



Corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial

Diagnostic à l'aide d'outils d'analyse portables et en libre accès sur un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf)

Mémoire présenté par :
Granget Elodie

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets scientifiques, techniques et horlogers

Année académique 2019-2020

Remise du travail : 31.08.2020
Jury : 12 et 13.10.2020

Nombre de pages
Corps de texte : 88
Avec références et annexes : 165

ENGAGEMENT

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Date et signature :

Neuchâtel, le 31.08.2020

Elodie Granget

COPYRIGHT

*Sauf mention contraire, toutes les illustrations et images répondent au copyright
©Elodie Granget, HE-Arc CR 2020.*

REMERCIEMENTS

Dans le cadre de ma formation HES-SO en conservation-restoration du patrimoine à Neuchâtel, j'ai eu la possibilité d'enrichir mon cursus de Master par deux semestres de stages orientés recherche. La chance m'a été donnée de réaliser ma seconde période de stage au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf) et de finalement soumettre ce projet comme sujet de mémoire. Ceci n'aurait pas été possible sans la participation et l'aide de différents tiers.

Je tiens tout d'abord à remercier la Haute école Arc (HE-Arc) en conservation-restoration ainsi que son responsable de filière, M. Dr. Régis Bertholon, et la responsable de Master, Mme Hortense de Corneillan, pour la flexibilité dont ils ont fait preuve à l'égard de mes choix de modification de cursus. Ces opportunités ont pour moi une réelle plus-value professionnelle et personnelle. Toute ma reconnaissance va également à mon Mentor, M. Dr. Christian Degry, chargé d'enseignement et chercheur au sein de l'unité de recherche et développement de la HE-Arc, qui s'est montré disponible et de bon conseil pendant la période de semestre et de rédaction. Je remercie enfin l'unité de recherche et la filière conservation-restoration de la HE-Arc pour m'avoir prêté le matériel nécessaire à la réalisation de chaque étape de ce projet.

Merci à l'Association pour la Gestion du Musée National de l'Automobile (Collection Schlumpf) pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur leur magnifique collection. Je remercie également mon maître de stage, M. Brice Chalançon, conservateur-restaurateur responsable de l'atelier de restauration du musée, pour avoir proposé cette problématique ainsi que pour son implication et sa contribution aux réflexions tout au long du projet. Je tiens de surcroît à mentionner M. Timothée Quinet et M. Bertrand Heck ainsi que tous les bénévoles, qui m'ont familiarisée avec le monde de l'automobile par le partage de leurs connaissances et expériences. Toute cette belle et joyeuse équipe a fait de ce séjour une expérience aussi enrichissante socialement que professionnellement.

On ne manquera pas de mentionner ici les différents experts qui ont apporté leur aide lors de ce projet. M. Stephan Ramseyer, du laboratoire d'analyses des surfaces de la HE-Arc Ingénierie MicroCity à la Chaux-de-Fonds, a réalisé les analyses et prises de vues au MEB-SDE et a eu la sympathie de satisfaire ma curiosité en répondant à mes questions. M. Christian Vargel et M. Claude Riss, de l'Institut pour l'Histoire de l'Aluminium, sont venus valider le premier diagnostic réalisé sur les véhicules de la collection au terme du stage et ont éclairci plusieurs points de questionnement par leur expertise.

Parce que l'on ne peut réaliser un tel projet sans argent, je tiens à remercier les différentes personnes et institutions qui m'ont aidée à financer ce séjour. Toute ma gratitude va donc au Bureau de la mobilité HES-SO, représenté à la HE-Arc par Mme Cléa Bene, et à l'Agence nationale suisse pour la promotion des échanges et de la mobilité (Moventia) pour m'avoir accordé la bourse Swiss-European Mobility Programme (SEMP). Je remercie surtout mon sponsor principal, ma mère, qui pourrait probablement se vanter d'avoir apposé son nom sur plus de baux ces 6 dernières années que dans toute sa vie.

Enfin à ma famille, à mes proches, à mes camarades de galère, à mes chats, à mes plantes, au café, à mon lit... Merci de votre soutien et de votre patience ! Thank you so much!*

Et à 2020, une bien drôle d'année !

*C'est enfin fini ! Si l'envie me prend de repartir pour un tour, SVP raisonnez-moi.

TABLE DES MATIÈRES

ENGAGEMENT	1
COPYRIGHT	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIÈRES	3
RÉSUMÉ	6
ABSTRACT	7
ZUSAMMENFASSUNG	8
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
I. CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART	11
1. LE MUSÉE NATIONAL DE L'AUTOMOBILE DE MULHOUSE (MNAM)	11
2. PROBLÉMATIQUE	12
3. ETAT DE L'ART	13
3.1. LE CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT	13
3.2. LES LIQUIDES DE REFROIDISSEMENT	17
3.3. L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES	20
3.4. LA CORROSION DE L'ALUMINIUM	22
3.5. FACTEURS D'ALTÉRATION	25
3.6. SYNTHÈSE DE L'ÉTAT DE L'ART	28
4. OBJECTIFS DE CE PROJET	29
II. METHODE	30
1. CORPUS D'ÉTUDE	30
1.1. CONSTITUTION DU CORPUS	30
1.2. CONSTAT D'ÉTAT	33
2. DISCOVERYMAT – CARACTÉRISATION DES ALLIAGES	35
2.1. PRINCIPE DE L'OUTIL	35
2.2. PROTOCOLE DISCOVERYMAT	36
3. OUTIL MiCORR – AIDE AU DIAGNOSTIC DES ALTÉRATIONS	40
3.1. PRINCIPE DE L'OUTIL	40
3.2. PROTOCOLE MiCORR	40
III. ETUDE DES MATÉRIAUX DU CORPUS	42
1. IDENTIFICATION DES ALLIAGES À L'AIDE DE DISCOVERYMAT	42
1.1. RÉSULTATS	42
1.2. SYNTHÈSE DES PREMIERS RÉSULTATS DISCOVERYMAT	47

2. AIDE AU DIAGNOSTIC AVEC MiCORR	48
2.1. STRATIGRAPHIES	48
2.2. RÉSULTATS	52
3. OPTIMISATION DES OUTILS	54
3.1. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES PAR FRX	54
3.2. EXAMEN MEB-SDE	58
4. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DES PIÈCES DU CORPUS	69
<u>IV. ETUDES DE CAS : BUGATTI TYPE 30 ET SIMCA GORDINI TYPE 5</u>	<u>70</u>
1. LES DEUX VÉHICULES ET LEUR CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT	70
1.1. SIMCA GORDINI TYPE 5 [N° INV 1113]	70
1.2. BUGATTI TYPE 30 [N° INV 5067]	71
2. ANALYSE DES ALLIAGES – DISCOVERYMAT	72
2.1. MISE EN ŒUVRE DES MESURES SUR LES VÉHICULES	72
2.2. RÉSULTATS OBTENUS AVEC LA BASE DE DONNÉES OPTIMISÉE	73
2.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS	75
2.4. RETOUR SUR LA MISE EN ŒUVRE DE DISCOVERYMAT	76
3. DIAGNOSTIC DES ALTÉRATIONS – MiCORR	77
3.1. EXAMEN DIAGNOSTIC	77
3.2. CAS LIMITES	80
3.3. DISCUSSION DES RÉSULTATS	82
3.4. RETOUR SUR LA MISE EN ŒUVRE DE MiCORR	83
<u>V. DISCUSSION</u>	<u>84</u>
1. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	84
2. RECOMMANDATIONS	86
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	<u>88</u>
<u>LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	<u>89</u>
<u>LISTE DES FIGURES</u>	<u>92</u>
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	<u>99</u>
<u>LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES</u>	<u>100</u>
<u>LEXIQUE</u>	<u>101</u>

ANNEXES	103
1. LE DÉVELOPPEMENT DU MOTEUR EN LIGNE BUGATTI	103
2. FICHES TECHNIQUES	105
2.1. FICHE EXCELL -35°C - DIFRAMA	105
2.2. FICHE SPÉCIFICATION DES NORMES MB – MERCEDES BENZ	106
3. FICHES DE SYNTHÈSE PAR VÉHICULE	110
3.1. BUGATTI TYPE 28 (B28)	110
3.2. BUGATTI TYPE 30 (B30)	113
3.3. BUGATTI TYPE 37 (B37)	115
3.4. SIMCA GORDINI TYPE 5 ET TYPE 8 (S5 ET S8)	116
3.5. PIÈCES ISOLÉES	119
4. SYNTHÈSE DES ANALYSES DISCOVERYMAT SUR PIÈCES DÉPOSÉES	122
5. LES FICHES MiCORR	129
5.1. B37 C : PLAQUE DE JOINT BUGATTI	129
5.2. Bx : PIPE BUGATTI CORRODÉE	133
5.3. HSX A : CORPS DE POMPE À EAU HISPANO-SUIZA	137
6. EVALUATION DE L'IMPACT DU POLISSAGE POUR DISCOVERYMAT	142
7. SYNTHÈSE DES ANALYSES DISCOVERYMAT SUR VÉHICULES	144
9. TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES EXCEL DISCOVERYMAT	160
10. CONSIDÉRATIONS DÉONTOLOGIQUES	163
10.1. L'OBJET FONCTIONNEL : UN COMPROMIS DE CONSERVATION	163
10.2. NOTIONS DÉONTOLOGIQUES POUR LA RESTAURATION DES VÉHICULES ANCIENS	164

RÉSUMÉ

Plusieurs véhicules du Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), notamment des Bugatti maintenues en fonctionnement, présentent des corrosions récurrentes sur certaines pièces en alliages d'aluminium de leur circuit de refroidissement. Ce travail de mémoire de Master vise à diagnostiquer ces altérations pour quelques-uns de ces véhicules datant de 1920 à 1940, par l'identification du type d'alliage touché et la description des faciès de corrosion observés. Notre approche s'appuie autant que possible sur l'utilisation d'outils d'analyse en libre accès développés par l'unité de recherche de la Haute-Ecole Arc conservation-restauration de Neuchâtel. Il s'agit de DiscoveryMat pour l'identification de la nature des alliages, et de MiCorr pour l'aide au diagnostic des formes de corrosion. Un premier test d'application sur des pièces déposées a montré que les bases de données de ces outils n'étaient pas suffisamment renseignées en entrées spécifiques à ce type d'alliages. Des analyses complémentaires non invasives par fluorescence des rayons X et des examens sur coupes au microscope électronique à balayage associé à une spectroscopie en dispersion d'énergie ont permis de créer de nouvelles entrées représentatives des matériaux en question. Après cette optimisation, une seconde mise en application de ces outils sur des pièces des systèmes de refroidissement de deux véhicules, une Bugatti Type 30 et la Simca Type 5 par Amédée Gordini, a montré la nette amélioration de leur performance dans l'identification des matériaux et le diagnostic des formes de corrosion.

Cette étude montre que des alliages de fonderie Al-Cu-Si-Zn et Al-Si-Cu-Zn ont été utilisés dans la fabrication de telles pièces. Les alliages Al-Cu-Si-Zn ont une faible résistance à la corrosion, vu leur concentration élevée en cuivre (entre 6-12% massique), et la présence d'autres éléments tel que l'étain. Les Al-Si-Cu-Zn identifiés dans les collections approchent les 13% massique de silicium de l'Alpax. Bien que contenant du cuivre, ils sont nettement moins sensibles à la corrosion. L'omniprésence d'alliages Al-Cu-Si-Zn dans les circuits de refroidissement des moteurs Bugatti, ainsi que d'autres facteurs extérieurs tels que la dimension des pipes et la présence de zones de confinement sous des durites imparfaitement étanches peuvent expliquer pourquoi ces véhicules sont particulièrement affectés. En outre, leur fonctionnement pourrait participer à la propagation de ces altérations, les principaux faciès de corrosion observés étant la cavitation et la corrosion par piqûres, phénomènes dont la propagation est promue par la présence d'un flux d'électrolyte.

Ce travail ouvre des pistes de recherches futures dans le but de trouver des traitements pour ces altérations qui soient également conformes à la ligne déontologique du musée.

ABSTRACT

Several vehicles conserved in the collections of the Mulhouse National Automobile Museum (Schlumpf Collection), notably Bugatti vehicles that have been kept in running conditions, develop recurring corruptions on parts of their cooling system made of aluminum alloys. This dissertation aims to diagnose these alterations on some of those vehicles, dating between 1920 and 1940, by assessing the nature of the alloy and describing in detail the corrosion pattern. Our approach relies as much as possible on open-access analytical tools developed by the research unit of the Haute-Ecole Arc conservation-restoration in Neuchâtel, namely DiscoveryMat for the study of alloys, and MiCorr for assistance in the diagnosis of corrosion. Initial examination revealed that the databases powering these tools were not sufficiently referenced with data on these specific types of alloys. Complementary non-invasive analyses by X-ray fluorescence as well as investigations of cross-sections under scanning electron microscope coupled with an energy-dispersive X-ray spectroscope have enabled new references to be created to augment the dataset of these tools. After the optimization of these tools, analyses on assembled parts of two additional vehicles, a Bugatti Type 30 and the Simca Type 5 by Amédée Gordini, highlighted the improvement in the accuracy for the identification of the alloy as well as the corrosion pattern.

The study revealed that cast aluminum alloys Al-Cu-Si-Zn and Al-Si-Cu-Zn were used in the manufacture of cooling system parts. The Al-Cu-Si-Zn alloys show low corrosion resistance, due to their high copper concentration (between 6-12% mass), and the presence of other elements such as tin. The Al-Si-Cu-Zn identified in the collections approach the typical 13% mass of silicon concentration of Alpax. While also containing a significant amount of copper, they are, however, much less prone to corrosion.

The presence of Al-Cu-Si-Zn in the cooling systems of Bugatti engines, along with other external factors such as the size of the pipes and the presence of containment zones under imperfectly sealed hoses, may explain why these vehicles are particularly affected. Moreover, the continued operation of these vehicles could have significantly contributed to the propagation of corrosion, the main patterns identified being cavitation and pitting corrosion, known to be promoted by the flow of an electrolyte.

This work opens up future research directions in the effort to find treatments for these alterations that are also in line with the museum's ethical guidelines.

ZUSAMMENFASSUNG

Mehrere Autos im Nationalen Automobilmuseum von Mulhouse (Sammlung Schlumpf), werden funktionstüchtig gehalten. Davon zeigen insbesondere Bugattis, wiederkehrende Korrosionen an bestimmten Teilen aus Aluminiumlegierungen des Kühlsystems. Ziel dieser Masterarbeit ist es, diese Schäden bei einigen dieser Fahrzeuge aus der Zeit von 1920 bis 1940 zu diagnostizieren, indem der betroffene Legierungstyp identifiziert und die Korrosionsarten beschrieben werden. Der gewählte Ansatz gründet so weit wie möglich auf dem Einsatz von Open-Access-Analyseinstrumenten, die vom Forschungsteam der HE-Arc CR von Neuchâtel entwickelt wurden. Dabei handelt es sich um DiscoveryMat zur Identifizierung der Legierung und MiCorr zur Mithilfe bei der Diagnose von Korrosionsformen. Ein erster ausgeführter Applikationstest an den Teilen zeigte, dass die Datenbanken dieser Instrumente nicht genügend Informationen in Bezug auf spezifische Einträge für diese Legierungsart enthielten. Zusätzliche Analysen durch XRF und Untersuchungen an Querschliffen mit einem REM-EDX ermöglichten es, neue, für die betreffenden Materialien, repräsentative Einträge zu erstellen. Nach dieser Optimierung zeigte eine zweite Anwendung dieser Werkzeuge an Teilen der Kühlsysteme von zwei Fahrzeugen, einem Bugatti Typ 30 und einem Simca Typ 5 von Amédée Gordini, die deutliche Verbesserung ihrer Leistung bei der Identifizierung von Werkstoffen und der Diagnose von Korrosionsformen.

Diese Studie zeigt, dass Gusslegierungen Al-Cu-Si-Zn und Al-Si-Cu-Zn für die Herstellung solcher Teile verwendet wurden. Al-Cu-Si-Zn-Legierungen weisen aufgrund ihrer hohen Kupferkonzentration (zwischen 6 - 12 % der Masse) und des Vorhandenseins anderer Elemente wie Sn eine geringe Korrosionsbeständigkeit auf. Die in den Sammlungen identifizierten Al-Si-Cu-Zn-Legierungen nähern sich dem Massengehalt von 13% Silizium in Alpac. Obwohl sie Cu enthalten, sind diese viel weniger korrosionsanfällig. Die Omnipräsenz von Al-Cu-Si-Zn-Legierungen in den Kühlkreisläufen von Bugatti-Motoren sowie andere externe Faktoren wie die Größe der Rohre und das Vorhandensein von Eindämmungszonen unter unvollständig abgedichteten Schläuchen können erklären, warum diese Fahrzeuge besonders betroffen sind. Darüber hinaus könnte ihr Funktionieren zur Ausbreitung dieser Veränderungen beitragen, wobei die wichtigsten beobachteten Korrosionsarten Hohlraumbildung und Lochfraß sind, Phänomene, deren Ausbreitung durch das Vorhandensein einer Elektrolytstörung begünstigt wird.

Diese Arbeit eröffnet zukünftige Forschungswege mit dem Ziel, Behandlungen für diese Veränderungen zu finden, die auch den ethischen Richtlinien des Museums entsprechen.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

*« Le Conservateur-Restaurateur est un professionnel qui a la formation, la connaissance, les aptitudes, l'expérience et les facultés de **compréhension** pour **agir** dans le but de préserver les biens culturels pour le futur [...] »*

(E.C.C.O 2002)

Comprendre pour agir : face à un bien culturel présentant une altération, poser un diagnostic pertinent est primordial. Quels sont les phénomènes en jeu ? Quelles en sont les causes ? Quelle en est l'étendue et la vitesse de progression ? C'est sur la base de ce diagnostic (et du pronostic qui en découle) que la nécessité matérielle¹ d'un traitement sera discutée. Cependant, la diversité de matériaux et de type d'objets au sein d'une même institution met bien souvent les personnes en charge de leur suivi dans l'impossibilité de développer une expertise absolue de leurs collections. Ceci explique pourquoi la nécessité d'une approche interdisciplinaire et de plateformes d'échange autour des problématiques de conservation est au cœur des discussions interprofessionnelles depuis plusieurs années, alors que les collaborations entre écoles, laboratoires et institutions muséales ont déjà à maintes reprises fait leurs preuves. Le Musée National de l'Automobile de Mulhouse (MNAM²) et la Haute-Ecole Arc Conservation-Restoration de Neuchâtel (HE-Arc CR) sont deux institutions particulièrement actives dans cette démarche et ont par ailleurs déjà collaboré à plusieurs occasions, la dernière en date étant le projet de recherche Acoustic Emission Monitoring of Historical Vehicles (ACUME-VH)³, toujours en cours lors de la rédaction de ce travail.

Au printemps 2019, le MNAM approchait à nouveau la HE-Arc CR avec la question technique suivante :

« Pourquoi des pièces en alliage d'aluminium des circuits de refroidissement de certains de nos véhicules fonctionnels présentent-elles une corrosion récurrente ? »

Essayant depuis plusieurs années déjà de comprendre ce problème, le musée avait conscience de sa complexité, compte-tenu de la multiplicité des causes potentielles. Il avait

¹ Les valeurs culturelles permettent de pondérer le besoin immatériel d'agir, d'autres considérations telles que le budget de l'institution définissent la marge de mise en œuvre de l'intervention.

² Les abréviations sont introduites dans le texte à chaque chapitre de cette manière (XXX). Une liste est disponible en p.100.

³ Brambilla, et al. 2019.

en outre déjà commencé à investiguer cette problématique par de premières études sur les liquides de refroidissement employés au MNAM ainsi que par la mise en place de certaines mesures telles que le suivi régulier des véhicules problématiques ou encore l'installation à titre préventif d'anodes sacrificielles de magnésium⁴ dans les parties critiques d'un circuit. De son côté, la HE-Arc CR cherchait à optimiser et à diffuser des outils d'analyse et d'aide au diagnostic en libre accès développés au sein de son unité de recherche (*UR-Arc CR*). La problématique soulevée par le MNAM et son intérêt pour l'utilisation d'outils d'analyses en libre accès ont permis la mise en place d'un stage de Master Conservation-Restauration d'Objets Scientifiques, Techniques et Horlogers (*CROSTH*) portant sur la compréhension de l'altération des matériaux considérés via leur analyse et la mise en application de ces outils. Le présent rapport fait état des résultats obtenus.

Le premier chapitre est une mise en contexte. On y introduit toutes les notions de base nécessaires à la compréhension de la problématique puis définit les objectifs du projet : on s'intéresse à la composition des alliages d'aluminium des pièces qui se corrodent afin d'évaluer l'influence de celle-ci sur les corrosions observées. Le second chapitre présente la méthodologie générale de l'étude. Il fait la description du corpus de pièces puis présente les outils analytiques sélectionnés pour ce projet : DiscoveryMat et MiCorr. Le troisième chapitre compile l'ensemble des résultats analytiques. On évalue la pertinence de l'outil DiscoveryMat pour définir la composition des alliages étudiés, puis des stratigraphies décrivant certaines altérations observées sont construites et l'application MiCorr est testée afin d'établir un diagnostic plus précis. Cette première application montre des résultats médiocres, les alliages et altérations considérées n'étant pas représentés dans les bases de données de ces outils. Les données recueillies sur le corpus ont toutefois été complétées à l'aide d'autres méthodes (FRX, MEB-SDE) et ont été intégrées aux bases de données. Le quatrième chapitre est une étude de cas in situ sur deux véhicules : une Bugatti Type 30 et la Simca Gordini Type 5. Il a pour but de valider l'optimisation des bases de données du chapitre précédent et d'évaluer la possibilité de mise en œuvre de ces outils in situ.

Ce travail a non seulement permis de diagnostiquer les corrosions observées sur certaines pièces de circuits de refroidissement de véhicules anciens (~1920-1940) du MNAM, mais a, par ailleurs, fait la démonstration de l'intérêt de recourir à des outils en libre accès destinés aux professionnels/elles de la conservation-restauration pour la caractérisation de matériaux et la documentation de leurs altérations.

⁴ Annexe 3.4

I. CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

1. Le Musée National de l'Automobile de Mulhouse (MNAM)

Le Musée National de l'Automobile de Mulhouse (*MNAM*) abrite aujourd'hui l'une des plus grandes collections automobiles du monde, comptant environ 600 véhicules de 98 marques différentes, construits entre 1918 et dont 430 sont aujourd'hui classés aux monuments historiques⁵. Le musée est installé dans l'ancienne usine textile Heilmann, Koechlin et Desaulles, une filature de laine rachetée par les Frères Schlumpf en 1957.

La collection est constituée dans le courant des années 1960, lorsque Fritz Schlumpf fait secrètement l'acquisition d'un total de quelques 400 voitures anciennes, dont une importante quantité de Bugatti. En 1966, il décide de mettre en valeur cette collection ; un espace d'exposition est aménagé dans l'usine et les ouvriers sont affectés à la restauration des véhicules. L'histoire de cette collection prend un tournant significatif dès 1976, lorsque des contestations s'élèvent au sein des usines appartenant aux deux frères, alors contraints de fuir en Suisse. En 1977, les syndicats ouvriers occupent la filature et prennent possession du musée. Par crainte que les véhicules ne soient revendus et disséminés à travers le monde, la collection est classée aux monuments historiques en 1978. Cette affaire prend fin avec la décision juridique de liquidation des biens des frères Schlumpf l'année suivante. La collection est dès lors propriété de l'Association du Musée National de l'Automobile⁶. L'étude, la conservation et toutes les autres activités relevant de la gestion de cette collection sont mises sous la responsabilité de l'Association pour la Gestion du Musée National de l'Automobile⁷ dès 1982. En 1999 l'exploitation du musée, des restaurants et de la boutique est privatisée auprès de la société Culturespaces. En 2000, le musée est rénové et en 2006 de nouveaux espaces d'exposition sont ouverts au public. Le musée est renommé Cité de l'Automobile – Musée national – Collection Schlumpf. Enfin, l'Autodrome est inauguré en 2011, permettant aux visiteurs de vivre l'expérience de certains véhicules en état de fonctionnement (véhicules qualifiés de « dynamiques »)⁸.

⁵ Service des Monuments Historiques, 1978.

⁶ Constituée de la Ville de Mulhouse, du Département du Haut-Rhin, de la Région Alsace, de la Chambre de Commerce et d'Industrie de Mulhouse, de l'Automobile Club de France, de la Société Panhard et du Comité du Salon de l'Automobile.

⁷ Constitué de Mulhouse Alsace Agglomération, du Conseil Général du Haut-Rhin, de l'Office du Tourisme de Mulhouse et de l'Association des Musées des Arts et Techniques de Mulhouse.

⁸ Culturespaces, 2015 ; Chalançon, 2019 ; Keller, 2004.

L'Association de gestion compte un service administratif et un service scientifique. Les missions du service scientifique comprennent toutes les activités de conservation, de conservation préventive et de restauration des véhicules de la collection. Ce stage de Master s'est déroulé sous la supervision de M. Brice Chalançon, responsable de l'atelier de restauration du MNAM, en charge du suivi et de l'entretien des quelques 80 véhicules fonctionnels du musée. La remise et le maintien en fonctionnement de certains véhicules a pour le musée un intérêt sociologique, didactique et patrimonial⁹. On retrouve alors le délicat jeu d'équilibre bien connu des professionnels de la conservation entre préservation de la dimension matérielle et immatérielle de l'objet¹⁰. Le suivi minutieux de cette partie de la collection, s'appuyant sur une documentation de chaque mise en fonctionnement à l'aide d'un carnet de suivi et de l'évolution de l'état de conservation, permet de discuter au cas par cas le maintien en fonctionnement d'une automobile et son impact sur ses autres valeurs culturelles.

2. Problématique

C'est justement lors du suivi de ces voitures dynamiques que, à de nombreuses reprises, l'apparition de dépôts de corrosion au niveau de certaines pièces des systèmes de refroidissement en alliage d'aluminium a été constatée. Les véhicules Bugatti sont largement touchés par ce problème, alors que d'autres marques semblent épargnées. À terme, cette altération compromet le fonctionnement des véhicules touchés, impactant de ce fait une partie de leurs valeurs culturelles et remet en cause leur maintien en fonctionnement. Dans le but de réduire la fréquence d'apparition et la vitesse de progression de cette altération, le musée a testé différents types de liquides de refroidissement¹¹ et a inséré des anodes sacrificielles de magnésium dans certains circuits problématiques¹². Cependant, ces mesures empiriques n'ont pas apporté de solution satisfaisante sur le long terme, d'où le souhait d'approcher le problème sous l'angle de l'étude des matériaux en place. Avant cela il est important de bien définir la structure et la fonction d'un circuit de refroidissement, d'avoir une idée de la nature des matériaux le constituant et enfin de connaître le type et la sensibilité des alliages d'aluminium s'y trouvant. L'état de l'art suivant dresse le niveau des connaissances actuelles sur le sujet.

⁹ Chalançon, 2019.

¹⁰ Annexe 10.

¹¹ Chapitre I section 3.2.

¹² Annexe 3.4

3. Etat de l'art

3.1. Le circuit de refroidissement

Un moteur thermique transforme l'énergie thermique générée par l'explosion d'un gaz en énergie cinétique. La chaîne de mouvement est généralement la suivante : des pistons sont mis en mouvement dans les cylindres du bloc moteur par l'explosion d'un mélange d'air et de carburant injecté dans la chambre de combustion. Les entrées et sorties de gaz dans la chambre sont gérées par le mouvement alterné de soupapes (ou le coulissement de chemises pour les moteurs sans soupapes) synchronisé par la partie supérieure du moteur (un arbre à cames par exemple). Le mouvement linéaire des pistons est transformé en mouvement rotatif par un vilebrequin se trouvant dans le carter (Figure 1). Cette énergie est par la suite transmise vers les roues du véhicule.

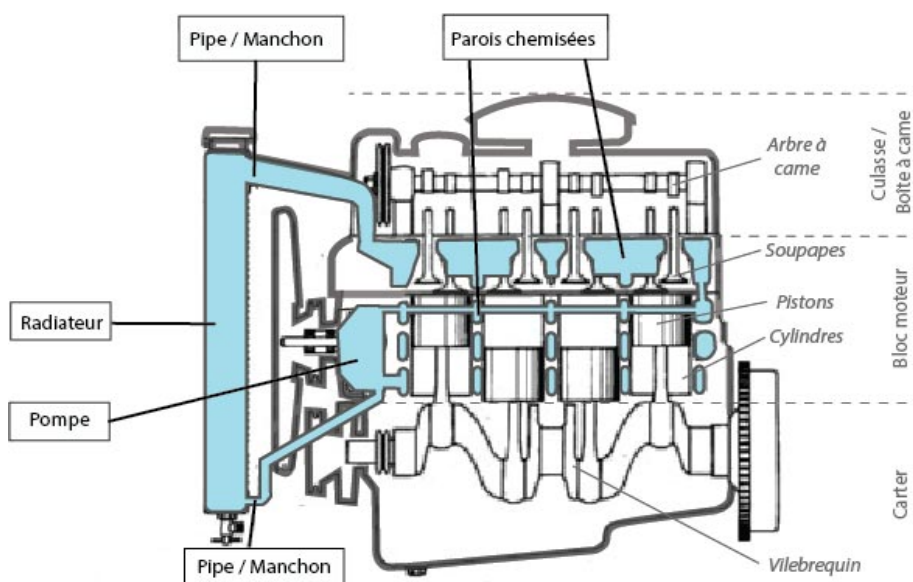


Figure 1: Représentation en coupe latérale d'un moteur et de son circuit de refroidissement.

Un tel moteur fait face à une problématique de gestion de la température. Celle-ci provient de son incapacité à transformer toute l'énergie calorifique fournie par la combustion du carburant. En effet, de l'étincelle à la sortie du bloc, un tiers seulement de l'énergie générée par l'explosion est transmise sous forme d'énergie cinétique, le reste est perdu par diffusion thermique soit dès l'étincelle, soit par divers frottements lors de la transmission du mouvement (Figure 2). Cette chaleur, si elle n'est pas évacuée rapidement et excède les 100°C, peut causer d'importants dégâts matériels sur les différentes pièces du moteur.

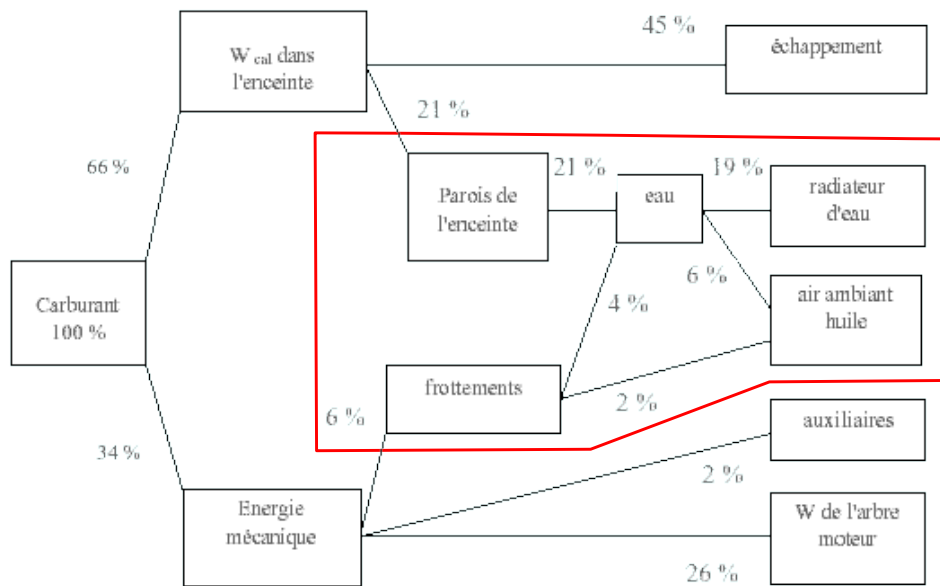


Figure 2: Répartition de l'énergie produite par le carburant. En rouge, pertes thermiques évacuées à travers le bloc et le circuit. ©Philippe Boursin.

Pour remplir cette mission de transfert calorique au sein et hors du bloc moteur, différents systèmes de refroidissement existent. Les plus répandus dans le patrimoine automobile sont les circuits de refroidissement par air et par eau. Ce projet considère la seconde catégorie. L'eau est en effet un excellent moyen de transporter ces calories hors du bloc. Le principe est de faire circuler de l'eau autour des zones d'échauffement du bloc moteur puis d'entraîner cette eau réchauffée pour la refroidir à nouveau hors du bloc¹³.

Ces circuits à eau présentent généralement la structure suivante : un échangeur thermique ou radiateur, des conduits de circulation du liquide (système de pipes et durites/manchons pour l'extérieur du bloc et des pièces à parois chemisées pour l'intérieur du bloc) et une pompe à eau (Figure 1, parties en bleu).

3.1.1. Echangeur thermique / radiateur

Le liquide de refroidissement doit pouvoir évacuer la charge calorique qu'il a accumulée lors de son passage au travers du bloc. Dans le cas des machines-outils de l'industrie, de grands bassins d'eau permettent de gérer la température sur une journée de fonctionnement. Sur un véhicule cependant, il faut pouvoir remplir cette tâche avec une quantité d'eau transportable. Un refroidissement actif au travers d'un échangeur thermique (Figure 1) s'est avéré être une bonne solution. Ce radiateur fait circuler l'eau au travers de fines ailettes ventilées. La surface d'échange est grande et la température est donc évacuée efficacement.

¹³ Poulain et Poulain, 1995. p. 86.

Il existe plusieurs types de radiateurs : à serpentins (ancêtres), à véritables nid d'abeille (années 1920) et à faisceaux de tubes (moderne). Les radiateurs des véhicules anciens ont généralement un corps en laiton ou maillechort sur lequel les ailettes de cuivre sont brasées à l'étain¹⁴. Les radiateurs sont aujourd'hui en alliages d'aluminium de la famille 3000 (Al-Mn)¹⁵.

3.1.2. *Circuit de pipes et pièces chemisées*

Le liquide circule entre le radiateur et le bloc soit directement au sein des pièces échauffées, soit par le biais d'un circuit de tuyaux. Ce circuit est un assemblage de pipes en alliage d'aluminium ou cuivreux connectées entre elles par des durites (Figure 1). Ces durites sont généralement des tubes en caoutchouc ou autre élastomère moulé sur une gaine de textile et serrés par des bagues d'acier de manière à assurer au mieux l'étanchéité.

Les parties devant être refroidies sont réalisées en pièces de fonderie équipées d'une double paroi appelée chemise d'eau, qui assure l'évacuation de la chaleur sans compromettre la lubrification des pièces en mouvement. Ces pièces en fonte d'acier ou d'aluminium sont coulées d'un bloc, ce qui les rend vulnérables en cas de gel, la prise de volume du liquide pouvant causer un éclatement¹⁶. La pipe d'admission, permettant l'injection du gaz dans la chambre de combustion, peut également être réalisée avec une double paroi et connectée au circuit. Le liquide, alors chauffé par le bloc, circule dans cette pipe et permet de porter le mélange d'air et de gaz à température idéale pour l'explosion dans la chambre.

3.1.3. *Pompe à eau*

Pour permettre une évacuation efficace de la chaleur, il faut que le liquide circule rapidement entre le bloc et le radiateur. Cette circulation est en partie (parfois uniquement) assurée par *l'effet thermosiphon*¹⁷. Elle est cependant très lente et demande une tuyauterie de grand diamètre pour assurer un débit suffisant. La présence d'un ventilateur accélérant le refroidissement de l'eau améliore cette circulation, mais c'est l'installation d'une pompe à eau qui va activement stimuler le flux du liquide au sein du circuit. La forme, les matériaux et la position de la pompe à eau peuvent varier, elle requiert cependant d'entraîner sa turbine en la connectant à une des pièces rotatives du moteur.

¹⁴ Poulain et Poulain, 1995. p. 89.

¹⁵ Din-Ştirbu, 2005. p. 10.

¹⁶ Constantin, 2011.

¹⁷ Voir lexique p.101 ; Poulain et Poulain, 1995.

3.1.4. Le moteur en ligne Bugatti

Bugatti a produit des moteurs à cylindres en ligne¹⁸. Les véhicules produits au début du XXe siècle ont des radiateurs en nid d'abeille en cuivre et maillechort. La pompe à eau est réalisée en bronze ou partiellement en aluminium et se trouve sur l'un des côtés du bloc (1. Figure 3). Le liquide circule au travers du bloc à cylindres et du bas de la boîte à cames (4. Figure 3). La pipe d'admission (3. Figure 3) est également chemisée. Le circuit de refroidissement contient donc une partie secondaire qui détourne le liquide chaud vers l'admission et l'utilise pour mettre le gaz à température idéale pour l'injecter dans la chambre et faciliter l'explosion.

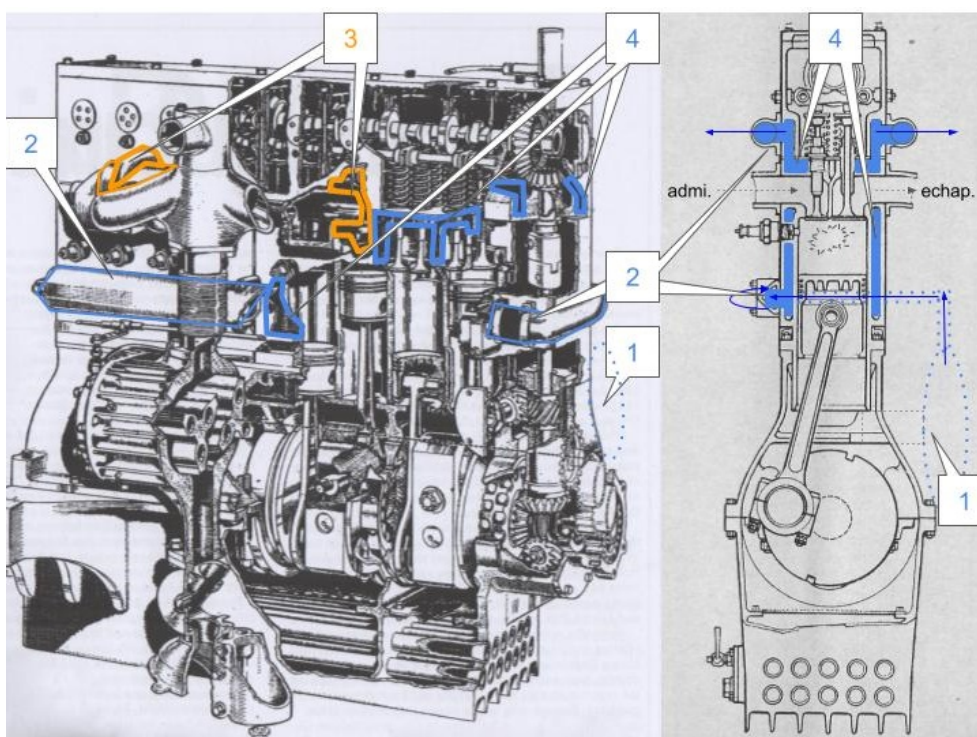


Figure 3: Structure du circuit de refroidissement mise en évidence, moteur 8 cylindres en ligne Bugatti Type 35. 1. Pompe à eau, 2. Pipes, 3. Admission, 4. Chemise d'eau.

¹⁸ Histoire du développement de ces moteurs en annexe 1.

3.2. Les liquides de refroidissement

La composition de ces fluides impacte la tenue des matériaux constitutifs des systèmes de refroidissement. Par la suite, nous détaillons leurs caractéristiques et leur évolution.

Au début du XXe siècle, on utilisait simplement de l'eau pour refroidir les moteurs des automobiles. On n'accordait alors que peu d'attention à la corrosion et à sa prévention dans le système de refroidissement. Les véhicules n'étaient alors employés que lors de la belle saison et les circuits de refroidissement vidangés et protégés en hiver¹⁹. Cependant, avec l'augmentation de l'utilisation des voitures en toutes saisons, l'emploi seul de l'eau est devenu problématique et on a considéré l'ajout d'un agent antigel pour prévenir sa congélation et optimiser ses qualités d'échanges thermiques²⁰. Différents adjuvants ont été considérés : alcool dénaturé, glycérine, éthylène glycol, ainsi que de nombreux autres liquides organiques, sucres ou sels. Les solutions à base de sucres ou de sels ont rapidement été écartées, les unes à cause de leur mauvais rendement thermique, les autres à cause de leur corrosivité. Les solutions alcoolisées et à base de glycérine ont longtemps été en concurrence²¹. La glycérine a finalement été retenue pour des raisons de coût et de faible évaporation²². Cependant, on réalise que ce produit s'acidifie avec le temps, provoquant la corrosion rapide des métaux du circuit, et on lui préférera alors l'emploi du monoéthylène glycol (*MEG*)²³ ou du propylène glycol (*PEG*)²⁴.

Le cahier des charges d'un liquide de refroidissement peut être synthétisé comme suit :

- Doit pouvoir circuler correctement à travers le circuit. Sa viscosité doit donc rester adaptée sur toute la gamme de température de fonctionnement du moteur.
- Doit offrir un bon transfert thermique. C'est-à-dire rapidement monter (respectivement descendre) en température pour assurer le bon fonctionnement du moteur ainsi que l'évacuation des calories qu'il produit.
- Ne doit pas geler à basse température.
- Ne doit pas surchauffer ni provoquer de surchauffes locales
- Doit prévenir la corrosion au sein du circuit de refroidissement pour assurer la longévité de ses différents composants. Ne doit pas lui-même être source de corrosion.

¹⁹ Donnay, 2013. [En Ligne]

²⁰ Constantin, 2011. p. 14.

²¹ Desarces, 1924. p. 557.

²² Constantin, 2011. p. 15.

²³ Toxique, agressif pour la carrosserie, mais efficace.

²⁴ Plus cher mais plus stable ; Constantin, 2011. p. 15.

La composition de base de ces produits est généralement la même. Il s'agit d'une solution tamponnée²⁵ d'eau déminéralisée (1/2) et d'antigel tel que le glycol (~1/4) à laquelle on ajoute un mélange d'inhibiteurs de corrosion organiques et/ou minéraux (~1/4) ainsi que d'autres additifs (Supplemental Coolant Additives - *SCA*) remplissant de multiples fonctions (colorants, modification de la température de fusion et d'ébullition, etc.)²⁶. Un liquide est classé selon deux critères : son type caractérise l'antigel et sa catégorie renseigne sur la nature des *SCA*.

Les propriétés de l'antigel du liquide sont classées selon la norme NF R15-601 (AFNOR 1991) en fonction de leur température de fusion et d'ébullition :

Type 1 : gel -15°C, ébullition 155°C

Type 2 : gel -18°C, ébullition 108°C

Type 3 : gel -35°C, ébullition 155°C.

En pratique, c'est la nature des *SCA* qui permet de différencier les grandes catégories de liquides. Trois grandes catégories se dessinent²⁷ :

Catégorie C, minéral : additifs inorganiques (Inorganic Additive Technology - *IAT*). Il se forme une couche solide à la surface du métal pour le protéger et favoriser les échanges thermiques.

Catégorie D ou G, organique : additifs organiques (Organic Additive Technology - *OAT*). Les molécules organiques du liquide s'orientent à la surface du métal, formant une fine couche protectrice se régénérant.

Catégorie Hybride : additifs organiques et minéraux (Hybrid Organic Additive Technology - *HOAT*). Les inhibiteurs minéraux protègent la surface et les additifs organiques stabilisent le mélange.

Tout liquide de refroidissement a une durée de vie limitée, d'une part parce que sa réserve d'inhibiteurs de corrosion est consommée ou dégradée, d'autre part parce que le chauffage à répétition engendre une acidification de l'éthylène glycol²⁸. Pour contrer ce problème, des (H)OAT "grande longévité" (Long Life Coolant - *LLC* ou Extended Life Coolant - *ELC/XLC*) ont un mélange de *SCA* stabilisants qui permet de prolonger leur durée de vie dans les circuits²⁹.

²⁵ La plupart du temps avec des borates ou phosphates.

²⁶ Motul, 2020. [Interview]

²⁷ Fritz, 2006. [En ligne] ; Donnay, 2013. [En ligne]

²⁸ Dans un mélange 50/50 d'eau et éthylène glycol chauffé à 100°C, on observe la formation d'acide oxalique, glycolique et formique. La présence de cuivre peut jouer le rôle de catalyseur pour l'oxydation de l'éthylène glycol. (Tierce, 2006, p. 50-52)

²⁹ Tierce, 2006, p. 50-52.

Les liquides de refroidissement utilisés au MNAM sont soit de l'eau, soit des mélanges industriels classique d'eau-glycol. Les deux produits commerciaux retenus par l'atelier sont les liquides Excell 35° [DIFRAMA] et Mercedes-Benz Korrosions/ Frostschutzmittel MB 325.0 [Mercedes-Benz]. Le MB 325.0 est une norme imposée par Mercedes pour ses moteurs. Les fiches techniques³⁰ nous renseignent sur leur composition :

Excell 35° : MEG et eau. HOAT LLC sans nitrite, amine, phosphate et silicate.

MB 325.0 : MEG et eau. HOAT LLC à base de silicates et borates, garanti sans nitrite, amine et phosphate.

L'analyse de ces liquides par le Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaire de Mulhouse a permis de préciser ces compositions³¹ :

Excell 35° : Eau déminéralisée + MEG + Benzoate de Sodium (SCA stabilisant) + colorant jaune.

MB 325.0 : Eau déminéralisée + MEG + Benzotriazole (SCA stabilisant) + éthers et esters non qualifiés.

L'atelier de restauration du MNAM est en contact régulier avec ses fournisseurs et demande des informations et conseils sur les huiles, graisses, liquides de refroidissement, etc. utilisés sur les collections.³²

³⁰ Fiches techniques en annexe 2.

³¹ Kern, 2016. [Non publié]

³² Motul, 2020. [Interview]

3.3. L'aluminium et ses alliages

Depuis 1886 et l'invention du procédé "Hall-Héroult" de production de l'aluminium par réduction électrolytique de l'alumine, la France s'est imposée comme pays de l'aluminium, le sud-est du pays étant riche en bauxite, minerai ayant une forte teneur en alumine. Au début du XXe siècle, l'état encourage la recherche autour de ce nouveau matériau et de ses alliages possibles pour diverses applications industrielles³³. Les alliages d'aluminium sont depuis 1970 partagés en 8 familles, toutes adaptées à différents domaines d'application : Al non-alliés, Al-Cu, Al-Mn, Al-Si, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn, Al-autres. On peut attendre des alliages d'une même famille qu'ils présentent des propriétés physiques semblables.

L'avantage d'allier l'aluminium est entre autres de le rendre mécaniquement plus résistant. Ces propriétés mécaniques peuvent encore être améliorées par différents procédés après coulée du matériau. Certains alliages (Al-Cu et Al-Zn), grâce à différents traitements thermiques, subissent un *durcissement structural* ³⁴avec le temps, alors que d'autres (Al-Mn, Al-Mg et Al-Mg-Si) sont durcis par laminage et revenu. Les traitements de mise en forme et élaboration du produit de première coulée ont donc également un impact sur les propriétés du métal, puisque ces modifications induisent des changements dans sa structure microcristalline. Dans le cas des alliages de fonderie, et surtout au début du XXe siècle, des traitements supplémentaires ne sont que rarement entrepris après la coulée. Le moulage de ces alliages peut être réalisé de différentes manières (Tableau 1) : dans des moules à usage unique *en sable*³⁵ coulé uniquement par gravité, ou en série, alors coulé ou injecté sous pression dans des *coquilles* ³⁶,

3.3.1. Son utilisation dans le secteur de l'automobile

Dans le secteur de l'automobile, dès la fin du XIXe siècle, on va vouloir utiliser l'aluminium pour alléger les véhicules. En 1895 déjà, Dion-Bouton fabrique un tricycle dont le carter du bloc moteur est en alliage d'aluminium³⁷. En 1899, grâce à un puissant moteur électrique et à sa carrosserie en forme d'obus en *Partinium*³⁸ (Al-Cu ~7%³⁹, Zn, Si, Fe), la « Jamais-Contente » de Jenatzy dépasse les 100km/h. Dès les années 1910, d'autres alliages Al-Cu

³³ Guillet, 1927. p. 185.

³⁴ Voir lexique p.101.

³⁵ Voir lexique p.101.

³⁶ Vargel, 1999. p. 21-22 ; Voir lexique p.101.

³⁷ Lumet, 1924 p. 33.

³⁸ Voir lexique p.101.

³⁹ Ces pourcentages et les suivants sont donnés en masse.

tels que le *Duralumin*⁴⁰ (Al-Cu ~4% mass., Mg 1%, Mn 0.5-1%) font leur apparition⁴¹.

La présence de cuivre, ajouté pour améliorer ses propriétés mécaniques, diminue sa résistance à la corrosion et augmente les risques d'éclatement dû au retrait des pièces moulées en sable. Cela rend extrêmement difficile d'obtenir des produits de fonderie de qualité⁴². De plus, ces premiers alliages contiennent d'autres éléments pouvant diminuer leurs performances, notamment l'étain⁴³. Pour ces raisons, les Al-Cu restent longtemps en concurrence avec l'acier. Ils trouvent cependant leur place au sein de différentes parties du moteur car ils permettent de diminuer la consommation de carburant par l'allégement des pièces tout en garantissant une bonne tenue du matériau⁴⁴. De plus, leur bonne conductivité thermique permet une évacuation efficace de la chaleur,⁴⁵ ce qui augmente considérablement le rendement du moteur⁴⁶. Dès la moitié des années 1910, ils remplacent petit à petit la fonte d'acier pour la fabrication des carters⁴⁷, des pistons et des bielles. Ces pièces sont généralement réalisées en Duralumin ou autres alliages d'aluminium contenant des teneurs variables de cuivre (7-12% en moyenne). Cette concentration dépend grandement de la fonderie et peut atteindre les 20%⁴⁸.

Bénéficiant des progrès technologiques de l'aviation lors de la première guerre mondiale⁴⁹, les années 1920 voient apparaître deux innovations importantes. La première est la maîtrise de la coulée sous pression en moule à coquille⁵⁰, qui va permettre de réaliser des pièces de fonderie plus complexes et de bien meilleure qualité⁵¹. La seconde est le développement des alliages Al-Si. Cette famille compte 3 catégories : Les *hypoeutectiques* (<12%), les *eutectiques* (~12%) et les *hypereutectiques*⁵² / hypersiliciés (>12%). A partir de l'eutectique, le métal est plus facile à couler. De plus, le silicium augmente la résistance de l'alliage à la corrosion. Ainsi, les Al-Cu sont peu à peu remplacés par l'*Alpax*⁵³ (Al-Si eutectique 12-13%⁵⁴) ou des hypersiliciés pour la réalisation de pistons, blocs à cylindres et culasses⁵⁵.

⁴⁰ Voir lexique p.101.

⁴¹ L'Aluminium français, 1925. p. 71.

⁴² Difficulté à la coulée, forte porosité des alliages, éclatement à la sortie des moules. (Guillemot, 1933)

⁴³ Degriigny, 2019. p. 88.

⁴⁴ Bodet, 1931.

⁴⁵ Vargel, 1999. p. 9.

⁴⁶ Lumet, 1924. p. 33.

⁴⁷ L'Aluminium français 1924. p. 35.

⁴⁸ Guillet, 1921. p. 730-731.

⁴⁹ Degriigny, 2019 ; Lumet, 1924.

⁵⁰ Guérin, 1925.

⁵¹ Lumet, 1924.

⁵² Pour les trois termes, Voir lexique p.101.

⁵³ Idem.

⁵⁴ L'Aluminium français, 1926. p. 240-243.

⁵⁵ Guillet, 1921.

Tableau 1 : Principaux alliages d'aluminium de fonderie et leur composition. R : charge de rupture, A : allongement de rupture, Δ : dureté et f : résistance à la flexion. ©BSPI 150, 1936.

	COMPOSITION P. 100						ÉTAT	CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES			
	Cu	Si	Mg	Mn	Ti	Ni		R (kg/mm ²)	A p. 100	Δ (Brinell)	f (kgm/mm ²)
1.	Cu	8					Coulé en sable.	12-15	1-2		5,5*
							Coulé en coquille.	16-18			
		12					—, traité.	23-28	< 2		
	Cu-Ti (AP 33)	4,5			0,4		Coulé en coquille.	15			4,8*
							—, traité.	30	< 2		
							Coulé.	16	3		
2.	Alpax.	12 à 13					—, traité (suivant dureté de chauffage).	26 à 32	10 à 17		
							Coulé en sable.	16-19			
							— en coquille.	20-23	5 à 10		
	Alpax spéciaux	12,5	0,3	0,5			Coulé en sable.	18	5	60	5,5*
							— en sable, traité.	26	2,5	100	
							Coulé en coquille, traité.	25-27		130	
	Si-Mg-Mn	14	1	1		2	Coulé en sable.	15	2		
							—, traité.	27-29	1,5	100-110	
							Coulé en sable, traité.	20-25	1-2	100-130	
	Alliage Y	4	1,5			2	Coulé en coquille, traité.	28-33	1-4	110-140	
							—, traité.	35-39	1	130 150	
							Coulé en coquille, traité.				
3.	Alliage RR 53.	2,25	1,25	1,6	0,1	1,3					
	Hypersiliciés.	18 à 25									

Le Tableau 1 rend compte de la diversité de ces alliages d'aluminium de fonderie en 1936. On retrouve des alliages à 8-12% de cuivre (1.) et les alliages Al-Si tels que l'Alpax (2.) ou des hypersiliciés (3.).

De nos jours, les alliages d'aluminium de fonderie, principalement les Al-Mn et Al-Si⁵⁶, sont bien installés dans l'automobile et les moteurs approchent le « tout-aluminium ». Leur production pour ce secteur compte pour 60% du tonnage mondial⁵⁷.

3.4. La corrosion de l'aluminium

3.4.1. Réactivité de l'aluminium

La corrosion est une réaction électrochimique entraînant un transfert de charges électroniques entre la surface d'un métal et une phase aqueuse. Elle est le résultat de deux réactions simultanées d'oxydo-réduction.

L'oxydation du métal (Al) est la perte d'électrons et le passage en solution d'espèces ioniques provenant du métal, selon $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$.

Les électrons libérés sont réduits par le milieu environnant, selon $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ en milieu alcalin ou neutre et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ en milieu acide.

⁵⁶ Constantin, 2011. p. 13.

⁵⁷ Vargel, 1999. p. 21.

Les ions Al^{3+} et OH^- se combinant, l'aluminium se recouvre alors d'une fine couche d'hydroxyde d'aluminium qui évolue en oxyde Al_2O_3 . Cette couche est divisée en deux parties distinctes : une couche barrière, fine et compacte, se formant instantanément à la surface du métal et une couche hydratée, qui se développe au-dessus. Cette dernière est un produit blanc, d'aspect gélatineux ou cireux qui peut devenir très volumineux en fonction de l'environnement⁵⁸. L'aluminium étant un métal amphotère, cette couche d'alumine passivante sera dissoute en milieu acide comme en milieu alcalin (Figure 4).

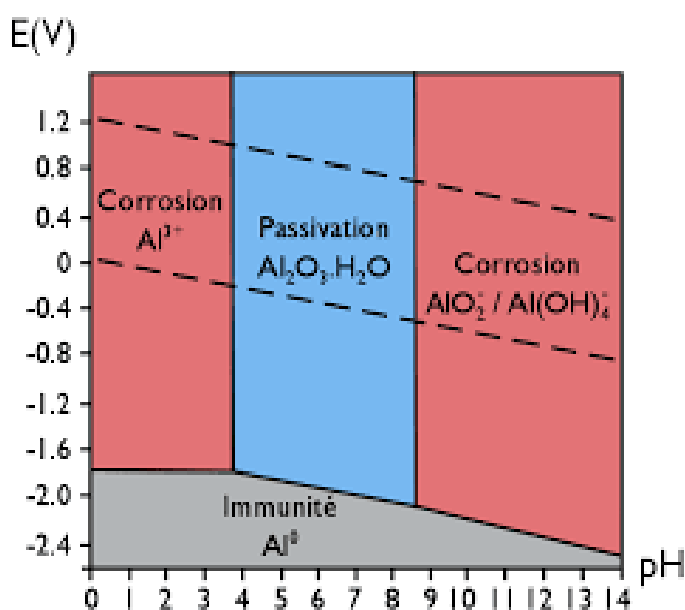


Figure 4: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur
 ©Thèse de Marion Ely. ©CNRS2016.

3.4.2. Le ternissement

Le ternissement est un épaissement de la couche d'oxyde à l'atmosphère par l'action de facteurs environnementaux agressifs tels que l'humidité et la présence d'ions sulfures. On observe alors un changement de couleur et d'aspect de surface (formation de taches⁵⁹) plus ou moins important en fonction de la concentration de ces ions et de l'épaisseur d'oxydes développés⁶⁰. Il ne faut pas confondre ce ternissement avec un épaissement volontaire de cette couche par anodisation dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau⁶¹.

⁵⁸ Vargel, 1999. p. 85.

⁵⁹ Degriigny, Schröter, et al. 2018.

⁶⁰ Fuente, Otero-Huerta et Morcillo 2007.

⁶¹ Reboul, 2005.

3.4.3. La corrosion par piqûres

En fonction des éléments d'alliage, les *intermétalliques*⁶² formés (Cu et Al_3Fe sur la Figure 5) induisent des microfissures ou amincissement de la couche d'oxyde de taille plus (Fe, Cu) ou moins (Mg) importantes. Ces zones de défaut sont autant de sites préférentiels d'initiation de la corrosion. Des effets de piles surviennent en surface entre la zone où se situent les intermétalliques et la zone à nu. La corrosion par piqûres se développe d'autant plus que le milieu environnant est chloruré. Dans les milieux de pH extrêmes où le film passivant est très rapidement dissous, des micro-piqûres se développent uniformément à la surface du métal⁶³. En dehors de ces conditions extrêmes, l'aluminium développe une corrosion localisée formant des cratères par le biais desquels elle progresse à cœur. Cette corrosion par piqûres s'accompagne de pustules blanchâtres et gélatineuses d'alumine hydratée ($\text{Al}(\text{OH})_3$ sur la Figure 5)⁶⁴.

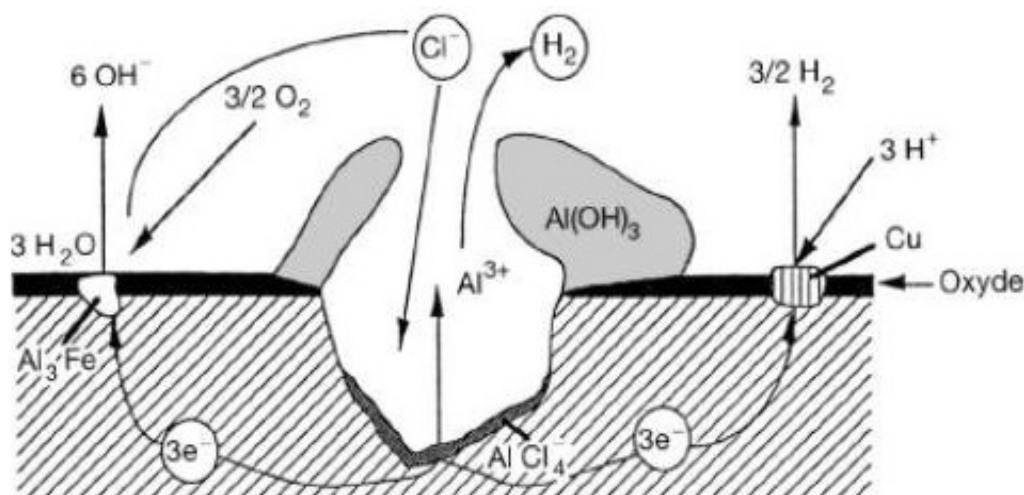


Figure 5: Représentation schématique de la corrosion par piqûres. Cu et Al_3Fe sont des exemples d'intermétalliques causant des défauts dans la couche d'oxyde. ©Vargel, 1999.

3.4.4. La corrosion galvanique et les corrosions inter/transgranulaires

Des métaux de comportement électrochimique très différents, mis en contact électrique en présence d'un électrolyte offrent un terrain propice au développement d'une corrosion galvanique. L'aluminium étant un métal très actif, il sera bien souvent la partie consommée du couple galvanique formé⁶⁵.

Ces mêmes phénomènes galvaniques se développent à l'échelle microscopique. Des micro-piles se développent à la surface des alliages en raison des intermétalliques qu'ils

⁶² Voir lexique p.101.

⁶³ Vargel, 1999. p. 93 ; Din-Ştirbu, 2005. p. 20.

⁶⁴ Vargel, 1999. p. 94.

⁶⁵ Vargel, 1999. p. 124 et 130 ; Din-Ştirbu, 2005. p. 21.

contiennent. La corrosion se propage alors aux joints de grains ou dans les grains et n'est pas visible à l'œil nu sauf à un stade très avancé. Ce type de corrosion inter/transgranulaire survient principalement chez les alliages Al-Cu et Al-Zn traités thermiquement. On considère qu'elle est initiée par une différence de potentiel d'au moins 100 mV entre les grains et leurs joints et les intermétalliques environnants⁶⁶. Dans le cas de pièces obtenues par étirement ou laminage, la corrosion intergranulaire prend un faciès particulier dit « feuillettante, exfoliante ou lamellaire » car un feuilletage d'aluminium sain et corrodé peut être observé. La prise de volume des produits de corrosion cause la délamination du tout. Les alliages d'aluminium contenant des éléments tels que le cuivre ou le groupe zinc-magnésium-cuivre sont les plus sujets à cette forme de corrosion⁶⁷.

3.5. Facteurs d'altération

3.5.1. Le matériau et sa mise en forme

La composition de l'alliage, le mode d'élaboration et les différents traitements appliqués sont des caractéristiques intrinsèques au matériau qui définissent sa sensibilité à la corrosion. Certains éléments abaissent sa résistance à la corrosion, c'est le cas entre autres du cuivre. De plus, le mode d'élaboration (moulage, laminage...) et de transformation (emboutissage, déformation, usinage...) d'un produit créent des points de faiblesse qui le rendent plus sensible à certains faciès de corrosion. Par exemple, une pièce laminée peut développer une corrosion feuillettante et une pièce de fonderie usinée se corrode plus facilement sur la partie retravaillée, là où l'épais film d'oxyde initial a été altéré. Ce dernier exemple montre que l'état de surface a également son importance⁶⁸. Enfin, les traitements thermiques vont modifier les propriétés des alliages d'aluminium. Les alliages contenant du cuivre sont fortement influencés par la qualité de la trempe ; par exemple, selon la vitesse de refroidissement de ces alliages, la configuration de leurs phases intergranulaires les rend fortement sujets à la corrosion intergranulaire⁶⁹.

Les Al-Cu et des Al-Si sont les deux familles d'alliages généralement utilisées pour la fabrication de pièces de fonderie automobiles au début du XXe siècle. Elles sont connues pour avoir de bonnes propriétés de coulée et de résistance mécanique. Cependant, la présence d'une aussi grande proportion de cuivre et d'étain dans certains de ces alliages les rend particulièrement sensibles à la corrosion.

⁶⁶ Vargel, 1999. p. 100.

⁶⁷ Vargel, 1999. p. 104.

⁶⁸ Vargel, 1999. p. 182-183.

⁶⁹ Vargel, 1999. p. 182.

3.5.2. *Le milieu*

Pour que la corrosion ait lieu, la présence d'eau (liquide ou vapeur), d'oxygène et de particules ionisées (H^+ , OH^- et Cl^- entre autres) est nécessaire. Ensuite, la température et la concentration de ces agents de corrosion vont influencer la vitesse de la réaction. Les concentrations en espèces ioniques sont indiquées par le pH et la conductivité du milieu. Ce sont deux facteurs très influents sur la vitesse de corrosion. Des différences locales en teneur d'oxygène (aération différentielle) et d'ions (corrosion par différence de concentration) peuvent également avoir un impact sur les matériaux en causant des effets de pile. Ces corrosions se rencontrent en particulier dans les milieux immergés où ces concentrations varient en fonction de la profondeur. Des phénomènes semblables sont en jeu lorsqu'un matériau est partiellement immergé. On fait alors mention de corrosion à la ligne d'eau⁷⁰.

Un circuit de refroidissement offre un environnement complexe et très variable. On trouve en effet des métaux de potentiels très différents (aluminium, aciers, cuivreux⁷¹) mis en contact électrique par le biais d'un liquide conducteur (Eau + antigel + SCA⁷²). La présence de tant d'espèces chimiques différentes rend leurs interactions au sein du liquide très difficiles à prédire. Le liquide peut réagir avec les matériaux métalliques du circuit, notamment lors du vieillissement par acidification de la fraction glycol du mélange⁷³ ou par la précipitation de sels insolubles par certains inhibiteurs (phosphates) en présence d'eau dure⁷⁴. S'ils se déposent dans des tuyaux, cela peut causer de sérieux problèmes d'obstruction. S'ils se déposent sur de plus grandes surfaces ils peuvent causer des phénomènes locaux de corrosions « sous-dépôts ». Cependant, s'ils parviennent à créer une couche épaisse et uniforme en se liant au film d'oxyde, ils peuvent au contraire avoir une action protectrice⁷⁵. Les conditions de pH, les ions en solution ou certains additifs inadaptés peuvent être des acteurs importants d'altération. A noter également que les couples galvaniques présents dans les circuits jouent généralement en défaveur de l'aluminium aux points de contact entre deux métaux, celui-ci étant très électronégatif.

Dans les circuits de refroidissement du corpus sélectionné⁷⁶, les pièces en alliages d'aluminium sont en contact direct avec des alliages cuivreux, des aciers et des élastomères.

⁷⁰ Vargel, 1999.

⁷¹ Chapitre I, section 3.1.

⁷² Chapitre I, section 3.2.

⁷³ Constantin, 2011. p. 16.

⁷⁴ Constantin, 2011. p. 15.

⁷⁵ Vargel et Riss, 2020. [Visite]

⁷⁶ Chapitre II section 1.1

3.5.3. Le fonctionnement

Au-delà des altérations électrochimiques, les métaux des circuits de refroidissement subissent l'action d'un liquide mis en mouvement et dont la température et la pression varient dans son parcours. Des phénomènes d'ébullition et de cavitation, apparaissant respectivement avec l'augmentation de la température ou la diminution de la pression, sont donc également attendus (Figure 6).

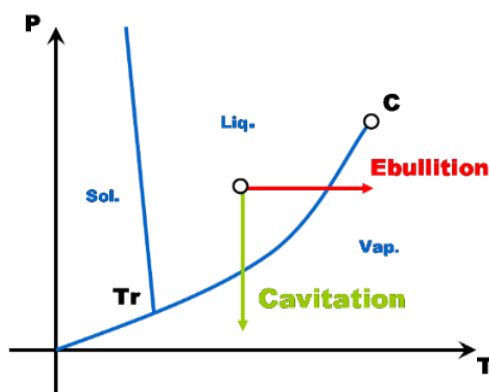


Figure 6: Graphe illustrant l'ébullition et la cavitation d'un liquide mis en sous pression et/ou exposé à haute température ©Vinky,2008. Wikipedia media.

La cavitation des parois en aluminium peut survenir dans le cas où la pression hydrodynamique du liquide chute localement⁷⁷. Une phase gazeuse apparaît dans le liquide, l'éclatement de cette bulle va avoir un effet mécanique destructeur sur la couche d'oxydes de l'aluminium, formant des cratères à la surface du métal (Figure 7) en plus de créer de nouveaux sites de départ de corrosion. Ce phénomène se produit si le débit du liquide est trop élevé et/ou si la géométrie du circuit est inadaptée (coudes, angles, trop petits diamètres de tubes).

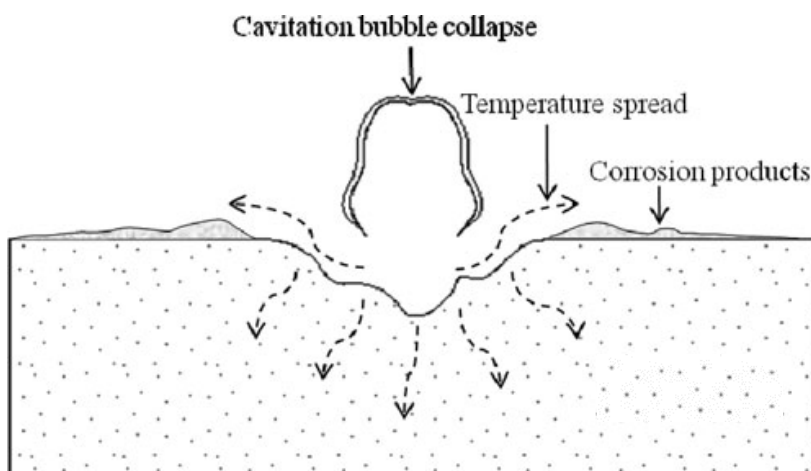


Figure 7: Représentation schématisée de la cavitation ©Shu-Lin Bai, Researchgate 2014

⁷⁷ Constantin, 2011. p. 16.

La présence de matière polluant le liquide de refroidissement est également problématique pour la bonne conservation du circuit de refroidissement, en particulier lorsque le liquide est en mouvement. En effet, ces particules participeront à l'amincissement des parois métalliques par érosion, surtout si le liquide circule déjà à de trop grandes vitesses linéaires⁷⁸. De plus, si des dépôts viennent obstruer une partie du circuit alors le refroidissement n'est pas efficace. A ce moment-là, la montée en température du liquide accélérera l'apparition de phénomènes d'ébullition.

A terme, une obstruction du circuit peut également causer des défauts d'étanchéité et des fuites qui entraînent une perte de liquide pouvant altérer d'autres parties du moteur. Les fuites sont un problème fréquent et sérieux dans les circuits de refroidissement, puisque la présence d'air provoque des échauffements locaux et des phénomènes d'ébullition et que le remplissage régulier du circuit avec de l'eau de ville introduit du calcaire⁷⁹. La présence de calcaire, nous l'avons vu, favorise la formation de concrétions et dépôts de tartre sur les surfaces des parois du circuit et bouche les tubes du radiateur.

3.6. Synthèse de l'état de l'art

Certaines pièces en alliages d'aluminium présentes dans les circuits de certains véhicules de la collection du MNAM se corrodent. C'est notamment le cas de plusieurs Bugatti produites entre 1920 et 1940. Il s'agit de voitures avec un moteur de 4 ou 8 cylindres en ligne. Ces véhicules étaient à l'origine probablement refroidis à l'eau, ils sont aujourd'hui remplis d'un mélange industriel d'eau, antigel, anticorrosion et autres additifs. Cette catégorie de moteur est constituée de 4 types de pièces en alliages d'aluminium en contact avec le liquide de refroidissement : les pipes, la pompe à eau, le bloc à cylindres et la boîte à cames (alliages de fonderie) ainsi que des plaques de joint séparant les différentes parties du bloc (alliage corroyé). Les alliages d'aluminium de fonderie utilisés dans le secteur automobile au début du XXe siècle étaient principalement des Al-Cu pouvant contenir d'autres éléments comme le Sn et Zn et, dès ~1930, des Al-Si.

Tenant compte de ces informations historico-techniques, voici quelques-unes des multiples causes d'altération probables pour les pièces de ces circuits de refroidissement (Tableau 2).

⁷⁸ Vargel, 1999. p. 117.

⁷⁹ Ceci peut être évité en ajoutant de l'eau déminéralisée ! Ceci n'est cependant pas le réflexe d'un automobiliste.

Tableau 2: Synthèse des altérations probables sur les pièces en alliage d'aluminium d'un circuit de refroidissement.

CAUSE	CONSEQUENCE
Présence d'intermétalliques tels que le cuivre.	Défaut de la couche d'oxyde Corrosions localisées (piqûres ou inter/transgranulaire)
Contact direct avec d'autres métaux	Corrosion galvanique
Liquide conducteur chargé d'ions métalliques	Corrosion par piqûres
Géométrie et débit du circuit inappropriés	Cavitation Ebullition Érosion
Formation de dépôts par précipitation de sels insolubles (ex : calcaire)	Corrosion sous dépôt Obstruction du circuit Couche de protection (avantage !) Augmentation de T° Défauts d'étanchéité

4. Objectifs de ce projet

Ce mémoire vise à apporter des clés de compréhension au problème de corrosion des pièces en alliage d'aluminium des circuits de refroidissement des véhicules dynamiques du MNAM par la caractérisation matérielle et le diagnostic de leurs altérations. En somme, pour trouver les causes d'altération de ces circuits, nous nous appuierons sur des informations telles que l'alliage de la pièce, son mode de fabrication, sa fonction dans le circuit et le faciès de corrosion présent. Cette étude s'appuiera autant que possible sur des outils en libre accès, peu invasifs, dédiés aux professionnels de la conservation-restauration et développés au sein de l'équipe de recherche de la HE-Arc CR. Ce projet doit permettre d'évaluer l'application de ces outils et les limites de leur mise en œuvre pour la caractérisation matérielle des alliages considérés et l'aide au diagnostic des altérations sur les pièces retenues de la collection. Un corpus de pièces a donc été constitué dans le but de mettre en place notre protocole d'examen.

II. METHODE

Ce second chapitre présente le corpus de pièces déposées qui servira à évaluer les deux outils d'analyse en libre accès DiscoveryMat et MiCorr. Ces deux outils sont également présentés et leur protocole est détaillé.

1. Corpus d'étude

1.1. Constitution du corpus

Notre choix s'est principalement porté sur des pièces de moteurs à cylindres en ligne de Bugatti produites entre 1920 et 1940. Ceci s'explique d'une part par l'importante proportion de véhicules de cette marque conservés au sein de la collection du MNAM, mais également par la récurrence des problèmes de corrosion relevés dans leurs circuits de refroidissement. Le travail analytique étant plus aisé sur des pièces déposées que sur des pièces en place sur des véhicules, nous avons privilégié les cas où les voitures étaient déjà démantelées ou dont les pièces d'intérêt avaient été déposées. Le Tableau 3 présente ces véhicules, le code de référence lors des travaux d'analyse, l'année de fabrication et le numéro d'inventaire. Au-delà des deux voitures Bugatti considérées, nous avons souhaité étudier des pièces équivalentes mais sur des véhicules d'autres marques construits (sauf pour la Pegaso) dans la même période⁸⁰. Dans la suite (Tableau 4) ces pièces sont contextualisées. Tous les véhicules étudiés sont présentés plus en détail en annexe 3.






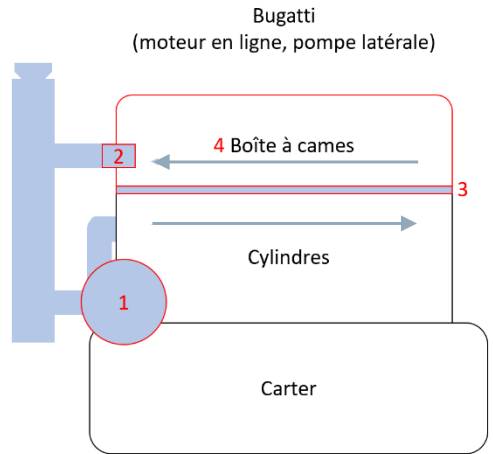


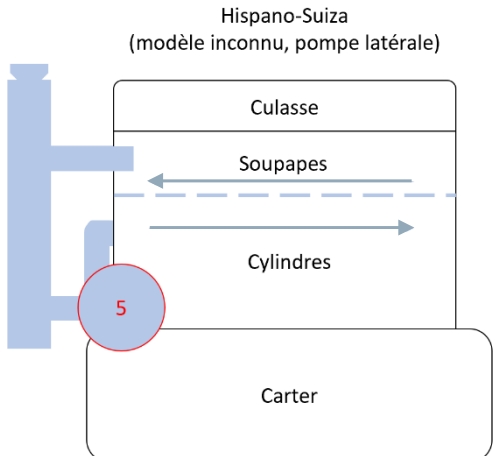




Tableau 3 : Véhicules ayant fourni les pièces déposées du corpus étudié.

VEHICULE	CODE	ANNEE	N°INV
Bugatti Type 37	B37	1926	0416
Bugatti Type inconnu	Bx	~1930	---- ⁸¹
Hispano-Suiza Type inconnu	HSx	~1930	----
Panhard Dynamic coupé Junior	PDJ	1936	6288
Pegaso Z102 Berlinetta	Z102	1954	1320

⁸⁰ Cette étude a été menée sur un plus large corpus, incluant entre autres des pièces de Bugatti Type 41, dite Royale. Cependant, dans le but d'endiguer la diffusion d'informations pouvant aider ou encourager la réalisation de copies, ce travail ne rendra pas compte des résultats d'analyses obtenus sur ces pièces. Il ne fera pas non plus mention des similitudes ou divergences dans les techniques ou matériaux de fabrication utilisés entre les Royales et les précédents véhicules produits par la marque.

⁸¹ Non-inventorié, pièces d'étude.

Tableau 4: Récapitulatif des pièces du corps selon les véhicules avec indication de leur position dans le moteur.

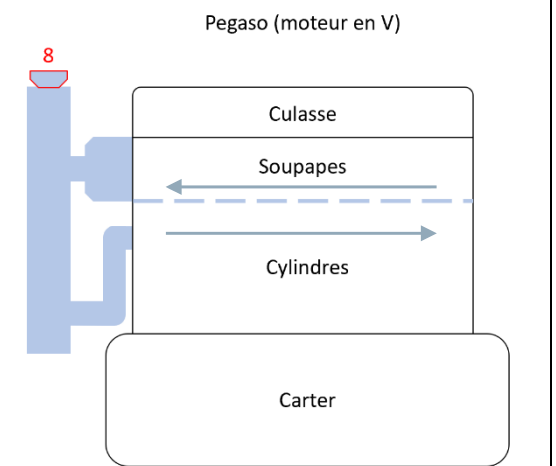
 <p>1926 Bugatti Type 37 (B37)</p>	 <p>[1]Pompe à eau</p>  <p>[2] Pipe</p>  <p>[3] Plaque de joint</p>  <p>[4] Boîte à cames</p>	<p>Bugatti (moteur en ligne, pompe latérale)</p> 
<p>~1930 Bugatti Type inconnu (Bx)</p>	 <p>[2] Pipe</p>	
<p>~1930 Hispano-Suiza Type inconnu (HSx)</p>	 <p>[5] Pompe à eau</p>	<p>Hispano-Suiza (modèle inconnu, pompe latérale)</p> 
 <p>1936 Panhard Dynamic c. Junior (PDJ)</p>	 <p>[6] Pompe à eau</p>  <p>[7] Contre-piston</p>  <p>[7] Contre-piston (1/2)</p>	<p>Panhard Dynamic coupé Junior (moteur sans-soupapes)</p> 



1954 Pegaso Berlinetta Z102 (Z102)



[8] Bouchon de radiateur



1.2. Constat d'état

Les pièces du corpus s'inscrivent dans les catégories d'organes mentionnées dans la section 3.1 : pipes, pièces chemisées et pompes à eau. Ces catégories sont donc reprises dans la suite. Le constat d'état des pièces du corpus a été dressé sur la base d'une approche interdisciplinaire⁸² et complété par les informations déjà recueillies par le MNAM sur d'autres véhicules lors des différents suivis et interventions de restauration⁸³.

1.2.1. Pièces chemisées

Cette catégorie comprend la culasse ou boîte à cames et leur plaque de joint, mais également d'autres pièces telles que la pipe d'admission de gaz. La surface interne de ces pièces est difficilement accessible visuellement. Cependant, lors d'un démontage, l'ouverture des culasses ou boîtes à cames permet d'évaluer un peu mieux leur état de conservation. On constate la présence d'un dépôt orangé réparti sur l'intégralité de la surface interne de ces pièces (flèches rouges Figure 8 et Figure 9). Il s'agirait de concrétions formées par précipitations de sels insolubles, probablement du tartre et calcaire avec des produits ferreux transportés par le liquide de refroidissement depuis d'autres parties du circuit.

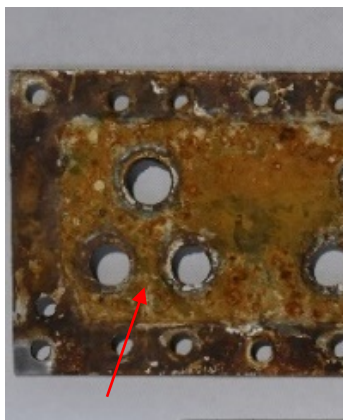


Figure 8: Dépôt sur la face de la plaque de joint B37 en contact avec le liquide de refroidissement.



Figure 9: Dépôt dans les doubles parois de la boîte à cames B37, visuellement accessibles après le retrait d'une pipe.

1.2.2. Pipes

Les pipes de certains véhicules développent des corrosions sous la forme de produits gélatineux et volumineux blancs, parfois tachés de vert ou d'orange et ressortant des durites⁸⁴. Lors de précédentes interventions de restauration, les durites ont dû être retirées. Il a été possible de constater que ces mêmes produits se sont développés sur les parois internes et

⁸² Des observations ont été conjointement menées par un conservateur-restaurateur spécialiste de ce patrimoine (Brice Chalançon, ingénieur et restaurateur responsable de l'atelier) et des corrosionnistes (Christian Degriigny, sciences du patrimoine et Christian Vargel, applications industrielles).

⁸³ Notamment les dossiers de restauration de la Bugatti Type 28 (B28) et Simca Gordini Type 5 (S5).

⁸⁴ Rapport de restauration/suivi Bugatti Type 28, Type 37, Type 40, Type 41. [Non publié]

externes des pipes (comme sur la Bugatti Type 28, Figure 10). La coupe longitudinale d'une pipe considérée comme hors d'usage (Bx) a permis de révéler, sous la couche de produits de corrosion blanc, une surface très irrégulière parsemée de cratères (Figure 11).

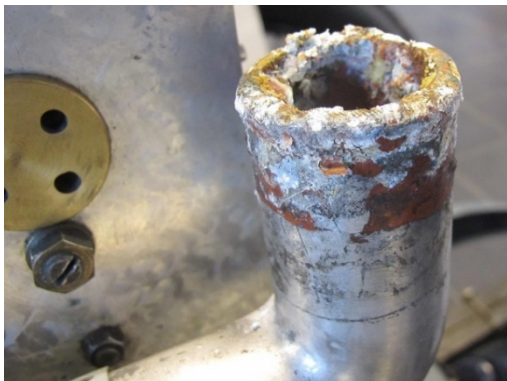


Figure 10: Corrosion sous la durite d'une pipe lors du démontage pour restauration de la Bugatti Type 28. ©MNAM⁸⁵

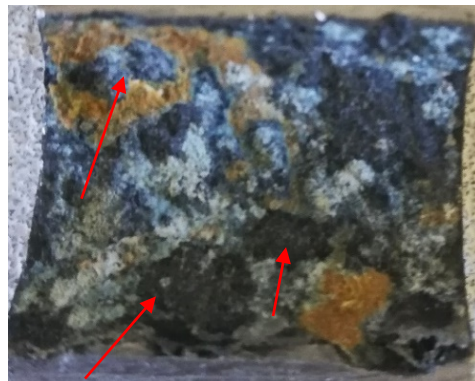


Figure 11: État de la surface interne de la pipe Bx après coupe longitudinale. Flèches rouges : cratères.

1.2.3. Pompes à eau

La surface intérieure des pompes à eau est irrégulière, parfois légèrement teintée de brun-orangé, en particulier au niveau des pipes (Figure 12). Les ouvertures internes de la pompe sont fortement érodées (Figure 13). Les parois extérieures des pipes d'entrée et de sortie de ces pompes, également assemblées à l'aide de durites, sont sujettes aux mêmes problématiques que les autres pipes du circuit.

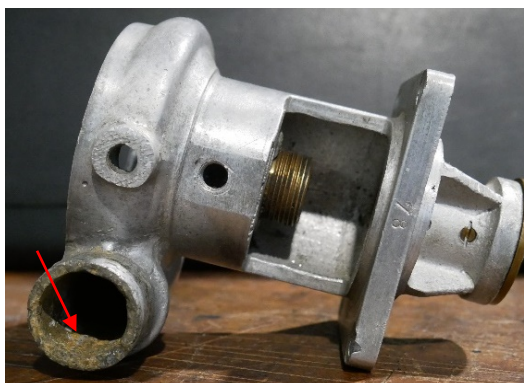


Figure 12: Produits de corrosion sur les pipes de la pompe à eau B37.



Figure 13: Erosion des ouvertures internes de la pompe à eau B37.

⁸⁵ Rapport de restauration de la Bugatti Type 28 [Non publié]

2. DiscoveryMat – Caractérisation des alliages

2.1. Principe de l'outil

L'outil DiscoveryMat a été sélectionné pour ce projet car il permet l'identification d'un métal via l'emploi d'un appareillage portable, peu coûteux et d'accès facile pour les professionnels/elles de la conservation-restauration (CR). De plus, la mise en œuvre du protocole est peu invasive. Cet outil est une méthode d'analyse qualitative d'alliages métalliques basée sur la comparaison des tracés de leur potentiel d'abandon (E_{corr}^{86}) en fonction du temps dans trois solutions différentes (eau Evian, nitrate de potassium (KNO_3) 1% massique, sesquicarbonate de sodium ($Na_3H(CO_3)_2$) 1% massique) avec ceux d'une base de données préétablie. L'application est libre d'accès⁸⁷.

E_{corr} est le potentiel pris par un métal lorsqu'il est dans une solution, sans apport de courant extérieur. Contrairement au potentiel à l'équilibre (E_h^{88}) calculé à partir de l'équation de Nernst, E_{corr} n'est pas calculable car trop de variables entrent en compte. Il est cependant mesurable à l'aide d'une électrode de référence et d'un voltmètre. En suivant l'évolution de cette valeur en fonction du temps, il est alors possible de déduire le comportement

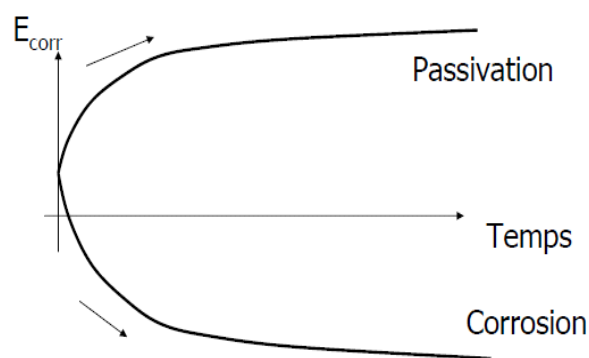


Figure 14: Suivi de la passivation et de la corrosion d'un métal par le tracé de E_{corr} en fonction du temps. ©Degrigny.

électrochimique du métal étudié dans la solution considérée. Si le potentiel augmente, le métal se passive, si au contraire il diminue, le métal se corrode (Figure 14).

Le pH a une grande influence sur le comportement électrochimique d'un métal. Bien que dans le cas de cette étude nous ayons affaire à des alliages, on peut s'attendre à observer un comportement caractéristique de l'aluminium. Le diagramme de Pourbaix permet de faire des projections quant au comportement électrochimique du métal présentant un potentiel donné dans les différents électrolytes test de pH compris entre 5 et 10. L'aluminium étant un métal amphotère, il se corrode pour un pH inférieur à 4 ou supérieur à 9-10 (Figure 4 p.16). Parmi les 3 électrolytes test, l'eau et le KNO_3 ont un pH neutre et permettent a priori d'espérer une

⁸⁶ Voir lexique p.101.

⁸⁷ <http://157.26.64.17:8080/bilat-discoveryMat-user/index.html>

⁸⁸ Voir lexique p.101.

passivation des alliages d'aluminium. Le $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ ayant un pH à la limite de la stabilité de l'hydroxyde d'aluminium, on s'attend plutôt à observer un phénomène de corrosion. Les tracés menés par Despland⁸⁹ le confirment mais indiquent une re-passivation du métal après quelques minutes : ainsi, après une première décroissance de E_{corr} , ce dernier croît à nouveau.

2.2. Protocole DiscoveryMat

Le protocole général de mise en œuvre de l'outil est disponible en ligne⁹⁰ ainsi que dans différents travaux existants sur cette méthode⁹¹. La Figure 15 montre le montage d'ensemble.

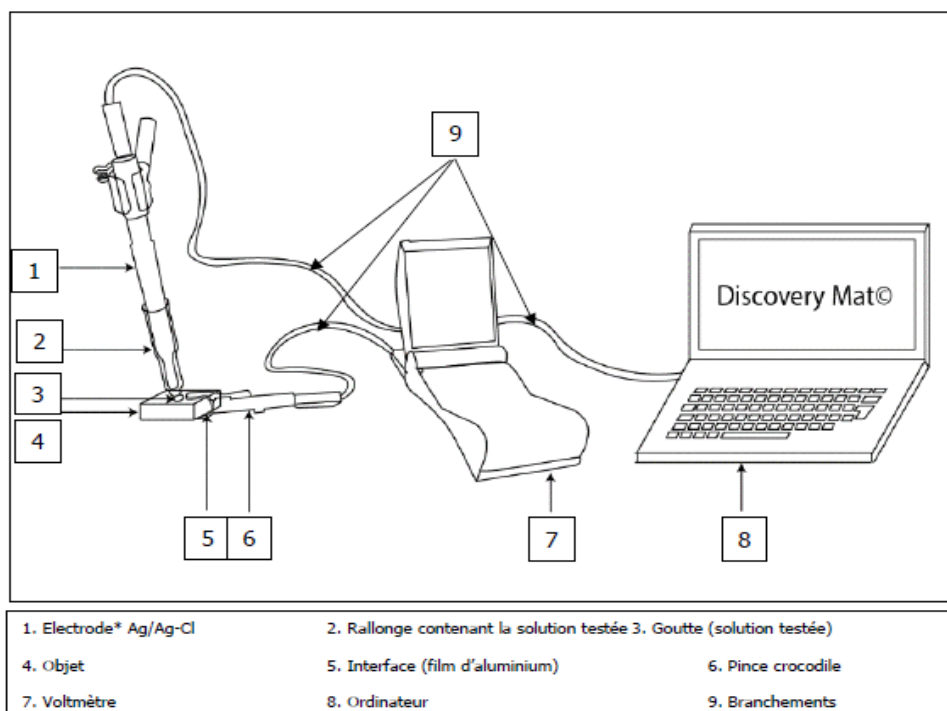


Figure 15: Schéma représentant le matériel utilisé pour l'analyse DiscoveryMat. ©Depland 2018.

Les principales étapes sont rappelées ci-dessous :

- L'extrémité de l'électrode de référence (électrode Ag-AgCl) est placée dans une rallonge contenant la solution test.
- Le système électrode de référence + rallonge est positionné dans un tube à essai contenant la solution test pendant 20min afin d'atteindre un état d'équilibre.
- Ce système est ensuite fixé à un statif de laboratoire au-dessus de la pièce à analyser. La zone choisie pour la prise de mesures doit être discrète (par exemple : verso ou tranche de pièces).

⁸⁹ Depland, 2018.

⁹⁰ http://bilat-discoveryMat-user/doc/Measurement_Protocol.pdf

⁹¹ Degryny, Menart et Erny, 2018 ; Depland, 2018.

- La surface de la pièce est, si nécessaire, dégraissée à l'alcool puis polie au papier SiC grain 4000 sous eau courante. Le papier est pour cela collé sur une spatule à l'aide d'adhésif double-face (Figure 16). La surface est par la suite rincée et séchée avec du papier absorbant.
- La pièce est connectée au multimètre à l'aide d'une pince crocodile protégée par une feuille d'aluminium (Figure 17).



Figure 16: Préparation du papier à polir sur la spatule.



Figure 17: Placement de la goutte de solution.

Au moment de débiter la mesure, l'électrode de référence dans sa rallonge est approchée jusqu'à ~5mm de la surface préparée. Une goutte d'électrolyte (Evian, KNO_3 ou $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$) est insérée au niveau de la zone entre le fritté de la rallonge de l'électrode de référence et la surface du métal à l'aide d'une seringue à insuline (2 unités, soit 0.02mL, Figure 17). La mesure est lancée aussitôt (📶 Scan de l'application DiscoveryMat Figure 18) que l'électrolyte entre en contact avec la surface⁹².

L'outil DiscoveryMat requiert d'obtenir des tracés de 15 minutes pour chaque solution. On s'assure cependant de la reproductibilité des mesures avec quelques premiers tracés de 5 minutes (minimum 2) avant de lancer la mesure complète⁹³. A la fin de la mesure (🔌 Break Figure 19), l'électrode est éloignée de la surface de la pièce étudiée et est rincée abondamment à l'eau déminéralisée. Il est important de passer un papier absorbant sous le fritté avant toute nouvelle mesure.

⁹² Les alliages d'aluminium en contact avec du $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ voient leur potentiel d'abandon décroître avant de croître à nouveau. Lorsque la valeur de -1V/Ag-AgCl est obtenue, le multimètre METRIX change de calibre, ce qui crée un problème de connexion avec le PC. Le suivi de potentiel est alors interrompu et le logiciel plante. On doit donc s'assurer que cette valeur est dépassée avant de cliquer sur la touche SCAN. Cela s'entend par un "clic" provenant du multimètre ainsi que l'affichage du message --LO-- sur son écran. Ce temps d'attente dépend de la composition de l'alliage. Ainsi il est plus long pour les alliages Al-Cu.

⁹³ Comme les tracés n'indiquent pas les valeurs de potentiel au cours du suivi, il est recommandé de relever les valeurs de potentiel sur papier toutes les 30 secondes pour vérifier que la tendance est la même d'un tracé à l'autre.

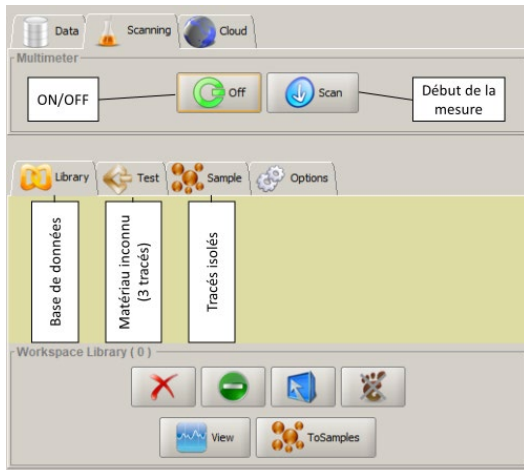


Figure 18: Interface de traitement des données DiscoveryMat.

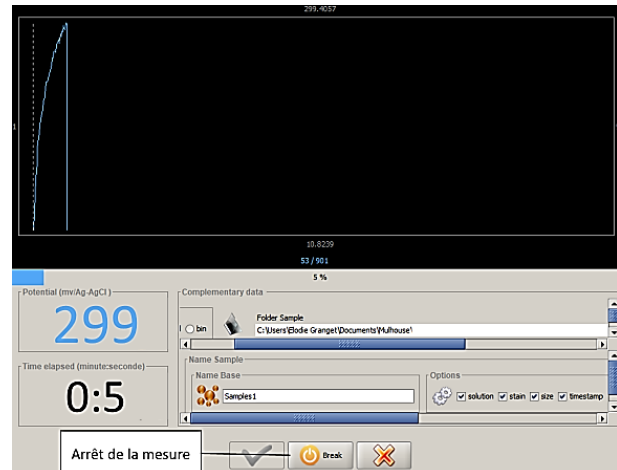




Figure 19: Interface de suivi de tracé DiscoveryMat.

On peut par la suite comparer les tracés de 15 minutes obtenus pour les 3 solutions-test (onglet  test de l'interface de traitement des données), à ceux de la base de données (onglet  Library). L'application DiscoveryMat calcule, à partir des pentes, des courbures et des valeurs de potentiel des tracés, une distance entre tracés du matériau inconnu étudié et de chacun des matériaux de la base de données pour chaque solution. En ajoutant ces trois distances pour les 3 solutions, on obtient la distance de similarité. Sa valeur permet de caractériser le niveau de correspondance entre le matériau étudié et un matériau de la base de données. Généralement, on considère d'abord les 10 plus petites distances de similarité proposées par l'outil (onglet Proposals Figure 20) pour voir si des tendances se dégagent (familles d'alliages). Le barème des distances de similarité pour cette étude a été établi comme suit.

La correspondance est considérée comme :

- Bonne si $d < 450$;
- Médiocre, si $450 < d < 2000$;
- Mauvaise si $d > 2000$.

On consulte ensuite les graphes (onglet Graphs) comparant les tracés du matériau inconnu à ceux des matériaux de la base de données (Figure 21) afin de détecter toute anomalie, tracés qui se croisent ou prennent une allure différente au cours du temps pour une même solution. Des recoupements de tracés sont possibles au démarrage de la mesure mais avec le temps, les tracés pour chacune des trois solutions du matériau étudié devraient être parallèles à ceux du(des) matériau(x) pressenti(s) de la base de données.

Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al89.6_Cu6.7_Si1.8_Fe1_Zn0.8_Pb0.1	1'535
[2]	Al90.3_Cu7.1_Si1.1_Fe0.7_Zn0.5_Ni0.3	1'647
[3]	Al82.7_Cu12.2_Si2.8_Fe0.5_Ni0.5_Zn0.3_Pb0.3_Mn0.3	1'760
[4]	Al77.5_Cu16.5_Si2.4_Zn1.5_Fe1.1_Sn0.5_Pb0.5	2'154
[5]	Al85.3_Cu11.3_Si1.1_Fe1.1_Pb0.2	2'335
[6]	Al93_Cu5_Si1_Fe0.5_Zn0.4_Pb0.1	2'377
[7]	Al71.6_Si12.9_Cu9_Zn4_Fe1.3_Ni0.5_Mn0.3_Pb0.2_Sn0.2	2'393
[8]	Al89.2_Cu7.6_Ni1.8_Si0.7_Fe0.7	2'557
[9]	Al85.9_Cu9.4_Si1.7_Fe1.8_Zn0.9_Sn0.2_Pb0.1	2'576
[10]	Al86.4_Cu10.2_Si1.5_Fe1_Zn0.7_Sn0.1_Pb0.1	2'930
[11]	Al87.1_Cu8.4_Si2.4_Fe1.3_Zn0.6_Pb0.1_Ni0.1	3'085
[12]	Al84_Cu11.2_Si2.3_Fe1.2_Zn1_Sn0.2_Pb0.1	3'092
[13]	Al76.9_Si12.6_Cu10_Fe0.5	3'594
[14]	Al90_Cu7.4_Fe1_Zn0.8_Si0.7_Pb0.1	4'031
[15]	Al90.6_Cu6.5_Sn1.7_Fe0.7_Si0.5	4'145
[16]	Al83.2_Cu9.9_Zn3.2_Si2.1_Fe1.3_Pb0.3	4'333
[17]	Al91.2_Cu4.9_Si2_Zn1_Fe0.7_Pb0.2	4'356
[18]	Al82.9_Cu11.9_Si2.3_Fe1.4_Zn1_Sn0.3_Pb0.2	4'634
[19]	Al86.9_Cu8.9_Ni2_Fe1.4_Si0.5_Pb0.3	4'800
[20]	Al82.7_Si13.4_Cu2_Ni0.8_Fe0.8_Mn0.2_Zn0.1	7'183
[21]	Al97.2_Si1.1_Cu1_Fe0.5_Cr0.1_Zn0.1	14'594

Figure 20: Comparaison avec la base de données (onglet Proposal) par distance de similarité.

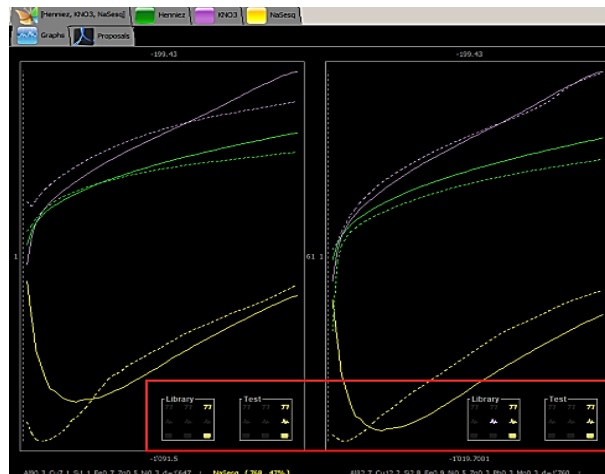





Figure 21: Comparaison avec la base de données (onglet Graphs) par superposition de tracés.

On s'intéresse également aux informations données par les vignettes en bas à droite des tracés (cadre rouge Figure 21) et nous renseignant sur la reproductibilité des tracés () , la présence de fluctuations sur les tracés () et la présence ou non de tache laissée par la solution sur la surface de la pièce ().

Il est rare que le matériau inconnu corresponde exactement à un matériau de la base de données, caractérisé par son comportement électrochimique et son analyse par fluorescence des rayons X (FRX). L'outil DiscoveryMat suggère des compositions a priori proches de celui du matériau inconnu. L'approche est donc qualitative.

3. Outil MiCorr – Aide au diagnostic des altérations

3.1. Principe de l'outil

MiCorr est un outil d'aide au diagnostic d'altérations observées sur des surfaces métalliques. Il est en libre accès. L'outil possède plusieurs moteurs de recherche dont un consistant à construire des stratigraphies de structures de corrosion basées sur la méthode descriptive développée par Bertholon, considérée comme micro-invasive, et à les comparer à celles d'une base de données préétablie, constituée de matériaux étudiés pour certains sur coupe.

La fonction de comparaison suggère des structures de corrosion d'objets de la base de données et les classe selon leur niveau de similitude. L'utilisateur/trice consulte la fiche objet associée à la structure de corrosion jugée la plus pertinente pour appréhender l'étendue de la corrosion au cœur du matériau à partir de phénomènes développés en surface.

L'outil est également une plateforme collaborative interdisciplinaire offrant différents degrés d'implication. En plus de la consultation de la base de données, accessible à tous, Micorr permet de créer un profil et d'y enregistrer des stratigraphies ainsi que des fiches d'objets permettant la documentation de cas d'études et l'enrichissement de la base de données.

3.2. Protocole MiCorr

La méthode Bertholon⁹⁴ se base sur l'observation sous binoculaire de différentes zones de l'objet ainsi que par la mise à nu de certaines strates par sondages localisés à l'aide d'un scalpel. Elle repose également sur une description codifiée des strates observées.

Dans un premier temps, l'observateur/trice dessine à la main une représentation codifiée de chaque strate (Figure 22), renseignant à chaque fois la nature de la strate (M-Metal ; CP-corrosion product ; CM-corroded metal ; D-deposit ; SV-structural void ; etc.) ses caractéristiques (morphologie, texture, microstructure, composition) et sous-caractéristiques (par exemple pour la morphologie : forme, épaisseur, continuité, couleur, etc.) et son interface avec les autres strates. La description de la stratigraphie se fait de la surface de l'objet vers le métal à cœur. Les stratigraphies ainsi établies, elles sont construites numériquement sous MiCorr (Figure 22) afin d'interroger la base de données qui cherche à établir des similitudes avec celles de la base de données, construites suivant la même méthode, en comparant le nombre, le type et l'arrangement des strates, leurs caractéristiques et sous caractéristiques.

⁹⁴ Bertholon, 2000.

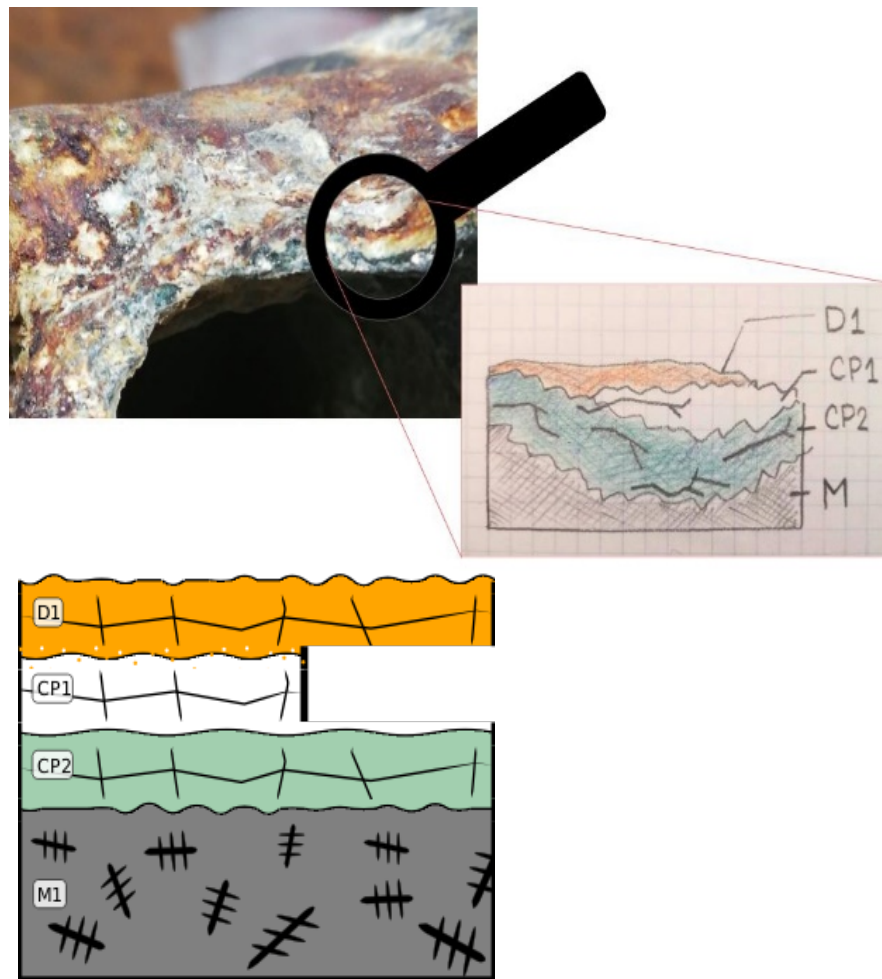


Figure 22: Etablissement d'une stratigraphie MiCorr par observation sous grossissement optique puis construction de la même stratigraphie sur MiCorr.

La force de cet outil est qu'il donne accès à un niveau d'information complémentaire à celui donné par les stratigraphies et non accessible sous binoculaire. Par la lecture des fiches d'objets jugés proches de l'objet étudié, il est possible de recouper les observations faites sur ce dernier à des résultats d'analyses chimiques, une microstructure du métal résiduel, des examens sur coupe, etc. Ainsi, l'utilisateur/trice a une meilleure appréciation de l'étendue de l'altération au cœur du matériau, sans avoir à effectuer un prélèvement. Cependant, comme pour DiscoveryMat, la pertinence de MiCorr dépend grandement de la richesse de sa base de données.

III. ETUDE DES MATÉRIAUX DU CORPUS

1. Identification des alliages à l'aide de DiscoveryMat

1.1. Résultats

Les pièces du corpus d'étude (Tableau 4, p.31) ont toutes été analysées à l'aide de l'outil DiscoveryMat. Les résultats sur quelques pièces sont présentés ci-dessous. Les autres sont compilés en annexe 4.

1.1.1. Bugatti Type 37 (B37 c) – Plaque de joint

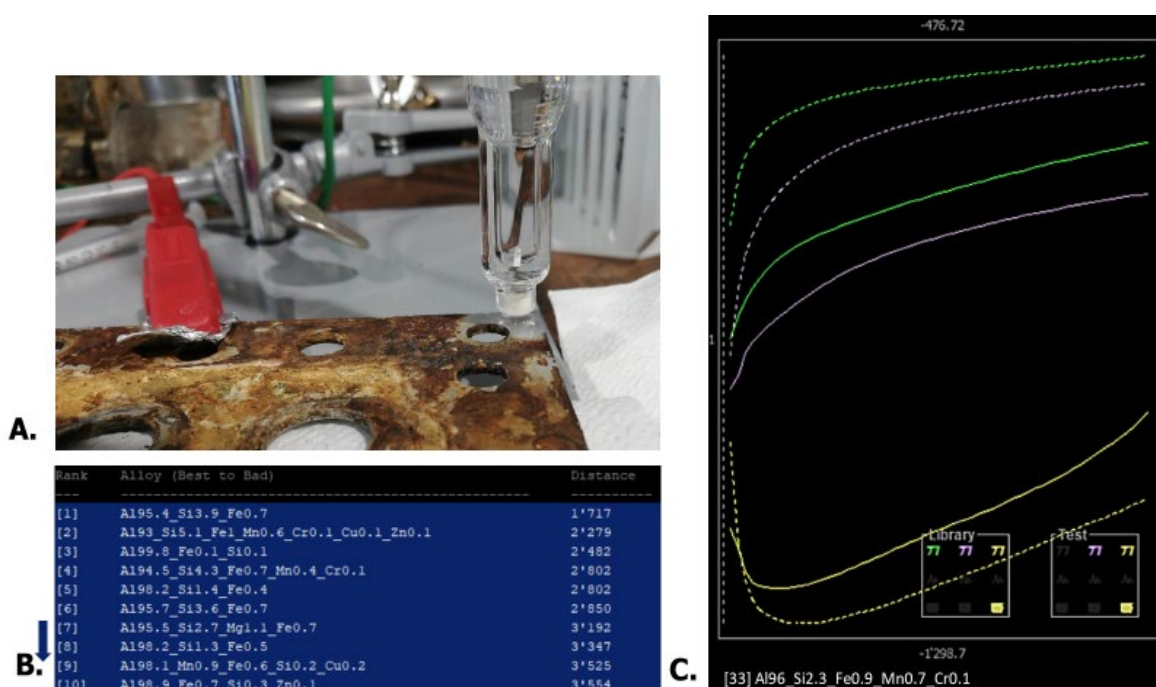


Figure 23: B37 c – Plaque de joint. A. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [33].

Pour la plaque de joint de la Bugatti Type 37, la mesure a été prise à l'un des angles, sur la face en contact avec le bloc moteur (Figure 23 A.). En comparant les tracés obtenus avec ceux des alliages de la base de données selon le mode « Proposals » les résultats sont médiocres à mauvais (Figure 23 B.). Les mêmes conclusions sont obtenues selon le mode « Graphs ». Seule la comparaison avec la 33^{ème} suggestion de la base de données indique des tracés approchants, c'est-à-dire parallèles mais sans se superposer, comme le montre la Figure 23 C. (tracés du matériau étudié en trait plein et ceux de la 33^{ème} suggestion de la base de données en trait pointillé - Evian : vert ; Nitrate de potassium : rose ; Sesquicarbonate de sodium : jaune). A noter également que les résultats des vignettes sont proches. Sur cette base, le métal étudié pourrait être un aluminium faiblement allié Al-Si-(Fe) (Si entre 2,3 et 2,6%).

1.1.2. Bugatti Type inconnu (Bx) – Pipe

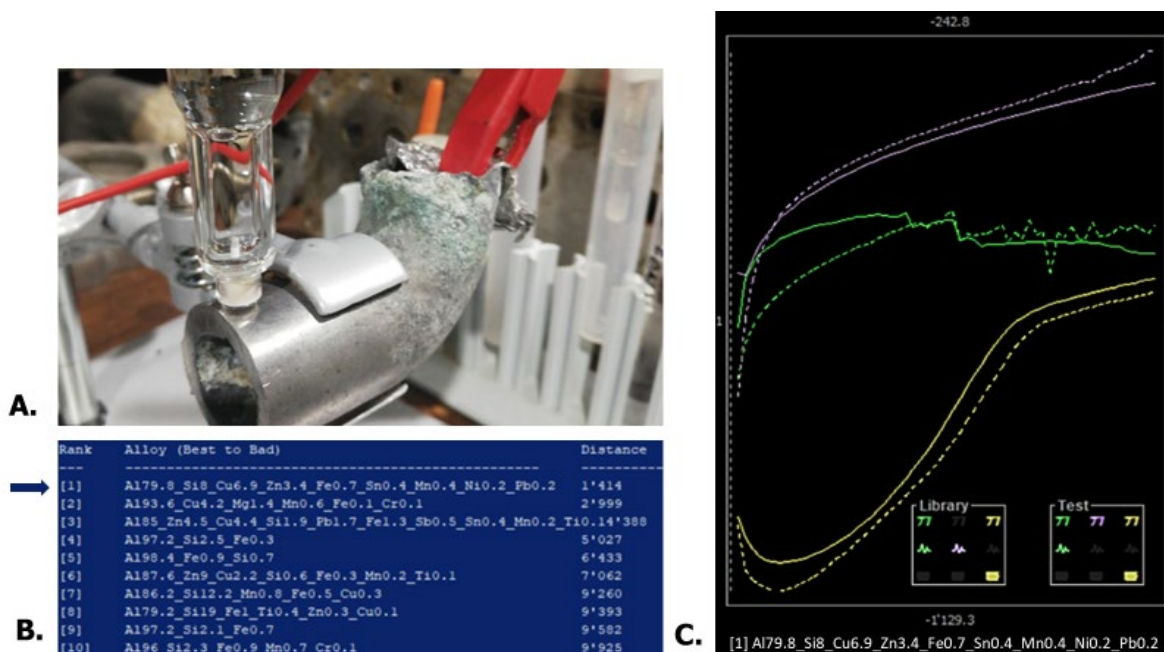


Figure 24: Bx – Pipe. A. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [1].

Pour la pipe de la Bugatti Type inconnu, la mesure a été prise sur l'extrémité non corrodée (Figure 24 A.). En comparant les tracés avec les alliages de la base de données, les distances de similarité sont médiocres à mauvaises (Figure 24 B.). La Figure 24 C. montre que la première suggestion présente, en plus d'une relativement faible distance de similarité, des tracés approchant avec des vignettes assez similaires. Sur la base de ces propositions, il pourrait s'agir d'un alliage Al-Si-Cu-Zn.

1.1.3. Hispano-Suiza (HSx a) – pompe à eau, corps

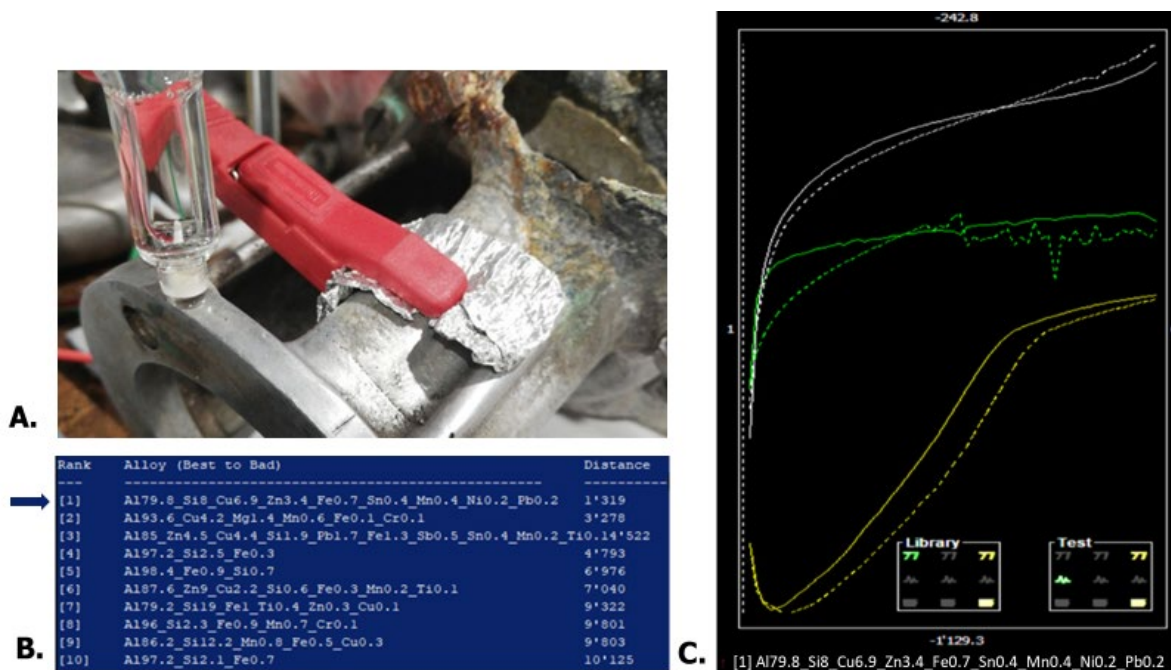


Figure 25: HSx a - Pompe corps. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [1].

La mesure du corps de la pompe à eau Hispano-Suiza a été prise sur la tranche de la fixation (Figure 25 A.). En comparant les tracés avec les alliages de la base de données, la correspondance en termes de distance de similitude est médiocre à mauvaise (Figure 25 B.). La première suggestion, dont les tracés sont comparés sur la Figure 25 C, montre une correspondance satisfaisante (sauf pour KNO_3 ou un recoupement est constaté au milieu des tracés), même si les vignettes sont assez différentes. Sur la base de ces propositions, il pourrait s'agir d'un alliage Al-Cu-Si-Zn.

1.1.4. Hispano-Suiza (HSx b) – pompe à eau, couvercle

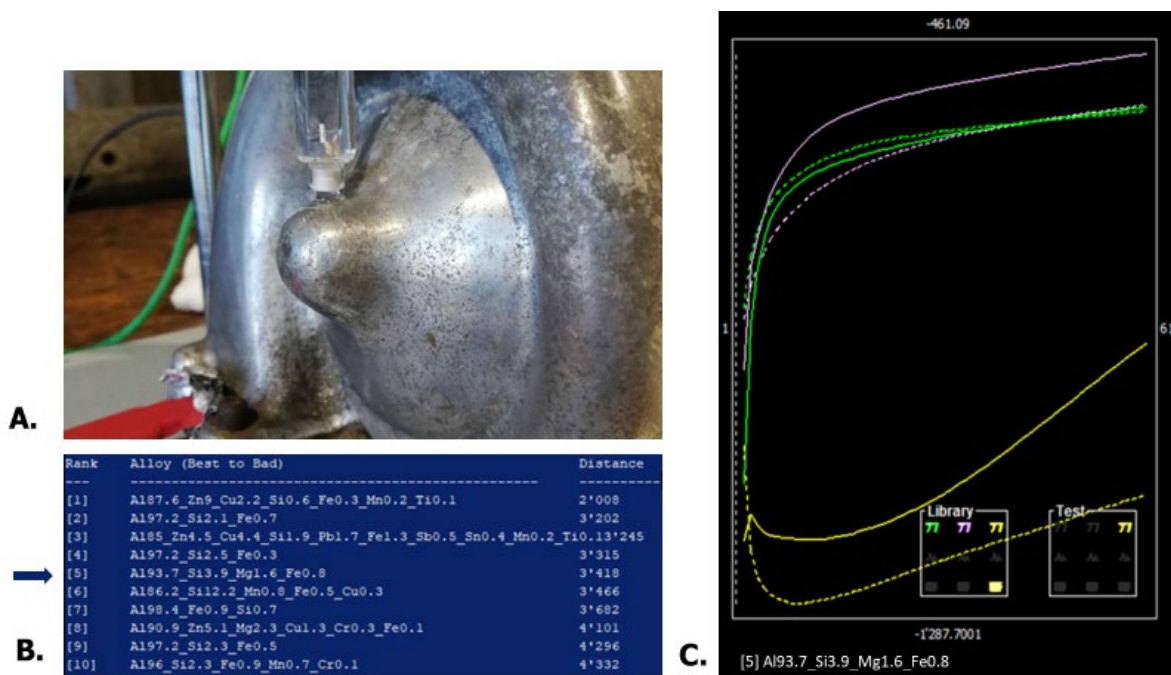


Figure 26: HSx b - Pompe couvercle. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [5].

La mesure du couvercle de la pompe à eau Hispano-Suiza a été prise sur la pointe au centre du couvercle (Figure 26 A.). En comparant les tracés avec les alliages de la base de données, les distances de similarité sont médiocres à mauvaises (Figure 26 B.). La 5^{ème} suggestion montre enfin une correspondance des tracés jugée satisfaisante (Figure 26 C.) bien que les vignettes soient sensiblement différentes. Sur la base de ces propositions, il pourrait s'agir d'un alliage Al-Si.

Cette pompe à eau est a priori composée de deux alliages d'aluminium différents. Le couvercle est un Al-Si et le corps un Al-Cu-Si-Zn.

1.1.5. Panhard (PDJ b) – ½ Contre-piston

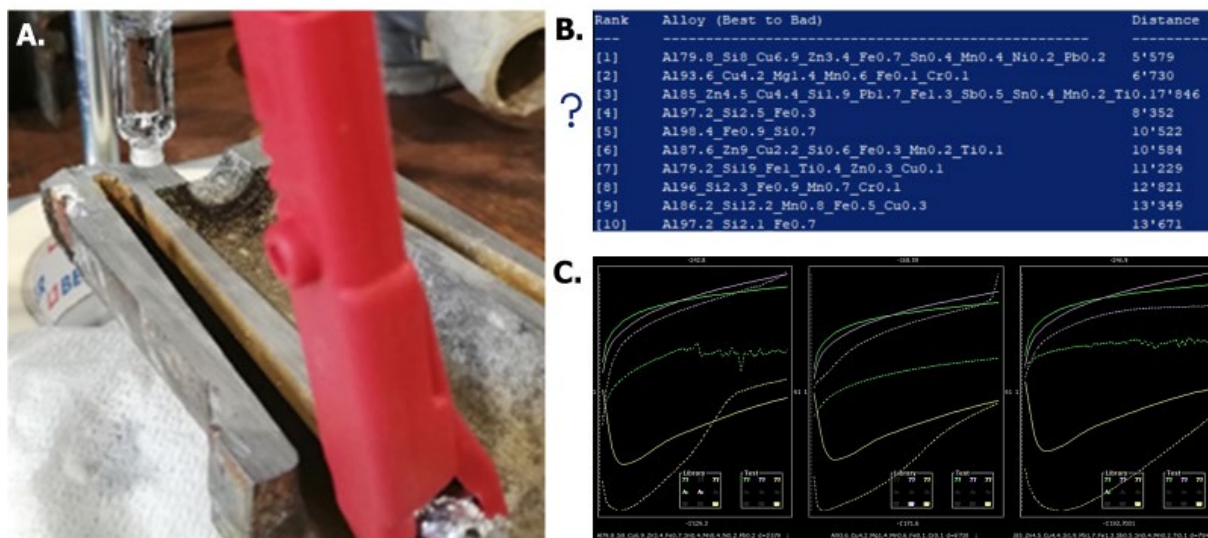


Figure 27: PDJ b 1/2 contre-piston. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec les 3 premières correspondances [mauvaises].

Le ½ contre-piston Panhard est une pièce d'étude tranchée dans la longueur. La mesure a été prise sur la ligne de coupe à proximité de l'emplacement de la bougie (Figure 27 A.). En comparant les tracés avec les alliages de la base de données, les distances de similarité sont mauvaises (Figure 27 B.). Aucune comparaison de tracés ne présente de correspondance satisfaisante. La Figure 27 C. montre les comparaisons des trois premières suggestions de la base de données. Malgré tout, il pourrait s'agir d'un alliage Al-Cu-Si-Zn.

1.2. Synthèse des premiers résultats DiscoveryMat

Le récapitulatif ci-dessous (Tableau 5) présente les hypothèses de composition des alliages analysés qui ont pu être émises sur la base des propositions DiscoveryMat⁹⁵. Il évalue également la pertinence de ces suggestions sur la base du barème de distance de similarité présenté dans le protocole du chapitre II section 2.2.

Tableau 5 : Récapitulatif des hypothèses de composition selon DiscoveryMat et qualité de la correspondance des tracés comparatifs.

PIECE	PROPOSITION	CORRESPONDANCE
B37 a Pipe	Al-Si-Cu-Zn ?	Mauvaise
B37 b Pipe réparation	Al-Si-Cu-Zn ?	Mauvaise
B37 c Plaque de joint	Al-Si-Fe ?	Médiocre à mauvaise
B37 d Pompe à eau	Al-Si-Cu-Zn ?	Mauvaise
Bx Pipe	Al-Si-Cu-Zn ?	Médiocre à mauvaise
HSx a Corps de pompe à eau	Al-Si-Cu-Zn ?	Médiocre à mauvaise
HSx b Couvercle de pompe à eau	Al-Si ?	Mauvaise
PDJ a Contre-piston	???	Mauvaise
PDJ b 1/2 Contre-piston	???	Mauvaise
PDJ c Pompe à eau	???	Mauvaise
Z102 Bouchon de radiateur	???	Mauvaise

Une correspondance au mieux médiocre mais plus souvent mauvaise est observée entre les tracés obtenus et ceux de la base de données. La base de données comporte très peu de références d'aluminium de fonderie, et les informations qu'il a été possible d'obtenir par le biais de cette méthode sont de ce fait limitées. Cependant, à la lumière de ces premières analyses, il semble que les alliages de fonderie Bugatti contiennent du cuivre et que la plaque laminée ainsi que l'une des parties de la pompe à eau Hispano-Suiza sont des alliages d'aluminium-silicium avec des traces probables de cuivre.

⁹⁵ Voir résultats précédents et annexe 4.

2. Aide au diagnostic avec MiCorr

2.1. Stratigraphies

On présente ici 3 pièces déjà analysées à l'aide de DiscoveryMat qui sont représentatives des phénomènes de corrosion identifiés lors du constat d'état. Le matériel optique nécessaire aux observations microscopiques n'étant pas accessible in situ, les stratigraphies des structures de corrosion ont été faites à l'aide d'une loupe-casque ([Zeiss ©] : Head-worn Loupe KF) avec un grossissement de 3,2x à 8x. Ces stratigraphies construites ont permis d'interroger la base de données MiCorr.

2.1.1. B37 c – Plaque de joint

Type de pièce

Plaque de joint – Alliage d'aluminium corroyé. Résultat DiscoveryMat : Al-Si-(Fe).

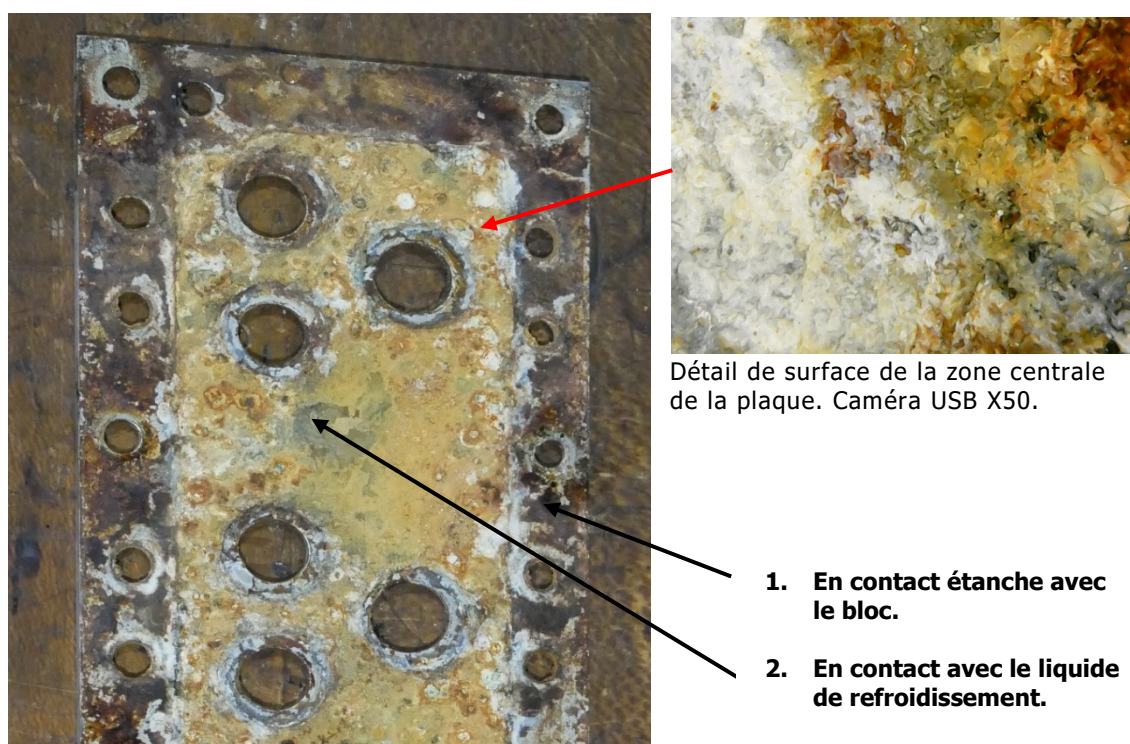


Figure 28: Plaque de joint B37 c et location de la zone observée avec la loupe-casque.

Description générale de la corrosion

Les bords de la plaque sont en contact étanche avec le haut du bloc en fonte d'acier (1. Figure 28). Cette zone est couverte d'une mince couche de produits bruns/rouges alors qu'au centre (2. Figure 28), des produits bien plus volumineux et poudreux recouvrent la surface.

Stratigraphies

Une stratigraphie (Figure 29) a été réalisée pour la zone sèche, en contact avec le bloc. La surface se présente sous la forme d'une fine couche de produits de corrosion bruns/rouges (CP1) facilement retirés de la surface à l'aide d'une brosse à poils durs. En dessous de cette strate, on retrouve quelques zones de corrosion orange et friable (CP2). Aucune information particulière n'a pu être recueillie sur le métal M1 sur la base de ces observations visuelles si ce n'est que la surface sous les produits de corrosion est irrégulière. On suspecte, sur la base des analyses DiscoveryMat, qu'il s'agit d'un alliage d'Al faiblement allié.

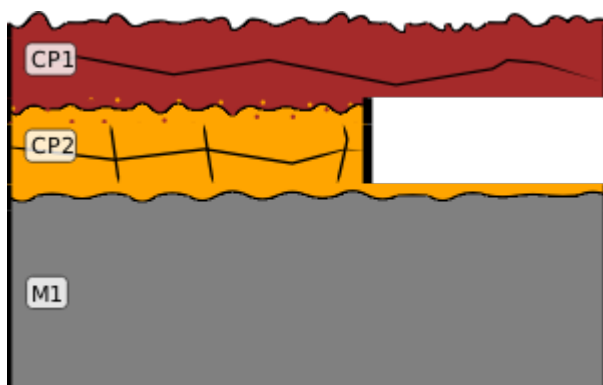


Figure 29: Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la zone 1 de la plaque B37 c. ©MiCorr.

Une seconde stratigraphie (Figure 30) décrit les produits de corrosions développés dans la partie centrale de la plaque, en contact avec le liquide de refroidissement. La première strate identifiée est une couche épaisse, irrégulière, très friable et fissurée de produits de couleur variant dans les tons rouges/orangés (CP1) à la surface et plus clairs, voire blancs, plus en profondeur (CP2). Ils semblent se développer par couches, formant des écailles concentriques de couleur variable (Détail Figure 28). Quelques zones verdâtres traversent ces produits par endroits (CP3). Comme pour la zone 1, peu d'information a pu être recueillie sur le métal (M1) sur la base des observations visuelles. Il semble qu'il est sujet aux piqûres. Sa surface est globalement très irrégulière.

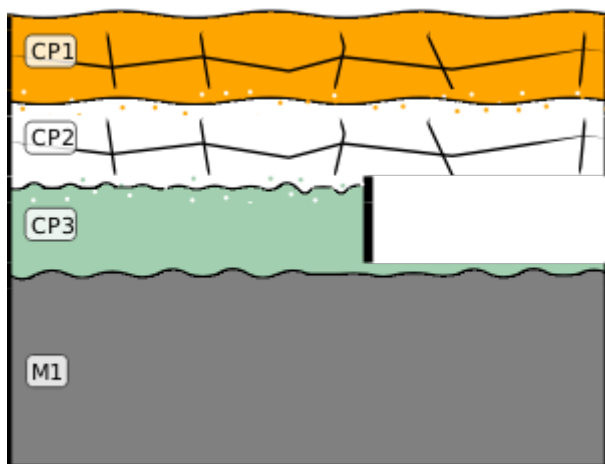


Figure 30: Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la zone 2 de la plaque B37 c. ©Micorr.

2.1.2. Bx– Pipe

Type de pièce

Pipe – Alliage d'aluminium de fonderie. Résultat DiscoveryMat : Al -Si-Cu-Zn

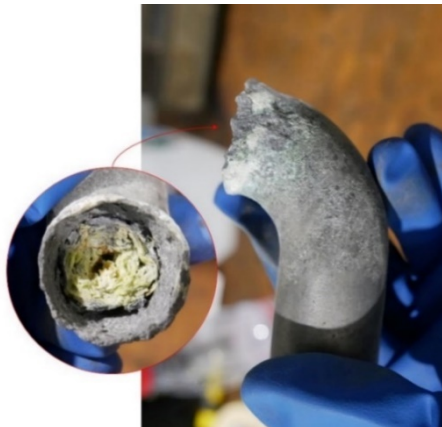


Figure 31: Corrosion intérieure et extérieure de la pipe Bx.

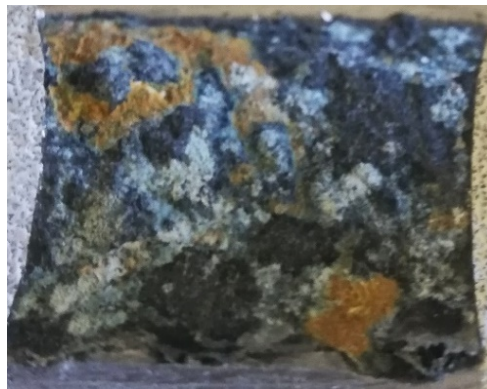


Figure 32: État de la surface interne de la pipe Bx après coupe longitudinale.

Description générale de la corrosion

La pipe était bouchée. Une importante superposition de feuillets jaunâtres de corrosion et dépôts obstrue la pipe (Figure 31). Sous ce dépôt, le métal est mat et poudreux, sa surface est couverte de cratères chargés de produits bleutés, blancs ou rouges (Figure 32). Cet état de surface se poursuit en partie sur l'extérieur de la pipe. Ce sont ces produits, accessibles visuellement de manière non-invasive, qui font l'objet de la stratigraphie suivante (Figure 33).

Stratigraphie

La surface extérieure de la pipe est couverte, de manière éparse, de produits verts/bleutés d'aspect poudreux (CP1) au-dessous desquels on retrouve des produits de corrosion poudreux blancs (CP2). L'alliage (M1) est mat et sombre dans la zone corrodée, alors qu'il a un éclat métallique blanc dans les zones saines. Aucune information de structure n'est accessible visuellement, mais les analyses DiscoveryMat indiquent une présence de Si, Cu et Zn.

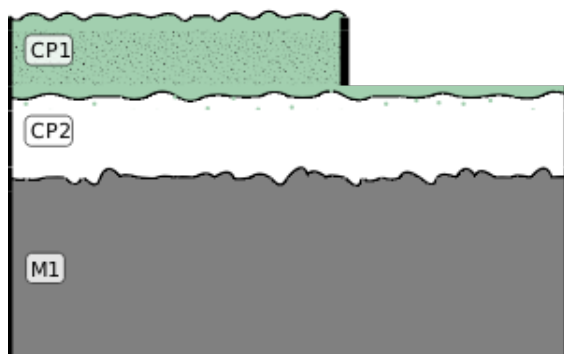


Figure 33 : Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la pipe Bx. ©Micorr.

2.1.3. HSx a – corps de pompe à eau

Type de pièce

Pompe à eau – Corps en alliage d'aluminium de fonderie. Résultat DiscoveryMat : Al-Si-Cu-Zn.

Description générale de la corrosion



Figure 35: Pompe à eau HSx a, pipe corrodée et des traces de produits ferreux.



Figure 34: Détail de la pipe de sortie de la pompe HSx a.

Le couvercle et le corps ne se corrodent pas de la même manière. Le corps est la partie la plus touchée. La pipe présente une forte corrosion progressant apparemment de l'intérieur comme de l'extérieur et allant jusqu'à la consommation totale du métal (cercle rouge sur Figure 35).

Stratigraphie

On observe sur la face extérieure de la pipe de sortie (Figure 35) une superposition de produits orange (CP1), blancs (CP2) et verts (CP3). Le métal (M1) a une surface grise matte, irrégulière et poudreuse.

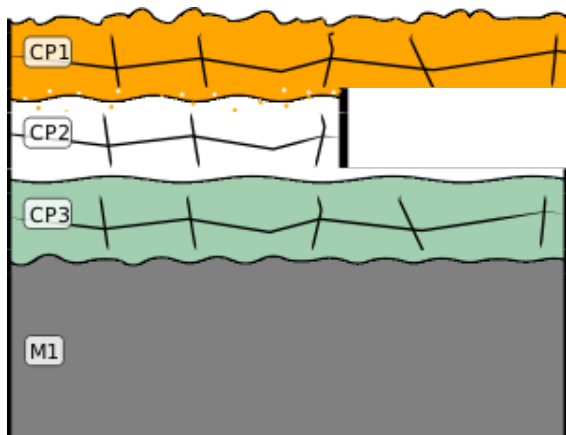


Figure 36 : Stratigraphie MiCorr par observation sous binoculaire du corps de pompe à eau HSx a. ©Micorr.

2.2. Résultats

Les quatre stratigraphies réalisées ci-dessus ont servi à interroger la base de données MiCorr (Tableau 6). A chaque fois, la première suggestion pertinente est la stratigraphie liée à l'objet « Aeroplane Part : Front Fastening Plate » (Figure 37), décrivant une passivation de surface d'un alliage de fonderie Al, Cu, Sn, Zn, Si (structure dendritique) (Degrigny et Senn s.d.).

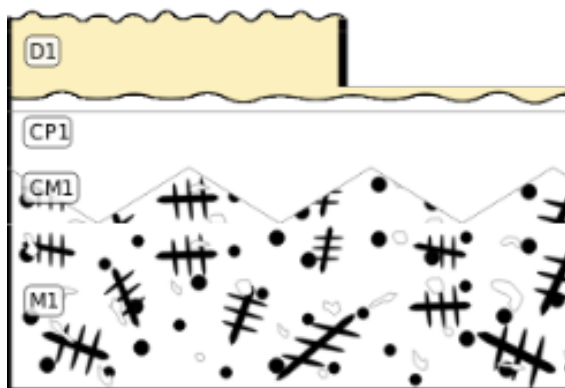


Figure 37 : Stratigraphie MiCorr de l'"Aeroplane part – Front Fastening Plate". Al, Cu, Sn, Zn, Si de fonderie. ©MiCorr.

Tableau 6: Résultats de la recherche par stratigraphies MiCorr. Correspondance avec la première suggestion pertinente : « Aeroplane Part - Front Fastening Plate ».

STRATIGRAPHIE	SIMILITUDE
Plaque de joint B37 c zone 1	9 ^{ème} suggestion pour 54% de correspondance
Plaque de joint B37 c zone 2	14 ^{ème} suggestion pour 27% de correspondance
Pipe Bx	1 ^{ère} suggestion pour 58% de correspondance
Corps de pompe à eau HSx a	2 ^{ème} suggestion pour 69% de correspondance

La pipe Bx et la pompe à eau HSx a montrent une bonne correspondance avec la pièce d'aéronautique « Aeroplane Part - Front Fastening Plate » du musée suisse des transports de Lucerne. Les similitudes se trouvent dans la nature de l'alliage et sa microstructure : un alliage de fonderie contenant les éléments Cu, Zn et Si. Les stratigraphies décrivent également toutes trois la passivation à la surface du métal. Les principales différences se trouvent dans la nature des couches supérieures et dans les critères plus sensibles à la subjectivité de l'observateur/trice comme la couleur, la rugosité, etc.

Les deux stratigraphies de la plaque de joint B37 c ont donné une moins bonne correspondance. Ceci s'explique par le fait qu'il s'agit d'une pièce laminée alors que l'« Aeroplane Part - Front Fastening Plate » est une pièce de fonderie. Il est en revanche surprenant de relever que la pièce B37 c n'a pas non plus été jugée suffisamment similaire à la pièce « Aeroplane part - Back Fastening plate », également une pièce laminée (Figure 38).

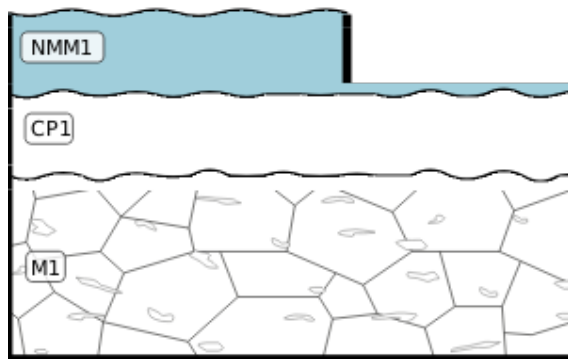


Figure 38: Stratigraphie MiCorr de l'"Aeroplane part - Back Fastening Plate".
 Al faiblement allié laminé à chaud. ©MiCorr

L'outil MiCorr est encore largement lacunaire en matière d'alliages d'aluminium et en particulier ceux de fonderie. Seulement 4 entrées MiCorr sont visibles sur le Tableau 7 et aucune ne correspond parfaitement aux alliages ou aux corrosions observées sur les circuits de refroidissement.

Tableau 7: Fiches des entrées Aluminium dans la base de données MiCorr. ©MiCorr 2020

Metal Family	Alloy	Object type	Object name	Origin	Chronology	Technology	Artefact location
Al	Al Alloy	Aeroplane part	Back fastening plate	Dufaux IV aeroplane	Modern Times	Hot rolled and annealed	Swiss Museum of Transport, Luzern, Lucerne
Al	Al Alloy	Household implement	Coffee filter	Château de Germolles, Mellecey, Bourgogne, France	Modern Times	Annealed after (hot) rolling	Château de Germolles, Mellecey, Bourgogne
Al	Al Alloy	Household implement	Towel bar	Château de Germolles, Mellecey, Bourgogne, France	Modern Times		Château de Germolles, Mellecey, Bourgogne
Al	Al Cu Sn Zn Si Alloy	Aeroplane part	Front fastening plate	Dufaux IV aeroplane	Modern Times	As-cast	Swiss Museum of Transport, Luzern, Lucerne

3. Optimisation des outils

L'utilisation des outils sélectionnés pour ce travail montre que leurs bases de données respectives ne sont pas encore suffisamment fournies pour permettre l'obtention de résultats pertinents dans le cas de l'étude d'alliages d'aluminium. Aussi a-t-on décidé d'enrichir ces bases de données par l'intégration des résultats nouvellement acquis dans les sections précédentes et complétés par les analyses présentées ci-dessous.

3.1. Analyses élémentaires par FRX

3.1.1. Résultats

Une campagne d'analyse par fluorescence des rayons-X (*FRX*⁹⁶) a été entreprise sur toutes les pièces du corpus d'étude, aux mêmes emplacements que ceux des analyses DiscoveryMat. De manière à s'assurer de la représentabilité des alliages du corpus, cette campagne a été étendue à des pièces en place sur d'autres véhicules contemporains à ceux du corpus (Tableau 8). Dans ce cas, la sécurité de l'opérateur ainsi que les contraintes d'accessibilité imposées par la tête de l'analyseur ont guidé le choix des zones considérées.

Tableau 8: Liste des véhicules additionnels étudiés par FRX.

VEHICULES ET CODE	ANNEE	N° INV
Bugatti Type 28 (B28)	1921	0310
Bugatti Type 30 (B30)	1922	5067
Simca Gordini Type 5 (S5)	1937	1113
Simca Gordini Type 8 (S8)	1939	1112

L'appareil utilisé est un Niton® XL3t de chez Thermo Fisher Scientific. Le mode d'acquisition s'est fait selon les paramétrages du mode "General Metals".

Paramètres : Tension 50V, Energie Max 50KeV, Anode d'argent.

Temps d'acquisition : Main Range (sans filtre) 20 sec, Low Range (filtre Cu) 20 sec,
Light Range (filtre Ti) 20 sec.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 9 et la Figure 39. Les alliages contiennent principalement les éléments suivants : Cu, Si, Fe et Zn. Relevons que le Fe est un élément présent dans le minerai de base (bauxite) qui permet la production de l'alumine⁹⁷. Il ne s'agirait donc pas d'un élément d'addition.

⁹⁶ Voir lexique p.101.

⁹⁷ Degriigny, Schröter, et al. 2018.

Tableau 9: Composition d'alliages selon analyses FRX.

	PIÈCE	Al	Cu	Si	Fe	Zn	Ni	Pb	Sn	Cr	Mn
S5	Culasse	73.70	2.80	21.30	1.30	0.30	<LD	0.20	0.10	<LD	0.30
+	Pipe (entrée bloc)	71.60	9.00	12.90	1.30	4.00	0.50	0.20	0.20	<LD	0.30
S8	Pompe à eau (corps)	83.96	0.03	14.04	1.82	0.05	<LD	0.10	<LD	<LD	<LD
+	Culasse	67.15	3.40	26.40	1.35	0.75	0.05	0.15	0.15	0.10	0.50
B28 ●	Pipe (sortie bloc)	91.24	6.48	1.23	0.93	0.06	0.02	0.02	0.02	<LD	<LD
	Pipe (admission)	89.20	6.10	2.30	0.50	0.20	<LD	0.10	1.60	<LD	<LD
	Pompe à eau (corps)	88.51	8.28	1.32	0.95	0.43	<LD	0.05	0.43	<LD	0.02
	Pompe à eau (couvercle)	90.06	7.60	1.27	0.90	0.06	<LD	0.07	0.03	<LD	<LD
	Pipe (entrée bloc)	93.53	4.64	0.94	0.78	0.04	<LD	0.02	0.03	<LD	0.02
B30 ●	Pompe à eau (couvercle)	84.00	11.20	2.30	1.20	1.00	<LD	0.10	0.20	<LD	<LD
	Pompe à eau (corps) ⁹⁸	75.50	17.60	2.00	1.50	2.40	<LD	0.40	0.60	<LD	<LD
	Pipe (entrée bloc)	82.90	11.90	2.30	1.40	1.00	<LD	0.20	0.30	<LD	<LD
	Pipe (sortie bloc) ⁹⁹	77.50	16.50	2.40	1.10	1.50	<LD	0.50	0.50	<LD	<LD
	Pipe (distribution)	85.90	9.40	1.70	1.80	0.90	<LD	0.10	0.20	<LD	<LD
	Pipe (admission)	86.40	10.20	1.50	1.00	0.70	<LD	0.10	0.10	<LD	<LD
B37 ●	Pipe (sortie bloc)	85.25	11.01	1.31	1.08	1.11	0.05	0.15	0.01	<LD	0.04
	Pipe (réparation)	89.95	7.34	0.71	1.00	0.80	0.03	0.10	0.01	<LD	0.06
	Plaque de joint	97.22	1.03	1.11	0.49	0.04	<LD	0.01	<LD	0.07	0.03
	Pompe à eau (corps)	89.55	6.71	1.81	0.99	0.77	0.03	0.09	0.01	<LD	0.04
	Boîte à cames	81.6	13.14	1.78	0.82	2.27	0.06	0.22	0.01	<LD	0.09
Bx●	Pipe	83.22	9.90	2.13	1.24	3.19	0.02	0.25	0.01	<LD	0.04
HSx ▲	Pompe à eau (couvercle)	88.30	0.80	10.10	0.60	0.10	<LD	0.10	<LD	<LD	<LD
	Pompe à eau (corps)	90.60	6.50	0.50	0.70	<LD	<LD	<LD	1.70	<LD	<LD
PDJ ✱	Contre-piston	86.88	8.86	0.47	0.36	0.03	2.05	0.34	<LD	<LD	<LD
	1/2 contre-piston	89.21	7.62	0.67	0.67	0.01	1.79	<LD	<LD	<LD	0.02
	Pompe à eau (corps)	76.89	9.98	12.56	0.52	0.03	<LD	0.01	0.01	<LD	<LD
Z102 ✕	Bouchon radiateur	82.73	12.21	2.81	0.92	0.33	0.56	0.03	<LD	0.08	0.33

⁹⁸ Ces données sont écartées, les conditions d'analyses n'étant pas satisfaisantes.

⁹⁹ Idem.

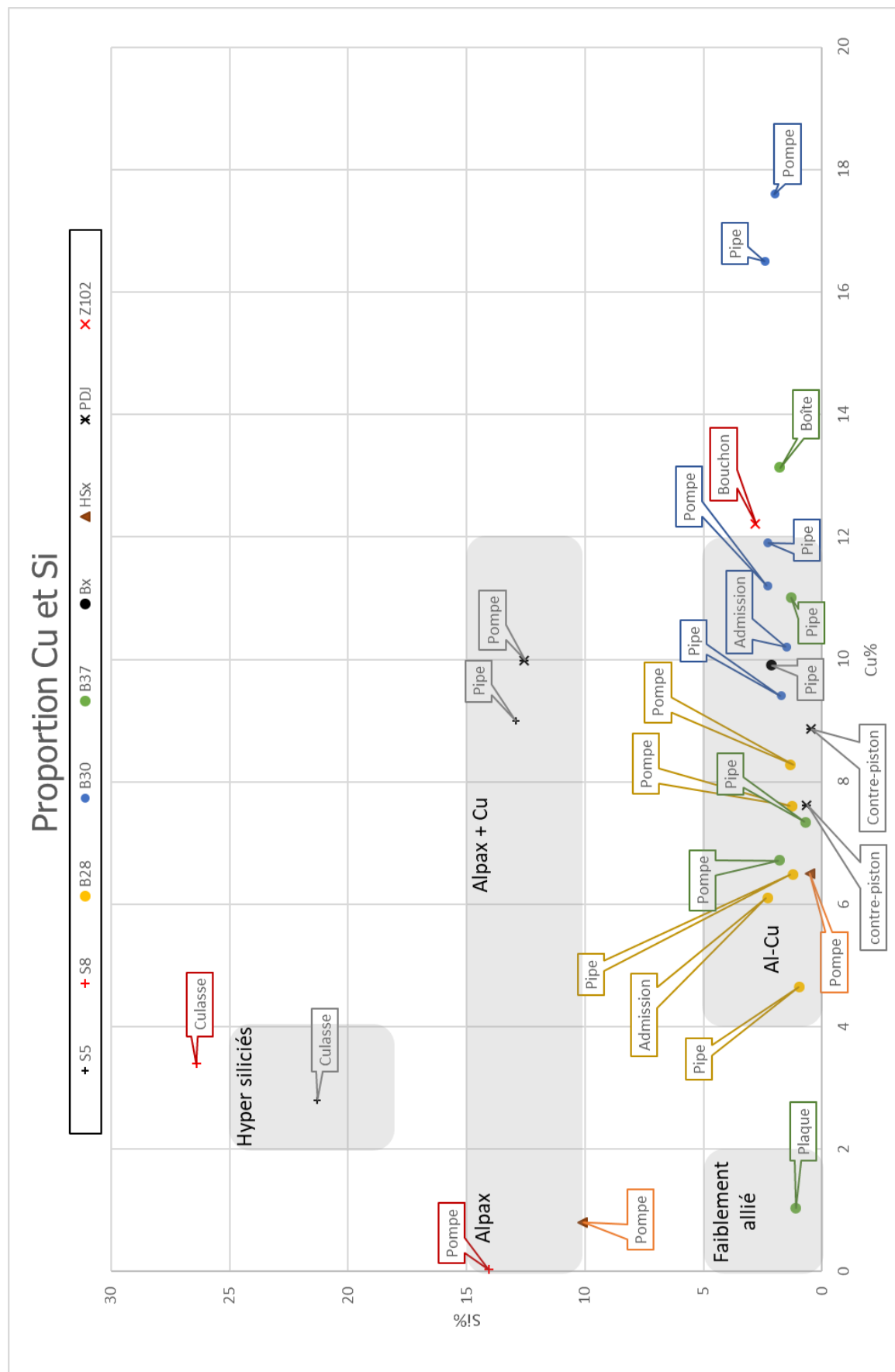


Figure 39: Graphique opposant les %Cu et %Si dans les alliages analysés pas FRX. On voit alors apparaître 5 groupes distincts. 2 mesures écartées.

3.1.2. Synthèse des résultats

La majeure partie des pièces du corpus étudié, en particulier celles produites par Bugatti, est faite d'alliages Al-Cu-Si de 4.5 - 17.5 % Cu et 1 - 2.5% Si. Les teneurs en cuivre de ces alliages se trouvent donc dans une fourchette de concentration correspondant à ce que l'on peut trouver dans la littérature¹⁰⁰. Comme attendu, on retrouve également des alliages de la famille des Al-Si. En outre, les pompes et les pipes Simca et Hispano-Suiza sont en Alpac (avec ou sans cuivre). Les culasses analysées sont, elles, des alliages hypersiliciés.

Le barème coloré du Tableau 10 permet d'évaluer la pertinence des propositions DiscoveryMat en fonction de la composition déterminée par FRX. Le Tableau 11 compare les hypothèses de composition émises sur la base des résultats DiscoveryMat avec les résultats FRX. On remarque que la majeure partie des résultats obtenus par DiscoveryMat a permis de se faire une idée des éléments présents mais pas de tirer des conclusions suffisantes sur la composition des alliages étudiés. On note ainsi le manque de correspondance pour la plupart des pièces.

Tableau 10: Barème de correspondance entre DiscoveryMat et FRX

BARÈME COLORÉ	
Bon	Éléments principaux de l'alliage dans l'ordre de concentration
Médiocre	Éléments principaux de l'alliage identifiés sans ordre de concentration
Mauvais	Éléments principaux de l'alliage incorrectement identifiés

Tableau 11: Comparaison des hypothèses DiscoveryMat avec les résultats FRX.

PIÈCE	DISCOVERYMAT	FRX
B37 a	Al-Si-Cu-Zn ?	Al85.3 Cu11 Si1.3 Zn1.1 Fe1.1 Pb0.2
B37 b	Al-Si-Cu-Zn ?	Al90 Cu7.4 Fe1 Zn0.8 Si0.7 Pb0.1
B37 c	Al-Si-Fe ?	Al97.2 Si1.1 Cu1 Fe0.5 Cr0.1 Zn0.1
B37 d	Al-Si-Cu-Zn ?	Al89.6 Cu6.7 Si1.8 Fe1 Zn0.8 Pb0.1
Tx	Al -Si-Cu-Zn ?	Al83.2 Cu9.9 Zn3.2 Si2.1 Fe1.3 Pb0.3
HSx a	Al -Si-Cu-Zn ?	Al90.6 Cu6.5 Sn1.7 Fe0.7 Si0.5
HSx b	Al-Si ?	Al88.3 Si10.1 Cu0.8 Fe0.6 Zn0.1 Pb0.1
PDJ a	???	Al86.9 Cu8.9 Ni2 Fe1.4 Si0.5 Pb0.3
PDJ b	???	Al89.2 Cu7.6 Ni1.8 Si0.7 Fe0.7
PDJ c	???	Al76.9 Si12.6 Cu10 Fe0.5
Z102	???	Al82.7 Cu12.2 Si2.8 Fe0.9 Ni0.5 Zn0.3 Pb0.3 Mn0.3

¹⁰⁰ Guillet, 1921. p. 731.

3.2. Examen MEB-SDE

Trois matériaux mentionnés précédemment donnant une mauvaise correspondance avec la base de données DiscoveryMat et qui présentent des faciès de corrosion particuliers ont retenu notre attention. Il s'agit :

- La plaque de joint B37 c ;
- Le corps de pompe à eau HSx a ;
- La pipe Bx.

Des prélèvements ont été autorisés sur ces matériaux et les coupes enrobées et polies ont été observées sous microscope optique (*MO*) et microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (*MEB-SDE¹⁰¹*). Cela a permis d'étudier leur microstructure, de qualifier la nature des différentes phases de ces alliages et d'observer les formes de corrosion présentes.

3.2.1. B37 c : Plaque de joint

L'observation au MO puis au MEB du prélèvement de la Figure 41 montre qu'il s'agit d'une pièce colaminée, information que ni DiscoveryMat, ni la FRX n'ont pu révéler.

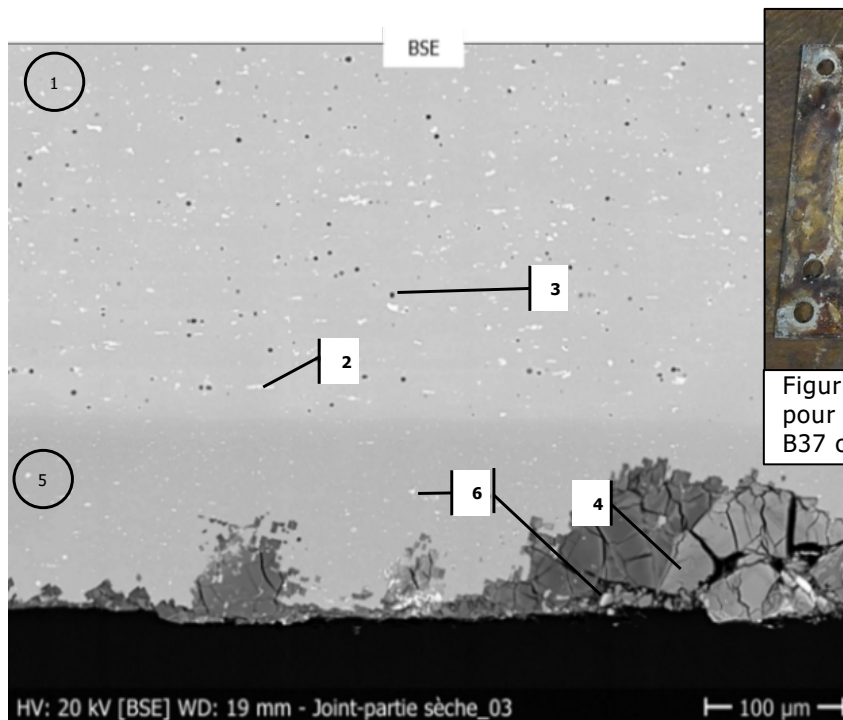


Figure 40: Image *BSE* (Backscattered Electron – Electrons rétrodiffusés) en coupe de la plaque de joint B37 c, zone en contact avec le bloc à cylindres en fonte d'acier. ©Ramseyer He-arc 2020.

- 1 : alliage Al-Cu avec Mg et Mn.
 2 : inclusions riches en Cu.
 3 : pores.

- 4 : produits de corrosion.
 5 : aluminium très pur (traces de Fe).
 6 : inclusions Si-Fe.

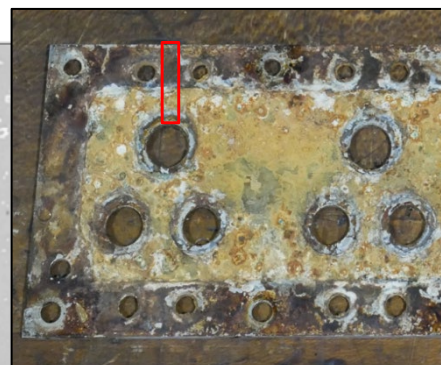


Figure 41: Zone de prélèvement pour la coupe de la plaque de joint B37 c, en rouge.

¹⁰¹ Voir lexique p.101.

Le métal support est poreux et contient des inclusions de Cu (3. Figure 40). Ces inclusions sont allongées et orientées ce qui indique une mise en forme par laminage à chaud. L'analyse semi-quantitative SDE montre qu'il s'agit d'un alliage de la famille du Duralumin ($\text{Al}_{94}\text{Cu}_{3.8}\text{Mg}_{2}\text{Mn}_{0.7}\text{Si}_{0.1}$). Ce métal est co-laminé entre deux feuilles d'aluminium très pur (SDE : $\text{Al}_{99.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Si}$), non poreux et avec de petites inclusions orientées riches en Fe et Si (6. Figure 40). Le co-laminage offre une protection contre la corrosion du métal support tout en lui conservant ses bonnes propriétés mécaniques.

Il est intéressant de noter que l'analyse DiscoveryMat, qui est d'extrême surface, n'a vu a priori que le métal co-laminé ([proposition 33] $\text{Al}_{96}\text{Si}_{2.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.1}$ [d 2630]) alors que l'analyse FRX semble détecter la présence de Cu ($\text{Al}_{97.2}\text{Si}_{1.1}\text{Cu}_{1}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}$) se trouvant pourtant, sauf en cas de forte altération de la zone analysée, à une profondeur supérieure à 100µm. De ce fait, les tracés DiscoveryMat associés à l'analyse FRX sont inexploitable et seuls les résultats SDE du métal co-laminé doivent être considérés.

En ce qui concerne les produits de corrosion, on retrouve deux types de sites sur cette pièce présentant tous deux des faciès différents. Sur les zones sèches en contact avec le bloc (zone 1), la couche de métal co-laminé M1 est toujours présente et se corrode. La corrosion se développe de manière transgranulaire préservant les inclusions de Fe et Si. Ces produits ont une structure cubique particulière (4. Figure 40) et sont fortement fissurés. La réalisation d'une cartographie a permis de mettre en évidence la présence de Fe et S dans les produits de corrosion (Figure 42). On peut expliquer la présence de Fe en partie par le contact avec le bloc à cylindres en fonte d'acier. Cependant, la présence de S pourrait provenir de la chambre de combustion du moteur, ce qui laisse penser que l'étanchéité de ce joint est imparfaite. Le Fe pourrait alors également provenir des ions dissous dans le liquide de refroidissement.

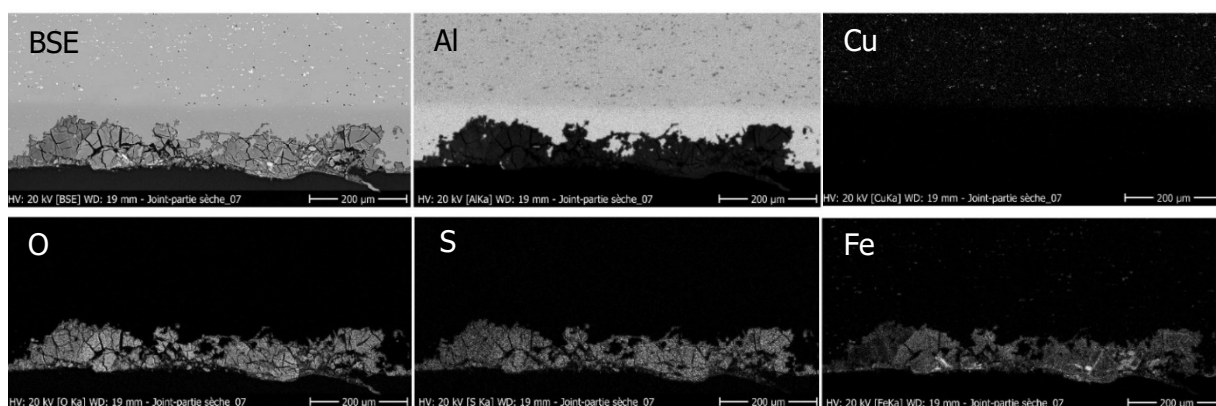


Figure 42: Cartographie MEB de la corrosion en zone sèche sur la plaque de joint B37 c. BSE, Al, Cu, O, S, Fe. ©Ramseyer He-arc 2020.

Les zones en contact avec le liquide de refroidissement (zone 2) ont perdu la majeure partie du métal co-laminé. La surface est couverte d'une épaisse couche de produits de corrosion pollués de produits ferreux et probablement du calcaire et du tartre (CP1) et percée par endroits d'efflorescences vertes (CP2). Les observations en coupe ont permis de montrer que sur cette zone, la feuille d'aluminium co-laminée est absente, laissant le métal support exposé (Figure 43). Une corrosion transgranulaire uniforme dont les produits sont très friables progresse alors à cœur (CP1 Figure 44). Par endroits, de larges inclusions de Cu conservées dans la CP1 se corrodent également, créant les efflorescences vertes observées (CP2 Figure 44). La partie supérieure chargée de dépôts de la couche CP1 n'a pas pu être conservée lors du prélèvement. Il n'a donc pas été possible de caractériser les espèces chimiques polluant ces produits. Les points EDX sur la partie de CP1 proche du métal ont cependant révélé la présence de P, S, Ca, Fe dans les oxydes d'aluminium (Figure 45). Ces éléments peuvent avoir été transportés par le liquide de refroidissement.

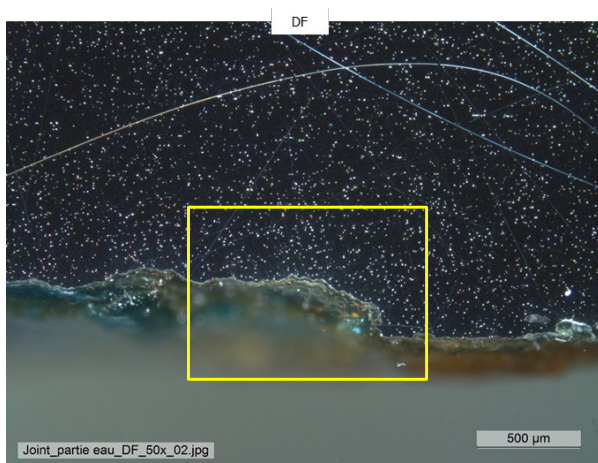


Figure 43: Image MO en champ sombre de la pièce B37 c. Le cadre jaune localise la Figure 42. ©Ramseyer He-arc 2020.

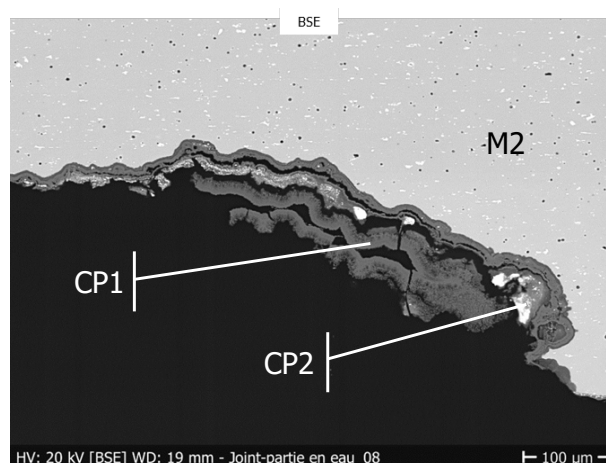


Figure 44: Image BSE de la corrosion des zones de la pièce B37 c en contact avec le liquide de refroidissement. ©Ramseyer He-arc 2020.

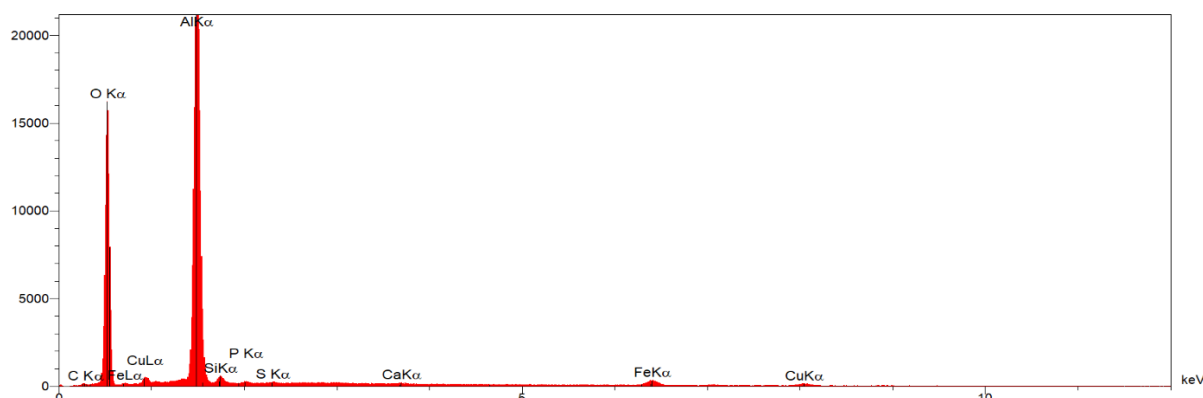


Figure 45: Pointé EDX sur la couche CP1. Présence d'oxyde d'aluminium, de Cu, Si, Fe comme éléments d'alliage et de P, S, Ca (Fe ?) comme éléments du milieu. ©Ramseyer He-arc 2020.

Il a donc été possible d'identifier deux faciès de corrosion différents sur cette pièce. Ceci illustre parfaitement l'importance du milieu dans le développement d'une altération. En particulier, des espèces chimiques ayant été amenées par le liquide de refroidissement ont été identifiées au sein des couches de corrosion des parties en contact avec celui-ci. De même, l'importante présence de Fe dans les produits de corrosion des parties sèches a été relié au contact avec le bloc en fonte d'acier. Ces deux faciès observés sont synthétisés dans la représentation stratigraphique de la Figure 46.

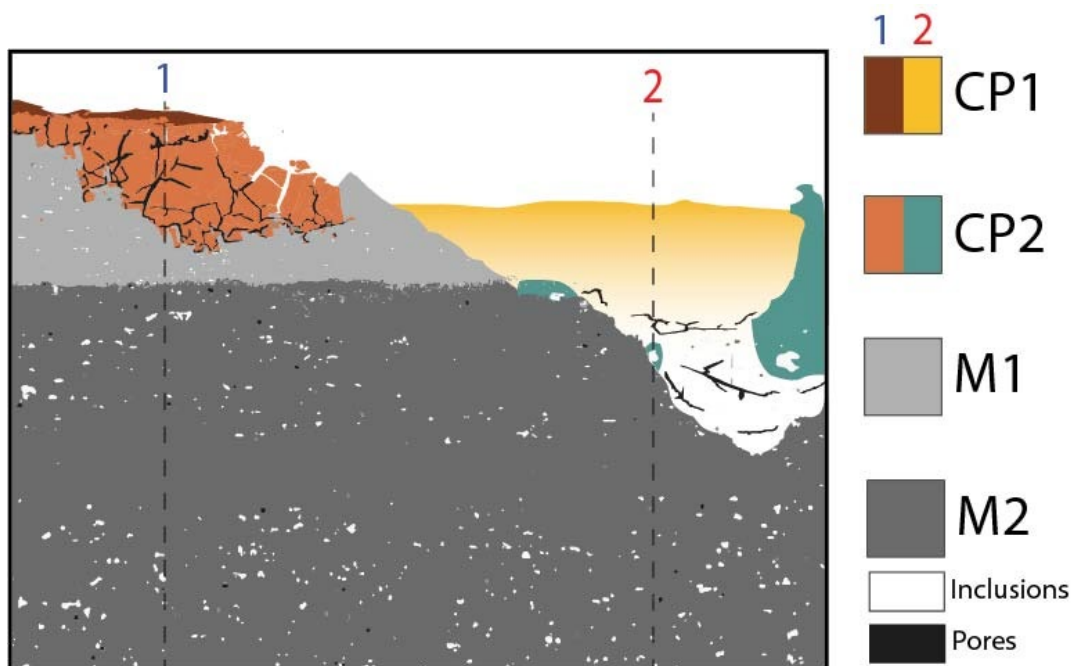


Figure 46: Représentation stratigraphique des deux zones de corrosion de la pièce B37 c. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.

3.2.2. Bx : Pipe Bugatti corrodée



Figure 47 : Zone de prélèvement pour la coupe de la pipe bouchée de Bx, en rouge épais.

La zone de prélèvement de cette pièce est indiquée sur la Figure 47. On observe au moins 3 phases dans cet alliage (Figure 48). Une première phase *proeutectique*¹⁰² homogène formant les dendrites, il s'agit d'un mélange d'Al, Cu, Fe, Zn (SDE : Al89Cu7Zn2.5Fe1Si0.5). Par endroits, on trouve un mélange eutectique avec une deuxième phase plus riche en cuivre et appauvrie en zinc puis une troisième phase plus riche en fer contenant également du silicium (Figure 49 cercle noir). Enfin, des précipités de plomb, d'étain et de silicium se trouvent uniformément répartis entre les dendrites (Figure 49). Le détail de cette répartition est décomposé par élément dans la cartographie MEB de la Figure 50.

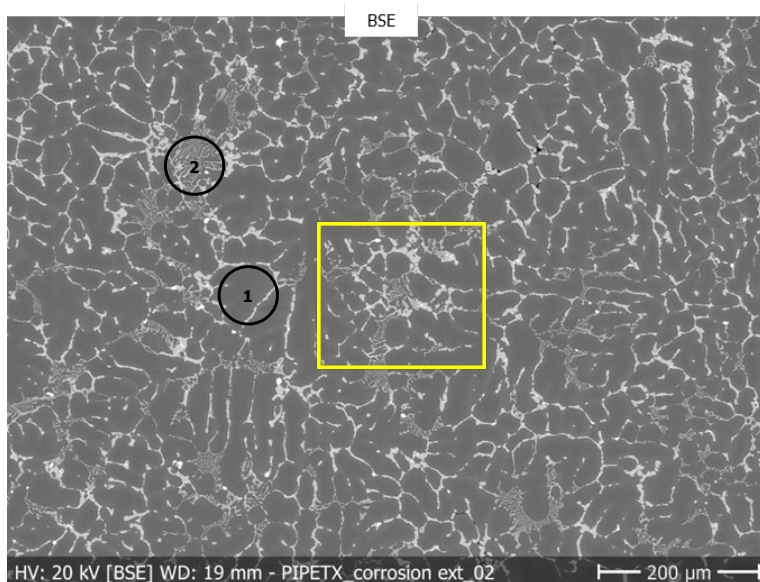


Figure 48 : BSE de l'alliage de la pipe bouchée Bx. Le cadre jaune localise la Figure 49. ©Ramseyer He-arc 2020.

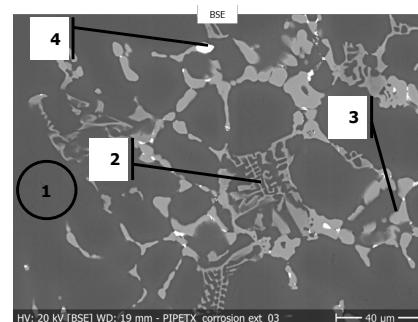


Figure 49 : Détail BSE de l'encadré jaune Figure 48 de l'alliage de la pipe bouchée Bx. ©Ramseyer He-arc 2020.

- 1 : Phase dendritique Al-Cu-Fe-Zn.
- 2 : mélange eutectique de phase 1 et une phase interdendritique riche en Fe et Si.
- 3 : autre phase interdendritique riche Cu, et pauvre en Zn et Fe.
- 4 : inclusions de Pb, Si et Sn.

¹⁰² Voir lexique p.101.

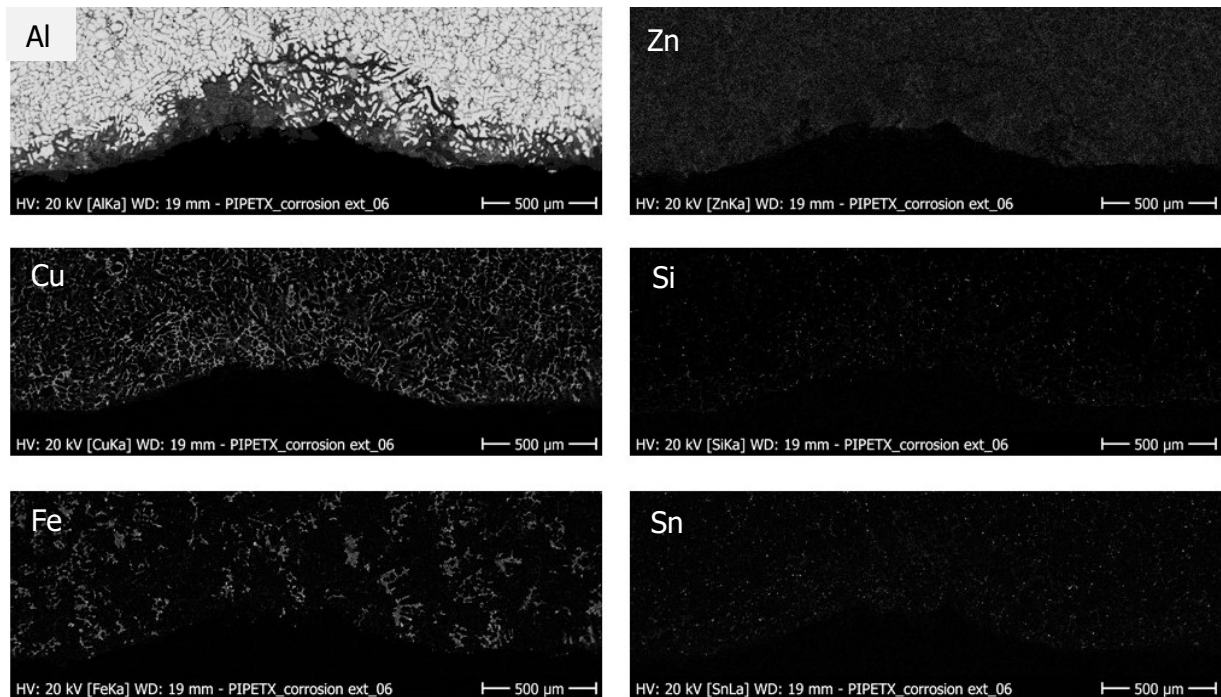


Figure 50: Cartographie MEB permettant de localiser les différentes phases du métal de la pipe Bx. 20kV, Al, Zn, Cu, Si, Fe, Sn. ©Ramseyer He-arc 2020.

Ce métal n'étant pas représenté dans la base de données de DiscoveryMat, l'association de sa composition (FRX : $\text{Al}_{83.2}\text{Cu}_{9.9}\text{Zn}_{3.2}\text{Si}_{2.1}\text{Fe}_{1.3}\text{Pb}_{0.3}$) plus ou moins validée par analyse SDE et de ses tracés électrochimiques permet de l'enrichir. De plus, on confirme bien que la pièce est brute de fonderie et n'a pas subi de traitement thermique ou mécanique ultérieur.

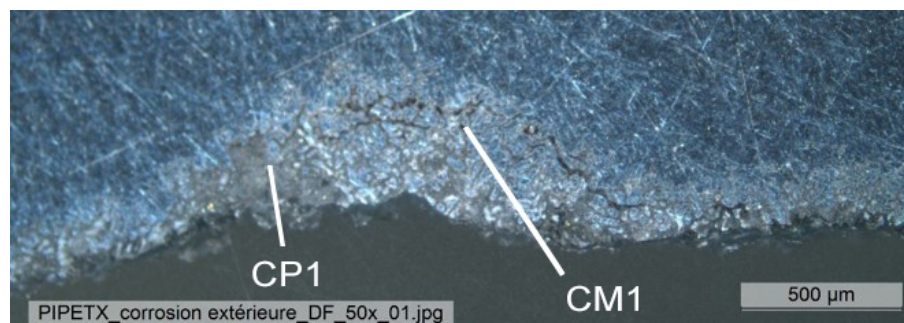


Figure 51: Image MO en champ sombre de la pipe Bx. ©MiCorr 2020.

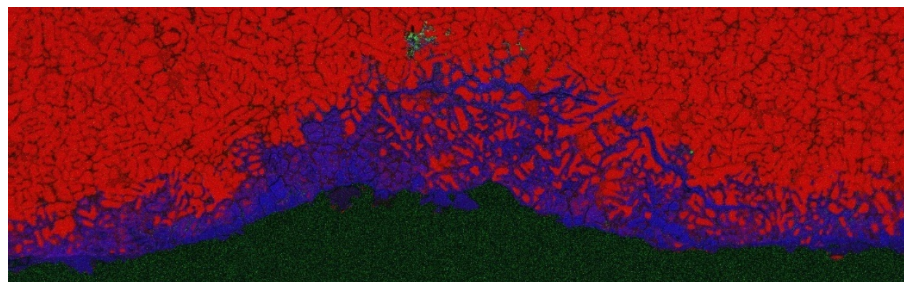


Figure 52: Cartographie MEB des éléments Al (rouge), Cl (vert) et O (bleu). ©Ramseyer He-arc 2020.

Cette pièce souffre d'une corrosion interdendritique uniforme. La phase Al, Cu et Zn s'oxyde préférentiellement, développant alors des oxydes d'aluminium aux joints des dendrites. En observant les produits de corrosion de la pipe Bx, quelques grosses fissures à l'interface entre CM1 et M1 sont déjà visibles en MO (Figure 51). Les images MEB montrent qu'il y en a également au sein de CP1 (Figure 50 et Figure 52). À certains endroits, des piqûres de corrosion se sont formées. La cartographie MEB a montré une concentration de Cl à la base de la piqûre (Figure 52). La stratigraphie de cette corrosion est résumée dans le schéma de la Figure 53.

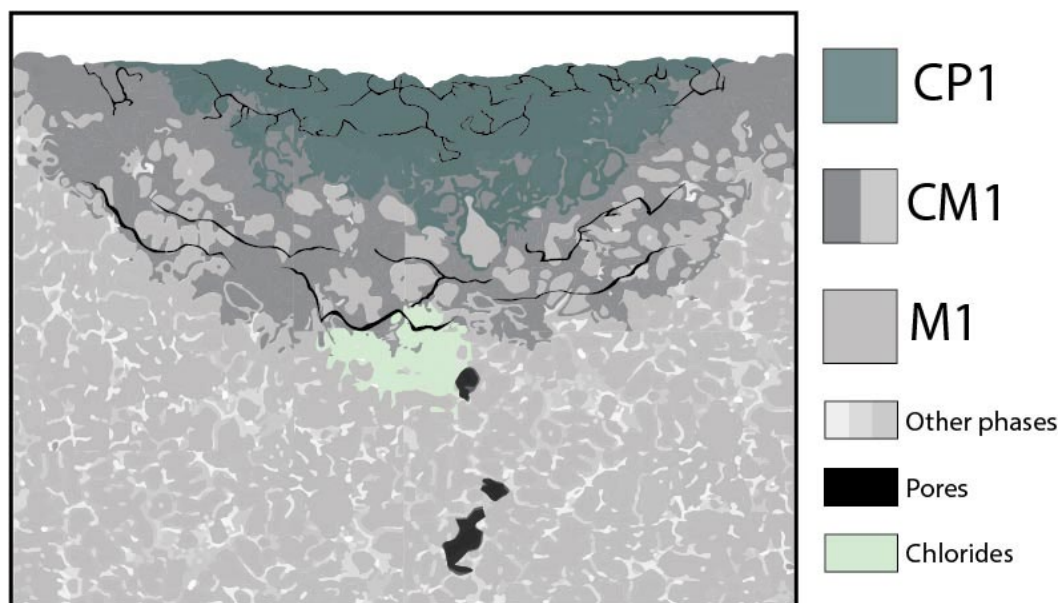


Figure 53: Représentation stratigraphique d'une piqûre de corrosion sur la pipe Bx. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.

3.2.3. HSx a: Corps de pompe à eau



Figure 54: Zone de prélèvement pour la coupe du corps de pompe à eau HSx a, en rouge.

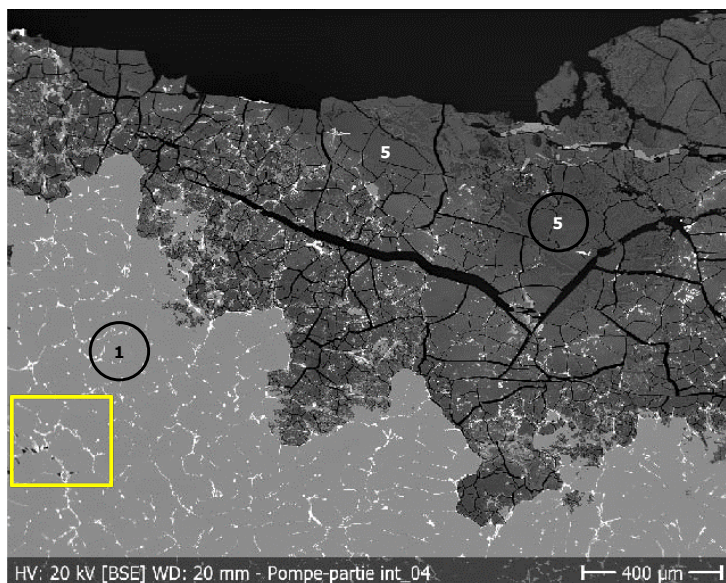


Figure 55 : BSE de l'alliage du corps de pompe à eau HSx a. Le cadre jaune localise la Figure 56. ©Ramseyer He-arc 2020.

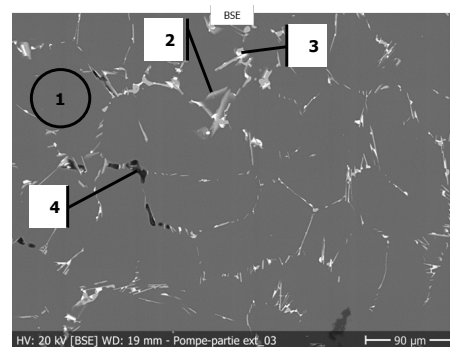


Figure 56 : Détail BSE de l'encadré jaune (Figure 55) de l'alliage du corps de pompe à eau HSx a. ©Ramseyer He-arc 2020.

- 1 : Phase dendritique Al-Cu-Fe.
- 2 : Autre phase de l'eutectique et interdendritique riche en Cu, moins de Zn.
- 3 : Inclusions Sn.
- 4 : Pores.
- 5 : Produits de corrosion.

La zone de prélèvement de cette pièce est indiquée sur la Figure 54. On observe au moins 3 phases dans cet alliage Al, Cu, Sn et Fe (SDE : Al95Cu4Sn0.5Fe0.5Si0.1) qui apparaît également très poreux (Figure 55). Une première phase dendritique est composée de Al, Cu, Sn, Fe. On ne trouve ici aucun mélange eutectique. On relève cependant deux autres phases interdendritiques. Une deuxième phase plus riche en cuivre et une troisième phase d'étain presque pur (Figure 56). Ce métal n'étant pas représenté dans la base de données de DiscoveryMat, l'association de sa composition (FRX : Al90.6Cu6.5Sn1.7Fe0.7Si0.5) plus ou moins validée par analyse SDE et de ses tracés électrochimiques permet de l'enrichir. De plus, on confirme bien que la pièce est de fonderie.

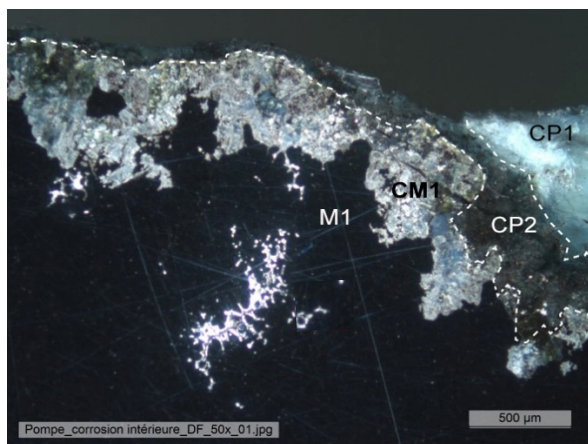


Figure 57: Image MO en champ sombre montrant les différentes strates observées sur la pompe HSx a.

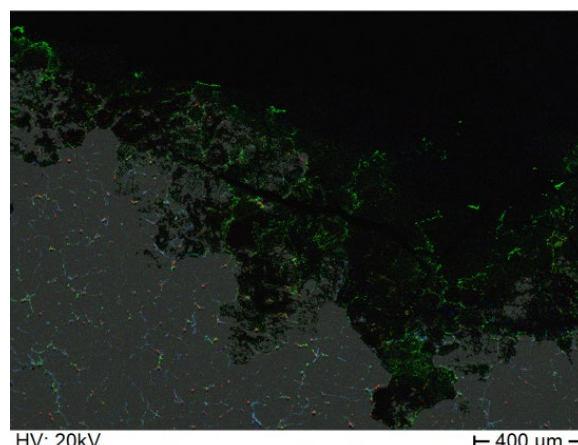


Figure 58: Cartographie MEB des éléments Sn (rouge), Cu (vert) et Fe (bleu). L'Al est indiqué en transparence. ©Ramseyer He-arc 2020.

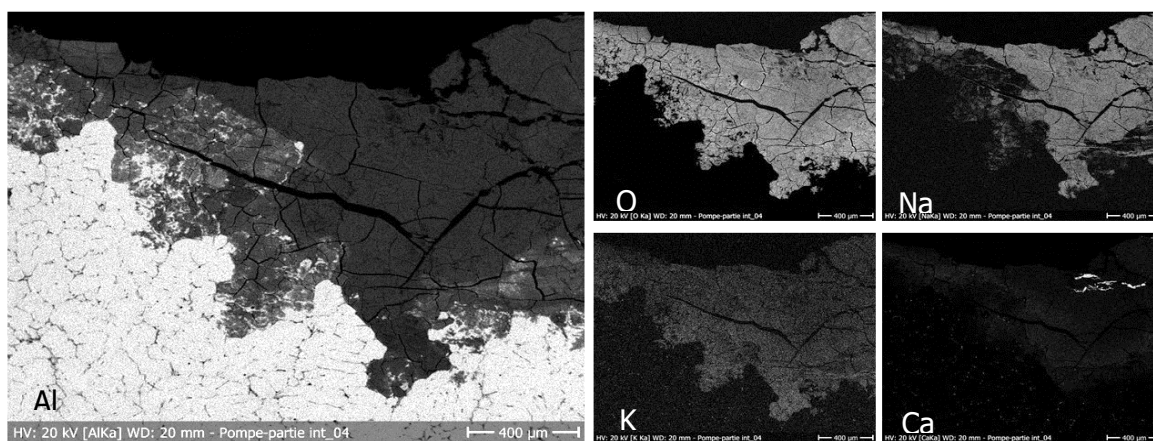


Figure 59: Cartographie MEB des produits de corrosion de la pompe HSx. 20kV, Al, O, Na,K, Ca. ©Ramseyer He-arc 2020.

Les produits de corrosion observés sur le prélèvement se partagent en 3 strates. CP1, CP2 et CM1 (Figure 57). Les cartographies réalisées au MEB montrent que la phase dendritique (Al) est consommée préférentiellement. Les phases interdendritiques sont préservées dans la strate CM1 pour Cu, Fe et Sn, et jusque dans la CP2 dans le cas de Cu (Figure 58). Ceci explique la couleur verte de cette strate. La strate CP1 ne contient plus de phases interdendritiques. On relève également que ces couches, qui apparaissaient comme friables lors des examens sous loupe-casque, sont en effet traversées d'un réseau de fissures (Figure 59). La présence de Na et K est détectée tout comme des traces de Ca (Figure 59). La surface étudiée est en contact avec le liquide de refroidissement qui contient parfois des inhibiteurs de corrosion à base de Na ou K. L'amas de Ca pourrait être du CaCO_3 , un précipité qui survient parfois lorsque le liquide de refroidissement est mélangé à de l'eau dure. La représentation stratigraphique de la Figure 60 synthétise ces informations.

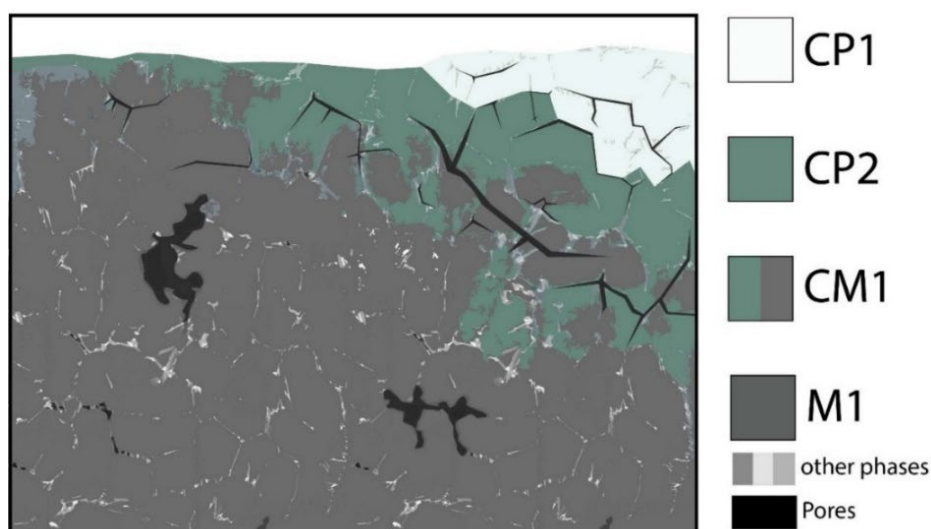


Figure 60: Représentation stratigraphique de la surface interne du corps de pompe à eau HSx a. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.

3.2.4. *Synthèse*

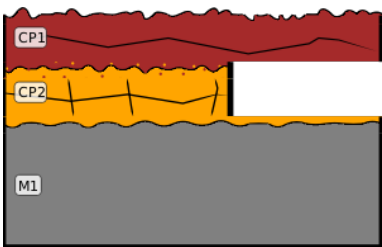
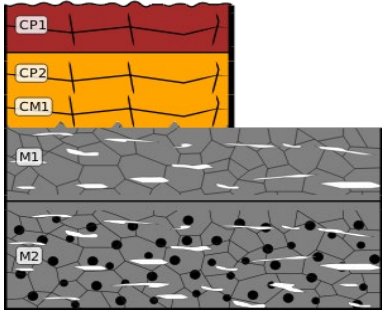
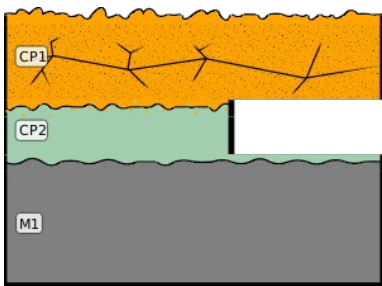
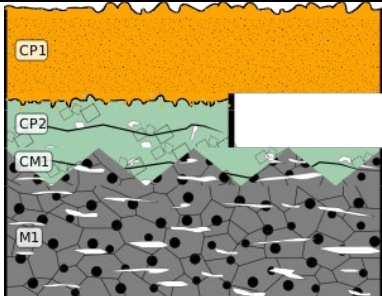
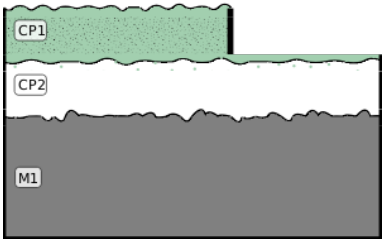
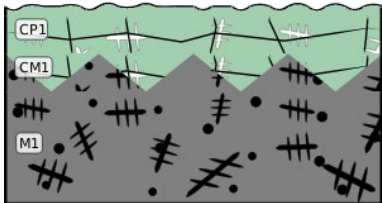
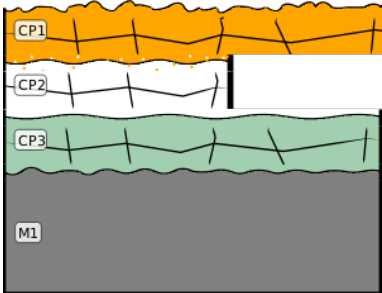
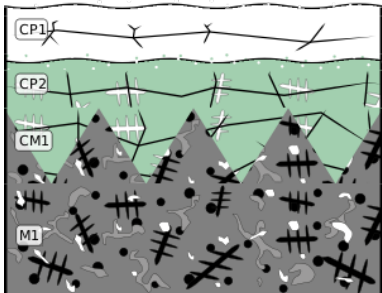
L'examen des prélèvements en coupe sous MEB-SDE a permis de compléter et de corriger les stratigraphies établies par observation sous loupe-casque (Tableau 12). Les détails de ces analyses sont résumés dans les fiches MiCorr réalisées pour ces pièces et présentées en annexe 5.

La pompe à eau HSx a et la pipe Bx sont, comme attendu, des pièces de fonderie. Les compositions d'alliage déterminées sur les coupes par EDX valident plus ou moins celles définies par FRX requises par l'outil DiscoveryMat. Ces deux pièces seront donc ajoutées à sa base de données.

Cependant, la plaque de joint B37 c n'est pas une pièce laminée comme initialement suspecté, mais une tôle en alliage d'aluminium co-laminé sur chaque côté avec une fine plaque d'aluminium presque pur. Ceci explique les contradictions entre les analyses DiscoveryMat et FRX. En conséquence, les tracés DiscoveryMat pour cette pièce ne seront pas ajoutés à la base de données de l'outil. En revanche, sa fiche MiCorr pourra permettre d'identifier ce type de pièces, puisque le faciès de corrosion du métal support est significativement différent de celui de la plaque co-laminée.

Finalement, les analyses et imageries MEB réalisées sur les produits de corrosion ont pu montrer la différence entre les faciès développés en milieu immergé, en contact avec le liquide de refroidissement (pompe HSx a et zone 2 de la plaque B37 c), et en milieu émergé mais confiné (pipe Bx et zone 1 de la plaque B37 c). En outre, des espèces chimiques transportées par le liquide de refroidissement et qui peuvent se retrouver emprisonnées dans les produits de corrosion n'ont été détectées que dans les zones immergées. Les zones confinées ont, elles, montré des corrosions uniformes caractéristiques des alliages d'aluminium contenant du Cu.

Tableau 12: 1^{ère} stratigraphie MiCorr et stratigraphie complétée pour les pièces B37 c, Bx et HSx a.

	1 ^{ère} STRATIGRAPHIE MICORR	NOUVELLE STRATIGRAPHIE MICORR
Plaque B37 c		
		
Pipe Bx		
Fixation pompe HSx		

4. Conclusion sur l'étude des pièces du corpus

Les tracés DiscoveryMat acquis sur les pièces du corpus et les stratigraphies de leurs structures de corrosion se basant sur les descriptions réalisées dans le constat d'état et qui ont servi à interroger l'application MiCorr n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Aussi, a-t-on pris la décision d'utiliser ceux-ci pour optimiser les outils testés de manière à pouvoir les appliquer plus efficacement sur ce type de patrimoine.

Les tracés DiscoveryMat ont ainsi été associés aux analyses élémentaires obtenues par FRX, ajoutant ainsi 21 nouvelles entrées à la base de données de l'application. De plus, une étude approfondie de quelques cas représentatifs de la problématique a été menée avec prélèvements observés sur coupe par microscopie optique (MO) et analyses SDE-MEB. Ces études de cas ont non-seulement permis de valider les données quantitatives des nouvelles entrées DiscoveryMat, mais également de réaliser des fiches de référence MiCorr décrivant des faciès de corrosion illustrant les altérations propres aux alliages d'aluminium des circuits de refroidissement étudiés.

Ces fiches sont essentielles à l'utilisateur/trice de MiCorr qui, a priori, n'a pas la possibilité de réaliser un travail identique sur la pièce étudiée puisque les prises de prélèvement sont rarement autorisées. Ainsi, à partir d'une seule observation de surface des structures de corrosion, on peut par la lecture de fiches de matériaux équivalents en déduire l'étendue de l'altération au cœur du matériau et effectuer ainsi un diagnostic plus précis.

L'outil étant actuellement en train d'être repensé et amélioré dans le projet MetalPAT Interreg¹⁰³, ces fiches ne seront pour le moment pas ajoutées à la base de données de l'outil. Cependant, leur réalisation a permis de tester activement et en détail les outils de collaboration entre l'équipe scientifique de MiCorr et l'utilisateur/trice. Si elles ne sont pas pour le moment accessibles à tous, ces fiches restent néanmoins consultables au sein du MNAM et peuvent être partagées avec d'autres institutions dans le but de travailler en commun sur ces problématiques de corrosion. Elles sont attachées à ce travail dans l'annexe 5 p.129.

¹⁰³ Informations sur le lien : <https://www.interreg-francesuisse.eu/beneficiaire/metal-pat/>

IV. ETUDES DE CAS : BUGATTI TYPE 30 ET SIMCA GORDINI TYPE 5

Cette dernière partie a pour objectif de vérifier si les cas sélectionnés pour la réalisation de fiches MiCorr sont suffisamment représentatifs de la problématique pour établir un diagnostic sur les pièces du système de refroidissement d'un nouveau véhicule. Elle vise également à valider la pertinence de la nouvelle base de données DiscoveryMat.

1. Les deux véhicules et leur circuit de refroidissement

Les pièces considérées dans cette section sont issues des véhicules suivants : la Simca Gordini Type 5 (S5), 1937 [No inv 1113] et une Bugatti Type 30 (B30), 1922 [No inv 5067]. Ces véhicules ont été sélectionnés parce qu'ils représentaient deux cas différents rencontrés dans la collection du MNAM. Selon les analyses FRX, la S5 est constituée d'alliages Al-Si-Cu-Zn alors que la B30 est constituée d'alliages Al-Cu-Si-Zn.

1.1. Simca Gordini Type 5 [N° inv 1113]



Figure 61 : Simca Gordini Type 5.

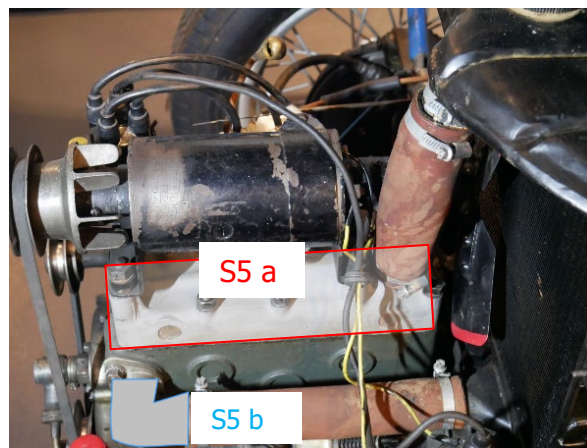


Figure 62 : Localisation des zones d'intérêt.

Type de pièce et nomenclature

S5 a – Culasse.

S5 b – Pipe.

Problématique

Restauré en 2010 pour une remise en fonctionnement, ce véhicule dynamique bénéficie d'un service et d'un roulage annuels. En 2013, on constate la présence d'eau dans le circuit d'huile et la présence d'eau et de produits de corrosion dans l'un des cylindres ainsi qu'une forte corrosion du radiateur. Une restauration a été entreprise et une anode sacrificielle a été installée. Le véhicule est aujourd'hui toujours dynamique.

1.2. Bugatti Type 30 [N° inv 5067]



Figure 63 : Bugatti Type 30 ©MNAM2019.

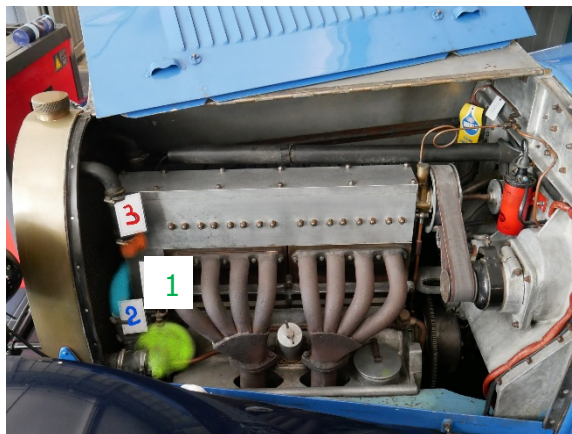


Figure 64 : Localisation des zones d'intérêt – gauche.

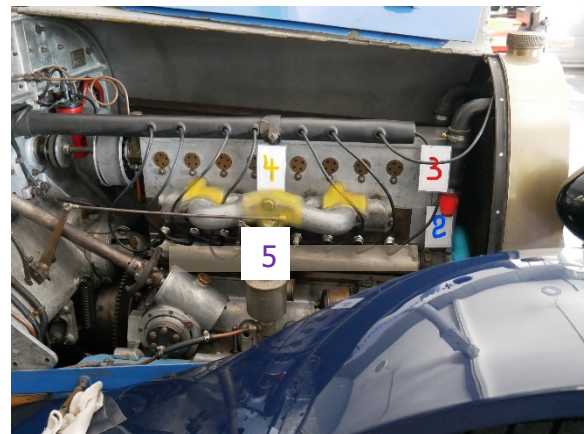


Figure 65 : Localisation des zones d'intérêt – droite.

Type de pièces et nomenclature

1 - B30 a : Couverture de pompe à eau.

1 - B30 b : Corps de pompe à eau.

2 - B30 c : Pipe entrée.

3 - B30 d : Pipe sortie.

4 - B30 f : Admission (pièce chemisée).

5 - B30 e : Pipe distribution.

Problématique

Longtemps dynamique, ce véhicule est actuellement statique après avoir présenté plusieurs problèmes d'échauffement du moteur. Ceux-ci sont dus à des pertes d'étanchéité du circuit de refroidissement liées à la corrosion des pièces en aluminium.

2. Analyse des alliages – DiscoveryMat

Dans cette section, la base de données optimisée ainsi que la possibilité de mise en œuvre des analyses in situ sont évaluées sur différentes zones d'intérêt des deux cas d'études.

2.1. Mise en œuvre des mesures sur les véhicules

Le matériel nécessaire à l'utilisation de l'outil DiscoveryMat sur site dans le cadre d'analyses de pièces automobiles peut être apporté à proximité des véhicules à l'aide d'une table roulante (Figure 66).

1. Bol de récupération de solutions usagées
→ polissage, rinçage,...
2. Pipette d'eau déminéralisée
3. Electrolyte de test (Evian, KNO₃ ou NaSesq)
4. Seringue pour l'électrolyte test
5. Support de fixation des électrodes
6. Electrode de référence



Figure 66: Matériel pour les mesures DiscoveryMat transporté à proximité du véhicule sur table roulante.

Passer des mesures sur pièces déposées aux mesures sur des pièces d'un véhicule a demandé quelques adaptations matérielles. En outre, le positionnement de l'électrode de référence dans la rallonge se fait à l'aide d'un support de comparateur (Figure 67), outil micrométrique dont la fixation est magnétique, le bras est articulable en 2 phalanges sur 360° et on peut y ajouter une noix ou une pince pour permettre d'insérer l'électrode.

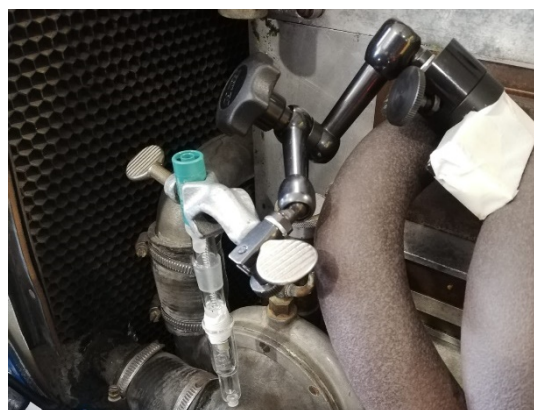


Figure 67 : Installation du support de comparateur avec noix pour l'électrode de référence.

Le contact électrique peut facilement être établi, l'intégralité du véhicule étant conducteur. Une zone de contact proche de l'électrode et à portée du multimètre a été choisie. Le multimètre est placé sur le véhicule, à distance de câbles de la zone d'analyse et du PC de contrôle. Son écran est rétroéclairé et positionné à la vue de l'opérateur/trice pour lui permettre de s'assurer du bon contact électrique lors de l'injection de l'électrolyte test. Il est

important pour cette phase de lancement de la mesure de garder le PC à proximité et d'avoir le curseur de la souris sur « SCAN » de manière à n'avoir qu'à cliquer pour débiter l'enregistrement. Une souris sans fil ou tout autre déclencheur portable permettrait de réduire encore d'avantage ce temps de réaction.

Le polissage à la spatule, un outil peu coûteux et facile à fabriquer, est resté un moyen très confortable et adapté pour préparer la surface avant la mesure. Une évaluation de l'impact de ce polissage se trouve en annexe 6. A la fin de la mesure, l'électrode est éloignée de la surface grâce au bras mobile et est rincée abondamment à l'eau à l'aide d'une pipette. L'eau est collectée à l'aide d'un récipient. Par souci de propreté et de confort de travail, une serviette protège le véhicule près de la zone de mesure et une lampe assure l'éclairage de la zone.

La Figure 68 présente la mise en place du matériel d'analyse sur la B30. Le multimètre peut être placé sur le bloc moteur, la protection des surfaces alentours et l'éclairage de la zone de mesures offrent des conditions de travail confortables et sûres.

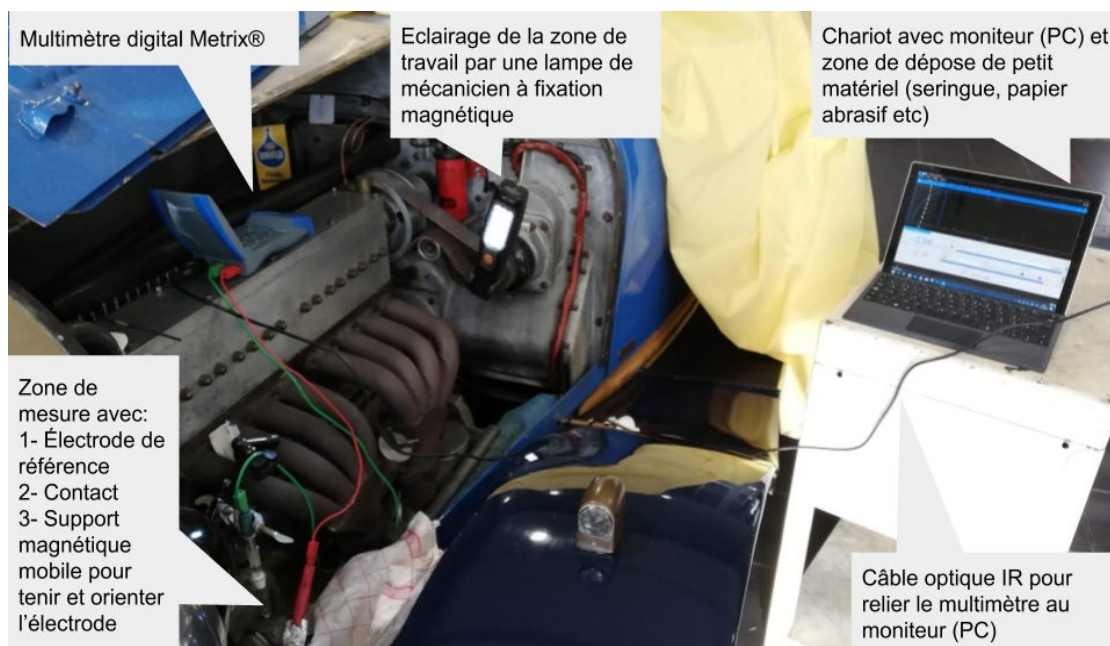


Figure 68: Matériel et mise en place des mesures DiscoveryMat sur la B30.

2.2. Résultats obtenus avec la base de données optimisée

L'évaluation de la base de données optimisée comprend trois étapes : les tracés obtenus sont d'abord comparés à ceux de la base de données non optimisée, puis à la base de données optimisée. Enfin, une analyse FRX des pièces analysées permet de valider les résultats. Leur détail est présenté en annexe 7. Le Tableau 13 en fait la synthèse.

Tableau 13: Comparaison entre analyse DiscoveryMat avec les bases de données d'origine et optimisée et résultats FRX pour les pièces de la Simca Gordini Type 5 (S5) et la Bugatti Type 30 (B30).

N°	DISCOVERYMAT PRÉLIMINAIRES	DI ¹⁰⁴	DISCOVERYMAT OPTIMISÉ	DI ¹⁰⁵	FRX
S5 a	Al, Zn, Cu, Si	2935	Al, Zn, Cu, Si	2935	Al73.8 Si21.3 Cu2.8 Fe1.3 Zn0.3 Mn0.3 Pb0.2 Sn0.1
S5 b	Al, Si, Zn, Cu, Si	4217	Al, Cu, Si, Zn	1390	Al71.6 Si12.9 Cu9 Zn4 Fe1.3 Ni0.5 Mn0.3 Pb0.2 Sn0.2
B30 a	Al, Cu, Si (Zn ou Mg ?)	4796	Al Cu8.4 Si2.4 Fe1.3 Zn0.6 Pb0.1 Ni0.1	2651	Al84 Cu11.2 Si2.3 Fe1.2 Zn1 Sn0.2 Pb0.1
B30 b	Al, Zn, Cu, Si, Pb	4228	Al Cu10 Si1-2 Fe0.5 1Zn	1187	Al75.5 Cu17.6 Zn2.4 Si2 Fe1.5 Pb0.4 Sn0.6
B30 c	Al, Si, Cu, Zn	6543	Al Cu11 Si1.3 Zn1.1 Fe1.1 Pb0.2	2436	Al82.9 Cu11.9 Si2.3 Fe1.4 Zn1 Sn0.3 Pb0.2
B30 d	Al, Cu	3284	Al Cu7-12 Si1-2 Zn0.5 Fe	1073	Al77.5 Cu16.5 Si2.4 Zn1.5 Fe1.1 Sn0.5 Pb0.5
B30 e	Al, Cu, Mg	2383	Al Cu7-12 Si1-2 Zn0.5 Fe	1438	Al85.9 Cu9.4 Si1.7 Fe1.8 Zn0.9 Sn0.2 Pb0.1
B30 f	Al, Si, Cu, Zn, Fe	6160	Al Cu11 Si1.3 Zn1.1 Fe1.1 Pb0.2	1870	Al86.4 Cu10.2 Si1.5 Fe1 Zn0.7 Sn0.1 Pb0.1

¹⁰⁴ Distance de similarité

¹⁰⁵ Idem

2.3. Discussion des résultats

On relève une amélioration de la pertinence des suggestions pour l'identification des alliages Al-Cu-Si-Zn après enrichissement de la base de données avec presque toutes les distances de similarité passées en dessous de la barre des 2000 (Tableau 13).

Tableau 14: Pièce analysée et pièce considérée comme similaire par DiscoveryMat.

PIÈCE ANALYSÉE	PIÈCE SIMILAIRE SELON DISCOVERYMAT
S5 a : Culasse	➔ Référence de la base de données d'origine
S5 b : Pipe	➔ Pipe de Bugatti
B30 a : Pompe à eau couvercle	➔ Pompe à eau couvercle de Bugatti
B30 b : Pompe à eau corps	➔ Bouchon de radiateur de Pegaso
B30 c : Pipe entrée	➔ Pipe de Bugatti
B30 d : Pipe sortie	➔ Bouchon de radiateur de Pegaso et pompe à eau de Bugatti
B30 e : Pipe distribution	➔ Bouchon de radiateur de Pegaso et pompe à eau de Bugatti
B30 f : Admission	➔ Pipe de Bugatti

Les alliages proposés par la base de données optimisée sont presque systématiquement ceux du corpus de pièces déposées ajoutés lors de ce travail (Tableau 14). Le type de pièces proposé est également très pertinent. Certains tracés sont directement associés au même type de pièces. C'est le cas par exemple du couvercle de pompe qui est considéré comme ayant la même composition qu'un autre couvercle de pompe de la base de données. Les pièces n'ayant pas d'équivalent direct sont tout de même comparées à des pièces obtenues par la même technologie de fabrication. De cette manière, les pièces de fonderie en alliage Al-Cu-Si-Zn sont considérées comme très proches des autres pièces de fonderies Al-Cu-Si-Zn de la base de données. En somme, sur la simple comparaison des comportements électrochimiques de ces alliages, l'outil DiscoveryMat parvient, après optimisation de sa base de données, à faire des propositions pertinentes de composition d'alliages et de type de pièces. On peut également relever que la consultation des fiches MiCorr pour les pipes et la pompe à eau B30 suspectaient la présence de cuivre dans l'alliage ; les analyses DiscoveryMat confirment et valident cette hypothèse.

La base n'est pas encore suffisamment renseignée en alliages Al-Si tels que les Alpax et les alliages hypersiliés. Cependant, l'outil propose des alliages de la base de données d'origine relativement riches en Si. Voyant la nette amélioration des résultats obtenus pour les Al-Cu-Si-Zn de fonderie, on peut a priori s'attendre à une amélioration semblable si le corpus de référence pour les alliages Al-Si est agrandi.

2.4. Retour sur la mise en œuvre de DiscoveryMat

Ces deux études de cas ont montré que l'outil DiscoveryMat est tout à fait transportable sur site, comme prouvé à plusieurs reprises lors d'autres campagnes d'analyses¹⁰⁶. Malgré cela, le temps de préparation du matériel et d'acquisition des tracés est long. On parvient, avec une bonne organisation et un peu de pratique, à analyser 3 matériaux en une journée de travail. Dans le cadre de ce stage, comme le corpus était important, les analyses ont été organisées par solutions. On gagnait alors passablement de temps en ne préparant les solutions qu'une seule fois pour la journée.

Un autre point qui peut causer des réticences à son utilisation est que l'outil nécessite une préparation de surface avant analyse. On classe donc généralement la technique dans la catégorie des méthodes micro-invasives. En fonction du type de patrimoine et de la politique de conservation et présentation d'un musée, une altération de l'aspect de surface d'un objet peut cependant être considérée comme inacceptable. Le MNAM n'a autorisé les mesures que sur les pièces de fonderie sans finition de surface particulière. Elles ont un aspect satiné avec un faible éclat métallique opacifié par un voile gris-blanc hétérogène (couche de passivation). Le polissage rend la zone d'analyse brillante, et le $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ laisse généralement une tache en surface. Après évaluation de la surface après analyse, il a été décidé que ces modifications sont acceptables dans le cas où l'information obtenue est nécessaire et que la zone est repassivée et homogénéisée. En outre, la base de données optimisée offre des résultats pertinents et fiables pour ces alliages du patrimoine automobile, justifiant l'utilisation de cette méthode pour de futures analyses.

Enfin, le logiciel DiscoveryMat présentait à l'origine une contrainte rendant la vérification de la reproductibilité des tracés impossible à une période ultérieure à celle de l'acquisition des tracés. En effet, il était impossible de comparer des fichiers réimportés de durées différentes (ex : 5 min et 15 min). Lors de ce stage, ce problème a été réglé et un traitement simple permet aujourd'hui de comparer tous les tracés. Il s'agit de modifications sommaires et identifiables des fichiers de données brutes dont le protocole est présenté en annexe 9.

¹⁰⁶ Degriigny. 2012. [rapport interne]

3. Diagnostic des altérations – MiCorr

L'examen présenté ci-dessous est réalisé en simulant les conditions de suivi de l'état de la collection au sein du musée. Il s'agit d'un cas où l'on va simplement ouvrir le capot des véhicules et observer les surfaces. Dans ce scénario, aucun démontage n'est encore envisagé. La personne en charge du suivi relève dans un premier temps les altérations observées puis tente de poser un diagnostic en se basant sur les fiches MiCorr disponibles sur le profil du MNAM ainsi que sur le constat d'état du chapitre II section 1.2 (p.33).

3.1. Examen diagnostic

3.1.1. Pompe à eau et pipe d'entrée du bloc (bas) – B30 a / b / c



Figure 69 : couvercle de pompe à eau B30 a.



Figure 70 : Pipe entrée bloc B30 c.

Constat

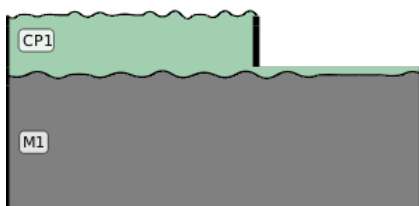


Figure 71: Représentation stratigraphique des corrosions observées sur la pompe à eau et la pipe d'entrée du bloc de la B30.

La pipe d'entrée du bloc et le couvercle de pompe à eau présentent une corrosion sous forme d'efflorescences vert-bleuté (Figure 69 et Figure 70) se développant autour des durites (Figure 71, CP1). Elle a sévèrement creusé le métal (Figure 71, M1), laissant une surface irrégulière allant jusqu'à la perforation par endroits (Figure 69).

Comparaison avec les fiches MiCorr

Les stratigraphies du corps de pompe à eau HSx et de la pipe Bx (Tableau 12 p.68) décrivent ce type d'efflorescences bleutées comme étant des produits de corrosion chargés en Cu. Leurs fiches (annexes 5.2 et 5.3) dressent également une description plus précise du métal à cœur : des alliages Al-Cu-Si-Zn de fonderie poreux avec une phase interdendritique riche en Cu. Les analyses avec la base de données optimisée de DiscoveryMat ont par ailleurs trouvé les mêmes alliages (Tableau 13). Ces données ont finalement été validées par FRX (Tableau 9 p.55)

Comme il s'agit du même type d'alliage de fonderie, les matériaux de référence précités et leurs fiches MiCorr peuvent apporter des précisions quant à l'étendue de la corrosion à cœur. Pour les deux pièces, les observations microscopiques ont montré une progression interdendritique de la corrosion, avec une attaque préférentielle de la phase dendritique (riche en Al). On sait grâce à ces fiches que ce type de pièces, avec des parties tubulaires coudées sont également sujettes à des phénomènes de cavitation des surfaces intérieures.

La pompe à eau de la fiche MiCorr étant un modèle Hispano-Suiza et non Bugatti, il faut approcher ces comparaisons avec prudence. En outre, l'alliage peut être différent et, bien qu'il soit très probable que la pompe était assemblée au reste du circuit par une durite, aucune indication précise n'a été fournie. Ce n'est cependant pas la seule pièce du corpus étudié à montrer ce faciès de corrosion. Dans le constat général, plusieurs pompes à eau de Bugatti, dont celle de la Type 37, présentaient des faciès de corrosion similaires sur leurs pipes de sortie.

Diagnostic

Après consultation des fiches MiCorr et du constat d'état général, on peut tirer les conclusions suivantes :

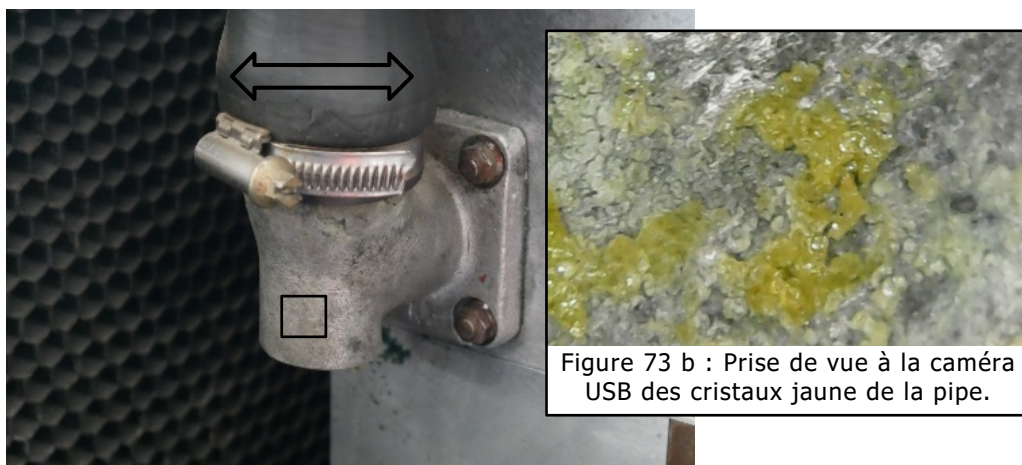
- Alliage Al-Cu-Si-Zn (Tableau 15), sensible à la corrosion.

Tableau 15: Résultats des analyses FRX sur B30.

Pièce	Al	Cu	Si	Fe	Zn	Pb	Sn
Pompe à eau (couvercle)	84.00	11.20	2.30	1.20	1.00	0.10	0.20
Pipe (entrée bloc)	82.90	11.90	2.30	1.40	1.00	0.20	0.30

- Suspicion de cavitation des parois intérieures liée à la fonction et géométrie de la pièce dans le circuit.
- Zones confinées et humides sous des durites agissant probablement comme catalyseur de la corrosion sur les parois extérieures sous forme de piqûres.

3.1.2. Pipes de sortie du bloc (haut droite et gauche) – B30 d



Constat

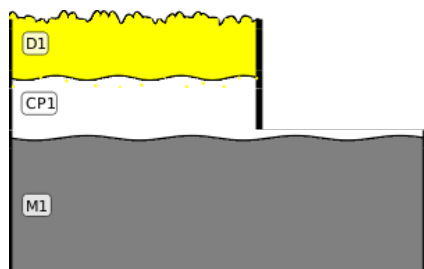


Figure 74: Représentation stratigraphique des corrosions observées sur les pipes de sortie du bloc de la B30.

Les durites sont boursouflées sur leur base (flèche Figure 73 a). Quelques efflorescences de corrosion blanche (CP1), ainsi que des cristaux jaune (D1) sur le pourtour des durites sont identifiés (Figure 73 b). Le métal (M1) est légèrement matifié mais la surface est peu attaquée (Figure 74).

Comparaison avec les fiches MiCorr

Aucune stratigraphie ne correspond à la description faite ci-dessus. Cependant, la fiche de la pipe Bx (annexe 5.2) fait mention de la présence d'un dépôt jaune volumineux. Ceci donne une piste expliquant la présence des cristaux jaunes. Il pourrait en effet s'agir de traces du liquide de refroidissement ayant coulé au travers des durites boursouflées. En outre, la pièce Bx provient du même fabricant et est très probablement une pipe de sortie de bloc. Il est dès lors d'autant plus pertinent de rapprocher ces deux pièces.

Le constat d'état général mentionne que, lors de différentes restaurations de modèles Bugatti menées à l'atelier du MNAM, il a été observé que les pipes de sortie de bloc présentaient des altérations semblables à celles de la pipe Bx. Dans les cas les plus extrêmes, les durites étaient tellement boursouflées qu'elles n'étaient plus étanches. Des produits de corrosion blancs et volumineux (alumine) se développaient rapidement sur la surface extérieure de la pipe alors que l'intérieur était complètement consommé.

Diagnostic

Sur la base de ces informations on peut donc tirer les conclusions suivantes :

- Alliage Al-Cu-Si-Zn¹⁰⁷, sensible aux piqûres et à la cavitation.
- Possible cavitation des parois intérieures liée à la fonction et géométrie de la pièce dans le circuit.
- Déformation et perte d'étanchéité des durites pouvant entraîner la propagation de la corrosion vers l'extérieur de la pipe.

3.2. Cas limites

3.2.1. Admission de gaz et pipe de distribution – B30 e / f

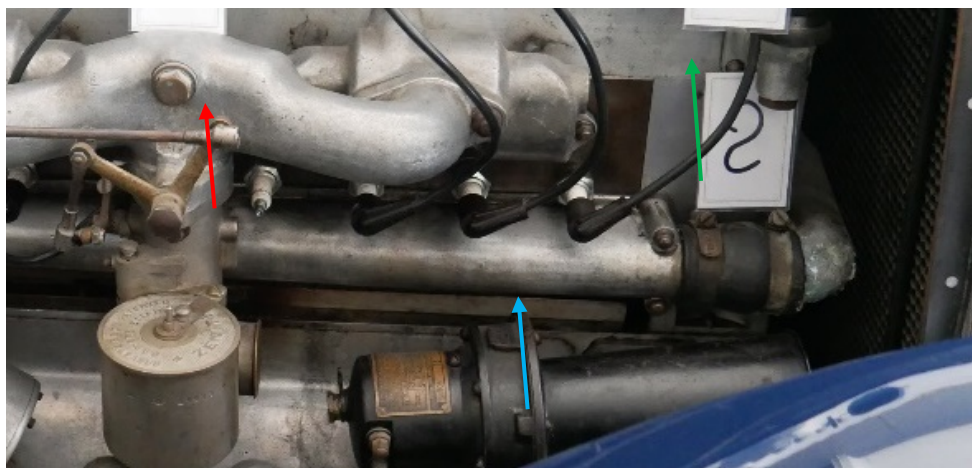


Figure 75 : Admission (flèche rouge), pipe distribution (bleue) et bloc (verte) B30.

Constat

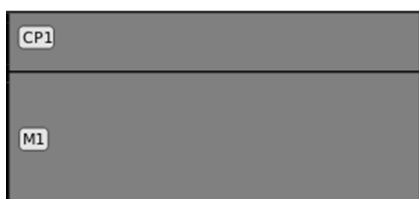


Figure 76: Représentation stratigraphique de la surface ternie des pipes d'admission et distribution de la B30.

Aucun problème n'est donc relevé pour ces pièces lors du constat sans démontage. On note une légère matification (CP1) et un encrassement de la surface dans les zones de relief (Figure 76).

Comparaison avec les fiches MiCorr

Cette matification de surface peut être rapprochée de celle décrite sur la fiche Aeroplane part – Front Fastening Plate (Figure 37 p.52). Il s'agit d'un ternissement de surface normal pour les alliages d'aluminium. Cependant, comme nous sommes face à une Bugatti, il nous est

¹⁰⁷ Composition exacte inconnue puisque les conditions d'analyses FRX n'étaient pas satisfaisantes.

possible de consulter le constat d'état général pour se renseigner sur les altérations attendues sur ce type de pièce. En l'occurrence, l'étude des pièces déposées a montré que les pièces à paroi chemisées comme le bloc à cylindres ou la pipe d'admission sont bien souvent sujettes à l'accumulation de dépôts de tartre et de produits ferreux.

Diagnostic

Il n'y a, a priori, rien à signaler. Aucun diagnostic ne peut être posé sans démontage.

3.2.2. Culasse et pipe – S5 a / b

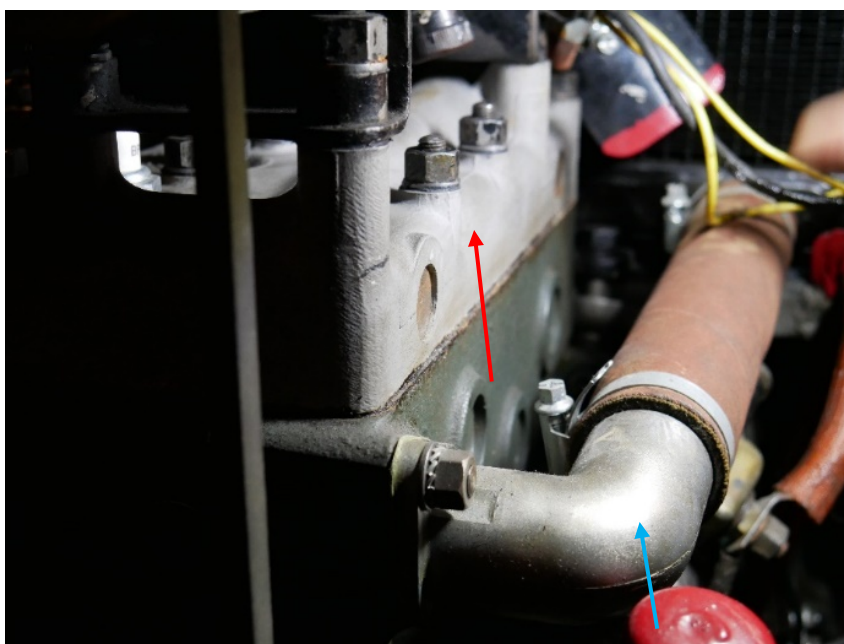


Figure 77: Vue rapprochée de la culasse (flèche rouge) et de la pipe (flèche bleue) S5.

Constat

La surface de la culasse est sablée mat et légèrement ternie par endroits. La pipe est couverte d'un film gras. La stratigraphie se rapproche de la Figure 76.

Comparaison avec les fiches MiCorr

Comme pour les pièces Bugatti présentées précédemment, l'état de surface des deux pièces en alliages d'aluminium de la Simca Type 5 de Gordini ne montre aucun signe d'altération particulier. La matification de surface peut également être rapprochée de celle décrite sur la fiche Aeroplane part – Front Fastening Plate (Figure 37 p.52).

Le constat d'état mené sur des pièces déposées et l'examen diagnostic qui en découle a relevé que les surfaces internes des circuits pouvaient se retrouver couvertes de dépôts, et que les parties en charge de l'étanchéité du circuit pouvaient être à terme attaquées par la corrosion.

Diagnostic

Il n'y a, a priori, rien à signaler. Aucun diagnostic ne peut être posé sans démontage. Ce véhicule a par ailleurs déjà eu des problèmes de perte d'étanchéité à cause d'une corrosion perforante sur son joint de culasse ayant nécessité une intervention de restauration à la suite de laquelle une anode sacrificielle de Mg a été placée entre la culasse et le radiateur.

3.3. Discussion des résultats

Sur la base d'observations visuelles et sans démontage, il n'y a rien à signaler du côté de la S5 et deux altérations majeures en lien avec les pièces en alliage d'aluminium de la B30 ont été identifiées :

1. Des corrosions blanches et vertes/bleutées parfois perforantes autour des durites de la pompe à eau et de la pipe d'entrée du bloc.
2. Des durites boursoufflées associées à des pertes d'étanchéité et des fuites de liquide de refroidissement sur les pipes de sortie du bloc.

Les nouvelles fiches MiCorr n'étant actuellement pas en ligne, il n'est pas possible de faire appel à l'outil de recherche. Cependant, en comparant individuellement les stratigraphies, il est possible de trouver des similitudes. Comme les fiches MiCorr de la pipe Bx, de la pompe à eau HSx a et de la plaque de joint B37 c font référence dans leur bibliographie aux examens complémentaires menés dans ce travail, l'observateur/trice ayant consulté ces fiches est redirigé vers cette documentation et peut de ce fait tirer des parallèles plus précis. Il est notamment possible de rapprocher le cas de la B30 des problématiques identifiées sur d'autres Bugatti, notamment les pièces déposées de la B37. L'étude du cas de la B30 montre donc que l'outil MiCorr peut servir d'aide au diagnostic des altérations relevées lors du constat d'état. Il offre notamment une bonne base de comparaison visuelle et, dans le cas où la correspondance est bonne, il oriente l'utilisateur/trice vers des références plus précises.

Il n'a pas été possible de dresser des stratigraphies sans démontage préalable dans le cas de la S5. Les observations visuelles de surface représentent un outil limité dans le constat d'état de véhicules dynamiques, en particulier lors de l'examen du moteur. Le circuit de refroidissement est en effet susceptible de développer des corrosions sur les surfaces extérieures de ses pièces mais également sur les parois internes donc visuellement inaccessibles sans démontage. Les méthodes d'investigations visuelles internes telles que l'endoscopie peuvent être envisagées pour décider de la nécessité d'un démontage, mais elles sont également très limitées par la géométrie et la présence de liquide dans le circuit. Ce point

est particulièrement important dans le cas de la S5 puisque son dossier de suivi fait référence à de précédents problèmes de corrosion de l'aluminium à l'intérieur du moteur. En pratique, il est alors nécessaire d'ouvrir la culasse et de contrôler l'état des surfaces internes. Il est important de garder cette limite à l'esprit dans le cas de la B30 qui n'a pas encore été démontée. Ceci pourrait-être l'occasion de dresser des stratigraphies descriptives des faciès observés et, le cas échéant, de créer des fiches de référence.

3.4. Retour sur la mise en œuvre de MiCorr

Réaliser des descriptions stratigraphiques des corrosions identifiées sur les véhicules a présenté plusieurs contraintes. D'abord, le matériel à disposition pour les observations sous grossissement in situ n'est pas le même qu'en laboratoire. Lors de ce travail, nous avons utilisé des casques équipés de lunettes-loupes pour observer les surfaces des véhicules sous un plus fort grossissement. Il faut alors s'attendre à des informations incomplètes pour certaines zones des véhicules difficiles d'accès. De plus, la qualité des descriptions est fortement dépendante de la maîtrise de la méthode Bertholon, de la connaissance du matériau et de la subjectivité de la personne réalisant la stratigraphie.

Malgré ces contraintes, l'application MiCorr accompagne ses utilisateurs/trices en leur donnant des clés de compréhension des mécanismes de corrosion, des méthodes analytiques et de la méthode descriptive de Bertholon nécessaires à la réalisation des stratigraphies. Cette introduction théorique rend l'interface de l'outil de construction stratigraphique très intuitif. Le projet MetalPAT interreg¹⁰⁸ actuellement en cours tend à rendre l'outil encore plus accessible et intuitif aux utilisateurs/trices de tous horizons.

Enfin, la réalisation de fiches « Artefact » complètes est plus complexe et chronophage à réaliser qu'une simple description stratigraphique. Ce processus de travail n'est pas accessible aux non-initiés, mais il est possible d'entrer facilement en contact avec le comité d'administration MiCorr. L'utilisateur/trice qui veut contribuer à agrandir la base de données de l'outil est alors aiguillé/e. L'option « collaboration » lui permet d'inviter des collègues ou spécialistes à réviser et commenter les fiches en cours et facilite la communication avec le comité d'administration MiCorr. Une fois la fiche complétée, elle peut être soumise à une dernière relecture pour publication dans la base de données de l'outil.

¹⁰⁸ Informations disponibles sur <https://micorr.org/metalpat-interreg/>

V. DISCUSSION

1. Synthèse des résultats

Au terme de ce travail, il est possible de tirer certaines conclusions au sujet de la problématique de corrosion des pièces en aluminium des circuits de refroidissement des véhicules dynamiques construits entre 1920 et 1940 présents dans la collection du MNAM. Il a pu être démontré que la totalité des pièces moulées du corpus étudié étaient constituées d'alliages de fonderie Al-Cu-Si-Zn ou Al-Si-Cu-Zn. De plus, les alliages présentant une forte teneur en cuivre sont les plus sujets à la corrosion. Un bon exemple illustrant l'importance de la nature de l'alliage dans sa tenue à la corrosion est le cas de la pompe à eau Hispano-Suiza dont les deux parties, bien qu'exposées au même environnement, se corrodent différemment. En effet, la fixation est très touchée et contient ~6.5% mass. de Cu alors que le couvercle est un Al-Si (et <1% mass. de Cu). Les alliages Al-Cu-Si-Zn sont également utilisés pour la fabrication de pipes reliées par des durites. Cet assemblage n'étant pas toujours parfaitement étanche, ceci crée des zones humides et confinées¹⁰⁹, où la corrosion va se développer préférentiellement. Le faciès identifié pour ce type de pièces est une corrosion intergranulaire uniforme (sortie de la pompe HSx a et Pipe Bx) avec parfois de la corrosion par piqûres (Pipe Bx). Ceci peut encore accentuer le phénomène dans ces zones.

Les véhicules statiques étant bien moins touchés que les véhicules dynamiques, le problème identifié par le MNAM viendrait du fonctionnement de ces véhicules. Cette étude a émis deux hypothèses à ce sujet :

Comme les véhicules dynamiques sont conservés avec leur liquide alors que les véhicules statiques sont séchés, une des hypothèses est que le liquide de refroidissement peut être inadapté. En effet, un liquide de refroidissement moderne n'est pas conçu pour inhiber la corrosion de l'aluminium dans un système contenant autant de cuivre (radiateur, hélices de pompes à eau etc...). Le constat d'état et les observations en coupe ont cependant montré que, malgré la présence d'éléments provenant du liquide dans les produits de corrosion, il n'y avait que peu de problèmes de corrosion galvanique ou par attaque chimique dans les circuits du corpus. De plus, aucun cas de précipité problématique bouchant systématiquement le

¹⁰⁹ Deux éléments métalliques assemblés par vissage, comme le cas des bouchons de radiateur en aluminium produits par Pegaso, offrent également un environnement d'aération différentielle prompt au développement de ce type de corrosion. Le cas de la corrosion développée sous les segments du contre-piston Panhard est un autre exemple parlant. Ces pièces n'étant pas directement en lien avec la problématique de corrosion des circuits Bugatti, ce travail ne s'y attarde pas. Les informations sont cependant disponibles en annexe 3.5.

radiateur ou d'autres pièces n'a été identifié. Il ne s'agit alors a priori pas d'un problème de composition du liquide de refroidissement ou de compatibilité des matériaux présents dans le circuit. Au contraire, certaines zones (ex : pièces chemisées, plaque de joint co-laminé) ont été protégées par des dépôts de tartre et produits ferreux alors que les pipes sont bien plus corrodées. Cependant, comme dans le cas de la plaque de joint B37 c, cette couche de dépôt peut elle-même cacher des problèmes de corrosions sous-jacents.

La seconde hypothèse est que si le liquide lui-même n'est pas forcément problématique, sa vitesse de circulation peut, elle, fortement endommager certains composants du circuit. Ceci se manifeste par des cas de corrosion par cavitation, ébullitions locales et érosion des pipes en alliage d'aluminium. Ces altérations sont causées par un débit inadapté aux dimensions des pipes du circuit, une température trop élevée, la présence de particules en suspension ou encore d'oxygène dissous dans le liquide de refroidissement. Ce type de corrosion se développe préférentiellement sur les sections de pipes coudées ou sur de longues sections rectilignes et est amoindri dans les zones protégées par une couche de dépôt.

On comprend alors pourquoi les Bugatti, dont la majorité des pièces en alliage d'aluminium approchent la composition Al – 8-9%Cu (+/-4%) – 1-2% silicium – <1% fer, zinc, plomb, nickel ou étain, sont les véhicules les plus touchés du corpus étudié. En particulier, les pipes et les pompes à eau sont les pièces présentant les altérations les plus sévères. La vitesse de progression de ces corrosions et la présence de cratères semblables à ceux provoqués par la cavitation pourraient indiquer que les dimensions de ces pièces tubulaires sont inadaptées au débit du liquide lors du fonctionnement de ces véhicules¹¹⁰. Des phénomènes d'érosion et d'ébullition, bien que n'ayant pas clairement été identifiés lors du constat d'état, peuvent également avoir participé à l'altération de ces pièces. Enfin, l'assemblage par le biais de durites crée des zones humides de confinement accélérant les phénomènes de corrosion existants ainsi que le développement de corrosions sur les parois extérieures. Le métal est de ce fait entamé des deux faces, augmentant les risques de perforation de la pièce.

¹¹⁰ Rapport de section des pipes trop petit. Cette valeur devrait-être calculable.

2. Recommandations

Il existe différents moyens de limiter la corrosion d'une pièce en alliage d'aluminium dans un système mécanique tel qu'un circuit de refroidissement. On peut agir sur le milieu (changer le milieu, protection cathodique, inhibiteurs) ou directement sur la pièce problématique (changer le matériau, modifier le design, traitement de surface)¹¹¹. Le diagnostic posé par cette étude semble indiquer que les problèmes identifiés sur les alliages d'aluminium des Bugatti du MNAM sont étroitement liés à la nature des alliages et à la conception des circuits. Modifier le milieu pour le rendre moins corrosif, en utilisant un liquide de refroidissement créé sur mesure par exemple, ne permettrait dans ce cas de répondre qu'en partie aux problèmes de sensibilité des alliages. Comme la conception-même des circuits de refroidissement des moteurs en ligne Bugatti pourrait être problématique, agir sur le matériau semble être, à terme, inévitable. Ceci remettrait en question le maintien en fonctionnement de ces véhicules dans les conditions actuelles. Après l'établissement de ce diagnostic, le MNAM a consulté des experts de l'IHA¹¹², qui ont apporté leur contribution à l'élaboration de la liste de recommandations suivante :

1. Ne pas décaper les surfaces protégées par les dépôts.

Ceux-ci ont une action protectrice et aucun cas de corrosion sous dépôt n'a été clairement identifié. Un décapage laisserait alors une surface métallique nue et très réactive, ce qui peut s'avérer particulièrement problématique dans le cas des alliages Al-Cu-Si-Zn, faiblement résistants à la corrosion.

2. Ne pas vider les circuits annuellement à la fin de la saison de roulage.

Un séchage imparfait sera plus dommageable que la conservation du liquide de refroidissement dans les circuits.

3. Ne pas empiriquement ajouter des inhibiteurs aux liquides commerciaux.

On peut en revanche envisager de travailler en étroite collaboration avec un fournisseur pour, dans un premier temps, effectuer un suivi du vieillissement des liquides par l'analyse d'échantillons neufs et usagés, et à terme créer une recette sur mesure.

4. Vider et sécher les circuits lorsqu'un véhicule est mis à l'arrêt prolongé.

Dans ce cas, le séchage doit être lent et long. Il n'est pas recommandé de rincer ou décaper le circuit (voir 1.), ni même d'appliquer de protection sur l'intérieur du circuit. Celle-ci représente en effet un nouvel apport en espèces chimiques qui sera difficile à éliminer lors de la remise en fonctionnement du véhicule.

¹¹¹ Din-Ştirbu, 2005. p. 23.

¹¹² Vargel et Riss, 2020. [Visite]

5. Trouver un moyen de contrer les phénomènes de corrosion autour des durites.

Pour ce faire, il faudrait d'abord vérifier si les durites sont conductrices ou s'il s'agit simplement d'un problème de confinement. Le cas échéant, isoler la durite du métal ou changer de type de durite pourra limiter l'action galvanique participant à l'altération. Dans tous les cas, s'assurer de l'étanchéité de ces assemblages est important.

6. Trouver un régime de fonctionnement limitant les phénomènes de cavitation dans le circuit des Bugatti dynamiques.

Ces recommandations techniques peuvent servir de base à l'établissement d'un protocole de prise en charge des véhicules touchés. Un tel protocole devrait également tenir compte des considérations déontologiques de la conservation du patrimoine automobile ¹¹³. Elles encouragent le maintien en fonctionnement de véhicules historiques et guide les privés ou institutions qui en sont responsables dans le choix de traitements respectant au mieux l'intégrité de leur substance historique et leur cohérence. L'annexe 10 présente le détail de ces réflexions.

¹¹³ Federation internationale véhicules anciens (FIVA), 2017.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire avait pour but de mieux comprendre les problèmes de corrosion se développant sur les pièces en alliage d'aluminium des circuits de refroidissement de véhicules dynamiques du MNAM, ceci au travers de l'identification des matériaux et de l'étude de leurs formes de corrosion par des moyens analytiques accessibles et peu coûteux. Le choix s'est porté sur deux outils développées au sein de l'UR-Arc CR : DiscoveryMat pour la caractérisation des alliages et MiCorr pour la description des altérations. Ils ont été sélectionnés car ils étaient libres d'accès, peu invasifs et dédiés aux professionnel/les de la conservation-restauration. Leur mise en application et leurs limites ont été évaluées sur un corpus de pièces déposées provenant de véhicules de 1920 à 1940 des collections du MNAM. Ces objectifs ont été largement atteints puisque ce travail a non seulement apporté de meilleures connaissances sur les matériaux étudiés, mais a aussi contribué à rendre cette information accessible par le biais d'applications en ligne, disposant désormais de bases de données enrichies par des entrées représentatives de cette problématique.

L'intérêt de ce travail est de montrer qu'il est possible d'investiguer un matériau ou une altération sans avoir à recourir à des analyses complexes et coûteuses. En effet, des outils tels que ceux évalués ici représentent des alternatives accessibles dont la précision et la fiabilité sont à même de satisfaire les besoins des professionnel/les de la CR. De ce fait, ce mémoire participe à la diffusion et à la normalisation de l'emploi des outils développés par l'UR-Arc CR dans le milieu de la conservation-restauration du patrimoine technique. Concrètement, au terme du projet, le MNAM connaît la nature des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement de certains de ses véhicules ainsi que la cause probable de leur altération. Ces informations lui ont permis d'avoir de premières recommandations pour la prise en charge de ce problème. L'institution possède également les outils et la documentation nécessaires pour, en cas de besoin, poursuivre les investigations sur d'autres automobiles et dispose finalement d'une plateforme d'échanges autour de cette problématique avec les autres membres de la communauté de recherche, conservation et restauration du patrimoine.

Ce stage a permis de réaffirmer l'impact positif d'une collaboration entre une école, une unité de recherche développant des outils dédiés aux acteurs du patrimoine et un musée ouvert à la mise en application de ces outils. L'obtention de résultats pertinents sur des pièces de la collection du MNAM a convaincu l'institution de rejoindre le consortium du projet Interreg-MetalPAT et de contribuer à l'optimisation de l'application MiCorr et à l'enrichissement de sa base de données.

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR. «Véhicules routiers - Liquides de refroidissement - Spécifications générales et exigences.» *NF R15-601*. Juin 1991.
- Bertholon, R. «Proposition d'une méthode de description de la corrosion des objets métalliques archéologiques : schéma général.» *Cahier Technique de Conservation-Restauration des biens culturels*, 2002: p. 56-65.
- Bertholon, R. «La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation.» Thèse de doctorat, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 2000.
- Bodet, J. «L'emploi des métaux légers rend plus économiques les moyens de transports.» *La Science et la vie*. Vol. 39. n° 166. 1931. pp.333.
- Brachet, C. «L'aluminium a révolutionné l'industrie par ses alliages.» *La Science et la vie*. Vol. 39. n° 164. 1931. pp.100-106.
- Brambilla, L., B. Chalançon, E. Cornet, G. Rapp, et A. Roda Buch. «Diagnostic and monitoring of historical vehicle engines by acoustic emission testing.» Édité par He-arc CR. *Metal 2019, 9th interim meeting of the ICOM-CC metals working group*. Neuchâtel, 2019. 1.
- Chalançon, B. «L'émission acoustique appliquée aux automobiles de collection.» Mémoire de Master, Conservation-restauration, HE-Arc, Neuchâtel, 2019.
- Constantin, F. «Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissements.» Dans *Thèse en Cotutelle France-Roumanie*. Pitesti: Université de Pitesti ; INSA de Lyon, 2011.
- Culturespaces. «Dossier de presse - Cité de l'Automobile - Musée national - Collection Schlumpf.» *Cité de l'Automobile*. 9 janvier 2015.
https://www.citedelautomobile.com/sites/cda/files/dp_cda_2015.pdf.
- D'About, M. «Les pistons Diathermes Alpax.» *La vie automobile* 21, n° 817 (Janvier 1925): 332.
- Degrigny, C, E Menart, et G Erny. «Easy-to-use, low-cost electrochemical open-source hardware to analyse heritage metals: possibilities and limits.» *Current Topics in Electrochemistry*, 2018: 15-23.
- Degrigny, C. «CLAMTEC project.» Rapport interne, HE-Arc CR, Neuchâtel, 2012.
- . «The conservation of Historical Marine, Terrestrial and Industrial Aluminium Objects: A Review.» Édité par Malcolm Collum, Paul Mardikian, Joe Sembrat, and Lisa Young Claudia Chemello. *Aluminium: History, Technology and Conservation: Proceeding from the 2014 International Conference*. Washington, D.C.: SMITHSONIAN INSTITUTION SCHOLARLY PRESS, 2019. 87-95.
- Degrigny, C., et al. «Etude, Identification des objets en aluminium patrimoniaux et Classification de leurs formes de corrosion.» UR-Arc, Neuchâtel, 2018.
- Degrigny, C., et M. Senn. «Front Fastening Plate - Al Cu Sn Zn Si Alloy - Modern times.» *MiCorr*. Édité par HE-Arc CR. s.d. (accès en 2020).
- Depland, C. «Identification des alliages d'aluminium d'objets ethnographiques et caractérisation de leurs produits de corrosion: Analyse par voie électrochimique et par fluorescence X.» Travail de bachelor, Conservation-restauration, HE-Arc, Neuchâtel, 2018.
- Desarces, H. «Encyclopédie pratique de mécanique et d'électricité.» Édité par Quillet. Paris, 1924.
- Din-Știrbu, E. L. «Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage.» Thèse de doctorat, 2005.
- Donnay, J-P. «Antigel.» *Malachite Gold B de JP*. 2013. <http://www.geomatique-liege.be/MGJP/Pages/Coolant.htm>.

- E.C.C.O. «Code de déontologie : La profession de conservateur-restaurateur, code d'éthique et formation.» Édité par European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations. Bruxelles, 1 Mars 2002.
- Federation internationale véhicules anciens (FIVA). *Charte de Turin*. ASI Service S.r.l, 2017.
- Fritz, P. *Engine Coolant Basics*. janvier 2006.
<https://www.machinerylubrication.com/Read/841/coolant-fundamentals> (accès le novembre 2019).
- Fuente, D. (De la), E. Otero-Huerta, et M. Morcillo. «Studies of long-term weathering of aluminum in the atmosphere.» *Corrosion Science*, 2007: 3134-3148.
- Grau, O. *Museum and Archive on the Move: Changing Cultural Institutions in the Digital Era*. Walter de Gruyter GmbH & Co KB, 2017.
- Guérin, R. «Le moulage sous pression.» *La revue de l'Aluminium*, 1925: 45-46.
- Guillemot, L. «Congrès mondial de Fonderie (Paris, 13-18 septembre 1932).» *Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale*. Vol. BSPI 147. Paris: Société d'encouragement pour le développement de l'industrie nationale, 1er et 2ème semestre 1933. pp. 310-320.
- Guillet, L. «Conférences et exposition publiques des nouvelles applications industrielles de l'aluminium, du magnésium, du calcium et du sodium organisées à Paris par la société d'encouragement pour l'industrie nationale du 21 au 29 mai 1921.» *Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale*. Vol. BSPI 135. Société d'encouragement pour le développement de l'industrie nationale, 1er et 2ème semestres 1921. pp. 677-991.
- . «Deux métallurgies bien françaises: Le nickel et l'aluminium.» *La science et la vie*. Vol. 31. n° 117. 1927. pp. 185-192.
- Hallam, D. «Preventive Conservation and Maintenance of Aluminium artefacts and Collections.» Édité par Malcolm Collum, Paul Mardikian, Joe Sembrat, and Lisa Young Claudia Chemello. *Aluminium: History, Technology and Conservation: Proceedings from the 2014 International Conference*. Washington, D.C.: SMITHSONIAN INSTITUTION SCHOLARLY PRESS, 2019. 199-207.
- Joma, S. «Couplage galvanique Cu-Al en milieu confiné.» Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013.
- Keller, R. «Conservation et mise en valeur du patrimoine.» Édité par Fédération internationale du Véhicule Ancien (FIVA). *Forum international sur l'authenticité du véhicule historique*. Turin, 2004. 115-122.
- Kern, B. «Rapport sur les analyses des liquides de refroidissement et d'huiles moteur pour le Musée de l'Automobile de Mulhouse [Non publié].» Micro-projet, laboratoire du LPIM, Institut de recherche Jean-Baptiste DONNET, Mulhouse, 2016.
- L'Aluminium français. «L'Alpax.» *La revue de l'Aluminium*, 1926: 240-247.
- . «L'Aluminium dans la carrosserie automobile.» *La revue de l'Aluminium*, 1924: 47-50.
- . «L'Aluminium dans le châssis automobile.» *La revue de l'Aluminium*, 1924: 35-46.
- . «Le Duralumin.» *La revue de l'aluminium*, 1925: 71-76.
- Lumet, G. «L'Aluminium dans la Construction Automobile.» *Revue de l'Aluminium*, 1924, éd. L'Aluminium français : 33-34.
- Motul, interviewé par Brice Chalançon. *Echange téléphonique au sujet des liquides de refroidissement* (2020).
- Pawlett, S. *How To Identify The Correct Coolant*. 1 mars 2015.
<https://www.autoserviceworld.com/jobbernews/how-to-identify-the-correct-coolant/> (accès en novembre 2019).

- Polmear, I.J. «Aluminium alloys; a century of age hardening.» Édité par J.F., Morton, A-J. and Muddle, B.C. Nie. *Materials forum* (Institute of Materials Engineering Australiasia), n° 28 (2004): 1-14.
- Poulain, P., et J.-M. Poulain. *Voitures de collection: Restauration Mécanique*. Paris: ETAI, Techniques pour l'Automobile et l'Industrie, 1995.
- Pourbais, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
- Reboul, M. «Durabilité des alliages d'aluminium, mécanisme de corrosion.» *Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie* (Revue de Métallurgie) 84 (1987): 61-74.
- Reboul, M. «Corrosion des alliages d'aluminium.» *Les techniques de l'ingénieur*. Vol. COR325. 2005.
- Schiele, B. «Éthique et patrimoine scientifique : Regards sur l'évolution des musées de sciences et technologies.» *Patrimoine et éthique publique : enjeux politiques et professionnels de la représentation et de la communication du patrimoine*, 9 décembre 2017: 1-15.
- Selwyn, L. *Metals and corrosion: a Handbook for the conservation professional*. Ottawa: CCI, 2004.
- Service des Monuments Historiques. «Notice PM68000249.» *Ministère de la culture-Plateforme ouverte du Patrimoine (POP)*. 14 Avril 1978.
<https://www.pop.culture.gouv.fr/notice/palissy/PM68000249>.
- Steinhauser, N. *Ettore Bugatti, l'artisan de Molsheim*. Édité par Bugattibook. Vol. Tome 3. Corseaux, 2008.
- Tierce, S. «Étude de la corrosion des alliages d'aluminium brasés constitant les échangeurs thermiques utilisés dans les véhicules automobiles.» Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2006.
- Vargel, C. *La corrosion de l'aluminium*. Paris: Dunod, 1999.
- Vargel, C., et C. Riss. *Visite d'experts de l'IHA pour constat d'état des circuits de refroidissement des Bugattis du MNAM [Visite]* (21 janvier 2020).
- Wagensberg, J. «The "total museum", a tool for social change.» *História Ciências Saúde - Manguinhos*, février 2005: 309-321.
- Wagensberg, J. «Museum of Art and Science: A language for the Great Fusion.» Dans *Museum and Archive on the Move: Changing Cultural Institutions in the digital Aera*, de Oliver Grau, 25-36. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
- . «The real object and the real phenomenon: the language of modern scientific museography.» *Patrimoine scientifique et technique: un projet contemporain*, 2010: 243-246.
- Winkworth, K., et R. Russell. *Significance 2.0: A Guide to Assessing the Significance of Collections*. 2nd Ed. Collections Council of Australia Ltd, 2009.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation en coupe latérale d'un moteur et de son circuit de refroidissement.	13
Figure 2: Répartition de l'énergie produite par le carburant. En rouge, pertes thermiques évacuées à travers le bloc et le circuit. ©Philippe Boursin.....	14
Figure 3: Structure du circuit de refroidissement mise en évidence, moteur 8 cylindres en ligne Bugatti Type 35. 1. Pompe à eau, 2. Pipes, 3. Admission, 4. Chemise d'eau.....	16
Figure 4: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur ©Thèse de Marion Ely. ©CNRS2016.23	
Figure 5: Représentation schématique de la corrosion par piqûres. Cu et Al_3Fe sont des exemples d'intermétalliques causant des défauts dans la couche d'oxyde. ©Vargel, 1999.	24
Figure 6: Graphe illustrant l'ébullition et la cavitation d'un liquide mis en sous pression et/ou exposé à haute température ©Vinky,2008. Wikipedia media.	27
Figure 7: Représentation schématique de la cavitation ©Shu-Lin Bai, Researchgate 2014 ...	27
Figure 8: Dépôt sur la face de la plaque de joint B37 en contact avec le liquide de refroidissement.....	33
Figure 9: Dépôt dans les doubles parois de la boîte à cames B37, visuellement accessibles après le retrait d'une pipe.....	33
Figure 10: Corrosion sous la durite d'une pipe lors du démontage pour restauration de la Bugatti Type 28. ©MNAM.....	34
Figure 11: État de la surface interne de la pipe Bx après coupe longitudinale. Flèches rouges : cratères.	34
Figure 12: Produits de corrosion sur les pipes de la pompe à eau B37.	34
Figure 13: Erosion des ouvertures internes de la pompe à eau B37.	34
Figure 14: Suivi de la passivation et de la corrosion d'un métal par le tracé de Ecorr en fonction du temps. ©Degrigny.....	35
Figure 15: Schéma représentant le matériel utilisé pour l'analyse DiscoveryMat. ©Depland 2018.....	36
Figure 16: Préparation du papier à polir sur la spatule.....	37
Figure 17: Placement de la goutte de solution.	37
Figure 18: Interface de traitement des données DiscoveryMat.	38
Figure 19: Interface de suivi de tracé DiscoveryMat.	38
Figure 20: Comparaison avec la base de données (onglet Proposal) par distance de similarité.	39

Figure 21: Comparaison avec la base de données (onglet Graphs) par superposition de tracés.	39
Figure 22: Etablissement d'une stratigraphie MiCorr par observation sous grossissement optique puis construction de la même stratigraphie sur MiCorr.....	41
Figure 23: B37 c – Plaque de joint. A. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [33].	42
Figure 24: Bx – Pipe. A. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [1].	43
Figure 25: HSx a - Pompe corps. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [1].	44
Figure 26: HSx b - Pompe couvercle. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance [5].	45
Figure 27: PDJ b 1/2 contre-piston. Localisation de la mesure. B. 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat. C. Tracés comparatifs avec les 3 premières correspondances [mauvaises].....	46
Figure 28: Plaque de joint B37 c et location de la zone observée avec la loupe-casque.....	48
Figure 29: Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la zone 1 de la plaque B37 c. ©MiCorr.....	49
Figure 30: Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la zone 2 de la plaque B37 c. ©Micorr.	49
Figure 31: Corrosion intérieure et extérieure de la pipe Bx.....	50
Figure 32: État de la surface interne de la pipe Bx après coupe longitudinale.	50
Figure 33 : Stratigraphie MiCorr par observation sous loupe-casque de la pipe Bx. ©Micorr.	50
Figure 34: Détail de la pipe de sortie de la pompe HSx a.	51
Figure 35: Pompe à eau HSx a, pipe corrodée et des traces de produits ferreux.	51
Figure 36 : Stratigraphie MiCorr par observation sous binoculaire du corps de pompe à eau HSx a. ©Micorr.....	51
Figure 37 : Stratigraphie MiCorr de l'"Aeroplane part – Front Fastening Plate". Al, Cu, Sn, Zn, Si de fonderie. ©MiCorr.....	52

Figure 38: Stratigraphie MiCorr de l'"Aeroplane part - Back Fastening Plate".....	53
Figure 39: Graphique opposant les %Cu et %Si dans les alliages analysés pas FRX. On voit alors apparaître 5 groupes distincts. 2 mesures écartées.	56
Figure 41: Image <i>BSE</i> (Backscattered Electron – Electrons rétrodiffusés) en coupe de la plaque de joint B37 c, zone en contact avec le bloc à cylindres en fonte d'acier. ©Ramseyer He-arc 2020.	58
Figure 40: Zone de prélèvement pour la coupe de la plaque de joint B37 c, en rouge.	58
Figure 42: Cartographie MEB de la corrosion en zone sèche sur la plaque de joint B37 c. BSE, Al, Cu, O, S, Fe. ©Ramseyer He-arc 2020.	59
Figure 43: Image MO en champ sombre de la pièce B37 c. Le cadre jaune localise la Figure 42. ©Ramseyer He-arc 2020.	60
Figure 44: Image BSE de la corrosion des zones de la pièce B37 c en contact avec le liquide de refroidissement. @Ramseyer He-arc 2020.	60
Figure 45: Pointé EDX sur la couche CP1. Présence d'oxyde d'aluminium, de Cu, Si, Fe comme éléments d'alliage et de P, S, Ca (Fe ?) comme éléments du milieu. ©Ramseyer He-arc 2020.	61
Figure 46: Représentation stratigraphique des deux zones de corrosion de la pièce B37 c. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.	61
Figure 47 : Zone de prélèvement pour la coupe de la pipe bouchée de Bx, en rouge épais.	62
Figure 48 : BSE de l'alliage de la pipe bouchée Bx. Le cadre jaune localise la Figure 49. ©Ramseyer He-arc 2020.	62
Figure 49 : Détail BSE de l'encadré jaune Figure 48 de l'alliage de la pipe bouchée Bx. ©Ramseyer He-arc 2020.	62
Figure 50: Cartographie MEB permettant de localiser les différentes phases du métal de la pipe Bx. 20kV, Al, Zn, Cu, Si, Fe, Sn. ©Ramseyer He-arc 2020.	63
Figure 51: Image MO en champ sombre de la pipe Bx. ©MiCorr 2020.	63
Figure 52: Cartographie MEB des éléments Al (rouge), Cl (vert) et O (bleu). ©Ramseyer He-arc 2020.	63
Figure 53: Représentation stratigraphique d'une piqûre de corrosion sur la pipe Bx. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.	64
Figure 54: Zone de prélèvement pour la coupe du corps de pompe à eau HSx a, en rouge.	64
Figure 55 : BSE de l'alliage du corps de pompe à eau HSx a. Le cadre jaune localise la Figure 56. ©Ramseyer He-arc 2020.	65

Figure 56 : Détail BSE de l'encadré jaune (Figure 55) de l'alliage du corps de pompe à eau HSx a. ©Ramseyer He-arc 2020.	65
Figure 57: Image MO en champ sombre montrant les différentes strates observées sur la pompe HSx a.....	65
Figure 58: Cartographie MEB des éléments Sn (rouge), Cu (vert) et Fe (bleu). L'Al est indiqué en transparence. ©Ramseyer He-arc 2020.....	65
Figure 59: Cartographie MEB des produits de corrosion de la pompe HSx. 20kV, Al, O, Na,K, Ca. ©Ramseyer He-arc 2020.	66
Figure 60: Représentation stratigraphique de la surface interne du corps de pompe à eau HSx a. ©Elodie Granget, MiCorr 2020.....	66
Figure 61 : Simca Gordini Type 5.....	70
Figure 62 : Localisation des zones d'intérêt.	70
Figure 63 : Bugatti Type 30 ©MNAM2019.	71
Figure 64 : Localisation des zones d'intérêt – gauche.	71
Figure 65 : Localisation des zones d'intérêt – droite.	71
Figure 66: Matériel pour les mesures DiscoveryMat transporté à proximité du véhicule sur table roulante.	72
Figure 67 : Installation du support de comparateur avec noix pour l'électrode de référence.	72
Figure 68: Matériel et mise en place des mesures DiscoveryMat sur la B30.	73
Figure 69 : couvercle de pompe à eau B30 a.	77
Figure 70 : Pipe entrée bloc B30 c.	77
Figure 71: Représentation stratigraphique des corrosions observées sur la pompe à eau et la pipe d'entrée du bloc de la B30.	77
Figure 73 a : Pipe sortie bloc B30 d - gauche.....	79
Figure 73 b : Prise de vue à la caméra USB des cristaux jaune de la pipe.....	79
Figure 74: Représentation stratigraphique des corrosions observées sur les pipes de sortie du bloc de la B30.....	79
Figure 75 : Admission (flèche rouge), pipe distribution (bleue) et bloc (verte) B30.....	80
Figure 76: Représentation stratigraphique de la surface ternie des pipes d'admission et distribution de la B30.	80
Figure 77: Vue rapprochée de la culasse (flèche rouge) et de la pipe (flèche bleue) S5.	81
Figure 78: Structure du circuit de refroidissement mise en évidence, moteur 8 cylindres en ligne Bugatti Type 35. 1. Pompe à eau, 2. Pipes, 3. Admission, 4. Chemise d'eau.	103

Figure 79: Illustration de la circulation du liquide de refroidissement dans les moteurs Bugatti.

En gras, les pièces généralement en alliage d'aluminium.	104
Figure 80: Bugatti Type 28. ©MNAM.	110
Figure 81: B28, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.....	110
Figure 82: Identification des familles d'alliages pour la B28.....	111
Figure 83: Bugatti Type 30. ©MNAM.	113
Figure 84: B30, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.....	113
Figure 85: Identification des familles d'alliages pour la B30. En rouge, mesures écartées.	114
Figure 86: Bugatti Type 37. @MNAM	115
Figure 87: Identification des familles d'alliages pour la B37.....	115
Figure 88: Gordini Simca Type 5 @MNAM	116
Figure 89: Gordini Simca Type 8 @MNAM	116
Figure 90: S5, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.	117
Figure 91: S8, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.	117
Figure 92: Composition des alliages S5 et S8 par FRX.	117
Figure 93: Identification des familles d'alliages pour les deux Simca Gordini.....	117
Figure 94: Pegaso Z102. ©MNAM.....	119
Figure 95 : Panhard Dynamic coupé Junior démontée. ©Classic driver	119
Figure 96: Identification des familles d'alliages pour les pièces isolées Z102, PDJ, Bx et HSx.	121
Figure 97 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	122
Figure 98 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance du tableau de la Figure 97 (1 ^{ère}).	122
Figure 99 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	122
Figure 100 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance du tableau de la Figure 99 (1 ^{ère}).	122
Figure 101 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	123
Figure 102 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (33 ^{ème}).	123
Figure 103 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	123
Figure 104 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (5 ^{ème}).	123

Figure 105 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	124
Figure 106 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (4 ^{ème}).	124
Figure 107 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	124
Figure 108 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).	125
Figure 109 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	125
Figure 110 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).	125
Figure 111 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	126
Figure 112 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).	126
Figure 113 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	126
Figure 114 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).	127
Figure 115 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	127
Figure 116 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (1 ^{ère}).	127
Figure 117 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	128
Figure 118 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (1 ^{ère}).	128
Figure 119 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.	128
Figure 120 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (5 ^{ème}).	128
Figure 121: Surface après analyse de la pipe entrée du bloc B30 c.	142
Figure 122 : Surface après analyse de la pompe B30 a / b.	143
Figure 123 : Surface après analyse de la pipe sortie du bloc B30 d.	143
Figure 124 : Localisation de la zone d'analyse.	144
Figure 125 : Tracés comparés à la base de données d'origine. 2 Alpax et 2 alliages d'aluminiums faiblement siliciés.	144
Figure 126 : Tracés comparés à la base de données optimisée.	145
Figure 127 : Localisation de la zone d'analyse.	146
Figure 128 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	146
Figure 129 : Tracés comparés à la base de données optimisée.	147

Figure 130 : Localisation de la zone d'analyse.....	148
Figure 131 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	148
Figure 132 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	149
Figure 133 : Localisation de la zone d'analyse.....	150
Figure 134 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	151
Figure 135 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	151
Figure 136 : Localisation de la zone d'analyse.....	152
Figure 137 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	152
Figure 138 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	153
Figure 139 : Localisation de la zone d'analyse.....	154
Figure 140 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	154
Figure 141 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	155
Figure 142 : Localisation de la zone d'analyse.....	156
Figure 143 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	156
Figure 144 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	157
Figure 145 : Localisation de la zone d'analyse.....	158
Figure 146 : Tracés comparés à la base de données d'origine.	158
Figure 147 : Tracés comparés à la base de données optimisée.....	159
Figure 148 : Premières étapes de modification des fichiers bruts.....	160
Figure 149 : Ligne rouge : avec mise au zéro ; ligne rose : tracé de 15 minutes ; lignes bleu et vert : avec potentiel de départ.	161
Figure 150 : Premières étapes de la modification des fichiers bruts.	161
Figure 151 : Suite des étapes de modification de fichiers bruts.....	162

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principaux alliages d'aluminium de fonderie et leur composition. R : charge de rupture, A : allongement de rupture, Δ : dureté et f : résistance à la flexion. ©BSPI 150, 1936.	22
Tableau 2: Synthèse des altérations probables sur les pièces en alliage d'aluminium d'un circuit de refroidissement.	29
Tableau 3 : Véhicules ayant fourni les pièces déposées du corpus étudié.	30
Tableau 4: Récapitulatif des pièces du corpus selon les véhicules avec indication de leur position dans le moteur.	31
Tableau 5 : Récapitulatif des hypothèses de composition selon DiscoveryMat et qualité de la correspondance des tracés comparatifs.....	47
Tableau 6: Résultats de la recherche par stratigraphies MiCorr. Correspondance avec la première suggestion pertinente : « Aeroplane Part - Front Fastening Plate ».....	52
Tableau 7: Fiches des entrées Aluminium dans la base de données MiCorr. ©MiCorr 2020 .	53
Tableau 8: Liste des véhicules additionnels étudiés par FRX.....	54
Tableau 9: Composition d'alliages selon analyses FRX.	55
Tableau 10: Barème de correspondance entre DiscoveryMat et FRX	57
Tableau 11: Comparaison des hypothèses DiscoveryMat avec les résultats FRX.	57
Tableau 12: 1 ^{ère} stratigraphie MiCorr et stratigraphie complétée pour les pièces B37 c, Bx et HSx a.....	68
Tableau 13: Comparaison entre analyse DiscoveryMat avec les bases de données d'origine et optimisée et résultats FRX pour les pièces de la Simca Gordini Type 5 (S5) et la Bugatti Type 30 (B30).	74
Tableau 14: Pièce analysée et pièce considérée comme similaire par DiscoveryMat.....	75
Tableau 15: Résultats des analyses FRX sur B30.....	78
Tableau 16: Composition des alliages B28 par FRX.....	110
Tableau 17: Composition des alliages B30 par FRX. En rouge, mesures écartées.	113
Tableau 18: Composition des alliages B37 par FRX.....	115
Tableau 19: Composition des alliages Z102, PDJ, Bx et HSx par FRX.	120
Tableau 20: Intégrité matérielle et immatérielle d'un objet technique.	163
Tableau 21: Codes de marquages pour les nouvelles pièces tel que proposé dans l'annexe 1 de la charte de Turin.....	165

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

Ag-Cl : Chlorure d'argent. Sel de l'électrode de référence

Al-Cu : Famille d'alliages d'aluminium contenant principalement du cuivre

Al-Si : Famille d'alliages d'aluminium contenant principalement du silicium

BSE : Backscattered electron – électron rétrodiffusé

CR : Conservation-Restauration

CROSTH : Conservation-Restauration d'Objets Scientifiques, Techniques et Horlogers

Ecorr : Potentiel d'abandon

Eh : Potentiel à l'équilibre

FIVA : Fédération Internationale des Véhicules Anciens

HE-Arc CR : Haute-école Arc Conservation-Restauration

HOAT : Hybrid Organic Additive Technology

IAT : Inorganic Additive Technology

KNO₃ : Nitrate de potassium

MNAM : Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf)

MST : Musées des Sciences et Techniques

Na₃H(CO₃)₂ : Sesquicarbonate de sodium

OAT : Organic Additive Technology

SCA : Supplemental Coolant Additives

UR-Arc CR : Unité de Recherche Arc Conservation-Restauration

V : Volt. Unité de tension

LEXIQUE

Alpax : Marque déposée d'alliage d'aluminium développée par Aladar Pacz en 1921. (Al-Si 12-13%)

Duralumin : Alliage d'aluminium développé par Dürener Metallwerke AG en 1909. (Al-Cu ~4% mass., Mg 1%, Mn 0.5-1%).

Durcissement structural : Procédé de durcissement par recuit d'un alliage métallique métastable, c'est-à-dire qui présente un composé intermétallique constitué de deux phases différentes, pour former des précipités qui augmenteront sa dureté et sa résistance à la traction.

FRX : La spectrométrie de fluorescence est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant l'émission secondaire de rayons X (ou la fluorescence de rayons X) provenant de l'échantillon bombardé avec un faisceau primaire des rayons X. Ce spectre des rayons X réémis comporte des informations sur la composition de l'échantillon (la composition élémentaire et la concentration massique).

Hypo / Hypereutectique, (alliage) : Un alliage Métal₁-Métal₂ est hypoeutectique si la concentration de Métal₂ est inférieure à celle nécessaire pour atteindre le point eutectique d'un alliage monophasé. Il est hypereutectique si cette concentration est supérieure.

Intermétallique : Association de métaux ou de métalloïdes entre eux par une liaison chimique sous des conditions particulières de P et T°. Contrairement à un alliage, un intermétallique développe des propriétés divergeant grandement de celles des éléments le constituant.

MEB : Le microscope électronique à balayage permet la caractérisation une surface à haute résolution, morphologique et chimique. Un faisceau d'électrons balaye l'échantillon et une image détaillée est générée (détecteur SE). A l'aide de différents détecteurs, la variabilité de densité (BSE : Electrons rétrodiffusés) et la composition chimique (EDX : Energie dispersive des rayons X) peuvent être déterminées.

Moule en coquille : Moule métallique permanent utilisé pour la fabrication de grandes séries de pièces en alliage d'aluminium de fonderie (Vargel 1999, 22)

Moule en sable : Moule à usage unique utilisé pour la fabrication de petites séries de pièces en alliage d'aluminium de fonderie. La forme est obtenue à l'aide d'un modèle en bois ou métal ou à l'aide d'un modèle perdu en cire ou polystyrène (Vargel 1999, 22).

Musée Total : Lieu de rencontre dédié à la promotion du savoir par le biais de stimuli combinant des objets réels, des phénomènes réels et des métaphores muséographiques (Selon Wagensberg)

Partinium : Alliage d'aluminium développé par G.H. Partin en 1899. (Al-Cu ~7% mass., Zn, Si et Fe).

Potentiel à l'équilibre Eh : Le potentiel à d'équilibre (Eh) d'une électrode peut être calculé par rapport au potentiel standard (E0) d'un couple redox en solution selon l'équation de Nernst.

Potentiel d'abandon Ecorr : Potentiel pris par un métal lorsqu'il est dans une solution, sans apport de courant extérieur.

Proeutectique : Particules d'une phase d'un alliage se solidifiant à des températures plus élevées que le point eutectique.

Signifiante (= valeurs culturelles) : Ensemble des valeurs et significations associées à un objet ou une collection par les communautés engagées avec ce patrimoine.

Stimulus, i : On entend par Stimulus, les moyens mis en œuvre par un MST pour supporter son discours avec les visiteurs. Il s'agit d'objets, d'illustrations, de textes, de démonstration, etc. (Selon Wagensberg)

Substance historique : Toutes les modifications et adaptations apparues lors de la période d'utilisation du véhicule (Charte de Turin 2017, 17)

Thermosiphon : Système de circulation d'un fluide basé sur la variation de sa masse en fonction de la température ainsi que sur la poussée d'Archimède. Le fluide chaud circule en direction du fluide froid. Dans un système clos, le fluide chaud est poussé vers un échangeur thermique et poursuit sa course dans le circuit en direction des points d'échauffement.

ANNEXES

1. Le développement du moteur en ligne Bugatti

Bugatti est une entreprise familiale qui s'occupe, dès son installation à Molsheim (France) en 1909, de toutes les étapes de la création de ses véhicules. Les pièces en alliages d'aluminium utilisées dans les circuits de refroidissement étaient donc très probablement coulées dans les usines Bugatti. Il est fait pour la première fois mention de l'emploi d'aluminium pour la fabrication des moteurs 4 cylindres, dont les boîtes à cames étaient réalisées en fonte d'acier, de bronze ou en alliages d'aluminium¹¹⁴. C'est en 1911 que la structure de circuit de refroidissement reconnaissable sur les moteurs des véhicules problématiques étudiés dans ce travail fait son apparition¹¹⁵. Après-guerre, fort des expériences acquises lors de la fabrication de moteurs d'avions, Bugatti propose ses premiers moteurs 8 cylindres en ligne avec le prototype 28 (Figure 78).

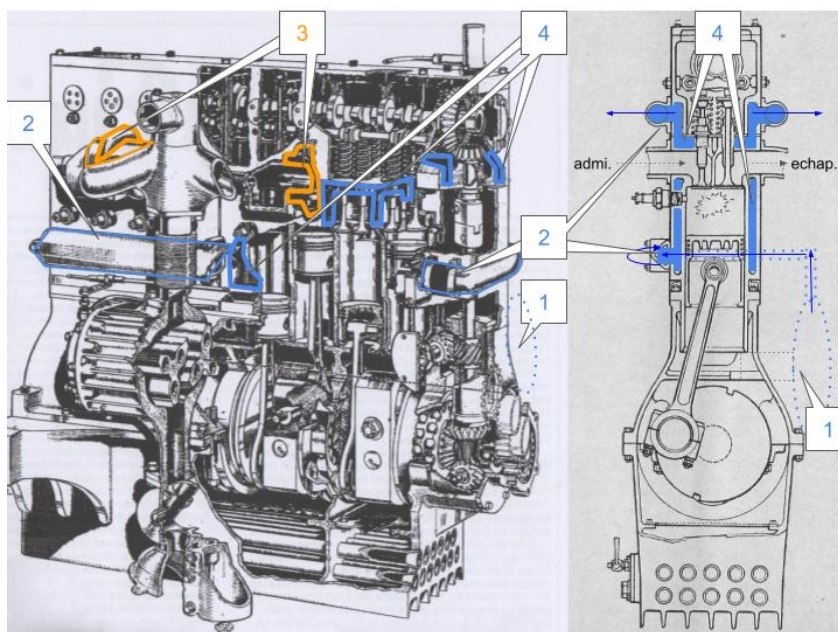


Figure 78: Structure du circuit de refroidissement mise en évidence, moteur 8 cylindres en ligne Bugatti Type 35. 1. Pompe à eau, 2. Pipes, 3. Admission, 4. Chemise d'eau.

¹¹⁴ Steinhauser, 2008. p. 124.

¹¹⁵ Steinhauser, 2008. p. 128-129.

Sur les moteurs 8 cylindres en ligne, la boîte à came est également incluse au circuit de refroidissement. Le prototype 28 présente une architecture différente, avec une entrée par le milieu latéral de la boîte à came puis un écoulement vers les cylindres. Réalisant que cette conception cause des problèmes de gestion de la température à l'avant du bloc, les futurs systèmes de refroidissement sont conçus avec une pipe de distribution permettant au liquide de refroidissement de pénétrer par le bas du bloc à cylindres puis de remonter dans la paroi chemisée de la boîte à came, offrant une meilleure évacuation calorifique dans tout le bloc (Figure 79).

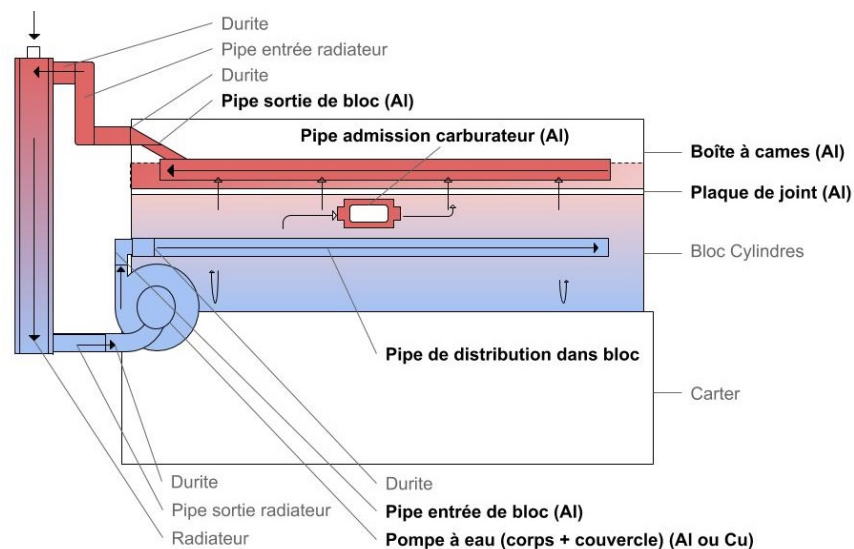


Figure 79: Illustration de la circulation du liquide de refroidissement dans les moteurs Bugatti. En gras, les pièces généralement en alliage d'aluminium.

2. Fiches techniques

2.1. Fiche Excell -35°C - DIFRAMA

Fiche technique - Révision 3.00 du 01/10/2014 - Référence : EX35

EXCELL

-35°C

Excell -35°C Permanent Universel Organique

♦ Liquide prêt à l'emploi	♦ Protection de -35°C	
♦ Nouvelle formulation organique	♦ Anti-surchauffe	♦ Anticorrosion

Performances

Compatible et miscible avec tous les produits du marché qu'ils soient de technologie C (minérale) ou D (organique). Les essais ont été menés avec les principaux constructeurs distribués en France et en Europe et notamment : Peugeot, Renault, Citroën, Audi, BMW, Opel, Ford, Mercedes-Benz. Protection anticorrosion optimale sur les alliages légers à haute température. Anti-cavitation. Résistance aux eaux dures. Peu ou pas de composés inorganiques. Anti-dépôts à haute température. Pas de mousse. Performances en moteurs diesel (y compris Haute Pression et Injection Directe) et essence turbocompressés ou non.

Exclusions

Absence totale de : Nitrite de sodium, amines, phosphates et de silicates. En conséquence, les anciennes formulations à base d'amines ou de phosphates (plus utilisées par les fabricants européens depuis de nombreuses années) peuvent provoquer un précipité.

Spécifications

AFNOR..... 15601-type 3 (*)	Ford ESE-M97B44-A/C	Renault D 41-01-001
SAE J 1034 Apr 91	VW TL 774D	GM/Opel 1940656
CUNA 956-16	Fiat 55523/1	Caterpillar..... CAT
BS 6580	PSA B 71-51-10	MAN 324
OTAN S 759	MB 325.3	Alfa Romeo..... 3500/0683
DBL 7700	Compatble EURO V et Euro VI	

(*) Saut pour la réserve d'alcalinité

Sécurité

L'utilisateur de ce produit doit être conscient de manipuler un produit dangereux, nocif. Il doit strictement se conformer aux conseils et règles d'usage décrits dans la fiche de données de sécurité.

Conditionnements

Bidon de 2, 5, 20 et 60 litres. Fût plastic ou métallique de 210 litres. Vrac de 1.000 litres à 25 tonnes. Attention : comme tous les produits colorés fluo (qui sert de traceur en cas de fuite), ne pas stocker à la lumière sous peine de dégradation du colorant.

Autres données techniques

Composition : A base de mono-éthylène glycol inhibé. Les produits conditionnés vendus en France incluent un répulsif conformément au décret 95-326 du 20 mars 1995. Pas de formation d'azéotrope entre le MEG et l'eau : solution aqueuse stable à haute température ; pouvoir anti-surchauffe. Autre couleur sur demande. Ce produit ne contient ni amine, ni nitrite, ni phosphate. Ainsi, aux doses utilisées, la formule peut être considérée comme biodégradable (selon OCDE 301B).

Remarques

Informations données de bonne foi à leur date d'édition sous réserve de modifications. Merci de demander la dernière révision de ce document. Cette fiche n'est pas une fiche de données de sécurité. Cette dernière est disponible auprès de notre service commercial ou sur le site internet www.publichem.com (Code société DIFRAMA). DIFRAMA décline toute responsabilité en cas d'utilisation non conforme du produit selon cette notice.

Données techniques

Couleur.....	: Jaune Fluo
Aspect.....	: Limpide
Odeur.....	: Caractéristique
Densité.....	: 1.072 Kg/dm3
Composition.....	: Monoéthylène glycol > 34 %
Point éclair.....	: > 100°C
PH sol.aq.....	: 8 (+/-0.5)
Teneur cendres.....	: < 1 %
Alcalinité.....	: Réserve > 10
T°Congélation.....	: ≤ -25°C

2.2. Fiche spécification des normes MB – MERCEDES BENZ

Coolant specifications

BB00.40-P-0310-01A

BB00.40-P-0310-01A	Coolant specifications		
--------------------	------------------------	--	--

Note: These regulations apply to the Mercedes-Benz, Maybach, smart and Setra brands.

WARNING

The tasks that the antifreeze with corrosion inhibitor, coolants or coolant additives have to perform are as important as those of a component. Products and brands

that are not mentioned in the following Specifications for Operating Fluids sheets do not have MB approval and can lead to **significant restrictions** in the engine output and/or **irreparable damage** to the cooling system.

1. Terms used

Antifreeze with corrosion inhibitor:

Component of the coolant for combustion engines as corrosion and antifreeze protection, for lowering the freezing point as well as raising the boiling point. Can also be called "concentrate". Must be used with water as per chapter 3.1.

Coolant, KM:

Mixture of antifreeze with corrosion inhibitor and water for cooling engines. Coolants normally consist of antifreeze with corrosion inhibitor and water.

Coolant additives:

Anticorrosion agent that can be used for special applications mixed with water. The mixture has no antifreeze protection!

MB approval:

Marking of the coolants or antifreezes/anti-corrosion additives that are tested by Daimler AG and approved for the corresponding use, see table 1.x and 2. On the containers with tested brand-name products, you will find **MB approval 325.0**, for example, as a note.

2. Overview

Tables 1.1, 1.2 and 2 provide an overview on the use of the approved antifreezes/anti-corrosion additives and the maximum change intervals. These coolants have the following characteristics:



- Ensure heat transfer
- Long-term corrosion and cavitation protection for all components of the cooling system
- Ensure antifreeze protection
- Increase boiling point
- Resistant against microorganisms
- Effective foam suppression

Vehicles with combustion engine are defined in the assignment via the engine model series, see tables 1.x and 2.

The sheet numbers 325.x show the antifreezes with corrosion inhibitor. These **must** be mixed with water before use as per chapter 3.1.

The sheet numbers 326.x show the ready-to-use coolants. These **must not** be mixed with water.

Vehicles with a fuel cell require a special coolant for cooling the fuel cell. Coolants for fuel cell vehicles must only be refilled in an F-Cell support point.

Table 1.1: For passenger cars and vehicles with passenger car combustion engines except for smart and Mercedes Citan				
Sheet No.	Major assembly model series		Comment	Change interval years/km Whatever applies first must be observed.
	M1xx/ M2xx	OM6xx		
325.0 or 326.0	•	•	For all vehicles with a manufacture date up to and including April 2014	15/250,000  Exception: Different change intervals are specified in the vehicle maintenance manual.
325.6 and/or 326.6	•	•	Usable for all vehicles	15/250,000  Exception: Different change intervals are specified in the vehicle maintenance manual.

BB00.40-P-0310-01A

Coolant specifications

Table 1.2: For passenger car combustion engines of smart (model series 453.0/3/4) and Mercedes Citan (model series 415)			
Sheet No.	Major assembly/ vehicle model series	Comment	Change interval years/km Whatever applies first must be observed.
325.6 and/or 326.6	M281 in smart (model series 453.0/3/4)	• In the case of top-up quantities less than 10 % by volume: may be mixed with coolant (yellow) filled ex production plant.	6/60.000
	OM607 in Mercedes Citan (model series 415)	• In the case of top-up quantities greater than 10 % by volume: may not be mixed with coolant (yellow) filled ex production plant; empty cooling circuit and refill	4/160.000

Table 2: For vehicles with commercial vehicle engines									
Sheet No.	Major assembly model series without secondary water retarder (SWR)							Major assembly model series with secondary water retarder (SWR)	Change interval in years
	OM300	OM400	OM904 up to 926	OM934 , 936	OM457 , 460	OM500	OM470 up to 473		
311.0	•	•							0.5
312.0	•	•	•		•	•			1
325.0 or 326.0	•	•	•		•	•			3
325.3 or 326.3	•	•	•		•	•			5
325.5 or 326.5			•	•	•	•	•		3
								•	2

Coolants or antifreezes with corrosion inhibitor that are listed in tables 1.1, 1.2 and 2 in different sheet numbers may not be mixed with each other, as a significantly lower

anti-corrosion protection and/or incompatibility with the cooling system can lead to irreparable damage.

3. Coolant

The coolants and antifreezes with corrosion inhibitor are based on ethylene glycol as the antifreeze component but

differ with regard to the remaining ingredients, e.g. for anti-corrosion protection, see table 3.

Table 3: Specifications for Operating Fluids sheet number and coolant type				
Coolant sheet no.	Antifreeze with corrosion inhibitor sheet no.	Inhibitors		Free of
		inorganic	organic	
326.0	325.0	Si, B	X	Nitrite, amine, phosphate
326.3	325.3		X	Nitrite, amine, phosphate, borat, silicate
326.5	325.5	Si	X	nitrite, amine, phosphate, borat, 2-ethylhexanoic acid
326.6	325.6	Si	X	nitrite, amine, phosphate, borat, 2-ethylhexanoic acid

3.1. Mixing ratio

All coolants from sheets 326.x are ready-to-use mixtures. These **must not** be mixed with additional water.

In contrast, all antifreezes with corrosion inhibitor from sheets 325.x must be used with approx. 50 % by volume of water, this corresponds to antifreeze protection down to

-37 °C. The water quality must satisfy the requirements in the following chapter.

Even with extremely low ambient temperatures, not more than 55 vol.-% antifreeze with corrosion inhibitor is to be used. With 55 % by volume of antifreeze with corrosion

inhibitor, the max. antifreeze protection (approx. -45 °C) of an aqueous ethylene glycol solution is reached. A higher antifreeze with corrosion inhibitor rate reduces the antifreeze protection and the heat dissipation in the engine, this can lead to irrevocable damage.

Table 4: Target concentration of antifreeze with corrosion inhibitor and water		
Sheet No.	Mixing ratio	
	Concentrate % by volume	Water % by vol.
325.0	50	50
325.3	50	50
325.5	50	50
325.6	50	50
311.0	1	99
312.0	10	90

In special cases (commercial-vehicle engines, no antifreeze specification) coolant additives can be used that are primarily corrosion protection additives.

4. Water quality

Clean and the softest possible water should be used for processing the coolant. Drinking water often satisfies the requirements. Information concerning the water quality of drinking water is available from the local water-plant authorities or the official water utilities on request.

If there is no available information regarding the water quality or if no suitable water is available, then distilled or

deionized water should be used to prepare the coolant. Sea water, brackish water, brine and industrial waters are not suitable. Salts may promote corrosion or form disruptive deposits.

The analysis values of the water for mixing coolants must be within the limits of table 5.

Table 5: Water quality			
Water quality		min	max
Earth alkali ions	mmol/l		2,7
Hardness	°dH		15
Chloride	mg/l		80
Chloride + sulfate	mg/l		160
pH-value	-	6,5	8,0

1°dH = 0.1783 mmol/l alkaline earth ions = 7.147 mg/l Ca²⁺ or 4.336 mg/l Mg²⁺

With the use of premixed coolant, compliance with the concentration (50/50) must also be observed in addition to the MB approval.

4.1. Coolant additives for commercial vehicle engines without antifreeze specification

In climate zones free of frost year round, no antifreeze protection is required as the cooling systems are adapted to coolant according to sheet 325.x and 326.x. Only in justified exceptional cases an aqueous solution with corrosion protection should be used. The use of anticorrosion agents in water is limited to the engines named in table 2. The use of anticorrosion oil emulsion

according to sheet 311.0 is limited thermally. The emulsion must therefore not be used in efficient modern engines.

Mixtures of different products as stated in sheet 311.0 and 312.0 are not permitted.

The following must be observed when creating anticorrosion oil emulsion according to sheet 311.0:

When carrying out a new filling (initial filling or filling after a cleansing operation), an emulsion of 1.0 - 1.5 % by volume

must be used. When refilling, an emulsion of 0.5 - 1.0 % by volume should be used. Concentrations that are too high (>1.5 % by volume) do not improve the corrosion

protection, but rather exert a negative influence on seals and hoses.

5. Monitoring coolant operation

During operation, the corrosion inhibitors of the coolant are consumed and the mixing ratio may change due to water evaporation. It is therefore very important to regularly monitor the coolant if the engine is to run trouble free.

The inspection of the mixing ratio should be conducted with suitable apparatus. To do so, the density can be used to

determine this in accordance with picture 1 or the refractive index in accordance with picture 2. The specifications on the mixing ratio may vary slightly for individual coolants from the values in pictures 1 and 2.

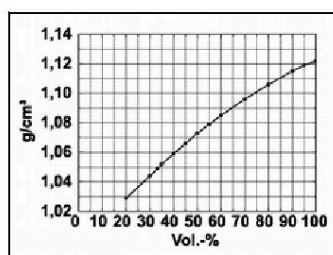


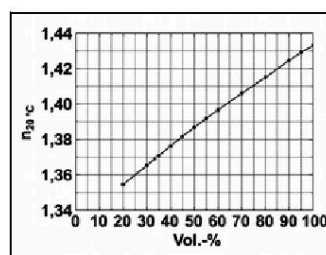
Bild 1:

Density of KFM/
water mixtures

P00.40-2032-01

Bild 2:

Refractive index
of KFM/water
mixtures



P00.40-2033-01

If the coolant should only contain 45 % by volume or more than 55 % by volume of antifreeze with corrosion inhibitor, the mixing ratio must be immediately corrected. To calculate the refill quantity, the following calculation aid can be used:

Calculation of coolant quantity to be added for low concentration (Specified: 50 Vol.-%)

- Coolant content (total) in liters
- Measured concentration in Vol.-%

Computational formula:

- $(50 - \text{measured concentration}) \times \text{coolant content} / (100 - \text{measured concentration}) = \text{top-up quantity for corrosion/antifreeze}$

Example of calculation:

- Coolant content (total) = 8 liters
- Measured concentration = 36 Vol.-%
- $(50 \% - 36 \%) \times 8 \text{ l} / (100 \% - 36 \%) = 1.75 \text{ liters}$

This calculated quantity should normally be drained off beforehand

Refrigerant protection/concentration table (approx.)							
°C	-9	-12	-16	-20	-25	-32	-37
vol %	20	25	30	35	40	45	50

6. Disposal of coolants

The coolants are biologically-degradable material. The statutory regulations or waste water ordinances in each individual country must be observed when disposing of

used coolant. It is recommended to have the possibilities available for disposing of materials explained by the local responsible water authorities.

3. Fiches de synthèse par véhicule

3.1. Bugatti Type 28 (B28)



Figure 80: Bugatti Type 28. ©MNAM.

Année : 1921 N°Inv : 0310

Véhicule dynamique en liquide MB 325.0.

Moteur 8 cylindres en ligne.

Circuit de refroidissement avec pompe latérale centrée.

Il s'agit d'un véhicule prototype. Premier moteur 8 cylindres en ligne de Bugatti. Il servira de base aux futures créations de la marque.

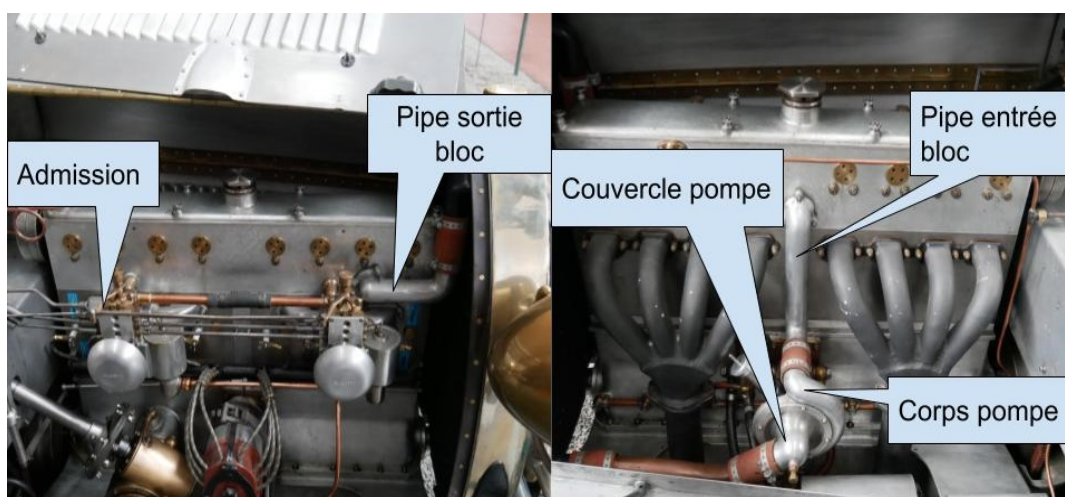


Figure 81: B28, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.

Tableau 16: Composition des alliages B28 par FRX.

Pièce	Al	Cu	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Mn
Pipe (sortie bloc)	91.24	6.48	1.23	0.93	0.02	0.06	0.02	0.02	<LD	<LD
Admission	89.20	6.10	2.30	0.50	<LD	0.20	0.10	1.60	<LD	<LD
Marchepied (non localisé sur l'image)	98.18	0.04	1.22	0.40	<LD	0.02	<LD	<LD	0.10	0.05
Aile (non localisé sur l'image)	89.39	7.48	2.24	0.76	0.03	0.06	0.03	0.02	<LD	<LD
Pompe à eau (corps)	88.51	8.28	1.32	0.95	<LD	0.43	0.05	0.43	<LD	0.02
Pompe à eau (couvercle)	90.06	7.60	1.27	0.90	<LD	0.06	0.07	0.03	<LD	<LD
Pipe (entrée bloc)	93.53	4.64	0.94	0.78	<LD	0.04	0.02	0.03	<LD	0.02
Tablier (non localisés sur l'image)	90.06	7.20	1.59	1.04	0.02	0.05	0.02	0.01	<LD	<LD

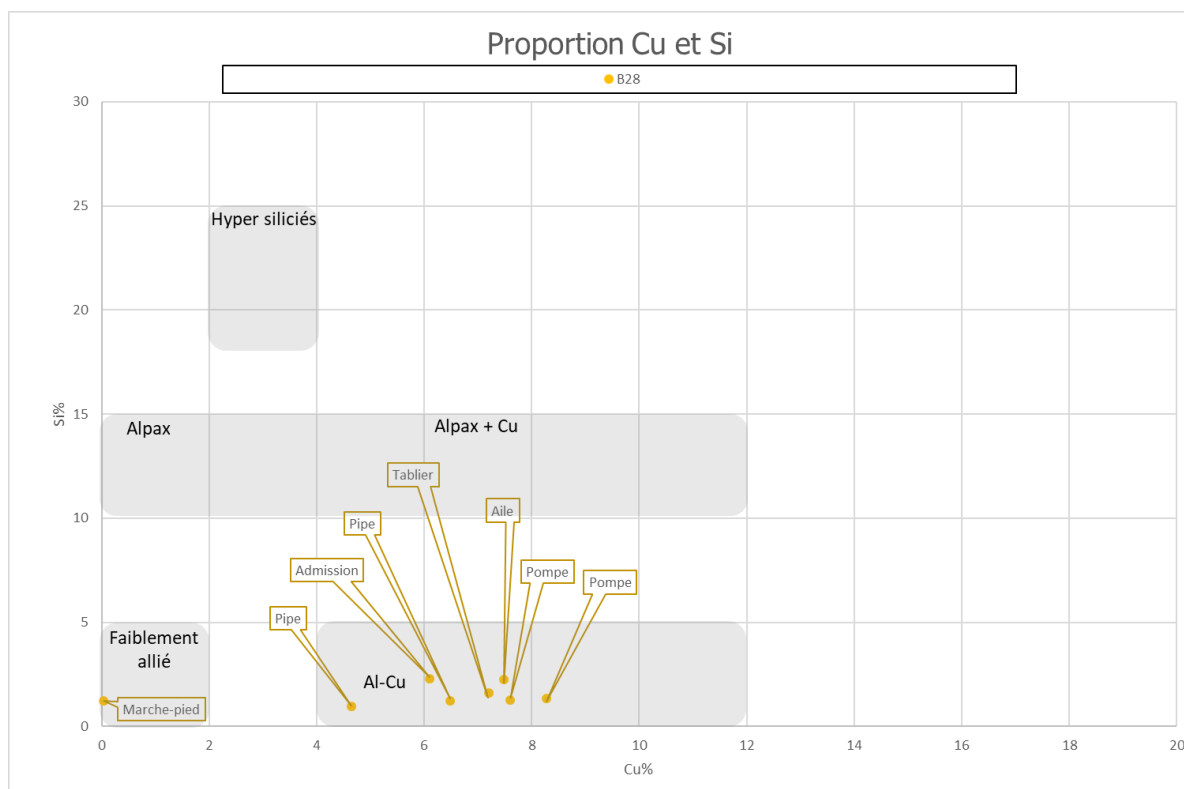


Figure 82: Identification des familles d'alliages pour la B28.

On trouve des alliages d'Al-Cu-Si pour toutes les pièces du circuit de refroidissement et de la carrosserie de la B28, à l'exception de la tôle du marchepied côté passager. Il s'agit dans ce cas d'une tôle d'aluminium non-allié. L'aile et l'autre marchepied étant des alliages Al-Cu, il est possible que cette pièce ait été remplacée.

A noter que la pipe d'admission présente un alliage se distinguant des Al-Cu des autres pièces analysées par son importante teneur en Sn.

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement¹¹⁶ :

2012 - Interventions aux suites de dégâts de gel du circuit de refroidissement

Démontage du radiateur → restauration par soudure de nombreuses fuites.

Pipe d'entrée du bloc (depuis la pompe à eau) a éclaté à cause du gel → soudure de la cassure et étanchéification de la connexion pipe-bloc par apport d'aluminium liquide.

Pipes en cuivre du réchauffage du carburateur fuient → remplacement de la pâte d'étanchéité.

Problèmes de bulles d'air dans le circuit et d'inconstance du niveau → plusieurs tests de contrôle du niveau en eau et réparation d'un défaut du robinet de vidange.

¹¹⁶ Carnets de route des véhicules dynamiques. [non publié]

Changement du refroidissement à eau pour eau + additif Sentinel 2%.

2013 - Remplacement du radiateur pour un neuf à cause de fréquentes fuites ainsi que d'autres pièces de tuyauterie en cuivre.

Mise en liquide MB pur.

Fin 2013 - Fuite du radiateur.

2014 - On constate un échauffement anormal de l'avant du bloc moteur dû à la conception du circuit (pompe à eau au centre du bloc, l'eau ne circule donc pas correctement vers l'avant).

2016 - Constat d'une fuite sur le radiateur et note la nécessité de nettoyer les corrosions sur le circuit de refroidissement.

2017 - Nettoyage des corrosions sur le circuit de refroidissement + vidange et mise en MB Pur + réparation d'une fuite du radiateur.

2018 - Constate toujours de la corrosion sur le raccord en laiton de la pipe d'acquisition.

2019 - Inscrit comme mis en liquide MB dilué.

Problématique principale du circuit : La conception du circuit, avec l'entrée par le haut du bloc, entre les 4 et 5^{èmes} cylindres, ne permet apparemment pas un refroidissement efficace du moteur. Le radiateur est souvent sujet aux fuites. On note également de récurrents problèmes d'étanchéité.

3.2. Bugatti Type 30 (B30)



Figure 83: Bugatti Type 30. ©MNAM.

Année : 1922 N°Inv : 5067

Véhicule Momentanément statique.

Moteur 8 cylindres en ligne.

Circuit de refroidissement sec. Dernier liquide MB 325.0 - Pompe latérale à l'avant. Distribution du liquide en dessous des cylindres sur toute la longueur du bloc.

Première voiture touristique Bugatti. Produite entre 1922 et 1926. Descendante directe des innovations brevetées sur la Type 28.

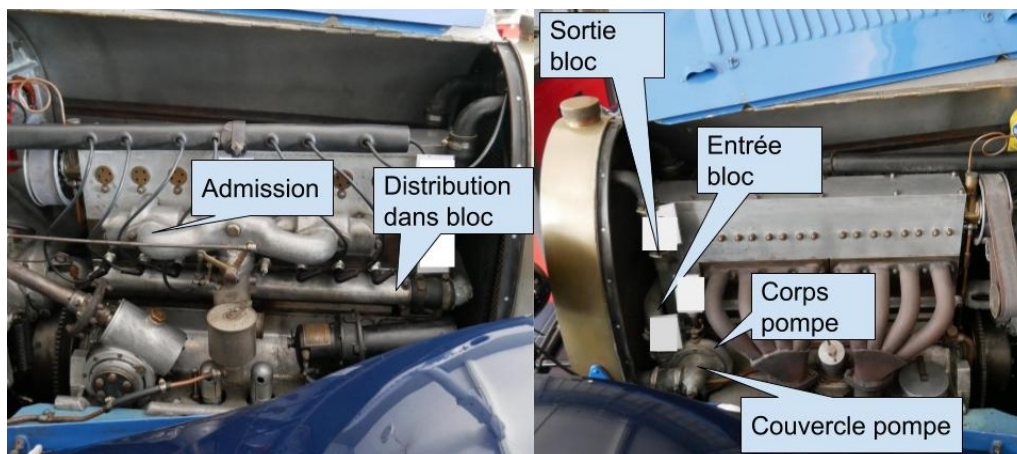


Figure 84: B30, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.

Tableau 17: Composition des alliages B30 par FRX. En rouge, mesures écartées.

Pièce	Al	Cu	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Mn
Pompe à eau (couvercle)	84.00	11.20	2.30	1.20	<LD	1.00	0.10	0.20	<LD	<LD
Pompe à eau (corps)	75.50	17.60	2.00	1.50	<LD	2.40	0.40	0.60	<LD	<LD
Pipe (entrée bloc)	82.90	11.90	2.30	1.40	<LD	1.00	0.20	0.30	<LD	<LD
Pipe (sortie bloc)	77.50	16.50	2.40	1.10	<LD	1.50	0.50	0.50	<LD	<LD
Pipe (distribution dans bloc)	85.90	9.40	1.70	1.80	<LD	0.90	0.10	0.20	<LD	<LD
Admission	86.40	10.20	1.50	1.00	<LD	0.70	0.10	0.10	<LD	<LD

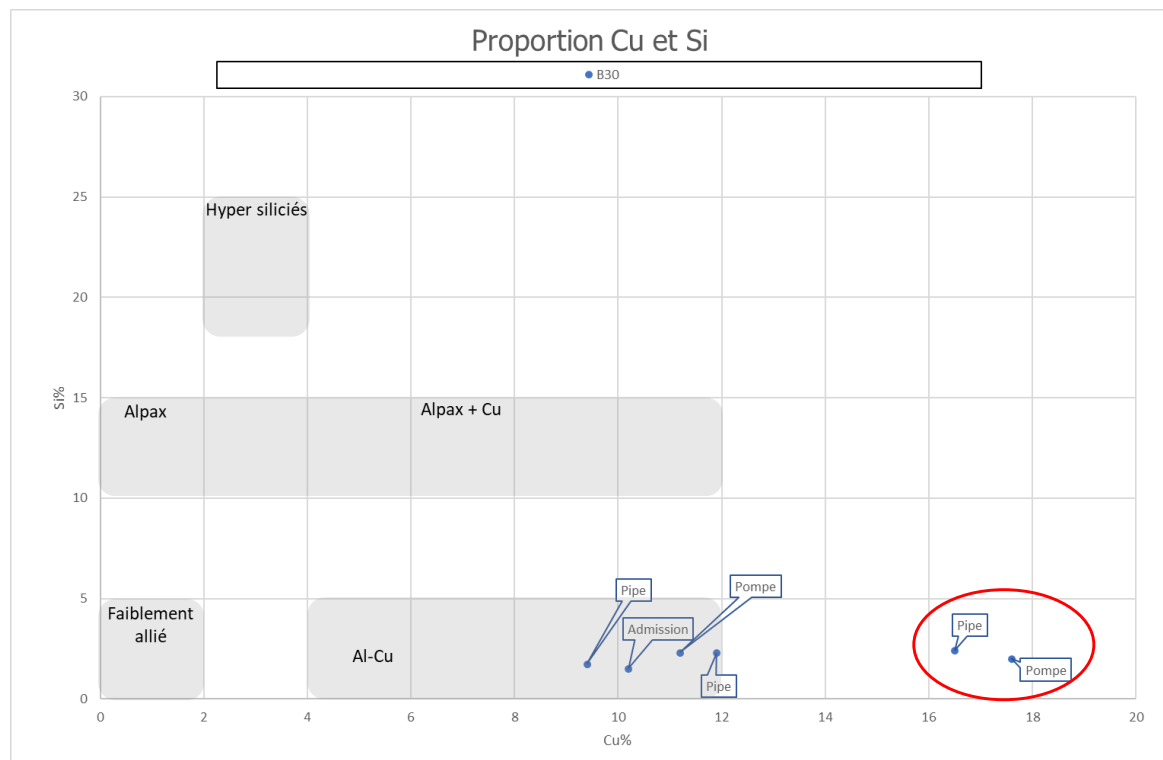


Figure 85: Identification des familles d'alliages pour la B30. En rouge, mesures écartées.

On ne trouve que des alliages d'Al-Cu-Si-Zn sur les pièces analysées de la B30. Les mesures réalisées sur la pipe d'entrée du bloc et sur le corps de pompe ont été écartées, le contact avec la tête de l'analyseur n'étant pas parfait, ces valeurs ne peuvent pas être prises en compte.

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement : Pas de dossier disponible.

Problématique principale du circuit : Ce véhicule n'est actuellement plus mis en fonctionnement, car il présente de fortes corrosions au niveau des pipes en aluminium du circuit de refroidissement. Cette corrosion survient systématiquement au niveau de l'assemblage avec les durites et semble causer des problèmes d'étanchéité du circuit.

3.3. Bugatti Type 37 (B37)

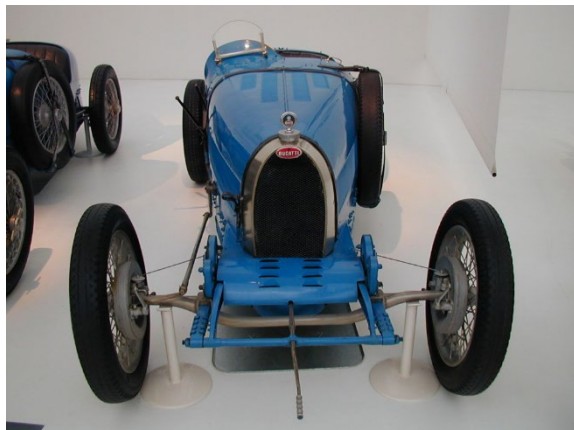


Figure 86: Bugatti Type 37. @MNAM

Année : 1926 N° Inv : 0416

Véhicule actuellement démonté.

Précédent liquide supposément Excell.

Moteur 4 cylindres en ligne.

Pompe latérale avant, entrée du liquide sous les cylindres, sous toute la longueur du bloc.

Véhicule de course sur les circuits dès 1926.

Il s'agit du même châssis que la Type 35, Moteur 4 cylindre proche du Type 28.

Tableau 18: Composition des alliages B37 par FRX.

Pièce	Al	Cu	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Mn
Pipe	85.25	11.01	1.31	1.08	0.05	1.11	0.15	0.01	<LD	0.04
Pipe (réparation)	89.95	7.34	0.71	1.00	0.03	0.80	0.10	0.01	<LD	0.06
Plaque de joint (bloc moteur)	97.22	1.03	1.11	0.49	<LD	0.04	0.01	<LD	0.07	0.03
Pompe à eau (corps)	89.55	6.71	1.81	0.99	0.03	0.77	0.09	0.01	<LD	0.04
Piston	82.78	1.95	13.37	0.75	0.78	0.10	0.02	<LD	0.05	0.20
Boîte à came	81.6	13.14	1.78	0.82	0.06	2.27	0.22	0.01	<LD	0.09

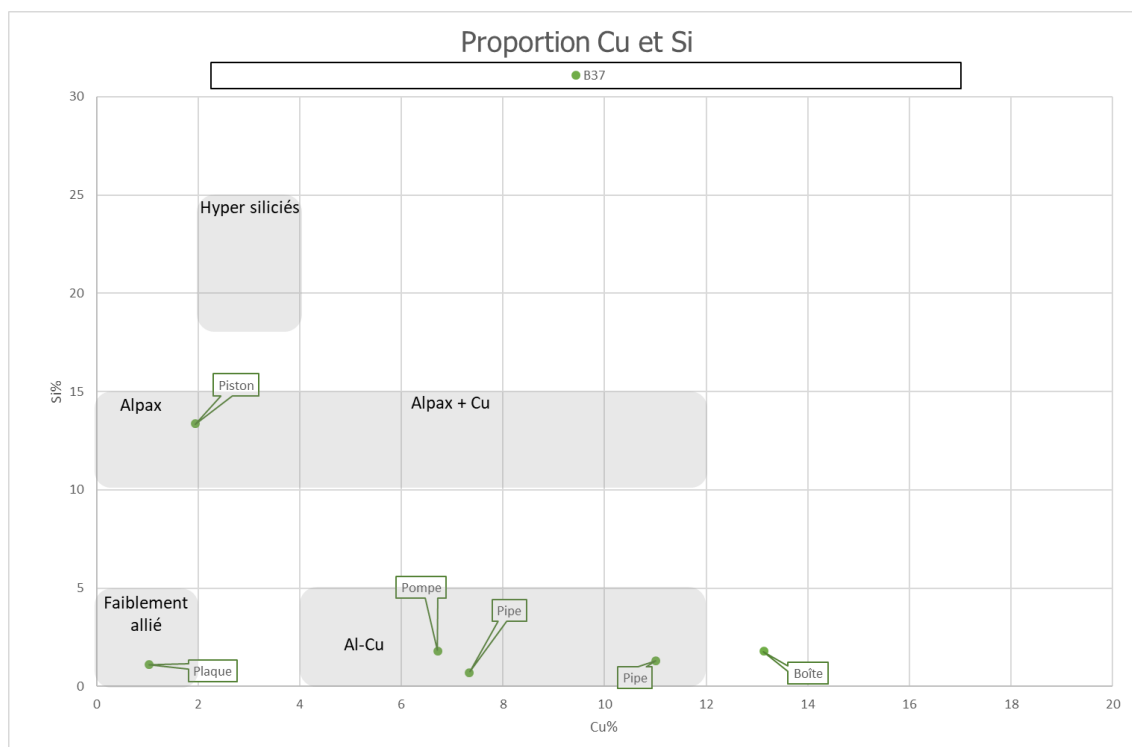


Figure 87: Identification des familles d'alliages pour la B37.

Les pièces de fonderie destinées au circuit de refroidissement (pipes et pompe) de la B37 sont toutes des alliages Al-Cu-Si-Zn. La plaque de joint est une pièce corroyée en aluminium non-allié. Les analyses métallographiques ont montré qu'il s'agissait en fait d'une pièce co-laminée avec un cœur en Duralumin. Ceci explique la présence de cuivre dans les résultats de pointés FRX.

Le piston est un Al-Si à ~13% (Alpax) contenant également du cuivre, comme attendu selon la revue de littérature.

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement : Pas de dossier de suivi. Le véhicule était dynamique jusqu'en 2008 et a été démonté en 2018 pour restauration.

Problématique principale du circuit : Toutes les pipes du circuit sont fortement corrodées. Les parties à paroi chemisée sont couvertes d'un épais dépôt.

3.4. Simca Gordini Type 5 et Type 8 (S5 et S8)



Figure 88: Gordini Simca Type 5 @MNAM

Année : 1937 N°Inv : 1113

Véhicule dynamique en eau

Circuit de refroidissement sans pompe, système Thermosiphon.



Figure 89: Gordini Simca Type 8 @MNAM

Année : 1938 N°Inv : 1112

Véhicule dynamique en eau

Circuit de refroidissement avec pompe à l'avant du bloc.

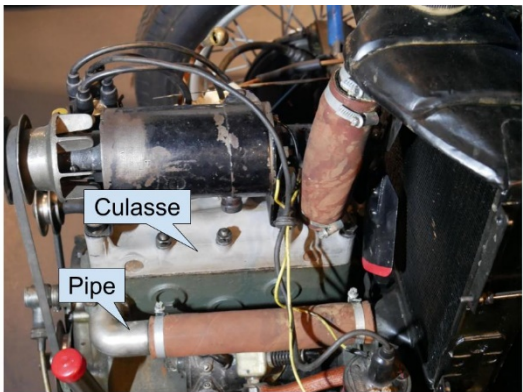


Figure 90: S5, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.

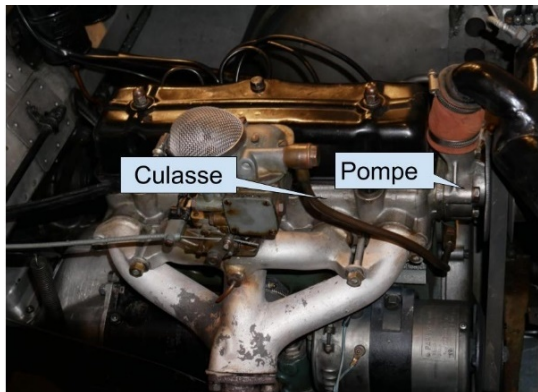


Figure 91: S8, localisation des pièces du moteur analysées par FRX.

Figure 92: Composition des alliages S5 et S8 par FRX.

Modèle	Pièce	Al	Cu	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Mn
S5	Culasse	73.70	2.80	21.30	1.30	<LD	0.30	0.20	0.10	<LD	0.30
	Pipe (entrée bloc)	71.60	9.00	12.90	1.30	0.50	4.00	0.20	0.20	<LD	0.30
S8	Pompe à eau (corps)	83.96	0.03	14.04	1.82	<LD	0.05	0.10	<LD	<LD	<LD
	Culasse	67.15	3.40	26.40	1.35	0.05	0.75	0.15	0.15	0.10	0.50

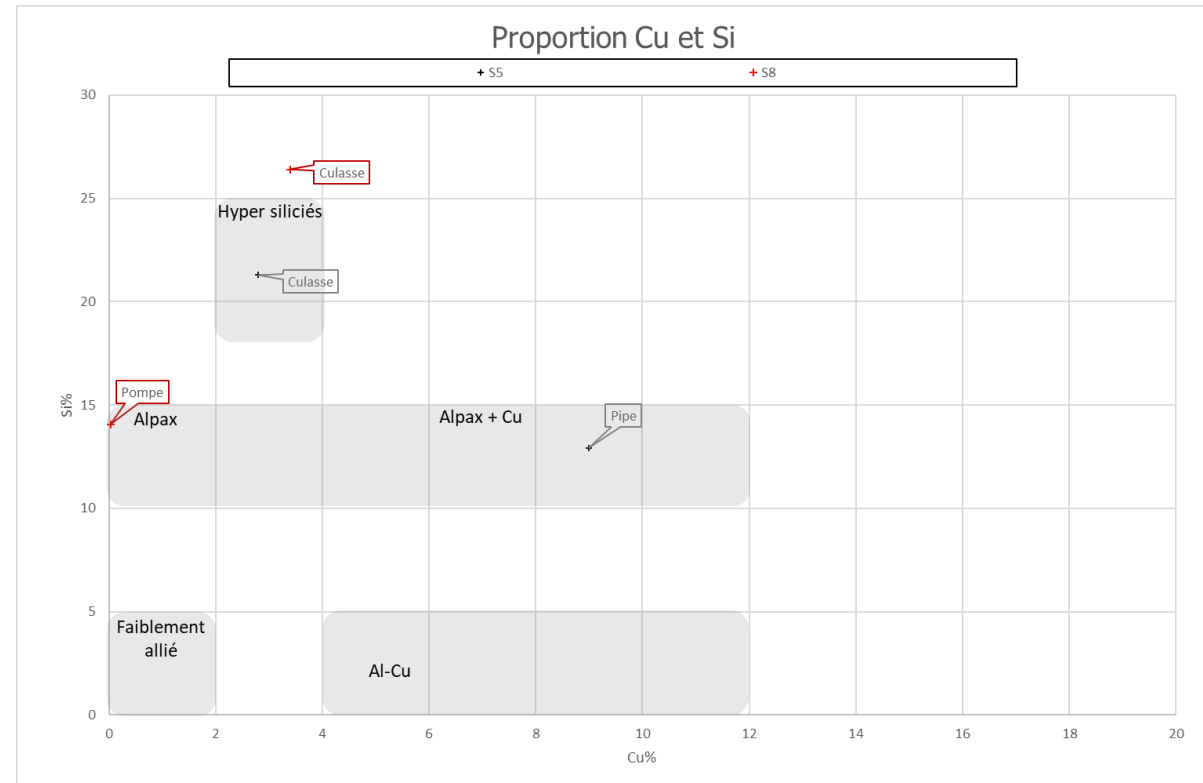


Figure 93: Identification des familles d'alliages pour les deux Simca Gordini.

Toutes les pièces analysées dans les Simca d'Amédée Gordini du corpus (Type 5 et 8) sont des alliages d'Al-Si. La pompe à eau de la S8 est très clairement un Alpax sans cuivre. La Pipe de la S5 est un Al-Si-Cu. Enfin, les deux culasses sont constituées d'aluminium hypersiliciés avec ajout de Cu et Fe.

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement S5¹¹⁷:

2010 – restaurée.

2013 - Présence d'eau dans l'huile → démontage culasse pour constat. Le niveau d'eau dans le radiateur est bas et le niveau d'huile est trop haut (l'huile est très fluide). On constate la présence d'eau dans le cylindre 4 et un mélange de corrosion blanche (alumine) et rouille sur l'intérieur de la culasse. Le radiateur était très corrodé également. Le faisceau a été changé pour permettre de continuer à rouler avec le véhicule.

La culasse a été nettoyée dans un bain d'eau et calgon. Remontage après restauration et installation d'une anode sacrificielle Mg.

Principale problématique du circuit S5 : La S5 a eu une corrosion perforante causant une fuite d'eau dans l'huile et fut munie d'une anode sacrificielle de magnésium au niveau de la durite de retour d'eau vers le radiateur après restauration.

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement S8¹¹⁸:

A priori RAS dans la doc quant à la conservation du circuit de refroidissement de la S8.

Principale problématique du circuit S8 : La S8 n'a, a priori, pas de problèmes majeurs de corrosion du circuit de refroidissement.

¹¹⁷ Carnets de route des véhicules dynamiques. [non publié]

¹¹⁸ Idem.

3.5. Pièces isolées



Figure 94: Pegaso Z102. ©MNAM

Pegaso Z102

Année : 1951-1958 **N° Inv :** 1320

Voiture de sport du constructeur espagnol ENASA. Moteur V8 en alliage léger. Quatre arbres à cames en tête et quatre carburateurs.

Pièce : Bouchon de radiateur

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement : Véhicule complètement restauré après son acquisition par le MNAM. Premier roulage en 2019. Le bouchon du radiateur (alliages d'aluminium) a été remplacé par une copie.

Problématique principale du circuit : Contact avec lubrifiant et alliage cuivreux. Développement de corrosion blanche par efflorescence. Réapparue quelques semaines après nettoyage.



Figure 95 : Panhard Dynamic coupé Junior démontée. ©Classic driver

Panhard Dynamic coupé Junior (PDJ)

Année : 1936 **N° Inv :** 1320

Ce modèle, sur un châssis court (2,60 m), est doté d'un moteur sans soupape de 2,5 litres à six cylindres. Il y en aurait eu moins de 25 exemplaires produit avec cette carrosserie, entre 1936 et 1937, ce qui en fait une voiture particulièrement rare.

Pièce : Contre-pistons (1 original, 1 exemplaire de référence neuf) et pompe à eau (exemplaire de référence neuf).

Historique des interventions sur le circuit de refroidissement : Véhicule actuellement en restauration après son acquisition par le MNAM.

Problématique principale du circuit : Le véhicule était conservé dans un environnement agressif et l'intégralité des pièces métalliques étaient sévèrement corrodées. Les contre-pistons sont usés par le mouvement de chemises. Leur surface sèche est corrodée et mélangées aux lubrifiants vieillis. Les surfaces internes au circuit de refroidissement sont corrodées en bleu-vert et mélangées à un important dépôt de produits orange (oxydes de fer et autres précipités provenant du circuit). D'épais produits de corrosion de l'aluminium sont compactés sous les segments en acier, ils présentent une haute teneur en plomb, inexpliquée.

<p>Bugatti Type inconnu (Bx) Année : ~1920-1930 N° Inv. : --- Pièce : Pipe corrodée. Problématique principale : Forte corrosion allant jusqu'à la perte du métal sur une extrémité de la pipe. La surface est légèrement matifiée et parsemée d'efflorescences blanches et bleues. L'intérieur est couvert de cratères chargés de produits blancs, bleus ou orange. La pipe est en partie bouchée par un dépôt feuilletant jaune.</p>	<p>Hispano-Suiza Type inconnu (HSx) Année : ~1920-1950 N° Inv. : --- Pièce : Pompe à eau. Problématique principale : Forte corrosion de la pipe de sortie du corps de la pompe. Le couvercle est également touché par la corrosion, mais le faciès est très différent. Il s'agit d'un assombrissement de la surface, avec quelques efflorescences blanches dans les irrégularités et microreliefs. L'intérieur est très irrégulier et couvert d'un dépôt brun.</p>
--	---

Tableau 19: Composition des alliages Z102, PDJ, Bx et HSx par FRX.

Pièce		Al	Cu	Si	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Mn
Z102	Bouchon radiateur	82.73	12.21	2.81	0.92	0.56	0.33	0.03	<LD	0.08	0.33
PDJ	Contre-piston	86.88	8.86	0.47	0.36	2.05	0.03	0.34	<LD	<LD	<LD
	1/2 contre-piston	89.21	7.62	0.67	0.67	1.79	0.01	<LD	<LD	<LD	0.02
	Pompe à eau (corps)	76.89	9.98	12.56	0.52	<LD	0.03	0.01	0.01	<LD	<LD
Bx	Pipe	83.22	9.90	2.13	1.24	0.02	3.19	0.25	0.01	<LD	0.04
HSx	Pompe à eau (corps)	90.60	6.50	0.50	0.70	<LD	<LD	<LD	1.70	<LD	<LD
	Pompe à eau (couvercle)	88.30	0.80	10.10	0.60	<LD	0.10	0.10	<LD	<LD	<LD

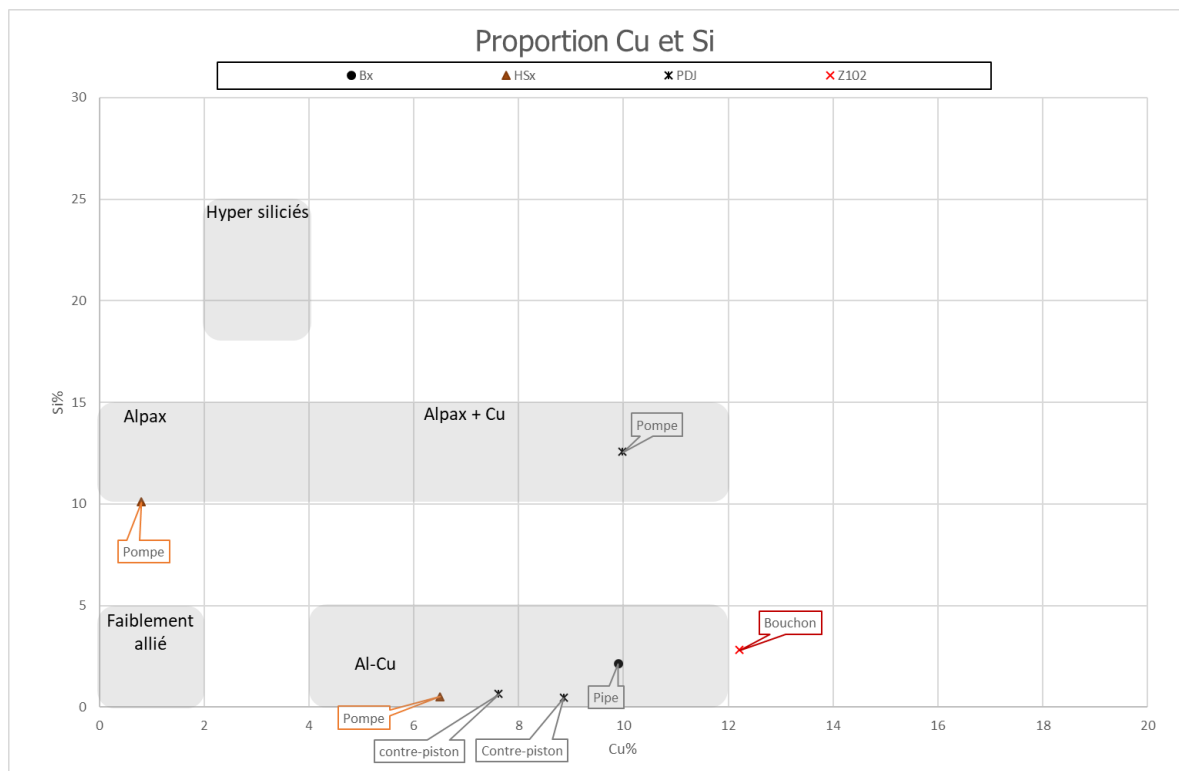


Figure 96: Identification des familles d'alliages pour les pièces isolées Z102, PDJ, Bx et HSx.

Toutes ces pièces sont, a priori, des alliages Al-Cu-Si-Zn de fonderie à l'exception du corps de pompe PDJ et du couvercle de pompe HSx. Il est en effet intéressant de relever que la pompe à eau HSx est constituée de 2 familles d'alliages différents (Al-Cu et Al-Si). L'hypothèse d'un remplacement du couvercle lors d'une réparation n'est pas à exclure. Manquant de contexte pour cette pièce, aucune conclusion ne peut être tirée.

4. Synthèse des analyses DiscoveryMat sur pièces déposées

B37 a - Pipe (alliage d'origine)

Correspondance mauvaise : a priori un alliage Al /Cu/Si/Zn avec plus de Cu que de Zn.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	4'136
[2]	Al93.6_Cu4.2_Mg1.4_Mn0.6_Fe0.1_Cr0.1	6'259
[3]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.17'379	
[4]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	7'684
[5]	Al98.4_Fe0.9_Si0.7	10'055
[6]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	10'117
[7]	Al79.2_Si19_Fe1_Ti0.4_Zn0.3_Cu0.1	10'762
[8]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	12'354
[9]	Al86.2_Si12.2_Mn0.8_Fe0.5_Cu0.3	12'882
[10]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	13'204

Figure 97 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

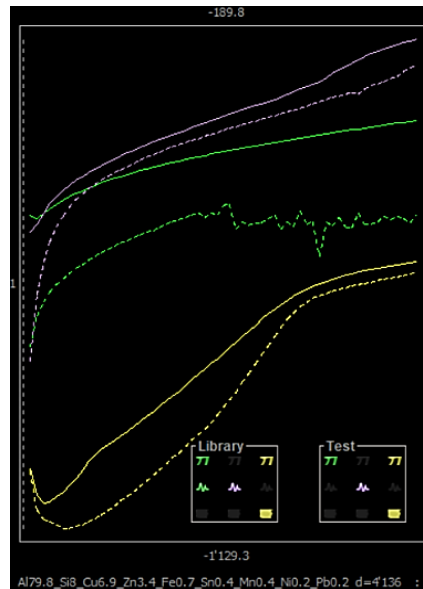


Figure 98 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance du tableau de la Figure 97 (1^{ère})¹¹⁹.

B37 b - Pipe (zone de réparation)

Correspondance mauvaise et semble être un alliage Al, Cu, Zn et avec moins de Si.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.12'085	
[2]	Al93.6_Cu4.2_Mg1.4_Mn0.6_Fe0.1_Cr0.1	2'877
[3]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	3'628
[4]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	4'222
[5]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	4'549
[6]	Al79.2_Si19_Fe1_Ti0.4_Zn0.3_Cu0.1	6'270
[7]	Al98.4_Fe0.9_Si0.7	6'341
[8]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	6'951
[9]	Al86.2_Si12.2_Mn0.8_Fe0.5_Cu0.3	7'314
[10]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	7'636

Figure 99 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

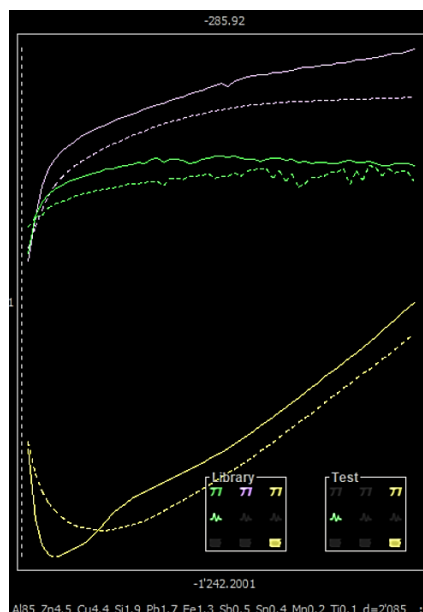


Figure 100 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance du tableau de la Figure 99 (1^{ère}).

¹¹⁹ En trait plein, le matériau étudié, en trait pointillé l'alliage de la base de données le plus proche (Evian : vert ; KNO3 : rose ; Sesquicarbonat de sodium : jaune). Même code couleur pour les autres tracés.

B37 c - Plaque de joint

Correspondance médiocre à mauvaise et proposition la plus proche (33^{ème}) : a priori un alliage Al/Si/Fe (entre Si 2,3 et 2,6%).



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al95.4 Si3.9 Fe0.7	1'717
[2]	Al93 Si5.1 Fe1 Mn0.6 Cr0.1 Cu0.1 Zn0.1	2'279
[3]	Al99.8 Fe0.1 Si0.1	2'482
[4]	Al94.5 Si4.3 Fe0.7 Mn0.4 Cr0.1	2'802
[5]	Al98.2 Si1.4 Fe0.4	2'802
[6]	Al95.7 Si3.6 Fe0.7	2'850
[7]	Al95.5 Si2.7 Mg1.1 Fe0.7	3'192
[8]	Al98.2 Si1.3 Fe0.5	3'347
[9]	Al98.1 Mn0.9 Fe0.6 Si0.2 Cu0.2	3'525
[10]	Al98.9 Fe0.7 Si0.3 Zn0.1	3'554

Figure 101 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

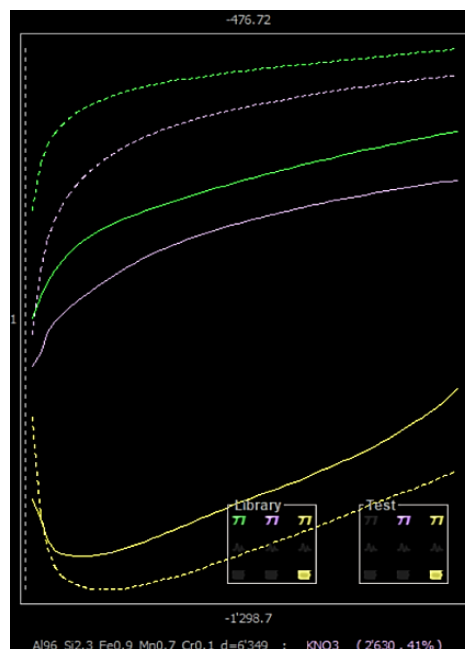
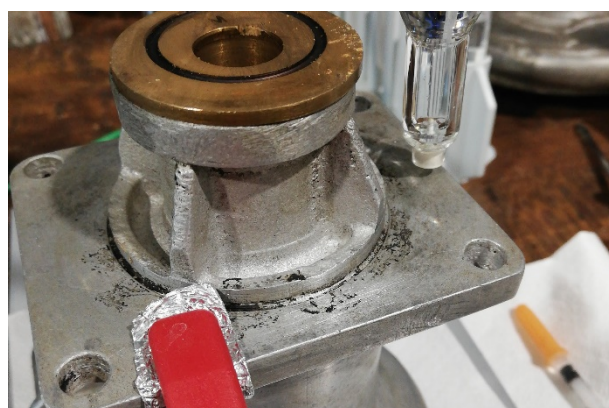


Figure 102 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (33^{ème}).

B37 d – Pompe à eau (corps)

Correspondance mauvaise et proposition la plus proche (5^{ème}) : a priori un alliage Al/Cu/Si/Zn.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al79.8 Si8 Cu6.9 Zn3.4 Fe0.7 Sn0.4 Mn0.4 Ni0.2 Pb0.2	3'993
[2]	Al93.6 Cu4.2 Mg1.4 Mn0.6 Fe0.1 Cr0.1	4'115
[3]	Al85 Zn4.5 Cu4.4 Si1.9 Pb1.7 Fe1.3 Sb0.5 Sn0.4 Mn0.2 Ti0.15'129	
[4]	Al97.2 Si2.5 Fe0.3	5'981
[5]	Al87.6 Zn9 Cu2.2 Si0.6 Fe0.3 Mn0.2 Ti0.1	7'868
[6]	Al98.4 Fe0.9 Si0.7	8'038
[7]	Al79.2 Si19 Fe1 Ti0.4 Zn0.3 Cu0.1	8'513
[8]	Al96 Si2.3 Fe0.9 Mn0.7 Cr0.1	10'105
[9]	Al86.2 Si12.2 Mn0.8 Fe0.5 Cu0.3	10'632

Figure 103 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

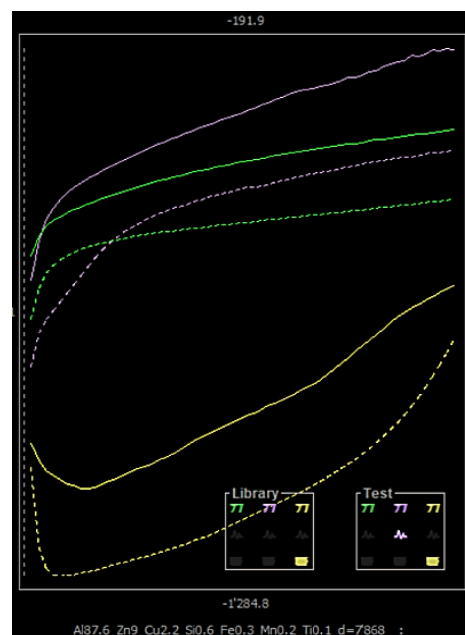


Figure 104 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (5^{ème}).

B37 e - Piston

Correspondance mauvaise et proposition la plus proche (4^{ème}) : a priori un alliage Al/Si.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.12'504	
[2]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	2'632
[3]	Al93.6_Cu4.2_Mg1.4_Mn0.6_Fe0.1_Cr0.1	3'697
[4]	Al79.2_Si19_Fe1_Ti0.4_Zn0.3_Cu0.1	4'754
[5]	Al93.7_Si3.9_Mg1.6_Fe0.8	4'868
[6]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	5'086
[7]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	5'130
[8]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	5'158
[9]	Al90.9_Zn5.1_Mg2.3_Cu1.3_Cr0.3_Fe0.1	5'529
[10]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	5'848

Figure 105 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

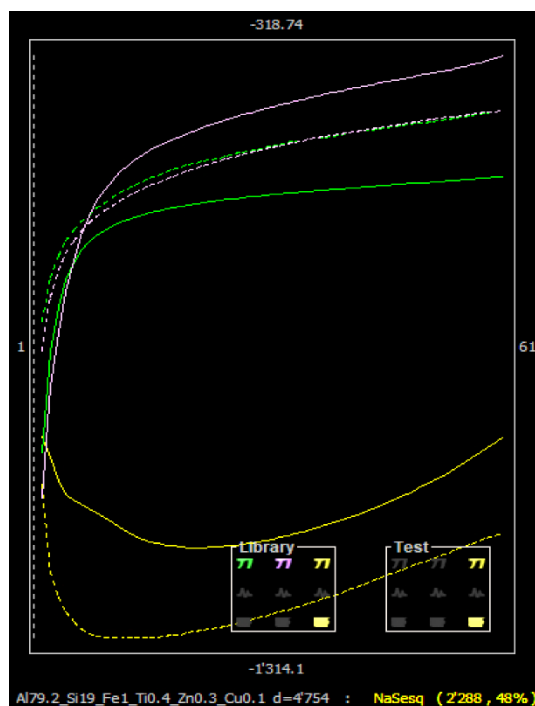


Figure 106 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (4^{ème}).

PDJ a - Contre-piston

Correspondance mauvaise (voir les 3 premiers tracés). Probablement un alliage Al, Cu, Si, Zn.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	8'468
[2]	Al93.6_Cu4.2_Mg1.4_Mn0.6_Fe0.1_Cr0.1	10'590
[3]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.111'711	
[4]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	12'016
[5]	Al98.4_Fe0.9_Si0.7	14'387
[6]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	14'449
[7]	Al79.2_Si19_Fe1_Ti0.4_Zn0.3_Cu0.1	15'094
[8]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	16'686
[9]	Al86.2_Si12.2_Mn0.8_Fe0.5_Cu0.3	17'214
[10]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	17'536

Figure 107 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

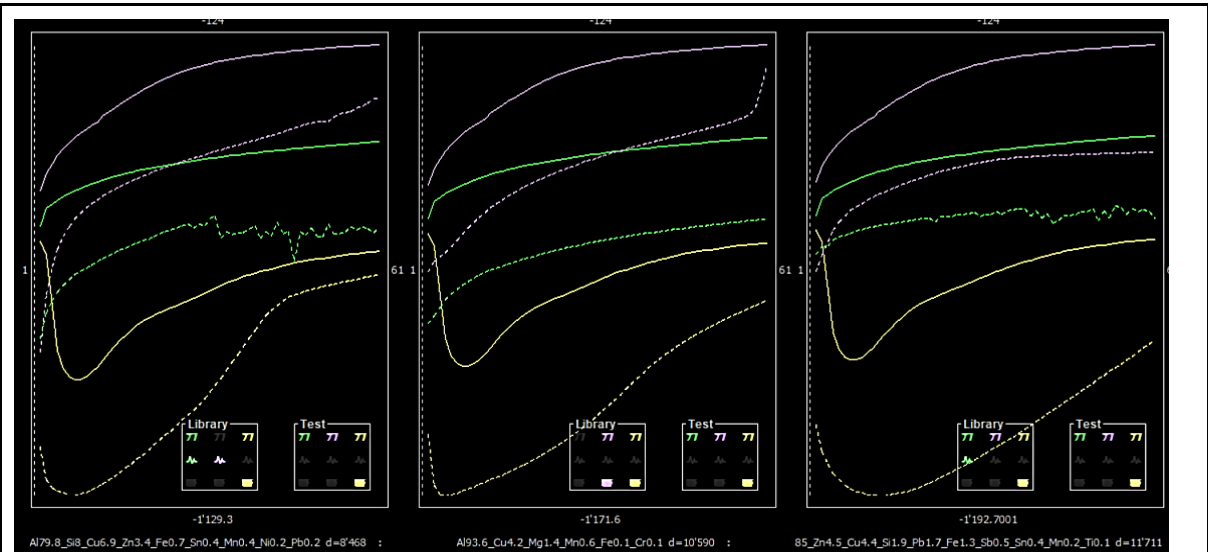


Figure 108 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).

PDJ b - 1/2 contre-piston

Correspondance mauvaise (voir les 3 premiers tracés). Probablement un alliage Al, Cu, Si, Zn.

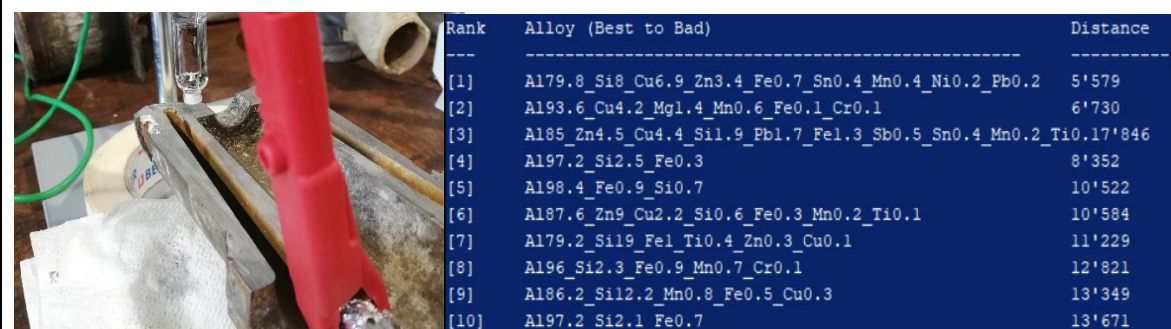


Figure 109 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

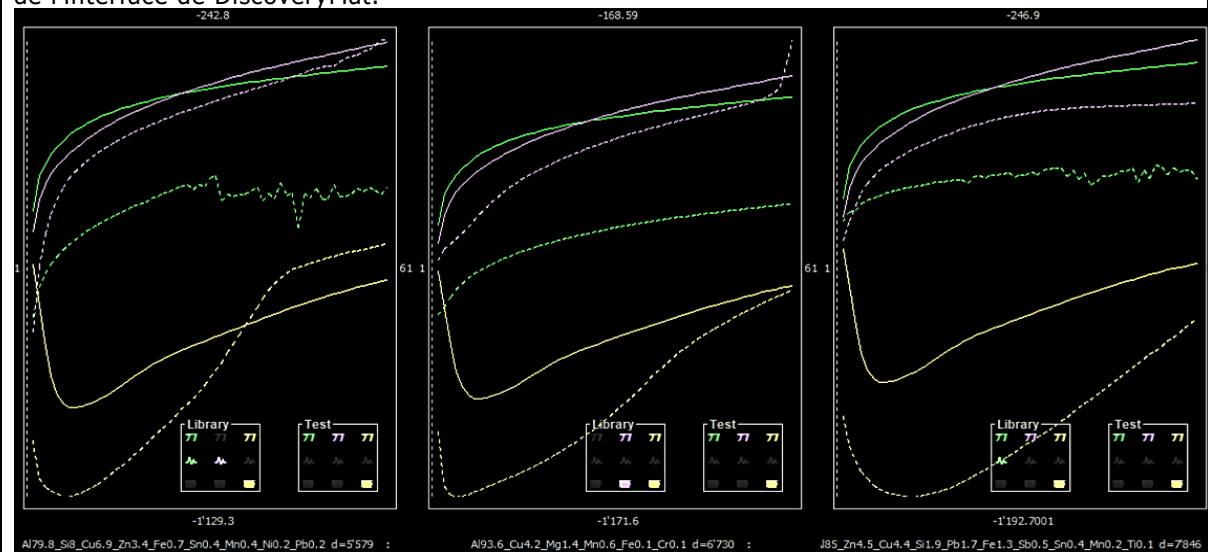


Figure 110 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).

PDJ c - Pompe à eau (corps)

Correspondance mauvaise (voir les 3 premiers tracés).

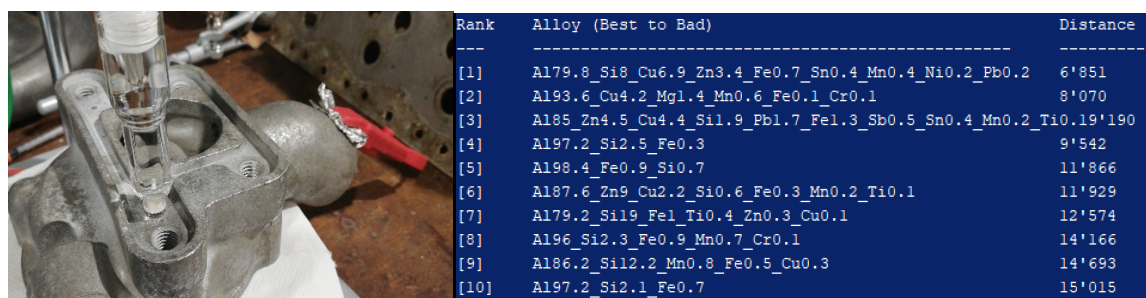


Figure 111 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

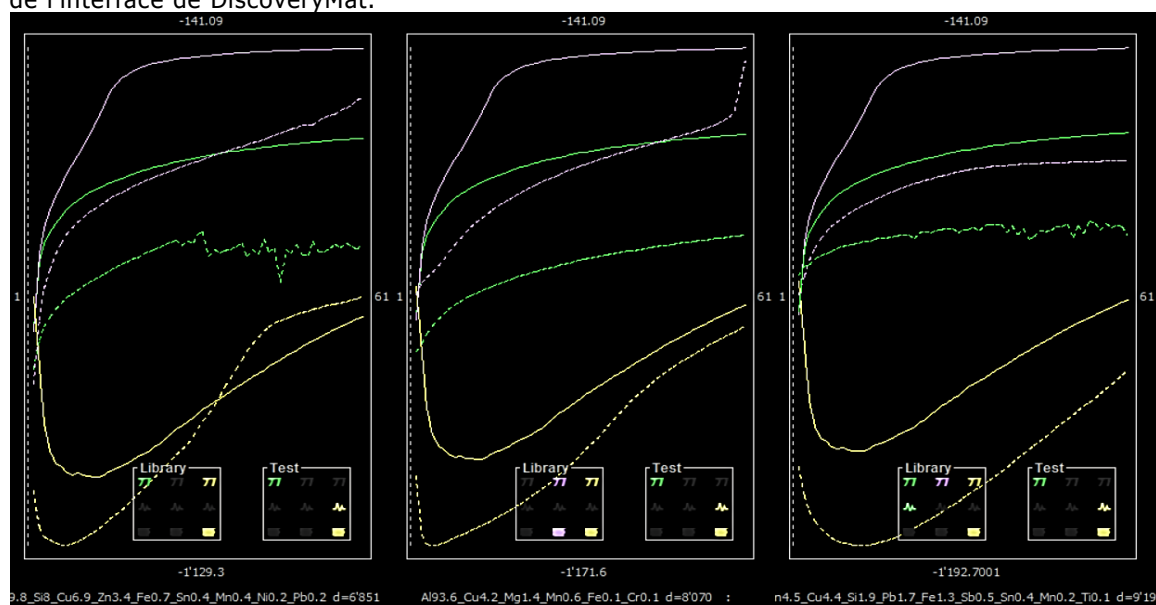


Figure 112 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).

Z102 - Bouchon de radiateur

Correspondance mauvaise (voir les 3 premiers tracés)., Alliage Al avec Si, Cu, Zn.

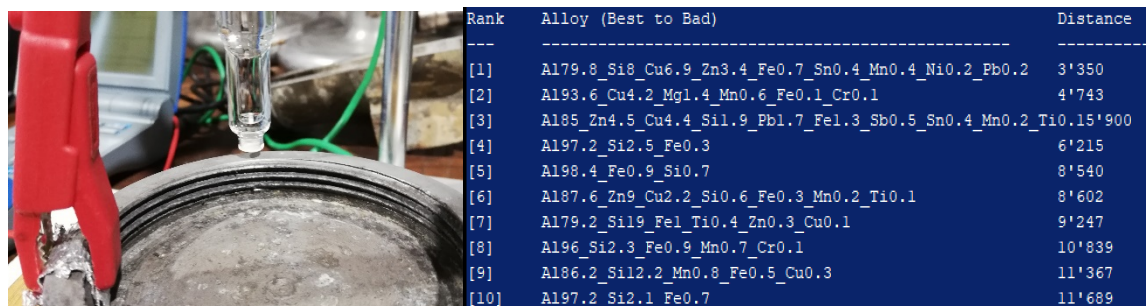


Figure 113 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

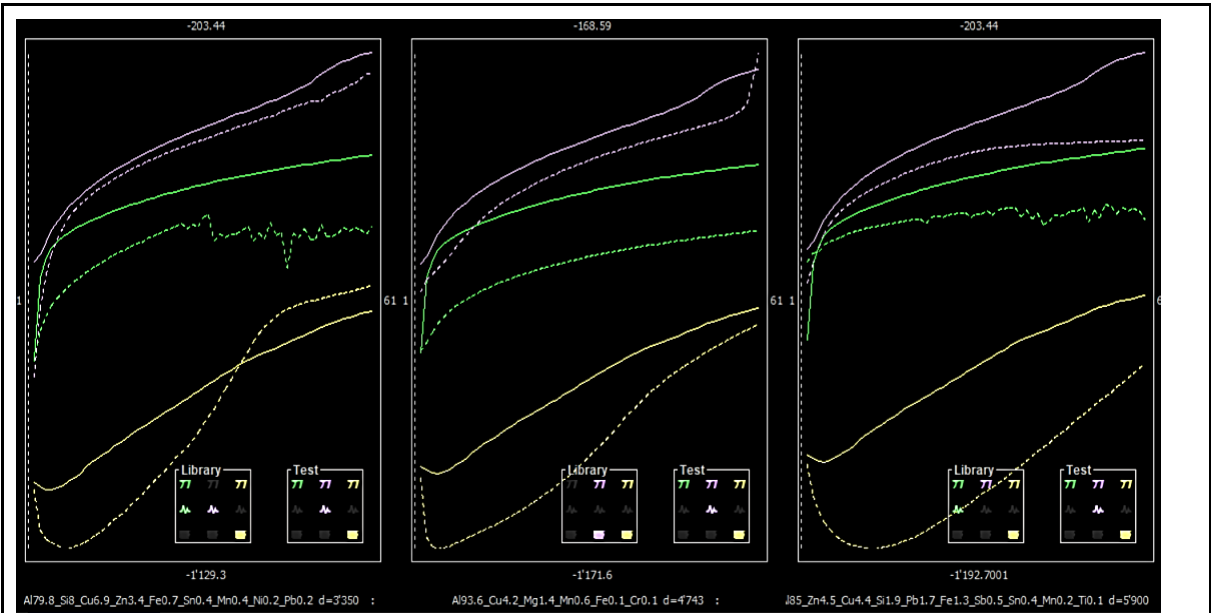


Figure 114 : 3 premiers tracés comparatifs (correspondance mauvaise).

Bx - Pipe

Correspondance médiocre à mauvaise et proposition la plus proche (1^{ère}). A priori alliage Al/Si/Cu/Zn.



Figure 115 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

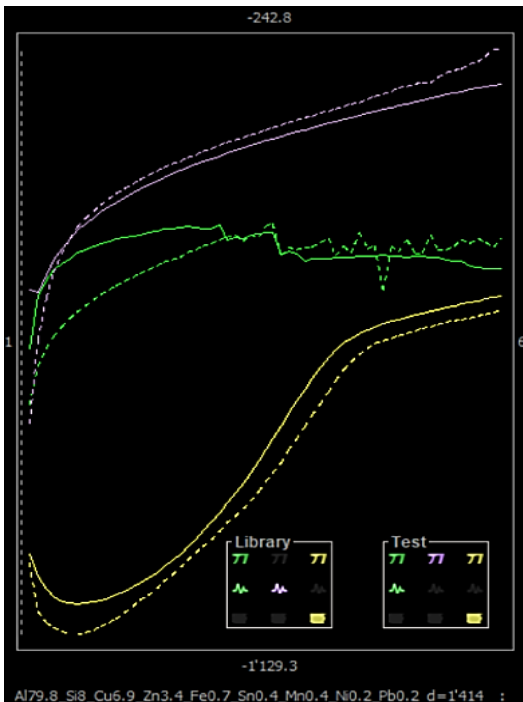


Figure 116 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (1^{ère}).

HSx a – Pompe à eau (corps)

Correspondance médiocre à mauvaise et proposition la plus proche (1^{ère}). Peut-être alliage Al, Cu, Si et Zn.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	1'319
[2]	Al93.6_Cu4.2_Mg1.4_Mn0.6_Fe0.1_Cr0.1	3'278
[3]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.14'S22	
[4]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	4'793
[5]	Al98.4_Fe0.9_Si0.7	6'976
[6]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	7'040
[7]	Al79.2_Si19_Fe1_Ti0.4_Zn0.3_Cu0.1	9'322
[8]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	9'801
[9]	Al86.2_Si12.2_Mn0.8_Fe0.5_Cu0.3	9'803
[10]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	10'125

Figure 117 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

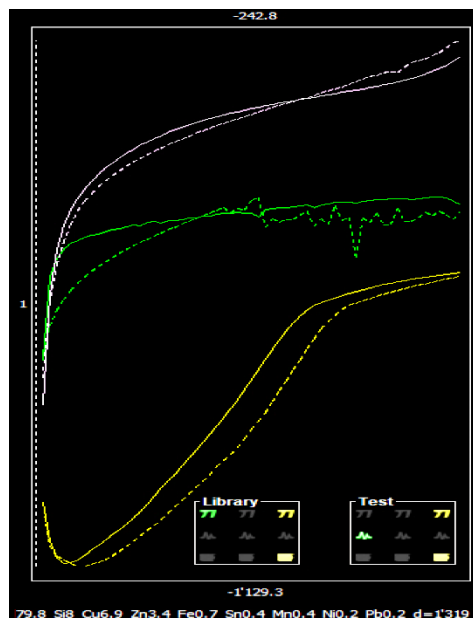


Figure 118 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (1^{ère}).

HSx b – Pompe à eau (couvercle)

Correspondance mauvaise et proposition la plus proche (5^{ème}), probablement Al/Si.



Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al87.6_Zn9_Cu2.2_Si0.6_Fe0.3_Mn0.2_Ti0.1	2'008
[2]	Al97.2_Si2.1_Fe0.7	3'202
[3]	Al85_Zn4.5_Cu4.4_Si1.9_Pb1.7_Fe1.3_Sb0.5_Sn0.4_Mn0.2_Ti0.13'245	
[4]	Al97.2_Si2.5_Fe0.3	3'315
[5]	Al93.7_Si3.9_Mg1.6_Fe0.8	3'418
[6]	Al86.2_Si12.2_Mn0.8_Fe0.5_Cu0.3	3'466
[7]	Al98.4_Fe0.9_Si0.7	3'692
[8]	Al90.9_Zn5.1_Mg2.3_Cu1.3_Cr0.3_Fe0.1	4'101
[9]	Al97.2_Si2.3_Fe0.5	4'296
[10]	Al96_Si2.3_Fe0.9_Mn0.7_Cr0.1	4'332

Figure 119 : Localisation de la mesure et 10 meilleures correspondances selon le mode Proposals de l'interface de DiscoveryMat.

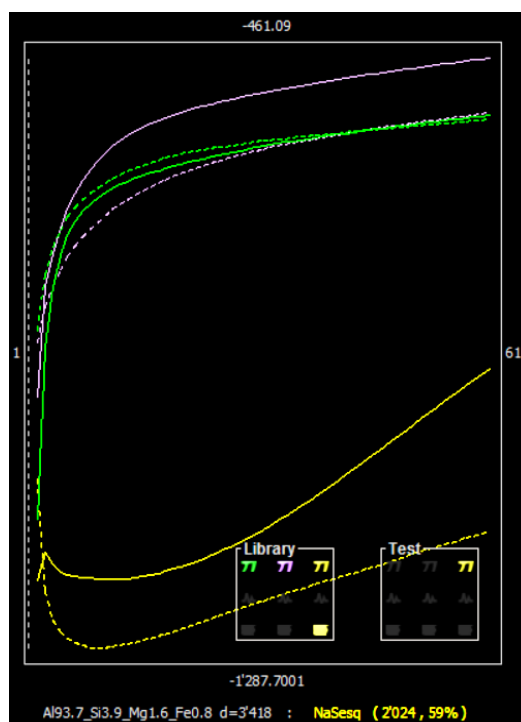


Figure 120 : Tracés comparatifs avec la meilleure correspondance (5^{ème}).

5. Les fiches MiCorr


5.1. B37 c : Plaque de joint Bugatti

BUGATTI - ALUMINIUM CYLINDER HEAD GASKET - AL ALLOY - MODERN TIMES – FRANCE

Granget. Elodie & MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France.

>> THE OBJECT

Top / came shaft side: contact with oil



Bottom / cylinder side: contact with water




Fig. 1: General pictured of the corroded cylinder head gasket of the Bugatti Type 37. Top side facing the camshaft and bottom part in contact with the coolant of the block.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

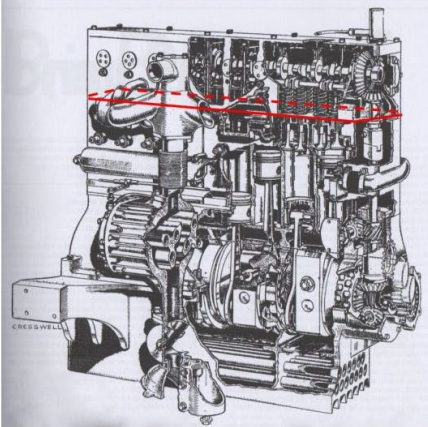


Fig. 2: Gasket located in red on technical drawing of the engine from Cresswell.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> DESCRIPTION AND VISUAL OBSERVATION	
Description of artefact	A coolant flows through the cylinder block inside galleries. This aluminum gasket is making a tight junction between the came shaft and the top of the block (Fig. 2). It keeps the water or coolant (water + glycol-based antifreeze) from mixing with the lubricant used on the shaft, the pistons and the cylinders. The wet side is facing the cylinder block. The other side is dry.
Type of artefact	Technical object
Origin	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France
Date of recovering	None
Chronology category	Modern Times
Chronology tpq	1926 A.D.
Chronology taq	---
Chronology comment	This model's production started in 1926
Burial conditions / environment	Outdoor to indoor atmosphere
Artefact location	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Owner	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Inventory number	0416
Recorded conservation data	Vehicle kept functional until 2008 - dismantlement in 2018
<p>A combustion engine transforms thermal energy into kinetic energy. In the Bugatti Type 37, this engine has 3 parts:</p> <ul style="list-style-type: none">- The camshaft case above, where the camshaft coordinates the pistons.- The cylinder block in the middle, where the cylinders slide in a linear motion.- The crankcase block below, where the crankshaft transforms the motion from linear to rotative. <p>The explosion and the cylinders movement are generating a lot of heat. Therefore, the block needs to be cooled down. A cooling system circulating water or coolant between the block [hot] and a heat exchanger (or radiator) [cold]. The circulation of the liquid is often helped by a water pump. The coolant flows through the block inside galleries in order to cool down the cylinders without wetting them. (Poulain, 1995, p.86)</p> <p>The Bugatti Type 37 will be restored. When the car was dismantled, this gasket has been judged too corroded to be preserved. A new piece will be put in its place during the restoration. Therefore, this part has been classified as study material, allowing sampling for metallography.</p>	

>> ZONES OF THE ARTEFACT SUBMITTED TO VISUAL OBSERVATION AND LOCATION OF SAMPLING AREAS

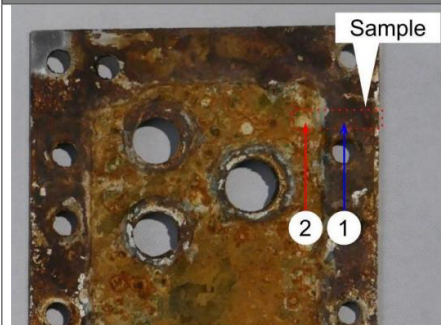


Fig. 3: Bugatti Type 37 cylinder head gasket. Location of the sampling area (red frame). Stratigraphic observation sites, in contact with the block [1] and in contact with the coolant [2].

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>>> MACROSCOPIC OBSERVATIONS

Fig.3 shows clearly the limit where the gasket is in contact with the cylinder block ([1] edges and circular openings in the center) and where it is in contact with the coolant ([2] center). The schematic representation below gives an overview of the corrosion layers encountered on those two sites of corrosion (Fig. 4).

Stratigraphy [1]	Stratigraphy [2]
The metal contains the strata M1 and M2.	The first stratus of metal is missing and only the core metal (M2 in strat.[1], now M1) remains.
The CP1 is a thin brown layer loosely attached to the surface of M1. It can be removed with a firm brush.	The CP1 is a thick bright orange layer, powdery and easily detached. It can be partly removed with a firm brush. The coloration is less important closer to the metal interface, where the products are white. This layer is also really fragile and friable.
In some places, CP2 develops within M1. It is colored in bright orange and can be broken in pieces with a toothpick.	The CP2 is peaking through CP1 in some places, colored in green.

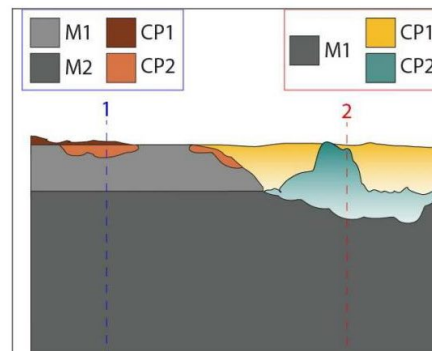


Fig. 4: stratigraphic representation of corrosion zones in contact with the block [1] and in contact with the coolant [2].

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> SAMPLE

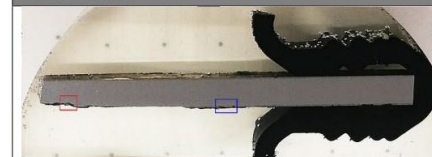


Fig. 5: Cross-section sampled from the Bugatti T37 gasket. Locating the corrosion zone 1 in blue (Fig. 8), and the corrosion zone 2 in red (Fig. 9).

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

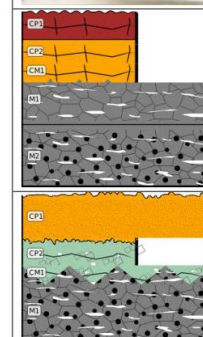


Fig. 6: Stratigraphic representation in cross-section of zone 1, using the MiCorr application. The characteristics of the strata are only accessible by clicking on the drawing that redirects you to the search tool by stratigraphy representation. This representation can be compared to Fig. 9.

Credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget

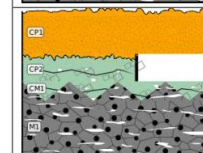


Fig. 7: Stratigraphic representation in cross-section of zone 2, using the MiCorr application. The characteristics of the strata are only accessible by clicking on the drawing that redirects you to the search tool by stratigraphy representation. This representation can be compared to Fig. 9.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

Description of sample	The sample shown on Fig.5 is a transversal cut of the gasket presenting 3 different corrosion sites. <u>Bottom side:</u> Contact with coolant [1] Fig. 7. Contact with block [2] Fig. 6. <u>Top side:</u> Contact with oil (not presented in this artefact sheet).
Alloy	Al Alloy

Technology	Rolled (probably hot rolling) and annealed												
Lab number of sample	B 37 c												
Sample location	HE-Arc CR, Neuchâtel, Neuchâtel												
Responsible institution	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace												
Date and aim of sampling	31.12.2019 - Sampled for Metallography												
Complementary information													
During the sampling, a large part of the top layer (CP1) was lost for both zones.													
>> ANALYSES AND RESULTS													
Analyses performed on the gasket													
XRF with portable X-ray fluorescence spectrometer (Niton XL3t 950 Air Gold+ analyser Thermo Fischer (voltage 50V, General metals mode with acquisition times 20s(main)/20s (Low) /20s (Light).													
Analyses performed on the cross-section sampled from the gasket, on the bottom side (contact with the coolant [1] and with the block [2])													
Metallography (unetched), BF and DF imaging.													
SEM-EDS (20kV): SE and BSE imaging and semi-quantitative EDS analysis.													
>>> METAL													
This gasket is made out of a composite sheet produced by roll-bounding a pure aluminum sheet (Table 1) on each side of an AlCu alloy core (Table 1). Fig. 9 shows oriented inclusions on both M1 and M2, as well as a lot of small pores in M2.													
Punctual analyses on each phase appearing on Fig. 9 showed that the roll-bounded metal M1 is a compact (non-porous) sheet of pure Al (Table 1) with oriented inclusions of Fe and Si.													
The core M2 is a very porous alloy composed of Al with bigger oriented inclusions of Si, Mn, Fe, Mg.													
Table 1: Chemical composition (mass %) of the roll-bounded sheet. Method of analysis: SEM/EDS, HE-Arc Ingénierie, S.Ramseyer.													
<table><tr><th>Element</th><th>mass %</th></tr><tr><td>Al</td><td>99.6</td></tr><tr><td>Fe</td><td>0.3</td></tr><tr><td>Si</td><td><0.1</td></tr></table>		Element	mass %	Al	99.6	Fe	0.3	Si	<0.1				
Element	mass %												
Al	99.6												
Fe	0.3												
Si	<0.1												
Table 2: Chemical composition (mass %) of the core alloy. Method of analysis: SEM/EDS, HE-Arc Ingénierie, S.Ramseyer.													
<table><tr><th>Element</th><th>mass %</th></tr><tr><td>Al</td><td>94</td></tr><tr><td>Cu</td><td>3.8</td></tr><tr><td>Mg</td><td>2</td></tr><tr><td>Mn</td><td>0.7</td></tr><tr><td>Si</td><td>0.1</td></tr></table>		Element	mass %	Al	94	Cu	3.8	Mg	2	Mn	0.7	Si	0.1
Element	mass %												
Al	94												
Cu	3.8												
Mg	2												
Mn	0.7												
Si	0.1												

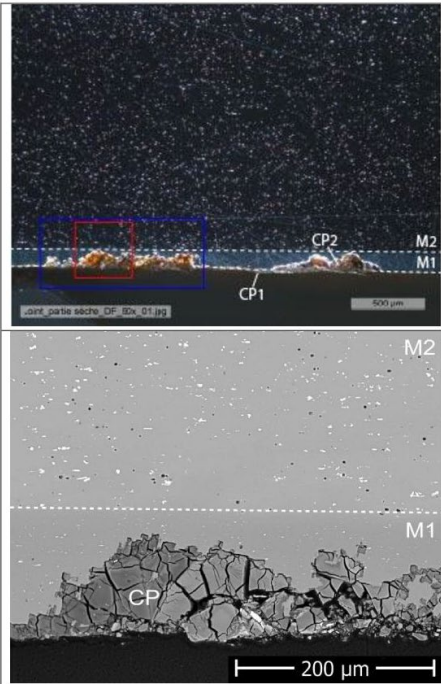


Fig. 8: Micrograph of the cross-section of the gasket, zone 1, shown on Fig. 5 unetched, dark field. Cartographies Figs. XX framed in blue. SEM image Fig. 9 framed in red.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

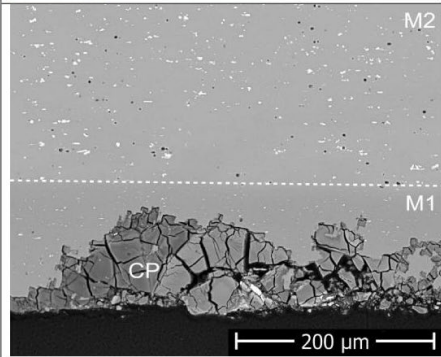


Fig 9: SEM detail (BSE mode) of zone 1 of the roll-bounded sheet in cross-section. The core metal (M2) is porous (black) and shows oriented inclusions (white) and the roll-bounded metal (M1) is compact and has smaller oriented inclusions (white). M1 contains the corrosion products (dark grey).

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

Microstructure	---
First metal element	Al
Other metal elements	Cu, Fe, Mn, Si, Mg
>>> CORROSION LAYERS	
The SEM image of Fig. 12 shows that the corrosion products progresses through M1 showing a geometric pattern and has a network of cracks. A cartography of this zone reveals that those products contain S, probably aluminum sulfate (Fig. 14), polluted with Fe (Fig. 13). Presence of sulfur can be explained by the proximity of this piece from the combustion chamber, as for the iron, it is probably coming from the steel block.	
In places where M1 is missing, M2 is being heavily corroded. Close to the interface, some inclusions of Cu are retained in the CP. The products are friable and tend to detach from the surface (Fig. 11).	



Fig. 10: Micrograph of the cross-section of the gasket, zone 2, shown on Fig. 5 unetched, dark field. SEM image Fig. 11 framed in red.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

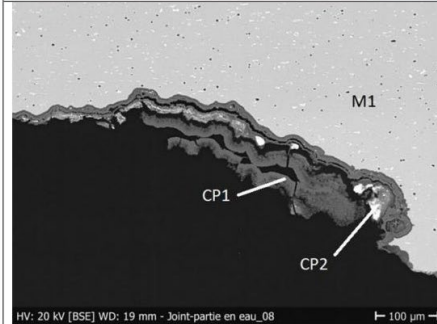


Fig 11: SEM detail (BSE mode) of zone 1 of the roll-bounded sheet in cross-section. The roll-bounded metal is missing. The core metal (now M1) is porous (black) and shows oriented inclusions (white). The corrosion products (CP1) are very friable and retain clusters of inclusions that are also corroded (CP2).

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

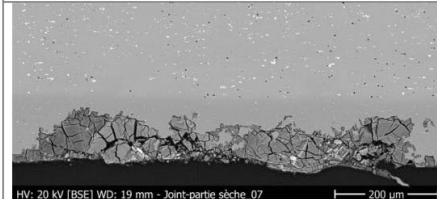


Fig. 12: SEM image (BSE mode) of the cross-section of zone 2 of the gasket, located on Fig. 8 showing the core metal on top (M2) and the roll-bounded metal (M1) containing the corrosion products on the bottom.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer

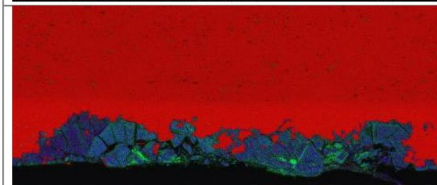


Fig. 13: Al (red), O (blue) and Fe (green) distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Nèode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer

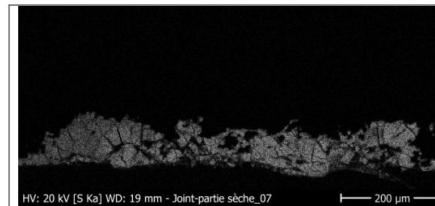


Fig. 14: S distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Nèode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer

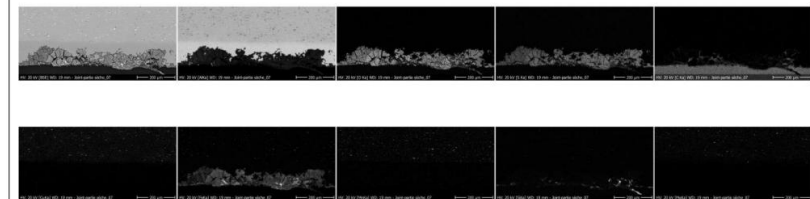


Fig. 15: SEM image and elemental chemical distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Nèode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

Corrosion form	Multiform
Corrosion type	---

>> SYNTHESIS OF THE MACROSCOPIC / MICROSCOPIC OBSERVATION OF CORROSION LAYERS

The schematic representations of corrosion layers of Figs. 6 and 7 integrating additional information based on the analyses carried out is given in Fig. 16.

No analyses could be carried out on the top thicker part of CP1.

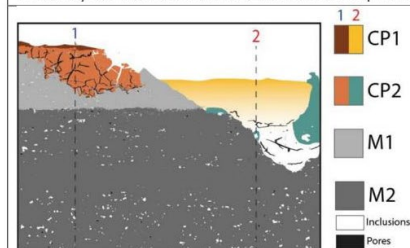


Fig. 16: Improved stratigraphic representation of the 2 corrosion structures of the Bugatti cylinder head gasket. CP1 could not be analyzed.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> CONCLUSION

The cylinder head gasket of this Bugatti Type 37 is made out of roll-bounded aluminum. A sheet of pure aluminum (with Fe and Si traces) protect an Al-Cu core alloy (Al, Cu, Mg, Mn, Si) on both

sides of this gasket. This piece is sealing the top of the cylinder block, preventing the coolant from dripping to the camshaft or the cylinders.

The gasket side facing the cylinder block has a different corrosion form depending on whether the zone is immersed or not. The surface in contact with the cylinder block shows a geometric corrosion of aluminum sulfate, displaying a dense network of cracks. The surface immersed in the coolant is heavily corroded. The roll-bounded metal has been completely consumed, and the corrosion progresses through the core metal, retaining inclusions from the alloy in its products. This layer is very friable and tends to delaminate.

All the corrosion products are polluted with iron oxides probably coming from the block. The immersed part is covered with a thick crust of what is thought to be a mix of iron products and other salt-precipitates. In some places, copper-based corrosion products are peaking through this thick and powdery deposit.

>> REFERENCES

References on object and sample

References object

1. Poulain, P. and J-M. (1995) Voitures de collection : Restauration Mécanique Editions Techniques pour l'Automobile et l'Industrie (ETAI), Paris.
2. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.

References sample

3. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.

References on analytic methods and interpretation

4. Vargel, C. (2004) Corrosion of Aluminium, Elsevier.
5. Degriigny C. and Schröter J. (2019) Aluminium Alloys in Swiss Public Collections: Identification and Development of Diagnostic Tools to Assess Their Condition, in METAL 2019, proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, eds. C. Chemello, L. Brambilla, E. Joseph, Neuchâtel (Switzerland), 408-415.

5.2. Bx : Pipe Bugatti corrodée

BUGATTI - ALUMINIUM WATER PIPE - AL ALLOY – FRANCE

Granget. Elodie & MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France.

>> THE OBJECT



Fig. 1: Bugatti water pipe, unknown model.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

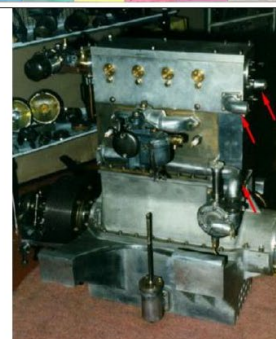


Fig. 2: Examples of water pipes located on a Type 37 engine.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> DESCRIPTION AND VISUAL OBSERVATION

Description of artefact	This section of a pipe was given to the MNAM as study material, without indication of provenance. The pipe is angled, sharply cut on one end and heavily corroded on the other. Its surface is corroded, and its inside is clogged by a brittle yellowish deposit. Looking at its shape, it is safe to assume that this is an exit pipe from the upper part of the engine (Fig. 2 and complementary information below).
Type of artefact	Technical object

Origin	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France
Date of recovering	None
Chronology category	Modern Times
Chronology tpq	1920 A.D.
Chronology taq	1940 A.D.
Chronology comment	---
Burial conditions / environment	Outdoor to indoor atmosphere
Artefact location	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Owner	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Inventory number	---
Recorded conservation data	---

A combustion engine transforms thermal energy into kinetic energy. This process is imperfect and releases a lot of heat through the block of the engine. Therefore, these parts need to be cooled down. A cooling system circulating water between the block [hot] and a heat exchanger (or radiator) [cold] is frequently used to fulfill this function (Poulain, 1995, p.86). Most of the time, the Bugatti inline cylinder engines have aluminum water pipes entering the block from below and exiting it from above, as shown on Fig.2.

This artefact is part of the "Materials for study Library" that the museum collected. It can therefore be subject to sampling.

>> ZONES OF THE ARTEFACT SUBMITTED TO VISUAL OBSERVATION AND LOCATION OF SAMPLING AREAS



Fig. 3: Heavily corroded side of the Bugatti water pipe showing the sampling area indicated in red.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>>> MACROSCOPIC OBSERVATIONS

The schematic representation below gives an overview of the corrosion layers encountered on the corroded Bugatti pipe.

The stratum M is an aluminum alloy. Three CP strata have been identified. CP3 has a greyish mate color and is covering all the corroded side of the pipe. Scattered over this uniform layer, blue green (CP2) and white (CP1) spots of corrosion products can be found.

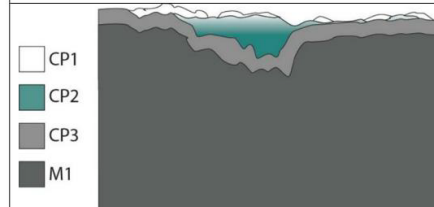


Fig. 4: Stratigraphic representation of the corrosion structure of the external surface of the water pipe in cross section.

credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget.

>> SAMPLE

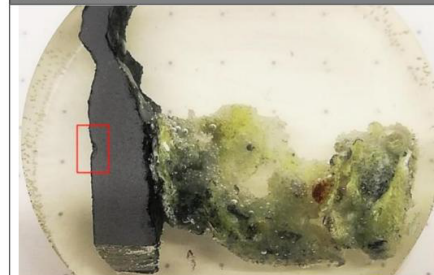


Fig. 5: Micrograph of the sample taken from the corroded exit pipe of the Bugatti water pump (Fig. 3), showing the location of Figs. 7-8 and 11 to 14 in red.

credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget.

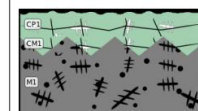


Fig. 6: Stratigraphic representation of the sample taken from the Bugatti water pipe in cross-section using the MiCorr application. The characteristics of the strata are only accessible by clicking on the drawing that redirects you to the search tool by stratigraphy representation. This representation can be compared to Fig. 7 and 8. Credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget

Description of sample	A radial section of the pipe has been sampled and embedded as shown on Fig.5. The cross-section shows not only the metal sampled but the accompanying thick yellow deposit that was clogging the pipe. Pitting corrosion develops all along the profile of the sample. A selected area (in red) is further investigated in Figs. 7-8 and 11-14.
Alloy	Al Alloy
Technology	Cast
Lab number of sample	B x
Sample location	HE-Arc CR, Neuchâtel, Neuchâtel
Responsible institution	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Date and aim of sampling	31.12.2019 - Sampled for Metallography

Complementary information

The yellow deposit that was clogging the pipe couldn't be properly analyzed (see Analyses and results below). Indeed, the deposit was way softer than the metal and suspected to contain organic compounds coming from the engine's coolant.

>> ANALYSES AND RESULTS

Analyses performed on the pipe

XRF with portable X-ray fluorescence spectrometer (Niton XL3t 950 Air Gold+ analyzer Thermo Fischer (voltage 50V, General metals mode with acquisition times 20s (Main) / 20s (Low) / 20s (Light)).

Sample preparation

Due to a significant difference between the metal and the deposit hardness, and in order to preserve the corrosion layers, the surface preparation was realized with an alcoholic lubricant instead of water. Thus, the quality for the metal and corrosion layers have been privileged over the deposit, as the alcohol might have corrupted the suspected organic compounds of the deposit. (See Sample: Complementary information above).

Analyses performed on the cross-section sampled from the pipe

Metallography (unetched), BF and DF imaging.

SEM-EDS (20kV), SE and BSE imaging and semi-quantitative EDX analysis.

>>> METAL

The Metal is slightly porous (Fig. 7, red circles). Its dendritic microstructure is revealed by observation in bright field (Fig. 8).

Table 1: Chemical composition (mass %) of the metal. Method of analysis: SEM/EDS, HE-Arc Ingénierie, S.Ramseyer.

Element	mass %
Al	89
Cu	7
Zn	2.5
Fe	1
Si	0.5

Point analyses of the main dendritic phase showed that it is made of Al, Cu and Zn (Table 1 and Fig. 10). Elemental chemical distribution with EDS allowed to identify the following repartition (Fig. 11): Zn is uniformly present in the alloy. There are two interdendritic phases (Fig. 12): a eutectic phase containing Fe and Cu, and a second phase containing mostly Cu. Additionally Sn and Si precipitates could be identified.

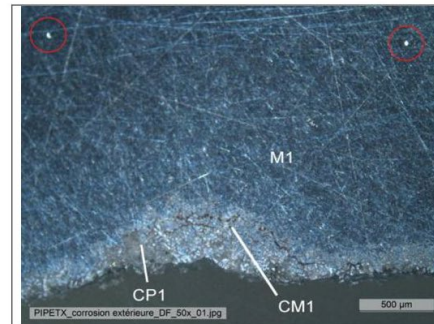


Fig. 7: Micrograph of the selected area shown on Fig.5 (rotated by 90°), unetched, dark field with indication of pores (red circles).

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

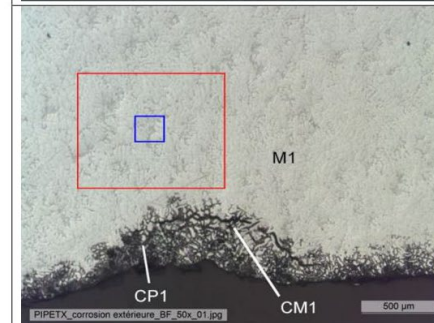


Fig. 8: Micrograph similar to Fig. 7, unetched, bright field showing the locations of Fig. 9 (in red) and Fig. 11 (in blue).

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

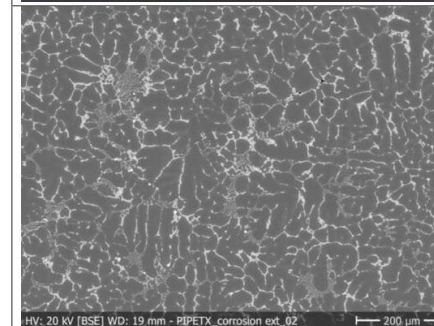


Fig. 9: SEM image (BSE mode) of the metal sample from Fig. 8 showing the microstructure of the pipe (in red). Dark grey = main phase (Al), medium grey = interdendritic phase 1 (eutectic Fe, Cu), light grey = interdendritic phase 2 (Cu) and white = precipitates (Si, Sn).

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

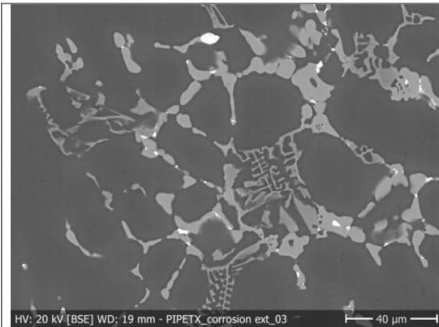


Fig. 10: Close up image of Fig. 9. Blue frame from Fig. 8.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

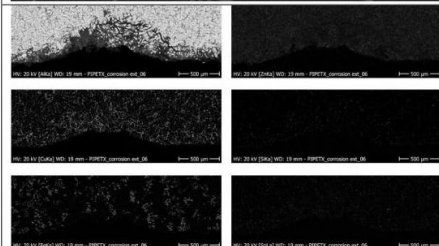


Fig. 11: SEM cartography of main phase and interdendritic phases of the pipe. 20kV, Al, Zn, Cu, Si, Fe, Sn.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

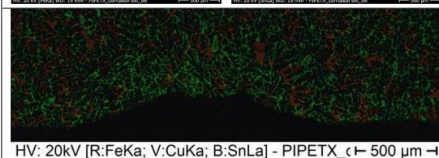


Fig. 12: Fe (red), Cu (green) and Sn (blue) distribution of the area of Fig. 8. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Néode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer

Microstructure	Dendritic structure
First metal element	Al
Other metal elements	Zn, Cu, Fe, Si

>>> CORROSION LAYERS

The BF and DF images (Figs. 7 and 8) show a few big cracks at the interface between CM1 and M1. The SEM image shows that they expand in a network of additional microcracks (Fig. 13). The pipe suffers from a uniform interdendritic corrosion. The Al, Cu and Zn phase is oxidizing preferentially, developing then aluminum oxides, versus the interdendritic phases. In some places, pits of corrosion formed. SEM cartography showed a concentration of Cl at the base of the pit (Fig. 14: Green).

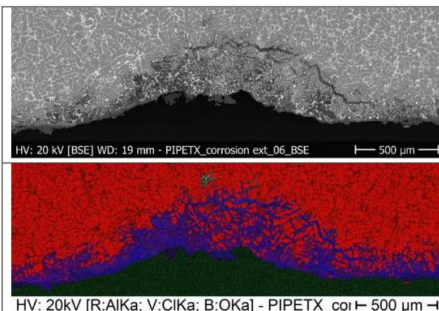


Fig. 13: SEM image of the pitting corrosion of the pipe. BSE, 20kV. Black = Cracks, Dark grey = oxydation, Medium grey = main phase, Light grey = interdendritic phase.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

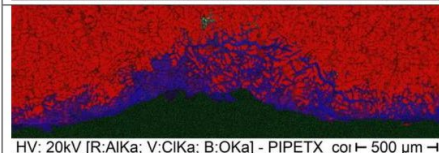


Fig. 14: SEM cartography of a pit of corrosion developing on the pipe. 20kV. Red = Al, Green = Cl, Blue = O.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer

Corrosion form	Multiform - pitting
Corrosion type	---

>> SYNTHESIS OF THE MACROSCOPIC / MICROSCOPIC OBSERVATION OF CORROSION LAYERS

The schematic representation of corrosion layers of Fig. 4 integrating additional information based on the analyses carried out is given in Fig. 15.

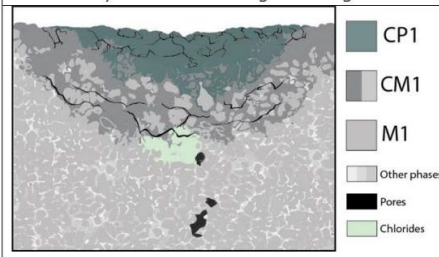


Fig. 15: Improved stratigraphic representation of the exit pipe.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> CONCLUSION

This angled water pipe, coming from a Bugatti engine's cooling system, is made of cast Al, Cu, Zn, Fe alloy and shows a slightly porous dendritic microstructure. There are two interdendritic phases, a eutectic Fe, Cu phase and a Cu phase, as well as precipitates of Si and Sn. One end of the pipe is heavily corroded and entirely clogged by corrosion products and other deposits on the inside. This deposit couldn't be analyzed.

The external surface shows a uniform interdendritic corrosion preferentially consuming the dendritic phase (Al, Cu, Zn). Pitting corrosion has been identified, with Cl pockets at the base of the pit.

>> REFERENCES



References on object and sample

References object
1. Poulain, P. and J-M. (1995) Voitures de collection : Restauration Mécanique Editions Techniques pour l'Automobile et l'Industrie (ETAI), Paris.
2. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.
References sample
3. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.
References on analytic methods and interpretation
4. Vargel, C. (2004) Corrosion of Aluminium, Elsevier.
5. Degriigny C. and Schröter J. (2019) Aluminium Alloys in Swiss Public Collections: Identification and Development of Diagnostic Tools to Assess Their Condition, in METAL 2019, proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, eds. C. Chemello, L. Brambilla, E. Joseph, Neuchâtel (Switzerland), 408-415.

5.3. HSx a : Corps de pompe à eau Hispano-Suiza

HISPANO-SUIZA WATER PUMP - AL ALLOY – FRANCE

Granget. Elodie & MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France.

>> THE OBCET	
	<p>Fig. 1: Hispano-suiza water pump, unknown model.</p> <p>credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.</p>
	<p>Fig. 2: Body, turbine, fastening part and pipes located on the Hispano water pump.</p> <p>credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.</p>
>> DESCRIPTION AND VISUAL OBSERVATION	
Description of artefact	<p>This Hispano-suiza water pump (Fig. 1), measuring around 15x15x20 cm, is made of 3 parts (Fig. 2):</p> <ul style="list-style-type: none"> > A cover (or lid), shaped like a snail, containing the entering pipe, > A turbine, inside the pump, connected through the fastening part to a rotating shaft of the engine, > A body and fastening part, attached to the lid with steel screws and brass gasket-rings, containing the exit pipe. <p>The exit pipe of the fastening part considered within this study is heavily corroded.</p>
Type of artefact	Technical object

Origin	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace, France
Date of recovering	None
Chronology category	Modern Times
Chronology tpq	1920 A.D.
Chronology taq	1940 A.D.
Chronology comment	---
Burial conditions / environment	Outdoor to indoor atmosphere
Artefact location	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Owner	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Inventory number	---
Recorded conservation data	---
<p>A combustion engine transforms thermal energy into kinetic energy. This process is imperfect and releases a lot of heat through the block of the engine. Therefore, these parts need to be cooled down. A cooling system circulating water between the block [hot] and a heat exchanger (or radiator) [cold] is frequently used to fulfill this function. The water flow in this circuit can be optimized using a water pump. The water is sucked in from one pipe and pushed out from another one (Poulain, 1995, p.86).</p> <p>This artefact is part of the "Materials for study Library" that the museum collected. It can therefore be subject to sampling.</p>	

>> ZONES OF THE ARTEFACT SUBMITTED TO VISUAL OBSERVATION AND LOCATION OF SAMPLING AREAS



Fig. 3: Location of sampling area on the Hispano water pump.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.



Fig. 4: Close up view of the Hispano water pump, with the exit pipe sampling area.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.



Fig. 5: Close up view of the corroded exit pipe of the disassembled Hispano water pump, showing the sampled area.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>>> MACROSCOPIC OBSERVATIONS

The schematic representation below gives an overview of the corrosion layers encountered on the corroded pipe of the fastening part of the pump.

The CP strata show big cracks and can be removed with a bit of scratching (severable). CP2 has a green-blueish color. Over most of the corroded part there is a thick red-orange deposit. This is probably coming from the corroded steel screws, used to fasten the parts of the water-pump.

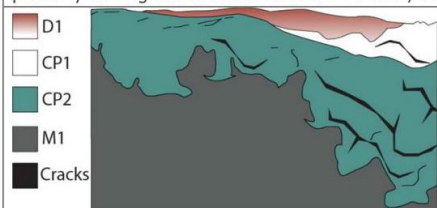


Fig. 6: Stratigraphic representation of the corroded exit pipe of the water pump in cross-section by macroscopic observation, M = metal, CP = corrosion product, D = deposit.

credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget.

>> SAMPLE

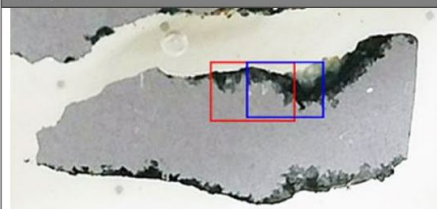


Fig. 7: Micrograph of the sample taken from the corroded exit pipe of the fastening part of the water pump (Fig. 3), showing the location of Figs. 9-10 in red and Figs. 12-16 in blue. This is a transversal cut of what is left of the exit pipe, severely consumed by corrosion.

credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget.

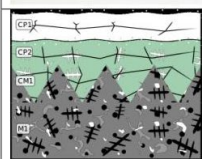


Fig. 8: Stratigraphic representation of the sample taken from the fastening part of the Hispano water pump in cross-section using the MiCorr application. The characteristics of the strata are only accessible by clicking on the drawing that redirects you to the search tool by stratigraphy representation. This representation can be compared to Fig. 9. credit: MiCorr_HE-Arc CR, E.Granget

Description of sample	A fragment of the exit pipe of the fastening part of the pump has been sampled and embedded as shown on Fig. 7. This is a transversal cut of what is left of the exit pipe, severely consumed by corrosion.
Alloy	Al Alloy
Technology	Cast
Lab number of sample	HSx a
Sample location	HE-Arc CR, Neuchâtel, Neuchâtel
Responsible institution	MNAM (Musée National de l'Automobile de Mulhouse), Mulhouse, Alsace
Date and aim of sampling	31.12.2019 - Sampled for Metallography
Complementary information	During the sampling, the orange colored deposit layer (D1 on Fig. 6) was lost.

>> ANALYSES AND RESULTS

Analyses performed on the body and fastening parts

XRF with portable X-ray fluorescence spectrometer (Niton XL3t 950 Air Gold+ analyzer Thermo Fischer (voltage 50V, General metals mode with acquisition times 20s(main)/20s (Low) /20s (Light).

Analyses performed on the cross-section sampled from the corroded exit pipe

Metallography (unetched), BF and DF imaging.

SEM-EDS (20kV): SE and BSE imaging and semi-quantitative EDS analyses.

>>> METAL

The porosity of this aluminium-copper alloy (Table 1) has been confirmed by optical (Figs. 9 and 10) and SEM observations on the cross-section of the fastening part's fragment (Fig. 11).

Table 1: Chemical composition (mass %) of the metal. Method of analyses: SEM/EDS, HE-Arc Ingénierie, S.Ramseyer.

Element	mass %
Al	95
Cu	4
Sn	0.5
Fe	0.5
Si	0.1

Point analyses on each phase appearing on Fig. 11 showed that the main phase is composed of Al and the interdendritic phases are composed of Al, Cu and Fe as well as Sn precipitates. This distribution is given through EDS cartographies (Figs. 13 to 15).

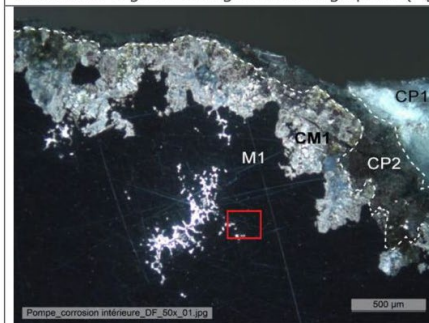


Fig. 9: Micrograph of the selected area (in red) of the sample shown on Fig. 7, unetched, dark field with location of Fig. 11.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

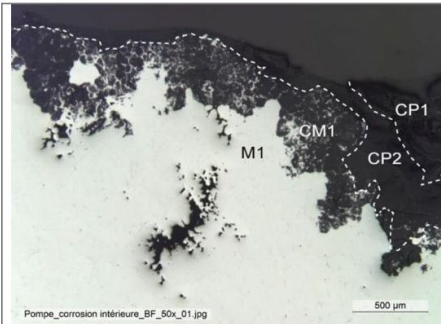


Fig. 10: Micrograph similar to Fig. 9, unetched, bright field.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer / Edit: He-Arc CR, E.Granget.

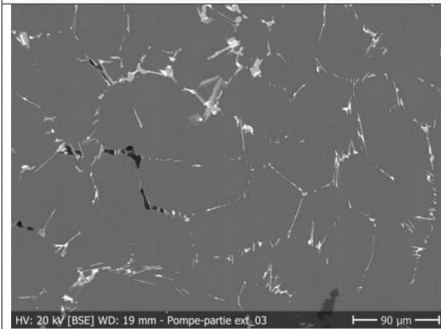


Fig. 11: SEM image (BSE mode) of the metal sample from Fig. 9 showing the microstructure of the fastening part. Black = pore, dark grey = main phase, light grey = interdendritic phase and white = Sn precipitate.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

Microstructure	Dendritic structure with pores and inclusions
First metal element	Al
Other metal elements	Sn, Cu, Fe, Si

Complementary information

The body of the pump is casted in Al-Si alloy and the inner parts (turbine and other mechanical shafts) are made out of bronze, brass and steel.

>>> CORROSION LAYERS

The SEM image of Fig. 12 clearly shows a network of cracks throughout CM1 and CPs. These cracks are not marking any clear separation between strata, but seem to affect all corrosion layers. The main Al phase is preferentially oxidized, while the interdendritic phase seems to be preserved in the corrosion products (Figs. 12 to 14). Na and K but no Fe are detected in the corrosion layers CM1 and CPs (Fig. 15). This surface is in contact with the coolant (glycol + additives, usually mixed 1/1 in water), which sometimes contain Na or K-based corrosion inhibitors. A cluster of CaCO₃ was identified on the very surface of the sample (Fig. 16). CaCO₃ can sometimes precipitate if the water used to mix the coolant is hard.

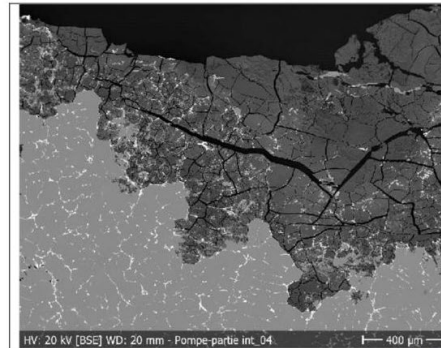


Fig. 12: SEM image (BSE mode) of the selected area (in blue) of the sample shown on Fig. 7, showing the remaining metal on the bottom and CM1 /CPs on top.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

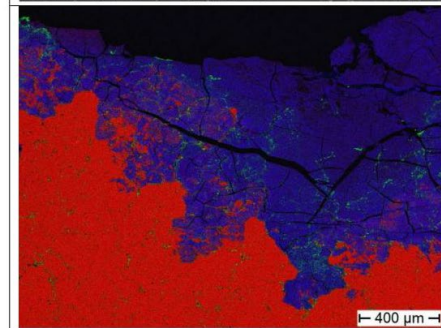


Fig. 13: Al (red), O (blue) and Cu (green) distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Néode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

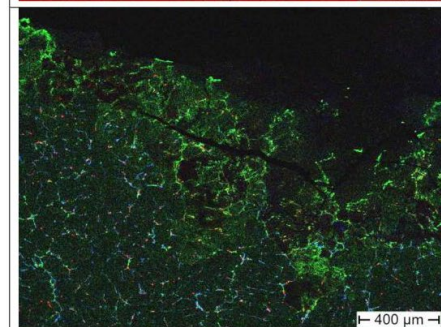


Fig. 14: Sn (red), Fe (blue) and Cu (green) distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Néode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

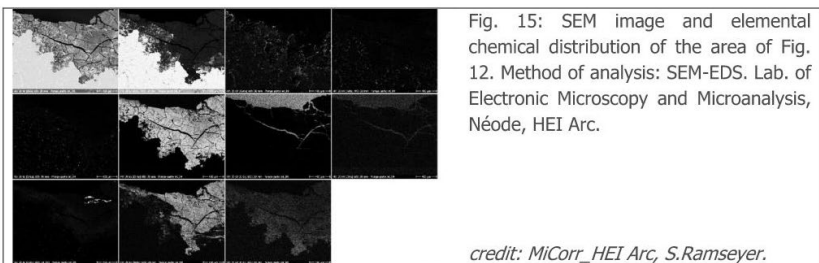


Fig. 15: SEM image and elemental chemical distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Néode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

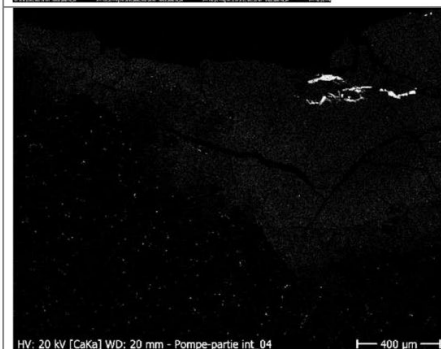


Fig. 16: Ca distribution of the area of Fig. 12. Method of analysis: SEM-EDS. Lab. of Electronic Microscopy and Microanalysis, Néode, HEI Arc.

credit: MiCorr_HEI Arc, S.Ramseyer.

Corrosion form	Multiform
Corrosion type	

>> SYNTHESIS OF THE MACROSCOPIC / MICROSCOPIC OBSERVATION OF CORROSION LAYERS

The schematic representation of corrosion layers of Fig. 6 integrating additional information based on the analyses carried out is given in Fig. 17.

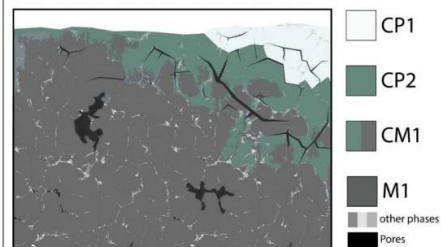


Fig. 17: Improved stratigraphic representation of the corrosion structure of the exit pipe of the disassembled Hispano water pump.

credit: MiCorr_He-Arc CR, E.Granget.

>> CONCLUSION

The heavily corroded exit pipe of the fastening part of this Hispano-suiza water pump is made of an Al-Cu cast alloy with traces of Sn, Fe and Si(?). The corrosion is through the dendritic microstructure: the main phase (Al) is preferentially oxidized, while the interdendritic phase (Fe, Sn, Cu) and Sn precipitates are preserved in the corrosion products. This component of the engine being in contact with the coolant might explain the presence of Na, K and Ca in the corrosion layers.

>> REFERENCES

References on object and sample

References object

1. Poulain, P. and J-M. (1995) Voitures de collection : Restauration Mécanique Editions Techniques pour l'Automobile et l'Industrie (ETAI), Paris.
2. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.

References sample

3. Granget, E. (2020) La corrosion des alliages d'aluminium des circuits de refroidissement à eau de véhicules en contexte patrimonial : Utilisation d'outils open-access dans l'établissement d'un diagnostic des altérations d'un corpus de véhicules conservés au Musée National de l'Automobile de Mulhouse (Collection Schlumpf), Rapport interne MNAM.

References on analytic methods and interpretation

4. Vargel, C. (2004) Corrosion of Aluminium, Elsevier.
5. Degriy C. and Schröter J. (2019) Aluminium Alloys in Swiss Public Collections: Identification and Development of Diagnostic Tools to Assess Their Condition, in METAL 2019, proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, eds. C. Chemello, L. Brambilla, E. Joseph, Neuchâtel (Switzerland), 408-415.

6. Evaluation de l'impact du polissage pour DiscoveryMat

Les pièces analysées sont des alliages de fonderie sans finition de surface particulière. Les pipes et la pompe ont un aspect satiné avec un faible éclat métallique opacifié par un voile gris-blanc hétérogène (couche de passivation). Des salissures et taches liées au fonctionnement du moteur et à la présence de divers liquides de base aqueuse ou grasse, elles constituent la « patine » de ces pièces. Après les analyses, le polissage local a créé une nouvelle surface plus réfléchissante, sans pour autant en changer la texture. Les tests au sesquicarbonate de sodium ont laissé une tache très visible qu'il a été possible de retirer avec un dernier polissage. Il est également possible de reformer la couche de passivation en appliquant un film d'eau que l'on laisse agir sur la zone polie. De cette manière, le potentiel de corrosion croît et un phénomène de passivation se produit. A la fin de la journée de mesures, les films d'eau sont éliminés avec un chiffon sec.

Le restaurateur responsable de l'atelier du MNAM a évalué l'acceptabilité de l'état des surfaces obtenues après analyses DiscoveryMat. Il en ressort que ces modifications de surface peuvent être acceptées sur ce type de pièces à condition que l'information obtenue soit nécessaire et que, en plus de la reformation de la couche de passivation, un re-patinage de la surface soit fait dans les zones les plus visibles. Il n'envisage aucunement d'employer cette technique sur des pièces décoratives dont les surfaces sont travaillées, hormis dans le cas où des zones non-visibles sont rendues accessibles lors d'un démontage.

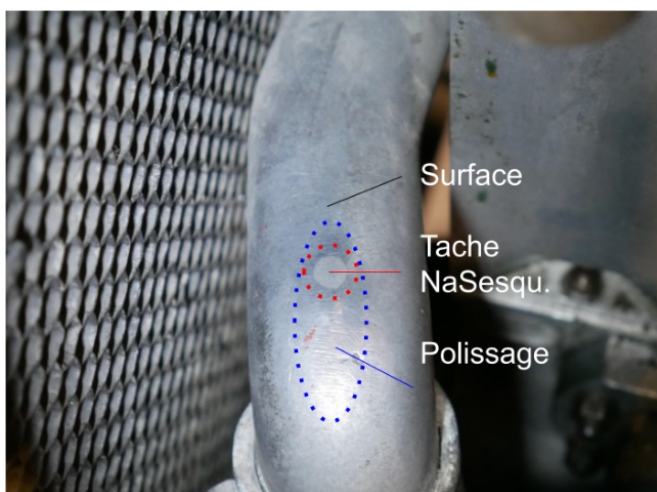


Figure 121: Surface après analyse de la pipe entrée du bloc B30 c.

Sur la Figure 121, la zone présente une surface plus brillante et une tache est présente après analyse au sesquicarbonate de sodium. Dans ce cas, la tache doit être retirée.

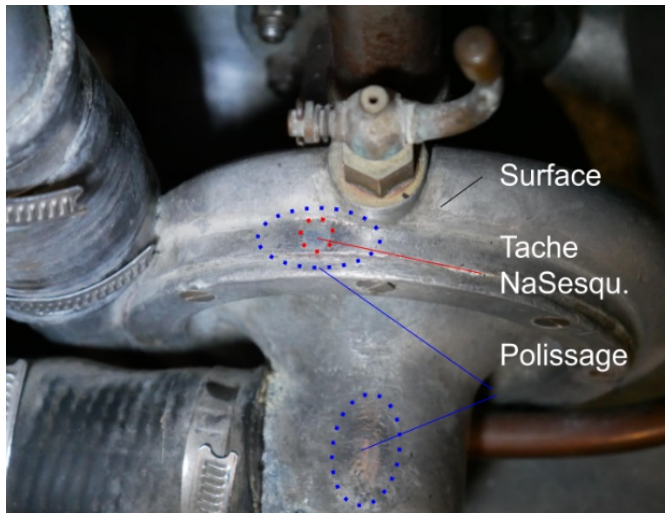


Figure 122 : Surface après analyse de la pompe B30 a / b.

Sur la Figure 122, le couvercle de la pompe a été repoli une dernière fois en fin d'analyses pour effacer la tache. Aspect de surface poli devrait être repatinée pour limiter son impact visuel.

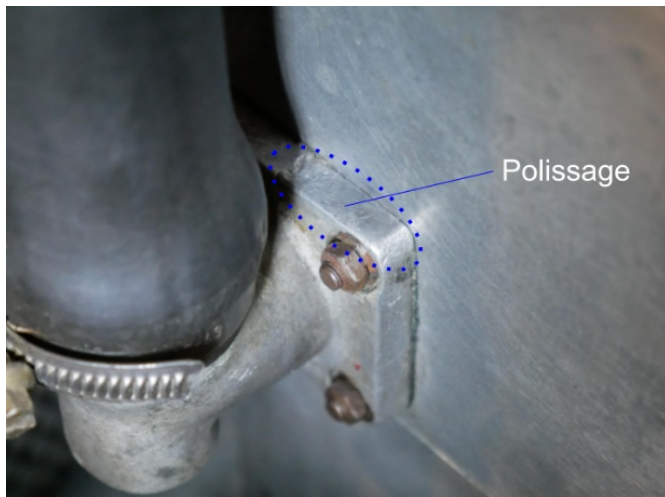


Figure 123 : Surface après analyse de la pipe sortie du bloc B30 d.

Dans certains cas, comme pour la Figure 123, le polissage n'a pas apporté de différence notable. ✓ Considéré comme acceptable par le restaurateur en charge de l'atelier du MNAM.

7. Synthèse des analyses DiscoveryMat sur véhicules

S5 a : Culasse

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Les meilleures correspondances sont des alliages d'aluminium avec Zn, Cu, Si. La courbure des tracés des aluminiums très purs avec Si correspondent bien, mais les potentiels sont très différents. (Figure 125)

Comparé à la base de données optimisée la correspondance n'est pas meilleure. (Figure 126)

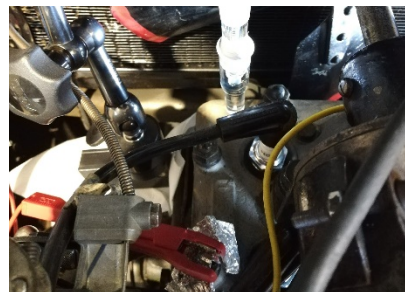


Figure 124 : Localisation de la zone d'analyse.

D'après l'analyse FRX Le métal étudié est un alliage Al73.8_Si21.3_Cu2.8_Fe1.3_Zn0.3_Mn0.3_Pb0.2_Sn0.1. L'absence d'alliages hypersiliciés dans la base de données explique cette mauvaise correspondance.

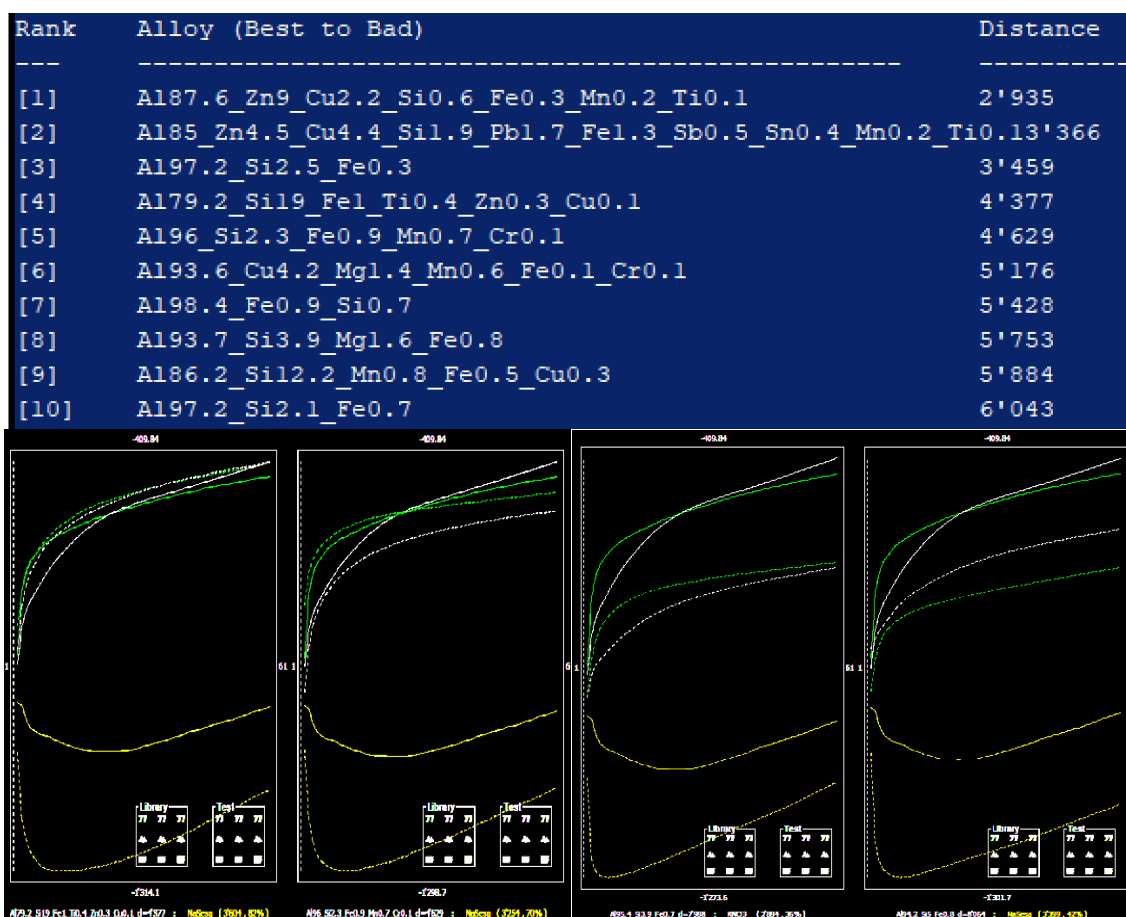


Figure 125 : Tracés comparés à la base de données d'origine. 2 Alpax et 2 alliages d'aluminiums faiblement siliciés.

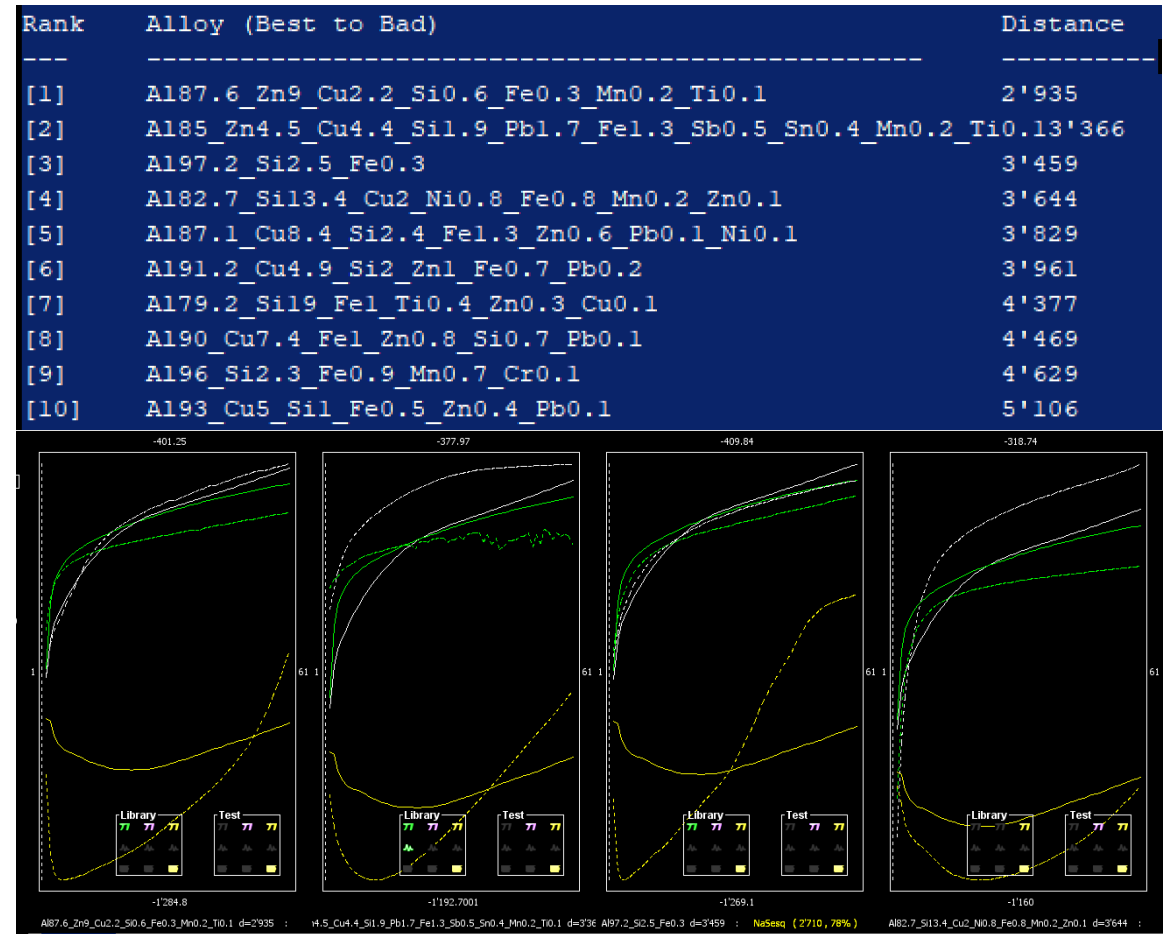


Figure 126 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

S5 b : Pipe

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Les meilleures correspondances sont des aluminiums alliés au Si ou Zn, Cu, Si (Figure 128).

Comparé à la base de données optimisée, bien que les distances de similarité soient plus faibles, les alliages suggérés sont principalement des Al-Cu-Si-Zn. La correspondance n'est donc pas meilleure (Figure 129).

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage
 Al71.6_Si12.9_Cu9_Zn4_Fe1.3_Ni0.5_Mn0.3_Pb0.2_Sn
 0.2.



Figure 127 : Localisation de la zone d'analyse.

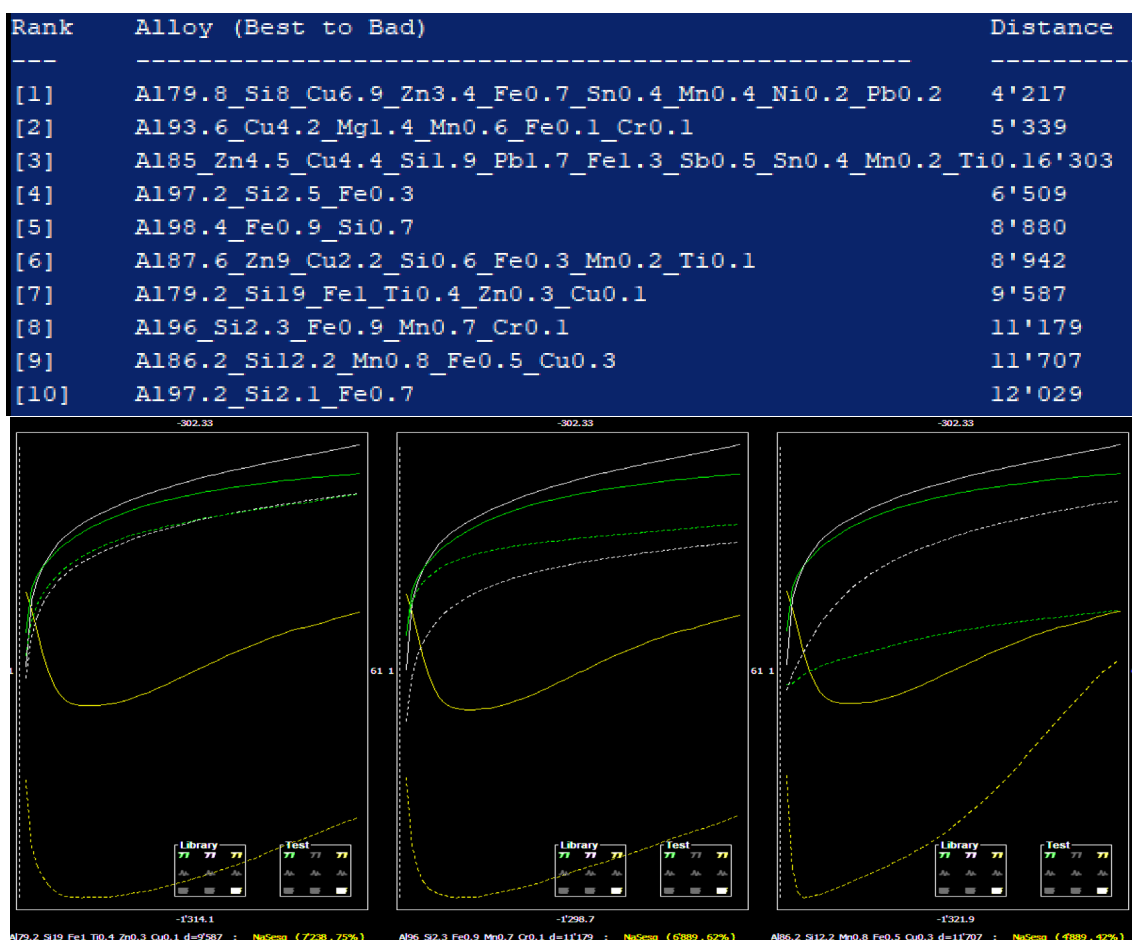


Figure 128 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

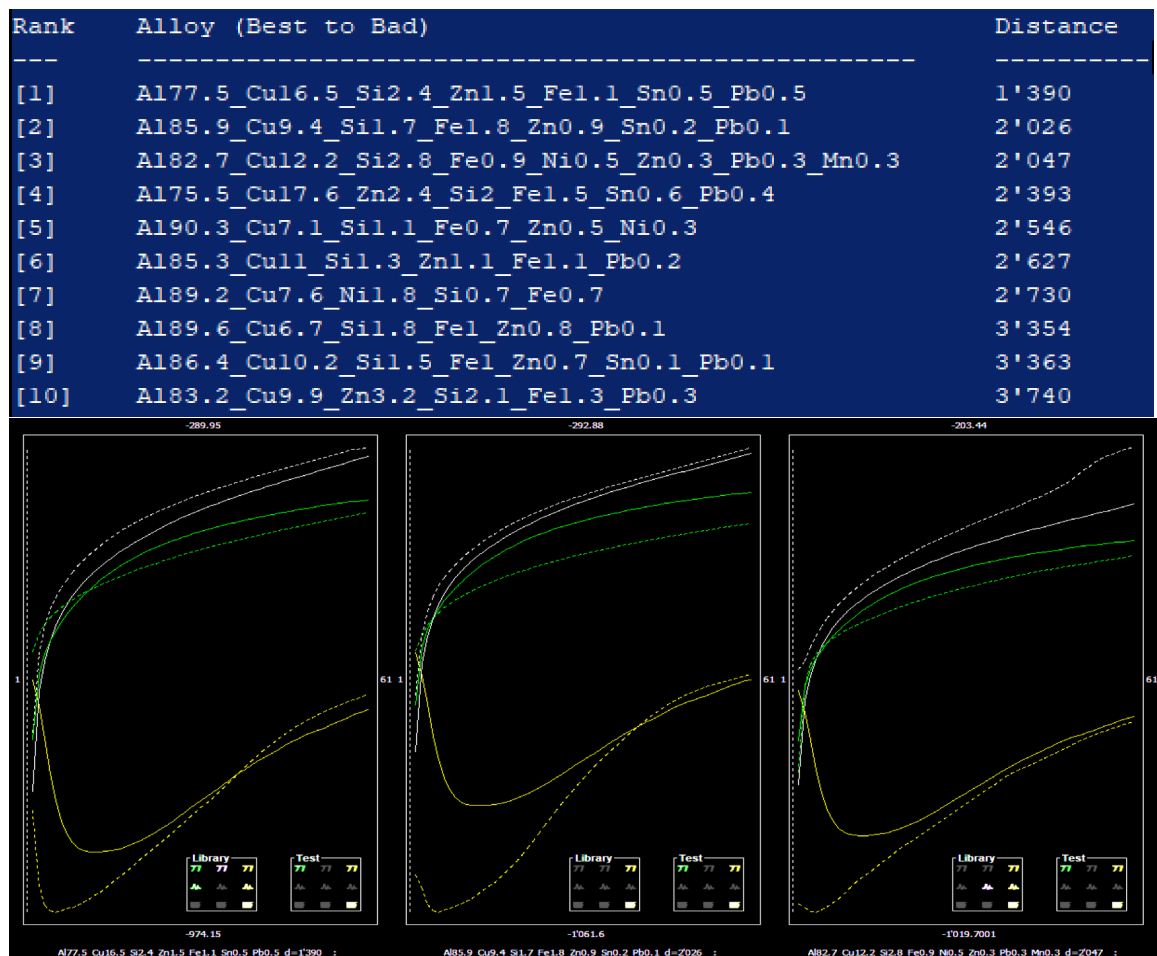


Figure 129 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

B30 a : Couvercle de Pompe à eau

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Difficile de tirer des conclusions à la fois au niveau des propositions de composition et des graphes comparés (Figure 131).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure même si les distances de similarité donnent de mauvais résultats. Le tracé le plus proche est la proposition 2. Il s'agit d'un couvercle de pompe à eau Bugatti de composition Al87.1_Cu8.4_Si2.4_Fe1.3_Zn0.6_Pb0.1_Ni0.1 (Figure 132).

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage Al84_Cu11.2_Si2.3_Fe1.2_Zn1_Sn0.2_Pb0.1.



Figure 130 : Localisation de la zone d'analyse.

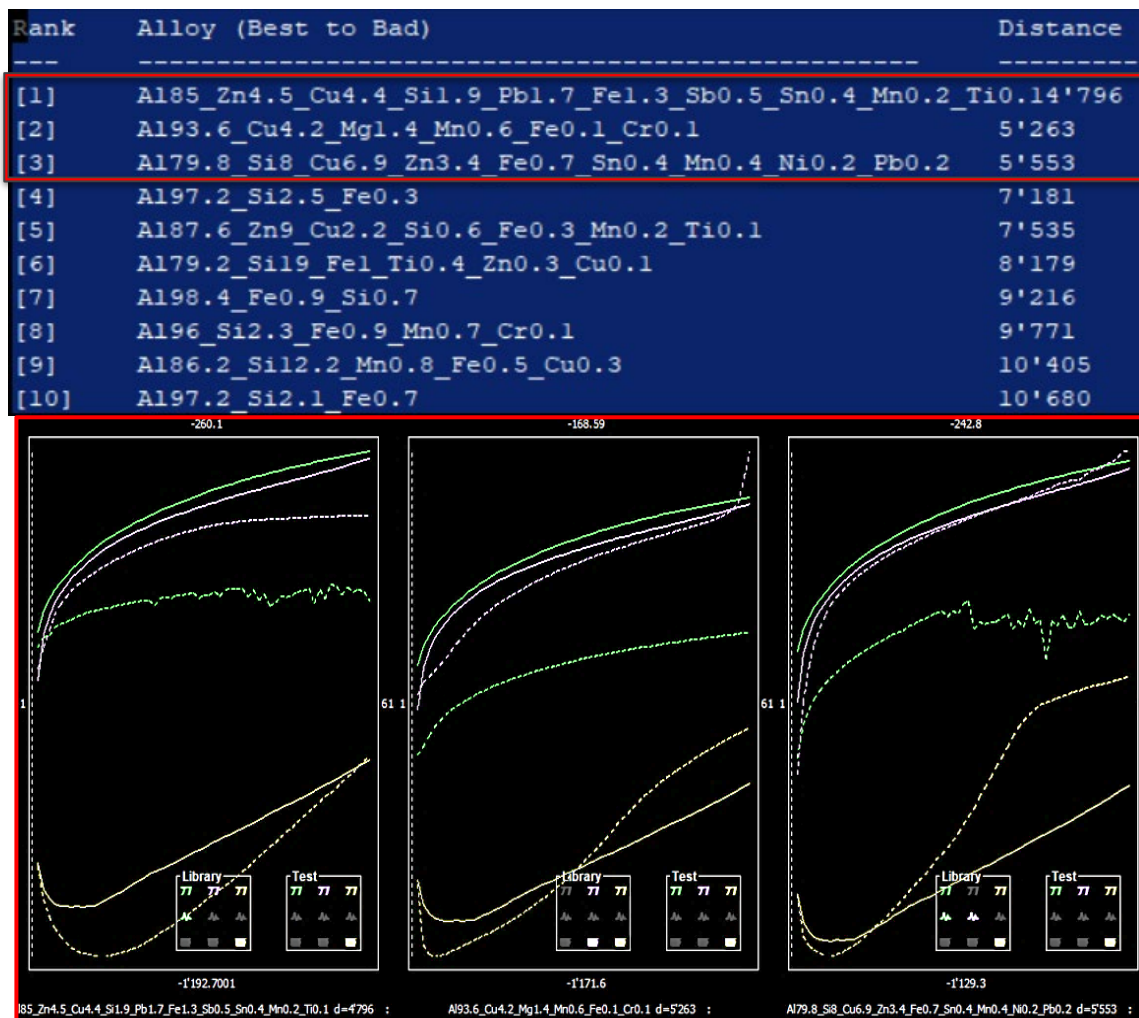


Figure 131 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

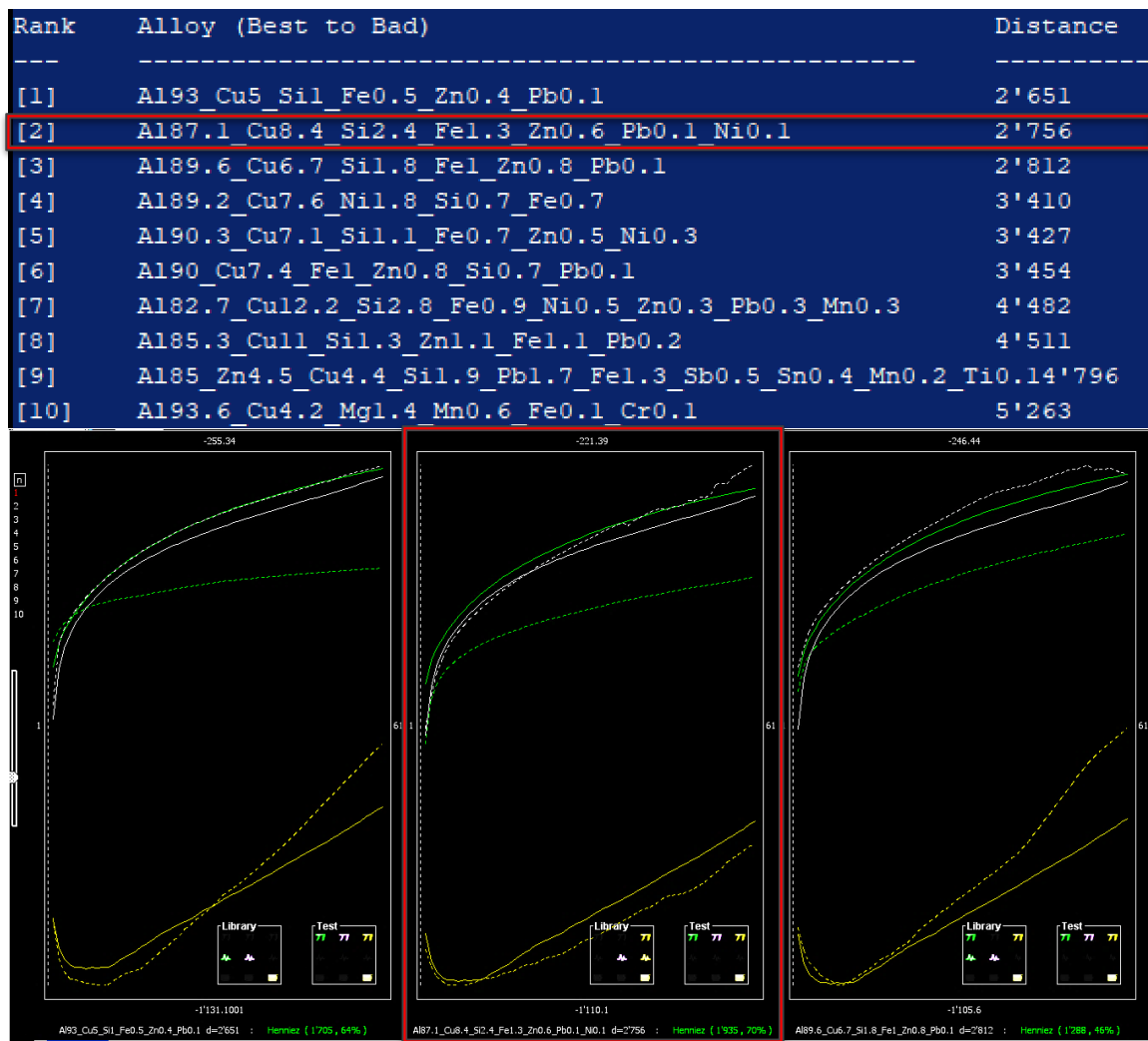


Figure 132 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

B30 b : Pompe à eau, corps

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. La proposition 3, relativement proche, semble indiquer la présence d'un alliage Al-Zn-Cu-Si-Pb (Figure 134).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure, même si les distances de similarité donnent des résultats de médiocre à mauvais. La première proposition, la plus proche, est celle du bouchon de radiateur Z102 de composition Al_{82.7}Cu_{12.2}Si_{2.8}Fe_{0.9}Ni_{0.5}Zn_{0.3}Pb_{0.3}Mn_{0.3}. En tenant compte des autres propositions proches, il s'agirait d'un aluminium (~80-90%) avec ~10% de Cu, 1-2% de Si, des traces significative 0.5-1% de Fe et Zn (Figure 135).



Figure 133 : Localisation de la zone d'analyse.

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage Al_{75.5}Cu_{17.6}Zn_{2.4}Si₂Fe_{1.5}Pb_{0.4}Sn_{0.6}. Il est proche de celui proposé par la base de données optimisée. Les concentrations en Cu et Zn sont nettement plus importantes. Ces valeurs sont à prendre avec prudence, les conditions d'analyses n'étant pas optimales, la surface étant difficile d'accès pour l'analyseur.

Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
---	-----	-----
[1]	Al _{79.8} Si ₈ Cu _{6.9} Zn _{3.4} Fe _{0.7} Sn _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{0.2} Pb _{0.2}	4'228
[2]	Al _{93.6} Cu _{4.2} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Fe _{0.1} Cr _{0.1}	4'595
[3]	Al ₈₅ Zn _{4.5} Cu _{4.4} Si _{1.9} Pb _{1.7} Fe _{1.3} Sb _{0.5} Sn _{0.4} Mn _{0.2} Ti _{0.15}	6'619
[4]	Al _{97.2} Si _{2.5} Fe _{0.3}	6'576
[5]	Al _{87.6} Zn ₉ Cu _{2.2} Si _{0.6} Fe _{0.3} Mn _{0.2} Ti _{0.1}	8'358
[6]	Al _{98.4} Fe _{0.9} Si _{0.7}	8'590
[7]	Al _{79.2} Si ₁₉ Fe ₁ Ti _{0.4} Zn _{0.3} Cu _{0.1}	9'003
[8]	Al ₉₆ Si _{2.3} Fe _{0.9} Mn _{0.7} Cr _{0.1}	10'595
[9]	Al _{86.2} Si _{12.2} Mn _{0.8} Fe _{0.5} Cu _{0.3}	11'122
[10]	Al _{97.2} Si _{2.1} Fe _{0.7}	11'444

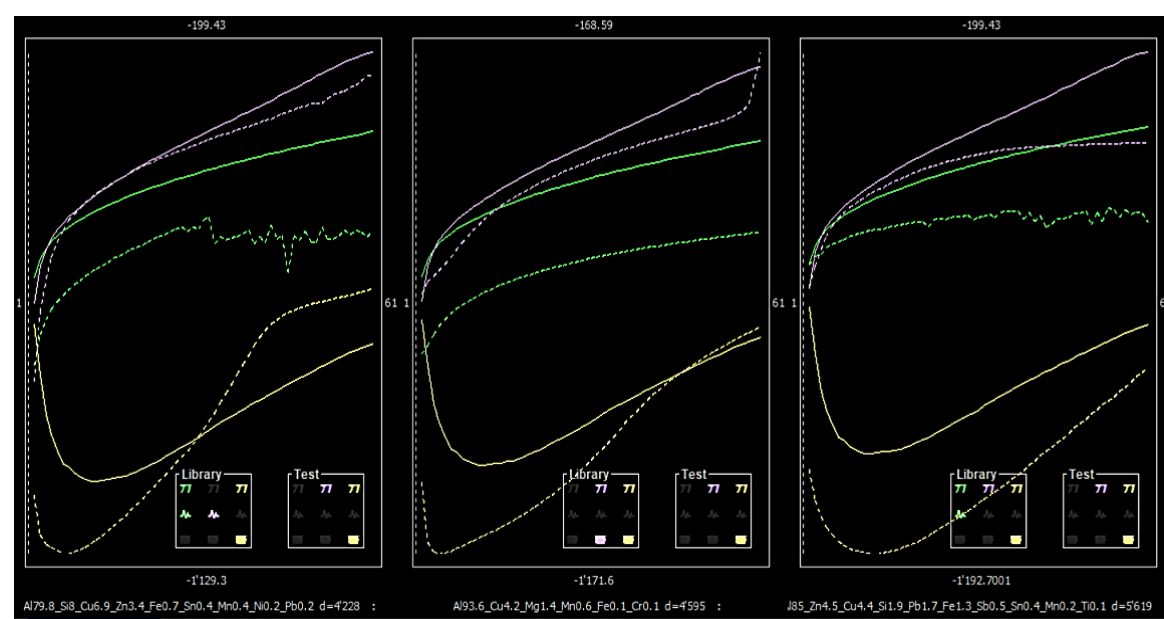


Figure 134 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

Rank	Alloy (Best to Bad)	Distance
[1]	Al82.7_Cu12.2_Si2.8_Fe0.9_Ni0.5_Zn0.3_Pb0.3_Mn0.3	1'187
[2]	Al90.3_Cu7.1_Si1.1_Fe0.7_Zn0.5_Ni0.3	1'547
[3]	Al85.3_Cu11_Si1.3_Zn1.1_Fe1.1_Pb0.2	1'772
[4]	Al89.6_Cu6.7_Si1.8_Fe1_Zn0.8_Pb0.1	1'928
[5]	Al89.2_Cu7.6_Ni1.8_Si0.7_Fe0.7	2'038
[6]	Al93_Cu5_Si1_Fe0.5_Zn0.4_Pb0.1	3'015
[7]	Al87.1_Cu8.4_Si2.4_Fe1.3_Zn0.6_Pb0.1_Ni0.1	3'729
[8]	Al79.8_Si8_Cu6.9_Zn3.4_Fe0.7_Sn0.4_Mn0.4_Ni0.2_Pb0.2	3'953
[9]	Al83.2_Cu9.9_Zn3.2_Si2.1_Fe1.3_Pb0.3	4'008
[10]	Al86.9_Cu8.9_Ni2_Fe1.4_Si0.5_Pb0.3	4'156

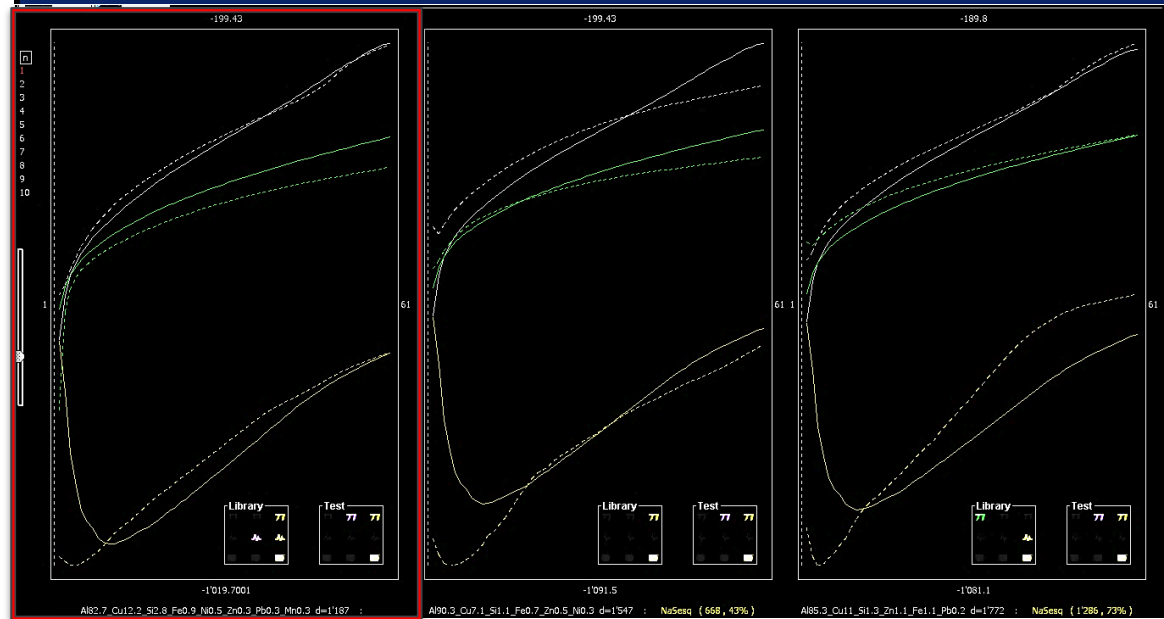


Figure 135 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

B30 c : Pipe entrée Bloc

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Il semblerait néanmoins que le graphe donnant la meilleure correspondance soit le graphe 1. Aussi le métal pourrait être un alliage Al/Si/Cu/Zn (Figure 137).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure, même si les distances de similarité donnent des résultats de médiocre à mauvais. La première proposition est celle de la pipe B37 Al85.3_Cu11_Si1.3_Zn1.1_Fe1.1_Pb0.2, une autre pièce de fonderie (Figure 138).

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage Al82.9_Cu11.9_Si2.3_Fe1.4_Zn1_Sn0.3_Pb0.2, ce qui est très proche de la première suggestion de DiscoveryMat.



Figure 136 : Localisation de la zone d'analyse.

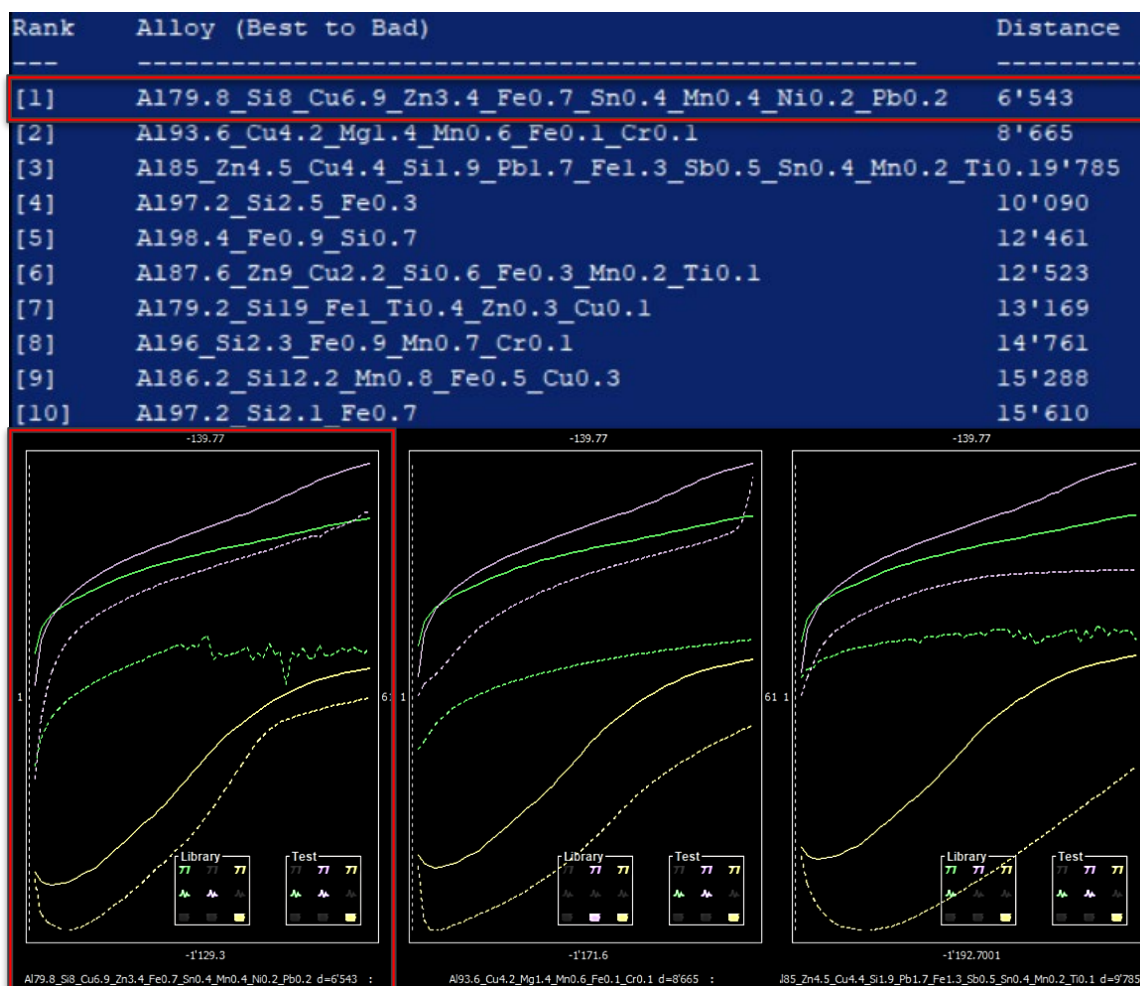


Figure 137 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

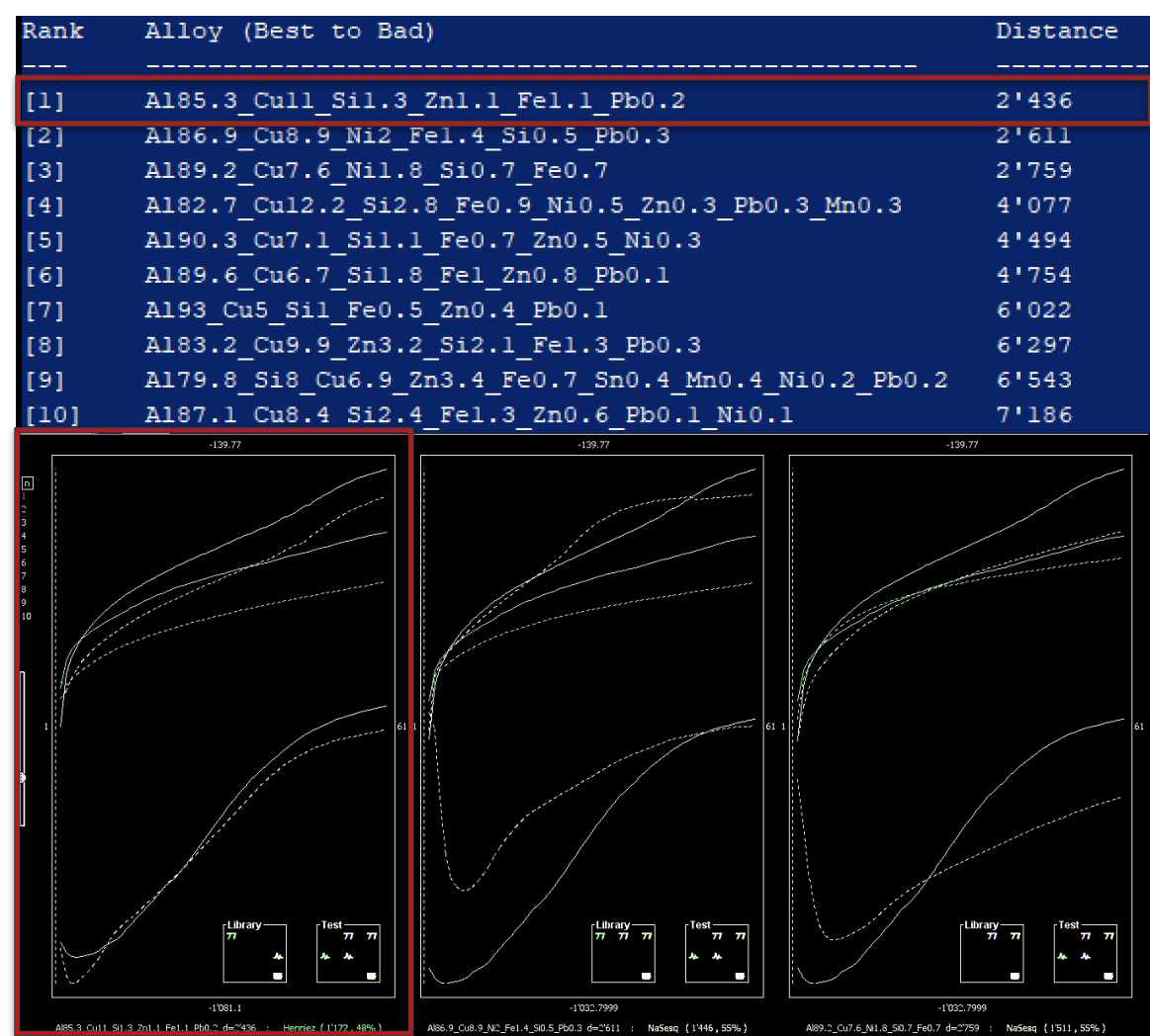


Figure 138 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

B30 d : Pipe sortie Bloc

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Il semblerait néanmoins que l'alliage pourrait être un Al-Cu [proposition 2] (Figure 140).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure, même si les distances de similarité donnent des résultats de médiocre à mauvais. Malgré les légers recoupements, les deux premiers tracés sont assez proches. Il s'agit à priori d'un Aluminium ~85% avec ~7-12% de Cu, 1-2% de Si et ~0.5% de Zn et Fe (Figure 141).

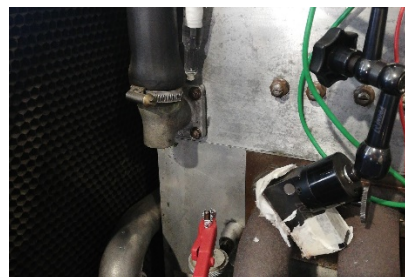


Figure 139 : Localisation de la zone d'analyse.

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage Al77.5_Cu16.5_Si2.4_Zn1.5_Fe1.1_Sn0.5_Pb0.5. Il est proche de celui proposé par la base de données optimisée. Les concentrations en Cu et en Zn sont nettement plus importantes. Ces valeurs sont à prendre avec prudence, les conditions d'analyses n'étant pas optimales, la surface étant difficile d'accès pour l'analyseur.

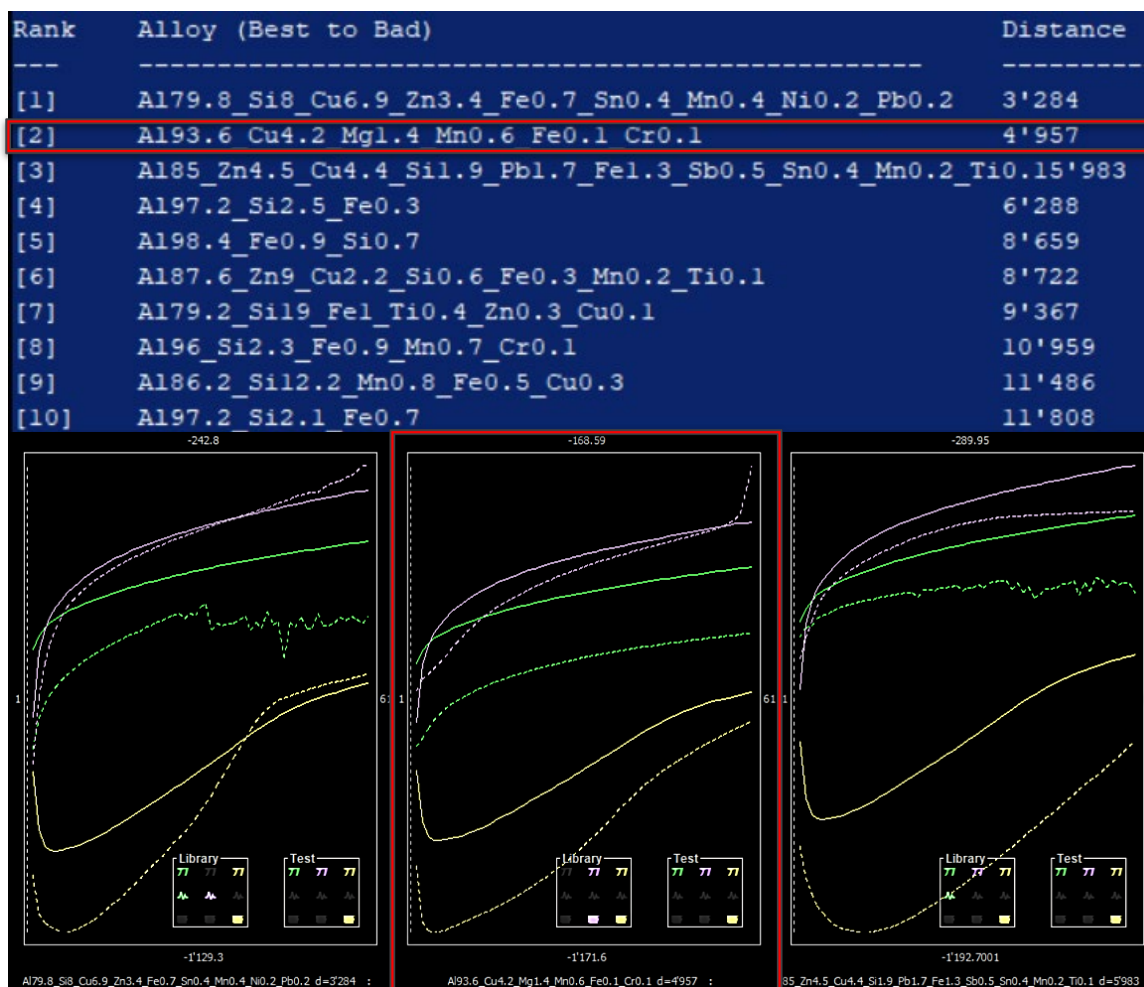
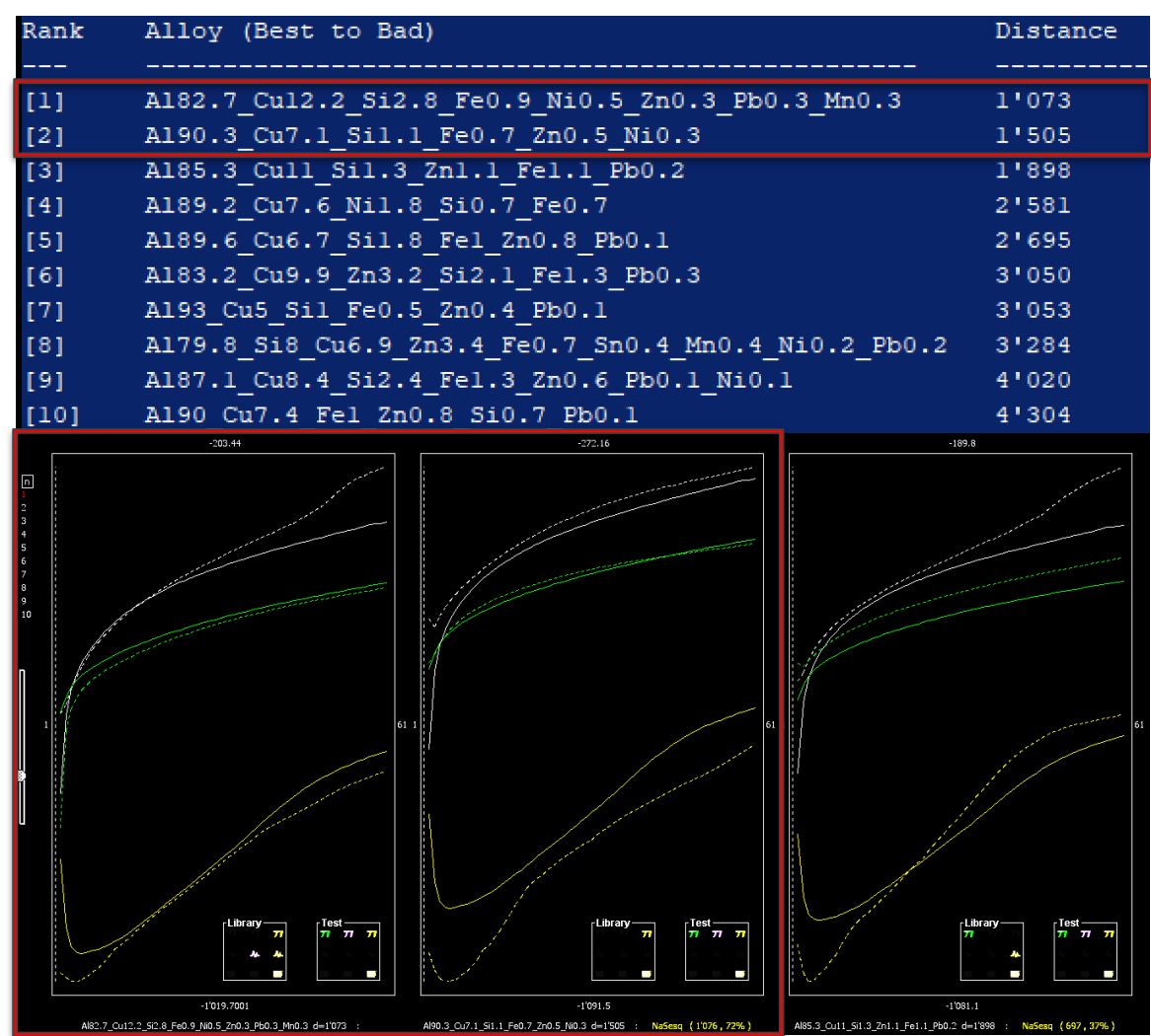


Figure 140 : Tracés comparés à la base de données d'origine.



B30 e : Pipe distribution entrée bloc

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Ce pourrait être un alliage Al-Cu-Mg (proposition [2]) (Figure 143).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure. Cependant, les graphes donnent des tracés qui se coupent. Aussi l'alliage étudié est mal représenté dans la base de données. Il pourrait s'agir d'un Aluminium ~85% avec ~7-12% de Cu, 1-2% de Si et ~0.5% de Zn et Fe (Figure 144)

D'après l'analyse FRX le métal étudié serait un alliage Al85.9_Cu9.4_Si1.7_Fe1.8_Zn0.9_Sn0.2_Pb0.1.



Figure 142 : Localisation de la zone d'analyse.

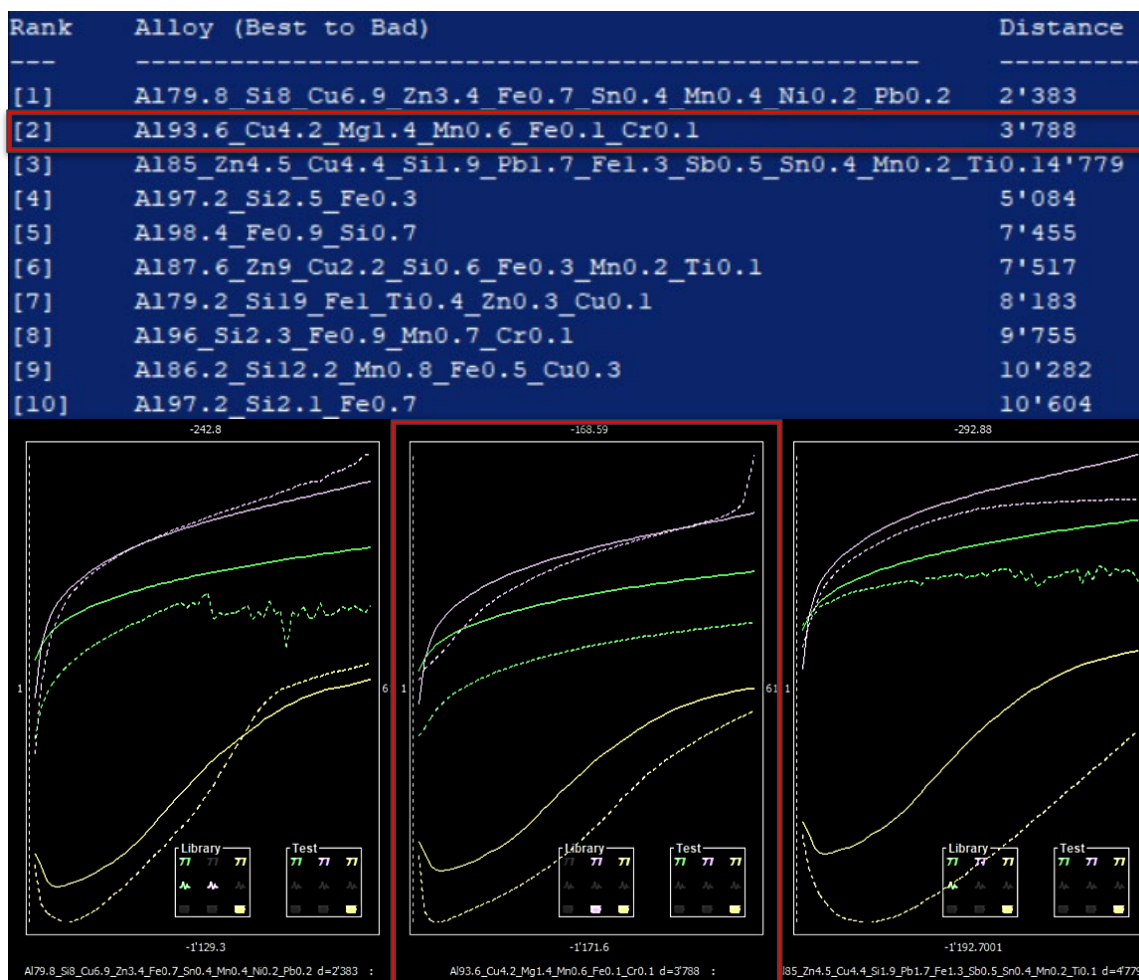


Figure 143 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

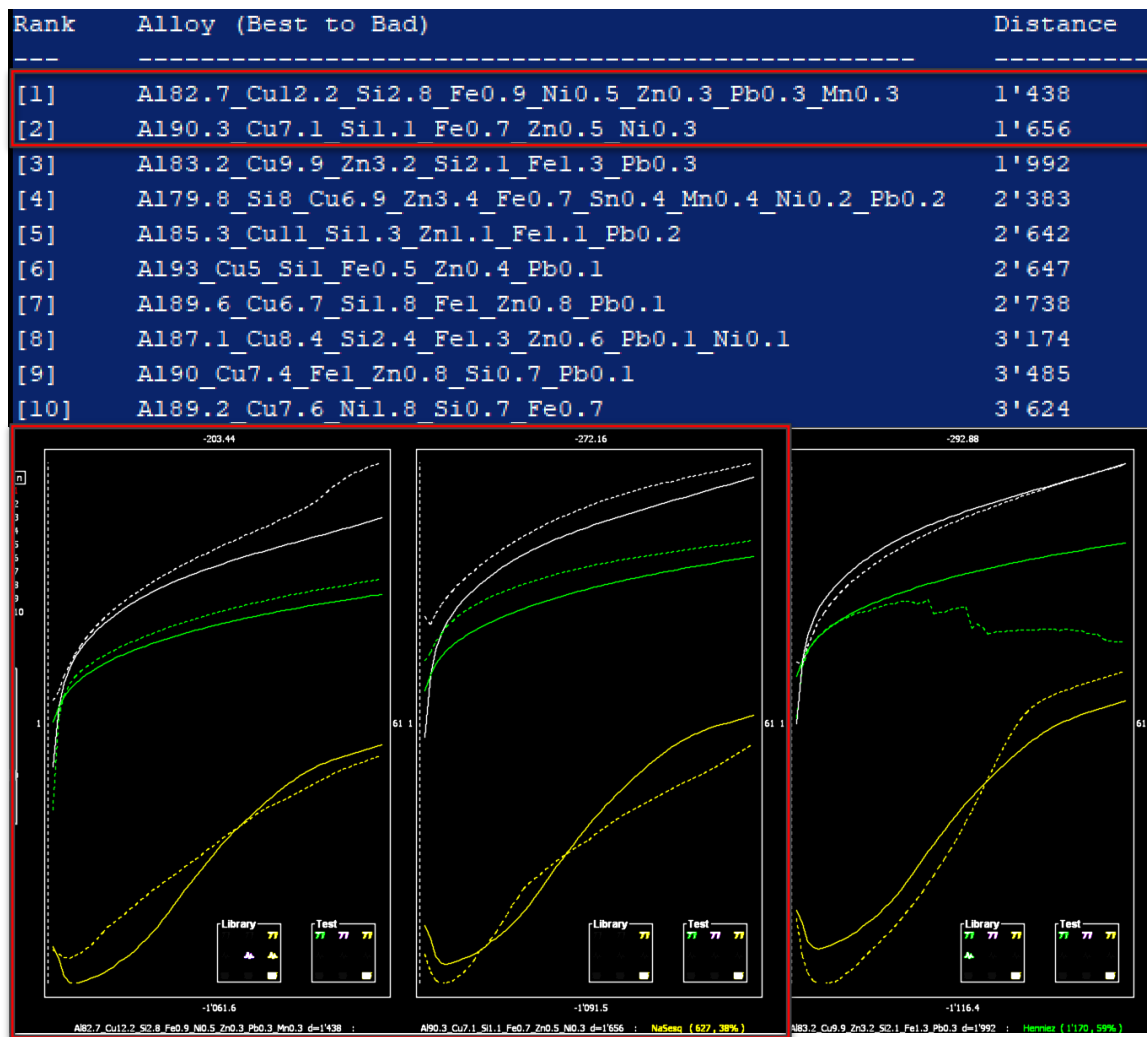


Figure 144 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

B30 f : Pipe d'admission

Comparé à la base de données d'origine la correspondance est mauvaise. Ce pourrait être un alliage Al avec du Si, Cu, Zn et Fe (proposition 1) (Figure 146).

Comparé à la base de données optimisée la correspondance est meilleure. La proposition la plus proche (1^{ère}) est la pipe B37, de composition Al85.3_Cu11_Si1.3_Zn1.1_Fe1.1_Pb0.2 (Figure 147).

D'après l'analyse FRX le métal étudié est un alliage Al86.4_Cu10.2_Si1.5_Fe1_Zn0.7_Sn0.1_Pb0.1, proche donc de la proposition DiscoveryMat.

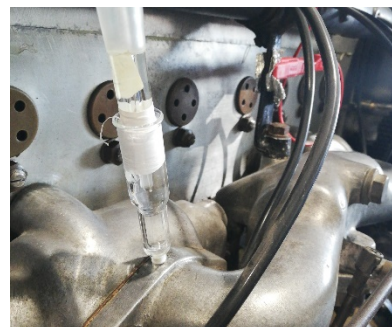


Figure 145 : Localisation de la zone d'analyse.

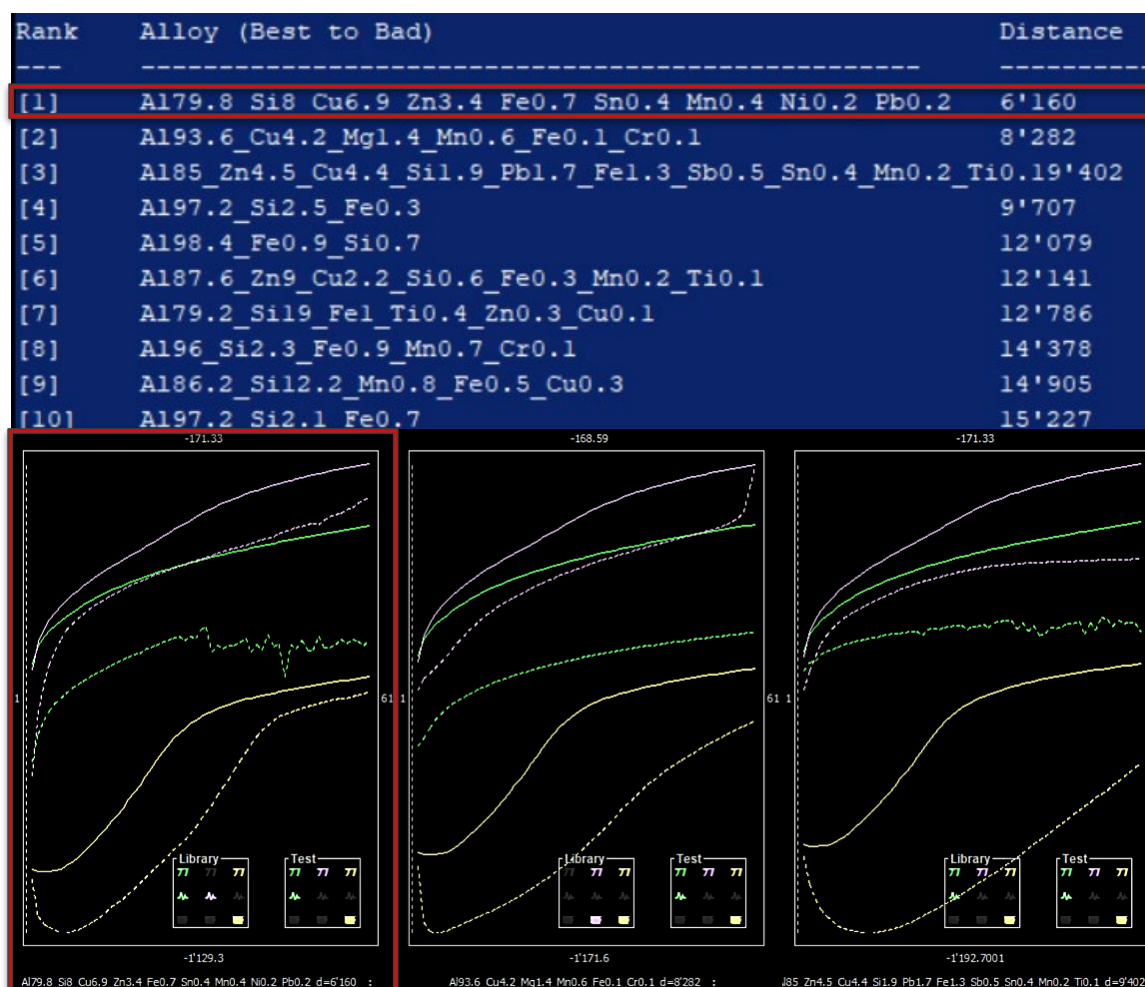


Figure 146 : Tracés comparés à la base de données d'origine.

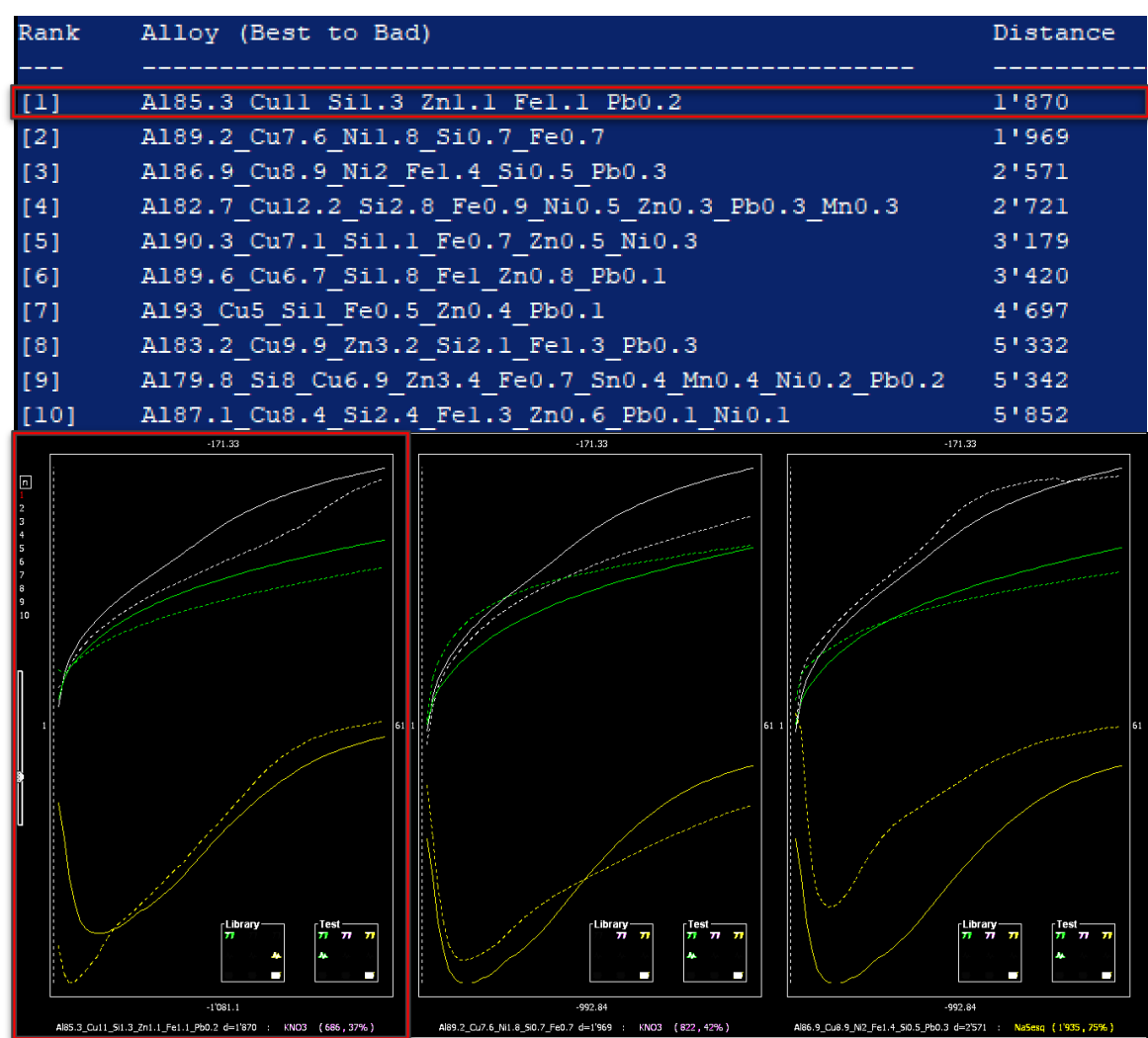


Figure 147 : Tracés comparés à la base de données optimisée.

9. Traitement des données brutes Excel DiscoveryMat

Une contrainte du logiciel DiscoveryMat est qu'on ne peut comparer des tracés obtenus sur des durées différentes (5 et 15 minutes) qu'au moment de leur obtention. Si on souhaite retravailler sur ces données ultérieurement, l'interface n'acceptera pas de les superposer.

Un traitement simple permet de contourner cette contrainte et ainsi de comparer tous les fichiers à tout moment. Il s'agit de modifications sommaires et identifiables des fichiers de données brutes. En voici le protocole :

Les données sont enregistrées sur un fichier Excel. Ce type de fichier peut également être lu par d'autres logiciels libres de droits (Libre Office, Open Office etc), il est cependant important de garder le même format au moment de l'enregistrement des données [.xls]

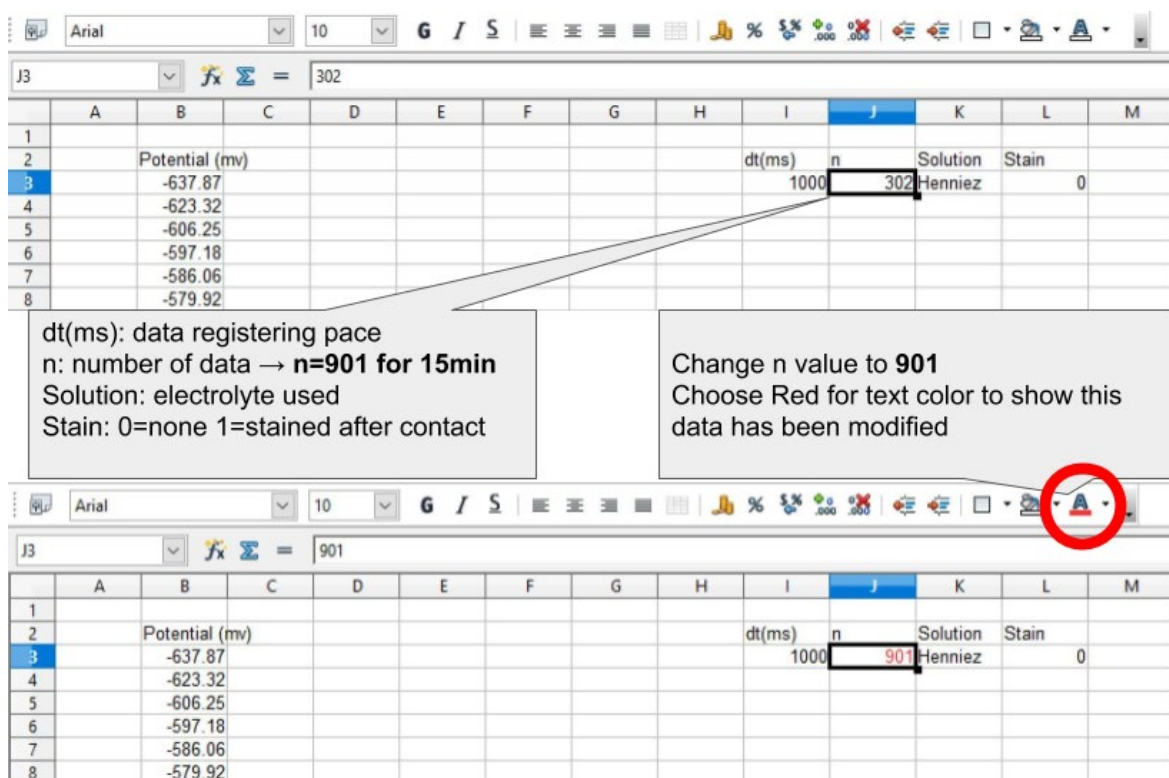


Figure 148 : Premières étapes de modification des fichiers bruts.

Pour ré-ouvrir les fichiers et les comparer à tout moment dans DiscoveryMat, il faut que le logiciel lise n=901 (et pense qu'il s'agit d'un tracé de 15 min). Pour ce faire on remplace n=xxx (nombre de valeurs enregistrées, habituellement autour de 299 et 302 en fonction du moment où l'on a coupé la mesure) par **n=901**. On colore systématiquement en rouge les cases modifiées pour indiquer à un tiers que nous sommes intervenus sur ces données. (Cercle rouge Figure 148)

Pour que le logiciel ne se trouve pas face à une contradiction entre n annoncé et le véritable nombre de données présentes dans le fichier, il faut ensuite remplir les cases vides jusqu'à la 903^{ème} case (901 données plus 2 cases de décalage causé par la mise en page du tableau) On pourrait entrer une valeur nulle, mais cela modifierait fortement la mise en page du tableau. Pour conserver la même présentation que lors de la lecture directe des mesures fraîchement acquises, il faut entrer la première valeur enregistrée. De cette manière on obtient une ligne de base indiquant rapidement les positions des potentiels de départs pour chaque mesure (Figure 149).

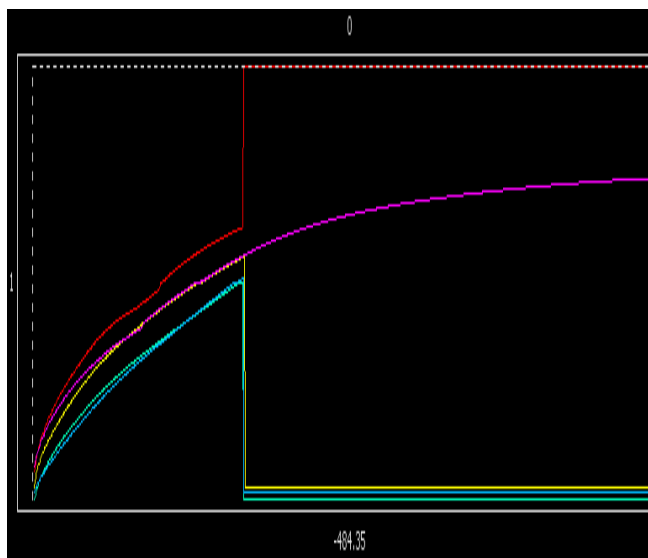


Figure 149 : Ligne rouge : avec mise au zéro ; ligne rose : tracé de 15 minutes ; lignes bleu et vert : avec potentiel de départ.

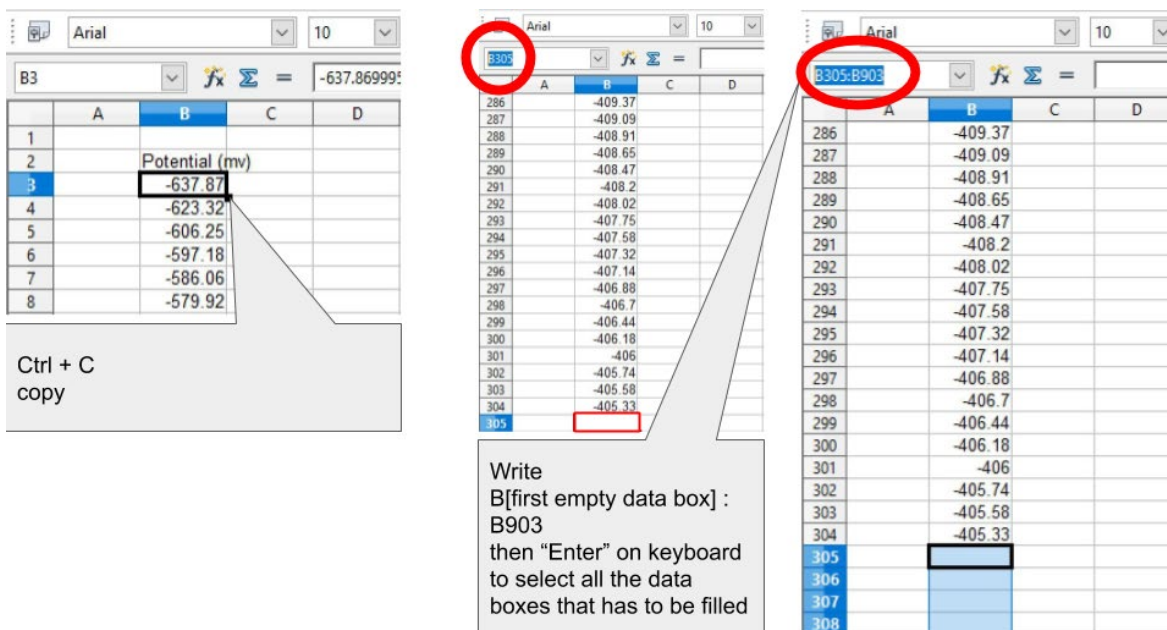


Figure 150 : Premières étapes de la modification des fichiers bruts.

Pour entrer ce potentiel de départ, il faut d'abord le copier [Ctrl +C]. Pour rapidement sélectionner les cases, on peut utiliser la case d'entrée rapide (encerclé en rouge Figure 150) et taper

B → colonne de données

[numéro de la première ligne vide] → il s'agit de la valeur n d'origine +3

: → indique à Excel qu'il s'agit d'une sélection continue

B903 → dernière case à sélectionner, correspond à la dernière case pleine d'un fichier de 15 min.

Exemple, pour un fichier avec n=302 on entrera

B305:B903 puis "Enter"

la colonne devrait se surligner en bleu.

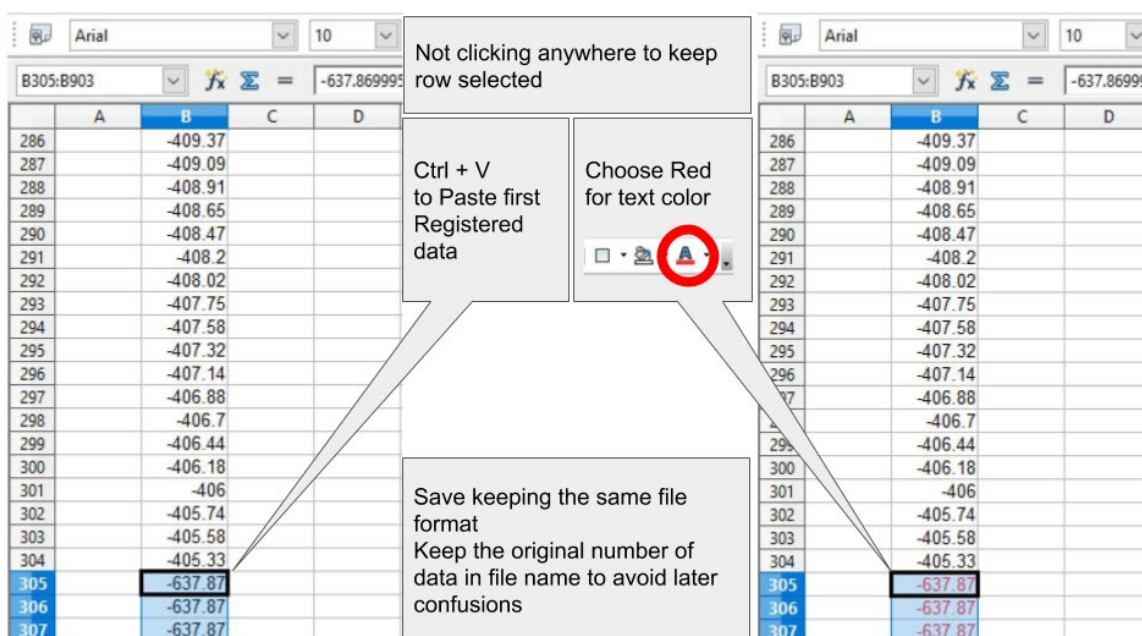


Figure 151 : Suite des étapes de modification de fichiers bruts.

Enfin, coller la première valeur de potentiel enregistrée [Ctrl + V].

En gardant la sélection, c'est à dire en ne cliquant nulle part sur le tableau, changer la couleur des valeurs artificiellement entrées dans le fichier en rouge pour indiquer à un tiers que ces données ont été manipulées (en rouge Figure 151).

Enregistrer [Ctrl+S] en s'assurant de garder le format d'origine.

Garder la mention de la valeur n réelle dans le titre du document pour éviter toute confusion.

10. Considérations déontologiques

10.1. L'objet fonctionnel : un compromis de conservation

Le milieu du patrimoine technique a vu naître, dans le courant des années 1980, le concept de « *Musée Total*¹²⁰ ». Selon Wagensberg un musée des sciences et techniques (*MST*) est un espace neutre et inclusif d'échanges autour du Savoir, de ses méthodes d'acquisition et des questions d'actualité le concernant. Cette approche muséographique doit stimuler des conversations¹²¹ auprès du visiteur en utilisant les outils à sa disposition, nommés « *stimuli réels*¹²² » matériels (objets) ou immatériels (phénomènes). Le Musée Total est en ce sens « un concentré de réalité¹²³ ».

L'objet fonctionnel, et en fonctionnement, a un fort potentiel d'engagement avec le public, ce qui en fait un stimulus réel remarquable pour un MST puisqu'en plus d'être vecteur matériel d'information, il participe à la démonstration d'un phénomène. Un véhicule ancien statique est un témoin matériel d'une mémoire, un véhicule dynamique communique une expérience sensorielle au-delà des 3 dimensions avec du mouvement, du bruit, des odeurs... Il rend la mémoire vivante.

Si l'intérêt de mettre un objet technique en fonctionnement est alors apparent, il n'est en revanche pas judicieux de systématiquement le faire pour tous les individus d'un corpus. Il s'agit de trouver l'équilibre entre la mise en avant du potentiel d'engagement d'un objet et la préservation au mieux de son intégrité, matérielle comme immatérielle¹²⁴.

Tableau 20: Intégrité matérielle et immatérielle d'un objet technique.

SUBSTANCE HISTORIQUE	SIGNIFIANCE
<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux d'origine • Concept et formes • Traces d'usages • Modifications, adaptations... <p>➔ Intégrité matérielle</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Usage et fonction • Savoir-faire • Symboles et idées liés à l'objet • Emotions, souvenir, expérience... <p>➔ Intégrité immatérielle</p>

Pour le patrimoine automobile en particulier, ceci requière d'évaluer les retombées de l'usure des pièces et des mesures de sécurité nécessaire au maintien de l'état fonctionnel d'un véhicule

¹²⁰ Voir lexique p.101.

¹²¹ Plusieurs échelles de conversation : 1 = réflexion, 2 = discussion, 10 = Causerie ou « Tertulia », 100 = conférence, 1000 = cérémonie. (Wagensberg, 2005)

¹²² Voir lexique p.101.

¹²³ Wagensberg, 2005. p. 310.

¹²⁴ Grau, 2017. p. 13.

sur le reste des valeurs culturelles qui lui sont attachées. De ce fait, une institution ou une personne responsable de la conservation d'un véhicule historique devrait dans un premier temps définir clairement sa valeur culturelle. Ceci passe par la documentation des aspects matériels et immatériels importants aux yeux des communautés engagées avec ce patrimoine et qui justifient les choix de sa conservation. Ces informations peuvent figurer dans un dossier d'œuvre et être synthétisées sous la forme d'une déclaration de *significance*¹²⁵ (anglais : statement of significance)¹²⁶.

Les visiteurs du MNAM visitent le musée pour en apprendre plus sur l'histoire, l'imagination des concepteurs, l'esthétique des véhicules ou encore de la concurrence internationale dans la course aux innovations techniques comme dans le monde de la compétition sportive¹²⁷. Ces informations peuvent leur être communiquées par le biais de documents visuels accompagnant des véhicules représentatifs d'une époque, d'un constructeur ou d'une technologie. La signification culturelle de ces véhicules repose fortement sur leur *substance historique*¹²⁸. Le travail de conservation de cette catégorie d'objets repose principalement sur l'étude, la documentation et la stabilisation des matériaux. Le public recherche également une expérience sensorielle, l'odeur de la mécanique, de l'habitacle etc.¹²⁹. Bien que cette fonction soit en partie remplie par des véhicules statiques, en offrant une certaine proximité entre objet et public, c'est en particulier lorsqu'ils sont en mouvement que l'expérience est complète. Pour cette seconde catégorie de véhicules, un compromis matériel doit être fait pour le maintien du fonctionnement, mais également des savoir-faire et de la culture automobile.

10.2. Notions déontologiques pour la restauration des véhicules anciens

La Fédération Internationale des Véhicules Anciens (FIVA) considère que la durée de vie d'un véhicule sortant d'usine, c'est-à-dire la période après laquelle il n'est plus d'actualité, est de 15-20 ans en fonction des époques¹³⁰. Après cette période, toute intervention sort du cadre de l'entretien et tombe dans la catégorie de la conservation et restauration. La FIVA propose dans sa charte de Turin une ligne déontologique pour les privés et institutions muséales souhaitant conserver des automobiles historiques en fonctionnement au-delà de cette durée

¹²⁵ Voir lexique p.101.

¹²⁶ Winkworth et Russell, 2009.

¹²⁷ Keller, 2004.

¹²⁸ Voir lexique p.101.

¹²⁹ Keller, 2004; Charte de Turin, 2017. p. 39.

¹³⁰ Charte de Turin, 2017. p. 18.

de vie normale dans le respect de leur substance historique¹³¹. S'il est « important et souhaitable¹³² » qu'un véhicule historique continue à servir, les modifications devraient se limiter au nécessaire et devraient prêter attention à conserver la substance historique (Tableau 20). Il faudrait alors privilégier les matériaux et techniques anciennes, dans les limites de disponibilité des ressources et des normes de sécurité actuelles. Si l'intervention le nécessite, il est possible d'utiliser des matériaux et techniques modernes qui sont acceptés par la communauté professionnelle comme fiables et stables¹³³.

Il est parfois inévitable de modifier les matériaux et techniques d'origine pour conserver le fonctionnement d'un véhicule ou pour simplement clairement distinguer l'intervention de conservation/stabilisation de la modification/réparation historique. Ceci peut aller jusqu'à l'ajout ou changement d'une pièce¹³⁴. La FIVA propose alors une nomenclature pour le marquage des nouvelles pièces permettant non-seulement de les distinguer des autres parties, mais également d'indiquer la nature de la modification (Tableau 21).

Tableau 21: Codes de marquages pour les nouvelles pièces tel que proposé dans l'annexe 1 de la charte de Turin¹³⁵

NB	Newly built - basé sur de réf historiques
FR	Free reconstruction - sans référence historique précise
CS	conservational stabilization - addition pour stabilisation du véhicule

En somme, qu'il s'agisse d'une préservation de l'état actuel par une stabilisation réversible, d'un retour à un état historique attesté ou encore de la remise en état de fonctionnement par le remplacement et l'adaptation de parties du véhicule, le degré de l'intervention réalisée doit se restreindre au minimum nécessaire et se justifier par des objectifs de conservations clairs et explicites.

« [...] Le visiteur s'attend à voir des automobiles historiques, originales, authentiques, ... Peu lui importe le qualificatif, il vient en toute confiance, avec sa vision personnelle et complexe de l'automobile. Le néophyte ne saura pas distinguer la copie d'un original ; il ne cherchera pas à repérer les anachronismes, mais il ne pardonnera jamais d'être trompé où qu'il soit. »

(Keller 2004)

¹³¹ Charte de Turin, 2017. Art. 6.

¹³² Charte de Turin 2017. Art. 4.

¹³³ Charte de Turin, 2017. Art. 7.

¹³⁴ Charte de Turin, 2017. Art. 5.

¹³⁵ Annexe de la Charte de Turin, 2017. p. 12.