

Prévention de l'altération de monuments historiques en pierre due à la corrosion d'armatures métalliques

Étude du comportement et de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion

Murielle Bach, Élisabeth Marie-Victoire, Françoise Fritz-Feugeas, Fabienne Farcas, Annick Texier et Alain Cornet

Résumé La corrosion des armatures métalliques utilisées pour le renforcement mécanique d'édifices ou sculptures en pierre peut induire d'importants éclats de pierre. Or dans le contexte des monuments historiques, il est important de préserver au mieux le matériau d'origine. Aussi est-il apparu intéressant de tester une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion, initialement développés pour le traitement de la corrosion des aciers dans le béton. Dans un premier temps, l'efficacité de trois produits a été testée dans des solutions modèles. Puis leur impact a été évalué sur deux types de pierres calcaires. Il en ressort que l'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion est limitée, et que certains produits induisent des modifications notables de porosité des pierres étudiées.

Mots-clés Fer, corrosion, monuments historiques, inhibiteurs de corrosion, pierre.

Abstract **Prevention of stone historical buildings decay due to the corrosion of metallic reinforcements: a study of the efficiency and secondary effects of migrating corrosion inhibitors**

The corrosion of metallic reinforcements used to strengthen buildings or sculptures made of stone can induce cracks and spalling in the surrounding stone. Within the context of historical buildings conservation, it is important to preserve a maximum of the original material. Therefore, it appeared interesting to test a new family of migrating corrosion inhibitors initially developed for reinforced concrete. In a first step, the efficiency of three products was evaluated in solutions simulating a reinforced stone. Then the potential impact of these products was evaluated on two types of calcareous stone. It emerges from this study that the efficiency of the tested products is limited and that some of them can induce changes in the porosity of the stones examined.

Keywords Iron, corrosion, historical buildings, migrating corrosion inhibitors, stone.

Depuis l'Antiquité, le métal, notamment sous forme d'agrafes, est utilisé pour le renforcement mécanique de maçonneries traditionnelles. Des goujons métalliques sont également souvent employés en restauration de sculpture. Lorsque ces armatures sont en métal ferreux et que les conditions sont favorables à la corrosion, des contraintes intenses sont générées dans la pierre du fait de l'augmentation de volume liée à la transformation du métal en oxydes. Ces contraintes finissent généralement par entraîner un éclatement de la pierre (figure 1). Les pertes de matière pouvant être significatives, il est apparu important, notamment dans le domaine des monuments historiques, de rechercher des solutions permettant de limiter ou de ralentir les processus de corrosion.

Dans ce contexte, une nouvelle gamme d'inhibiteurs de corrosion, initialement développée pour le traitement de la corrosion d'armatures en acier dans du béton [1-2], semblait intéressante à tester. L'application de ces produits à la pierre armée a été étudiée sous deux aspects : leur efficacité sur du fer pur (représentatif des métaux utilisés dans les maçonneries anciennes) et leur impact sur plusieurs pierres calcaires. La première étape de cette recherche a donc consisté à définir plus précisément le milieu environnant une

armature insérée dans une pierre calcaire et scellée soit au plâtre soit à la chaux, ce qui est la configuration la plus couramment rencontrée dans les monuments historiques. Deux solutions modèles ont ainsi été mises au point (M1 et



Figure 1 - Parc du château d'Haroué (Meurthe et Moselle) : exemple d'éléments métalliques oxydés rendus apparents par l'éclatement de la pierre.

M2), simulant le passage d'une eau de pluie au travers non seulement de la pierre, mais aussi du mortier de scellement. L'efficacité de trois inhibiteurs de corrosion (P1, P2 et P3) a alors été testée dans ces solutions. Un important développement bactérien ayant été observé lors d'essais réalisés en solution après trente jours, des analyses microbiologiques complémentaires ont été réalisées. Enfin, l'interaction inhibiteur/pierre a été étudiée sur deux types de pierre calcaire (Courville et Jaumont).

Produits testés et milieux d'étude

Au démarrage de l'étude, essentiellement trois inhibiteurs de corrosion (voir encadré) étaient distribués en France pour cette application spécifique au traitement de la corrosion dans les bétons armés (P1, P2 et P3). Les informations des fabricants sur la composition des produits étant parcellaires, une première série d'analyses a été réalisée par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) afin de déterminer plus précisément leur nature :

- P1 est un inhibiteur minéral, constitué de monofluorophosphate de sodium (MFP) à diluer dans l'eau ;
- P2 est un inhibiteur organique, constitué d'eau à 67 % et de solvants organiques (amines) ;
- P3 est un inhibiteur organo-minéral contenant 78 % de solvant, 20 % de phase organique (principalement des fonctions amines) et 2 % de phase minérale (constituée d'une fonction phosphate).

L'efficacité de ces produits a ensuite été évaluée par des tests électrochimiques en solution. Le parti des essais en solution a été choisi afin de limiter les paramètres pouvant perturber l'efficacité des produits (migration des inhibiteurs, quantité ayant migré...), mais aussi afin de quantifier cette efficacité. C'est pourquoi dans un premier temps, des solutions simulant l'environnement d'une armature scellée soit au plâtre soit à la chaux dans une pierre calcaire [3] ont été développées. Une eau de pluie a été reconstituée artificiellement, à partir d'analyses environnementales dans la région de Strasbourg, avant d'être mise en contact

Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, doit ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [12]. D'une manière générale ses fonctions essentielles doivent être :

- d'abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- d'être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- d'être stable aux températures d'utilisation ;
- d'être efficace à faible concentration ;
- d'être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent agir suivant différents mécanismes, soit par adsorption à la surface du métal, soit par renforcement de la couche d'oxyde. Si l'on considère la composition chimique de ces produits, il existe deux grandes classes : les inhibiteurs de nature organique et les inhibiteurs minéraux. L'efficacité d'un inhibiteur s'exprime le plus souvent par le coefficient ou taux d'inhibition τ :

$$\tau = \frac{V_{\text{sans}} - V_{\text{avec}}}{V_{\text{sans}}}$$

où V_{sans} est la vitesse de corrosion sans inhibiteur et V_{avec} , la vitesse de corrosion avec inhibiteur.

prolongé avec une pierre calcaire, puis avec des mortiers de chaux et de plâtre. Deux milieux d'essais ont ainsi été mis au point :

- le milieu M1, enrichi en calcium, correspondant à un scellement dans un mortier de chaux carbonaté ;
- et le milieu M2, enrichi en calcium et en sulfate, correspondant à un scellement au plâtre.

Les inhibiteurs ont alors été ajoutés à ces deux milieux et les solutions ont été de nouveau analysées. Ainsi, il a été constaté qu'après ajout de P1, le calcium de la solution M2 précipitait sous forme de calcite (carbonate de calcium) [4]. Le MFP, constituant principal de P1, n'a pas réagi avec les ions présents en solution, mais il s'est hydrolysé dans le temps (20 % d'hydrolyse après quatre mois).

Après ajout de P2, les concentrations des différents ions présents initialement en solution n'ont pas été modifiées [5].

Après ajout de P3, les phosphates contenus dans la phase minérale de P3 réagissent avec le calcium des solutions pour former des apatites (phosphate de calcium) [6]. Dans le milieu M1, le calcium est entièrement consommé par cette réaction. Dans le milieu M2, plus riche en calcium, les phosphates ont tous précipité et ne peuvent plus participer à l'inhibition.

Résultats des essais en solution

L'efficacité des inhibiteurs a été évaluée par des mesures électrochimiques dans les solutions d'étude précédemment décrites. Les taux d'inhibition ont été déterminés grâce à l'évaluation des vitesses de corrosion (voir encadré).

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et des analyses par rayons X (diffraction des rayons X, fluorescence X, microanalyse en dispersion d'énergie couplée à la microscopie) ont ensuite permis de caractériser la nature des dépôts formés et d'appréhender les mécanismes d'inhibition des trois produits.

Enfin, l'action de l'inhibiteur sur la surface du métal a été visualisée par des observations au MEB et des mesures de profilométrie optique en trois dimensions (3D) sur les échantillons décapés.

Résultats des essais électrochimiques dans les solutions M1 et M2

Les premiers essais dans les deux solutions modèles, sans inhibiteur, montrent que le fer se corrode de manière généralisée à une vitesse de 0,1 mm/an dans le milieu M1 et de 0,25 mm/an dans le milieu M2.

Résultats des essais électrochimiques 24 h après ajout des inhibiteurs

Après 24 heures d'immersion en présence d'oxygène dans les milieux sans sulfates (M1), à partir d'une concentration en inhibiteur de 1,2 L/m³, le degré d'inhibition est supérieur à 90 % pour les trois produits. Pour le milieu enrichi en sulfate (M2), lorsque la concentration atteint 4 L/m³ dans la solution, le degré d'inhibition est de 96 % pour P1, 77 % pour P2 et 65 % pour P3 [4].

Après 24 heures d'immersion en milieu désaéré, P2 n'inhibe la corrosion dans aucun des deux milieux (M1, M2) [4]. Par contre, dans le milieu M1 sans sulfate contenant P1 ou P3, à partir d'une concentration de 1,2 L/m³, les deux inhibiteurs conduisent à un degré d'inhibition supérieur à 90 %. Enfin, dans le milieu contenant des sulfates (M2),

lorsque la concentration atteint 4 L/m^3 dans la solution, le degré d'inhibition n'est que de 37 % pour P1 et P3.

Résultats des essais électrochimiques 30 jours après ajout des inhibiteurs

Après 30 jours d'immersion, seul le produit P1 présente un degré d'inhibition supérieur à 90 %, quels que soient le milieu et les conditions d'aération. Les vitesses de corrosion sont inférieures à $0,01 \text{ mm/an}$ et la corrosion du fer peut être considérée comme négligeable [7-8]. P1 agit en créant une couche de conversion par formation d'un composé insoluble entre les oxydes de fer, les phosphates et/ou les fluorophosphates [9]. Les ions calcium renforcent cette couche de passivation (figure 2). Il est cependant à noter que l'ajout de l'inhibiteur dans le milieu contenant des sulfates a induit la formation d'un biofilm sur les échantillons (figure 3). Pour les inhibiteurs P2 et P3, après 30 jours, les vitesses de corrosion restent supérieures à $0,05 \text{ mm/an}$ dans tous les cas. Les taux d'inhibition obtenus ne sont pas suffisants. Bien que sur 24 heures en présence d'oxygène, P2 réduise significativement la corrosion par adsorption de la phase organique à la surface du métal, son efficacité à 30 jours et en milieu désaéré n'a pas été démontrée, les échantillons étant recouverts d'oxydes.

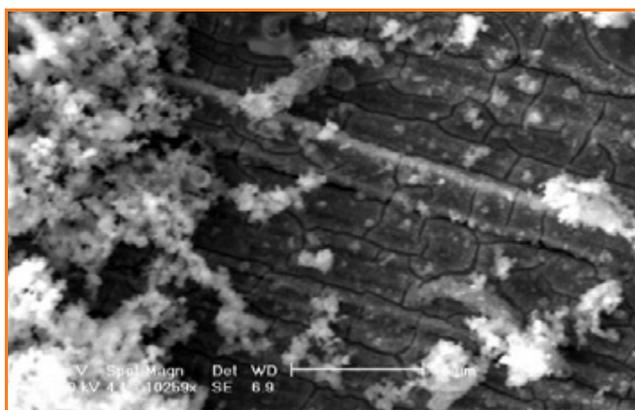


Figure 2 - Détails de la couche inhibitrice formée sur le fer entre les oxydes de fer et les constituants de l'inhibiteur après 30 jours d'immersion dans le milieu M2 contenant l'inhibiteur P1.



Figure 3 - Détails du biofilm formé sur la surface du fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M2 contenant l'inhibiteur P1.

Dans le milieu M1 contenant P3, les phosphates forment une couche de conversion, un composé insoluble étant généré par une réaction entre les oxydes de fer et les phosphates. Les ions calcium qui précipitent avec les phosphates renforcent cette couche de passivation.

En milieu aéré, le film passif est protecteur : les différents oxydes de fer à la surface du métal forment une matrice de structure cubique dans laquelle s'incorporent des phosphates de fer (figure 4). La teneur en oxygène dissous dans la solution a une incidence sur la structure du film passif. Ainsi, l'absence d'oxygène modifie la structure de la première couche d'oxydes en contact avec le métal et favorise la formation de vivianite (phosphate de calcium) (figure 5).

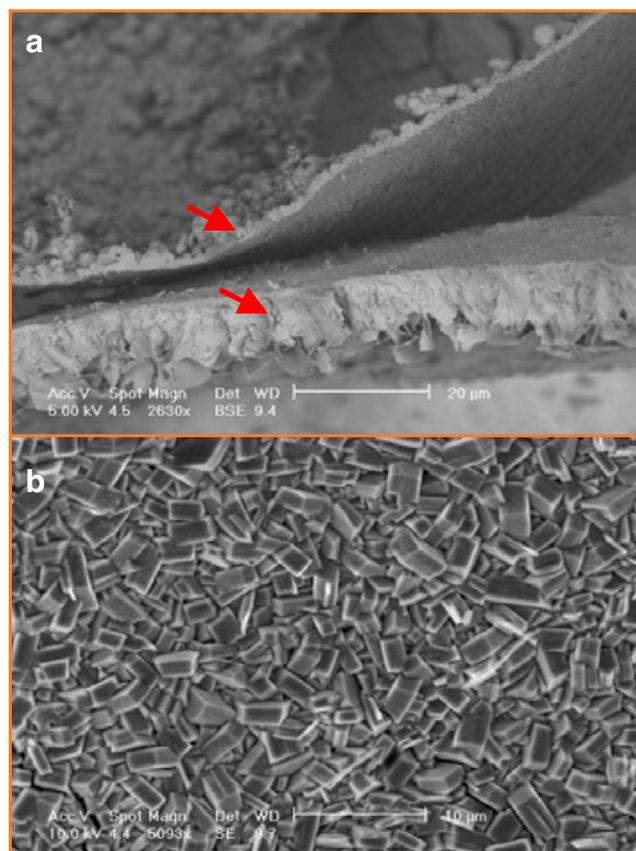


Figure 4 - Détails de la couche inhibitrice formée à la surface du fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M1 aéré contenant l'inhibiteur P3.

a) Vue de la couche inhibitrice sur la tranche (deux épaisseurs) ; b) Vue de la couche inhibitrice côté métal, structure cubique.

Le rôle inhibiteur de la phase organique de P3 n'a pas été mis en évidence et aucun composé organique n'a pu être identifié à la surface du métal.

Dans le milieu M2, les phosphates ayant tous précipité avec le calcium de la solution, ils ne peuvent plus participer à l'inhibition. Après 30 jours d'immersion, les échantillons sont recouverts d'oxydes de fer, et l'inhibiteur n'a plus aucune efficacité.

Par ailleurs, une acidification des solutions a été constatée. Elle est certainement liée à un développement bactérien qui pourrait être à l'origine de la dégradation dans le temps de l'effet protecteur de la couche observée.

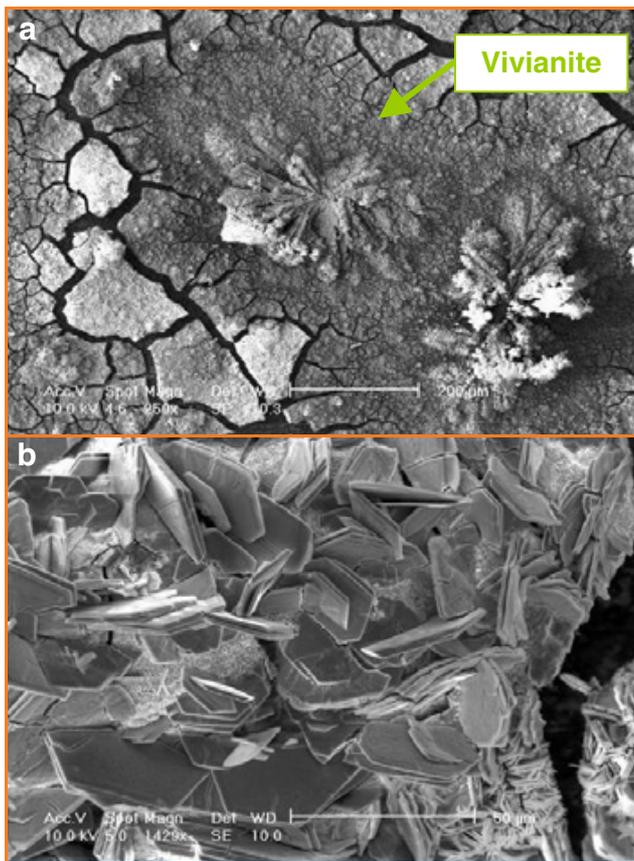


Figure 5 - Analyse des dépôts inhibiteurs sur le fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M1 contenant l'inhibiteur P3 à 2 L/m³ en milieu désaéré. Mise en évidence de la modification de la structure du film inhibiteur en milieu désaéré.

Vue d'ensemble a) de la couche inhibitrice et des cristaux de vivianite ; b) de la couche inhibitrice côté métal.

Étude du développement bactérien

La présence de P3 dans les milieux d'études a clairement favorisé le développement d'un biofilm à la surface du métal. Suite à ces observations, une recherche de bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) a été réalisée. Ces analyses microbiologiques ont permis de constater que si les solutions sans inhibiteur ne contiennent pas ou très peu de bactéries, l'addition des trois inhibiteurs favorise le développement bactérien.

Ainsi, dans les solutions contenant P1, des bactéries BTR se sont développées, alors que dans les solutions contenant P2 et P3, c'est une importante quantité de bactéries à la fois BSR et BTR qui a été constatée. Les inhibiteurs testés contiennent des phosphates et/ou des composés organiques utilisables dans le métabolisme bactérien. Ces importants développements bactériens pourraient être à l'origine de la dégradation dans le temps des fonctions inhibitrices de P2 et P3 et pourraient conditionner le fonctionnement de P1 à plus long terme [10]. Il faut cependant noter que le développement bactérien, constaté notamment dans les

solutions contenant P2 et P3, a été certainement plus important qu'il ne le serait *in situ*, où les conditions d'aération et les concentrations utilisées seraient différentes.

Étude de l'interaction inhibiteurs/pierre

Les inhibiteurs testés dans cette étude sont prévus pour être pulvérisés sur la surface de béton à traiter. Dans le cadre d'une application à de la pierre armée, deux solutions avaient été envisagées :

- une pulvérisation à la surface de la pierre dans le cas de faibles enrobages,
- et une injection par les joints pour de plus fortes épaisseurs de pierre.

Or dans le cas d'une application directe sur la pierre et dans le contexte particulier de la conservation des monuments historiques, le traitement ne devait pas dégrader la pierre, aussi bien fonctionnellement qu'esthétiquement. Par ailleurs, l'efficacité de l'inhibiteur est conditionnée par la concentration en produit atteignant l'armature. C'est pourquoi les mécanismes de pénétration des inhibiteurs ainsi que leur compatibilité avec deux pierres calcaire (Calcaire de Courville et de Jaumont) ont été étudiés. Des modifications de structure ont été mises en évidence pour les deux types de pierre, qu'elles soient imbibées ou simplement imprégnées avec les inhibiteurs.

Dans le cas des échantillons imbibés, les observations au microscope électronique à balayage ont montré la formation d'une croûte fine écaillée pour l'inhibiteur P1, d'un film fin pour P2, et de nombreux cristaux de phosphate de calcium pour P3, modifiant ainsi la taille des pores et leur connectivité (figure 6).

Ces néoformations n'ont pas été observées pour les échantillons imprégnés, mais des mesures de porosités à l'eau et au mercure ont mis en évidence une diminution de la porosité et une modification du réseau capillaire [11].

Conclusion

De nombreuses pierres armées se dégradent du fait de la corrosion de leurs renforcements métalliques. Certaines

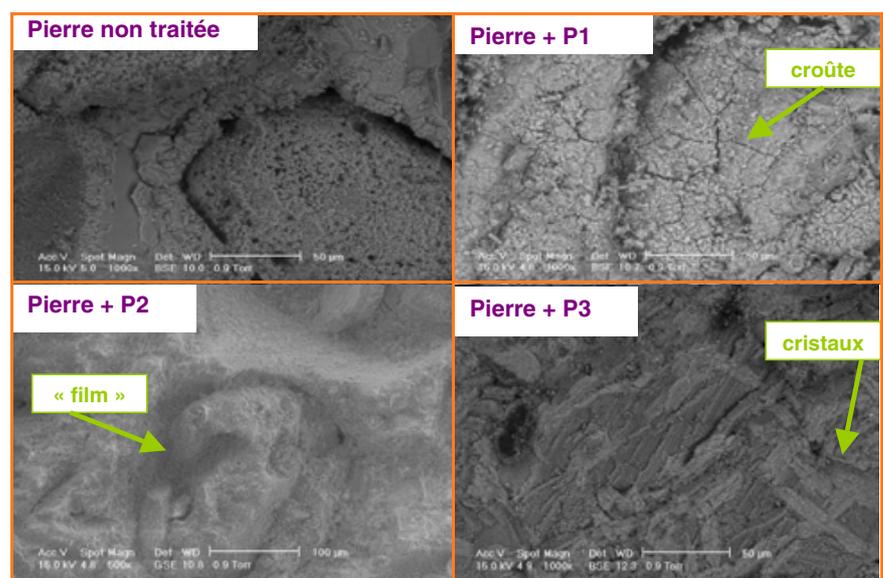


Figure 6 - Micrographies électroniques des surfaces de la pierre de Jaumont avant et après imbibition par les inhibiteurs. Mise en évidence des modifications de surface.

pertes de matière, notamment dans le cas de sculptures armées, peuvent nuire gravement à l'intégrité de l'œuvre. Il était donc nécessaire de rechercher des solutions permettant de stopper ou au moins de limiter ces processus de corrosion.

Dans ce cadre, trois inhibiteurs de corrosion initialement développés pour traiter la corrosion d'armatures en acier dans des bétons anciens ont été étudiés pour une application à l'inhibition de la corrosion d'inserts métalliques en fer pur scellés soit au plâtre soit à la chaux, dans une maçonnerie de pierre calcaire.

Les essais électrochimiques, réalisés dans des solutions modèles spécifiquement développées, ont montré les limites d'efficacité de ces inhibiteurs. La caractérisation des couches inhibitrices formées sur le métal dans chacun des milieux a également permis de comprendre les processus d'inhibition.

Ainsi, le taux d'oxygène dissous comme le pH des solutions conditionnent fortement la fonction inhibitrice des trois produits. À long terme et dans l'ensemble des milieux d'étude, seul le produit P1 conduit à un taux d'inhibition suffisant, par formation d'une couche de conversion. Une attention particulière doit cependant être portée à la préparation de ce produit, une hydrolyse importante de son composant principal (MFP) pouvant modifier aussi bien son comportement inhibiteur que sa capacité à migrer dans une pierre calcaire.

Il est également important de noter que dans le milieu M2, simulant un scellement au plâtre dans une pierre calcaire, des quantités importantes de produits ont été nécessaires pour obtenir une inhibition (4 L/m^3). Or le principe même des inhibiteurs de corrosion est de ralentir significativement la corrosion, en étant appliqués en faible concentration dans un milieu donné. Ce type de solution ne semble donc pas adapté au milieu M2.

Par ailleurs, il a été constaté que la présence des trois produits favorisait le développement bactérien qui pourrait avoir un impact sur l'action inhibitrice à long terme.

Enfin, l'étude de l'impact des inhibiteurs sur deux types de pierres calcaires a mis en évidence des modifications du réseau poreux des deux pierres et la formation de phosphates de calcium pour deux des trois produits.

S'il semble donc difficile de traiter la corrosion d'un élément métallique scellé dans du plâtre, vu l'agressivité de ce milieu, les inhibiteurs de corrosion restent une piste intéressante pour le traitement d'armatures enrobées dans des mortiers de chaux. Cependant, des produits plus stables dans le temps devront être recherchés, et une technique d'application permettant de limiter le contact avec la pierre environnante devra être mise au point.

Références

- [1] Raharinaivo A., Bouzanne M., Malric B., Influence of concrete ageing on the effectiveness of monofluorophosphate for mitigating the corrosion on embedded steel, *Proceedings Conference Eurocorr'97*, Trondheim, Norvège, **1997**, p. 585.
- [2] Joiret S., Hugot-Le Goff A., Guilbaud J.P., Raharinaivo A., Passivation mechanism of steel under cathodic protection in medium simulating concrete, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, C.L. Page, P. Bamforth, J.W. Figg (eds), SCI Publications, **1996**, p. 415-421.
- [3] Bach M., Texier A., Broll N., Cornet A., How to prevent the degradation of stone monuments: corrosion inhibition of steel reinforcement, International workshop urban heritage and building maintenance IV, Zürich, Suisse, 31 août 2000, Maintenance and restrengthening of materials and structures, *Stone & Stonework*, **2000**, p. 43-53.
- [4] Bach M., Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes, Thèse de l'Université Louis Pasteur, **2002**.
- [5] Bach M., Feugeas F., Farcas F., Marie-Victoire E., Cornet A., Electrochemical evaluation of an organic corrosion inhibitor to prevent decay in stone monument, *Int. Journal for Restoration*, **2004**, 10(4), p. 367.
- [6] Bach M., Feugeas F., Farcas F., Dupont I., Marie-Victoire E., Cornet A., Influence bactérienne sur le comportement et l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion organo-minéral pour des structures métalliques en fer pur, *Matériaux et Techniques*, **2005**, 93 (Hors série), p. 99.
- [7] Andrade C., Alonso C., *Constructions and Building Materials*, **2001**, n° 15, p. 141.
- [8] Andrade C., Progress Report 1994-1997, *Materials and Structure*, **1998**, n° 31, p. 153.
- [9] Bach M., Feugeas F., Texier A., Geraud Y., Dupont I., Cornet A., Prevention against stone monuments decay due to corrosion of metal reinforcement, 6th International symposium on the Conservation of monuments in the Mediterranean Basin, 7-10 avril **2004**, Lisbonne, Portugal.
- [10] Bach M., Feugeas F., Marie-Victoire E., Broll N., Cornet A., Étude de l'action d'un inhibiteur de corrosion à la surface du fer. Influence du milieu bactérien, *Matériaux et Techniques*, **2002**, n° 7-8, vol. 90, p. 19.
- [11] RILEM-UNESCO, Altération et protection des monuments en pierre, Essai-Test n° I.1 et II.6, **1978**.
- [12] Fiaud C., Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'Ingénieur, Traité de métallurgie*, **1990**, M160.



M. Bach



F. Fritz-Feugeas



A. Cornet

Murielle Bach et **Françoise Fritz-Feugeas** sont maîtres de conférences, et **Alain Cornet** est professeur des universités, responsable du Laboratoire d'ingénierie des surfaces (LISS), au Laboratoire de génie de la conception (LEGCO) de l'INSA de Strasbourg¹.

Élisabeth Marie-Victoire et **Annick Texier** sont ingénieurs de recherche du Ministère de la Culture et de la Communication au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, respectivement au Pôle Béton et au Pôle Métal².

Fabienne Farcas est chargée de recherche au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées³.

¹ Institut National des Sciences Appliquées, LGECO, 24 boulevard de la Victoire, 67000 Strasbourg.

Courriels : murielle.bach@insa-strasbourg.fr,
francoise.feugeas@insa-strasbourg.fr,
alain.cornet@insa-strasbourg.fr

² LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriels : elisabeth.marie-victoire@culture.gouv.fr,
annick.texier@culture.gouv.fr

³ LCPC, 58 boulevard Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15.
Courriel : fabienne.farcas@lcpc.fr