



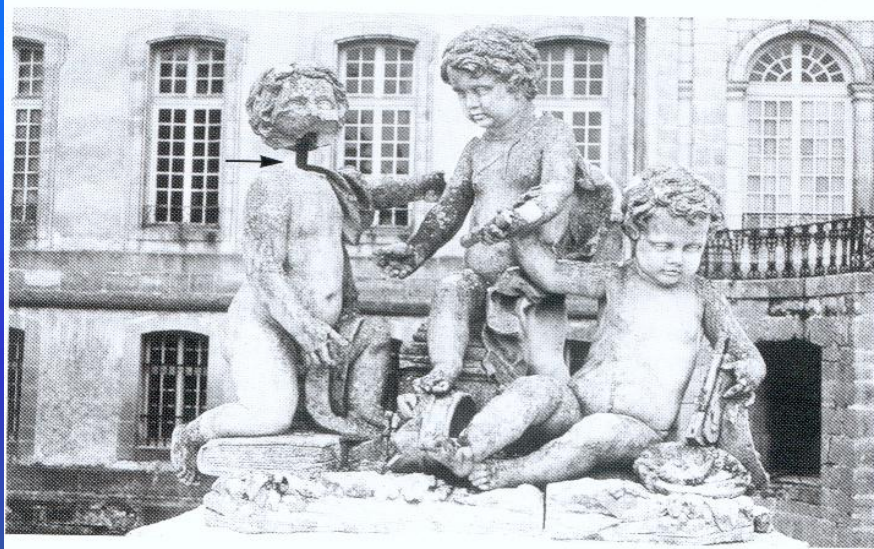
Étude de l'efficacité et des mécanismes d'action d'inhibiteurs de corrosion pour des armatures métalliques en fer pur

M. BACH¹, F. FEUGEAS¹, E. MARIE-Victoire², A. TEXIER², A. CORNET¹

1 : INSA – LISS, 24, bd de la Victoire, 67000 STRASBOURG

2 : LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne

Armatures dans la pierre et dégradation



Parc du château d'Haroué (Meurthe et Moselle)



Jardins du château de Versailles

Vieillesse des maçonneries

= dégradation des joints et de la pierre, apparition de fissures

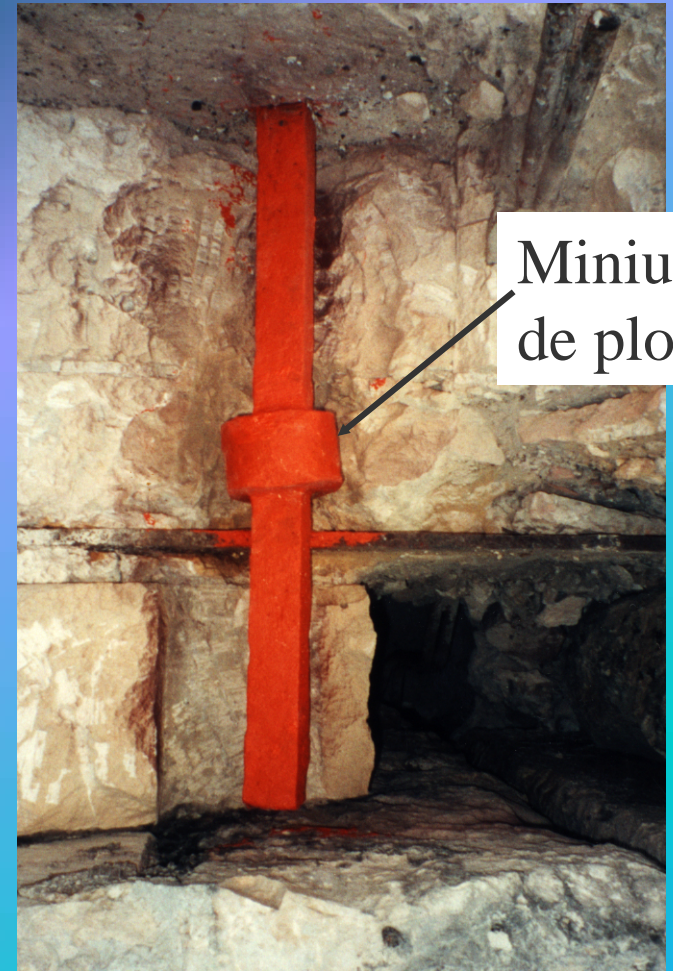
→ Infiltration d'eau → corrosion → éclatement de la pierre

Armatures dans la pierre et dégradation

Solution actuelle de réparation : la dépose et le traitement

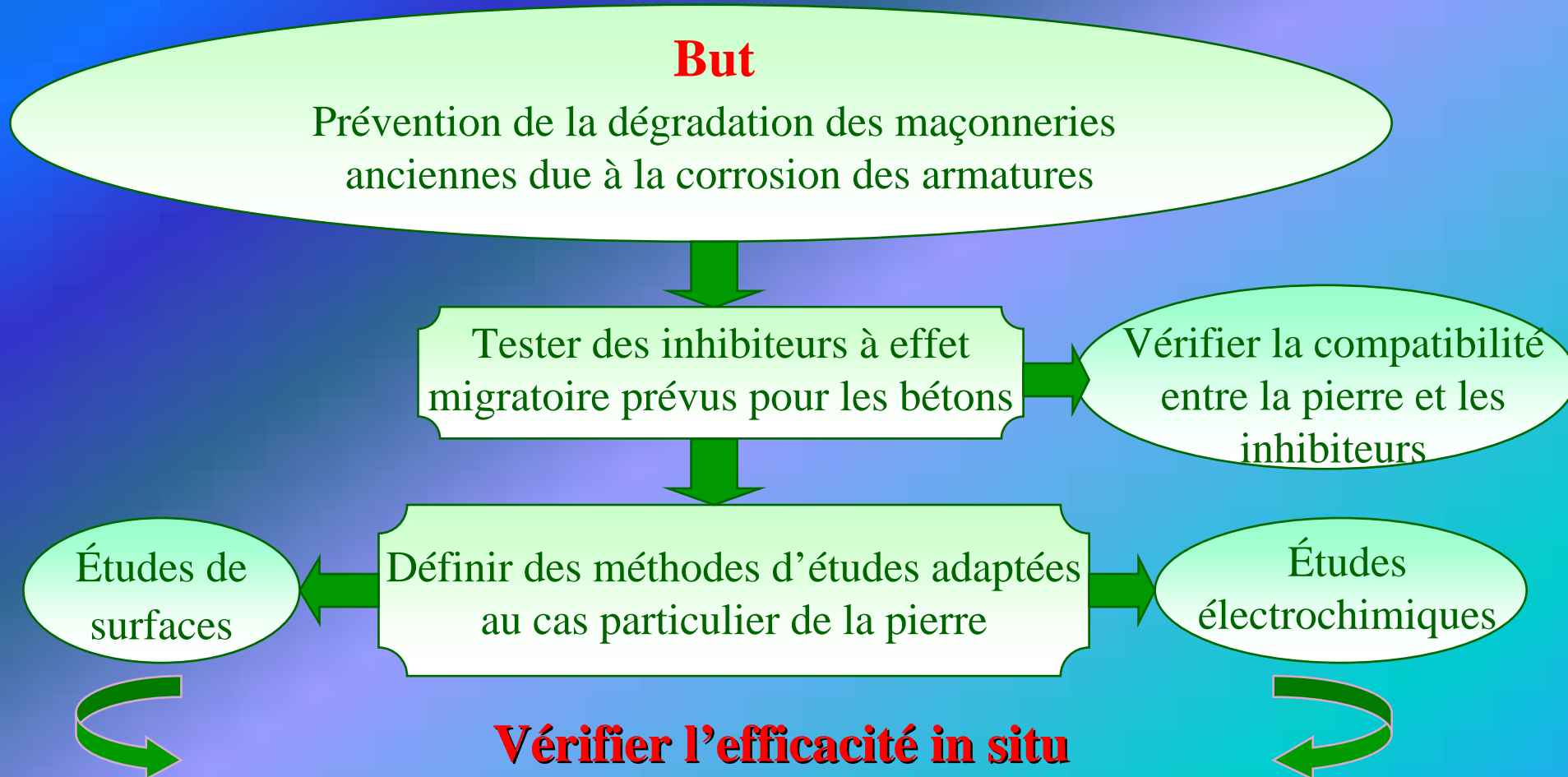


Cathédrale S^t Croix d'Orléans



Minium
de plomb

Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans la pierre



2

Matériaux retenus

Les armatures métalliques et les scellements

Exemple au Louvre



Armatures métalliques
fer pur

Mortiers de scellement
mortiers de chaux, plâtre

Matériaux retenus : les inhibiteurs

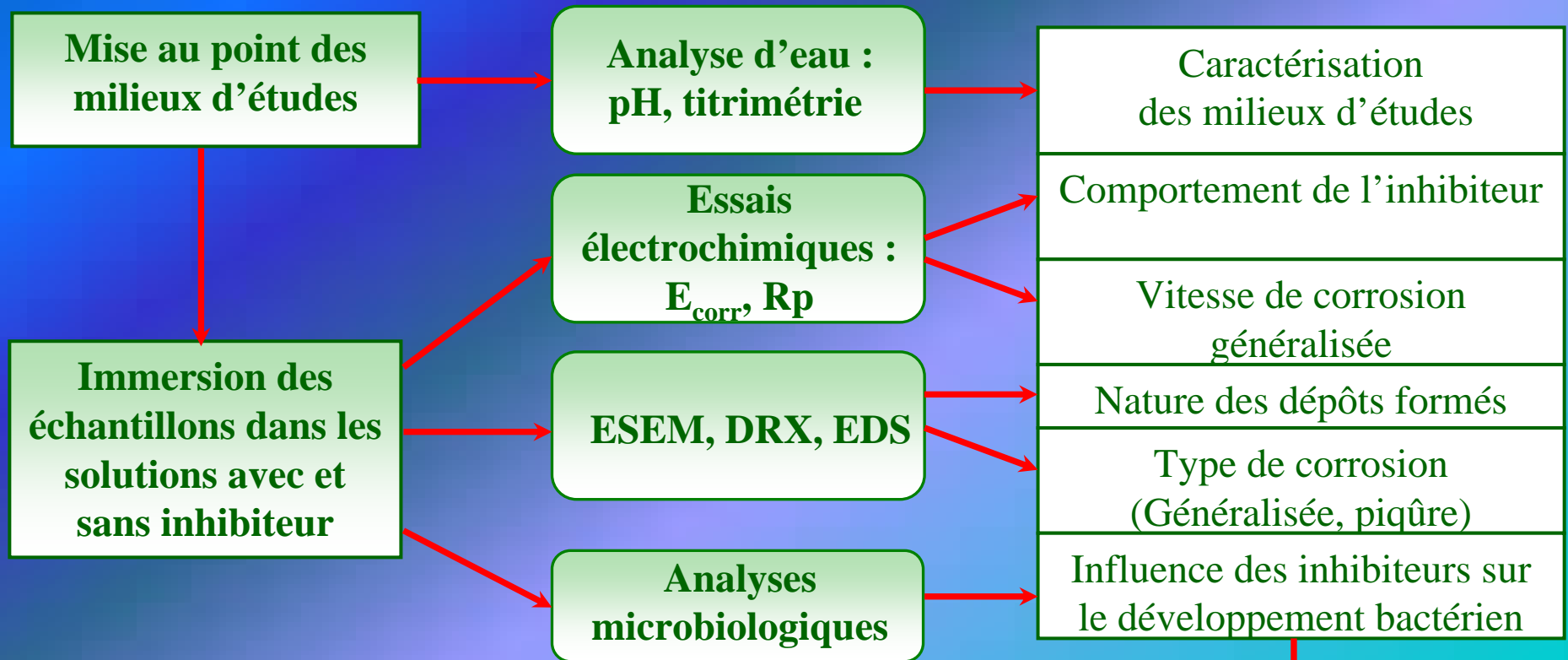
P1 : minéral, monofluorophosphate de sodium, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$
poudre blanche à diluer (30 %) dans l'eau distillée

P2 : organique à base d'ainoalcools
liquide ambre clair

P3 : organo-minéral, contenant des ainoalcools et une partie
minérale à base de phosphore, liquide incolore

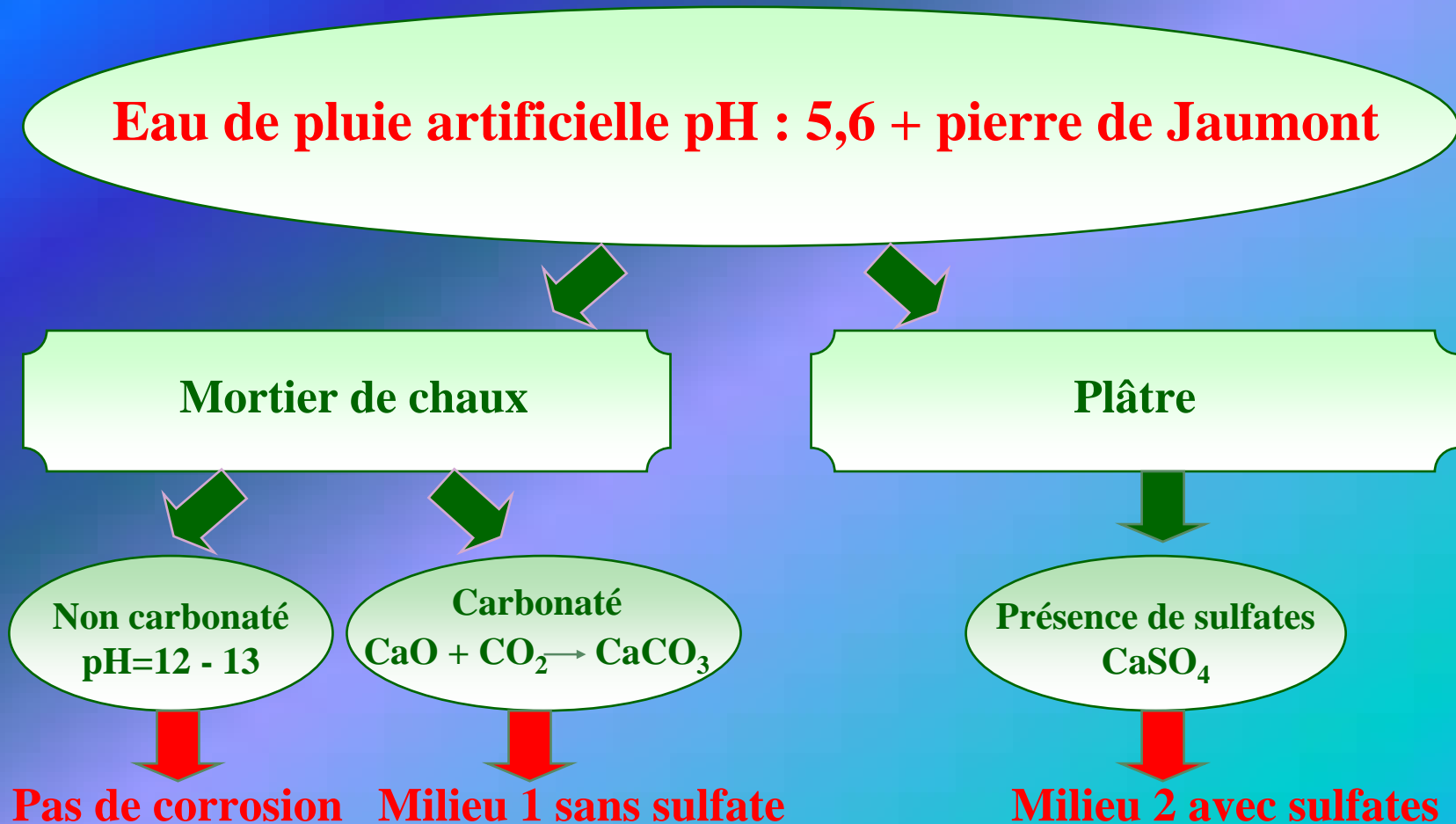
Application : pur, au rouleau ou par pulvérisation

Protocole expérimental



Étude et caractérisation de chaque inhibiteur en fonction des différentes conditions d'essais

Élaboration des milieux d'études

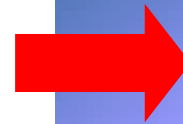
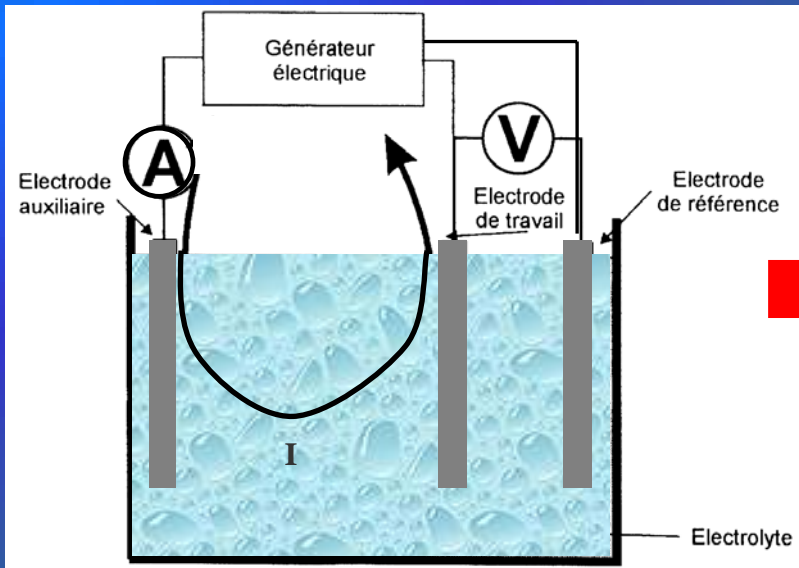


Composition des milieux d'études

	Eau de pluie artificielle + Pierre de Jaumont Milieu 1	Eau de pluie artificielle + Pierre de Jaumont + plâtre Milieu 2
pH	8.6	7.9
Conductivité mS/cm	0,2	2,0
Cl ⁻ mg/L	3	4
Ca²⁺ mg/L	39	580
Mg ²⁺ mg/L	16	72
SO₄²⁻ mg/L	11,7	1180

- ❖ **Le milieu M1**, à pH = 8,6 sans sulfate, correspondant à un scellement à la chaux carbonatée est proche de l'équilibre calcocarbonique
- ❖ **Le milieu M2**, à pH = 7,9 avec sulfate, correspondant à un scellement au plâtre est proche de l'équilibre calcocarbonique

Corrosion du fer - Essais électrochimiques



Bullage d'air comprimé



Milieux initialement saturés en oxygène

Pendant 24 h

Bullage d'azote



Milieux initialement désaérés

Schéma du dispositif expérimental. Montage à trois électrodes

Corrosion du fer - Résultats électrochimiques

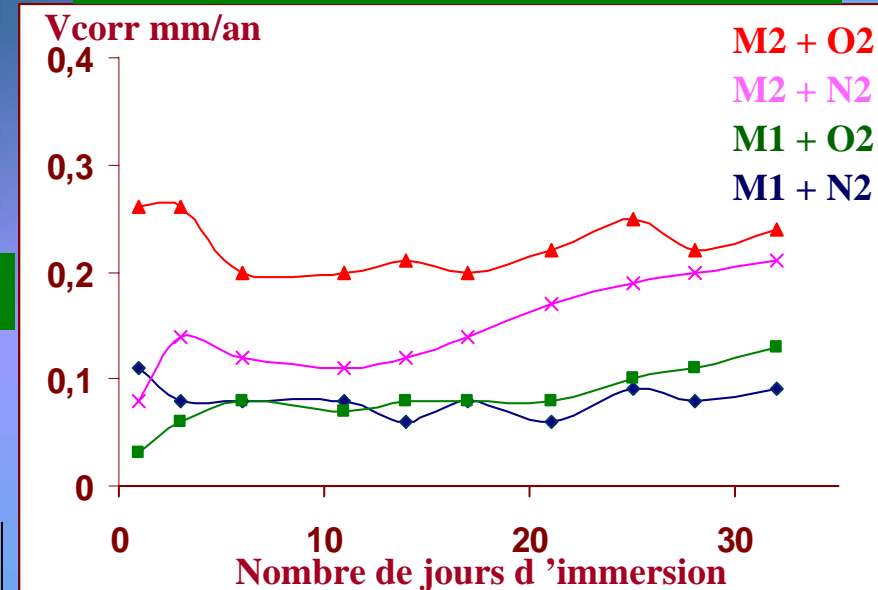
Résultats électrochimiques après 24 heures d'immersion

Milieux	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	$R_p(\text{k}\Omega)$	V_{corr} (mm/an)
M1 + O ₂	-683	0,48	0,11
M2 + O ₂	-634	0,20	0,26
M1 + N ₂	-733	1,8	0,03
M2 + N ₂	-690	0,75	0,08

Résultats électrochimiques après 30 jours d'immersion

Milieux	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	$R_p(\text{k}\Omega)$	V_{corr} (mm/an)
M1 + O ₂	-726	0,58	0,09
M2 + O ₂	-743	0,20	0,25
M1 + N ₂	-740	0,38	0,13
M2 + N ₂	-728	0,24	0,21

Évolution des vitesses de corrosion sur 30 jours d'immersion



❖ L'arrêt du bullage n'a pas permis de maintenir les conditions initiales d'aération, les milieux initialement aérés et désaérés ont les mêmes vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

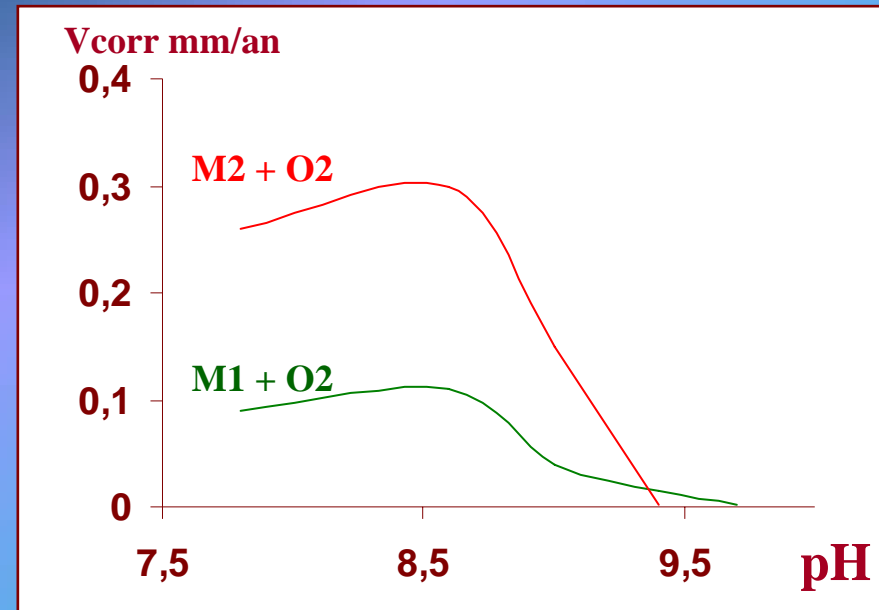
❖ Vitesses de corrosion 2 à 3 fois plus importantes avec sulfate au pH de 7,9 que sans sulfate au pH de 8,6. Influence des sels dissous et/ou du pH ?

Corrosion du fer - Influence du pH et des sels dissous

Résultats électrochimiques à différents pH après 24 h d'immersion

Milieux	pH	$E_{\text{corr}}/\text{ECS}$ (mV)	$R_p(\text{k}\Omega)$	V_{corr} (mm/an)
M1 + O ₂	7,8	-647	0,56	0,09
M1 + O ₂	8,6	-683	0,48	0,11
M1 + O ₂	9,0	-728	1,2	0,04
M1 + O ₂	9,7	-149	110	$\leq 0,001$
M2 + O ₂	7,9	-634	0,20	0,26
M2 + O ₂	8,6	-672	0,16	0,30
M2 + O ₂	9,4	-224	25	0,002

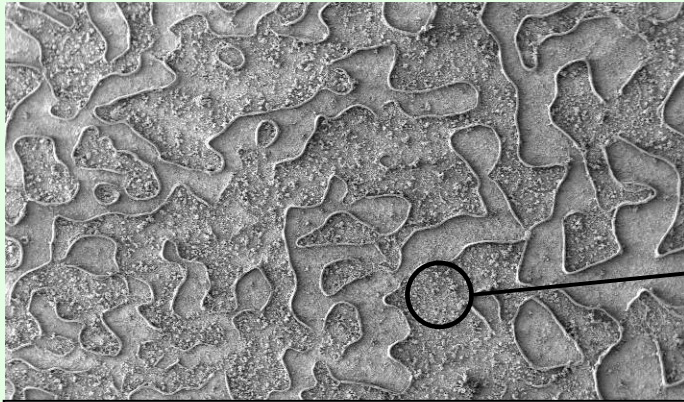
Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du pH après 24 h d'immersion



- ❖ Aux pH de 7,8 et 8,6 : l'influence des sels dissous sur les vitesses de corrosion généralisées du fer prédomine sur l'influence pH
- ❖ A partir d'une valeur du pH de 9,5 : l'influence du pH sur la vitesse de corrosion du fer prédomine sur l'influence des sels dissous (passivation du métal)

Corrosion du fer dans le milieu 1

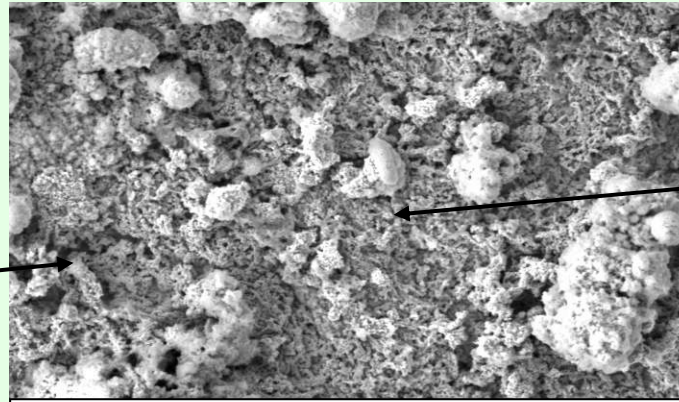
Etudes de surfaces



Acc V Spot Magn Det WD
5,00 kV 5,0 74x SE 11,3

1 mm

Vue d'ensemble de la surface

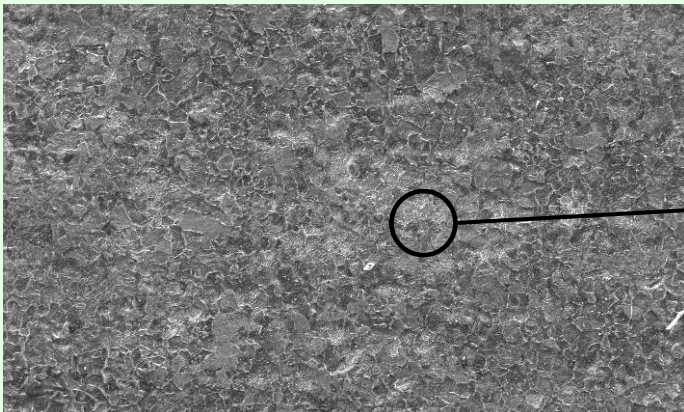


Acc V Spot Magn Det WD
5,00 kV 5,0 2000x SE 11,3

20 μ m

Détail des oxydes

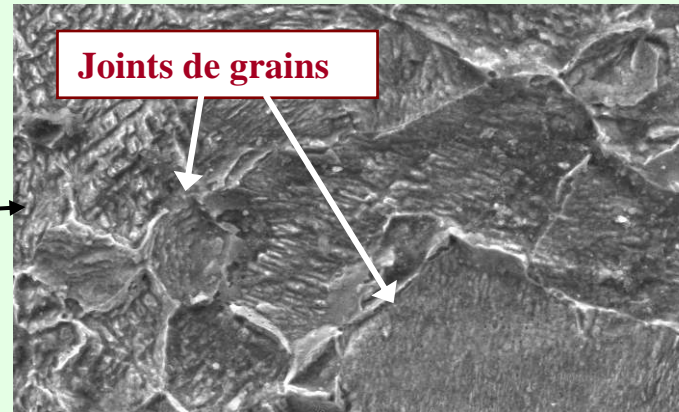
FeO(OH) : lépidocrocite
Fe₂O₃ : maghémite
CaCO₃ : calcite



Acc V Spot Magn Det WD
20,0 kV 4,6 200x SE 10,3

200 μ m

Vue d'ensemble de la surface décapée



Acc V Spot Magn Det WD
20,0 kV 4,6 2000x SE 10,3

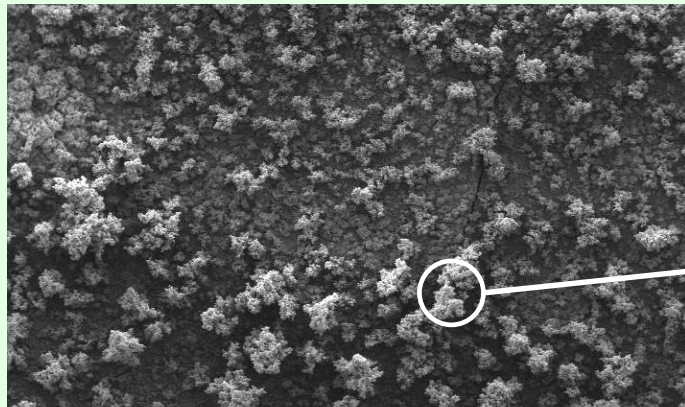
20 μ m

Détail de la surface décapée

**Corrosion généralisée
de la surface**

Corrosion du fer dans le milieu 2

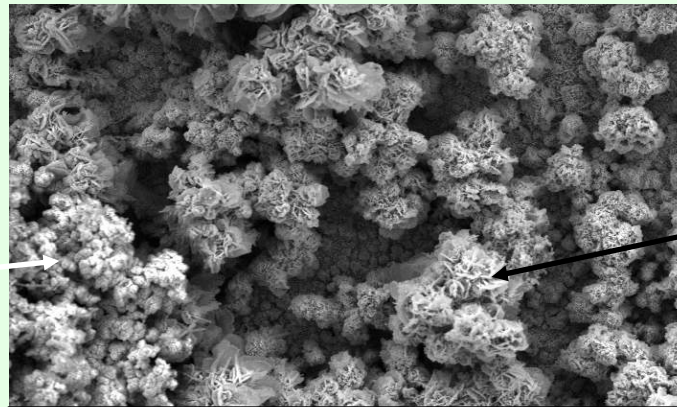
Etudes de surfaces



Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 4,8 100x SE 10,2

500 μm

Vue d'ensemble de la surface

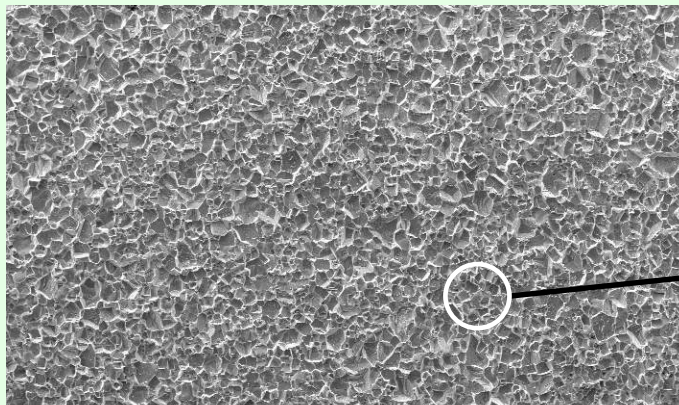


Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 3,8 1256x SE 10,5

50 μm

Détail des oxydes

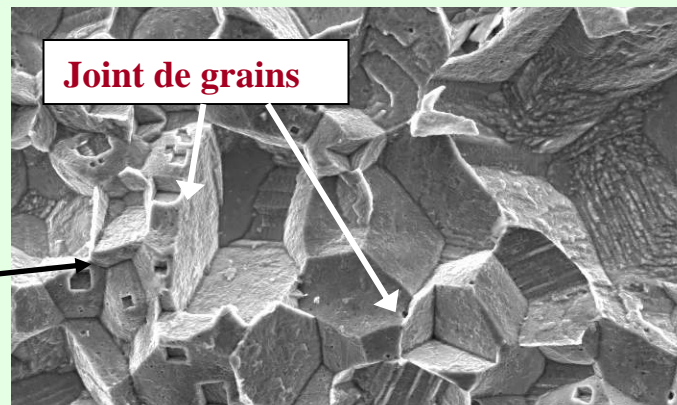
FeO(OH) : lépidocrocite
CaCO₃ : calcite
CaSO₄ : sulfate de calcium



Acc V Spot Magn Det WD
20,0 kV 4,6 200x SE 10,8

200 μm

Vue d'ensemble de la surface décapée



Acc V Spot Magn Det WD
20,0 kV 4,6 2000x SE 10,8

20 μm

Détail de la surface décapée

**Corrosion généralisée
de la surface**

Corrosion du fer dans les milieux d'études

Synthèse et conclusion

	pH des solutions	Dépôts formés	Composition des dépôts	Type de corrosion	Vcorr mm/an
Milieu 1 : Sans sulfate	8,6	uniforme	FeO(OH) Fe ₂ O ₃ CaCO ₃	Généralisée Système de corrosion lent	0,11
Milieu 2 Avec sulfates	7,9	uniforme	FeO(OH) CaCO ₃ CaSO ₄	Généralisée Système de corrosion rapide	0.25

FeO(OH) : lépidocrocite. Fe₂O₃ : maghémite CaCO₃ : calcite CaSO₄ : sulfate de calcium

Deux milieux d'études ont été définis et caractérisés:

- ❖ M1, enrichi en calcium, à pH 8,6 correspond à un scellement dans un mortier de chaux carbonaté, dans lequel le fer se corrode de manière généralisée à une vitesse de 0,11 mm/an ;
- ❖ M2, enrichi en calcium et en sulfate, à pH 7,9 correspond à un scellement au plâtre, dans lequel le fer se corrode de manière généralisée à une vitesse de 0,25 mm/an.

❖ Les vitesses de corrosion sont supérieures à 0,01 mm/an : les risques pour l'infrastructure sont élevés

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Caractéristiques des milieux d'études après ajout de P1

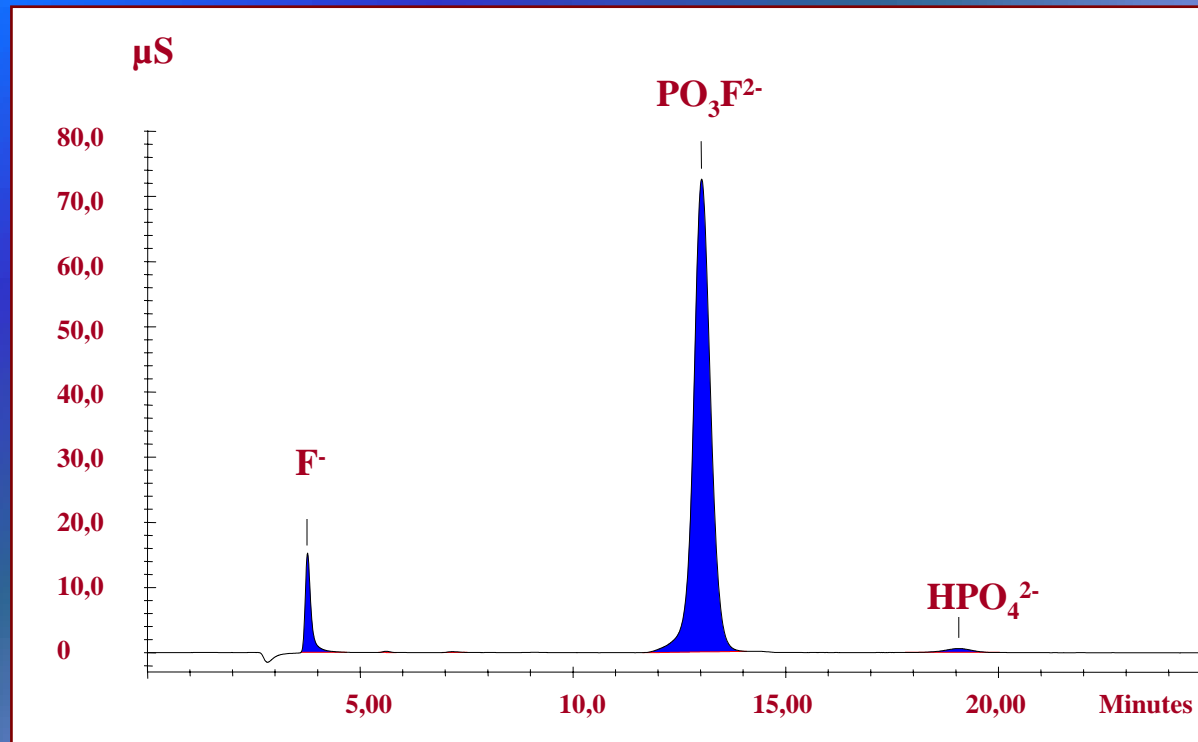
P1 : minéral, monofluorophosphate (MFP) de sodium, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ poudre blanche à diluer (30 %) dans l'eau distillée, pH = 6,3

	M1	M1 + P1 1,2 L/m ³	M1 + P1 2 L/m ³	M2	M2 + P1 1,2 L/m ³	M2 + P1 4 L/m ³
pH	8,6	7,4	7,7	7,9	7,6	8,3
Cl ⁻ (mg/L)	3	3	3	4	4	4
Ca ²⁺ (mg/L)	39	36	29	580	580	570
Mg ²⁺ (mg/L)	16	16	16	72	72	72
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	11,7	11,7	11,7	1180	1180	1180
PO ₃ F ²⁻ (g/L)	0	3,8	6,8	0	3,7	10,6
Conductivité (mS/cm)	0,2	0,67	0,91	2,0	2,34	3,56

- ❖ L'ajout de P1 modifie le pH des solutions initiales
- ❖ Les ions MFP ne réagissent pas avec les autres ions des solutions initiales
- ❖ Le milieu 1 reste proche de l'équilibre calcocarbonique
- ❖ Le milieu 2 est devenu calcifiant, formation d'un précipité de calcite

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Stabilité de P1



La réaction d'hydrolyse de l'ion monofluorophosphate PO_3F^{2-} s'écrit :



❖ Au bout de quatre mois le taux d'hydrolyse du MFP est d'environ 20 %

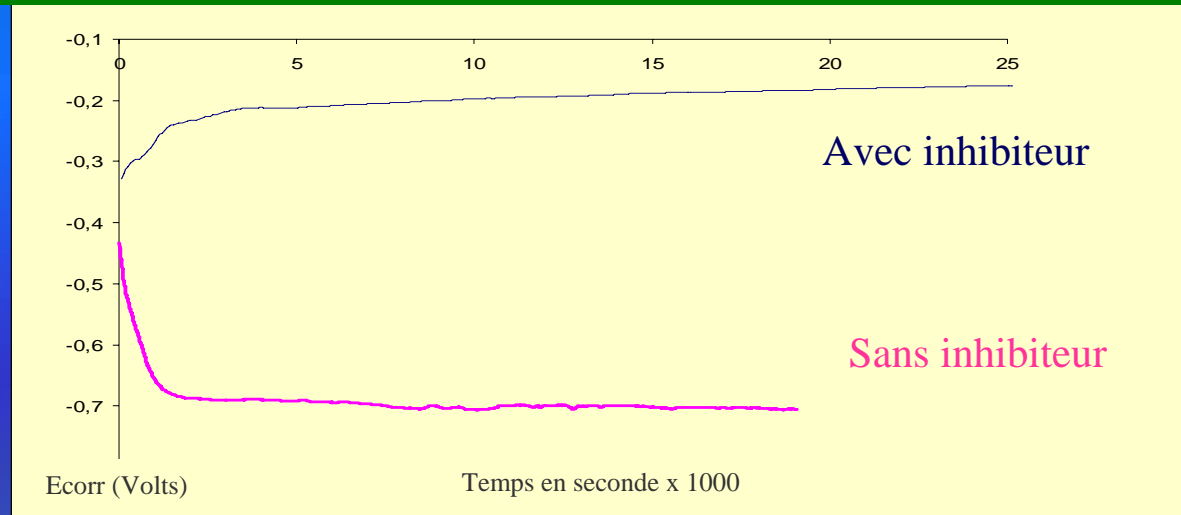
Les essais devront tenir compte de cette instabilité

P1_h : P1 hydrolysé à 20%

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Résultats électrochimiques - Milieu 1 sans sulfate

Exemple d'évolution du potentiel libre en fonction du temps avec et sans inhibiteur



Vitesses de corrosion après 24 heures d'immersion

	Dosage (L/m ³)	E _{corr} /ECS (mV)	R _p (kΩ)	V _{corr} (mm/an)	Taux d'inhibition
Aérés	/	-683	0,48	0,11	/
	1,2	-319	3,3	0,01	91 %
	1,6	-180	66	0,001	99 %
	2	-169	50	0,001	99 %
Désaérés	/	-735	1,8	0,03	/
	1,2	-432	30	0,001	96 %
	1,6	-415	45	0,001	96 %
	2	-195	46	0,001	96 %

$$\tau = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

V₁: V_{corr} sans inhibiteur
V₂: V_{corr} avec inhibiteur

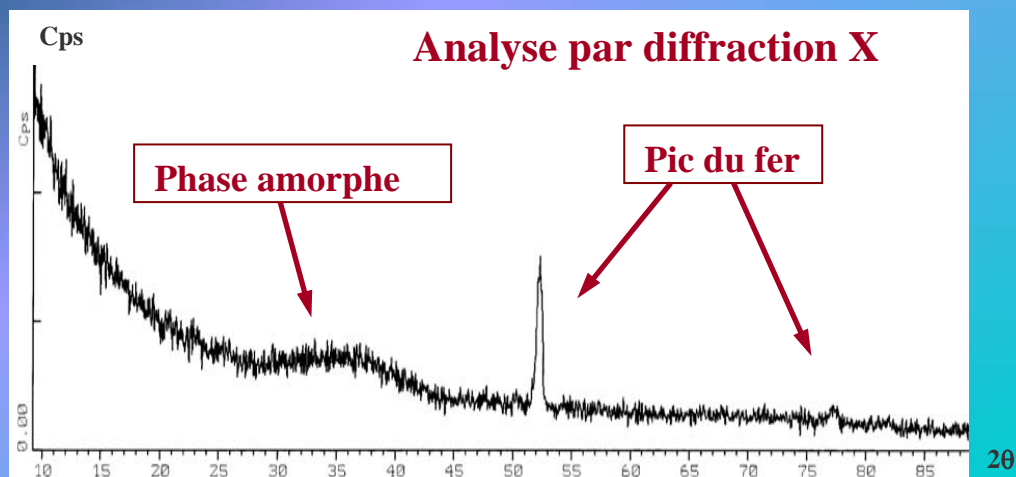
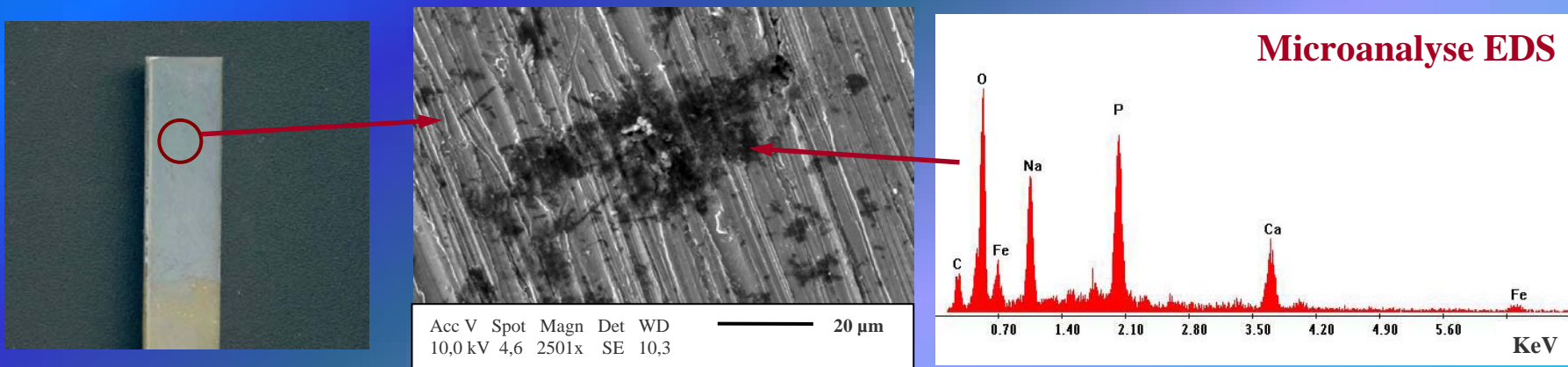
Vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

	Dosage (L/m ³)	E _{corr} /ECS (mV)	R _p (KΩ)	V _{corr} (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aérés	/	-726	0,58	0,09	/
	2	-337	32	0,001	99 %
Initialement désaérés	/	-740	0,38	0,13	/
	2	-258	21	0,002	98 %

- ❖ comportement anodique
- ❖ vitesse de corrosion très faible
- ❖ degré d'inhibition > 95 %

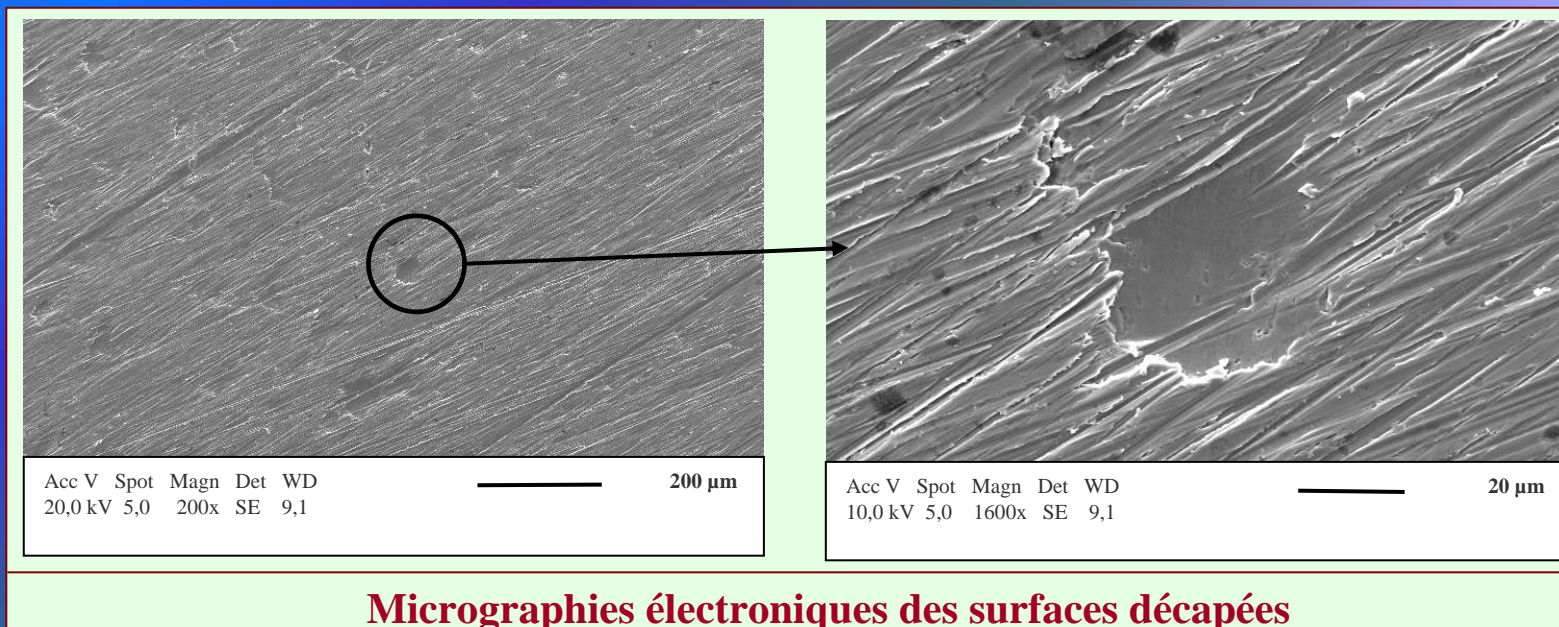
Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Etude de surface - Milieu 1 sans sulfate



Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Etude de surface - Milieu 1 sans sulfate



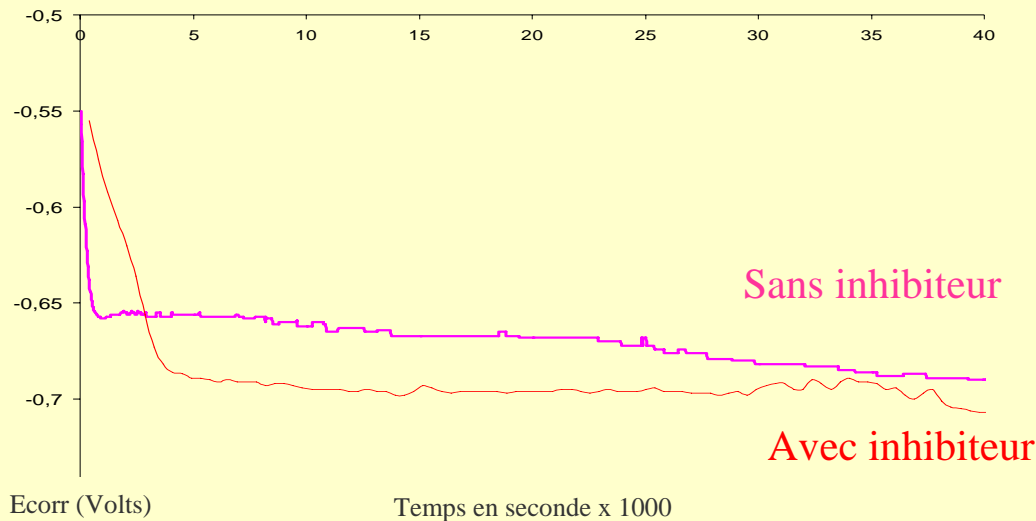
❖ P1 agit dans le milieu 1 en formant une couche de conversion par formation sur les sites anodiques d'un composé insoluble entre les oxydes de fer et les monofluorophosphates

❖ Aucune différence constatée entre P1 et P1_h

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Résultats électrochimiques - Milieu 2 avec sulfate

Exemple d'évolution du potentiel libre en fonction du temps avec et sans inhibiteur



Vitesses de corrosion après 24 heures d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (kΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
aérés	/	-634	0,20	0,26	/
	1,2	-637	5,4	0,01	96 %
	2	-619	9,5	0,005	98 %
	4	-625	8,5	0,006	98 %
désaérés	/	-690	0,75	0,08	/
	1,2	-687	1,19	0,05	37 %
	2	-657	1,3	0,05	37 %
	4	-687	1,23	0,05	37 %

$$\tau = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

V_1 : Vcorr sans inhibiteur
 V_2 : Vcorr avec inhibiteur

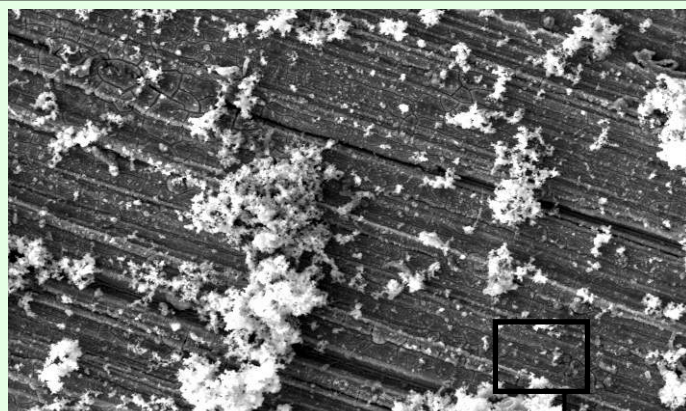
Vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (KΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aérés	/	-743	0,20	0,25	/
	4	-576	4,8	0,01	96 %
Initialement désaérés	/	-728	0,24	0,21	/
	4	-574	2,4	0,01	95 %

- ❖ comportement mixte après 24h et anodique après 30 jours
- ❖ vitesse de corrosion $\leq 0,01$ mm/an
- ❖ degré d'inhibition > 95 %

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

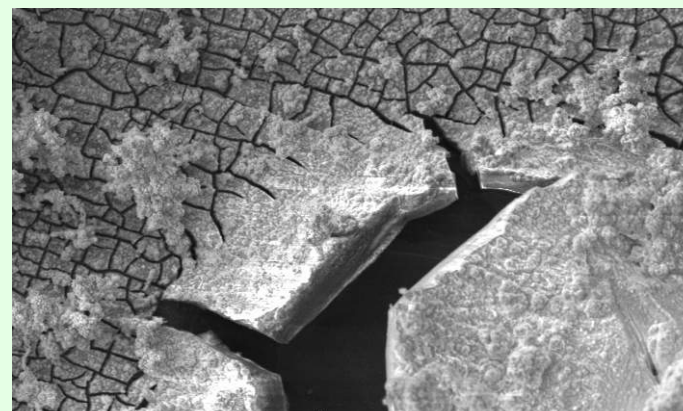
Etude de surface après 30 jours - Milieu 2 avec sulfate



Acc V Spot Magn Det WD
12,0 kV 4,1 2565x SE 6,9

20 μ m

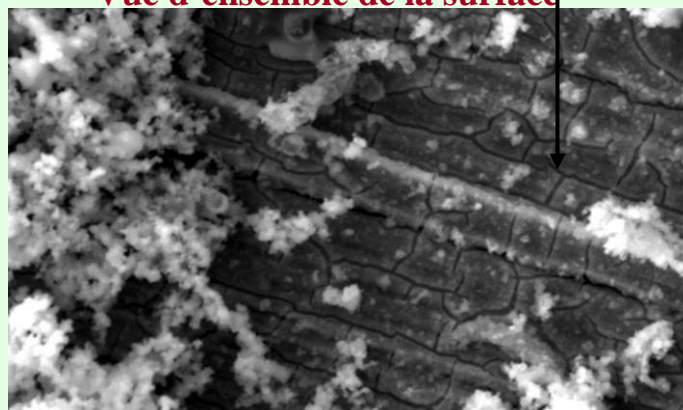
Vue d'ensemble de la surface



Acc V Spot Magn Det WD
5,0 kV 4,1 2565x SE 7,4

20 μ m

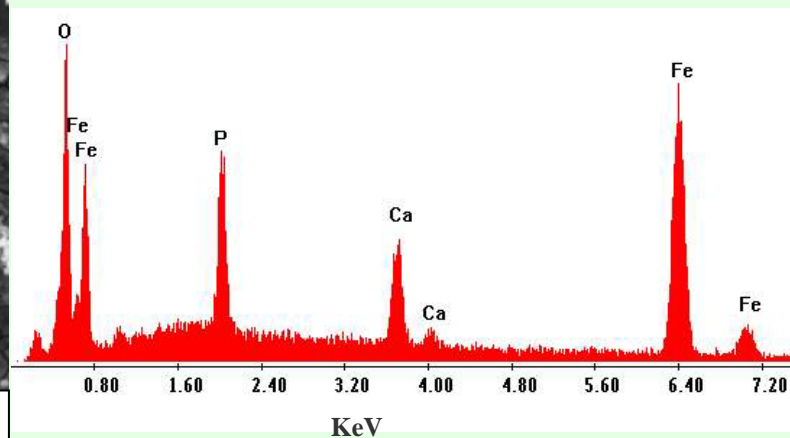
Croûte « craquelée »



Acc V Spot Magn Det WD
5,0 kV 4,1 10259x SE 6,9

5 μ m

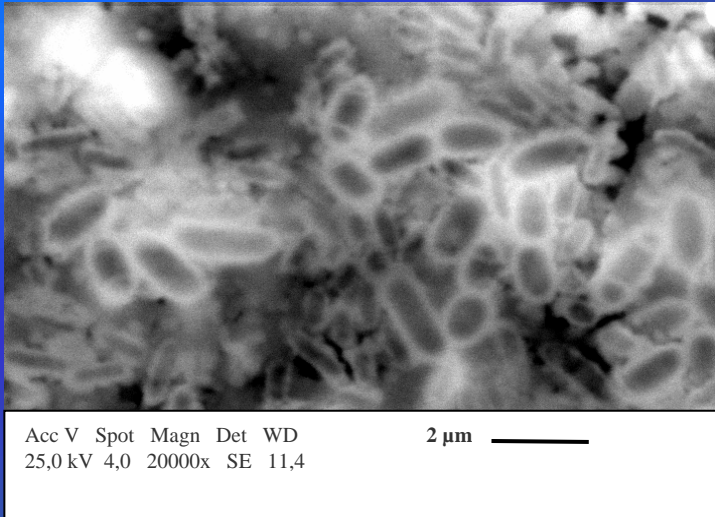
Détail de la croûte



Microanalyse de la croûte

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Analyse microbiologique après 30 jours

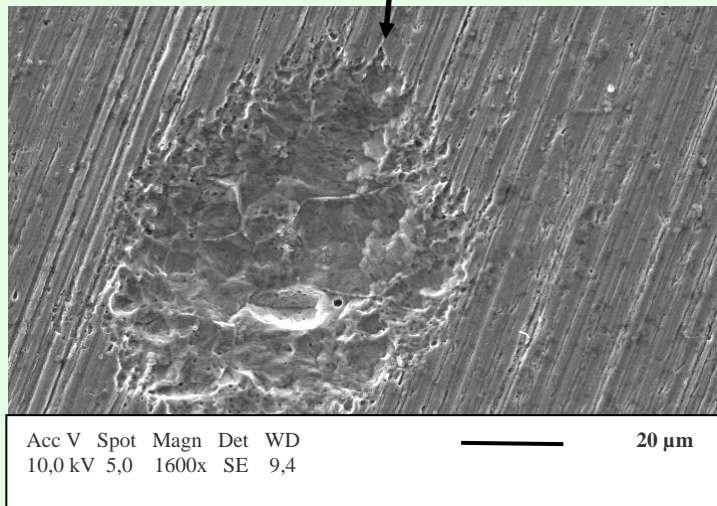
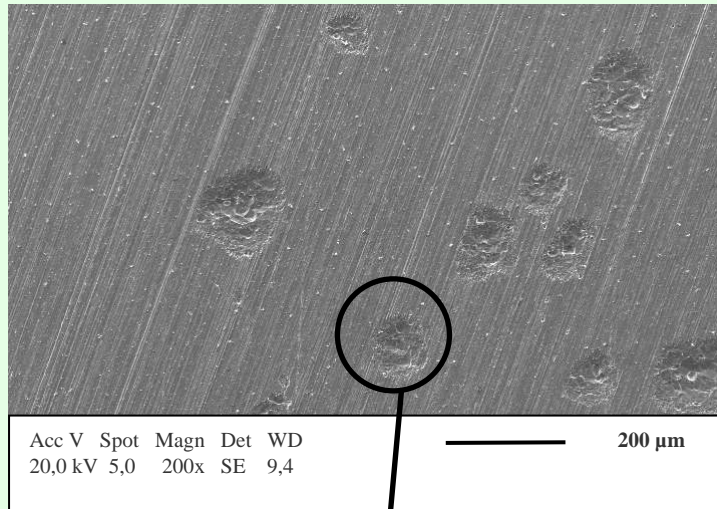


Milieus d'études	BSR.mL ⁻¹	BTR.mL ⁻¹
M1 + N₂ sans inhibiteur	*	*
M1 + P1 + N₂	*	2,0 x 10 ³
M1 + P1_h + N₂	*	2,5 x 10 ⁵
M1 + O₂ sans inhibiteur	*	*
M1 + P1 + O₂	25	6
M1 + P1_h + O₂	6	*
M2 + N₂ sans inhibiteur	*	25
M2 + P1 + N₂	*	2,5 x 10 ⁴
M2 + P1_h + N₂	*	> 2,5 x 10 ⁴
M2 + O₂ sans inhibiteur	*	25
M2 + P1 + O₂	*	> 2,5 x 10 ⁴
M2 + P1_h + O₂	*	6,0 x 10 ²

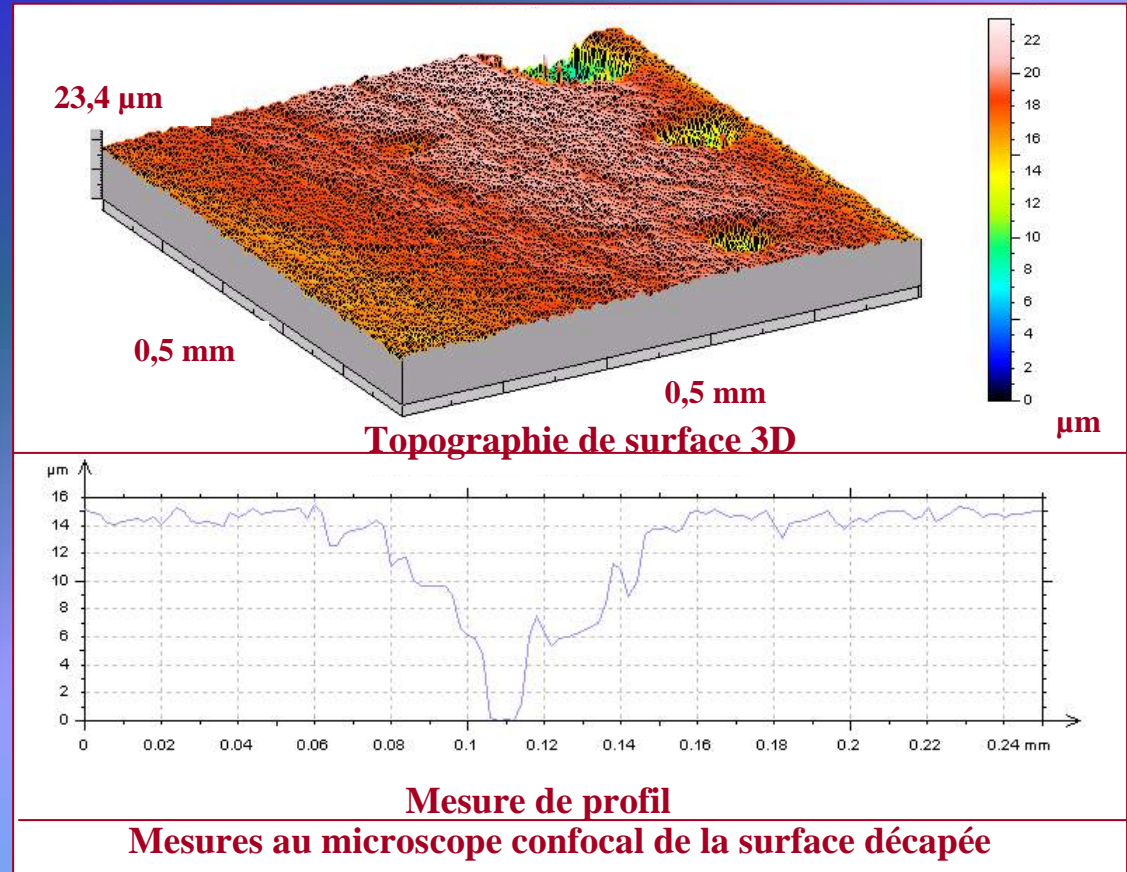
❖ La présence de P1 a permis un meilleur développement bactérien et a induit une formation de biofilm pouvant modifier le pouvoir inhibiteur de P1

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Etude de surface après 30 jours - Milieu 2 avec sulfate



Micrographies électroniques des surfaces décapées



❖ P1 agit dans le milieu 2 en formant une couche de conversion

❖ Aucune différence constatée entre P1 et P1_h

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P1

Synthèse et conclusion

- ❖ P1 est un inhibiteur de type anodique dans le milieu 1 et mixte dans le milieu 2, il réduit significativement la corrosion
- ❖ P1 agit en formant une couche de conversion par formation, d'un composé insoluble entre les oxydes de fer, les phosphates et/ou les fluorophosphates de P1
- ❖ La stabilité à long terme du produit demande à être vérifiée
- ❖ La présence de P1 permet un meilleur développement bactérien pouvant modifier son pouvoir inhibiteur. La présence de biofilm peut constituer un risque d'apparition de corrosion localisée

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P2

Caractéristiques des milieux d'études après ajout de P2

P2 : organique, liquide ambre clair (pH = 9,5), constitué de solvants organiques et de 67 % d'eau :

- 2 % de fonctions amine ;
- 33,8 ppm de phosphore, 19,8 ppm de soufre, 47 ppm de sodium ;
- une fonction acide benzoïque ;
- de l'alcool isopropylique

	M 1	M1 + P2 1,2 L/m ³	M1 + P2 2 L/m ³	M2	M2 + P2 1,2 L/m ³	M1 + P2 4 L/m ³
pH	8,6	8,9	8,9	7,9	8,3	8,7
Cl⁻ (mg/L)	3	3	3	4	4	4
Ca²⁺ (mg/L)	39	40	36	580	600	590
Mg²⁺ (mg/L)	16	16	16	72	72	72
SO₄²⁻ (mg/L)	11,7	11,7	11,7	1180	1180	1180
Conductivité (mS/cm)	0,2	0,4	0,4	2,0	2,2	2,2

- ❖ L'ajout de P2 modifie le pH des solutions initiales vers des valeurs proches de 9
- ❖ P2 ne modifie pas les concentrations des différents ions des solutions initiales
- ❖ Le milieu 1 et le milieu 2 restent proches de l'équilibre calcocarbonique

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P2

Résultats électrochimiques - Milieu 1 sans sulfate

Vitesses de corrosion après 24 heures d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (kΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Milieux aérés	/	-657	0,48	0,11	/
	1,2	-134	66	0,0008	> 99 %
	1,6	-135	75	0,0007	> 99 %
	2	-101	107	0,0004	> 99 %
Milieux désaérés	/	-735	2,2	0,023	/
	1,2	-757	2,1	0,024	Pas d'inhibition
	1,6	-758	2,0	0,031	Pas d'inhibition
	2	-762	2,1	0,027	Pas d'inhibition

En présence d'oxygène

- ❖ comportement anodique
- ❖ $V_{corr} < 0,01$ mm/an
- ❖ degré d'inhibition > 99 %

En l'absence d'oxygène

- ❖ Pas d'inhibition

Vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (KΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aérés	/	-726	0,58	0,09	/
	2	-737	0,37	0,14	Pas d'inhibition
Initialement désaérés	/	-740	0,38	0,13	/
	2	-744	0,40	0,13	Pas d'inhibition

- ❖ Pas d'inhibition après 30 jours d'immersion quelles que soient les conditions d'aérations

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P2

Résultats électrochimiques - Milieu 2 avec sulfate

Vitesses de corrosion après 24 heures d 'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (kΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Milieux aérés	/	-634	0,20	0,26	/
	1,2	-744	0,76	0,07	73 %
	2	-747	0,98	0,05	81 %
	4	-743	0,90	0,06	77 %
Milieux déaérés	/	-690	0,75	0,08	/
	1,2	-746	1,00	0,06	25 %
	2	-727	1,2	0,05	37 %
	4	-735	2,3	0,03	62 %

- ❖ Comportement mixte
- ❖ Vitesse de corrosion faible
- ❖ $V_{corr} > 0,01$ mm/an
- ❖ Risque reste important

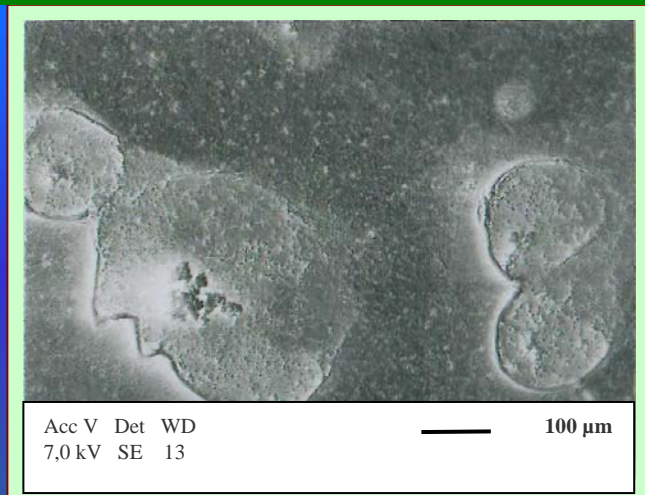
Vitesses de corrosion après 30 jours d 'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (KΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aéré	/	-743	0,20	0,25	/
	4	-732	0,33	0,15	40 %
Initialement déaéré	/	-728	0,24	0,21	/
	4	-725	0,74	0,07	33 %

- ❖ $V_{corr} > 0,01$ mm/an
- ❖ Risque reste important

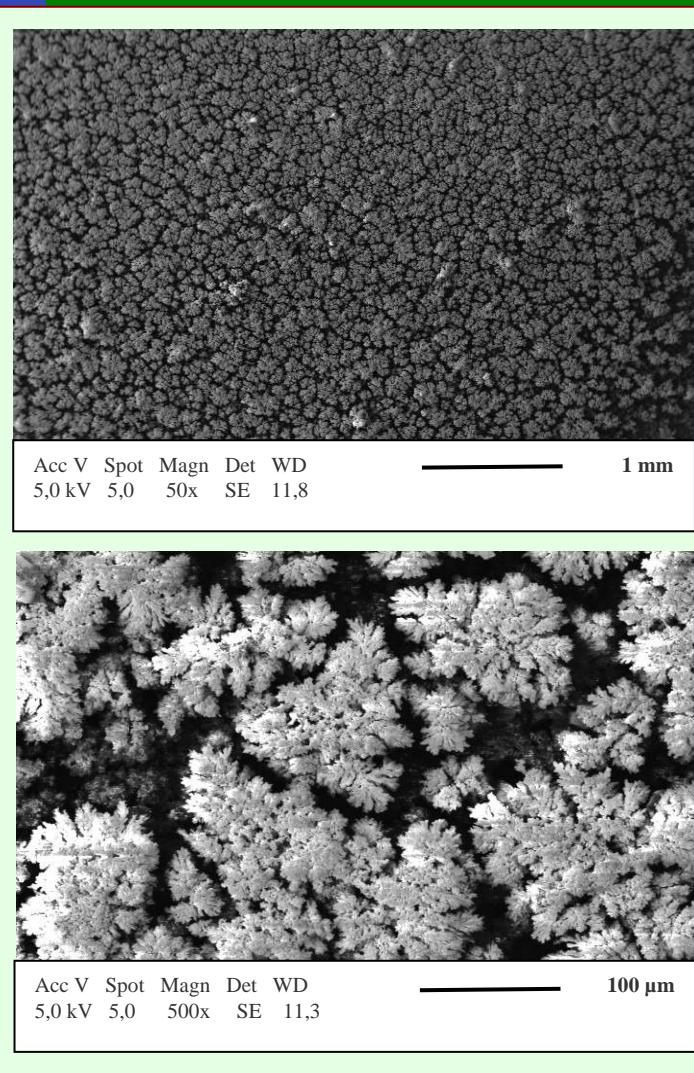
Etude de surface

Après 24 heures d'immersion



❖ Adsorption d'un film organique à la surface du métal

Après 30 jours d'immersion



❖ Surface recouverte d'oxydes

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P2

Analyse microbiologique après 30 jours

Après 30 jours d'immersion



Milieux d'études	BSR.mL ⁻¹	BTR.mL ⁻¹
M1 + N2 sans inhibiteur	*	*
M1 + P2 + N2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$
M1 + O2 sans inhibiteur	*	*
M1 + P2 + O2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$
M2 + N2 sans inhibiteur	*	25
M2 + P2 + N2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$
M2 + O2 sans inhibiteur	*	25
M2 + P2 + O2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$

-
- ❖ La présence de P2 favorise le développement bactérien.
 - ❖ Ce développement bactérien peut être à l'origine de la dégradation dans le temps de la fonction inhibitrice de P2

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P2

Synthèse et conclusion

- ❖ Dans le milieu 1 aéré et sur 24 heures P2 est un inhibiteur de type anodique, il réduit significativement la corrosion
- ❖ P2 agit par adsorption de la phase organique
- ❖ Sur 30 jours quelles que soient les conditions l'inhibition n'est pas suffisante
- ❖ P2 favorise le développement bactérien. Ce développement bactérien peut être à l'origine de la dégradation dans le temps de la fonction inhibitrice de P2

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Caractéristiques des milieux d'études après ajout de P3

P3 : organo-minéral, liquide incolore (pH = 11), constitué de solvants (78 %), de matières organiques (20 %) et d'une phase minérale (2%) :

- 3,1 meq/g de fonctions amine
- 3,8 % de phosphore, 4,5 % de potassium, 384 ppm de sodium

	M 1	M1 + P3 1,2 L/m ³	M1 + P3 2 L/m ³	M2	M2 + P3 1,2 L/m ³	M1 + P3 4 L/m ³
pH	8,6	9,4	9,5	7,9	8,1	8,9
Cl⁻ (mg/L)	3	3	3	4	4	4
Ca²⁺ (mg/L)	39	≤ 5	≤ 5	580	510	470
Mg²⁺ (mg/L)	16	16	16	72	72	72
SO₄²⁻ (mg/L)	11,7	11,7	11,7	1180	1180	1180
HPO₄²⁻ (mg/L)	0	144	259	0	0	0
Conductivité (mS/cm)	0,2	0,4	0,6	2,0	2,2	2,4

- ❖ L'ajout de P3 augmente le pH des solutions initiales vers des valeurs proches de 9
- ❖ Les phosphates réagissent avec le calcium pour former des phosphates de calcium
- ❖ Le milieu 1 est devenu agressif et ne contient plus de calcium
- ❖ Dans le milieu 2 les phosphates ne participent plus à l'inhibition
- ❖ Le milieu 2 est devenu calcifiant

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Résultats électrochimiques - Milieu 1 sans sulfate

Vitesses de corrosion après 24 heures d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (kΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Milieux aérés	/	-657	0,48	0,11	/
	1,2	-188	44	0,001	> 99 %
	1,6	-224	34	0,001	> 99 %
	2	-221	42	0,001	> 99 %
Milieux désaérés	/	-735	2,2	0,023	/
	1,2	-230	70	0,001	96 %
	1,6	-210	68	0,001	96 %
	2	-270	55	0,001	96 %

- ❖ Comportement anodique
- ❖ Vcorr < 0,01 mm/an
- ❖ Degré d'inhibition > 95 %

Vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

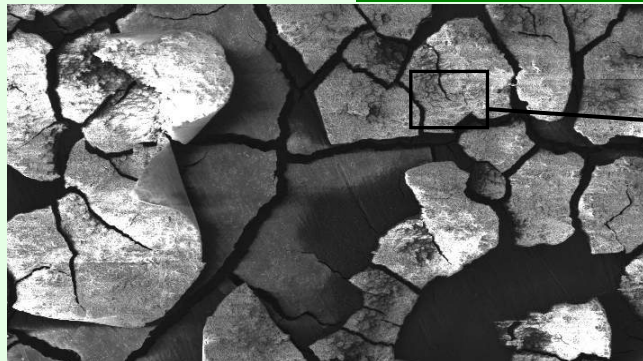
	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (KΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aéré	/	-726	0,58	0,09	/
	2	-549	0,72	0,07	22 %
Initialement désaéré	/	-740	0,38	0,13	/
	2	-674	0,93	0,05	62 %

- ❖ Vcorr > 0,01 mm/an
- ❖ Risque reste important

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Etude de surface après 30 jours - Milieu 1 sans sulfate

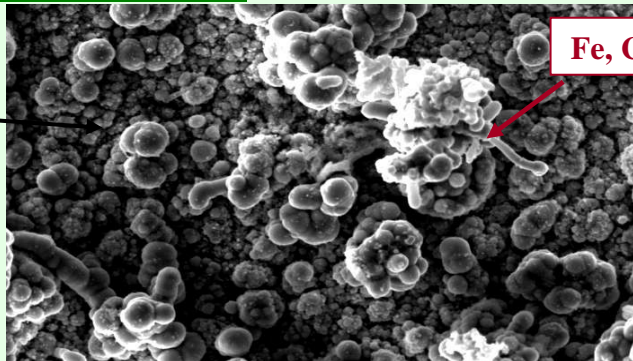
Milieu initialement aéré



Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 4,5 313x SE 9,7

200 µm

Vue d'ensemble de la croûte

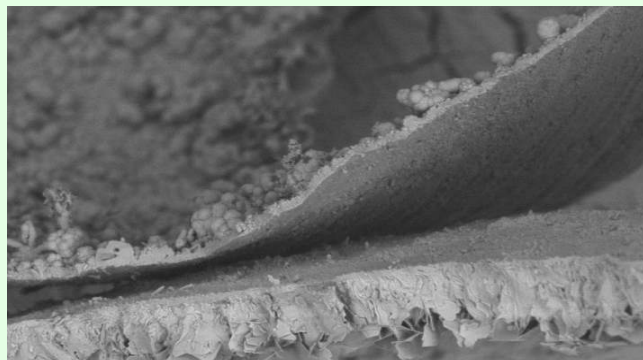


Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 4,4 5000x SE 9,8

Fe, Ca, P, O

10 µm

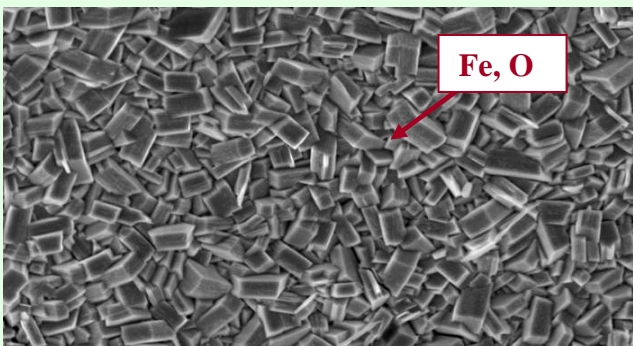
Détail de la croûte



Acc V Spot Magn Det WD
5,0 kV 4,5 2630x BSE 9,4

20 µm

Vue de la croûte sur la tranche



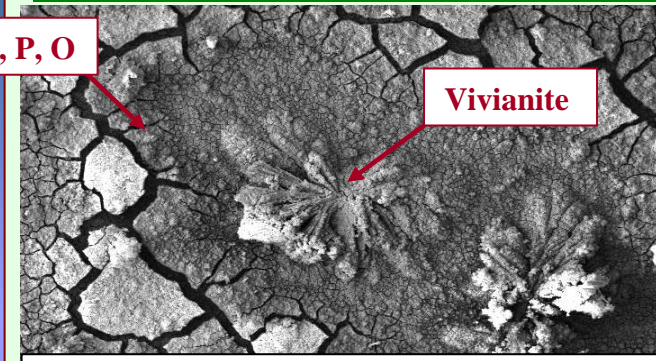
Fe, O

Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 4,4 5093x SE 9,7

10 µm

Vue de la croûte côté métal

Milieu initialement désaéré

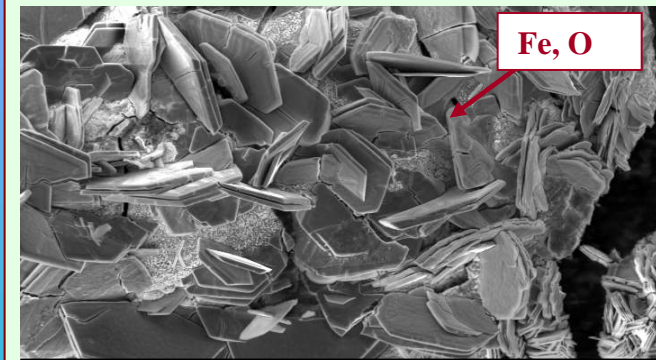


Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 4,6 250x SE 10,3

200 µm

Vivianite

vue d'ensemble de la croûte et des cristaux de vivianite



Fe, O

Acc V Spot Magn Det WD
10,0 kV 5,0 1429x SE 10,0

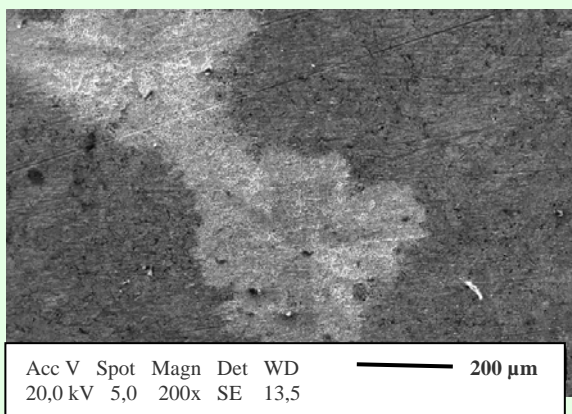
50 µm

vue d'ensemble de la croûte coté métal

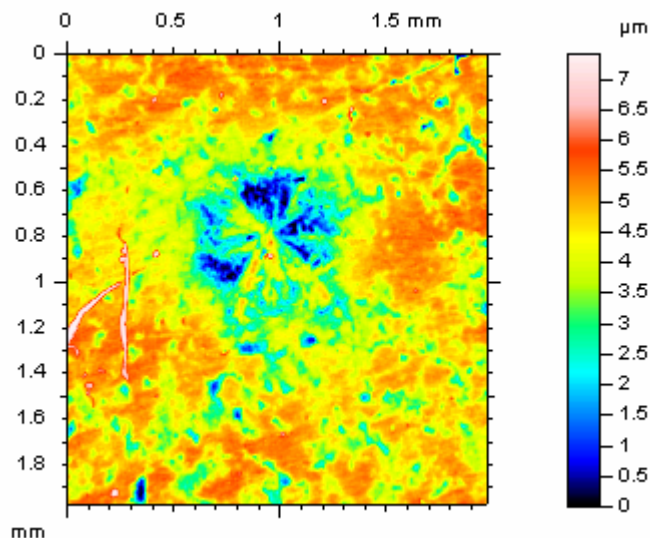
❖ Formation d'une couche de conversion

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Etude de surface après 30 jours - Milieu 1 sans sulfate



Micrographie électronique de la surface décapée au niveau d'un cristal de vivianite



Topographie de surface obtenue au microscope confocal au niveau d'un cristal de vivianite



Mesure de profil réalisée sous un cristal de vivianite au microscope confocal

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Résultats électrochimiques - Milieu 2 avec sulfate

Vitesses de corrosion après 24 heures d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (kΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Milieux aérés	/	-634	0.20	0.26	/
	1,2	-730	0.37	0.13	50 %
	2	-753	0.33	0.15	42 %
	4	-740	0.71	0.09	65 %
Milieux déaérés	/	-690	0,75	0,08	/
	1,2	-710	0,55	0,11	Pas d'inhibition
	2	-724	0,65	0,10	Pas d'inhibition
	4	-741	1,2	0,05	37 %

- ❖ Comportement mixte
- ❖ $V_{corr} > 0,01$ mm/an
- ❖ Risque reste important

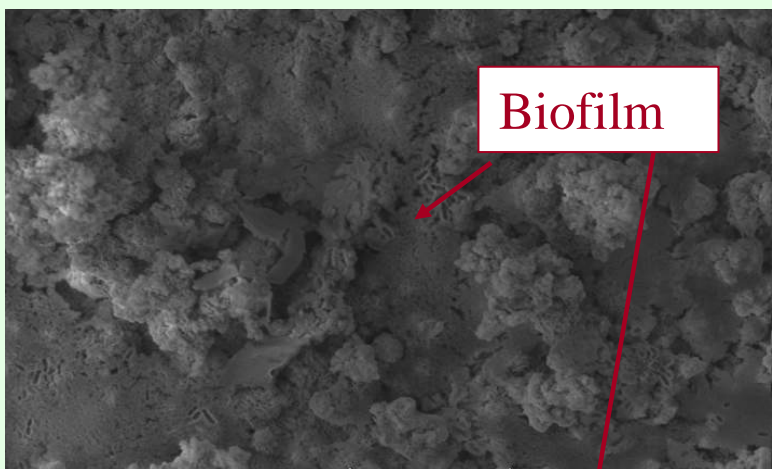
Vitesses de corrosion après 30 jours d'immersion

	Dosage (L/m ³)	Ecorr/ECS (mV)	Rp (KΩ)	Vcorr (mm/an)	Taux d'inhibition
Initialement aéré	/	-743	0.20	0,25	/
	4	-738	0,37	0,14	44 %
Initialement déaéré	/	-728	0,24	0,21	/
	4	-727	0,47	0,11	48 %

- ❖ $V_{corr} > 0,01$ mm/an
- ❖ Risque reste important

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Étude de surface après 30 jours - Milieu 2 avec sulfate



Biofilm

Acc V Spot Magn Det WD
5,0 kV 4,1 2546x SE 10,2

20 μm

Vue d'ensemble de la surface



Acc V Spot Magn Det WD
5,0 kV 4,1 10185x SE 10,2

5 μm

Détail de la surface, biofilm

Analyse microbiologique

Milieus d'études	BSR.mL ⁻¹	BTR.mL ⁻¹
M1 + N2 sans inhibiteur	*	*
M1 + P3 + N2	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$
M1 + O2 sans inhibiteur	*	*
M1 + P3 + O2	$6,0 \times 10^2$	25
M2 + N2 sans inhibiteur	*	25
M2 + P3 + N2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$
M2 + O2 sans inhibiteur	*	25
M2 + P3 + O2	$> 2,5 \times 10^4$	$> 2,5 \times 10^4$

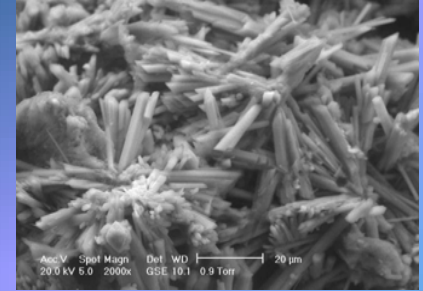
- ❖ P3 favorise le développement bactérien et la formation de biofilm
- ❖ Ce développement bactérien peut être à l'origine de la dégradation des fonctions inhibitrices de P3

Etude et caractérisation du pouvoir inhibiteur de P3

Synthèse et conclusion

- ❖ Après 24 heures, P3 est un inhibiteur de type anodique dans le milieu 1 et mixte dans le milieu 2, il réduit significativement la corrosion dans le milieu 1
- ❖ P3 agit dans le milieu 1 en formant une couche de conversion entre les phosphates et les oxydes de fer
- ❖ La phase minérale de P3 ne participe plus à l'inhibition dans le milieu 2
- ❖ Sur 30 jours, quelles que soient les conditions, l'inhibition n'est pas suffisante
- ❖ P3 favorise le développement bactérien et la formation de biofilm

Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes - Synthèse générale



Recristallisations importantes dans le plâtre et la chaux, microporosité

300 g/m² d'inhibiteur appliqué au rouleau perpendiculairement à la stratification

Pénétration des produits après 5 mois :
Jaumont : 2 cm
Courville : 1 cm

En surface : diminution de la porosité
Modification des propriétés de transferts

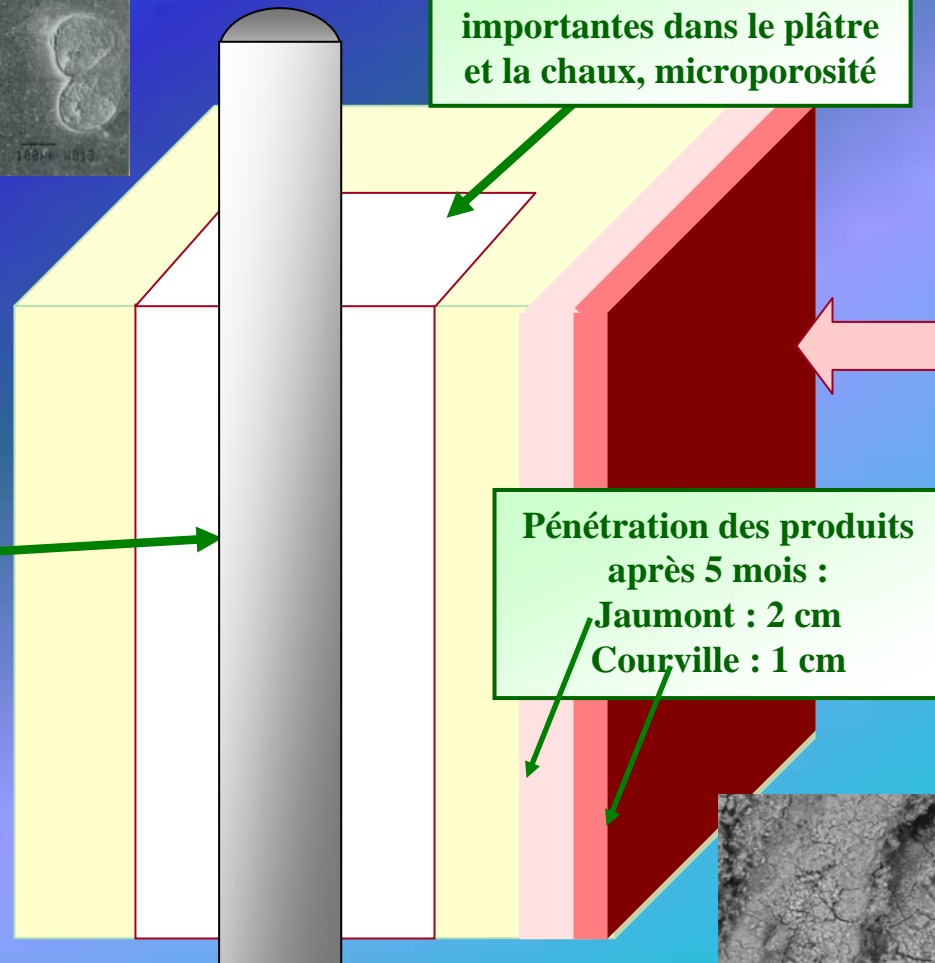
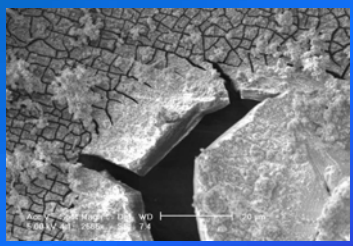
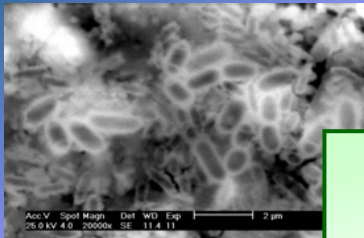
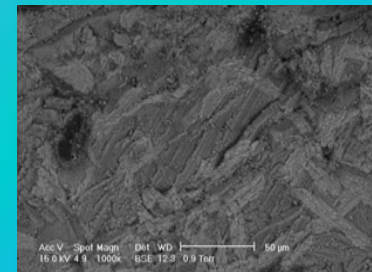
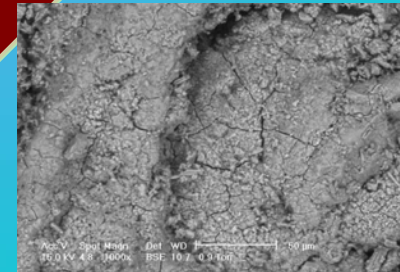
Mécanisme d'action sur le fer

P1 : couche de conversion

P2 : M1 aéré 24h adsorption de la phase organique. Pas d'efficacité sur 30j

P3 : couche de conversion, Pas d'efficacité sur 30j

Les 3 inhibiteurs favorisent le développement bactérien



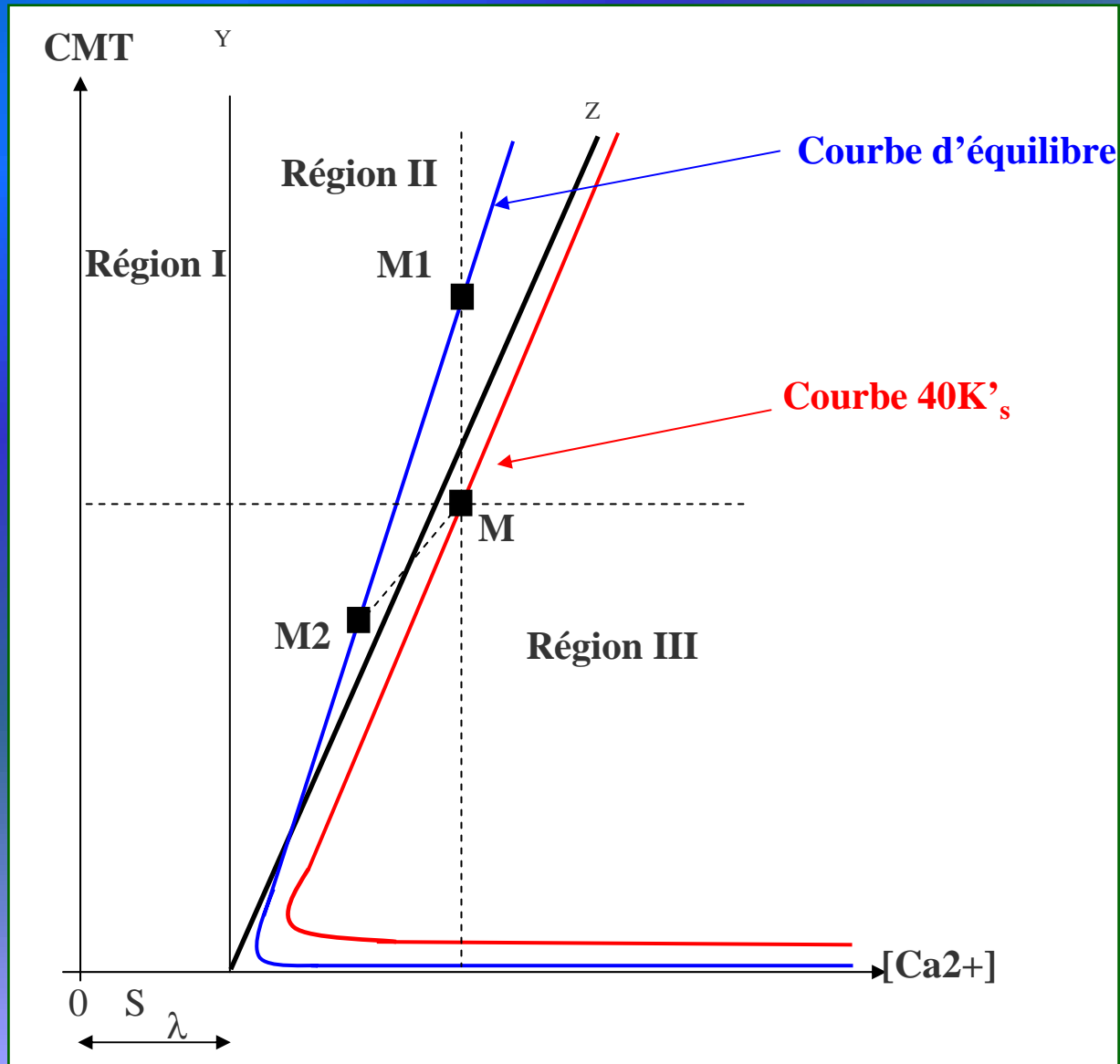
Conclusions générales

- ❖ Dans les milieux d'études mis au point, après 30 jours d'immersion :
Les inhibiteurs P2 et P3 sont inefficaces
P1 réduit significativement la corrosion en formant une couche de conversion
- ❖ Les trois inhibiteurs favorisent le développement bactérien, ce qui peut modifier les fonctions inhibitrices des produits
- ❖ Des composés formés entre les matériaux poreux testés et les inhibiteurs ont été identifiés, des recristallisations ont été observées dans les mortiers
- ❖ En application sur les pierres, les inhibiteurs modifient les propriétés de transfert : Ils peuvent limiter la pénétration des agents agressifs extérieurs

MERCI

Elaboration des différents milieux d'études

Caractérisations suivant la méthode de Legrand-Poirier - Principe

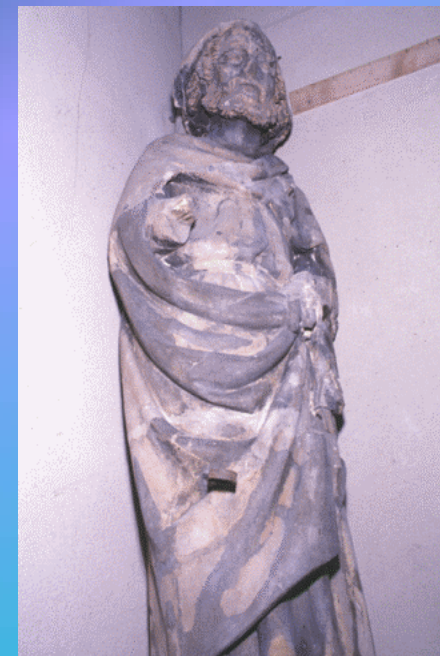


Méthode permettant de positionner le point représentatif **M** de chacun des milieux par rapport à sa courbe d'équilibre et à sa courbe correspondant à $40K'_s$


Exemple d'une calcifiante

CMT : carbone minéral total
somme des concentrations
 $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers



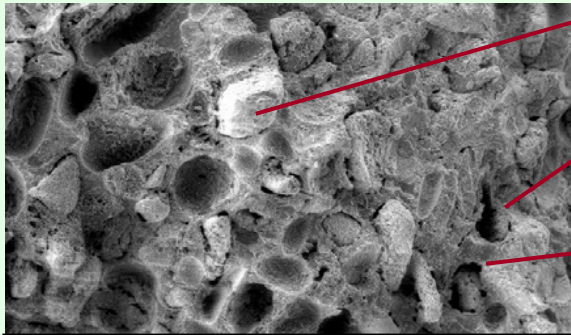
Les inhibiteurs doivent être appliqués à la surface des pierres

- 
- ❖ Les produits ne doivent pas dégrader la pierre et les mortiers aussi bien esthétiquement que fonctionnellement
 - ❖ Les produits doivent atteindre l'armature en quantité suffisante

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers

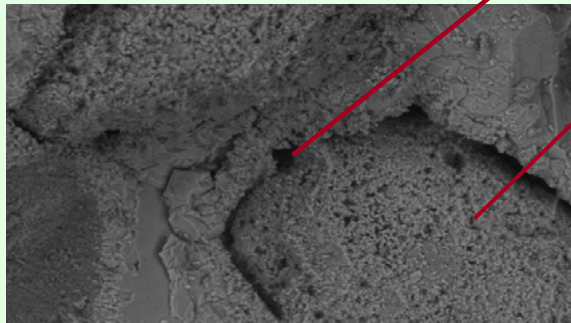


Pierre de Jaumont



Acc V Spot Magn Det WD
15,0 kV 5,0 105x GSE 10,1 0,9 Torr

500 µm



Acc V Spot Magn Det WD
15,0 kV 5,0 1000x GSE 10,0 0,9 Torr

50 µm

Micrographies électroniques de la pierre de Jaumont

Grains calcaires

Macropores isolés

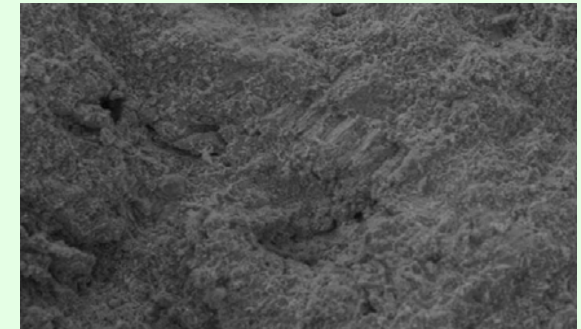
Macropores autour des grains

Micropores

Micropores

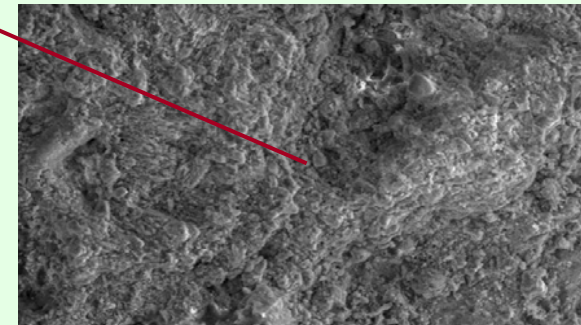
	Pierre de Jaumont	Calcaire de Courville
Porosité à l'eau	24,2 % ± 1,5	22,7 % ± 2,4
Porosité au mercure	20,9 %	25,3 %
Principales familles de pores	0,2 µm, 0,4 µm, 1 µm et 3 µm.	0,1µm et 0,2 µm

Calcaire de Courville



Acc V Spot Magn Det WD
15,0 kV 4,6 500x GSE 12,7 0,9 Torr

100 µm



Acc V Spot Magn Det WD
15,0 kV 4,6 1000x GSE 12,1 0,9 Torr

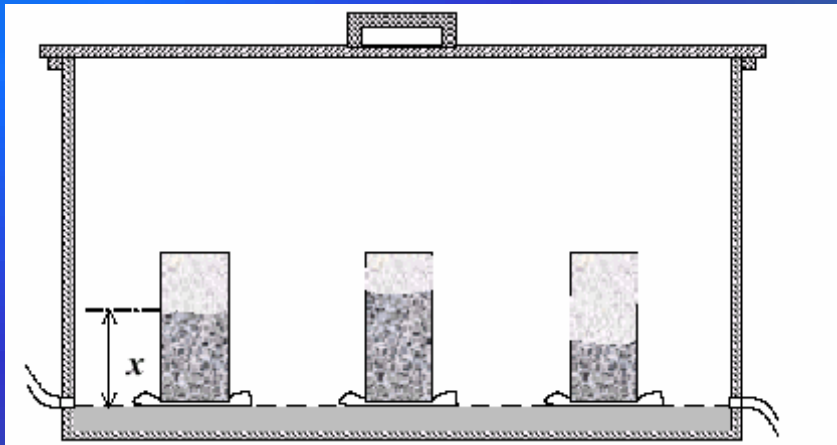
50 µm

Micrographies électroniques de la pierre de Courville

❖ **Macroporosité intergranulaire**

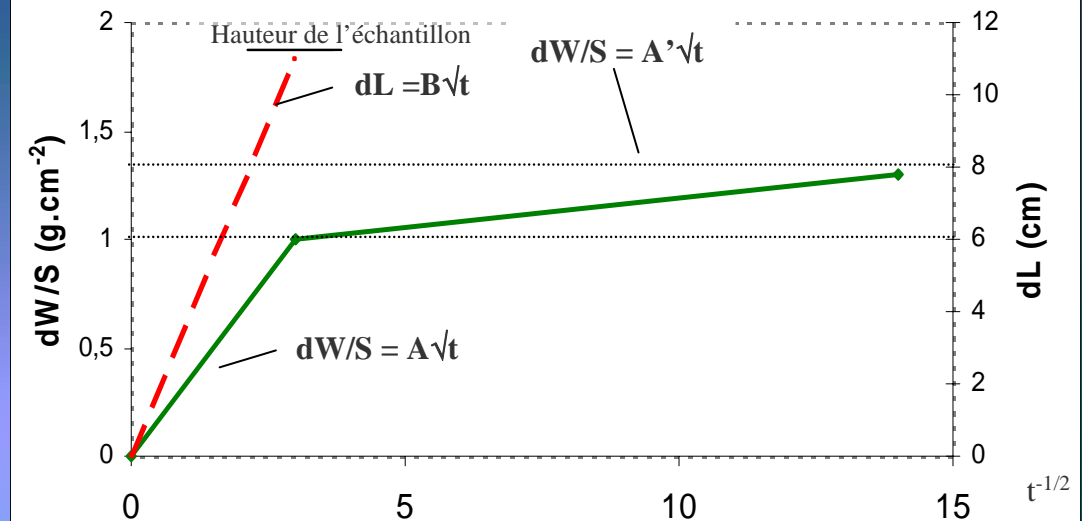
❖ **Microporeux**

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers - Cinétiques d'imbibitions capillaires



Dispositif expérimental de l'imbibition capillaire

Exemple de courbe de cinétique d'imbibition capillaire



B : coefficient représentatif de la migration de la frange (cm.h^{-1/2})

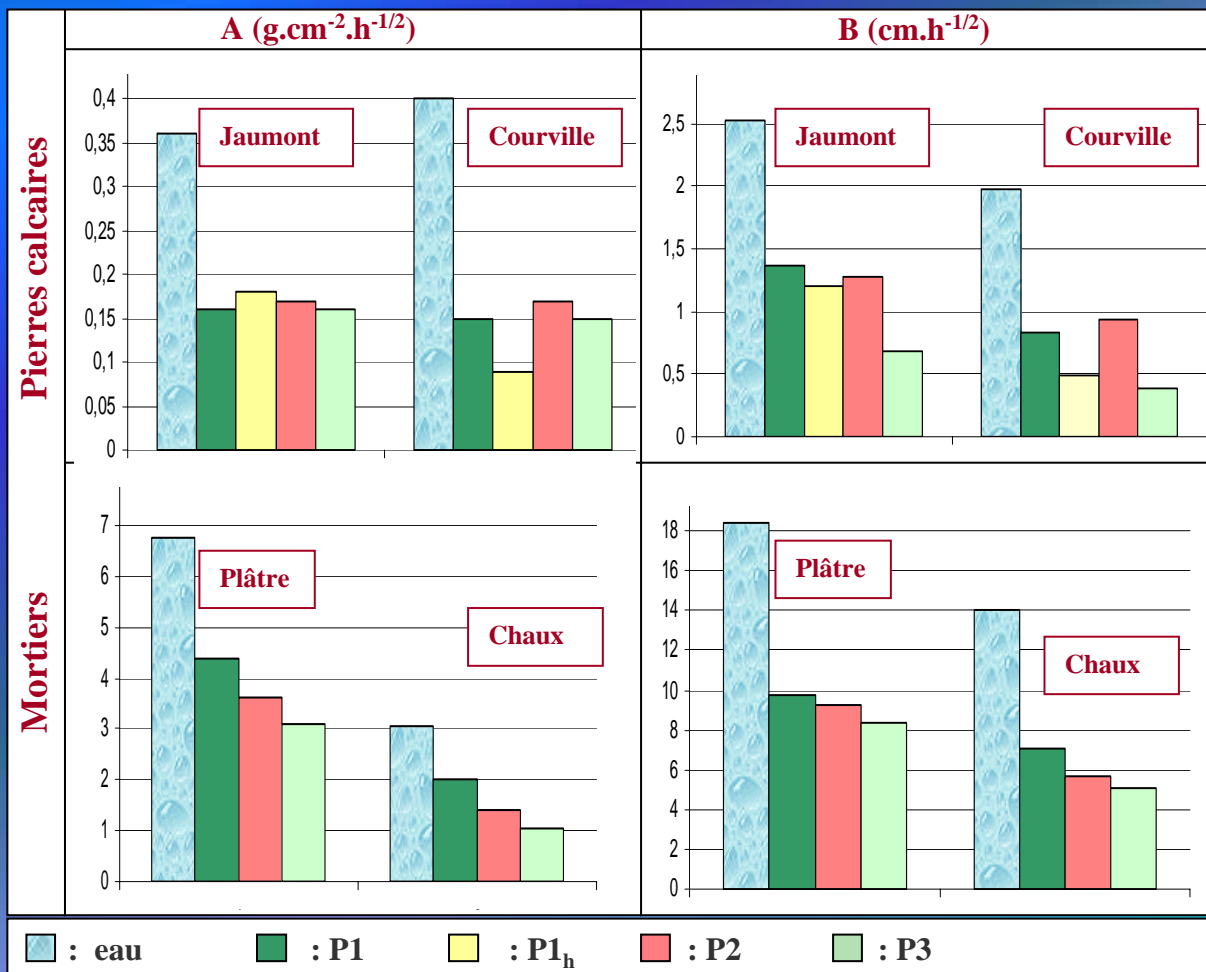
A et A' : coefficient représentatif de la prise de poids en eau (g.cm⁻².h^{-1/2})

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers - Cinétiques d'imbibitions capillaires

Porosité à l'eau

Mesure de capillarité dans l'eau et les inhibiteurs

Cinétique d'absorption capillaire des inhibiteurs comparée à l'eau



❖ Les cinétiques d'absorption capillaires des inhibiteurs sont plus faibles que celles de l'eau :

- Caractéristiques physiques des inhibiteurs différentes de l'eau
- Modifications des propriétés de transfert par réactions chimiques entre les matériaux et les inhibiteurs

Cinétiques d'imbibitions capillaires à l'eau après imbibition des inhibiteurs

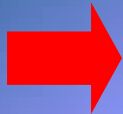
Mesure de capillarité dans l'eau et les inhibiteurs

Mesures de capillarité dans l'eau

Modifications éventuelles des propriétés de transfert par la présence des inhibiteurs dans le réseau poreux

Milieux poreux	Porosité totale (%)	Liquide d'imbibition	A_1 (g.cm ⁻² t ^{-1/2})	B_1 (cm.t ^{-1/2})
Jaumont	24,8 ± 0,9	Eau	0,37 (0,36)*	2,25 (2,52)*
	24,6 ± 2,3	P1 imbibé	0,13	1,21
	25,4 ± 1,3	P2 imbibé	0,13	1,34
	22,9 ± 2,8	P3 imbibé	0,12	1,37
Courville	24,7 ± 1,7	Eau	0,38 (0,40)*	1,94 (1,98)*
	22,5 ± 1,6	P1 imbibé	0,11	0,82
	24,5 ± 0,4	P2 imbibé	0,15	1,00
	23,9 ± 2,4	P3 imbibé	0,17	1,30

*: valeurs obtenues lors de la première imbibition capillaire



- ❖ Modification importante des propriétés de transfert de l'eau
- ❖ Cette modification est définitive

Etudes de surface

Mesure de capillarité dans l'eau et les inhibiteurs

Etudes de surface ESEM/EDX, DRX

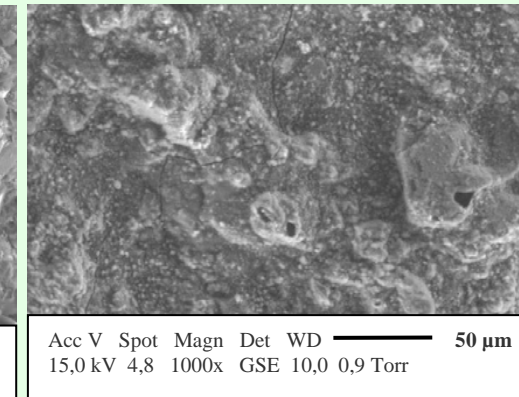
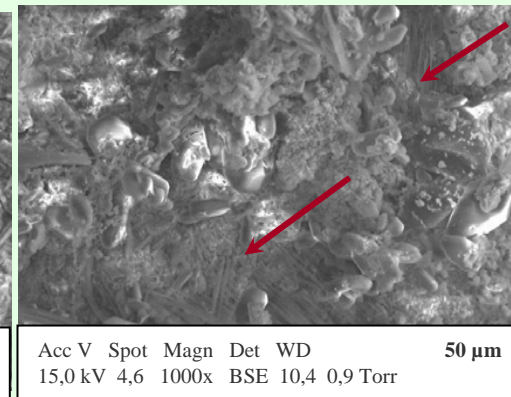
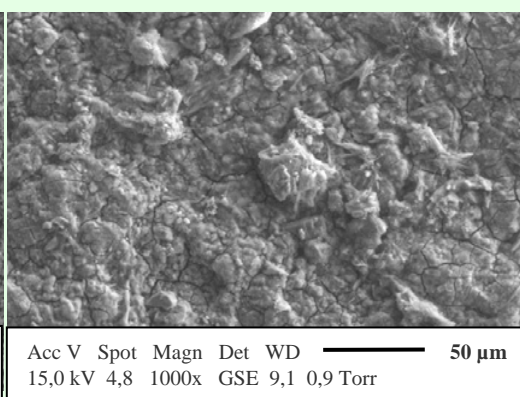
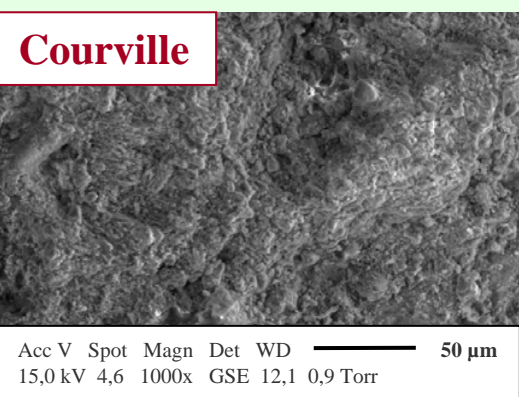
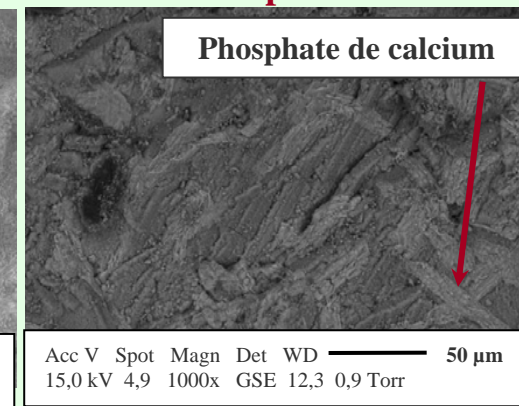
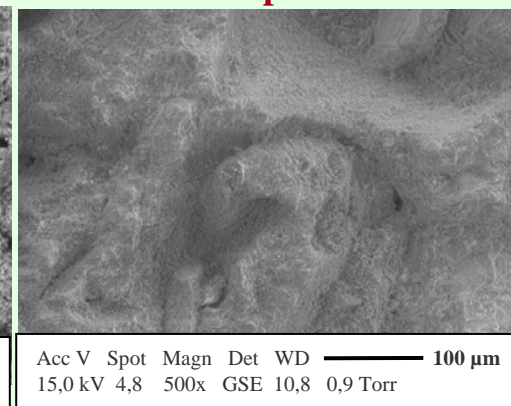
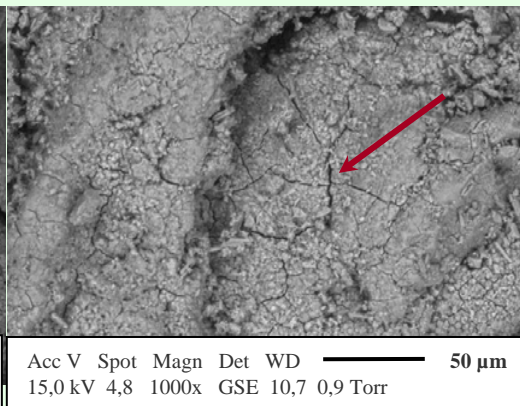
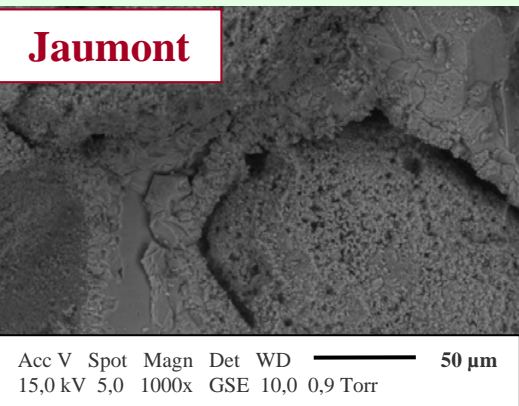
Réactions chimiques éventuelle entre les inhibiteurs et les pierres

Imbibition capillaire dans l'eau

Imbibition capillaire dans P1

Imbibition capillaire dans P2

Imbibition capillaire dans P3



❖ Modification du réseau poreux des pierres sur la surface en contact avec les produits :

- Pierre de Jaumont : les macropores sont partiellement colmatés, les micropores ne sont plus visibles
- Pierre de Courville : les micropores ne sont plus visibles

Etudes de surface

Mesure de capillarité dans l'eau et les inhibiteurs

Etudes de surface ESEM/EDX, DRX

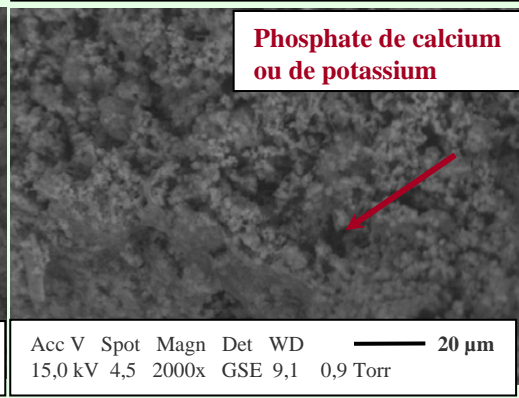
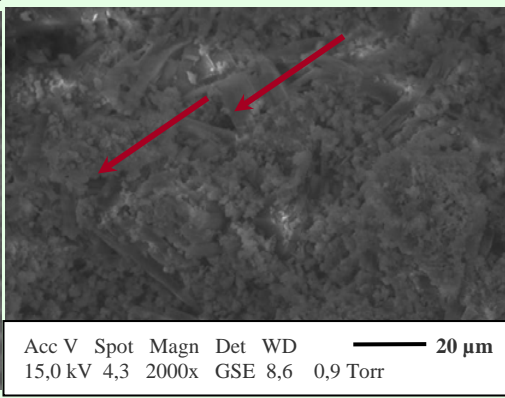
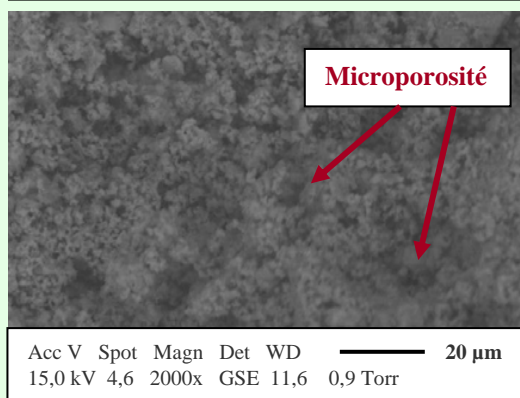
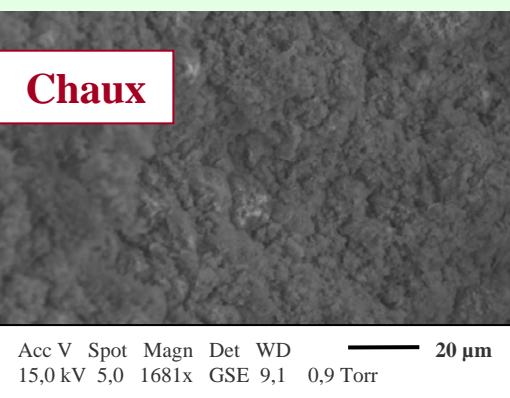
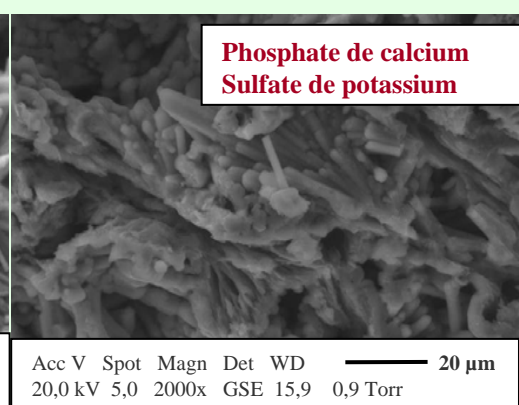
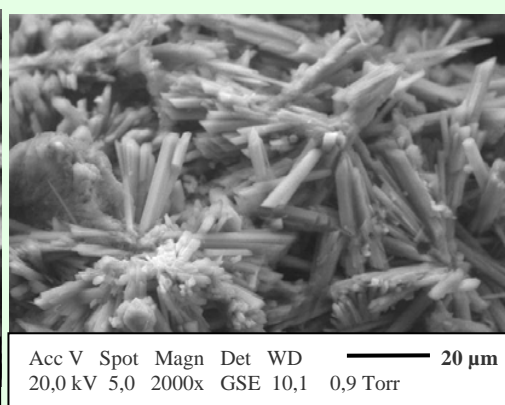
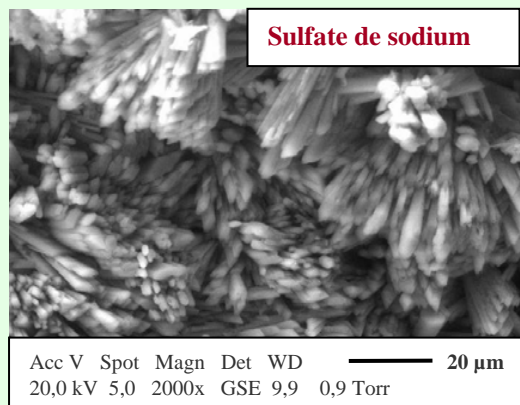
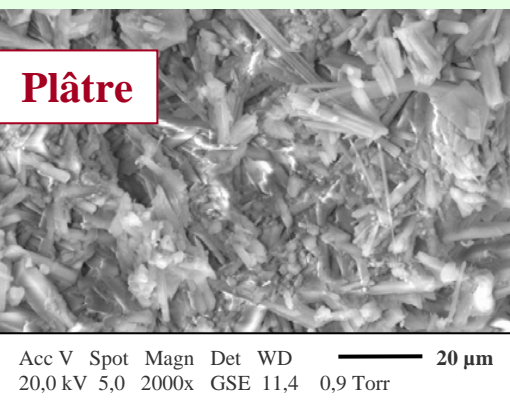
Réactions chimiques éventuelle entre les inhibiteurs et les mortiers

Imbibition capillaire dans l'eau

Imbibition capillaire dans P1

Imbibition capillaire dans P2

Imbibition capillaire dans P3



- ❖ Recristallisation du plâtre et de la chaux sur la surface en contact avec les produits
- ❖ Formation d'une microporosité

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers

Mesure de capillarité dans l'eau et les inhibiteurs

ESEM/EDX, DRX

Réactions chimiques éventuelles entre les inhibiteurs et les pierres ou les mortiers

- ❖ L'observation au MEB suggère une diminution des rayons d'accès des pores
- ❖ Des dépôts se sont formés à la surface des différentes pierres et mortiers
- ❖ Des recristallisations importantes ont eu lieu dans le cas du plâtre



Imbibition \neq Conditions réelles d'application

Vérifier si une simple imprégnation peut avoir les mêmes conséquences

Etudes de l'interaction roches/inhibiteurs après imprégnation des inhibiteurs

300 g/m² de produit pur appliqué au rouleau perpendiculaire à la stratification

Dosage des ions caractéristiques de chaque inhibiteur

Profondeur de pénétration de chaque inhibiteur

Profondeur de pénétration de P1

Distance par rapport à la surface imprégnée (mm)	Jaumont	Courville
	MFP _{total}	MFP _{total}
5	0.100	0,010
10	0.013	0,003
15	0.009	0,000
20	0.010	0,000

Résultats en % par rapport au poids de pierre

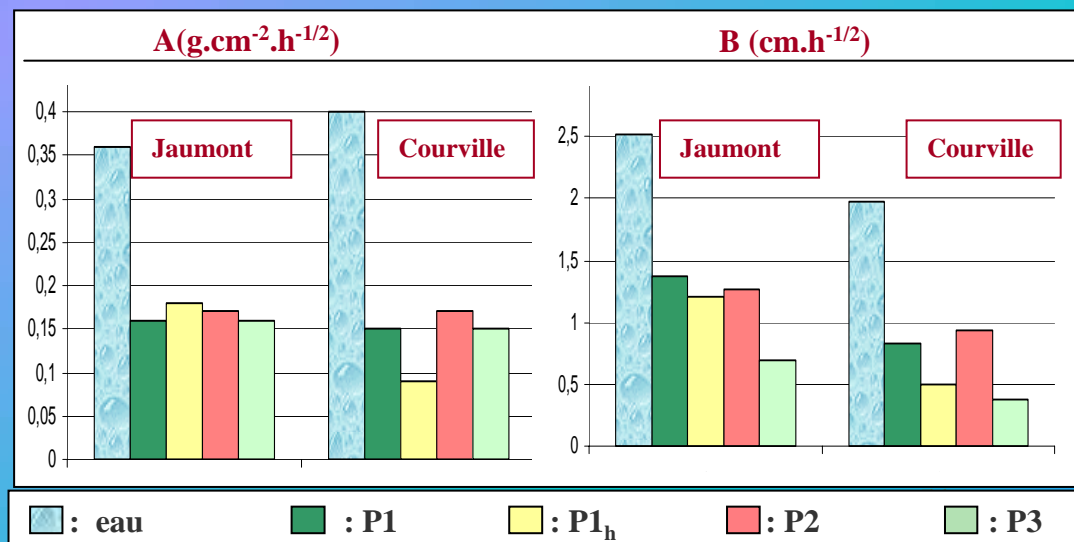
Profondeur de pénétration de P2 et P3

Distance par rapport à la face imprégnée	Jaumont		Courville	
	P2	P3	P2	P3
0 à 1cm	+	+	+	+
1 à 2 cm	+	+	-	-
2 à 3 cm	-	-	-	-

+ : présence de la phase organique de P2 ou P3

- : absence de la phase organique de P2 ou P3

❖ Les trois inhibiteurs ont pénétré dans les pierres de la même façon : 6 mois après l'application, on les en teneur suffisante pour assurer une inhibition jusqu'à 2 cm dans la pierre de Jaumont et jusqu'à 1 cm dans la pierre de Courville



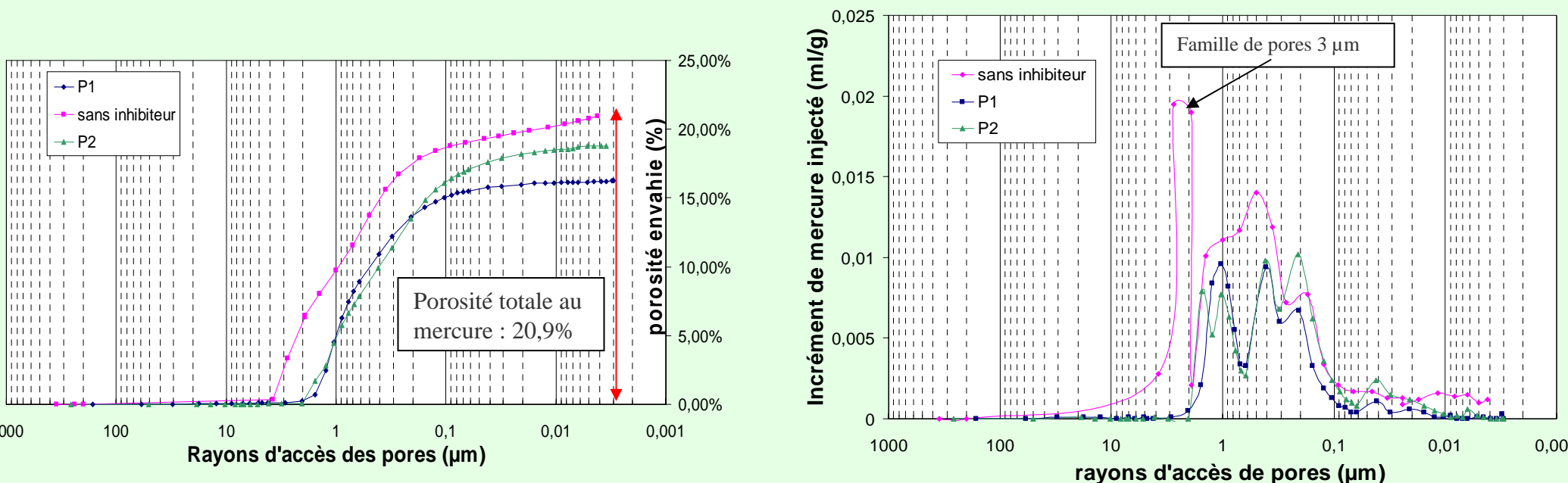
Etudes de l'interaction roches/inhibiteurs après imprégnation des inhibiteurs

300 g/m² de produit pur appliqué au rouleau perpendiculairement à la stratification

Porosité au mercure

Modifications éventuelles du réseau poreux

Courbes de porosimétrie au mercure de la pierre de Jaumont imprégnée par les inhibiteurs



- ❖ Porosité totale accessible au mercure est passée de 20,9 %, à 16 % après imprégnation de P1 et à 19 % après imprégnation de P2
- ❖ Les macropores ont été colmatés, l'ensemble du réseau poreux est modifié

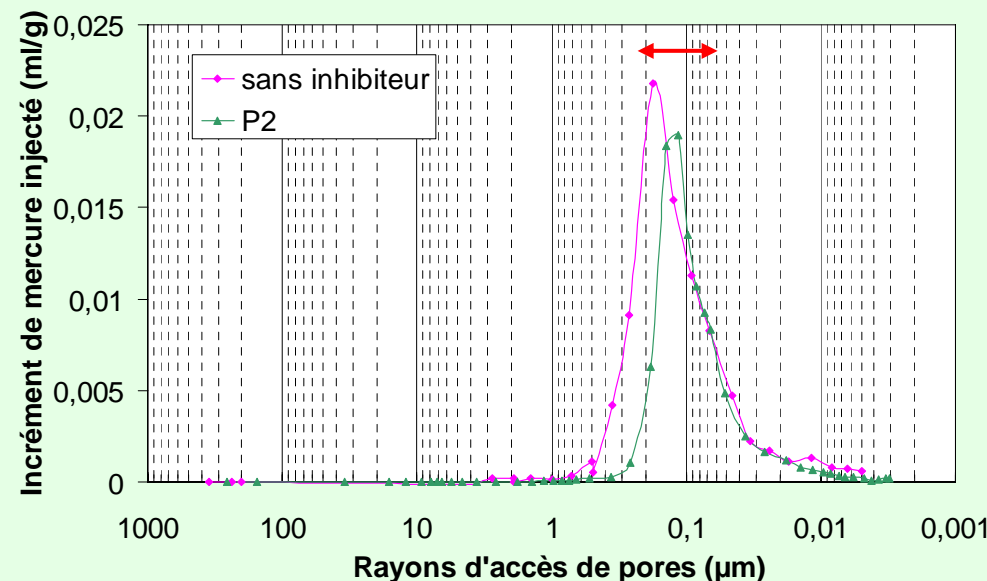
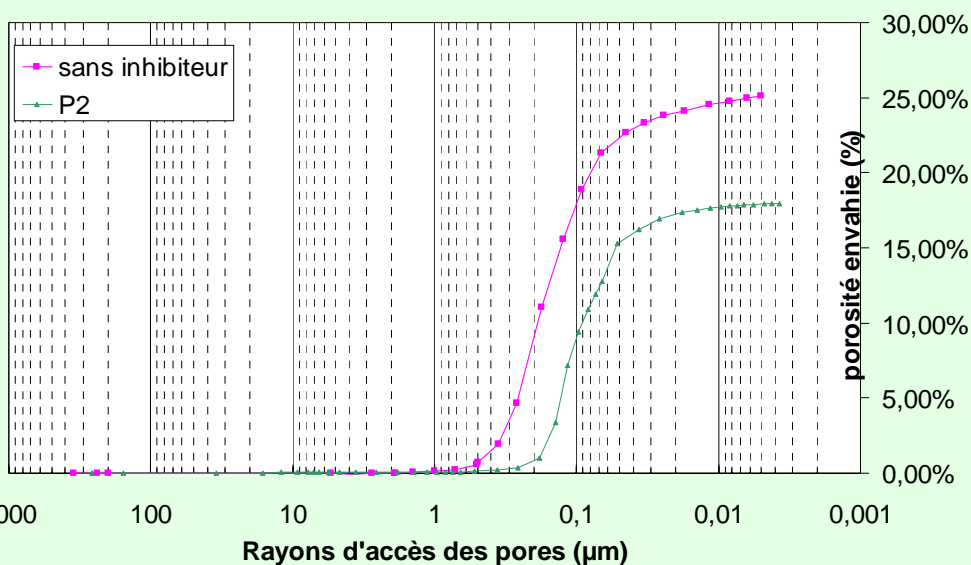
Etudes de l'interaction roches/inhibiteurs après application des inhibiteurs

300 g/m² de produit pur appliqué au rouleau perpendiculairement à la stratification

Porosité au mercure

Modifications éventuelles du réseau poreux


Courbes de porosimétrie au mercure de la pierre de Courville imprégnée par les inhibiteurs



- ❖ Porosité totale accessible au mercure est passée de 25,3 %, à 18 % après imprégnation de P2
- ❖ Les rayons d'accès aux pores ont diminué

Caractérisation de l'impact des inhibiteurs sur les pierres et les mortiers

Synthèse et conclusions

- ❖ Des composés formés entre les matériaux poreux testés et les inhibiteurs ont été identifiés
 - ❖ Les rayons d'accès aux pores ont diminué
 - ❖ Les propriétés de transfert des pierres et des mortiers ont été modifiées
-  Les inhibiteurs modifient la structure des pierres et des mortiers

Etude de l'impact des inhibiteurs sur les pierres

et les mortiers - Protocole expérimental

