de l'influence de la microstructure du béton ou des conditions climatiques. Les concentrations appliquées sur les échantillons sont également plus aisément maîtrisées.

Dans le cas de solutions simulant un béton carbonaté, des inhibitions de la corrosion ont généralement été constatées avec le MFP® et le MCI®2020. Le Ferrogard®903 a plutôt été étudié dans des milieux simulant des contaminations par les chlorures.

Pour ces essais, des configurations très variables ont cependant été utilisées. Ainsi, pour un même mode de corrosion (carbonatation ou contamination par les chlorures), des milieux d'études, des concentrations et des protocoles d'essais différents ont pu être mis en oeuvre. En outre, ces essais restent également assez éloignés des applications sur édifices et ne sont pas représentatifs des conditions réelles de mise en œuvre, pour lesquelles les armatures à traiter présentent généralement des couches d'oxydes de corrosion en surface du métal. L'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement n'a d'ailleurs été que très peu étudiée. Par conséquent, bien qu'ils représentent une première étape nécessaire à la validation du produit, les résultats de ces essais ne sont sans doute pas directement transposables à des applications sur édifices.

Afin de se rapprocher des conditions d'application *in situ*, de nombreux essais ont également été menés sur des éprouvettes de mortier.

Les principaux modes de pénétration des produits ont tout d'abord cherché à être identifiés. Néanmoins, les influences de la composition et des propriétés de transfert du béton sur la pénétration des produits restent encore très imprécises et des différences importantes de migration ont été constatées en fonction des essais. Par ailleurs, dans le cas des inhibiteurs constitués de plusieurs composés, des vitesses de migration différentes des éléments ont généralement été observées. Ces résultats conduisent à s'interroger sur l'efficacité de produits pour lesquels les deux composants sont nécessaires à la protection des aciers. Ils soulignent également que les dosages des inhibiteurs, généralement réalisés à partir de l'évaluation des concentrations d'un seul élément, ne sont pas représentatifs des teneurs globales en produit et sont insuffisants pour conclure à l'efficacité d'un traitement.

Concernant la corrosion des armatures liée à une carbonatation du béton, les essais menés à partir du MFP® ont montré une efficacité de l'inhibiteur lorsque celui-ci est parvenu à migrer en quantité suffisante. Pour le Ferrogard®903 et le MCI®2020, des résultats très divergents ont été obtenus qui ne permettent pas de conclure de façon certaine à leur efficacité, aussi bien dans le cas d'une carbonatation que d'une contamination par les chlorures.

Enfin, peu de résultats de traitements d'édifices sont disponibles. En général, seuls des profils de concentration sont établis et les résultats du diagnostic précédent l'application ne sont pas indiqués. Par ailleurs plusieurs auteurs soulignent des difficultés d'évaluation de l'efficacité des traitements liées à l'interprétation des mesures électrochimiques de terrain (mesures de potentiel et vitesse de corrosion).

De nombreuses questions subsistent donc concernant ces applications de terrain telles que : l'efficacité réelle des produits, leur durabilité, l'évolution dans le temps de leur concentration, la pertinence des mesures de terrain pour l'évaluation de l'efficacité des traitements ou encore l'influence des couches de corrosion.

6 - REFERENCES

[ALS96]	C. ALONSO, C. ANDRADE, C. ARGIZ, B. MALRIC, Na ₂ PO ₃ F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, Cement and concrete research, vol. 26, n°3, 1996, pp. 405-415.
[AND92]	C. ANDRADE, C. ALONSO, M. ACHA, B. MALRIC, Preliminary testing of Na ₂ PO ₃ F as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete, Cement and concrete research, vol. 22, 1992, pp. 869-881.
[ANN96]	P. ANNEN, B. MALRIC, Surface-applied inhibitor in rehabilitation of the Peney bridge, Geneva, Switzerland, Bridge management 3, edited by E. Harding, G.A.R. Parke and M.J. Ryall, 1996, pp. 437-443.
[BAC02]	M. BACH, Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg 1, 2002, 162 p.
[BAV04]	B. BAVARIAN, L. REINER, The efficacy of using migrating corrosion inhibitors (MCI2020 & MCI2020M) for reinforced concrete, research report for Cortec Corporation, march 2004, 17p.
[BEN03]	S. BEN LAGHA, Etude de l'efficacité d'un inhibiteur organique de corrosion pour les bétons armés, Rapport de stage DEA, 2003, 72 p.
[BJE98]	D. BJEGOVIC, D. MIKULIC, V. KRSTIC, Calculation of diffusion rate of migrating corrosion inhibitors (MCI®) through concrete, CONSEC'98; Proceedings of the second international conference on concrete under severe conditions, Tromsø, Norway, June 21-24, 1998, pp. 930-939.
[BJE99]	D. BJEGOVIC, B. MIKSIC, Migrating corrosion inhibitor protection of concrete, Materials performance, 1999, pp. 52-56.
[BJE01]	D. BJEGOVIC, B. BAVARIAN, M. NAGAYAMA, Surface applied migrating inhibitors for protection of concrete structures, Proceedings Third international conference under severe conditions, Vancouver, Canada, 2001, pp. 1785-1793.
[BJE03]	D. BJEGOVIC, I. STIPANOVIC, M. SKAZLIC, K. FERIC, I. BARBALIC, Case study-Corrosion monitoring in marine environment in Croatia, Eurocorr, Budapest, 2003, 11p.
[BRO00]	J. P. BROOMFIELD, Results of long term monitoring of corrosion inhibitors applied to corroding reinforced concrete structures, Corrosion 2000, Paper n° 00791, march 2000, Orlando, 8 p.
[BUI92]	M. BUIL, J.-P. OLLIVIER, Conception des bétons : la structure poreuse, La durabilité des bétons, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 1992, pp. 57-107.
[CAH99]	Cahier des clauses techniques, Réparation-Prévention-Protection, Définition, identification et mise en œuvre des mortiers SIKATOP, du SIKAFERROGARD 903 et des SIKAGARD 680 S et 550 W ELASTIC pour les travaux de réparation, prévention et protection des éléments en béton, mars 1999, 14p.
[COG91]	J.A. COGLIANO, A.M. ROSENBERG, Treating concrete structures to inhibit corrosion by heating the structure, cooling same under controlled temperature gradient, and applying an inhibiting agent to an internal portion of the structure, US patent 5.039.556, 1991, 7p.
[COR81]	Corrosion et protection des métaux, Actes de l'école d'été du CNRS, Les Houches, 26 septembre – 4 octobre 1981, pp. 256-275.
[ELS99a]	B. ELSENER, M. BÜCHLER, F. STALDER, H. BÖHNI, Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete : part 1 – Prevention of corrosion, Corrosion, vol. 55, n°12, 1999, pp. 1155-1163.
[ELS99b]	B. ELSENER, M. BÜCHLER, F. STALDER, H. BÖHNI, Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete : part 2 – inhibitor as repair strategy, Corrosion, vol.56, n°7, 1999, pp. 727-732.
[ELS01]	B. ELSENER, Half-cell potential mapping to assess repair work on RC structures, Construction and building materials, vol. 15, 2001, pp.133-139.
[ELS02a]	B. ELSENER, R. CIGNA, Surface applied inhibitors, COST 521 : corrosion of steel in reinforced concrete structures – Prevention – Monitoring – Maintenance, edited by R. Weydert, 18-19 february 2002, pp. 165-177.
[ELS02b]	B. ELSENER, Corrosion inhibitors for reinforced concrete, Proc. 7th Polish Corrosion Conference, J. Ochrona Przed Korozją, ed. J. Banas, R. Filipek, Z. Zurek, 2002, pp. 25-33.
[ELS02c]	B. ELSENER, Mixed-in inhibitors, COST 521 : corrosion of steel in reinforced concrete structures – Prevention – Monitoring – Maintenance, edited by R. Weydert, 18-19 february 2002, pp. 43-55.
[ELS98]	B. ELSENER, M.BÜCHLER, H. BOHNI, Corrosion inhibitors for steel in concrete, Corrosion of reinforcement in concrete : monitoring, prevention and rehabilitation, Eurocorr'97, edited by J. Mietz, B. Elsener and R. Polder, Trondheim, Norway, n°25, 1998, pp. 469-474
[FAR03]	F. FARCAS, P. TOUZE, Dosage par chromatographie ionique d'un inhibiteur de corrosion minéral (Na ₂ PO ₃ F) dans les pâtes de ciment durcies, Méthode d'essai LCPC n°60, 2003, 7p.
[HEI02]	R. HEIYANTUDUWA, Performance of a penetrating corrosion inhibitor in controlling carbonation-induced corrosion in reinforced concrete, rapport de recherche, Université du Cap, Afrique du sud, 2002.
[JON04]	G. JONES, J. R. MORLIDGE, Performance management of inhibitor treatments for reinforced concrete structures, 2004, en cours de rédaction.
[LAN97]	D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, n°12, édition Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.

[MAL02]	B. MALRIC, Utilisation des inhibiteurs de corrosion dans la réhabilitation des ouvrages d'art : critères d'utilisation et exemples, 9 ^{ème} colloque "Recherche Québécoise sur les ouvrages d'art", Québec, mai 2002, 8 p.
[MAL00]	B. MALRIC, A. RAHARINAIVO, Migration properties of monofluorophosphate inhibitor into concrete structures, Fifth CANMET/ACI international conference on durability of concrete, Barcelone, Spain, 2000, supplementary papers, pp. 813-822.
[MAR03]	E. MARIE-VICTOIRE, A. TEXIER, Realkalisation and corrosion inhibitors, a way of conservation of ancient buildings ? Sixth CANMET/ACI International conference on durability of concrete : supplementary papers, June 1-7, 2003, Thessaloniki, Greece , pp. 615-629.
[MOT96]	MOTT MAC DONALD, Sika Ferrogard 901 et 903 - Inhibiteurs de corrosion – Synthèse des essais, rapport d'essais, 1996, 16p.
[NOB04]	V. NOBEL PUJOL-LESUEUR, Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
[OUL02]	H. OULED YOUSSEF, Détection et dosage d'un inhibiteur de corrosion organique dans les pâtes de ciment durcies, rapport de stage DEA, 2002, 54 p.
[PAG00]	C. L. PAGE, V. T. NGALA, M. M. Page, Corrosion inhibitors in concrete repair system, Magazine of concrete research, vol. 52, 2000, pp. 25-37.
[PAL00]	R. PALMER, B. MALRIC, Surface applied inhibitors : conditions for application and control of penetration, Materials week 2000, Frankfurt, 25-28 september 2000, 13 p.
[PAG02]	M. M. PAGE, C. L. PAGE, V. T. NGALA, D. J. ANSTICE, Ion chromatographic analysis of corrosion inhibitors in concrete, Construction and building materials, vol. 16, 2002, pp. 73-81.
[PHA97]	A. PHANASGAONKAR, B. CHERRY, M. FORSYTH, Corrosion inhibition properties of organic amines in a simulated concrete environment : mechanism and time dependency of inhibition, Conference on understanding mechanisms of corrosion in concrete, Boston, USA, 1997, pp. 1-6.
[PRO93]	B. D. PROWELL, R. E. WEYERS, I. L. AL-QADI, Evaluation of corrosion inhibitors for the rehabilitation of RC structures, Concrete 2000, 1993, pp. 1223-1238.
[RAH98b]	A. RAHARINAIVO, B. MALRIC, Performance of monofluorophosphate for inhibiting corrosion of steel in reinforced concrete structures, Proceedings in the international conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures ICCRRCS, Orlando, Florida, December 7-11, 1998.
[RAH02]	A. RAHARINAIVO, T. CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, A. REYMOND, Effectiveness of inhibitors applied by impregnating concrete, COST 521 : Corrosion of steel in reinforced concrete structures prevention-monitoring-maintenance, 2002, pp261-266.
[ROS97]	A. ROSSI, B. ELSENER, M. TEXTOR, N. D. SPENCER, Combined XPS and TOF-SIMS analyses in the study of inhibitor function : organic films on iron, Analyses magazine, vol. 25, n° 5, 1997, pp. 30-33.
[SIK02]	SIKA FERROGARD 903, Imprégnation inhibitrice de corrosion pour béton armé, notice technique 609, juillet 2002, 3p.
[SPR98]	M. SPRINKEL, C. OZYILDIRIM, Evaluation of exposure slabs repaired with corrosion inhibitors, Proceedings of the international conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures, Orlando, Florida, December 7-11, 1998, 15p.
[TRI02]	J. TRITTHART, Transport of the ingredients of a corrosion inhibitor in cement paste and concrete, COST 521 : corrosion of steel in reinforced concrete structures – Prevention – Monitoring – Maintenance, edited by R. Weydert, 18-19 february 2002, pp. 233-244.
[TRI03]	J. TRITTHART, Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, Cement and concrete research, vol. 33, 2003, pp. 829-834.
[WOL97]	WOLFSEHER UND PARTNER AG, Ferrogard-903 inhibiteur de corrosion – Etude technologique du matériau, rapport n°96.144.11, 1997, 31p.

ANNEXE