



# *Dégradation du métal sous l'effet de l'environnement*

## **Application en conservation- restauration**

**Christian Degrigny**

Mécanisme de pendule comtoise

[http://cm1cm2.ceyreste.free.fr/pendule\\_ancienne.html](http://cm1cm2.ceyreste.free.fr/pendule_ancienne.html)

## Corrosion du métal ?

- **Problème connu dès l'Antiquité...**

Pline (23 à 79 après J.C.) : protection du **bronze** (huile ou de l'asphalte) et du **fer** (gypse ou céruse).

- **Phénomène inéluctable**

A part l'or pur, tous les métaux tendent à s'altérer avec le temps.

- **Phénomène coûteux**

150 millions de tonnes d'acier détruits par la corrosion chaque année!

# Là où la conservation-restauration interfère...



**Production d'acier**  
Hauts fourneaux

Google images



**Métal (acier)**

Thermodynamiquement instable



**Corrosion**



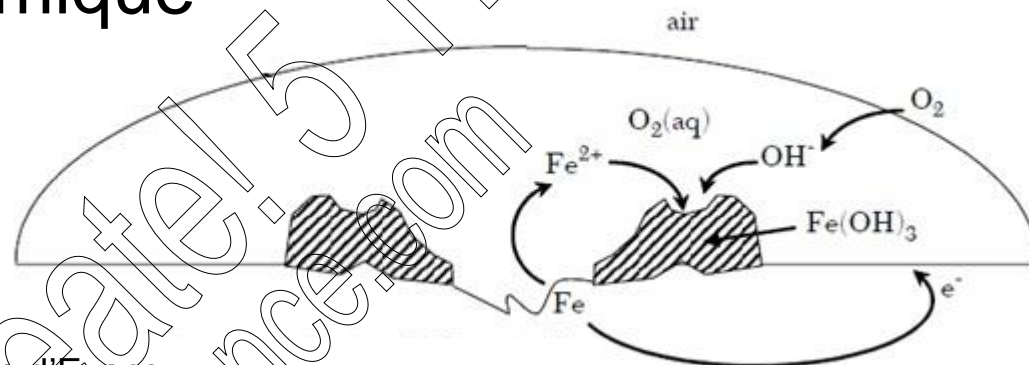
**Minerai / oxydes**

Thermodynamiquement stable

**Conservation préventive**

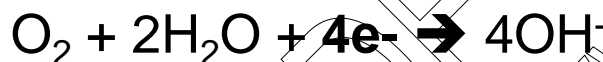
**Intervention**

# Initiation de la corrosion atmosphérique: phénomène électrochimique



Goutte d'Evans

- 2 demi-réactions:



**réaction anodique**

**réaction cathodique**

(solutions aérées neutres)

- Après combinaison:



# Paramètres influants

- **Humidité relative (HR)**

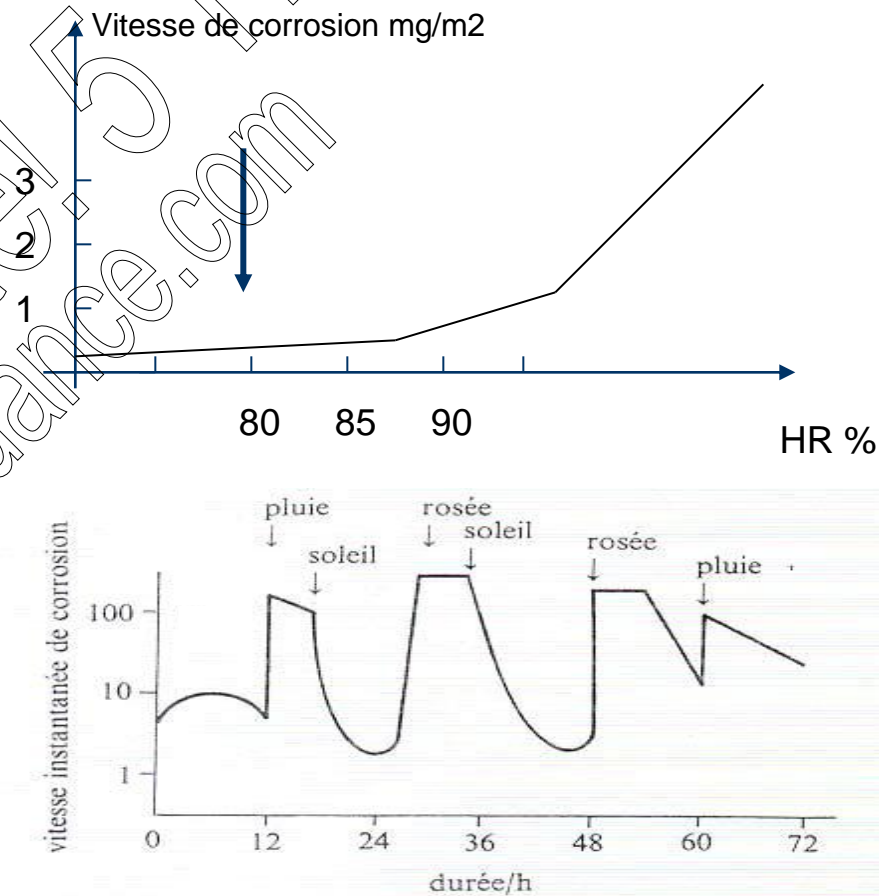
- < 60%: pas corrosion
- Importante au-dessus de 80%

- **Pollution**

- poussière, sels déposés
- Ext.: SO<sub>2</sub> and Cl<sup>-</sup>
- Int.: acides acétique, formique, COV
- **Sueur** (lactate, acide urique, urée)

- **Cycles de condensation**

- Corrosion ↘ dans les périodes sèches
- Corrosion ↗ si l'HR ↗



# Prévenir la corrosion environnementale?

## ...atmosphérique

Alliages adaptés: **AISI 440C=X105CrMo17**,  
très carburé, très dur et résistant à la corrosion



[http://montres-bonnes-affaires.over-blog.com/pages/Acier\\_dont\\_on\\_fait\\_les\\_montres-4045382.html](http://montres-bonnes-affaires.over-blog.com/pages/Acier_dont_on_fait_les_montres-4045382.html)

## ...due à la sueur

Revêtements anallergiques:  
revêtement titane carburé

[http://www.seiko.fr/formation\\_horlogere/formation.html#sectionc4](http://www.seiko.fr/formation_horlogere/formation.html#sectionc4)



## ...modification de la composition



[http://tempsetabysses.blogspot.com/2009\\_11\\_01\\_archive.html](http://tempsetabysses.blogspot.com/2009_11_01_archive.html)



<http://forumamontres.forumactif.com/t78977-porsche-design-accueil-des-passionnes>

- Utilisation d'acier inoxydables austénitiques :

-**316L** (X2CrNiMo18-14-3) le plus courant;

-**904L** (X1NiCrMoCuN25-20-5) : + résistant en milieu marin

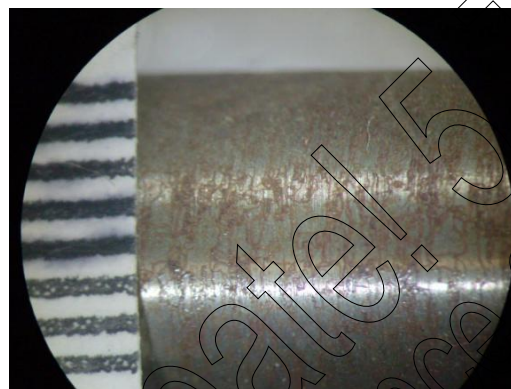
- Utilisation d'autres métaux :

**Titane**: métal + léger que l'acier (40%)  
excellentes propriétés mécaniques et anallergique.

# Formes de corrosion dues à l'environnement



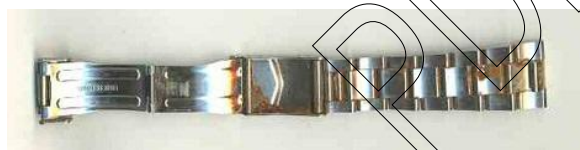
Corrosion généralisée (ternissement sur argent, © E. Cornet & irisation sur laiton, © M. Daval)



Corrosion par piqûres à filiforme, © S. Richard

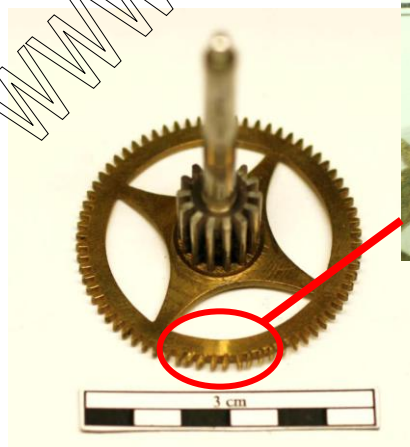


Corrosion galvanique (acier & laiton), © A. Michel



Corrosion par contact (nickelage de surface)

Google images



Corrosion par fatigue, © M. Daval



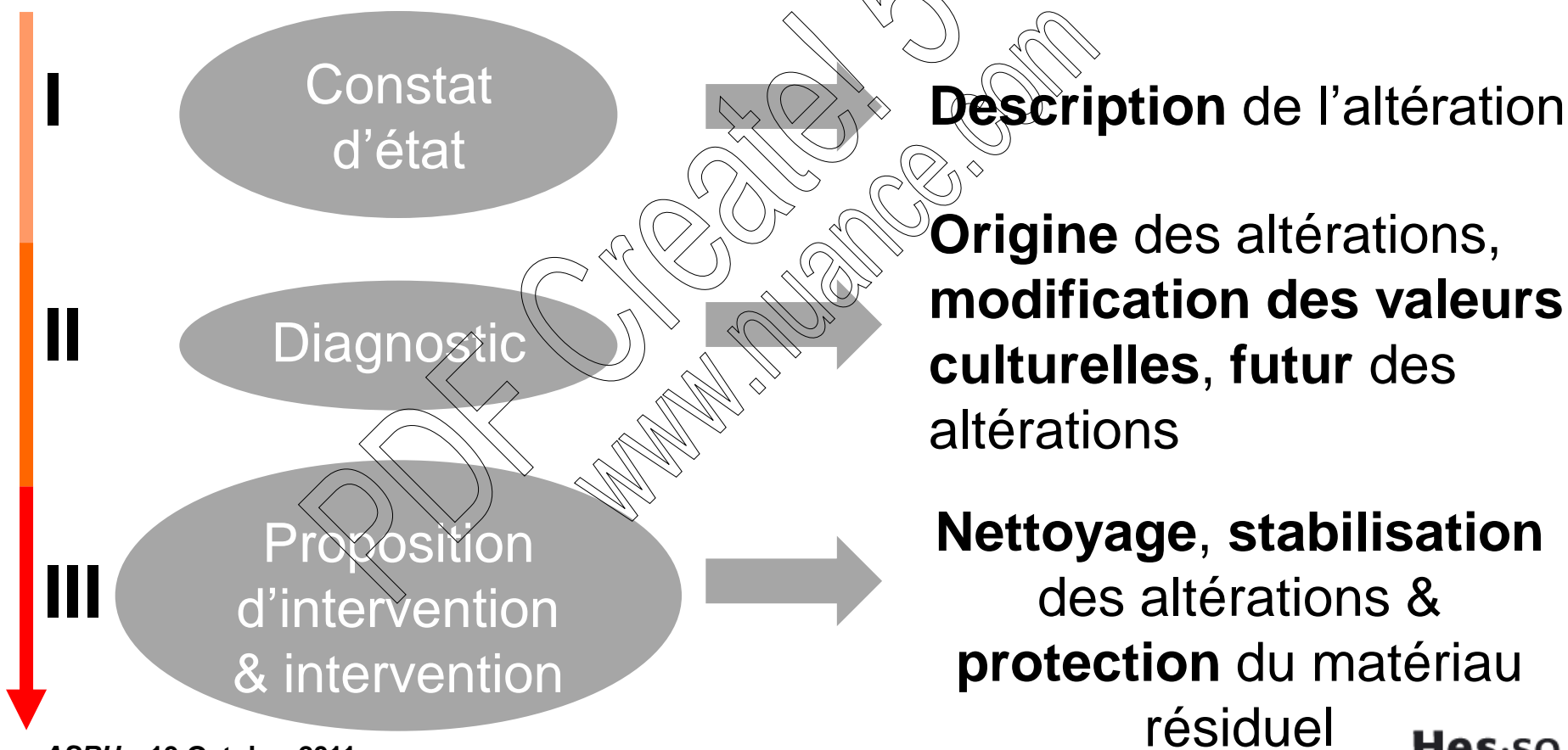
# Spécificité des objets composites

Ex:  $\neq$  réactivité entre bois et métal à l'environnement:  
décollements  $\rightarrow$  nouvelles formes de corrosion



Pendule style Louis XV, marqueterie Boulle, HEAP, CdF, © M. Daval

# Appréciation de l'altération des matériaux métalliques en conservation-restauration



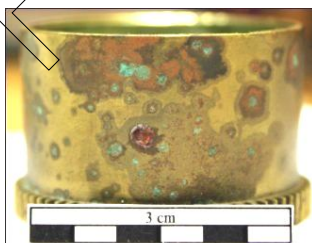
# Constat d'état

## Approche macroscopique (non invasive mais superficielle) Couleurs des produits de corrosion ↔ nature de matériaux ↔ réactivité



Poids en plomb, chronographe (© MIH)

Métal	Couleurs et activité électrochimique des produits de corrosion
Aluminium	blanc terni (stable) ; blanc poudreux (actif)
Cuivre	rouge, noir (stable) ; blanc émeraude (actif) ; bleu, vert (stable ou actif)
Fer	noir (stable) ; orange poudreux (actif)
Plomb	blanc (actif), rouge, jaune (stable)
Nickel	vert (actif ou stable)
Argent	Bleu, marron, noir (stable)
Etain	gris clair (actif), gris foncé (stable)
Zinc	blanc (stable)



Barillet en laiton, pendule de Paris (© A. Michel)

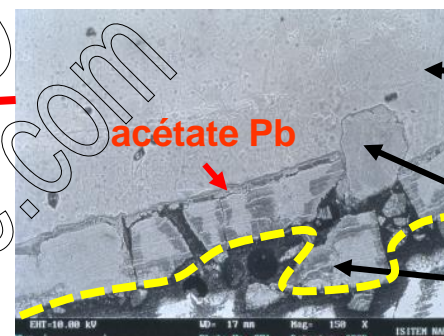
Vis en acier, cabinet horloge de Paris (© A. Michel)



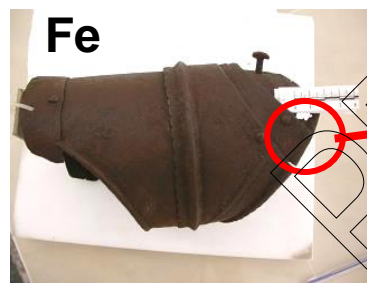
# Approche microscopique (invasive mais à cœur)



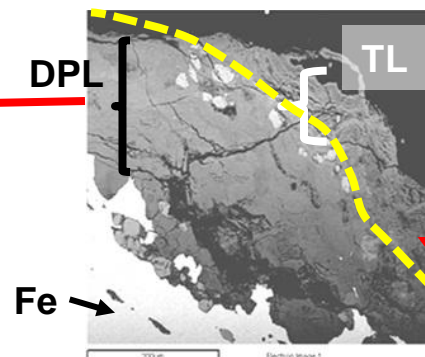
**Binoculaire**



**MEB**



**Binoculaire**



**MEB**

**Pb**  
**PbCO<sub>3</sub>**  
nouvellement formé  
**PbCO<sub>3</sub>**  
ancien

**DPL**: principalement  $\alpha$ -FeOOH  
**TL**: principalement  $\gamma$ -FeOOH

**Chlorures Fe**

## Diagnostic



<http://www.max-tetelin.com/fr/antique/169782160/847-grande-horloge-en-chene-xixeme-siecle>

ASRH – 19 October 2011

## Origine des altérations

- Fortes fluctuations de HR (humidité relative) et T (température)
- Empoussièrement
- Vapeurs d'acide acétique (bois – cabinet des horloges ...)
- Sueur
- Acidification des lubrifiants



<http://www.lallement.com/Montres/viewtopic.php?f=4&t=1318>



Barillet,  
© M. Daval

## Modification des valeurs culturelles

- Historique  
/ancienneté/authenticité: ↗

- Utilisation: ↗

- Esthétique: ↘

- Fonctionnelle:

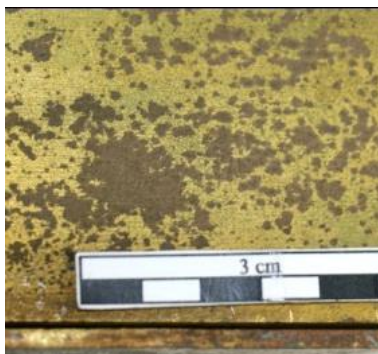
- ↘ lisibilité des différents éléments

- ↘ possibilité de remise en fn



Mécanisme d'horloge de clocher  
Girard à sonnerie des quarts

<http://www.sulka.fr/girard/>

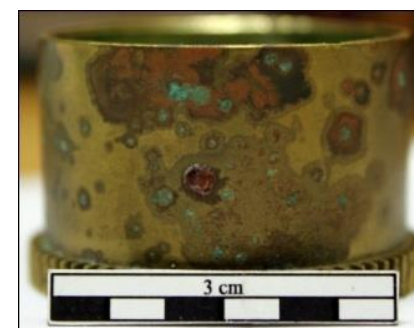


© A. Michel



© M. Daval

© S. Richard



© A. Michel

## Devenir futur des altérations

Stables ou instables selon les matériaux

- Perte de traitements de surface (dorure, vernis)
- Perte de lisibilité
- Altération plus ou moins profonde du métal

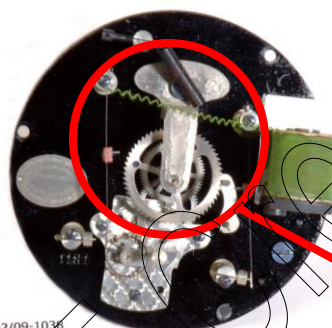
# Proposition d'intervention

## Stratégie de CR permettant d'assurer la conservation à long terme des matériaux

### Non intervention

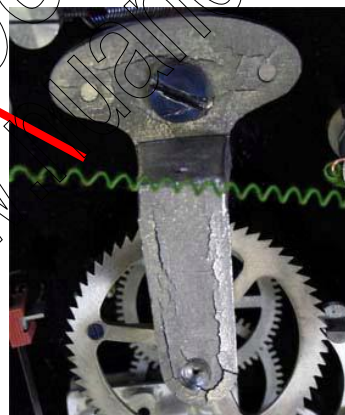


Horloge à mouvement  
électrique, MIH, début  
XXe siècle © V.  
Seematter

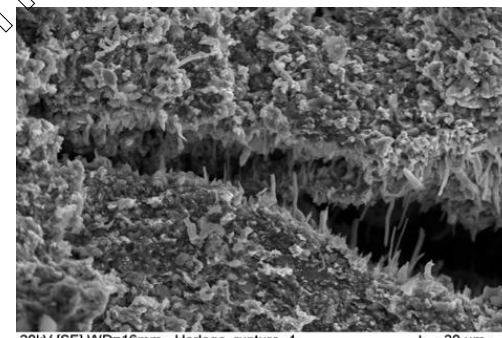


HECR-10/02/09-1036  
MIH IV-212  
Avant traitement

Mécanisme



Pont du rochet



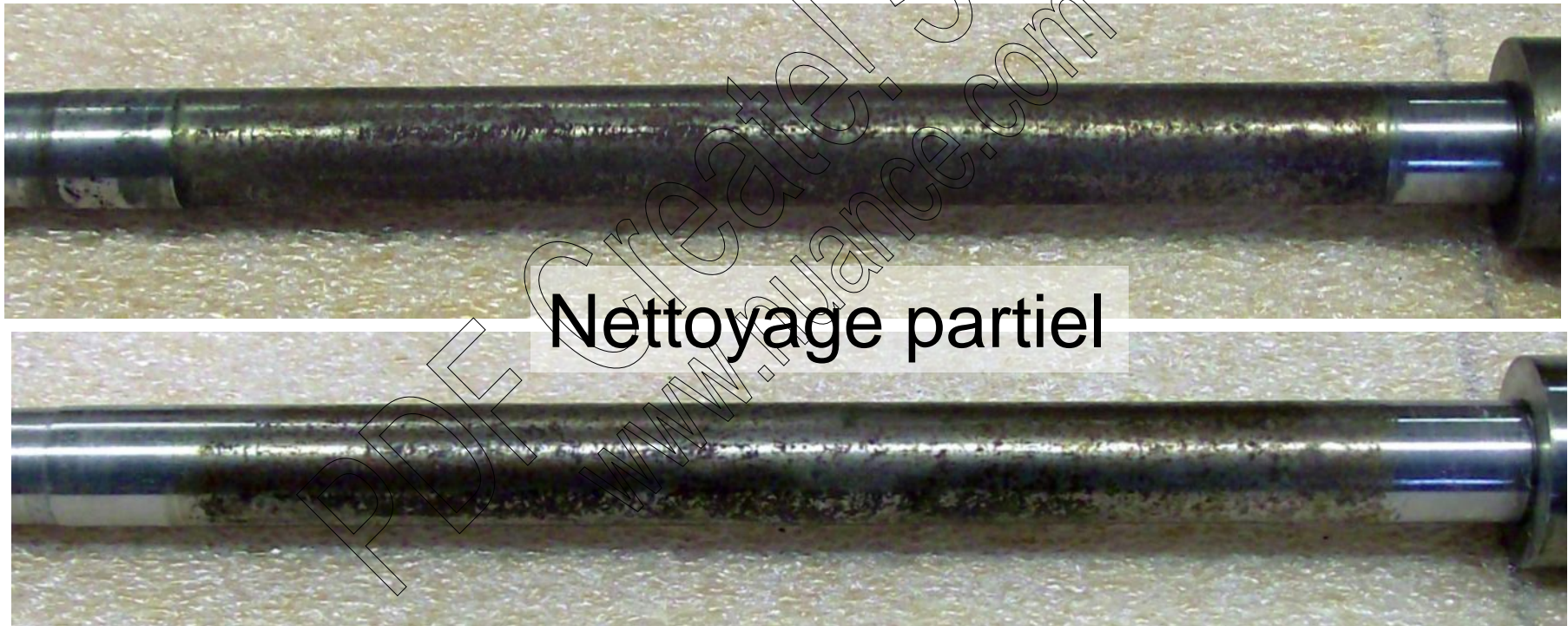
20kV [SE] WD=16mm - Horloge\_rupture\_4 | 20 µm

- alliage  $ZnAl_{17}Sn_{11}Cu_4$ ,
- oxydé à coeur
- hétérogénéité des phases: ↗ altération

**Matériau inadapté ⇔ caractère prototype du mécanisme ⇔ unicité de l'horloge**

## Nettoyage

Revenir à la limite de la SO ou un aspect de surface proche de celui du matériau original



Axe de remise à zéro, chronographe © S. Richard

## Stabilisation

### Extraction des espèces agressives (savons)



Couvercle du barillet. Pendule Louis XVI, HEAP, CdF, Dégradation du laiton par un lubrifiant vieilli © M. Daval.

## Protection

- En atmosphère non contrôlée. Application de:
  - inhibiteurs de corrosion (carboxylates de sodium: aciers et alliages de cuivre peu altérés): protection temporaire
  - Revêtements (cires, vernis): protection plus permanente



Chronographe, MIH, © S. Richard

- En atmosphère contrôlée: idéal car aucune protection est nécessaire.

# De l'utilisation esthétique (voire sentimentale) de l'altération environnementale...



Cadran en  
acier Corten

<http://kwd.freelance-lille.com/index.php?pn=gamme&idproduct=18>



"Titanic-DNA",  
Romain Jérôme

<http://www.watchtoday.org/>

# Conclusion

- En CR l'altération des métaux est **un fait**
- **Valeurs culturelles:** ↗ historicité/usure/authenticité mais  
↘ esthétisme & fonctionnalité
- **Afin d'agir** → nécessité de comprendre l'altération:
  - Diagnostic correct
  - Proposition de traitements de CR adaptés.