# Du Palais des Papes en Avignon au château d'eau Perret à Saclay

# Les monuments historiques pour la compréhension du comportement à long terme de l'interface métal/béton

Valérie L'Hostis, Philippe Dillmann, Walter-John Chitty, Alain Millard et Régis Faquin

Résumé La corrosion des armatures est l'une des principales causes de fissuration du béton et de dégradation des structures en béton armé placées en condition atmosphérique. La durée de vie de nombreux bâtiments en béton armé (génie civil, infrastructures du nucléaire, ponts, monuments historiques...) dépend de l'interaction entre les matériaux métalliques et cimentaires. En particulier, les monuments historiques contiennent depuis l'époque romaine de grandes quantités de fer (30 tonnes dans le donjon du château de Vincennes, 100 tonnes dans le Palais des Papes en Avignon) qui jouent un rôle dans la tenue mécanique des édifices. Il est donc nécessaire de déterminer l'état de dégradation des objets métalliques subissant la corrosion et de prédire le comportement dans le temps de ces objets. Le présent article montre comment l'analyse fine des interfaces métal/matériaux cimentaires relevées dans un corpus de monuments historiques permet d'appréhender les mécanismes de corrosion et de les modéliser. De plus, les données de vitesses et de produits de corrosion peuvent être utilisées comme données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton subissant la corrosion des aciers, et le faciès de fissuration d'une zone du bâtiment peut ainsi être prédit.

Mots-clés Corrosion, béton, liant, fissuration, performances à long terme.

Abstract From the Palais des Papes in Avignon to the "Château d'eau Perret" at Saclay: study of historical monuments to understand the long term behaviour on metal/concrete interface Corrosion of reinforcement is one of the major causes of concrete cracking and degradation of reinforced concrete structures in atmospheric environments. The life time of several reinforced concrete buildings (civil engineering, nuclear infrastructures, bridges, historical monuments...) depends on the interaction between metallic and cementitious materials. For instance, historical monuments contain an important quantity of iron since the roman period (30 tons for the dungeon of the "Château de Vincennes", 100 tons for the Palais des Papes in Avignon), and play a role in the mechanical behaviour of the building. It is then necessary to determine the degradation state of metallic objects submitted to corrosion and to predict their behaviour with time. In this context, this paper shows how analysis of the metal/cementitious materials interface from a corpus of historical monuments allows to understand the corrosion mechanisms and to model them. Moreover, corrosion rates and products that are characterized can be used as input data for a macroscopic mechanical damage model of reinforced concrete submitted to corrosion of steels. This model is able to predict the cracking pattern of the monument.

Keywords Corrosion, concrete, binder, cracking, long-term performance.

e béton est l'un des matériaux de structure le plus utilisé dans l'industrie et le génie civil en particulier. Son utilisation est couplée la plupart du temps à celle d'armatures en acier doux pour former des structures composites en béton armé. Dans ces structures, le béton assure la résistance à la compression et la protection des aciers qui, eux, reprennent les efforts de traction et limitent la fissuration, tout en donnant de la ductilité à l'élément composite.

La durée de vie de nombreux bâtiments en béton armé (génie civil, infrastructures du nucléaire, ponts, monuments historiques...) dépend de l'interaction entre les matériaux métalliques et cimentaires. Ceci est également vrai pour des bâtiments plus anciens où ce n'est plus le béton qui entoure le métal mais d'autres liants hydrauliques ou aériens tels le mortier de chaux ou le plâtre. Or depuis l'Antiquité, les monuments historiques contiennent de grandes quantités de fer. Plus particulièrement, des recherches récentes ont montré que pendant le bas Moyen-Âge, ce métal avait été massivement employé pour la construction de certains bâtiments (*figure 1A*) (30 tonnes dans le donjon du château de Vincennes (*figure 1A*), 100 tonnes dans le Palais des Papes en Avignon) et jouait un rôle dans la tenue mécanique du bâtiment [1-3]. À l'époque moderne, avec l'apparition du procédé indirect, cette utilisation ne fera que s'accroître (*figure 1B*). Un exemple emblématique est le Panthéon de Soufflot, entièrement soutenu par une armature en fer.

Pour les structures les plus récentes, l'acier faiblement allié est utilisé comme matériau pour les armatures du béton car celui-ci se corrode très lentement lorsque l'enrobage de



béton n'est pas dégradé. Dans ces conditions de pH élevé, l'acier est à l'état passif [4-5]. Malheureusement, le béton est un matériau poreux, susceptible d'interagir avec le milieu extérieur. En particulier, le dioxyde de carbone de l'atmosphère entraîne une altération du béton, appelée carbonatation, qui modifie ses propriétés physique et chimique, entraînant notamment la baisse du pH de la solution interstitielle jusqu'à des valeurs voisines de 8.

Une autre modification survenant fréquemment dans les bétons est la diffusion de chlorures provenant d'un environnement marin par exemple. Dans ce milieu poreux altéré, les armatures en acier peuvent subir l'étape de dépassivation, conduisant à une corrosion dont la cinétique peut être très élevée. C'est alors la période dite de « corrosion à l'état actif ». À l'échelle locale, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera alors susceptible de provoquer la fissuration, voire un éclatement du béton d'enrobage. À l'échelle de la structure. la perte de section importante de l'armature pourra entraîner une perte de la capacité portante de l'ouvrage. L'évolution de la dégradation d'une structure en béton armé peut être schématisée selon la figure 2 [6]. Dans le cas de monuments historiques datant de plus de cent ans, le matériau cimentaire (mortier de chaux, plâtre, pierre...) peut parfois présenter des propriétés physico-chimiques entraînant un état actif de corrosion dès l'introduction de l'acier dans le matériau.





De façon générale, la dégradation mécanique d'un ouvrage de génie civil en béton armé ou d'un monument historique renforcé subissant la corrosion de ses aciers ou de ses fers influence à la fois son aptitude au service (dans le cas de la fissuration) et sa sécurité structurale (en

influençant sa capacité portante). À titre d'exemple, dans le cas d'un monument historique, la corrosion des armatures peut altérer son esthétique (figure 1B), mais également conditionner la sécurité des visiteurs. Un autre exemple peut être cité dans le contexte des applications spécifiques au nucléaire, pour lesquelles le béton est très largement utilisé aussi bien sur les centres de production électronucléaire (tour d'aéroréfrigérant, enceintes de confinement) que dans l'aval du cycle du combustible pour le stockage ou l'entreposage des déchets nucléaires. Pour toutes ces applications, il est nécessaire de connaître et de prévoir les évolutions physiques et chimiques dans le temps de ces systèmes afin de prévenir tout risque délétère lié à la dégradation des ouvrages. Dans ce contexte, le programme de recherche CIMETAL a été développé par le Commissariat à l'Énergie Atomique dans le but d'étudier les interactions entre les matériaux CIMentaires et METALliques et de les modéliser sur le long terme (séculaire) en milieu insaturé, en prenant en compte in fine le couplage chimie-transportmécanique.

Cet article présente la démarche qui a été adoptée dans le cadre du programme CIMETAL. Nous montrerons en particulier comment l'analyse fine des interfaces métal/ matériaux cimentaires relevées dans un corpus de monuments historiques permet d'appréhender les mécanismes de corrosion et de les modéliser. De plus, les données de vitesses et de produits de corrosion peuvent être utilisées comme données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton subissant la corrosion des aciers, et le faciès de fissuration d'une zone du bâtiment peut ainsi être prédit.

# Caractérisation du faciès de corrosion à long terme de fers anciens noyés dans des liants issus de monuments historiques

Afin de prendre connaissance des faciès de corrosion à long terme d'objets en béton armé, les échantillons étudiés sont des fers anciens noyés dans des liants issus de monuments historiques âgés de 50 à 600 ans (*figure 3*).

Une caractérisation fine de l'interface métal/matériau cimentaire est menée à l'aide de nombreuses techniques analytiques telles que la microscopie optique, la spectrométrie à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie par



Figure 3 - Liste et caractéristiques des échantillons du corpus.

intrusion de mercure, la microspectroscopie Raman, la diffraction et la microdiffraction de rayons X [7].

Quels que soient l'âge et la provenance des échantillons, la nature des fers (microstructure, inclusions) et des liants (morphologie, porosité, composition chimique), le faciès de corrosion à long terme est toujours semblable : substrat métallique, couche de produits « denses », « milieu transformé » et liant (*figure 4*) :

- Le métal est de structure hétérogène, contenant des inclusions ;

 - La couche de produits denses est principalement constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer;

- Le milieu transformé est la zone dans laquelle le fer a diffusé dans le liant ancien ;

- Le liant est la zone dans laquelle la diffusion du fer n'est pas décelable.

Une variation importante de l'épaisseur de la couche de produits denses est notable (de

0,8 à 3 mm) sur le pourtour de l'échantillon considéré. Dans tous les échantillons étudiés, les mêmes phases sont présentes : une matrice de goethite (oxyhydroxyde de fer,  $\alpha$ -FeOOH) contenant des marbrures de magnétite et/ou de maghémite. La matrice peut éventuellement contenir d'autres oxyhydroxydes comme la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH ou bien l'akaganéite  $\beta$ -FeOOH pouvant renfermer quelques pourcents de chlore.

Par ailleurs, les analyses quantitatives fines permettent d'établir des profils de concentration en fer dans l'ensemble du système. Les mesures d'épaisseur couplées à une correction de densité locale permettent d'estimer la vitesse moyenne de corrosion [7], qui correspond à la vitesse de perte d'épaisseur de fer par unité de temps. Les vitesses calculées sont toutes inférieures à 8  $\mu$ m/an (*figure 5*).

Cette première partie de l'article illustre la démarche qui a été adoptée afin d'appréhender les mécanismes de corrosion à long terme. La caractérisation de ces faciès de corrosion est la base d'un modèle opérationnel développé au CEA [8-9], basé sur le comportement de l'oxygène (diffusion,



Figure 5 - Vitesses de corrosion moyennes estimées à partir des profils de concentration en fer dans les couches observées autour du métal corrodé, en fonction de l'âge des échantillons.



Figure 4 - Macrographie d'un échantillon de fer ancien noyé dans un matériau cimentaire (Palais des Papes, Avignon, 660 ans) et représentation schématique de l'interface métal/matériau cimentaire.

réduction) dans le système en fonction du degré de saturation de l'enrobage cimentaire. Le modèle ainsi proposé permet d'estimer l'épaisseur de produits de corrosion formés en fonction de l'âge de l'objet. De plus, les objets anciens permettent d'accéder à des systèmes de couches épaisses (couches de produits de corrosion millimétriques) qui autorisent des essais de caractérisation de ces couches (propriétés de diffusion, essais de localisation de la réduction électrochimique de l'oxygène) [10].

Les résultats issus de ces études apportent des informations directement utilisables pour la modélisation des conséquences mécaniques de la corrosion des aciers sur le béton d'enrobage. En particulier, les vitesses de corrosion moyennes estimées précédemment et la nature des produits de corrosion identifiés à l'interface métal/liant sont des données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton armé subissant la corrosion des aciers.

# Modélisation de l'endommagement mécanique du béton dû à la corrosion des aciers

Les déformations imposées par l'augmentation de volume des produits de corrosion à l'interface métal/béton entraînent la fissuration de l'enrobage. La modélisation de cet effet passe d'une part par la description de la cinétique de ces déformations, et d'autre part par leur influence sur le comportement mécanique du composite : acier, couche corrodée, béton. Dans ce cadre, le modèle d'endommagement mécanique CORDOBA (CORrosion et enDOmmagement du Béton Armé) est développé<sup>(1)</sup> [11]. Ce modèle d'endommagement - dit de Mazars - considère l'endommagement du béton en fonction de la croissance d'éléments de contact entre le béton et l'acier (de dimensions constantes), représentant la croissance de la couche de produits de corrosion durant la phase de corrosion à l'état actif. Les données d'entrée permettant de définir la croissance de ces éléments de contact sont la cinétique de corrosion en fonction du temps et la nature des produits de corrosion présents à l'interface. Cet outil permet de prédire les faciès de fissuration d'objets en béton armé ainsi que les cinétiques d'apparition de ces fissures [12-13]. Dans un premier temps, il a été



Figure 6 - Photographie de la zone du château d'eau Perret de Saclay choisie pour le calcul d'endommagement et présentation du plan de coupe utilisé pour le maillage.

validé sur des échantillons de laboratoire [14-15]. L'étape suivante est sa validation sur une structure réelle, comme le montre l'exemple qui suit.

Le château d'eau Perret de Saclay présentait des dommages dus à la corrosion des armatures de la structure, qui avaient entraîné des fissures dans le béton et des épaufrures<sup>(2)</sup> (figure 6). Ces dommages remettant en question la sécurité des piétons, l'ouvrage a été rénové en 2004. Avant sa rénovation, il a été possible de prendre note des dégradations visibles et d'utiliser ces données pour un exercice de validation du modèle CORDOBA. Les zones d'études qui ont été choisies sont présentées *figure* 6 (pilier du château d'eau), où l'on peut voir en particulier une épaufrure notée « zone 1 » au coin constitué par le retour et l'about du pilier, et une épaufrure notée « zone 2 » au coin constitué par le retour et le fût du château d'eau. Les autres zones ne présentent pas de faciès de fissuration significatif. L'objectif du calcul est donc de reproduire ces deux épaufrures.

Pour cela, une « coupe » transversale du pilier a été réalisée afin de représenter au mieux des faciès de fissuration susceptibles d'apparaître (voir le plan de coupe présenté sur la *figure 6*). Cette coupe a servi de base à la constitution d'un maillage pour les calculs (*figure 7*). De plus, en considérant que le pilier est symétrique, seule la moitié de la section a été considérée afin de réduire les calculs.

Le maillage étant mis au point, il reste à fournir au modèle CORDOBA des données d'entrée en termes de vitesse de corrosion et de nature de produits de corrosion. Pour cela, lors de la rénovation du château d'eau Perret de Saclay, il a été possible de prélever des carottes contenant du béton et de l'acier. L'analyse de l'interface a été réalisée (voir précédemment) et a permis de connaître la nature des produits de corrosion la constituant (goethite principalement, quatre fois plus volumineux que le fer initial [16]) et l'épaisseur de la couche de corrosion après cinquante ans (entre 20 et 100 µm).

Ces données sont utilisées afin de déterminer la croissance des éléments de contact placés dans la modélisation entre l'acier et le béton. Ainsi, la cartographie d'endommagement calculée est présentée sur la *figure 8A*. La *figure 8B* représente une schématisation des faciès de fissuration réellement rencontrés sur le pilier.



Figure 7 - Présentation du maillage mis au point pour les calculs compte tenu de la géométrie de la zone étudiée (enr : épaisseur d'enrobage).



Figure 8 - A) Cartographie d'endommagement calculée à l'aide de CORDOBA (le béton « sain » est représenté en bleu, le béton endommagé en rouge) ; B) Schéma des faciès réels de fissuration.

Les faciès de fissuration calculés reproduisent les deux épaufrures observées sur l'ouvrage. Il faut toutefois signaler que de nombreux paramètres géométriques influencent le faciès de fissuration (épaisseur d'enrobage, quantité et diamètre des aciers...) et que certains d'entre eux ont été supputés pour les présents calculs. Il est nécessaire de connaître précisément ces paramètres ainsi que les caractéristiques mécaniques des éléments entrant dans la modélisation (béton, acier, produits de corrosion) afin de proposer une modélisation plus fiable du système. De plus, lors de la campagne de prélèvement des échantillons, il n'avait pas été possible de déterminer l'avancée du front de carbonatation dans le béton. Ainsi, la durée de la phase passive de corrosion (voir figure 1) n'a pas été déterminée. Il n'est donc pas possible de tenter de valider le modèle en termes de temps d'apparition des faciès de fissuration dans ce cas précis.

## Conclusions

La caractérisation de l'interface métal/liant ancien d'objets issus de monuments historiques permet de prendre connaissance du système de corrosion à long terme de structures en béton armé et liants anciens. Les informations issues de cette caractérisation ont servi de données d'entrée pour modéliser l'endommagement mécanique du château d'eau Perret de Saclay. Les résultats de la modélisation sont en cohérence avec les faciès de fissuration réellement observés sur le site. La modélisation pourra être affinée en connaissant les caractéristiques géométriques exactes du bâtiment, et les caractéristiques mécaniques des matériaux entrant en jeu. Ces travaux donneront lieu à des développements importants, à la fois dans le domaine du génie civil et nucléaire et dans celui de la protection et conservation des monuments historiques. Ils illustrent parfaitement l'intérêt et la complémentarité que peuvent avoir les études en laboratoire, la modélisation numérique et l'observation des systèmes de corrosion anciens.

#### Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du programme CIMETAL du CEA et financé par le CEA, EDF et l'ANDRA. Les auteurs remercient Élisabeth Marie-Victoire et Annick Texier du Laboratoire de recherche des monuments historiques pour leur avoir permis de bénéficier d'échantillons issus de monuments historiques, ainsi que Ludovic Bellot-Gurlet pour les analyses µ-Raman.

#### Note et références

- (1) CORDOBA est implanté dans le code éléments finis CAST3M du CEA.
- (2) Épaufrure : éclat de pierre enlevé d'un bloc par accident.
- Taupin J.-L., Monumental, 1996, 13, p. 18.
  Dillmann P., Bernardi P., Fluzin P., Archaeometallurgy in Europe, Milan, 2003, p. 199.
- [3] Amoudruz F., Chapelot J., Clement S., Les éléments métalliques (fer et plomb) dans l'architecture du donjon du château de Vincennes - Étude préliminaire, Vincennes, Rapport scientifique 18, Équipe de recherche sur le château de Vincennes et la banlieue est, 1997.
- [4] Huet B., L'Hostis V., Miserque F., Idrissi H., Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, Electrochimica Acta, 2005, 51(1), p. 172.
- Mac Donald D.D., Roberts B., The cyclic voltammetry of carbon steel in [5] concentrated sodium hydroxide solution, Electrochimica Acta, 1978, 23,
- p. 781. Tuutti K., *Corrosion of Steel in Concrete*, Swedish Cement and Concrete [6]
- Chitty W.J., Dillmann P., L'Hostis V., Lombard C., Long term corrosion [7] resistance of metallic reinforcements in concretes - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, Corrosion Science, 2005, 47(6), p. 1555.
- [8] Huet B., L'Hostis V., Santarini G., Feron D., Idrissi H., Steel corrosion in concrete: determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree, Corrosion Science, 2007, 49, p. 1918.
- [9] Chitty W.J., Étude d'analogues archéologiques pour la prévision de la corrosion pluriséculaire des armatures de béton armé : caractérisation, mécanismes et modélisation, thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 2006.
- [10] Chitty W.J., Berger P., Dillmann P., L'Hostis V., Beranger G., Contribution of archaeological analogues to the comprehension of long term corrosion

of concrete reinforcements, Proceedings of the NUCPERF 2006 Cadarache, France, 27-30 mars 2006, Journal workshop, Physique IV, 2006, 136, p. 295.

- [11] Verpeaux P., Millard A., Charras T., Combescure A., A modern approach of computer codes for structural analysis, *Proceedings SMIRT* conference. Los Angeles. 1989.
- [12] L'Hostis V., Millard A., Vincent L., Lachaize T., Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels Consequences on the global safety of the structure, Proceedings of the international symposium Contribution of materials investigations to improve the safety and performance of LWRs, Abbaye de Fontevraud, 18-22 sept. 2006.
- [13] L'Hostis V., Millard A., Chitty W.J., Dillmann P., Modeling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels - Use of archaeological analogues as field experience, Proceedings of the EuroCorr 2005 conference, Lisbonne, Portugal, 4-8 sept. 2005.
- [14] Nguyen Q.T., Millard A., Care S., L'Hostis V., Berthaud Y., Fracture of concrete due to corrosion, Proceedings of the NUCPERF 2006 Workshop, Cadarache, France, 27-30 mars 2006, Journal de Physique IV, 2006, 136, p. 109.
- [15] Millard A., L'Hostis V., Beddiar K., Berthaud Y., Care S., Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels - First validation of a damage model based on experimental tests, Proceedings of the OECD/NEA/CSNI-RILEM workshop on use and performance of concrete in NPP fuel cycle facilities, Madrid, Espagne, , 15-16 mars **2004**.
- [16] Liu Y., Weyers R.E., Modelling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures, ACI Materials Journal, 1998, 95(6), p. 675.



# Valérie L'Hostis est ingénieur de recherche

### CEA au Laboratoire d'étude du comportement des bétons et argiles, CEA Saclay<sup>1</sup>. **Philippe Dillmann**

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Pierre Süe du CEA Saclay<sup>2</sup> et à

l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (UMR 5060) de Belfort. Walter-John Chitty

est doctorant au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay<sup>2</sup>.



est ingénieur de recherche au CEA Saclay<sup>3</sup>.

#### **Régis Faquin**

- est stagiaire du CUST Clermont-Ferrand au CEA Saclay<sup>3</sup>.
- DEN/DANS/DPC/SCCME/LECBA, Bât. 158, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
- Courriel : valerie.lhostis@cea.fr 2
- DSM/DRECAM/LPS, bât. 637, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
- Courriels : philippe.dillmann@cea.fr, walter-john.chitty@wanadoo.fr 3 DEN/DANS/DM2S/SEMT/LM2S, bât. 607, CEA Saclay,
  - 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriel : alain.millard@cea.fr



A. Millard

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur http://www.lactualitechimique.org Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique. Consultez les brèves et archives en ligne.

Alain Millard