RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 460 901**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) N° **80 04963**

(54) **Composition de béton inhibant la corrosion et procédé d'utilisation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 04 B 13/20.

(22) Date de dépôt..... 5 mars 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 6 mars 1979, n° 018.085.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : W. R. GRACE & CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Arnold Morry Rosenberg et James Michael Gaidis.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à certaines compositions de béton qui se sont révélées, de façon inattendue, inhiber presque totalement la corrosion des pièces en métal qui y sont contenues sur une assez longue période de temps. La présente invention est dirigée vers une composition de béton inhibant la corrosion, comprenant un béton très résistant formé d'un ciment hydraulique et qui contient au moins environ 2% de nitrite de calcium.

Les bétons formés de ciments hydrauliques, parmi lesquels le ciment portland est l'exemple le plus courant, sont utilisés comme composants de structure dans diverses applications comme pour la formation de routes, de tabliers de ponts, de structures de construction, de structures de garages automobiles à plusieurs étages et analogues.

Afin d'améliorer les propriétés du béton pour permettre son utilisation de ces façons, le matériau est normalement utilisé avec des structures de renforcement en fer ou en acier. Ces structures de renforcement en métal, habituellement sous forme de tiges ou barres en métal, sont soumises à une attaque par les divers éléments corrosifs contenus dans le béton, ainsi que par l'application d'éléments corrosifs extérieurs à la structure, comme des sels de chlorure et analogue, couramment utilisés pour l'enlèvement de la glace et de la neige des routes, ponts, trottoirs et analogues. Par ailleurs, diverses structures placées sur des installations côtières et analogues sont soumises à une attaque corrosive du sel de l'environnement. La réparation et le remplacement de telles structures détériorées par les effets de ces forces corrosives sont extensifs et dans certains cas, nécessitent un remplacement complet de la structure, et sont peu adaptés à l'usage voulu.

Dans des tentatives pour lutter contre les effets corrosifs normalement rencontrés par les structures en béton, comme on l'a décrit ci-dessus, divers agents inhibant la corrosion ont été proposés pour une utilisation

en mélange avec le béton. Par exemple, l'utilisation de nitrite de sodium est révélée dans la publication du brevet Japonais n° 33-940, publiée le 15 Février 1958, demande n° 30-33777 déposée le 27 Décembre 1955, au nom de Kano et autres. Ce brevet enseigne que le nitrite de sodium peut être ajouté au ciment et au béton pendant le mélange pour empêcher la corrosion des barres et armatures de renforcement en fer et en acier. L'agrégat utilisé était du sable de mer.

Le brevet US n° 3 210 207 au nom de Dodson et autres enseigne l'utilisation de mélanges de formiate de calcium avec des quantités mineures de certains sels de nitrite ou chromate comme inhibiteurs de la corrosion, à utiliser comme accélérateurs dans des ciments.

Le brevet US n° 3 427 175 au nom de Angstadt et autres, révèle généralement l'utilisation de nitrite de calcium comme accélérateur , qui inhibe partiellement la corrosion dans des ciments alunés. Le nitrite de calcium peut contenir des quantités mineures de nitrite de sodium et peut être utilisé avec du chlorure de calcium et autres accélérateurs.

Le brevet US n° 3 801 338 au nom de Whitaker, enseigne l'utilisation d'un mélange de formiate de calcium et de nitrite de sodium à ajouter à du ciment devant contenir un renforcement en métal. Cependant, une résistance améliorée à la compression est enseignée, en même temps qu'une résistance aux sulfates, avec un "effet positif d'inhibition contre la corrosion".

L'utilisation de nitrite de sodium, comme cela est enseigné par certaines de références ci-dessus mentionnées, s'est révélée avoir des effets néfastes d'efflorescence et favoriser la réaction alcali-agrégat dans la composition de béton et par conséquent, être un mauvais agent d'inhibition contre la corrosion. L'utilisation de nitrite de calcium est enseignée par certaines références comme étant un agent inhibant lorsqu'on l'utilise avec tout type de composition de ciment. On a trouvé que le nitrite de calcium ne donnait

qu'une résistance minimum à la corrosion en l'utilisant aux façons décrites et connues dans l'art antérieur.

La nécessité d'une inhibition très efficace contre la corrosion ou d'une composition de ciment pouvant inhiber presque totalement la corrosion des pièces en métal qui y sont contenues sur une longue période de temps est tout à fait souhaitée dans la construction et diverses autres industries utilisant ce type de matériau.

La présente invention concerne une composition de béton présentant une inhibition sensiblement complète contre la corrosion, par rapport aux pièces métalliques qui y sont contenues, sur une longue période de temps et elle se rapporte à un procédé pour inhiber la corrosion de ces pièces en métal. La composition comprend un béton de forte résistance formé d'un ciment hydraulique, est capable de présenter une résistance à la compression d'au moins 351 kg/cm^2 à 28 jours et contient au moins 2% de nitrite de calcium.

La présente invention est dirigée vers des compositions de béton pouvant inhiber sensiblement totalement la corrosion des pièces métalliques qui y sont contenues, sur une longue période de temps. Les compositions comprennent un mélange intime d'un ciment hydraulique, d'un agrégat et de sable pour former une composition de béton de très forte résistance, ayant la capacité de présenter une résistance à la compression d'au moins 351 kg/cm^2 à 28 jours et du nitrite de calcium en une quantité d'au moins 2% se basant sur le poids sec du ciment.

Les composants de ciment dans les bétons selon l'invention sont des ciments hydrauliques comme, par exemple, du ciment portland. Ces ciments sont habituellement connus et sont fabriqués par calcination d'un mélange de calcaire et d'argile pour former un clinker, et en broyant le clinker en une poudre fine. Les composés majeurs que l'on trouve dans le ciment portland sont le silicate tricalcique, le silicate dicalcique, l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite tétracalcique.

On pense que les silicates tricalcique et dicalcique sont les constituants liants principaux dans le ciment portland. Le silicate tricalcique, quand il est mélangé à l'eau, forme un silicate hydraté de calcium connu sous le nom de gel de tobermorite et de l'hydroxyde de calcium. Le silicate dicalcique, en contact avec de l'eau, forme des produits semblables mais à une vitesse de réaction bien plus lente. Le silicate tricalcique, ayant la plus grande vitesse de réaction, détermine, à un point important, la vitesse de prise du ciment. Pour obtenir des matériaux appropriés à différents usages, des ciments portland ayant une certaine gamme de vitesses de prise sont commercialisés. Quatre types généraux de ciments portland, variant principalement par les quantités relatives de silicate tricalcique et de silicate dicalcique qui y sont présents, sont couramment produits. Les proportions des composés principaux présents dans chaque type de ciment sont indiquées au tableau I.

TABLEAU I

Type de ciment	I	II	III
Composition,% en poids:			
Silicate tricalcique.....	53	47	58
Silicate dicalcique.....	24	32	16
Aluminate tricalcique.....	8	3	8
Aluminoferrite tétracalcique.....	8	12	8

Les formations en béton rencontrent divers environnements corrosifs. Dans certains, l'environnement est une partie inhérente du béton, par exemple par l'utilisation d'un accélérateur au chlorure de calcium ou l'utilisation de matériaux contenant du chlorure ou d'eau contenant du chlorure. D'autres environnements peuvent être étrangers, par exemple l'utilisation de chlorure de calcium et/ou de sel pour l'enlèvement de la neige et de la glace, l'exposition à des jets de sel ou à des saumures et analogues. De tels environnements ont

tendance à attaquer et à corroder les pièces en métal dans le béton en contact avec lui. La présente invention procure une composition et un procédé inhibant cette corrosion.

Les facteurs critiques auxquels on pense sensiblement pouvoir attribuer les résultats inattendus permettant d'obtenir une inhibition sensiblement complète contre la corrosion des pièces en métal contenues dans du béton sur une longue période de temps, sont l'utilisation d'une composition de béton de forte résistance, pouvant atteindre une résistance à la compression d'au moins 351 kg/cm^2 à 28 jours comme on le décrira ci-après, en combinaison avec du nitrite de calcium utilisé à raison d'au moins 2% en poids en se basant sur le poids de la composition sèche de béton.

La présente invention est particulièrement dirigée vers des compositions de béton, contrairement aux pâtes de ciment ou mélanges de mortier, les pâtes de ciment étant composées d'un ciment hydraulique et d'eau et les mélanges de mortier étant composés d'un ciment hydraulique, de sable et d'eau. Ces matériaux ne présentent pas la forte résistance et les propriétés en rapport requises par la composition décrite ici.

La composition selon l'invention nécessite l'utilisation d'une composition de béton pouvant présenter une forte résistance à la compression d'au moins 351 kg/cm^2 à 28 jours comme cela est déterminé par des essais standards dans cette technique (voir, par exemple normes ASTM aux Etats Unis d'Amérique). Le béton est un mélange de ciment hydraulique, de sable et d'agrégat sous forme d'un mélange sec prêt pour être mélangé avec de l'eau afin de provoquer une hydratation.

La propriété de forte résistance requise de la composition de béton peut être obtenue par un grand nombre de méthodes ou une combinaison de ces méthodes comme, par exemple, en faisant varier (a) le rapport eau/ciment hydraulique utilisé pour former le béton ; (b) la teneur en ciment ou le facteur, (c) la composition du ciment hydraulique, en particulier sa teneur en silicates;

(d) la finesse de la dimension granulométrique du ciment hydraulique utilisé ; et (e) la dimension et la distribution de l'agrégat utilisé.

Les compositions de béton de forte résistance requises selon l'invention, peuvent être formées en prévoyant un rapport de l'eau au ciment aussi faible que cela est possible tout en permettant un mélange des composants. Le rapport de l'eau au ciment doit être de 0,25 à 0,5 et de préférence entre 0,25 et 0,45. Ce rapport peut être abaissé sans perdre la capacité de mélange en utilisant des agents traditionnels réduisant l'eau et/ou des super-plastifiants aux façons et quantités bien connues de ceux qui sont compétents en la matière.

Le béton selon l'invention doit avoir une forte teneur en ciment ou facteur, c'est-à-dire au moins environ 5 à 9 sacks (42,67 kg standard) pour 0,764 m^3 de béton, de préférence de l'ordre de 6 à 9 sacks. Les compositions de ciment qui sont appropriées sont des ciments ou mortiers hydrauliques ayant une forte teneur en composants de silicate. Les composants de silicate sous forme de silicate tricalcique (C_3S) et de silicate dicalcique (C_2S) doivent être à une teneur combinée de l'ordre de 50 à 90%, et de préférence de l'ordre de 65 à 90%.

Un autre facteur contribuant à la forte résistance de la composition de béton résultante requise par la présente invention est la finesse de la dimension granulométrique du ciment utilisé. Le ciment doit avoir une finesse de Blaine comprise entre environ 3200 et 5000, et de préférence entre 3200 et 4000 cm^2/g.

Le sable et l'agrégat doivent répondre aux spécifications contenues dans le "American Concrete Institute (ACI) Publication 211". On atteint un béton de forte résistance en utilisant une quantité maximum d'un agrégat de grande dimension granulométrique avec une graduation constante des particules de l'agrégat et du sable jusqu'à une valeur proche de la dimension granulométrique du ciment afin d'obtenir une élimination sensiblement totale des vides dans la formation finale du béton.

Le mélange doit être rendu sensiblement homogène et consolidé.

Le nitrite de calcium, quand il est utilisé en certaines quantités et avec le béton ci-dessus décrit, forme une composition qui élimine, de façon inattendue, sensiblement la corrosion vis-à-vis des pièces métalliques qui y sont contenues sur une longue période de temps, et ainsi, permet une durée de vie étendue et l'élimination des réparations des formations en béton formées de telles compositions. La quantité du nitrite de calcium requis est de l'ordre d'au moins 2% à 3% en poids en se basant sur le poids de la composition de béton. Des quantités supérieures peuvent être utilisées si cela est économiquement possible. Des quantités supérieures à 5% en poids sont considérées comme étant inutiles.

Le nitrite de calcium peut être ajouté au béton par diverses techniques. Il peut être ajouté au clinker de ciment avant broyage et peut être totalement mélangé au composant du ciment pendant l'étape de broyage. Le nitrite de calcium peut également être ajouté au mélange sec de béton et peut être totalement mélangé pour l'y disperser uniformément. Le nitrite de calcium peut être dissous dans l'eau utilisée pour former la composition de béton. Le mélange de béton peut être prémélangé avec l'eau puis mélangé ou mis en contact avec le nitrite de calcium. En général, toute méthode de mélange peut être utilisée, permettant le mélange sensiblement uniforme du nitrite de calcium avec le mélange de béton avant qu'il ne forme une composition durcie.

D'autres additifs traditionnels peuvent être ajoutés à la composition selon l'invention, aux façons et quantités couramment connues de ceux qui sont compétents en la matière. Ces additifs peuvent comprendre, par exemple, des agents réduisant l'eau comme le lignosulfonate de calcium, des polymères de glucose, des polysaccharides et analogues, ou des super-plastifiants comme le polynaphtalène sulfonate, le polymélamine formaldéhyde sulfonate, et analogues. D'autres agents traditionnels

peuvent être utilisés de façon connue tant qu'ils contribuent aux propriétés supérieures du béton résultant sans nuire à la résistance à la compression requise ci-dessus décrite.

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer l'invention sans en aucun en limiter le cadre. Toutes les parties et pourcentages sont en poids à moins que cela ne soit indiqué autrement.

Exemple 1

Du béton fabriqué par un fournisseur de béton prêt à mélanger (dimension maximum de l'agrégat : 25,4 mm), ayant un facteur de ciment de 6 sacks pour 0,764 m^3, fut mélangé à 2% de nitrite de calcium en poids du ciment pour avoir une masse de 101,6 mm, une teneur en air de 4,8% et une résistance à la compression à 28 jours de 400 kg/cm^2, et il fut passé dans un moule mesurant 1,829 sur 0,610 m sur 12,7 mm d'épaisseur, contenant un double tapis de barres de renforcement (15,9 mm de diamètre), 50,8 mm au centre, parcourant la longueur du moule et 25,4 mm en dessous du niveau du béton fini en forme de poutre.

Sept jours après coulée, temps pendant lequel la plaque fut couverte de toile d'emballage et de matière plastique et maintenue à l'état humide, le moule fut retiré et la plaque fut placée sur des pierres à 0,914 m du sol. Pendant les cinq semaines suivantes, un barrage fut construit à la surface supérieure et au début de la septième semaine, on pulvérisa, quotidiennement sur la surface, une solution à 3% de chlorure de sodium (1200 ml).

On mesura les potentiels en circuit ouvert fréquemment selon le processus décrit dans ACI, Publication SP-49, pages 71-82 (1975), California Transportation Laboratory Research Report CA-DOT-TL-5116-12-75-03 janvier 1975, et Uhlig, Corrosion & Corrosion Control, page 45 (1971). Au bout d'environ 6 mois, on trouva que l'aire concernée par la corrosion (ayant un potentiel plus négatif que -0,350 volt. par rapport à une électrode de référence en cuivre-sulfate de cuivre (CCS)) était nulle sur le pont contenant du nitrite de

calcium et de 36,4 % de la surface totale sur l'ébauche faite des mêmes composants mais sans nitrite de calcium, de façon que le béton ait une masse de 111,1 mm, une teneur en air de 5,5% et une résistance de 316,4 kg/cm^2 au bout de 28 jours.

Exemple 2

Dans des buts de comparaison, un béton contenant 2% de nitrite de calcium, fut formé dans un mélangeur de 283,2 l, avec un agrégat d'une dimension maximum de 15,9 mm, 6 sacks pour 0,764 m^3 de ciment, un rapport eau/ciment de 0,56, une masse de 82,6 mm, 4,6% d'air, avec une résistance à la compression au bout de 28 jours de 317,45 kg/cm^2.

Au bout d'environ 6 mois, ce béton, ayant été coulé en une plaque de la même façon qu'on l'a décrit à l'exemple 1, était concerné par la corrosion à 93%, bien que l'ébauche (pas de nitrite de calcium, rapport eau/ciment de 0,57, masse de 120,7 mm, 4,5% d'air, résistance à la compression au bout de 28 jours de 252,75 kg/cm^2) soit concerné à 100%.

Le nitrite de calcium exerçait un certain effet pour inhiber la corrosion comme on l'a mesuré de la même façon qu'à l'exemple 1 ci-dessus. L'aire ayant un potentiel et circuit ouvert entre -0,500 et -0,550 par rapport à l'électrode en DDS était de 0,3% pour la plaque contenant du nitrite de calcium et de 7,4% pour le pont sans nitrite. La correspondance de surface entre -0,450 volt et -0,500 volt par rapport à l'électrode en CCS était de 9,4% pour la plaque en nitrite de calcium et de 18,5% pour la plaque sans nitrite de calcium. Néanmoins, l'effet d'inhibition de la corrosion dans cette série n'était pas aussi prononcé qu'à l'exemple 1.

Exemple 3

De nouveau, dans des buts de comparaison, des compositions de béton de faible résistance faites sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit à l'exemple 2 ci-dessus donnèrent les paramètres qui suivent:

Inhibé		ébauche
6	Facteur de ciment, sacks/0,764 m^3	6
127	Masse, mm	101,6
0,59	Eau/Ciment	0,57
4,8	Air, %	4,8
2%	Nitrite de calcium	0
71,4%	% Surface concernée par corrosion	100

Bien que la corrosion soit amoindrie en utilisant le nitrite de calcium, on ne peut obtenir l'inhibition sensiblement complète et inattendue.

Exemple 4

Du béton essentiellement fait comme à l'exemple 2 mais avec addition de 88,05 g d'un réducteur d'eau à base de lignosulfonate de calcium, donna les paramètres qui suivent :

Inhibé		ébauche
6	Facteur de ciment, sacks/0,764m^3	6
139,7	Masse, mm	139,7
0,55	Eau/ciment	0,53
5,2	Air, %	5,8
439,06	Résistance à la compression à 28 jours, kg/cm^2	369,52
2%	Nitrite de calcium	0
0%	%Surface concernée par corrosion à 6 mois	27,6%
Nul	%Surface concernée par corrosion à 19 mois	100%

Un mois d'essai est à peu près égal à une année d'un hiver au Kansas.

On peut voir, par ces échantillons, que même si les échantillons de l'ébauche et contenant le nitrite de calcium présentent de fortes résistances à la compression, seul ce dernier ne présente sensiblement pas de corrosion après une longue période de temps.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrit qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les

moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDICATIONS

1. Composition d'un béton armé capable d'inhiber la corrosion des pièces métalliques qui y sont contenues, comprenant un béton de haute résistance, caractérisée en ce que ce béton à haute résistance est formé d'un ciment hydraulique, d'un agrégat, de sable, d'eau et d'au moins 2 % de nitrite de calcium, teneur exprimée par rapport au poids sec de ciment contenu dans ledit béton, et en ce que ladite composition est capable de présenter une résistance à la compression, après 28 jours de prise, d'au moins 351 kilogrammes par cm^2.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le nitrite de calcium est présent à raison de 2 à 3 %, teneur exprimée par rapport au poids sec de ciment.

3. Procédé pour inhiber sensiblement totalement la corrosion des pièces métalliques contenues dans une formation en béton, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- former une composition de béton non durcie en mélangeant sensiblement uniformément un mélange de béton comprenant un ciment hydraulique, du sable, un agrégat, de l'eau, et au moins 2 % en poids de nitrite de calcium, exprimé par rapport au poids de ciment sec contenu dans ledit mélange, ledit mélange étant capable de présenter après prise, une forte résistance à la pression égale à au moins 351 kilogrammes par cm^2 au bout de 28 jours de prise ;

- enfouir les pièces de métal dans ladite composition de béton non durcie ; et

- laisser ladite composition durcir ou prendre.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la quantité de nitrite de calcium qui lui est mélangée est de 2 à environ 3 %.

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite composition de béton est formée par du ciment hydraulique contenant des composants de silicate combinés, a une teneur d'environ 50 à 90 %, et a une teneur en ciment d'au moins 5 à 9 sacks, un rapport de l'eau au ciment de 0,25 à 0,5, et une finesse de Blaine comprise entre environ 3200 et 5000 cm^2/ g la composition de béton résultant de cette combinaison présente une résistance à la compression de 351 kg/cm^2 au bout de 28 jours de prise.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un super - plastifiant.

7. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce qu'elle contient au moins un agent réduisant l'eau.

8. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 3, caractérisé en ce que la composition de béton non durcie est formée par du ciment hydraulique comprenant une haute teneur en silicate combiné d'environ 50 à 90 %, par un ciment à une teneur d'au moins 5 à 9 sacks, et présente un rapport de l'eau au ciment de 0,25 à 0,5 et une finesse de Blaine comprise entre environ 3200 et 5000 cm^2/g, ladite composition résultant d'une telle combinaison présentant une résistance à la compression d'au moins 351kg/cm^2 après 28 jours de prise.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la composition de béton non durcie contient au moins un super-plastifiant.

10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la composition de béton non durcie contient au moins un agent réduisant l'eau.