

Lorsque la restauration implique des interventions qui vont à l'encontre du fonctionnement initial de l'objet

Le cas des piles sèches Leclanché de l'Armée suisse conservées à la
Fondation HAM

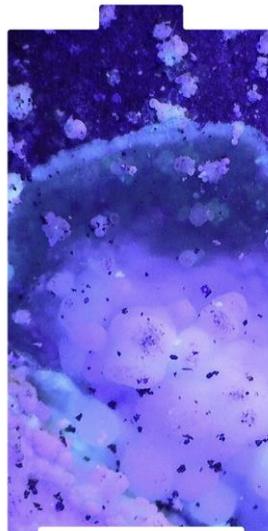
Mémoire présenté par

Nydegger Noémie

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO en Conservation-restauration

Orientation objets scientifiques, techniques et horlogers



Année académique 2022-2023

Remise du travail : 17.07.2023

Jury : 31.08.2023

Nombre de pages : 261

Annexes incluses

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 :

Le 17.07.2023

Remerciements

Haute Ecole Arc, Neuchâtel

De chaleureux remerciements à Jeanneret Romain, conservateur-restaurateur métaux et objets techniques à l'Abbey de St- Maurice, P. chargé de cours à la HE-Arc et restaurateur indépendant. Un très bon référent et membre du jury qui m'a conseillé et permis de me concentrer sur l'essentiel.

Aux membres du jury du Master en conservation-restauration pour leur encadrement et soutien lors de la phase préparatoire et la réalisation du mémoire : Jeanneret Romain ; Dr. Bertholon Regis, P. HES et responsable de la filière Conservation-restauration à la Haute Ecole Arc ; Dr. Degriigny Christian, P. et chercheur à la Haute Ecole Arc en conservation-restauration ; Schenkel Tobias, P. chargé d'enseignement à la Haute Ecole Arc en conservation-restauration ; Boissonnas Valentin, P. chargé d'enseignement à la Haute Ecole Arc en conservation-restauration.

Brambilla Laura, cheffe de projet de recherche & Passaretti Arianna, doctorante au sein de la Haute Ecole Arc en conservation-restauration pour les analyses FTIR-ATR & Raman. Elles ont pu consacrer du temps pour la réalisation et l'interprétation des résultats d'analyses.

Schenkel Tobias, qui a consacré du temps pour effectuer les analyses XRF et discuter des résultats obtenus.

Fondation HAM, Thoune

Des remerciements particuliers à Tarchini Antonin, restaurateur objets techniques à la *Fondation HAM* qui a été un très bon maître de stage. Il a veillé à ce que l'étude des objets et la réalisation des interventions de restauration se passent dans les temps dans un cadre respectueux et agréable.

De chaleureux remerciements à Ernsthausen Nadia, restauratrice papier à la *Fondation HAM* qui m'a aidé à appréhender les éléments en papiers et cartons et qui m'a encadrée lors de diverses interventions.

Smithonian Museum, Washington D.C.

De sincères remerciements à Sweeney Meredith, restauratrice d'objets au Smithonian Museum, Washington D.C. qui a été une mentore dont le soutien et échanges réguliers m'ont permis d'aborder les objets du mieux possible avec les moyens à disposition. Elle a su me rassurer et m'encourager pendant les mois de travail.

Fondation HAMFU, Uster

Eigenmann Anina, Dr. Phil. et ses collègues qui m'ont fait visiter la *Fondation HAMFU* et grâce à qui j'ai pu consulter des archives militaires directement liées aux objets.

Musée ENTER, Soleure

Kunz Felix, créateur de la *fondation ENTER* que j'ai pu questionner au sujet de l'histoire des piles Leclanché. A toute l'équipe de la fondation, des remerciements sincères pour m'avoir encadrée lors d'un stage durant lequel j'ai pu rechercher des informations historiques sur les piles Leclanché.

Hochschule der Künste Bern, Berne

Becker Thomas, responsable des techniques de radiographie X de biens culturels qui a pris le temps d'effectuer des radiographies sur quelques-uns des objets de l'étude.

EPFL, Lausanne

Perrenoud Gary, collaborateur technique à l'EPFL, qui m'a consacré du temps pour effectuer une tomographie à rayons X sur une pile de campagne.

Aux relectrices

Girardet-Nydegger Verena, Perren Daniela et Bernard Marie-Pierre. Un grand merci pour avoir pris le temps de faire des retours constructifs.

Merci à Wieniukiewicz Kevin et Nydegger Marc pour leur soutien moral et logistique pendant toutes ces années.

Mes remerciements chaleureux à toutes les personnes qui m'ont soutenues de près ou de loin pendant les mois consacrés à ce travail.

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	9
Abstract	10
Zusammenfassung.....	11
Introduction	12
Partie I : Présentation des objets et contexte historique	14
1 Présentation des objets	15
1.1 Planche 1 - F : Rohstoffe für Elemente und Batterien	15
1.2 Planche 2 - C : Aufbau der Element.....	17
1.3 Planche 3 - A : Elemente 1,5 Volt.....	18
1.4 Planche 4 - B : Aufbau der Batterien	19
1.5 Planche 5 - G : Aufbau der Batterien	20
1.6 Planche 6 - E : Batterien 3 - 9 Volt.....	21
1.7 Planche 7 - D : Batterien 15 - 60 Volt.....	22
1.8 Planche 8 - H : Batterien 90 - 150 Volt	23
1.9 Historique des planches : Que sait-on ?.....	23
2. Principe de fonctionnement d'une pile.....	26
2.1 La pile sèche Leclanché	28
2.1.1 Georges Lionel Leclanché (1838-1882)	28
2.2 Fonctionnement d'origine de la pile sèche Leclanché	29
2.3 Le principe d'une pile sèche.....	30
2.3.1 Le milieu électrolytique.....	30
2.3.2 Les isolations	34
2.4 Les piles Leclanché de l'Armée suisse	34
2.4.1 Piles prêtes à l'emploi.....	35
2.4.2 Pile de campagne.....	36
2.4.3 Les éléments plats	37

2.5 Techniques de fabrication	39
2.5.1 Les planches	39
2.5.2 Usinage de l'anode	39
2.5.3 Amalgame au mercure	39
2.5.4 Fabrication de la cathode.....	41
3. Les valeurs culturelles associées	42
3.1 Les valeurs et leurs significations	42
3.1.1 Les critères primaires	42
3.1.2. Les critères comparatifs.....	43

Partie II : Constat d'état, propriétés et caractéristiques des matériaux45

4 Constat d'état et examen diagnostic.....	46
4.1 Constat d'état général	46
4.2 L'élément 2C30 : pile de campagne.....	50
4.3 Radiographies X.....	53
4.4 Tomographie X	56
4.5 Comparaison des informations obtenues par radiographie et tomographie..	58
4.5.1 Radiographie X	58
4.5.2 Tomographie X	58
4.6 Les propriétés du zinc	59
4.6.1 Corrosion par piqûre : les chlorures de zinc	61
4.6.2 Oxydes de zinc noirs et blancs	65
4.6.3 Les acétates de zinc	66
4.6.4 Les carbonates de zinc	68
4.6.5 La corrosion bimétallique et les trois facteurs de formation.....	69
4.6.6 'influence du pH sur la formation de produits de corrosion.....	70
4.7 Les attaches et plaquettes métalliques	73
4.7.1 Acier zingué.....	73
4.7.2 Fil de cuivre ou acier nickelé	73
4.7.3 Les plaquettes informatives	75
5. Intervenir : choix et compromis	76
5.1 Démontez les éléments et les conserver séparément	77

5.2 Garder les éléments sur les planches : quel impact ?	78
5.3 Un choix déterminant	78
6 Proposition d'intervention	80
Partie III : Traitements effectués	82
7. Traitements des éléments	83
7.1 Dépoussiérage général	83
7.2 Nettoyage de la planche et des baguettes	84
7.3 Nettoyage d'isolations en PVC et de clous	86
7.4 Nettoyage des papiers imbibée d'électrolyte (cathodes)	88
7.5 Traitement des éléments plats 2C12 & 2C14	90
7.5.1 Élément 2C12	90
7.5.2 Élément 2C14	91
7.6 Traitement des plaquettes informatives et autres éléments d'attaches	92
7.7 Traitement des anodes	93
7.8 Traitements de l'élément 2C30	94
7.8.1 Traitement de l'anode	95
7.8.2 Traitement de la cathode	96
7.8.3 Nettoyage des cartons d'isolation	96
7.8.4 Nettoyage et consolidation de l'étiquette en papier	97
7.8.5 Nettoyage du plastique	97
7.8.6 Nettoyage et retrait d'ancien adhésif du carton bitumé	98
7.8.7 Le remontage de l'élément 2C30	99
7.9 Le traitement de l'élément 2C25	100
7.10 Le remontage des objets sur la planche	103
Partie IV : Proposition de stockage	104
8 Mise en réserve	105
8.1 Proposition de stockage sur grilles	105
8.2 Marquage du numéro d'inventaire	107
8.3 Surveillance	107

Partie V : Discussion des résultats obtenus et conclusion108

9 Discussion des résultats	109
9.1 Les analyses par imagerie.....	109
9.2 Les analyses de composition	109
9.3 Traiter, et après ?	109
Conclusion	111

Annexes A : Références diverses112

A.1 Bibliographie	113
A.2 Liste des figures	125
A.3 Liste des tableaux.....	133
A.4 Liste des spectres	134
A.5 Glossaire	135

Annexes B : informations supplémentaires142

B.1 Georges Lionel Leclanché ; USPatent 64113	143
B.2 Leclanché S.A.	146
B.3 Les piles Leclanché de l'Armée suisse.....	148
B.3.1 Les appareils de l'armée suisse fonctionnant avec des piles Leclanché....	148
B.3.2 Positions de stockage des éléments et batteries Leclanché	149
B.4 Diagramme des étapes de réflexion sur l'attribution des valeurs culturelles ..	151

Annexes C : Constat d'état détaillé.....152

C.1 Tableaux diagnostic et pronostic : Planche 1-F, 2-C & 5-G.....	153
--	-----

Annexes D : Coupons de zinc187

D.1 Les coupons de zinc ; objectifs.....	188
D.1.2 Le métal en contact d'un électrolyte.....	188

D.1.4 Métal corrodé en présence de COV	188
D.1.5 Fabrication d'un électrolyte.....	189
D.2 Le vieillissement des coupons : résultats obtenus	191
D.3 Description des produits de corrosion obtenus sur les coupons.....	201
Annexes E : Résultat des analyses.....	208
E.1 Analyses FTIR-ATR	209
E.2 Analyses Raman	212
E.3 Analyses XRF.....	218
Annexes F : Tests de sensibilité des surfaces	219
F.1 Tests de ph et de conductivité	220
F.2 Confirmation de la présence d'ions chlorures	224
Annexes G : Tests de traitement effectués	225
G.1 Tests de retrait et solubilité de restes de colle	226
G.2 Solutions préparées pour les tests de traitement	231
G.3 Tests de traitement sur les baguettes et la planche	232
G.4 Tests de solubilité et de nettoyage du carton bitumé	236
G.4.1 Tests de la goutte sur le revêtement en bitume	238
G.4.2 Tests de la goutte sur le plastique de l'élément 2C12	240
G.5 Tests de nettoyage sur le papier imbibé (cathode)	241
G.6 Tests de consolidation de la masse cathodique sur une pile sacrificielle	242
G.7 Tests de traitement sur les plaquettes informatives	244
G.8 Tests de revêtement de protection sur une plaque en acier.....	245
G.9 Tests de traitement sur les coupons de zinc	246
G.9.1 Tests de traitement sur coupons vieillis en vapeur saturée d'eau	246

G.9.2 Tests de traitement sur coupons vieillis en vapeur saturée d'eau et échantillon de panneau en fibres	250
G.9.3 Coupons vieillis en vapeur saturée d'eau et échantillon de panneau acide : traitements en bain.....	252
G.9.4 Tests de traitement sur coupons vieillis par électrolyte	254
G.10 Tests de traitement sur une anode très dégradée	257
G.11 Inhibiteur de corrosion.....	260

Résumé

Ce travail de mémoire traite d'une problématique particulière d'objets qui ont été longtemps négligés en conservation-restauration. Les piles, et ici plus précisément les piles sèches Leclanché de l'Armée suisse durant les années 1940 à 1960. La pile Leclanché est constituée d'une anode en zinc, d'une cathode en dioxyde de manganèse et d'une tige de carbone, qui sont en contact électrique via un électrolyte à base de chlorures d'ammonium et de chlorures de zinc. Plusieurs types de piles sèches Leclanché sont présentées sur un lot unique de huit panneaux qui servaient à informer les techniciens et utilisateurs d'appareils de radiodiffusion entre autres.

La conservation-restauration de ce lot représente l'un des défis du domaine : la conservation d'objets qui sont fabriqués pour se dégrader. Une fois en fin de vie, les piles sont généralement jetées ou recyclées, limitant le nombre de ces objets qui se retrouvent en musée. Dans les institutions, ce sont des objets qui ne sont pas nécessairement conservés et qui posent en général des problèmes de conservation, qui induisent des dégradations lorsqu'elles sont laissées dans les appareils ou en contact d'autres objets. C'est le cas des piles sèches Leclanché, qui, de par leurs matériaux constitutifs, non seulement favorisent leur propre dégradation, mais également celles d'autres matériaux à leur contact.

En remettant le lot de planche dans son contexte historique et technique, il est possible de déterminer quelles sont les informations qui devraient être conservées et quelle est leur importance au sein d'un musée. Cela permet d'orienter les interventions et d'établir des objectifs de traitement.

En procédant à des observations et des analyses, des informations technologiques sur la fabrication et l'état actuel de certaines piles ont pu être documentés. Des analyses plus poussées sur une anode ont permis de confirmer la présence de produits de corrosion instables et insolubles dans l'eau comme les carbonates et les chlorures de zinc. Ces produits de corrosion ont été traités afin d'empêcher que le métal restant ne continue de se dégrader trop rapidement.

La limitation des contacts entre les matériaux incompatibles (comme les restes de chlorures provenant de l'électrolyte séché) ou encore entre le métal des anodes et les panneaux de fibre permet de ralentir certains processus de dégradation. Un système d'attaches optimisé et un meilleur lieu de stockage complètent les interventions permettant d'atteindre les objectifs de traitement : améliorer la conservation à long terme des planches pour continuer d'en tirer des informations historiques et techniques.

Abstract

This dissertation deals with a particular problematic of objects that have long been neglected in conservation-restoration. Batteries, and here more precisely the Leclanché dry cells used by the Swiss Army in the 1940s till 1960s. The Leclanché battery consists of a zinc anode, a manganese dioxide cathode and a carbon rod, which are in electrical contact via an electrolyte based on ammonium chloride and zinc chloride. Several types of Leclanché batteries are presented on a single set of eight hard-fibre panels, which were used to inform technicians and users of broadcasting equipment, among other things.

The conservation-restoration of this lot of panels represents one of the challenges of the field, namely the conservation of objects that are manufactured to degrade. At the end of their life, batteries are generally discarded or recycled, limiting their numbers in museums. In institutions, these are objects that are not necessarily conserved and which generally pose conservation problems, leading to degradation when left in equipment or in contact with other objects. This is the case with the Leclanché dry batteries, whose constituent materials lead not only to their own degradation but also to that of other material in direct contact.

By placing the board lot in its historical and technical context, it is possible to determine what information should be preserved and what is important within a museum. This helps to orientate interventions and establish treatment objectives.

Through observation and analysis, technological information on the manufacture and current condition of certain batteries has been documented. Further analysis of one anode confirmed the presence of unstable, water-insoluble corrosion products such as zinc carbonates and chlorides. These corrosion products were treated to prevent further rapid degradation of the remaining metal.

Limiting contact between incompatible materials (such as chloride residues from dried electrolyte) or between anode metal and fiberboard slows down certain degradation processes. An optimized fastening system and improved storage complete the package of measures needed to achieve the treatment objectives: an optimized fastening system and improve storage complete the package of measures to provide historical and technical information.

Zusammenfassung

Diese Diplomarbeit befasst sich mit einer besonderen Problematik von Objekten, die bei der Konservierung und Restaurierung lange Zeit vernachlässigt wurden. Batterien, und hier genauer gesagt die Leclanché-Trockenbatterien der Schweizer Armee in den 1940er bis 1960er Jahren. Die Leclanché-Batterie besteht aus einer Zinkanode, einer Kathode aus Mangandioxid und einem Kohlenstoffstab, die über einen Elektrolyten aus Ammoniumchloriden und Zinkchloriden in elektrischem Kontakt stehen. Verschiedene Typen von Leclanché-Batterien werden auf einem einzigartigen Posten von acht Hartfaserplatten präsentiert, die zur Information von Technikern und Benutzern von Rundfunkgeräten u. a. dienen.

Die Konservierung und Restaurierung dieser Charge stellt eine der Herausforderungen des Fachgebiets dar: die Konservierung von Objekten, die so hergestellt werden, um zu verfallen. Am Ende ihrer Lebensdauer werden Batterien in der Regel weggeworfen oder recycelt, wodurch die Anzahl dieser Objekte, die in Museen landen, begrenzt wird. In Institutionen sind es Gegenstände, die nicht unbedingt aufbewahrt werden und die in der Regel Probleme bei der Aufbewahrung verursachen, die zu Beschädigungen führen, wenn sie in Geräten oder im Kontakt mit anderen Gegenständen belassen werden. Dies ist bei den Leclanché-Trockenbatterien der Fall, die aufgrund ihres Materials ihren eigenen Verfall und den anderen Materialien bei direktem Kontakt begünstigt haben.

Indem man den Ausbildungsplakate in seinen historischen und technischen Kontext stellt, kann man feststellen, welche Informationen aufbewahrt werden sollten und welche Bedeutung sie innerhalb eines Museums haben. Dies ermöglicht es, Interventionen zu lenken und Ziele für die Bearbeitung festzulegen.

Durch Beobachtungen und Analysen konnten technologische Informationen über die Herstellung und den aktuellen Zustand einiger Batterien dokumentiert werden. Weitere Analysen einer Anode bestätigten das Vorhandensein von instabilen und wasserunlöslichen Korrosionsprodukten wie Zinkkarbonaten und -chloriden. Diese Korrosionsprodukte wurden behandelt, um zu verhindern, dass das verbleibende Metall weiterhin zu schnell abgebaut wird.

Durch die Begrenzung des Kontakts zwischen unverträglichen Materialien (wie Chloridresten aus den getrockneten Elektrolyten) oder auch zwischen dem Anodenmetall und den Faserplatten werden bestimmte Abbauprozesse verlangsamt. Ein optimiertes Befestigungssystem und ein besserer Lagerort vervollständigen die Eingriffe, mit denen die Behandlungsziele erreicht werden können: die langfristige Erhaltung der Platten zu verbessern, um weiterhin historische und technische Informationen aus ihnen zu gewinnen.

Introduction

La *Fondation HAM*¹, avec un site à Thoun et à Burgdorf, la *Fondation MHLMW*² à Dübendorf et la *Fondation HAMFU*³ à Uster font partie d'un groupe d'institutions de l'OCMHA⁴, qui sont responsables de la collection du matériel historique de l'armée suisse et ont pour but de documenter l'histoire et le développement technique de l'armée sur les 200 dernières années⁵. Les objectifs de conservation consistent à documenter, stabiliser, décontaminer et conditionner les objets sur du long terme. La remise en fonction n'est pas appliquée, sauf exceptions pour des raisons de conservation et d'utilisation pour démonstration de certains véhicules.

À la *Fondation HAM* sont conservés un lot de huit planches présentant les diverses étapes de la fabrication de piles sèches Leclanché pour l'Armée suisse, des matières premières aux modèles complets. Datant environs des années 1950, ce lot a subi les conséquences du vieillissement.

Les piles et batteries*⁶ sont fabriquées comme consommables, des objets qui se dégradent lors de leur utilisation, telle est leur fonction initiale. Leur durée de vie dépend de certains facteurs (qualité du produit fini, étanchéité, composition des éléments, etc.). Lorsque ce type d'objet n'est plus en utilisation, les matériaux, dont les métaux, se dégradent de par la présence d'électrolyte, constituant un environnement agressif. Des dégradations ont par conséquent été constatées sur ces planches : des corrosions métalliques avancées ayant comme effet le détachement d'éléments, des corrosions métalliques provoquées par contact avec des matériaux rendant l'environnement acide (restes d'électrolyte contenant des chlorures, composés organiques volatiles) et la dégradation de matériaux organiques.

L'étude de ces objets consiste à aborder les points les plus importants pour les restaurer et les conserver de manière adéquate en veillant à couvrir toutes les problématiques : qu'est-ce qui devrait être conservé ? de quelle manière ? par quels traitements ? quelles conséquences ?

La restauration des piles implique d'agir à l'encontre de leur fonction initiale. C'est pourquoi il est indispensable de comprendre leur fonctionnement avant toute intervention. Pour ce faire, il faut comprendre pourquoi et comment elles ont été fabriquées en les remettant dans leur contexte historique et technique.

¹ Fondation matériel historique de l'armée suisse

² Fondation et musée matériel historique aéronautique

³ Fondation matériel historique d'aide au commandement

⁴ Office central du matériel historique de l'armée

⁵ Confédération suisse, non daté [en ligne]

⁶ Les mots qui sont suivis d'une * sont décrits dans le glossaire

Les recherches historiques, les observations et les analyses pré-traitement permettent de mieux établir les objectifs d'intervention. Les solutions apportées sont basées sur des compromis, entre conserver les informations et l'aspect d'origine des planches et conserver au mieux la matérialité des éléments.

Partie I

Présentation des objets et contexte historique

La première partie de ce travail décrit les objets étudiés, expose un historique des piles Leclanché et traite les valeurs culturelles qui y sont associées.

Chapitres 1 à 3

1 Présentation des objets

Un lot de huit planches présentant plusieurs types de piles Leclanché est conservé à la *Fondation HAM*. Ce chapitre permet de les introduire et d'expliquer le fonctionnement d'une pile.

Le numéro d'inventaire HAM-218126 concerne les huit planches qui sont toute de même dimension, à savoir : 65,2 x 84,8 x 1,7 cm (hLp). A l'arrière de chaque baguette supérieure est inscrit, à l'encre, une lettre en majuscule (A, B etc.) et un numéro (1, 2 etc.) est écrit au crayon de papier, dans le coin inférieur gauche (en regardant). Ces informations ont permis de nommer les planches comme tel : 1-F, 2-C etc.

1.1 Planche 1 - F : Rohstoffe für Elemente und Batterien

La planche 1-F montre les matières premières utilisées pour fabriquer : le pôle négatif (anode), le pôle positif (cathode), l'électrolyte, l'isolation interne, les raccords, la fermeture ainsi que l'enveloppe ([figure 1, p.16](#)). Il y a un numéro 1 écrit au crayon sur le coin inférieur gauche de la planche, le F est inscrit à l'encre sur l'arrière de la baguette supérieure.

La planche semble complète, hormis un bouchon manquant pour le bocal en verre contenant du chlorure d'ammonium qui est un produit nocif en cas d'ingestion et qui peut provoquer une sévère irritation des yeux en cas de contact⁷.

⁷ Carl Roth®, 19.10.2022 [en ligne], p.2



Figure 1 Planche 1-F ©HE-Arc, 2023

1.2 Planche 2 - C : Aufbau der Element

La planche 2 – C présente les éléments de fabrication des modèles de piles : 035.115.6 / éléments plats / 035.115.3 et 035.115.5 (pile de campagne) (figure 2, p.17).



Figure 2 Planche 2 – C ©HE-Arc, 2023

1.3 Planche 3 - A : Elemente 1,5 Volt

Comporte les éléments de 1.5 Volt, à savoir les : 035.115.1 à 035.115.9 et les piles plates modèles 151, 152, 155, 112, 132, 135 et 143. La partie inférieure présente les éléments seuls sans leurs emballages et la partie supérieure les modèles finis. Ces éléments de 1,5 Volt peuvent être assemblés en batteries de diverses puissances (figure 3, p.18).

La planche est complète, en bon état en apparence mais à l'arrière, la majorité des attaches métalliques sont corrodées et il semblerait qu'il y ait des traces de coulures d'électrolyte.



Figure 3 Planche 3 - A ©HE-Arc, 2023

1.4 Planche 4 - B : Aufbau der Batterien

Cette planche comporte les éléments de fabrication de piles en batterie : 035.145.1, 035.145.3 et 035.260.1.

La planche est incomplète, il manque 2 éléments de cathode et 6 ne tiennent plus à cause d'une corrosion trop avancée des attaches métalliques, comme pour la planche 2 - C (figure 4, p.19).



Figure 4 Planche 4-B ©HE-Arc, 2023

1.5 Planche 5 - G : Aufbau der Batterien

Comporte les batteries d'éléments plats 035.310.1, 035.290.3 et d'une batterie 035.290.2 composée des piles plates et cylindriques (figure 6, p.20). Globalement les mêmes types de dégradation que pour la planche 4 - B : des attaches métalliques corrodées et des éléments qui ne sont plus maintenus. Une cathode et deux anodes ont été retrouvés dans de grandes anodes en zinc (figure 5, p.20). En parcourant les anciennes photographies, elles ne sont pas initialement sur cette planche et il n'a pas été possible de les replacer quelque part sur les huit planches. Elles se sont retrouvées ici à un moment donné et il serait bon de les conserver, peut-être à part. La corrosion de l'anode en zinc qui contient la cathode est très avancée.



Figure 5 Cathode et anodes retrouvées sur la planche ©HE-Arc, 2023

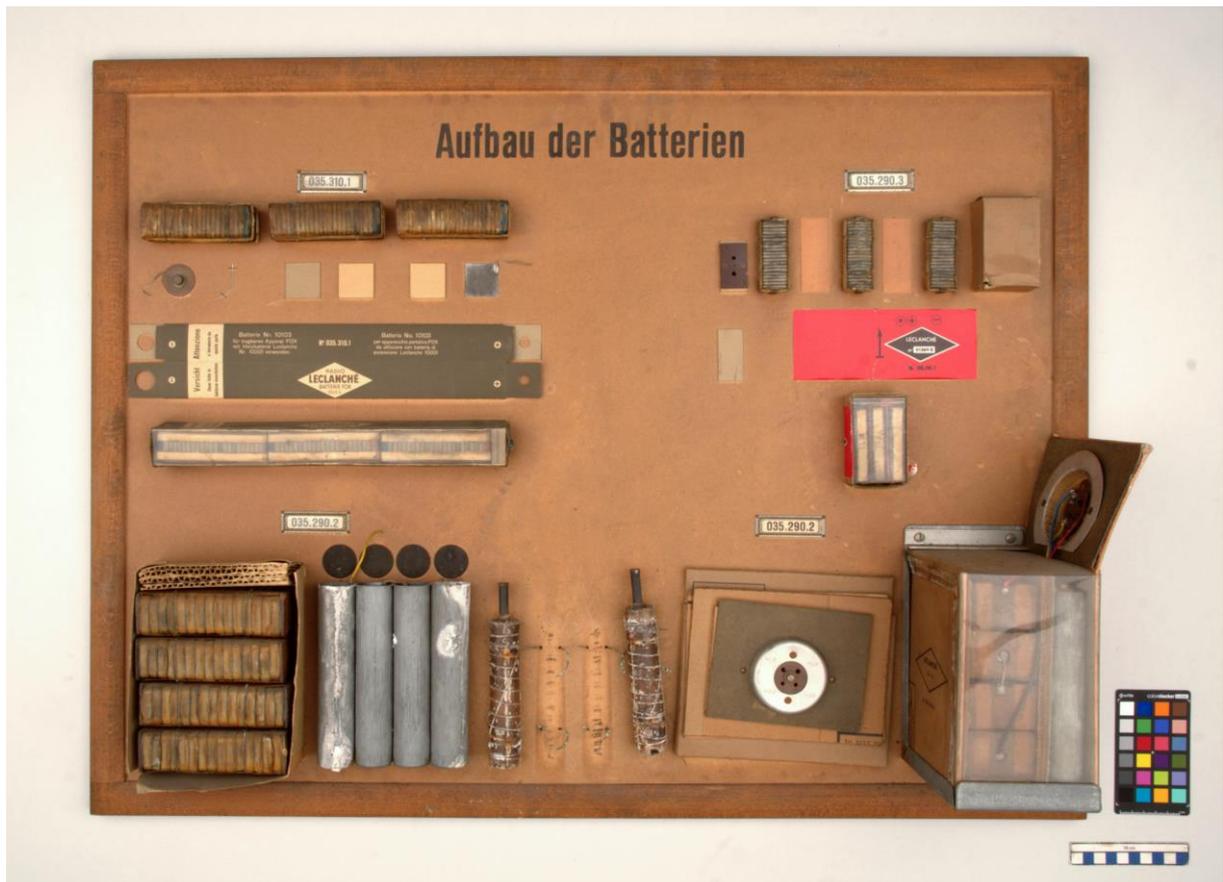


Figure 6 Planche 5 – G ©HE-Arc, 2023

1.6 Planche 6 - E : Batterien 3 - 9 Volt

Comporte les batterie 035.130.1 à 035.130.3, 035.145.1 à 035.145.5, 035.160.1 à 035.160.3 et pour finir, 035.190.1 (figure 7, p.21). Ce dernier modèle ne tient plus à la planche mais sinon, la planche semble en bon état et complète.



Figure 7 Planche 6- E ©HE-Arc, 2023

1.7 Planche 7 - D : Batterien 15 - 60 Volt

Comporte les batteries 035.215.1, 035.222.1, 035.224.1, 035.230.1, 035.245.1 (manquant), 035.245.2, 035.251.1, 035.260.1 et 035.260.2 (figure 8, p.22). Hormis la batterie manquante, cette planche semble en bon état, bien qu'il y ait ce qui semble être des coulures d'électrolyte ou autre produit ayant contribué à la formation de produits de corrosion métallique à l'arrière de la planche.

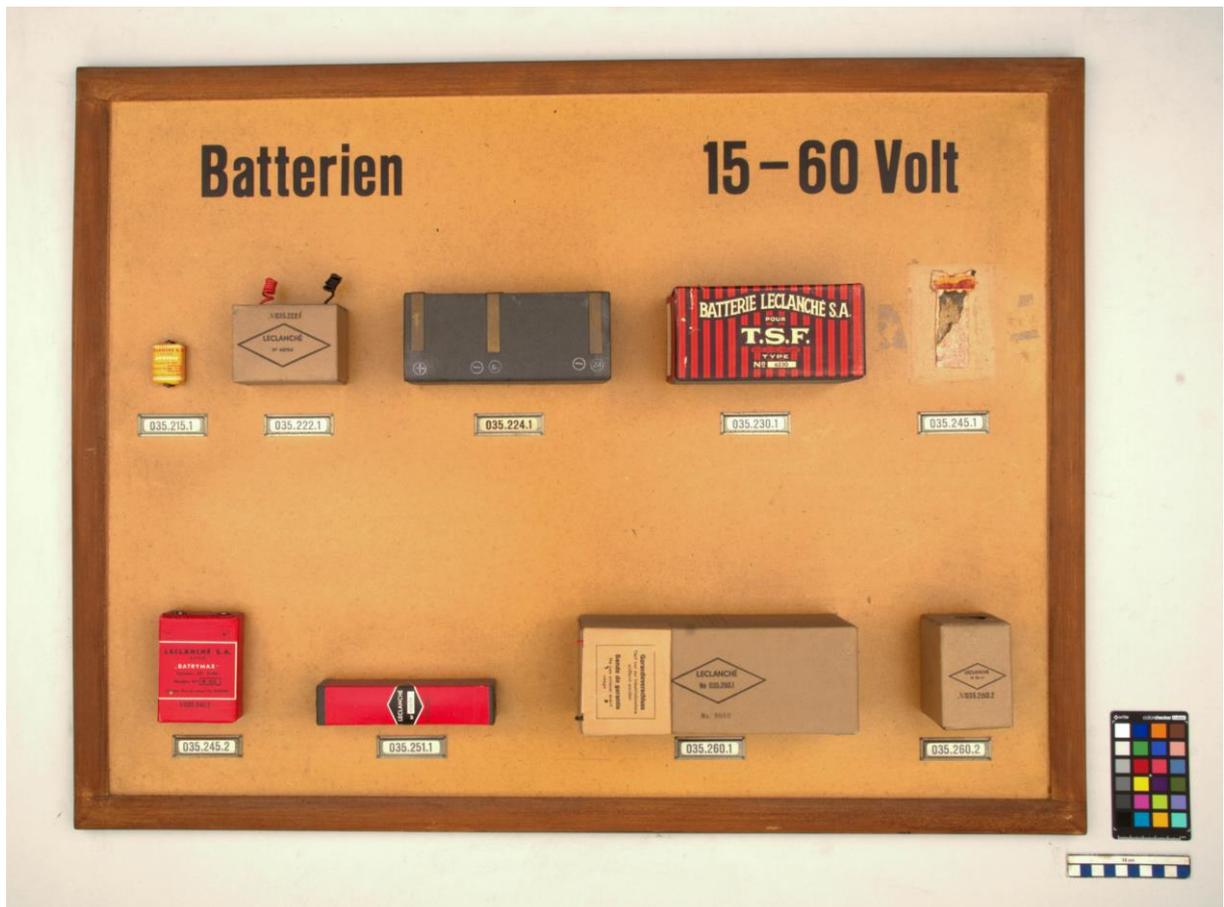


Figure 8 Planche 7 – D ©HE-Arc, 2023

1.8 Planche 8 - H : Batterien 90 - 150 Volt

La planche 8 - H Semble complète et en bon état, comportant les batteries 035.290.1, 035.290.2 035.290.3, 035.310.1, 035.313.1, 035.313.2, 035,315.1, 035,315.2 et 035,315.3 (figure 9, p.23).

Certaines dégradations à l'arrière des planches pourraient provenir du contact avec la face avant d'une autre planche. Elles ont vraisemblablement été stockées ensemble, les unes contre les autres. C'est dans cet état qu'elles sont arrivées à la Fondation HAM.



Figure 9 Planche 8 – H ©HE-Arc, 2023

1.9 Historique des planches : Que sait-on ?

Pour bien appréhender ces objets, il faut distinguer la technologie de fabrication et le fonctionnement des piles sèches de la fabrication et de l'utilisation du lot de planches. Les piles servent initialement à faire fonctionner des appareils, mais dans le cas des planches, elles servent à informer. Ce lot permet de comprendre la fabrication, le fonctionnement et l'usage de ce type de pile dans l'armée suisse. Ce sont ces informations qui devraient être conservées en priorité, d'autant plus qu'un document de l'armée⁸ vient compléter les connaissances sur ces dernières.

⁸ Armée suisse, 65.8 f, 1954 & E.D.M.Z, 1956

Après une enquête interne, il est possible que le lot ait été stocké à Frutigen avec du matériel sanitaire de l'armée. Suite à des dégâts des eaux provoqués par la tempête Iota fin 2020, ce lot aurait été déménagé à Mitholz avant d'arriver à la *Fondation HAM* aux alentours de 2021. On ne sait pas où elles étaient avant.

D'après nos connaissances, il est possible qu'une fabrique spéciale pour l'armée ait existé, soit dirigée par Leclanché S.A., soit par l'armée. Les ouvriers qui fabriquaient les piles ont pu être des militaires professionnels, des militaires civils ou encore des ouvriers de Leclanché. Le but de ces planches était probablement d'informer les mécaniciens d'appareils de transmission ainsi que les soldats qui utilisaient ces appareils qui fonctionnaient grâce aux piles sèches Leclanché. Les anciennes photographies trouvées dans un cours de l'armée de 1956⁹ (figure 10, p.25) laissent présumer que ce cours et les planches auraient pu faire partie de la formation des mécaniciens d'appareils de transmission.

Les modèles de piles exposés semblent être spécifiques à l'armée suisse, tout comme la présentation sur des planches. On ne sait pas si tous les modèles ont été des piles et batteries usagées ou exprès fabriquées spécialement pour présentation voire démonstration.



Figure 10 Ancienne photographie d'une planche semblable à la 5-G © E.D.M.Z, 1956, p.25

⁹ E.D.M.Z, 1956

L'aspect pédagogique n'est pas si inhabituel au sein d'anciens objets de l'armée suisse. La planche illustrant divers accessoires de cavalerie et accessoires personnels (figure 11, p.26) en est un bon exemple, datant de 1945¹⁰. On remarque une ressemblance certaines entre les planches qui maintiennent les éléments de batterie et celles-ci, au niveau du format qui est le même (84 cm x 64 cm) et par le fait que les éléments sont maintenus par des fils métalliques ou collés. Elles avaient fait l'objet d'une restauration aux alentours de 2013¹¹ mais étaient dans un état de conservation plus stable avant restauration par rapport aux lot étudié ici. Cela peut être dû à une différence de manipulation, de stockage ou encore et principalement par rapport aux matériaux eux-mêmes comme l'électrolyte des piles qui est très agressif pour les métaux, car il ne faut pas oublier que le principe de fonctionnement d'une pile est basé sur l'oxydation de l'anode. Les similitudes relevées laissent penser que les planches ont été fabriquées au sein de l'armée suisse.



Figure 11 Ancienne photographie d'une planche semblable à la 5-G © E.D.M.Z, 1956, p.25

¹⁰ Stiftung HAM, 01.05.2013, p.1

¹¹ *Ibidem.* p.10

2. Principe de fonctionnement d'une pile

Pour conserver des piles, il est primordial d'assimiler leur fonctionnement. Une fois cette étape réalisée, il est possible de comprendre comment les conserver et les restaurer. L'histoire technique de ces objets aide à comprendre pourquoi ces piles sont fabriquées d'une certaine manière et pourquoi certains matériaux, comme le zinc et le manganèse, ont été utilisés.

Une pile est un dispositif permettant de produire de l'électricité en convertissant l'énergie chimique en énergie électrique lorsqu'il y a des réactions d'oxydo-réduction*.

Dans une pile, de manière conventionnelle, un courant électrique se déplace de la cathode* vers l'anode*. On va utiliser ces termes en partant du principe que les électrons se déplacent toujours de l'anode à la cathode. Le schéma ci-après explique le fonctionnement basique d'une pile ([figure 12, p.27](#)). Les réactions d'oxydation* se produisent au niveau de l'anode, tandis que les réactions de réduction* se font à la cathode lorsque deux métaux sont plongés dans un même électrolyte*. Dans le type de pile Leclanché étudié, la cathode est en manganèse et l'anode en zinc. Ces éléments sont reliés par un électrolyte à base de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc.

Fonctionnement général d'une pile

Une pile est composée de deux électrodes et d'un électrolyte solide ou liquide qui sont enfermés dans une capsule étanche de forme cylindrique ou prismatique

PILE ÉLECTRIQUE :

Générateur non rechargeable permettant de produire de l'énergie électrique à partir de réactions mettant en jeu des espèces chimiques et des électrons. Permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique

ELECTRODE :

Composé d'un collecteur électronique (plaque, grille ou déployé métallique) qui sert de structure conductrice électronique sur lequel est appliquée de la matière réactive (positive ou négative) appelée « matière active ». Il y en a 2 par pile.

ELECTROLYTE:

Liquide ; composé d'un sel ionisable dissous dans un solvant ou un mélange de solvants.

Solide ; à base de polymère dans lequel se trouve un sel ionisable dissous ou de composés minéraux comportant des ions mobiles au sein de la structure.

-> conductivité dite ionique

DIELECTRIQUE:

Composé qui ne peut pas conduire le courant électrique et souvent utilisé comme isolant électrique (vide, verre, eau déionisée, plastiques)

ELECTRODE NÉGATIVE / ANODE:

Composés dont le potentiel est le plus bas possible comme; Pb, Zn, Al, Mg, Ca, Li, etc.

Dans la région anodique se trouve la réaction dite globale d'oxydation (pôle négatif). Libération d'ions positifs.

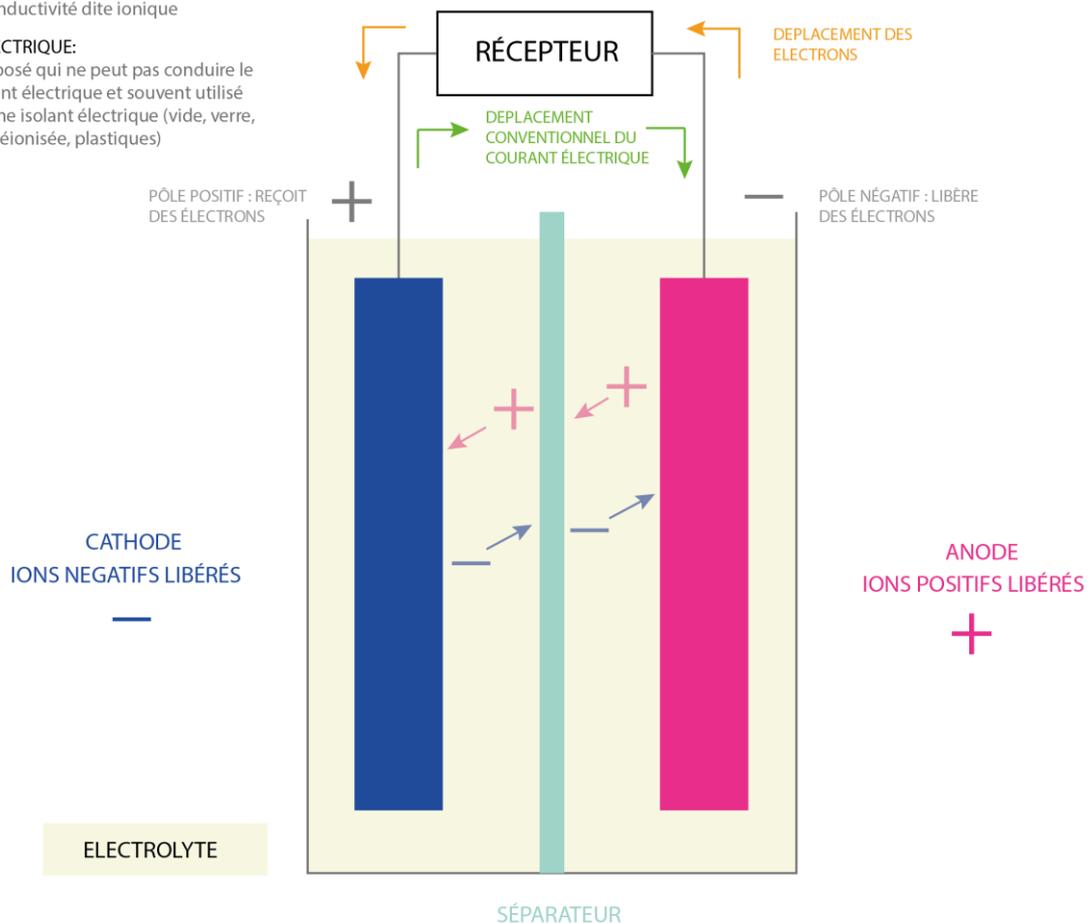
ELECTRODE POSITIVE / CATHODE:

Composés dont le potentiel est le plus haut possible comme; oxydes, sulfures, halogénures, ou composés mixtes

Dans la région cathodique se trouve la réaction dite globale de réduction (pôle positif). Libération d'ions négatifs.

SÉPARATEUR :

séparateur fibreux ou poreux imbibé de l'électrolyte liquide qui permet une séparation physique des électrodes (empêche les court-circuits tout en permettant les échanges d'ions entre les électrodes.



Informations pour construire le schéma © CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne] & SARRAZIN Christian, 10.02.2022 [en ligne]

Figure 12 Schéma fonctionnel d'une pile ©HE-Arc, 2023

2.1 La pile sèche Leclanché

Pour bien comprendre ces objets, il faut remonter l'histoire des piles depuis la seconde moitié du 19^e, période durant laquelle ce type de piles fit son apparition grâce à Georges Leclanché, jusqu'à la moitié du 20^e, époque à laquelle les objets étudiés ont été fabriqués.

2.1.1 Georges Lionel Leclanché (1838-1882)

Georges Lionel Leclanché est né en 1838 à Paris. Il a été diplômé de *l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures* comme ingénieur-chimiste en 1860¹².

De 1864 à 1871, Leclanché a été engagé par la *Compagnie des Chemins de fer de l'Est* afin de travailler sur la « transmission électrique de l'heure » et participa à des recherches dans le domaine de l'électrochimie et les « éléments électriques »¹³. Il constata les

insuffisances des piles dans le dispositif de sécurité permettant aux voyageurs d'alerter le personnel du train en cas de danger et il construit un « élément cuivre-carbonate » qu'il a fait breveter le 1^{er} juin 1866 devant la *Société des Ingénieurs Civils*¹⁴. Le 8 juin 1866¹⁵, il fit breveter « l'élément manganèse » et reçut sa première distinction lors de *l'Exposition universelle de Paris (1867)*¹⁶ (annexes B.1, p.143-145). Il exploita son invention à l'échelle industrielle, ce qui suscita un fort intérêt international auprès de *l'Administration belge des télégraphes*, des *Chemins de fer hollandais* et de la *Confédération helvétique*¹⁷. Son invention, appelée « cellule » était considérée comme la meilleure à cette époque mais Leclanché voulait améliorer leur capacité et simplifier leur fabrication.

Avec l'acquisition de nouveaux brevets, les piles ont pu être améliorées au niveau de l'augmentation de l'énergie produite ainsi que la diminution de la résistance interne, permettant une fabrication facilitée¹⁸.

Dès le début du 20^{ème} après la mort de Georges Leclanché, sa famille a vendu les droits de fabrication et d'utilisation de son élément à l'étranger et c'est ainsi que naquirent d'importantes entreprises industrielles *Leclanché*, bien connues et encore en activité aujourd'hui en Suisse et à l'étranger¹⁹. En annexe se trouve une page résumant les activités de l'usine Leclanché S.A., de ses débuts à nos jours (annexes B.2, p.146-147).



G. Leclanché
1838—1882

Figure 13 Georges Leclanché
©PIGUET J., p.209

¹² PIGUET J., E-Periodica, Bull.ASE 58(1967)5, 04.03.1967, p.209-211 [en ligne], p. 209

¹³ E-Periodica, Bull. SEV 53(1962)20, 06.10.1962, p.950 [en ligne], p.950

¹⁴ PIGUET J., E-Periodica, Bull.ASE 58(1967)5, 04.03.1967, p.209-211 [en ligne], p. 210

¹⁵ *Ibidem*.

¹⁶ E-Periodica, Bull. SEV 53(1962)20, 06.10.1962, p.950 [en ligne], p.950

¹⁷ *Ibidem*.

¹⁸ PIGUET J., E-Periodica, Bull.ASE 58(1967)5, 04.03.1967, p.209-211 [en ligne], p. 210

¹⁹ E-Periodica, Bull. SEV 53(1962)20, 06.10.1962, p.950 [en ligne], p.950

2.2 Fonctionnement d'origine de la pile sèche Leclanché

Il s'agit à l'origine d'une pile n'utilisant qu'un seul liquide (communément appelé forme humide²⁰), produisant un courant constant grâce à une cathode en charbon de cornue ou charbon aggloméré²¹. Le corps dépolarisant* est fabriqué en bioxyde de manganèse concassé et mélangé, à hauteur de 80%, dans une poudre de charbon²², formant un corps solide très facilement réductible²³. Le bioxyde de manganèse présente des caractéristiques très intéressantes : inoxydable, insoluble, et a une grande affinité pour les corps combustibles²⁴. Ce dernier terme désigne l'affinité avec l'hydrogène, qui est un corps perturbateur dans le fonctionnement des piles qui peut être supprimé par réaction avec le bioxyde de manganèse²⁵. C'est ce qu'on appelle la réaction de dépolarisation. Le modèle de pile sèche Leclanché de 1860 était l'élément primaire le plus courant à son époque et ne pouvait pas être rechargé. La réaction chimique, permettant à la pile de fonctionner, est terminée lorsque le bioxyde de manganèse est totalement épuisé²⁶.

Originellement, Leclanché construisait chaque pile avec un vase externe remplis d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), à 20% environ dans l'eau²⁷ (figure 14, p.29), dans lequel baignait une lame ou crayon cylindrique de zinc amalgamé (version améliorée des anciennes lames de zinc non amalgamée, qui est moins attaquée par l'électrolyte lorsque la pile n'est pas en fonction²⁸). Le choix de cet électrolyte par Leclanché est basé sur plusieurs tests effectués dans des solutions qui ne devaient pas être trop acides ou contenant des sels qui pouvaient attaquer le bioxyde de manganèse ou le zinc. Il n'y avait que les sels de métaux dit alcalins (Li, Na, K, etc.) qui étaient considérés comme inoffensifs²⁹. Un point important concerne la dépolarisation qui devait pouvoir se faire facilement dans l'électrolyte et c'est une solution de chlorure d'ammonium qui s'est révélée très efficace³⁰ et le dioxyde de manganèse est insoluble dans ce type de solution³¹.

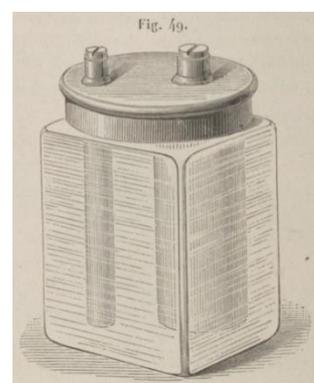


Figure 14 Pile Leclanché ordinaire à vase poreux ©CAZIN Achille, 1881, p.150

²⁰ JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne], p.1

²¹ CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne], p.59

²² ADAM Michel, 1928, p.214

²³ CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne], p.59

²⁴ HUARD Charles-Lucien, 1893 [en ligne], p.6

²⁵ LECLANCHE G. 01.06.1867 [en ligne], p.2

²⁶ 3B Scientific® Physics GmbH, 2022 [en ligne], p.5-6

²⁷ *Ibidem.* p.6

²⁸ CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne], p.57

²⁹ LECLANCHE G. 01.06.1867 [en ligne], p.4

³⁰ *Ibidem.* p.5

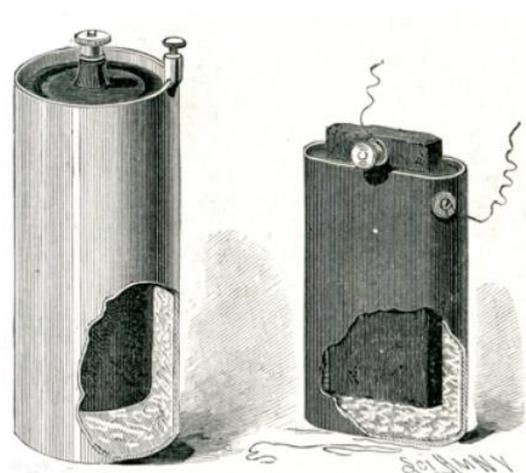
³¹ HUARD Charles-Lucien, 1893 [en ligne], p.6

Le zinc a une bonne compatibilité avec les électrolytes aqueux, il n'est pas cher et peu toxique³², rendant la pile Leclanché très économique (pas chère d'installation, et ne nécessite presque pas d'entretien). Ce type de pile pouvait durer entre deux et trois ans³³ et était plutôt adapté à usage intermittent. En usage continu, le mélange dépolarisant finissait par s'épuiser et la pile pouvait se polariser et court-circuiter³⁴.

2.3 Le principe d'une pile sèche

La conception de la pile sèche est en général attribuée à Carl Gassner aux alentours de 1888 et a amené à deux changements structuraux majeurs dans la fabrication des piles Leclanché³⁵ :

- 1) L'anode de zinc sous forme de tige a été remplacée par un contenant cylindrique.
- 2) Le mélange de bioxyde de manganèse et de carbone a été formé en cylindre qui entoure la cathode centrale en tige de carbone. L'espace entre le contenant de zinc et la cathode a été rempli d'une pâte électrolytique à base d'amidon et de farine contenant du chlorure d'ammonium et du chlorure de zinc.



Dr. Gassner's Dry Battery.

Figure 15 Pile sèche de Gassner, ~1890
©JENSEN William B., p.3

2.3.1 Le milieu électrolytique

Une composition typique de l'électrolyte de piles Leclanché serait : $1M^* ZnCl_2 + 2M NH_4Cl$. La pile peut être utilisée dans une fourchette de pH* assez large, entre 4 et 9 mais le pH de l'électrolyte est légèrement acide, aux alentours de 5.2³⁶. Il y a en général une petite quantité de chlorure d'ammonium qui avait pour but d'améliorer le contrôle du pH du milieu électrolytique et d'empêcher que le zinc ne se passive³⁷. Un autre modèle d'électrolyte plus tardif contiendrait jusqu'à 27% de chlorures de zinc.

³² ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.373

³³ HUARD Charles-Lucien, 1893 [en ligne], p.9

³⁴ CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne], p.60

³⁵ JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne], p.1-2

³⁶ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.374

³⁷ *Ibidem.* p.375

Un progrès important fût l'utilisation de papier imprégné d'amidon qui a remplacé l'électrolyte gélifié, ce qui mena à l'augmentation de la capacité des piles tout en conservant leur volume initial³⁸ (figure 16, p.31). D'autres améliorations ont suivi notamment pour une réduction des pertes de capacités lors du stockage. Cela consistait à diminuer l'autodécharge* et les corrosions dues à l'exposition à l'oxygène, sans pouvoir fermer de manière totalement étanche les piles à cause d'un dégagement constant d'hydrogène gazeux devant être évacué³⁹. Dans certains types de cellules sèches Leclanché, le chlorure d'ammonium fut totalement remplacé par du chlorure de zinc⁴⁰ dans les années 1960⁴¹. L'eau présente dans la solution se lie au chlorure de zinc, protégeant la pile contre les fuites d'électrolyte. Ce type de cellule dite « super sèche » a beaucoup été utilisé pour la mise en fonction de radios, de flash et de montres⁴².

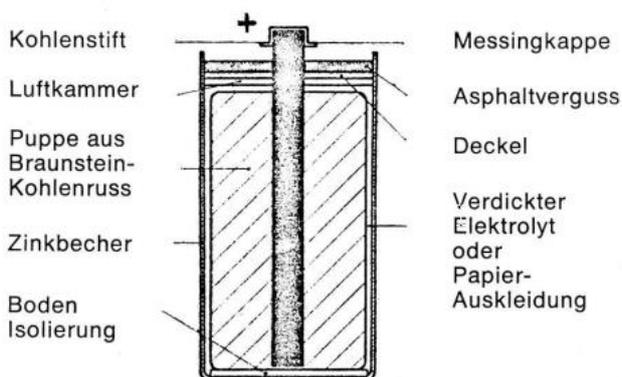


Fig. 1 Schema (Schnitt) durch eine zylindrische Leclanché-Zelle (nach Leclanché SA, Yverdon)

Figure 16 Schéma en coupe d'une pile Leclanché, selon Leclanché S.A. ©E-Periodica, 2018, p.255

Le chlorure de zinc, ajouté dans le mélange électrolytique, est une substance hydrophile donc l'évaporation de l'eau est moins forte, ce qui diminue grandement les risques d'un arrêt par dessiccation*⁴³. L'électrolyte est débarrassé d'impuretés métalliques en étant filtré puis épaissi avec de la farine, par cuisson à l'air chaud⁴⁴.

Ces modifications ont apporté un changement dans les réactions d'oxydo-réduction de la pile⁴⁵ : le zinc $Zn(0)$ est oxydé en $Zn(II)$ et le manganèse $Mn(IV)$ est réduit en $Mn(III)$ comme dans la réaction chimique qui a court au niveau de l'anode dans les piles humides, mais le potentiel obtenu est plus élevé, passant de 1.4 V dans les piles humides à 1.5 V dans les piles sèches⁴⁶.

Ce type de pile a fait son apparition dans les catalogues de fournitures pour laboratoire aux alentours de 1900, en différents modèles et tailles comme les piles D (34.2 x 61.5 mm) encore utilisées dans les

³⁸ E-Periodica, 2018 [en ligne], p.255

³⁹ *Ibidem*.

⁴⁰ *Ibidem*. p.256

⁴¹ KORDESCH K. & TAUCHER-MAUTNER W. 05.11.2009 [en ligne]

⁴² E-Periodica, 2018 [en ligne], p.256

⁴³ CAZIN Achille, 1881 [en ligne], p.151

⁴⁴ E.D.M.Z, 1956, p.12

⁴⁵ JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne], p.2

⁴⁶ *Ibidem*.

lampes de poche, jusqu'aux piles A de la taille d'une pinte autrefois largement utilisées pour le fonctionnement d'appareils de laboratoire et autres fonctions pour les amateurs d'électricité⁴⁷.

Un schéma fonctionnel d'une pile Leclanché au zinc et dioxyde de manganèse permet de mieux comprendre comment se déroulent les réactions et comment de l'électricité est produite (figure 17, p.33).

⁴⁷ JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne], p.2

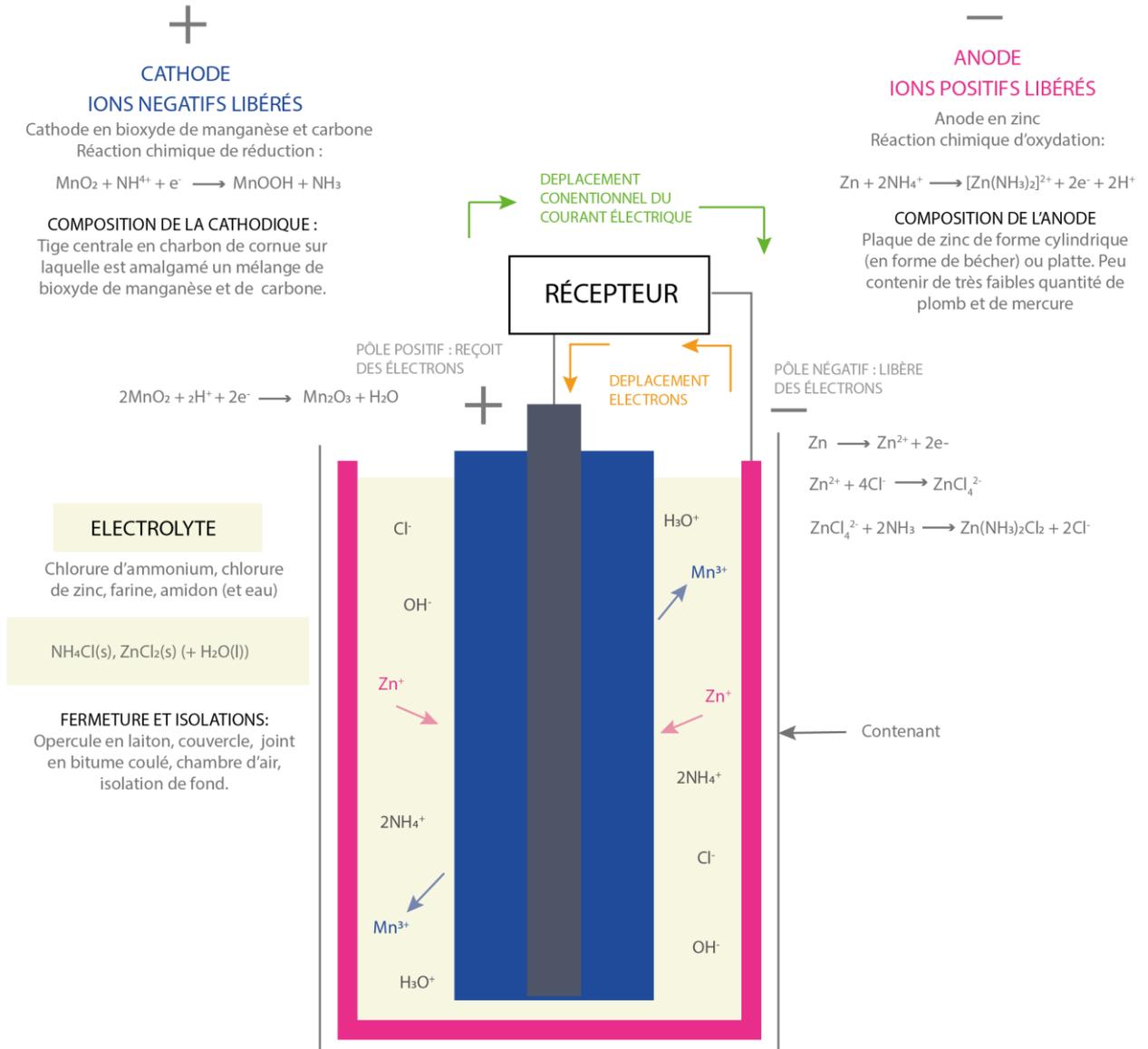
Fonctionnement d'une pile Leclanché au zinc et dioxyde de manganèse

Pile sèche, forme cylindrique, 1,5 Volt
Élément de piles sèche à courant continu. Aussi appelé élément galvanique

REACTION COMPLÈTE D'OXYDO-RÉDUCTION
en prenant en compte l'électrolyte de chlorure d'ammonium et les différents états des molécules chimiques présentes



REACTION GLOBALE



Informations pour concevoir le schéma : © E.D.M.Z, 1956 & ZHANG Xiaoge Gregory, 1996 & 3B Scientific® Physics GmbH, 2022 [en ligne] & JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne]

Figure 17 Fonctionnement d'une pile sèche Leclanché ©HE-Arc, 2023

2.3.2 Les isolations

L'isolation est assurée par les éléments suivants : un fond en carton paraffiné ou bitumé au fond de l'anode, des rondelles de carton, également paraffinées, pour la zone de fermeture. La partie supérieure des piles pouvait être isolée avec du bitume coulé ou de la cire microcristalline, évitant le dessèchement⁴⁸. Pour les batteries de 60 volts et au-delà, du papier bakélinisé entoure chaque élément et l'ajout d'une doublure de polyéthylène empêche l'humidité extérieure de s'infiltrer.

2.4 Les piles Leclanché de l'Armée suisse

Dans l'Armée suisse, on distingue trois types de piles Leclanché qui ont été utilisées, environs des années 40 aux années 60 ; les piles dites prêtes à l'emploi, les piles de campagne et batteries composées d'éléments plats. Elles ont été utilisées spécifiquement pour certains appareils ([annexes B.3.1, p.148-149](#)).

⁴⁸ E.D.M.Z, 1956, p.13

2.4.1 Piles prêtes à l'emploi

Type de pile utilisable tout de suite, tel que livré par la fabrique, qui se décompose hors utilisation et qui ne peut pas être stockée⁴⁹ (figure 18, p.35).

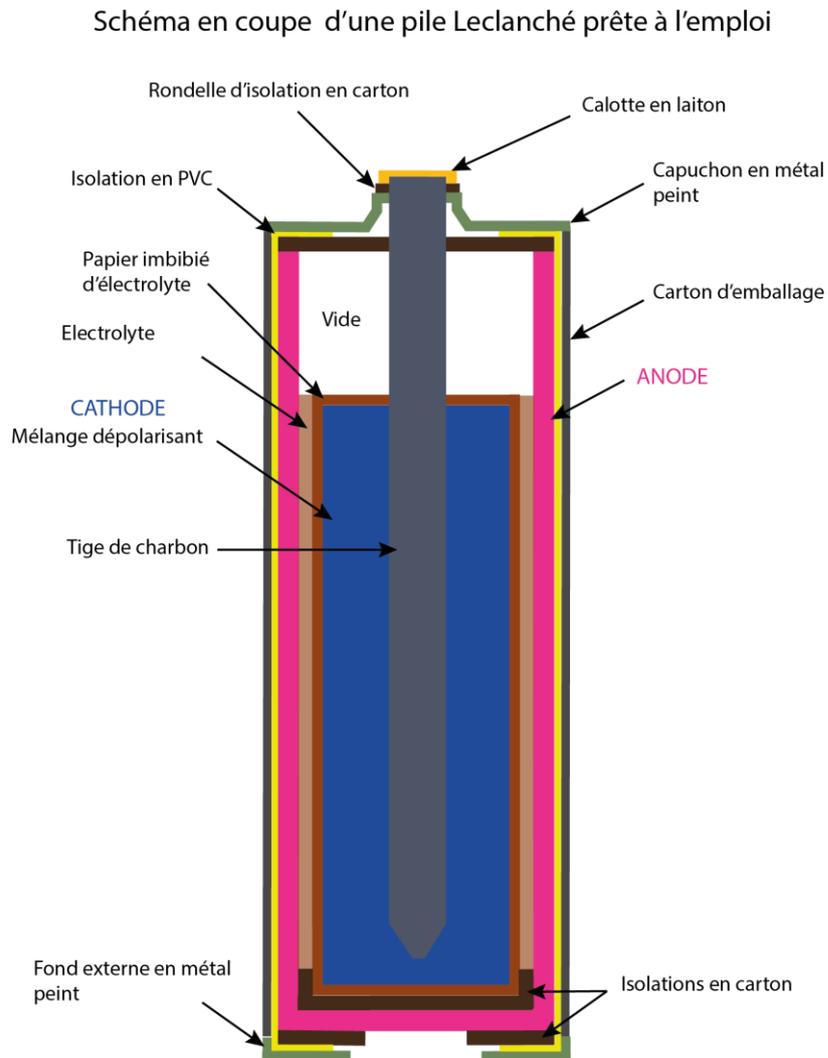


Figure 18 Schéma d'une pile Leclanché prête à l'emploi ©HE-Arc, 2023

⁴⁹ E.D.M.Z, 1956, p.3

2.4.2 Pile de campagne

La pile de campagne est un type de pile qui doit être mise en service avant utilisation. Elles peuvent se stocker plusieurs années avant utilisation⁵⁰.

La pile de campagne est livrée sans solution et possède une ouverture de remplissage, qui sert à verser de l'eau « pure⁵¹ » avant la mise en fonction. Il y a un espace libre (vide) qui sert de réservoir d'eau lors de l'amorçage de la pile. Un tube de remplissage est prévu pour insérer l'eau et un tube de verre, permet l'évacuation des gaz⁵² (figure 19, p.37).

L'eau va ainsi dissoudre la masse électrolytique contenue dans l'espace entre l'anode et la cathode. Plusieurs remplissages sont nécessaires afin d'amorcer la fonction de la pile. Il faut ensuite essuyer la pile pour enlever les résidus d'eau pouvant conduire à une décharge.

Ce type de piles est composé d'un cartonnage rectangulaire isolé par une fine couche de bitume et d'une anode en forme de cylindrique à laquelle est soudé un fil conducteur. La cathode se trouve dans un contenant en forme de sachet, maintenu par une toile ligaturée. L'isolation entre la cathode et l'anode est assurée par des perles passées dans les ligatures et le fond du sachet est protégé par une pièce isolante.

L'élément est serti après montage par du bitume, portant la date de fabrication. L'enveloppe de l'élément porte un mode d'emploi, concernant l'humectage et sert aussi à noter des dates⁵³.

⁵⁰ E.D.M.Z, 1956, p.3

⁵¹ La documentation ne précise pas quel type d'eau était utilisé, mais il est plus probable qu'en pratique, il s'agisse d'eau courante.

⁵² E.D.M.Z, 1956, p.3

⁵³ *Ibidem*.

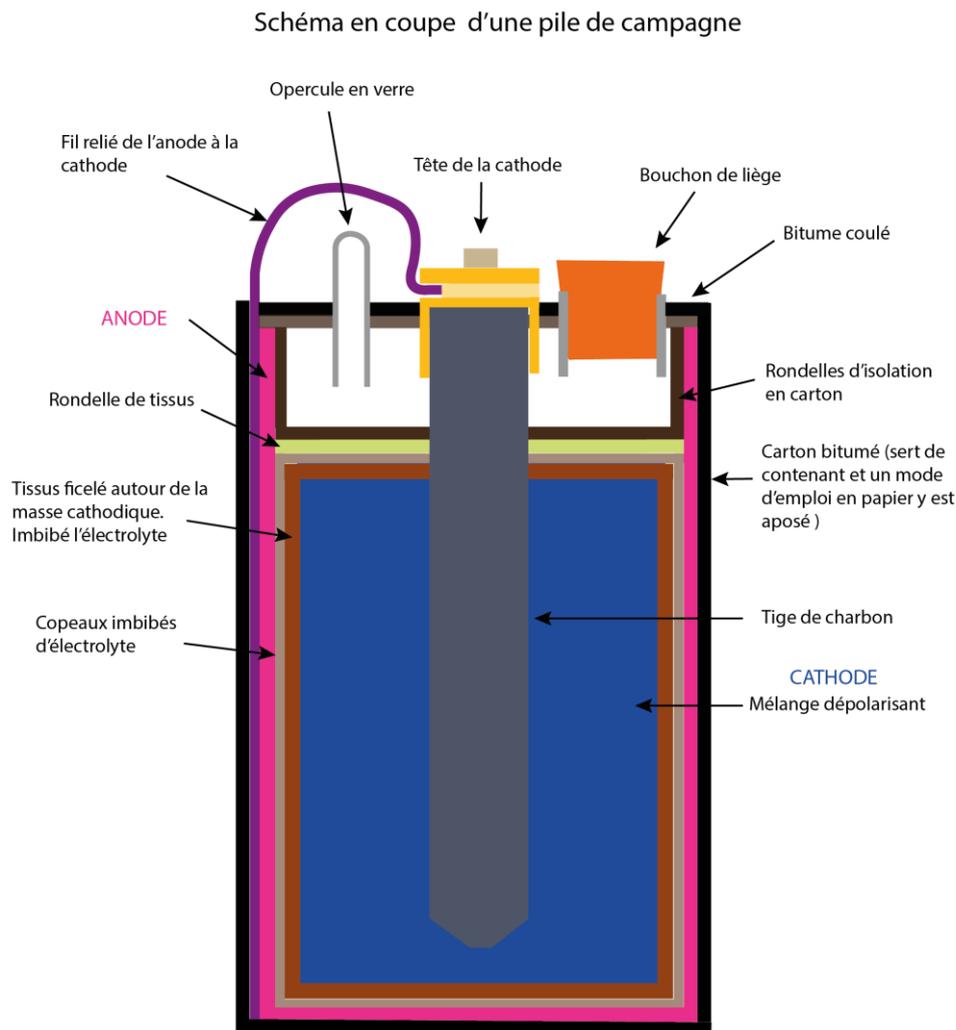


Figure 19 Schéma en coupe d'une pile de campagne de l'armée suisse ©HE-Arc, 2023

2.4.3 Les éléments plats

Le principe de base des éléments plats est le même que les éléments cylindriques et sont une grande amélioration pour les systèmes à haute tension. L'anode en zinc est sous forme de plaquette, la cathode est faite d'un vernis en graphite sur lequel s'ajoute un aggloméré plat du mélange de bioxyde de manganèse, qui recouvre l'une des faces de la plaquette de zinc. L'électrolyte est sur un papier buvard et l'isolation est garantie par du papier de soie. Les éléments plats sont alors empilés et liés par des papiers ou des toiles gommées⁵⁴.

Pour les relier en série, le contact se fait entre la masse dépolarisante et le vernis en graphite de l'élément qui suit. Cela permet de supprimer le système de connexion par soudage et donc la présence de différents métaux (cuivre, étain de soudure, etc.)⁵⁵. La fermeture des éléments est assurée grâce à

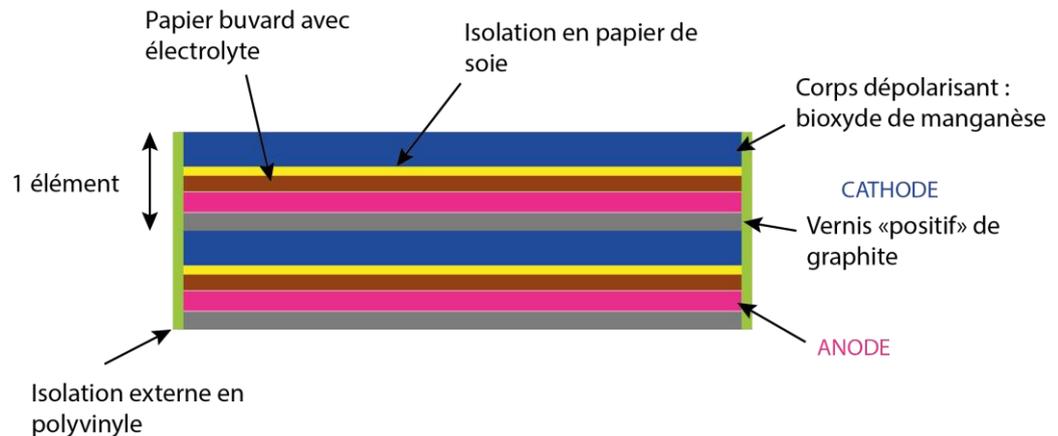
⁵⁴ E.D.M.Z, 1956, p.13

⁵⁵ *Ibidem*.

une bague de polyvinyle (potentiellement du polychlorure de vinyle) et par trempage dans une cire microcristalline, ou paraffine qui sert de protection contre la corrosion⁵⁶ (figure 20, p.38). Les éléments plats ont une résistance interne assez élevée ce qui limite leur emploi à des intensité de 1 à 50 mA (appareils électroniques)⁵⁷. Ce type d'élément n'a été produits qu'à partir de 1952⁵⁸.

Fonctionnent uniquement si plusieurs éléments plats sont reliés en série.

Schéma en coupe d'un élément plat



Éléments sur la planche 2-C

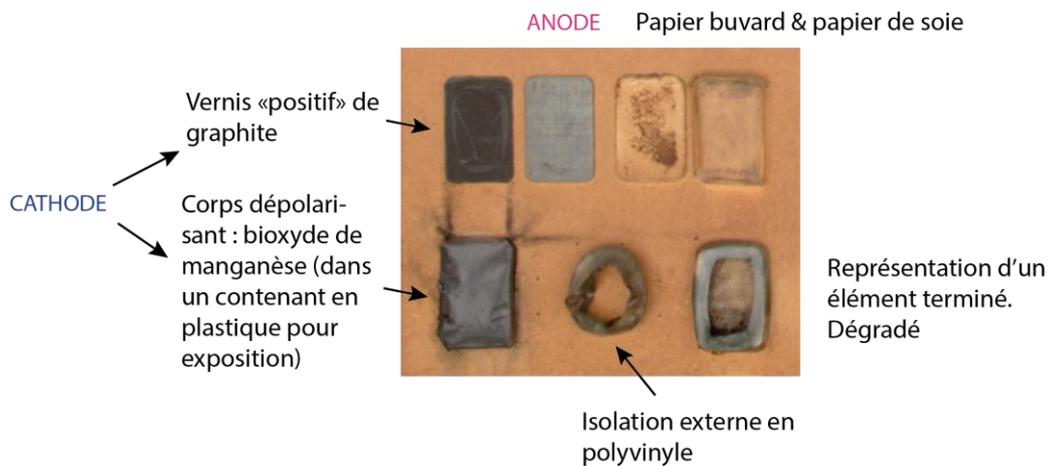


Figure 20 Schémas et éléments d'un élément plat ©HE-Arc, 2023

⁵⁶ Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne], 7min38

⁵⁷ E.D.M.Z, 1956, p.13

⁵⁸ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

2.5 Techniques de fabrication

Les techniques de fabrication des éléments présents servent à mieux appréhender et comprendre leur état de conservation.

2.5.1 Les planches

Les planches sont faites de fibres agglomérées, plutôt dures, avec un cadre dont les baguettes sont fabriquées en un bois léger, maintenues ensemble par la technique du tenon et mortaise et en partie à l'aide d'un adhésif. Deux attaches triangulaires se trouvent à l'arrière de la baguette supérieure, servant à les maintenir à la verticale.

Un fond semblable à une toile à l'arrière permet de renforcer le panneau, au travers duquel les éléments sont fixés par différents moyens : des fils métalliques, des vis et boulons et des adhésifs.

2.5.2 Usinage de l'anode

Les anodes en zinc ont probablement été fabriquées par extrusion* à partir d'une pièce de zinc, comme on en retrouve sur la planche 1-F (figure 21, p.39). La faible quantité de plomb alliée permet non seulement de faciliter l'usinage de ces éléments⁵⁹, mais également d'améliorer leur conservation dans le temps⁶⁰ (dans un contexte de fonctionnement). Les piles étaient à l'époque fabriquées de manière semi-automatisée, en usine⁶¹.



Figure 21 Calottes en zinc de dimensions différentes
©HE-Arc, 2023

L'anode était également traitée au bichlorure de mercure (nommé aussi dichlorure de mercure ou encore chlorure mercurique⁶²) sous forme d'amalgame* afin d'optimiser et de réguler l'attaque chimique pendant la décharge de la pile⁶³.

2.5.3 Amalgame au mercure

L'amalgamation était le moyen le plus efficace de réduire le taux de corrosion des anodes en zinc dans les piles et batteries⁶⁴. Il existait deux techniques : l'amalgamation de surface en mélangeant de la

⁵⁹ COBB Harold M. 2012, p.131

⁶⁰ E.D.M.Z, 1956, p.12

⁶¹ Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne]

⁶² INRS, 2014 [en ligne] (2)

⁶³ E.D.M.Z, 1956, p.12

⁶⁴ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.385

poudre de zinc et du mercure, sous forme de sels ou de métal et l'amalgamation dans la masse en pulvérisant sur l'anode un alliage homogène de Zn-Hg⁶⁵.

Dans la première technique mentionnée, le mercure est déposé sur la surface externe des particules de zinc et le mercure se diffuse à travers les liens entre les grains jusqu'à l'intérieur de ceux-ci. Il était possible aussi de combiner les deux techniques pour optimiser l'inhibition de la corrosion du zinc en diminuant la réaction cathodique⁶⁶. Cela permettait probablement de diminuer les risques que l'anode ne se perce à cause de corrosions trop avancées, évitant des fuites d'électrolyte. Il n'y aurait que 20 à 30% de zinc qui s'oxyde lors de l'utilisation de ce type de pile⁶⁷.

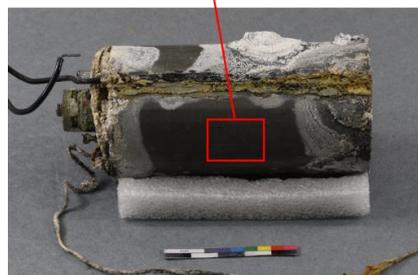
Il se pourrait que le traitement par amalgame de mercure ne concerne que la partie interne de l'anode⁶⁸, il pourrait donc s'agir d'amalgamation de surface. Cependant, les analyses XRF (annexes E.3, p.218) n'ont pas permis de détecter la présence de mercure à l'extérieur et à l'intérieur des anodes 2C2 et 2C30. En revanche, elles confirment la présence de plomb et d'impuretés comme le cadmium (figure 22, p.40).

Analyses XRF effectuées

1ère analyse (calibrage «General Metals») :
Zn 97.64 / W* 0.947 / Pb 0.942 / Si 0.179 /
Cd 0.088 / Cr 0.078 / Mn 0.048 / V 0.026

2ème analyse (calibrage «General Metals») : Zn 95.87 / W 2.82 / Mn 1,14 /
Pb 0.040 / Cd 0.035 / Ti 0.029

Elément 2C30



Eélément 2C2

3ème analyse (calibrage «General Metals») :
Zn 97.40 / W* 1.25 / Pb 0.749 / Si 0.312 / Cr
0.173 / Fe 0.029 / V 0.028 / Ti 0.020

4ème analyse (calibrage «Mining») : Zn
64.604 / Bal 35.048 (philtre) / Pb 0.319 /
Fe 0.008 / Sn 0.007 / Cd 0.005

Le W* tungstène, est probablement du plomb.

Figure 22 Résultat des analyses XRF sur les éléments 2C2 et 2C30 ©HE-Arc, 2023

⁶⁵ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.386

⁶⁶ *Ibidem*.

⁶⁷ Office européen des brevets, EP 0 483 017 B1, 18.01.1995 [en ligne], p.2

⁶⁸ *Ibidem*.

2.5.4 Fabrication de la cathode

Pour la fabrication des cathodes de piles sèches étudiées, le manganèse* est utilisé sous une forme oxydée : bioxyde de manganèse naturel, artificiel ou activé/traité. Il s'agit parfois de mélange de ces trois types en fonction des usages, dans lequel est également ajouté du graphite pour augmenter la conductivité, de la suie (noir d'acétylène, produit très stable et conducteur⁶⁹) qui permet d'augmenter la perméabilité et une certaine dose d'humidité qui assure la compression de la masse⁷⁰. Il en résulte un agglomérat noir et cassant qui tend à perdre sa capacité à rester sous une forme compacte. La masse était pressée à l'aide d'une machine, à la dimension souhaitée⁷¹ puis enveloppée et ficelée dans du papier ou de la mousseline (tissu en coton)⁷² (figure 23, p.41).

Un bâton de charbon de cornue paraffiné est entouré par cette masse dépolarisante et son extrémité supérieure présente une tête de laiton pour la connexion⁷³.

Il semblerait que les problèmes de conservation de la masse cathodique soient surtout d'ordre physique. C'est un matériau insoluble dans l'eau et dans les acides nitriques et sulfuriques mais qui peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique froid⁷⁴. Il est possible que le mélange ait également contenu de l'électrolyte⁷⁵.

Le dioxyde de manganèse est nocif par inhalation et en cas d'ingestion⁷⁶.



Figure 23 Cathode d'une pile de campagne ©HE-Arc, 2023

⁶⁹ LECHASSEUR Maude Hélène, 2010 [en ligne], p.32

⁷⁰ E.D.M.Z, 1956, p.13

⁷¹ Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne], 2min30

⁷² E.D.M.Z, 1956, p.12

⁷³ *Ibidem.* p.13

⁷⁴ INRS, 2015 (3), p.2

⁷⁵ Armée suisse, 65.8 f, 1954 & E.D.M.Z, 1956

⁷⁶ INRS, 2015 (3), p.1

3. Les valeurs culturelles associées

Définir les valeurs culturelles d'un lot d'objets, comme c'est le cas ici avec les planches de piles et batteries, permet de prendre de meilleures décisions en terme de gestion des collections. Pourquoi ces objets sont-ils jugés importants et pourquoi les conserver⁷⁷ ? Quelles informations cherche-t-on à conserver ? A quels niveaux faudrait-il intervenir ?

3.1 Les valeurs et leurs significations

Les valeurs associées aux objets sont des critères qui concernent le côté historique, artistique, scientifique, social ou bien encore spirituel qui ont une importance primordiale dans le passé, le présent ou le futur⁷⁸. Ce sont ces valeurs qui déterminent la raison d'être de la conservation-restauration de biens culturels⁷⁹.

Certains guides⁸⁰ sont une aide afin d'attribuer plus aisément des valeurs. Les critères sont ici divisés en « critères primaires » comme la valeur historique, artistique/esthétique, scientifique/potential de recherche et social/spirituel. Des critères dits « comparatifs » comprennent les valeurs de provenance, rareté/représentativité, condition (l'objet est-il « complet ? ») et la capacité interprétative⁸¹.

Ce travail d'approfondissement permet d'assimiler et de comprendre les valeurs culturelles des planches, basé sur un parcours de réflexion ([annexes B.4, p.151](#)).

3.1.1 Les critères primaires

- **Valeur historique** : les planches comprenant des piles et batteries Leclanché ont une valeur historique importante qui concerne le contexte industriel et potentiellement politique durant la première moitié du 20^{ème} siècle. Elles représentent un contexte de fabrication de sources d'énergie pour la mise en fonction de matériel de communication (appareils de radiodiffusion et récepteurs radios, appareils de mesure etc.) et utilitaire (lampes de poche, lampes à main) ou encore d'appareil d'espionnage (appareil Enigma et Nema⁸²) militaire, dans un monde ayant connu deux guerres mondiales consécutives. Ces piles se devaient d'être facilement fabriquées, bon marché mais assez fiables pour une utilisation militaire. Ici, il est uniquement question d'un seul type de pile fabriqué par l'usine yverdonnoise Leclanché, la pile dite saline, sous diverses formes, tailles et donc diverses capacités.

⁷⁷ RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne], p.2

⁷⁸ *Ibidem.* p.10

⁷⁹ DE LA TORRE Marta, 2002 [en ligne], p.3

⁸⁰ RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne] : « Significance 2.0 ; a guide to assessing the significance of collections » & DE LA TORRE Marta, 2002 [en ligne] « Assessing the Values of Cultural Heritage »

⁸¹ RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne], p.3

⁸² SEEN, KTA. Normen Büro, 30.04.1962 & E.D.M.Z, 1956

- **Valeur esthétique** : la valeur esthétique dans le sens « beau, plaisant » n'est pas adapté pour ce type d'objet. On va plutôt parler de la lisibilité des planches, de leur compréhension, qui est directement liée à une valeur « esthétique ». Cela concerne la disposition des éléments sur les planches, les types d'altérations qui peuvent diminuer leur compréhension comme les corrosions métalliques avancées, les coulures d'électrolyte et le détachement voire la perte d'éléments.
- **Valeur scientifique** : associée à un certain potentiel de recherche basé sur la technologie de fabrication (du travail presque manuel à un usinage et une automatisation des tâches, les alliages métalliques utilisés ainsi que la disposition des éléments les uns avec les autres) et le fonctionnement d'un type de pile révolu. Valeur que l'on peut également définir comme « pédagogique » dans le sens éducatif⁸³, qui apprend des informations. Le fait que ce soit des planches, comme des tableaux informatifs à consulter et qui contiennent des modèles de piles et batteries de présentation, renforce ce côté apprentissage.

Il n'y a pas vraiment de valeur sociale et encore moins spirituelle à la fabrication de ce type d'objet. Ces derniers étaient fabriqués en contexte industriel et militaire à but instructif. Les valeurs historiques, « esthétiques » et scientifiques sont les plus importantes dans le cas des critères dits primaires.

3.1.2. Les critères comparatifs

- **La provenance** : il est certain que ces planches ont été fabriquées pour et/ou en partie par l'armée suisse. Ce devait bien être l'usine Leclanché qui fabriquait les piles de l'époque et il est probable que des militaires, civils ou professionnels, aient été amenés à travailler à l'usine Leclanché. Cette dernière a déménagé en 2009 pour s'installer ailleurs, mais toujours à Yverdon-Les-Bains⁸⁴. Les anciens bâtiments de l'usine Leclanché sont toujours présents mais ont été réhabilités en centre d'activités par *Village 52 SA*⁸⁵. Ainsi, il est important de contextualiser la provenance de ces piles et de savoir que les anciens bâtiments existent encore même s'ils sont utilisés pour d'autres secteurs. Il n'y a que peu d'informations sur le ou les lieux où ont pu être conservés le lot de planches avant d'être pris en charge par la *Fondation HAM*. On sait néanmoins que des changements ont été fait dans le temps, avec notamment l'ajout des « piles plates ».

⁸³ Le Robert, non daté [en ligne] (2)

⁸⁴ RAVUSSIN Frédéric, 13.07.2016 [en ligne]

⁸⁵ *Ibidem*.

- **La rareté/représentativité** : Le fait de retrouver d'anciens modèles de plusieurs types de piles sèches Leclanché de la première moitié du 20^{ème} siècle, est un phénomène rare et le lot des planches est unique. Celui-ci représente des piles et batteries utilisées à une certaine époque, pour des appareils spécifiques. Ces types de piles et les appareils qu'elles faisaient fonctionner ne sont plus fabriqués aujourd'hui, la technologie et l'industrie s'étant fortement développés depuis.
- **L'état, la condition** : on entend ici l'état, dans le sens « est-ce que l'objet est complet ? ». Les huit planches sont conservées mais certaines sont incomplètes. Certains éléments sont détachés des suites de dégradations et de manipulations par le passé tandis que d'autres n'ont pas été retrouvés lorsque les objets sont entrés à la *Fondation HAM*. C'est un point important, car le détachement et la perte d'éléments induisent une perte de valeur au niveau de tous les critères primaires abordés en amont, en particulier le côté pédagogique et scientifique.
- **La capacité interprétative** : Il n'y a pas ou très peu de capacité dite « interprétative » car ces objets n'ont aucun but en ce sens. Il n'y a que peu de place pour une interprétation comme ce serait possible pour un tableau artistique ou historique, les informations que l'on peut obtenir sont assez terre à terre, lié à une fabrication d'objets précis, presque comme un catalogue ou une version basique d'un mode d'emploi.

Les valeurs culturelles les plus affectées par l'état de conservation actuel sont les suivantes : les valeurs esthétiques, scientifiques et historiques. Une restauration permettrait de remettre en avant les valeurs jugées comme les plus importantes et d'améliorer l'état de conservation à long terme des objets.

Partie II

Constat d'état, propriétés et caractéristiques des matériaux

La seconde partie de ce mémoire présente les différentes observations et certaines analyses effectuées afin de déterminer l'état de conservation des objets. Le zinc formant l'anode est plus précisément documenté. Une proposition de traitement est décrite.

Chapitres 4 à 6

4 Constat d'état et examen diagnostic

4.1 Constat d'état général

Le constat d'état se base sur les planches 1-F, 2-C et 5-G qui sont les plus représentatives. En annexe se trouvent les tableaux diagnostic qui recensent les altérations observées et quels matériaux et éléments devraient être traités (annexes C, p.153-186). Certaines planches comme la 2-C et la 5-G sont dans un mauvais état de conservation et d'autres comme la 1-F (annexes C.1, tableaux 5 et 6, p.153-157) et 3-A sont plutôt en bon état. Certaines batteries d'éléments plat se trouvent sur la planche 5-G mais leur état est survolé (annexes C.1, tableaux 15 et 16, p.184-186). Le niveau d'empoussièremment général des planches varie de peu à fortement.

Pour plus de facilités lors des observations et diverses actions, les éléments ont été nommés comme ci-dessous :

Dénomination attribuée aux éléments

2Cxy = Planche 2 - C + numéros de l'élément

2CPxy = Planche 2 - C, P = plaquette numéro type de pile + numéros de l'élément

Éléments manquants, mal placés ou modifié
par rapport à d'anciennes photographies
Élément qui n'étaient plus fixés à la planche

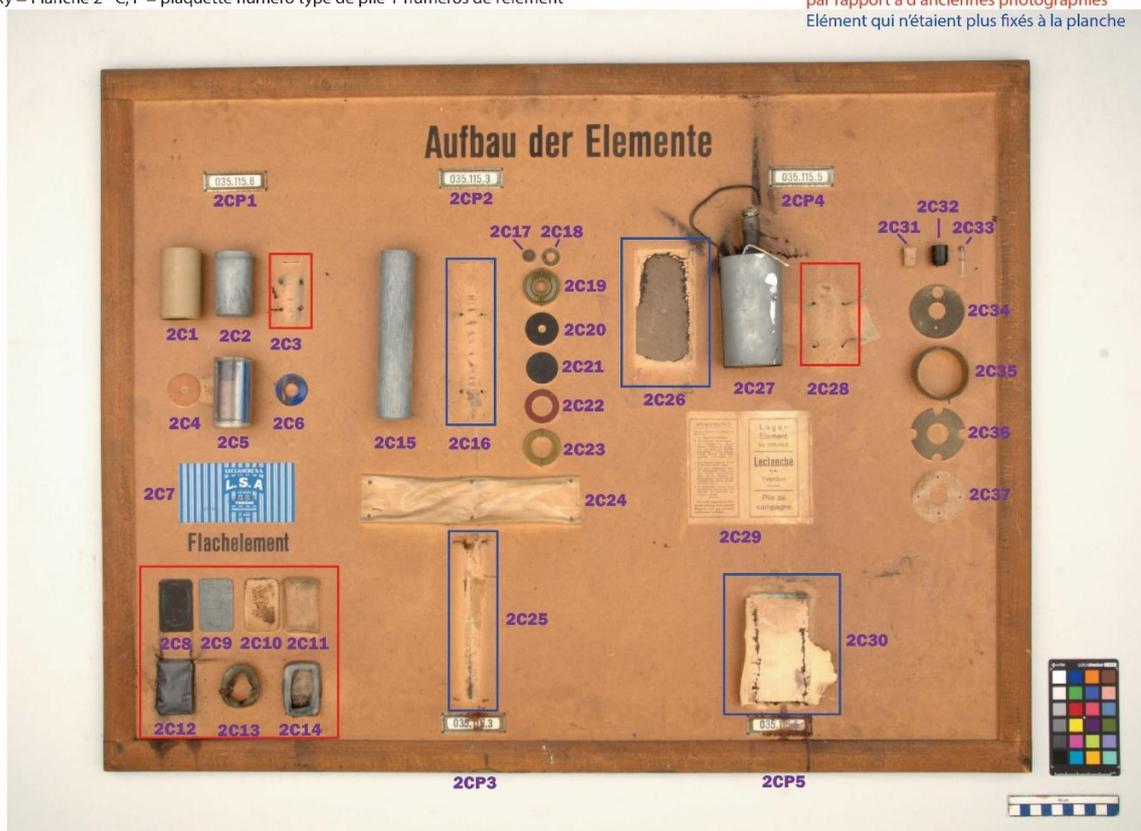


Figure 24 Schéma des diverses nominations d'éléments ©HE-Arc, 2023

Il se pourrait que l'élément 2C28 soit la cathode qui est dans l'anode 2C27 sur la photographie et aurait pu être installée ici lorsque les attaches se sont trop corrodées ou bien lors d'une démonstration. L'élément a pu être raccroché plus tard ou échangé. L'élément 2C3 est manquant (figures 24, p.46).

Les quatre éléments 2C16, 2C25, 2C26 et 2C30 ne sont plus solidaires à la planche (figures 25-26, p.47).

Il s'agit du panneau qui présente le plus de dégradations et a fait l'objet de toute l'attention lors des observations pour le constat d'état et les tests de traitement.

Éléments qui ne tiennent plus : emplacements d'origine

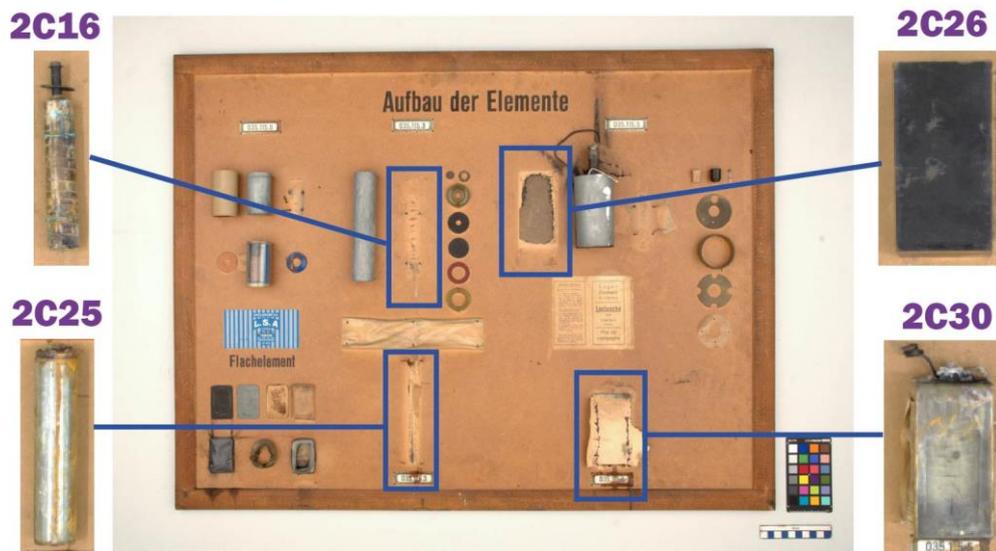


Figure 25 L'emplacement d'origine des quatre éléments qui ne sont plus accrochés à la planche ©HE-Arc, 2023

Photographie ancienne à gauche (E.D.M.Z, 1956) et récente à droite

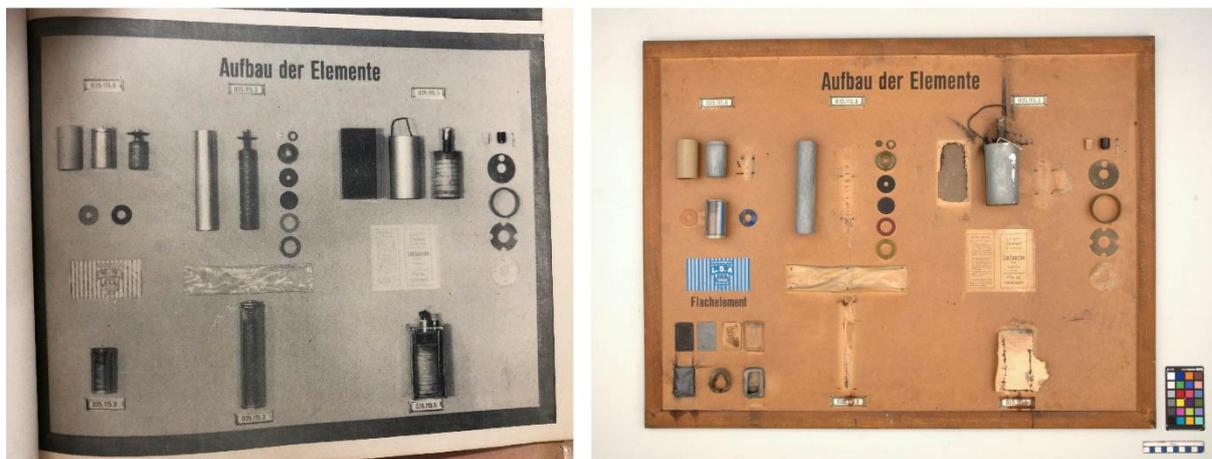


Figure 26 Ancienne photographie d'une planche similaire (gauche) comparée à la planche récente (droite)
©HE-Arc, 2023

Sur les images ci-dessus, on remarque des différences entre les planches.

Les éléments 2C4 et 2C6 ont été déplacés pour laisser la place à l'élément 2C5 qui était initialement dans le coin inférieur gauche, au-dessus d'une plaquette avec un numéro. Cette dernière a été retirée et on aperçoit sur la planche actuelle les anciens emplacements des éléments qui ont été déplacés. Tout

ce qui concerne les éléments plats (« Flachelement », coin inférieur gauche) semble avoir été ajouté plus tard dans la vie « active » de ces planches. Ces observations font penser qu'il s'agirait des mêmes panneaux. Les éléments plats sur la planche 2-C présentent certaines dégradations qui ont pour conséquence la perte de masse cathodique (annexes C.1, tableau 9, p.167-169).

Des traces de coulures ont été observées sur l'avant de la planche 2-C et à l'arrière de la planche 3-A. Les potentiels anciens dégâts des eaux ne permettent pas d'expliquer totalement l'apparition de ces coulures et des traces noires de la planche 2-C (figure 27, p.48), elles semblent trop coïncider avec de l'électrolyte et le mélange dépolarisant qui aurait fuité (contenant percé et matière qui n'adhère plus sous une forme compacte), hypothèse renforcée par la présence de chlorures au niveau d'attaches métalliques corrodées (annexes F.2, p.224).

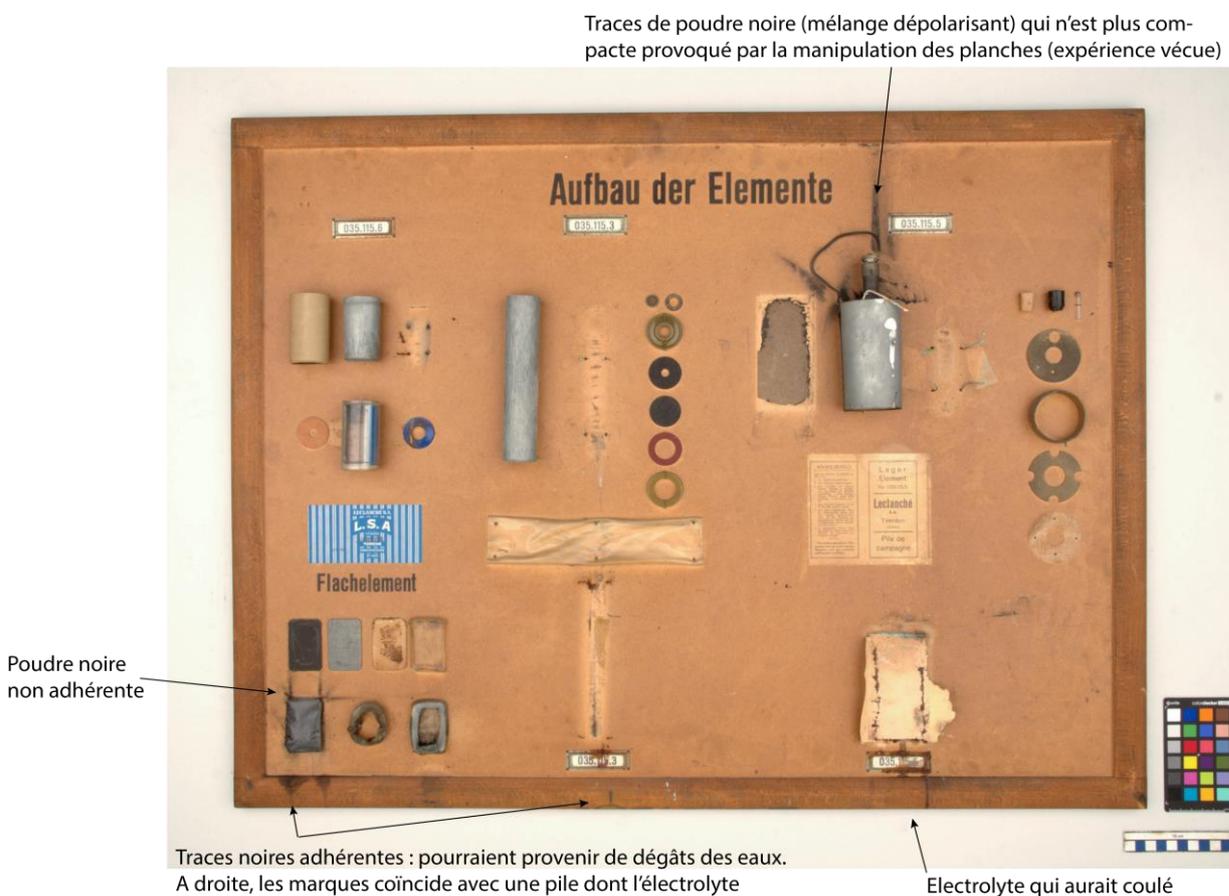


Figure 27 Traces de coulures et de fuites sur l'avant de la planche 2-C ©HE-Arc, 2023

Il y aurait peut-être pu y avoir de l'eau qui aurait coulé à l'arrière de la planche 3-A (figure 28, p.49) car les traces ne coïncident pas avec de l'électrolyte qui aurait fui et il y aurait aussi des traces à l'avant de la planche. Un fort taux d'humidité relative due aux dégâts des eaux aurait très bien pu accélérer la dégradation des métaux et autres matériaux sensibles.



Figure 28 Traces de coulures à l'arrière de la planche 3-A ©HE-Arc, 2023

Pour faciliter le constat d'état et établir une proposition de traitement, des éléments ont été retirés de la planche (figure 29, p.49).



Figure 29 Certains éléments de la planche 2-C ©HE-Arc, 2023

4.2 L'élément 2C30 : pile de campagne

La pile de campagne 2C30 est un bon exemple de dégradations possibles d'une pile, objet composite, et les défis de leur conservation-restauration. La pile a été partiellement démontée pour documenter son état et traiter certains matériaux (figure 30, p.50).

Élément partiellement démonté, coupés de manière à distinguer les éléments qui forment la piles de campagne. L'étiquette papier n'est collée que sur le plastique transparent pour présentation.

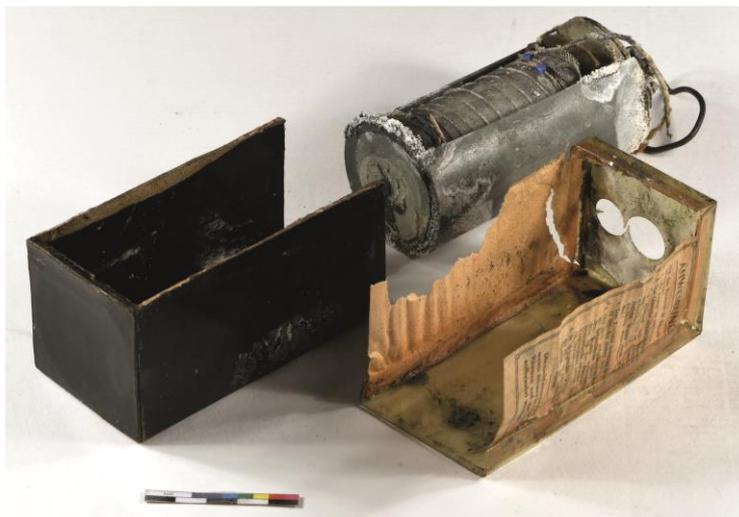


Figure 30 Pile de campagne partiellement démontée ©HE-Arc, 2023

L'étiquette est très altérée et partiellement collée à la partie en plastique.

Les tests de solubilité des adhésifs ont révélé une certaine sensibilité à l'éthanol (annexes G.1, p.229-230), mais le problème c'est que le plastique est sensible aux solvants polaires qui le ramollissent. Il n'est donc pas conseillé de retirer le papier par un bain de solvant partiel, car les vapeurs de celui-ci peuvent altérer le plastique que l'on souhaite conserver. Il semblerait qu'il y ait deux types d'adhésifs, et aucun des solvants testés n'a pu aider à retirer l'étiquette collée au plastique. Ces derniers ont été laissés ensemble car il est trop risqué de les séparer pour traitement.

L'arrière du cartonnage est dégradé et une grande quantité d'ancien adhésif avait été utilisé pour son maintien (annexes C.1, figures 166-167, p.181).

Il y a une substance verte qui permettait probablement de maintenir physiquement l'anode au carton (figures 31-32, p.51). C'est une information historique qui devrait être conservée et ne semble pas avoir provoqué d'autres types de corrosion sur l'anode en zinc.



Figure 31 Substance verte à conserver ©HE-Arc, 2023

Carton bitumé et pile. Cette dernière était maintenue par une sorte de pâte verte qui est devenue rigide et cassante (en vert sur le schéma). Il en reste sur le carton et à l'arrière de l'anode. Il y a une volonté de conserver cette partie de l'objet intacte. Il ne semble pas que ça complique une bonne conservation au long terme.

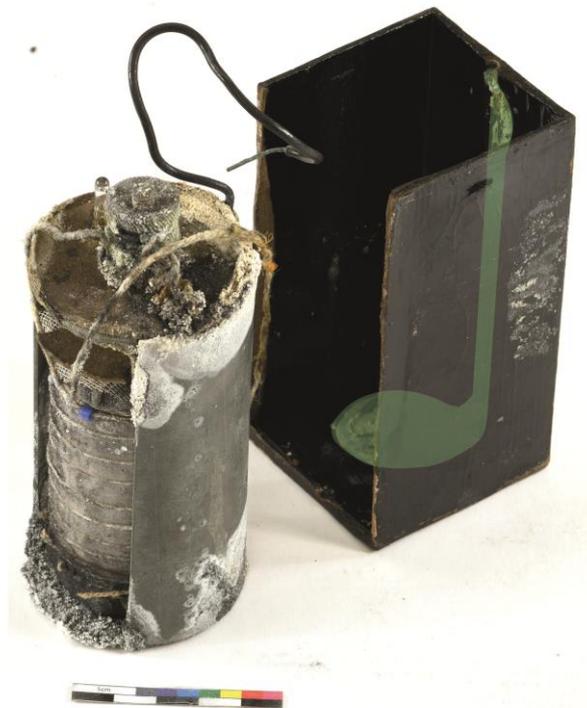


Figure 32 Position dans laquelle la pile était maintenue dans son carton ©HE-Arc, 2023

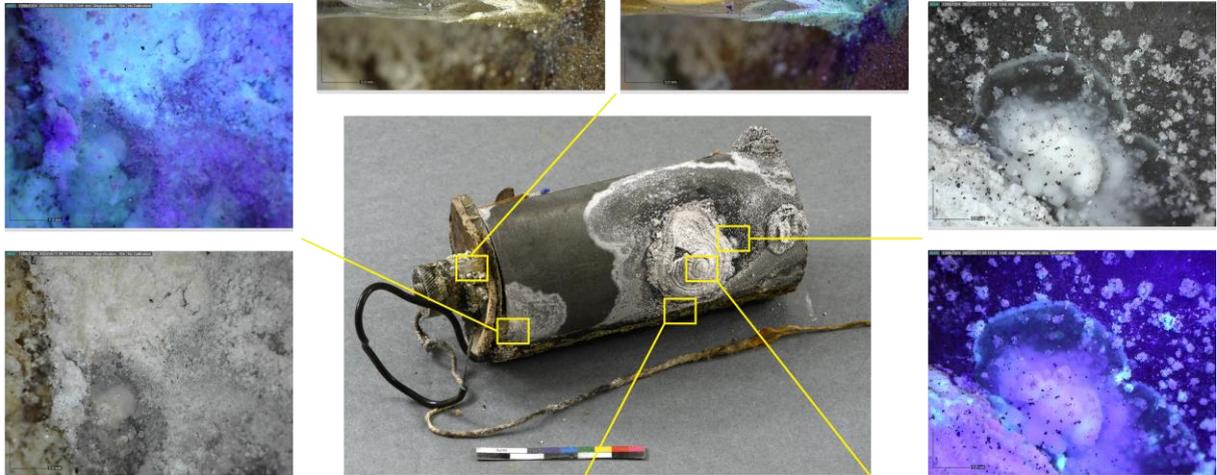
L'anode est dégradée et certaines parties se sont entièrement transformées en produits de corrosion. Il y a des concrétions sur la partie supérieure de la pile, probable mélange de produits de corrosion et de restes d'électrolyte (figure 33, p.52).

Description des altérations de l'élément 2C30, démontage intermédiaire.

Plusieurs fluorescences sont observées sous lumière UV. Ce qui apparaît gris et brillant en lumière du jour apparaît légèrement jaune. Il pourrait s'agir de restes d'électrolyte ou de produits de corrosion. La matière paraît humide. Certaines zones apparaissent violettes et d'autres bleues clair. Il pourrait s'agir de produits de corrosion du zinc.

L'opercule de verre est maintenu par un adhésif qui fait permet aussi une meilleure isolation. Il pourrait sembler aux premiers abord qu'il a été abîmé, mais ce n'est pas le cas. L'opercule est en bon état.

Des fluorescences sont observées, en violet et en bleu clair voire presque vert. La masse semble également humide, à moins que ce ne soit qu'un aspect physique particulier qui se distingue.



De haut en bas : masse de produits de corrosion/restes d'électrolyte à l'extérieur de l'anode, du bitume pour isoler le fil métallique (plaque sur l'anode) pour la connexion et masse d'un produit cassant qui maintenait l'élément dans son cartonnage.

Haut de ce qui semble être une masse de produits de corrosion très volumineux. Certains types de corrosion du zinc sont très volumineux.

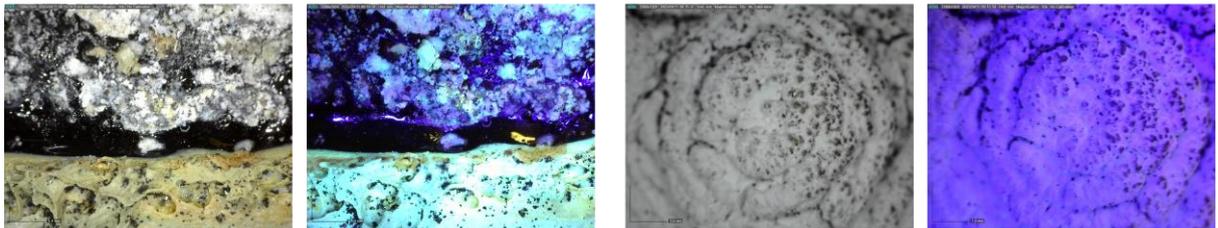


Figure 33 Altérations observées sur la pile de campagne 2C30 ©HE-Arc, 2023

4.3 Radiographies X

La radiographie X* permet de distinguer les parties métalliques en bon état, sous des couches de corrosion relativement volumineuses, de les différencier des matériaux organiques, surtout pour des modèles scellés dont on ne voit pas l'intérieur. Les images obtenues pourraient permettre de justifier ou non certaines interventions de restauration. Il est peu recommandé de desceller des piles et batteries, sauf si le besoin de restauration est primordial pour sa conservation. Il est préférable de mettre l'accent sur la conservation préventive. Certains modèles sur les planches sont plus accessibles et peuvent être traités plus facilement.

Une session d'imagerie par rayons-x a été organisée le 03.03.2023 à la Hochschule der Künste Bern (HKB), avec M.Thomas Becker. Les éléments choisis étaient parmi ceux déjà désolidarisés des planches pour cause de dégradations. Il s'agit d'une batterie de 6 éléments de la planche 6 - E (035.690.1), les éléments nommés 2C30 (pile de campagne, modèle de présentation), 2C16 et 2C25.

Les images obtenues ont révélé ce qu'il semble être des traces de fabrication au niveau des cathodes. Des lignes horizontales très distinctes et régulières, faisant penser que la matière cathodique était pressée par blocs, montés les uns sur les autres jusqu'à la hauteur désirée (figure 34, p.53).

Cathode & pile longue : 2C16 & 2C25
Vue d'un côté (Radiographie n°9)

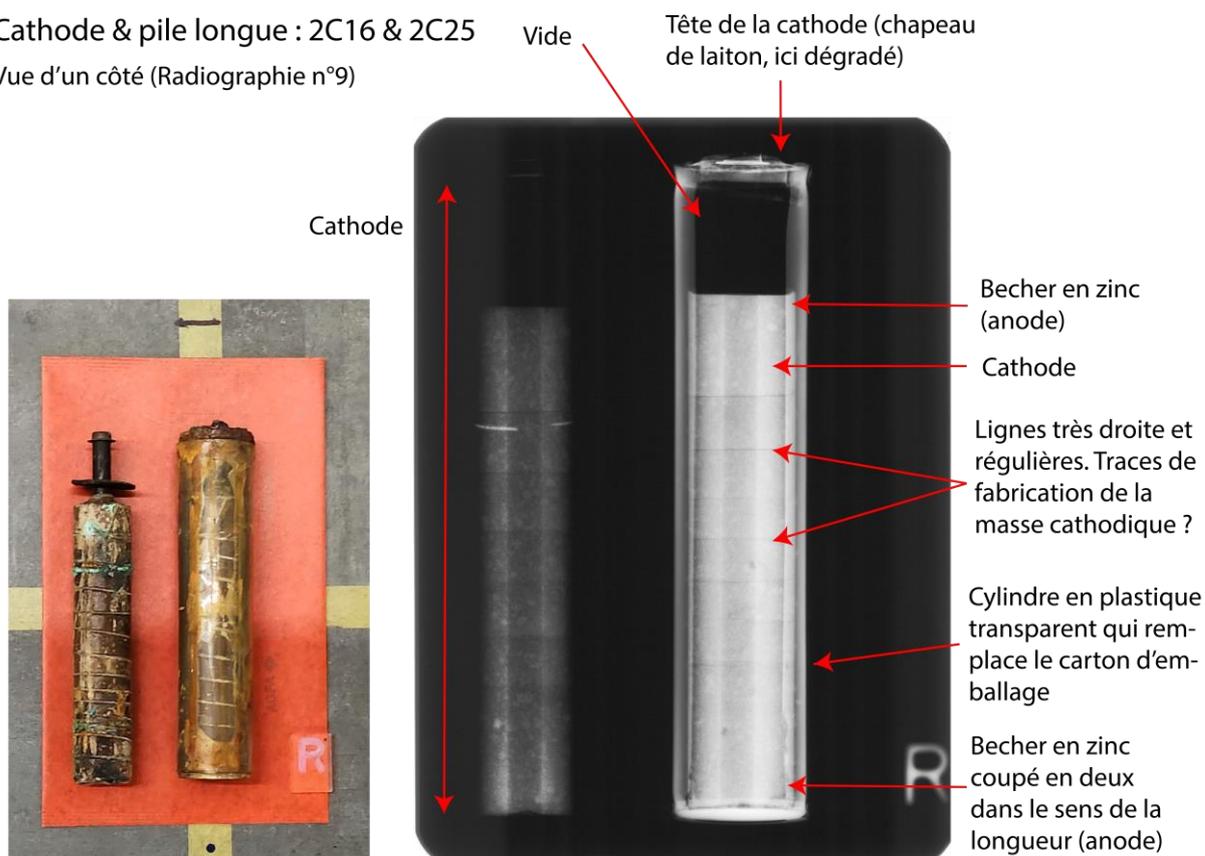


Figure 34 Image obtenue par radiographie des éléments 2C16 et 2C25 ©HE-Arc, 2023

Les images obtenues de l'élément 2C30 indiquent un bon état de conservation global, surtout au niveau de la partie supérieure de la tige de carbone qui semblait bien altérée au premier abord. On distingue les différentes parties métalliques de la pile et l'opercule en verre. On ne voit pas de lignes horizontales au niveau de cette cathode (figure 35, p.54).

Pile de campagne : 2C30

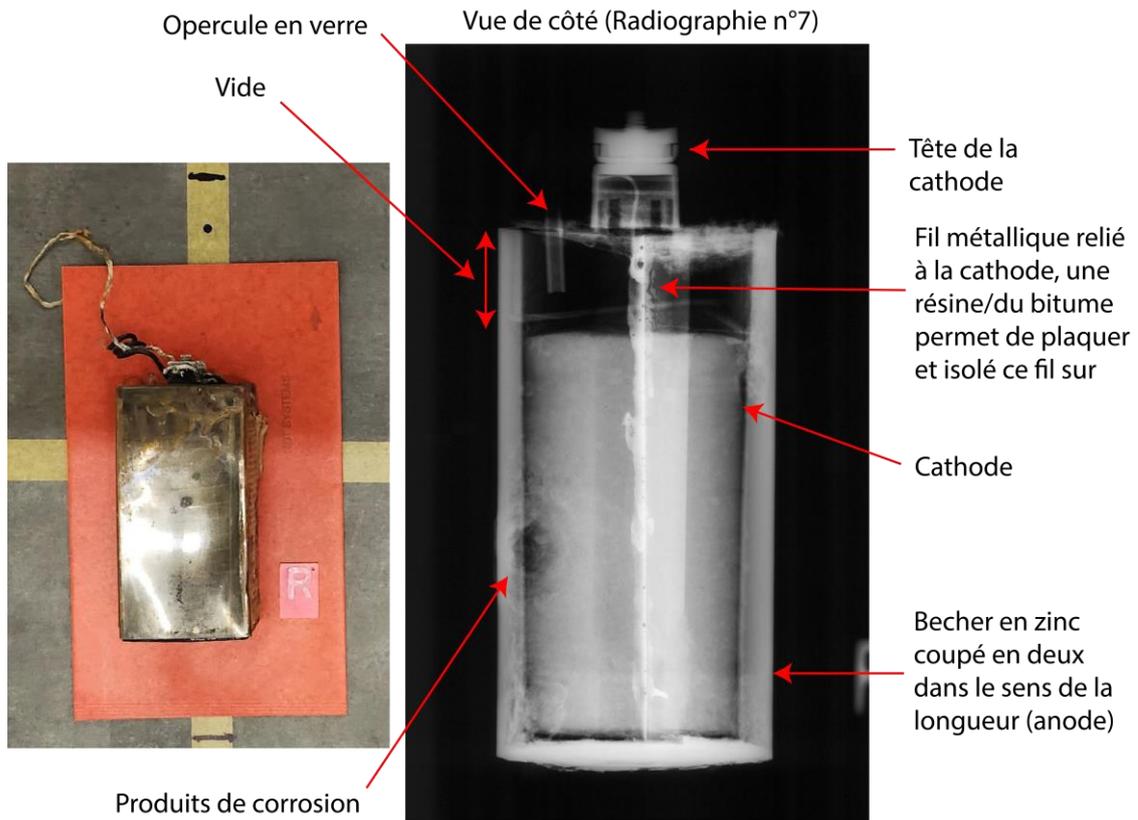


Figure 35 Image obtenue par radiographie de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023

Concernant la batterie dont les éléments sont enfermés dans un cartonnage, la radiographie a permis de comprendre qu'il s'agit d'un modèle de présentation. Il semble qu'il n'y ait pas de cathode, ni de fils de connexion entre les éléments, mais uniquement les anodes en zinc en forme de cylindre avec deux lames de connexion soudées. Cela reste une hypothèse, mais l'orientation des anodes et de ces lames de connexion semblent montrer que les piles avaient comme « la tête en bas » lorsqu'on compare une photographie et les radiographies (figure 36, p.55). Normalement, sur les autres modèles observés, l'anode présente une déformation physique induite par la fabrication, sur sa partie supérieure, que l'on voit ici sur la partie inférieure. Il est possible que cette orientation soit voulue même pour un produit fini, mais ce ne serait pas très logique pour garantir au maximum une bonne étanchéité lors d'une utilisation. Comme il s'agit de modèles de présentation qui n'ont pas besoin d'être en fonction, certaines modifications ont pu être effectuées. Cela expliquerait pourquoi on ne voit pas les cathodes sur ce modèle et que l'orientation des anodes semble fautive par rapport à une batterie qui devait fonctionner.

Batterie scellée

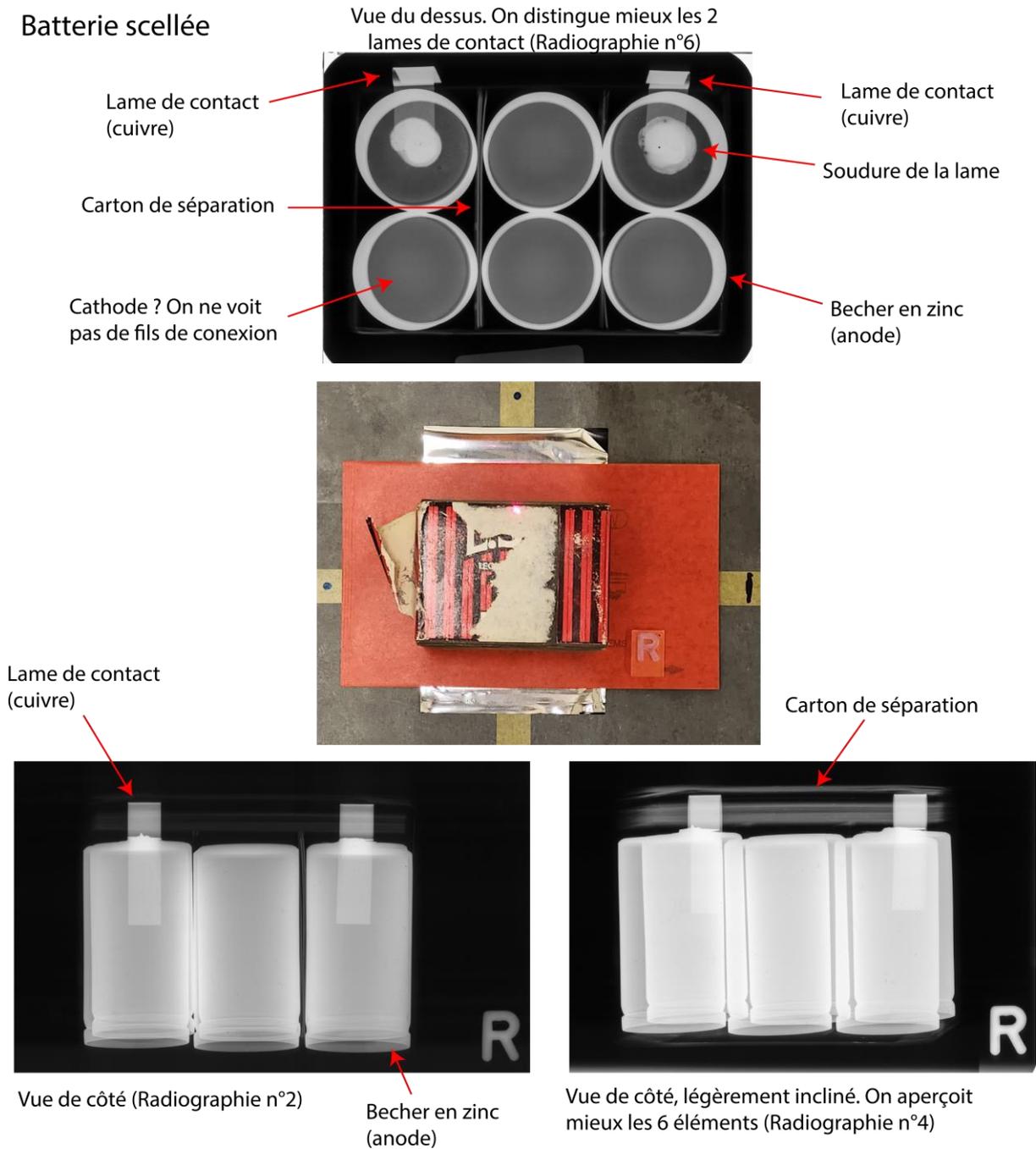


Figure 36 Image obtenue par radiographie d'une batterie scellée ©HE-Arc, 2023

4.4 Tomographie X

Une tomographie X* a été suggérée par M.Thomas Becker afin d'approfondir les observations par imagerie. Une analyse a pu être effectuée le 13.06.2023 avec M. Gary Perrenoud.

Il est possible de mieux comprendre la corrosion très volumineuse observée sur l'anode en zinc de l'élément 2C30 et d'observer, sans démontage, la partie supérieure de la cathode.

En jouant sur la densité des matériaux présents, on peut obtenir diverses informations :

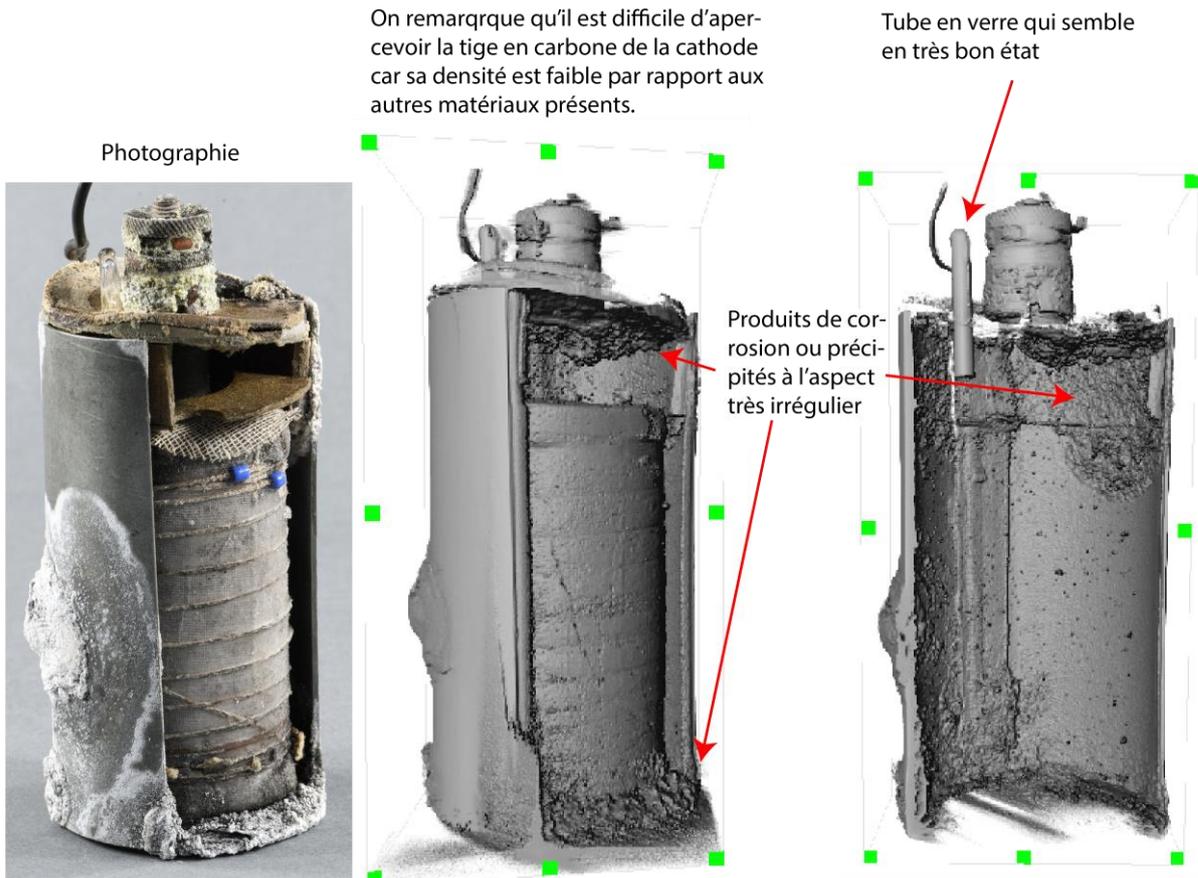


Figure 37 Images obtenues par tomographie de l'élément 2C30. Générale (milieu) et image en supprimant quelques matériaux de plus faible densité (droite) ©HE-Arc, 2023

Il y a des matériaux qu'on ne voit pas bien par la tomographie de cet objet, comme la cathode en carbone (figure 37, p.56). Il faut donc être prudent lors de l'interprétation. Le tube en verre semble en très bon état au travers de ces images.

En diminuant encore la densité (et donc les produits de corrosion), on arrive à imaginer ce qu'il pourrait rester de l'anode en zinc après un traitement (figure 38, p.57). Il est possible qu'il y ait une grande perte de métal sur le côté, mais ce n'est pas clair pour la partie inférieure. Cette dernière est dégradée mais ne semble pas l'être autant que sur les côtés. Il n'est en outre pas surprenant qu'il y ait une perte de métal là où des corrosions volumineuses sont observées.



Figure 38 Interprétation de l'image obtenue par tomographie.

Retrait de matériaux de plus faible densité que le métal de l'anode ©HE-Arc, 2023

4.5 Comparaison des informations obtenues par radiographie et tomographie

4.5.1 Radiographie X

Les informations obtenues par radiographie sur les éléments composant l'objet et les techniques de fabrication sont intéressantes, mais les résultats sont moins précis qu'avec une tomographie X.

L'image obtenue est unique et la superposition de certains matériaux rend plus difficile les interprétations.

S'il n'y a pas besoin d'aller plus loin au niveau des informations recherchées et s'il n'y a pas d'intervention de restauration lourde à effectuer, alors cela peut être suffisant pour documenter ce type d'objet.

4.5.2 Tomographie X

Les informations obtenues par tomographie sur la densité des matériaux et la structure interne de l'objet sont plus précises.

La superposition de matériaux dont la densité est proche (comme ici la cathode en carbone et la masse cathodique en un mélange de manganèse et de graphite), les rend difficile à distinguer.

La possibilité de travailler les images sur un logiciel adapté permet, dans ce cas précis, de visualiser l'impact que pourrait avoir un traitement de retrait de produits de corrosion en jouant sur la densité des matériaux.

La tomographie semble être appropriée pour analyser ce type d'objet. La précision et la variété d'informations obtenables permettent de mieux approfondir l'étude matérielle. Cette technique pourrait être un bon outil de durant les démarches de pré-restauration.

4.6 Les propriétés du zinc

Le zinc métallique a une couleur argenté bleu-gris qui a un point de fusion assez faible de 419.5°C, un point d'ébullition à 907°C⁸⁶ et est considéré inoffensif pour la santé, sauf en cas d'inhalation des oxydes⁸⁷. Le métal des anodes était très brillant après la fabrication⁸⁸. De la corrosion généralisée* est observée en couche matte, fine et grise (oxydes et hydroxydes de zinc probablement). Des produits blancs adhérents en forme de particules éparses et des produits jaunâtres se trouvent à l'interface anode-planche (figure 39, p.59). Une humidité relative plus grande, de par le caractère hygroscopique* de la planche en fibres, ainsi qu'un potentiel dégagement de COV* pourraient être les causes de ces corrosions. L'environnement de stockage a également pu être favorable au développement de macro-organismes* (annexes C.1, tableau 8, p.162). Plusieurs stratigraphies⁸⁹ ont été élaborées afin de décrire la surface et les altérations visibles sur des anodes qui présentent des niveaux de dégradations croissants (figure 40, p.59).



Figure 39 Altérations à l'interface anode-planche de l'anode 2C15 ©HE-Arc, 202

M1 : métal non corrodé

POM1 : restes de matière organique provenant du panneau

CP1 : produit de corrosion gris matte, généralisé

CP2 : produit de corrosion noir, fine couche irrégulière

CP3 : produit de corrosion gris-blanc, fine couche irrégulière (apparaît violet sous UV)

CP4 : produits de corrosion blancs, particules éparses (apparaît bleu clair sous UV)

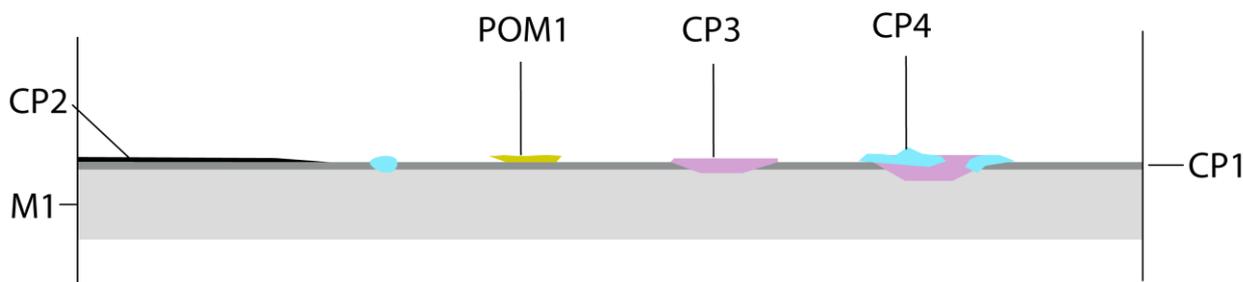


Figure 40 Stratigraphie basée sur l'anode 2C2 ©HE-Arc, 2023

⁸⁶ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.1

⁸⁷ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.173

⁸⁸ Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne], 4min30

⁸⁹ Le vocabulaire utilisé est basé sur la méthodologie établie par Bertholon : BERTOLON Régis, 20.12.2000, p.235-238

En intérieur, le zinc ne se dégrade pas si l'humidité relative est au-dessous de 70%. Les alliages de zinc relativement purs, entre 98.5 et 99.99%, comme les anodes, ont des comportements similaires dans plusieurs situations et environnements différents, surtout en atmosphère « ouvert », car la présence d'oxygène prévient la polarisation par l'hydrogène⁹⁰. Une humidité relative au-dessus de 75% augmente drastiquement le taux de formation de produits de corrosion⁹¹. Avec le temps, il est probable qu'il y ait formation de carbonates de zinc qui ralentissent la vitesse de corrosion⁹².

La vitesse à laquelle le métal se corrode est influencée par la quantité d'eau présente, le pH, la composition de l'environnement et la température⁹³.

Dans un environnement ouvert, l'augmentation de la température n'a que peu d'effet sur le taux de corrosion du zinc, mais, en milieu aqueux, cela augmente le taux de produits de corrosion formés.

Entre 60-90°C, dans de l'eau de robinet par exemple, des corrosions par piqûres localisées peuvent se former⁹⁴.

Les produits de corrosion du zinc peuvent être très volumineux avec une faible perte de métal durant les processus de dégradation⁹⁵.

Les observations indiquent que le zinc ne semblait que partiellement en contact direct de l'électrolyte, dans un environnement fermé et humide très favorable à sa dégradation afin que la pile puisse fonctionner.

⁹⁰ PORTER Frank C. 1994, p.62

⁹¹ *Ibidem.* p.64

⁹² SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

⁹³ *Ibidem.* p.36

⁹⁴ PORTER Frank C. 1994, p.64

⁹⁵ *Ibidem.* p.62

4.6.1 Corrosion par piqûre : les chlorures de zinc

Il y a des corrosions par piqûres qui sont observées sur l'anode 2C30 notamment, formant des produits blancs, cassants et très volumineux à la surface de l'anode (figure 41, p.61).

La corrosion par piqûre*, forme de corrosion dite destructrice et ponctuelle, est en général amorcée par des ions chlorures. Le métal peu se perforer⁹⁶. Des ions métalliques à charge positive (ici Zn^{2+}), libérés pendant le processus de corrosion, sont neutralisés en partie par les ions négatifs (Cl^-) et sont soumis à une réaction d'hydrolyse*, abaissant le pH de la zone. Les ions chlorures et les ions hydrogènes provoquent une accélération rapide de la formation de corrosion qui est parfois nommé « procédé autocatalytique* »⁹⁷.

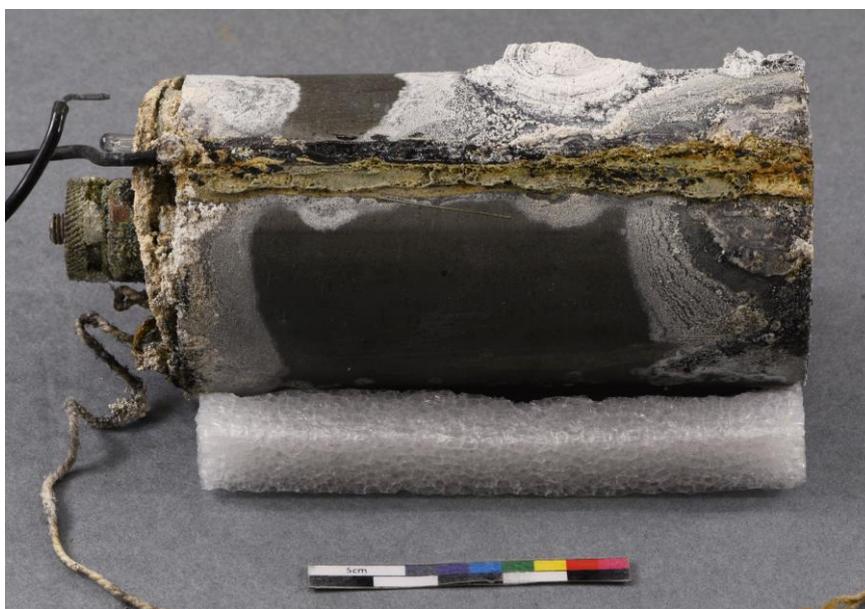


Figure 41 Arrière de la pile de campagne 2C30 ©HE-Arc, 2023

Des chlorures de zinc hygroscopiques dès 10% d'humidité relative, peuvent se former⁹⁸. Cela signifie qu'il est important, si on aimerait stabiliser les anodes en zinc, de retirer ces potentiels restes, car au-dessus de 10% d'humidité relative, les corrosions peuvent s'amorcer et ce type d'oxydation est à l'origine de traces de doigts retrouvées sur les objets. Sans traitement les anodes pourraient continuer à se dégrader dans des conditions « normales » de température et d'humidité, notamment par la présence de chlorures de zinc. Les chlorures de zinc formés sur du zinc pur sont peu solubles dans l'eau⁹⁹.

⁹⁶ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.34

⁹⁷ *Ibidem*.

⁹⁸ *Ibidem*. p.170

⁹⁹ PROSEK Tomas & al. 2008 [en ligne], p.2220

Une stratigraphie a été élaborée en se basant sur l'anode 2C30 (figure 42, p.62).

M1 : métal non corrodé

CP1 : produit de corrosion gris matte, généralisé

CP2 : produit de corrosion gris foncé, fine couche adhérente (empreintes de doigts), potentiels chlorures de zinc

CP3 : produit de corrosion blanc volumineux et cassant (violet sous UV), simonkolleite (hydroxy-chlorure de zinc) d'après analyses

CP3.1 : produit de corrosion vitreux (simonkolleite d'après analyses)

CP4 : produit de corrosion blanc-jaunâtre, hydrozincite d'après analyses (carbonate de zinc)

D1 : dépôt ? métal ? (peut-être particules de graphite ou de manganèse provenant de la masse dépolarisante)

V1: vide

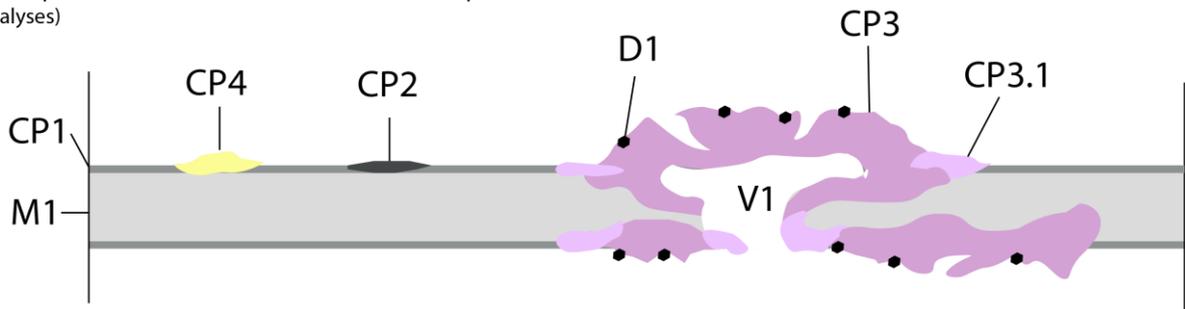


Figure 42 Stratigraphie basée sur l'anode 2C30 ©HE-Arc, 2023

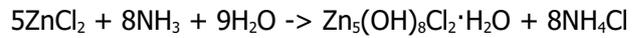
Sur les anodes des piles Leclanché, les corrosions par piqûres semblent réparties à la surface du métal sans distinction et sans tendance marquée pour une formation près ou sur les joints des grains¹⁰⁰. Ce type de corrosion s'initie plutôt au niveau des points de dislocation émergeant et les divers effets de préparations de surfaces sont secondaires par rapport à la formation de ces piqûres¹⁰¹. En revanche, elles se forment souvent dans des zones ayant subi un certain stress provoqué par la formation du cylindre de l'anode et les zones entre le métal, l'électrolyte et l'air et lorsqu'il y a des impuretés comme des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} présents dans l'électrolyte¹⁰².

¹⁰⁰ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.225

¹⁰¹ *Ibidem*.

¹⁰² *Ibidem*. p.220

De la simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$)¹⁰³ a été détectée par analyse FTIR-ATR et spectroscopie Raman sur les produits de corrosion du zinc (figure 43, p.63 et annexes ; spectre 1, p.210 & spectre 3, p.213). C'est un hydroxy chlorure de zinc mono-hydraté qui peut se synthétiser par une méthode hydrothermique avec du chlorure de zinc et de l'ammonium¹⁰⁴ selon la réaction suivante¹⁰⁵ :



Cela correspond bien au type de réaction qui aurait pu se produire dans ces piles. Lorsqu'il y a du chlorure d'ammonium, l'ammoniac présent en solution réagit avec le zinc, formant des complexes solubles dans l'eau¹⁰⁶.

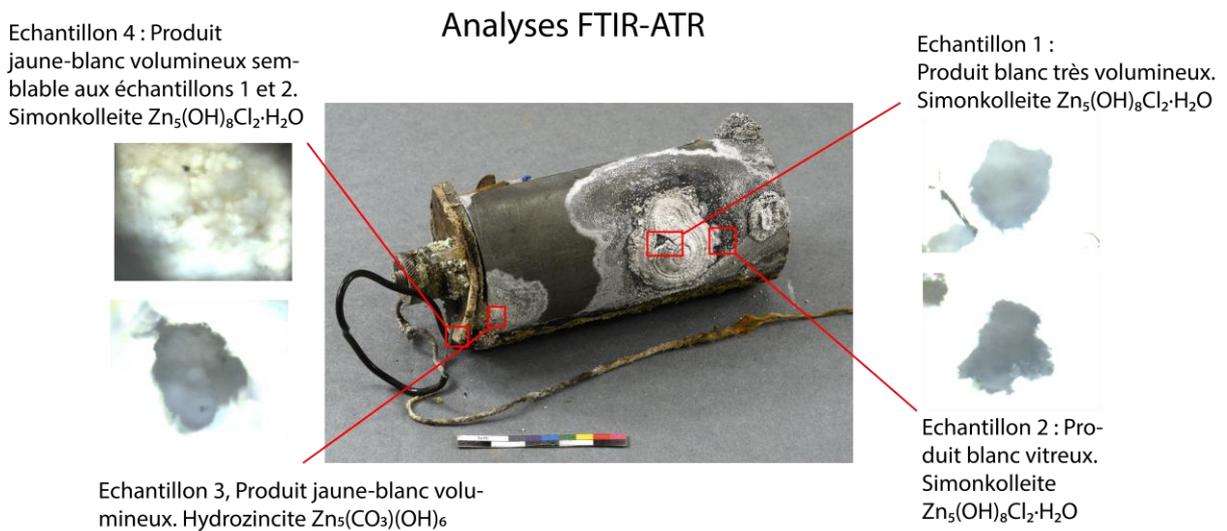


Figure 43 Résultats des analyses FTIR-ATR sur l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023

¹⁰³ PROSEK Tomas & al. 2008 [en ligne], p.2221

¹⁰⁴ LI Yan and al 21.01.2011 [en ligne], p.305

¹⁰⁵ Wikipédia, 09.04.2023 [en ligne] (3)

¹⁰⁶ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

Une cathode ainsi que deux anodes, dont l'une d'elle est très dégradée (annexes C.1, figure 168-169, p.182-183), ont permis d'effectuer des tests de traitement. Les observations montrent que certaines corrosions du zinc provoquent l'éclatement du métal (figure 44, p.64). Des produits de corrosion principalement blancs et volumineux se retrouvent entre des couches de corrosion et de métal, indiquant qu'un traitement uniquement en surface risque de ne pas être suffisant pour stabiliser les anodes. Une image en coupe de la corrosion volumineuse permet de mieux comprendre comment elle s'est formée et de confirmer qu'il n'y a plus de métal par endroit (figure 45, p.64).



Figure 44 Vue en coupe d'une anode en zinc très dégradée ©HE-Arc, 2023

Vue en coupe de la corrosion volumineuse : corrosion par piquûre très avancée avec une perte totale du métal

- Métal
- Produits de corrosion : Simonkolleite (hydroxychlorure de zinc) selon analyses FTIR

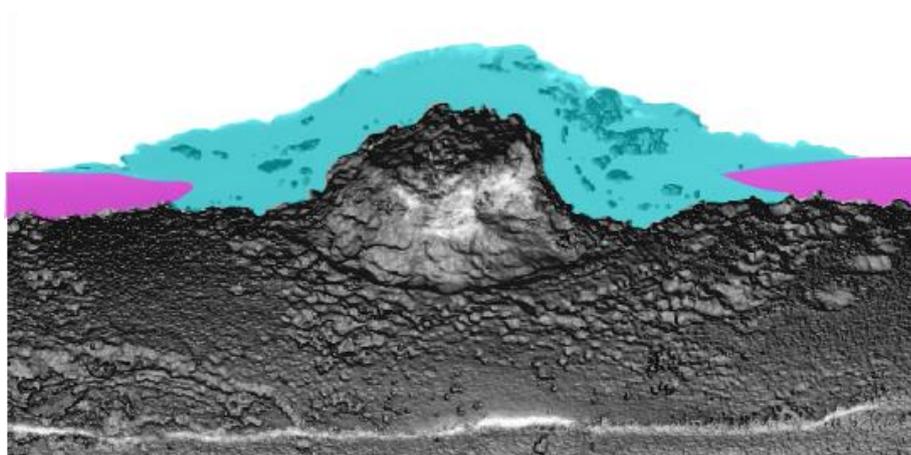


Figure 45 Image obtenue par tomographie. Interprétation de restes du métal de l'anode et de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023

Les coupes qui ont été vieillit en contact d'un liquide chloruré, censé simulé l'électrolyte des piles, et ceux vieillit en atmosphère humide et acide ont permis d'approfondir les observations (annexes D, p.188-207) et, par la suite, procéder à des tests de traitements.

4.6.2 Oxydes de zinc noirs et blancs

De l'oxyde de zinc blanc (probablement zincite¹⁰⁷) a été analysé sur le coupon I.II (annexes E.2, spectre 6, p.216), vieillit en atmosphère humide (figure 46, p.65).

Corrosions sur le coupon I.II vieillit en atmosphère humide.

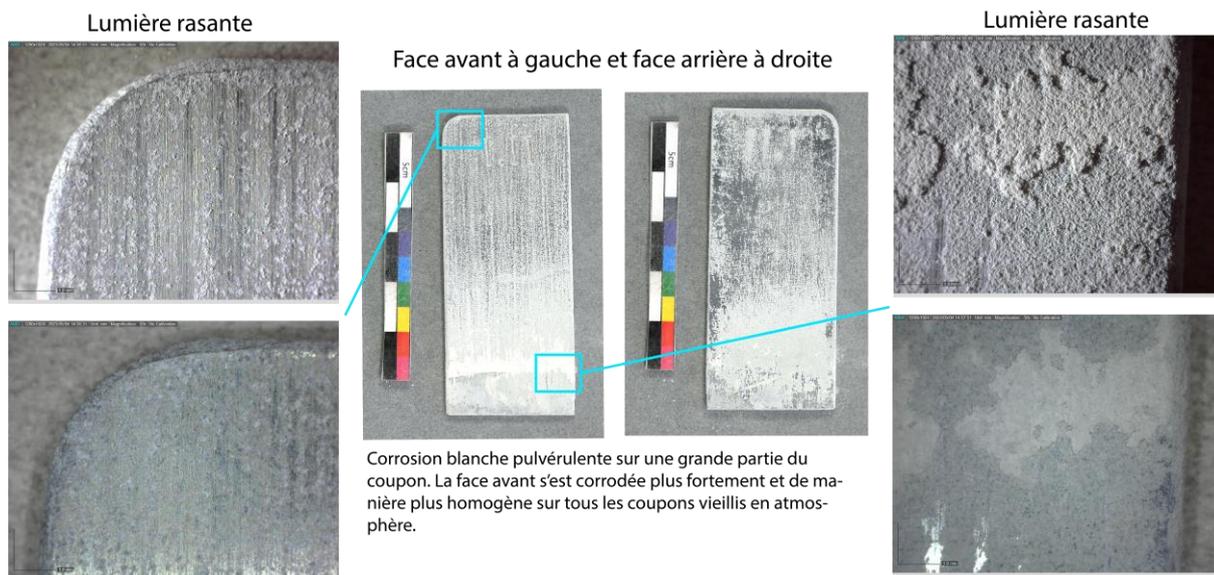


Figure 46 Corrosion blanche sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023

L'oxyde de zinc peut également apparaître noir (figure 47, p.65) lorsqu'il est vieilli dans un électrolyte qui contient des chlorures et c'est une différence principalement optique, réversible, entre l'oxyde blanc et le noir. En phase de réduction, l'oxyde de zinc apparaît noir tandis qu'en phase d'oxydation, il apparaît blanc. L'oxyde de zinc blanc serait instable¹⁰⁸, appuyant le besoin d'un traitement de stabilisation.



Figure 47 Coupon I.X pendant vieillissement par un électrolyte de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium ©HE-Arc, 2023

¹⁰⁷ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.169

¹⁰⁸ KSIAZKIEWICZ Agnieszka Natalia and al. 28.04.2020 [en ligne], p.1

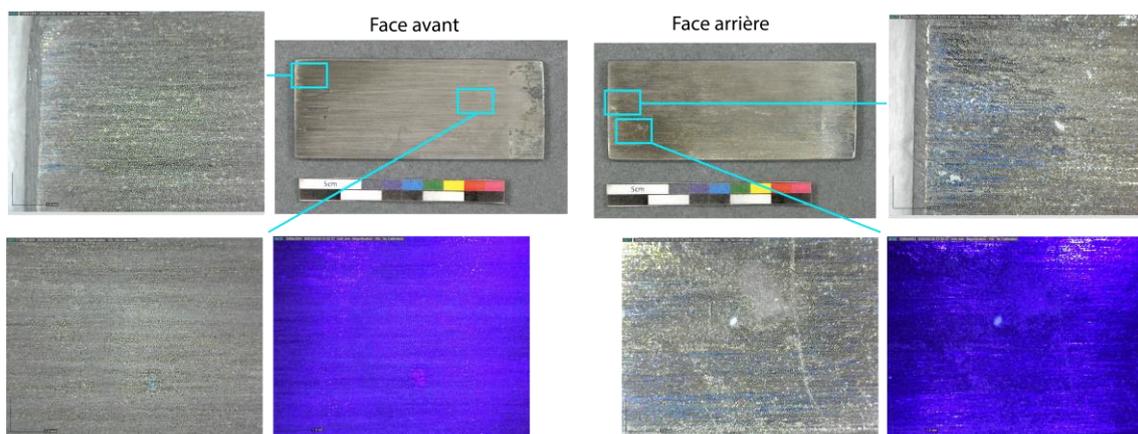
4.6.3 Les acétates de zinc

En présence d'acide acétique et d'acide formique, il peut y avoir formation d'acétate de zinc et de formiate de zinc qui sont solubles dans l'eau et contribueraient à amorcer les corrosions. Il est soupçonné que des produits organiques acides de ce type soient dégagés par la planche en fibres agglomérées sur laquelle sont fixés les éléments.

L'aspect visuel de certains coupons vieillit en environnement acide comme le I.IV et II.IV est différent en termes de volumes des produits de corrosion et de leur couleur, qui laissent des reflets jaunes voire bleus (figure 48, p.66). Les prises de vue sous lumière ultraviolette permettent de mettre en évidence certaines fluorescences* qui peuvent être caractéristiques de certains matériaux.

Corrosions sur le coupon I.IV : Vieillissement en vapeur d'eau saturante et échantillon de planches de fibres agglomérées

Corrosions hétérogènes grises, noires, jaune-brunes et bleues en couche fine. Des acétates de zinc ont été analysés au Raman sur les zones bleutées.



Moins il y a de produits blancs, moins de zones violettes mates sont observées sous UV. Les zones plus gris foncées ne fluorescent pas sous UV, tandis que les zones bleutées semblent apparaître violettes mais pas aussi mates que les produits de corrosion blancs sous lumière du jour. Ce type de corrosion n'a pas été observé sur les anodes.

Figure 48 Description des corrosions sur le coupon I.IV vieilli en atmosphère humide et acide ©HE-Arc, 2023

Sur le coupon II.IV (figure 49, p.67), des acétates de zinc se sont formés comme l'atteste les analyses (annexes E.2, spectre 7, p.217). En revanche, les analyses effectuées sur l'anode 2C2 n'atteste pas de la présence d'acétate de zinc (annexes E.2, spectre 4, p.214). Cela ne signifie pas qu'il n'y a pas eu de formation de ces derniers sur les anodes attachées aux planches, mais le doute persiste. S'il n'y a pas eu de formation d'acétate de zinc sur les anodes, cela signifie qu'il est possible de conserver les objets sur les planches sans qu'il n'y ait trop de risque que ces produits se forment, surtout dans un environnement dit « ouvert » avec un certain renouvellement de l'air, empêchant une trop forte concentration de composés organiques volatiles dans l'environnement de conservation.

Corrosions sur la face avant du coupon II.IV : Atmosphère humide et carton acide.

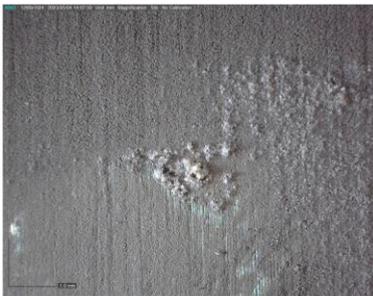
Lumière provenant des deux côtés perpendiculaires aux traces de laminage



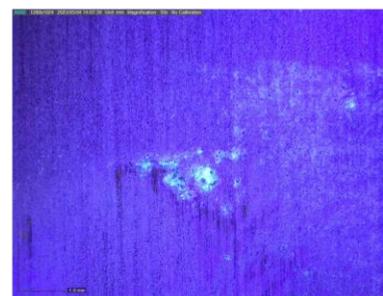
Lumière provenant depuis le sens des traces de laminage



Couche relativement fine d'une oxydation grise, homogène. Corrosion ponctuelle blanche et volumineuse qui apparaît en bleu-vert clair sous lumière ultraviolette. Elle apparaît au niveau du bouchon en silicone dans lequel le coupon était maintenu.



Lumière rasante



Lumière UV

Figure 49 Produits de corrosion obtenus sur le coupon II.IV ; présence d'acétate de zinc analysé par spectroscopie Raman ©HE-Arc, 2023

4.6.4 Les carbonates de zinc

Les carbonates de zinc sont à l'origine de la grande résistance à la corrosion du zinc dans un environnement atmosphérique¹⁰⁹. Ce sont donc des composés stables qui permettent une meilleure conservation au long terme.

Les carbonates se forment généralement par l'action du dioxyde de carbone présent dans l'air et l'eau sous forme de vapeur avec les oxydes de zinc¹¹⁰. En intérieur, les oxydes et hydroxydes de zinc présents peuvent former des carbonates et d'autres hydroxydes de zinc en contact avec le dioxyde de carbone de l'air¹¹¹. Dans certaines conditions, l'oxyde de zinc peut former des carbonates de zinc comme l'hydrozincite attesté sur l'élément 2C30 par analyses FTIR-ATR ([annexes E.1, spectre 2, p.211](#)). Dans certaines conditions optimisées pour la formation de carbonates de zinc, les oxydes de zinc peuvent parfois être complètement convertis en hydroxy carbonate de zinc¹¹².

Il se forme d'abord une couche intermédiaire d'hydroxyde de zinc qui réagit par la suite pour former de l'hydroxy carbonate de zinc¹¹³.

En solution, il est théoriquement possible que des carbonates de zinc comme l'hydrozincite se forment en présence de carbonates et de bicarbonates¹¹⁴. Ces composés étendent la zone possible de passivation* du zinc en milieu neutre (pH aux alentours de 7). Certains coupons et une anode ont subi des tests de traitement de stabilisation dans une solution de sesquicarbonate de sodium ([annexes G, p.248-252 et figure 257, p.258](#)).

Les carbonates et hydroxydes de zinc, en couche adhérente au métal, ralentissent la vitesse de corrosion sauf si l'environnement contient des COV comme l'acide acétique et formique¹¹⁵. Les acétates de zinc peuvent aussi se transformer en hydroxy-carbonates de zinc comme l'hydrozincite, un précipité blanc solide à température ambiante¹¹⁶.

Dans certains cas, il pourrait y avoir eu la formation d'acétate de zinc et d'acétate de plomb très toxique¹¹⁷ (provenant du plomb dans l'alliage). Ces derniers, en présence de dioxyde de carbone, peuvent se convertir en carbonates de plomb insolubles dans l'eau¹¹⁸.

¹⁰⁹ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.23

¹¹⁰ O'CONNOR M.F. 1975 [en ligne], p.665

¹¹¹ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

¹¹² O'CONNOR M.F. 1975 [en ligne], p.665

¹¹³ *Ibidem*.

¹¹⁴ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.23

¹¹⁵ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

¹¹⁶ ZHANG S. & al. 2004 [en ligne], p.1939

¹¹⁷ CAMEO, 07.10.2022 (2)

¹¹⁸ *Ibidem*.

4.6.5 La corrosion bimétallique et les trois facteurs de formation

Ce qui est appelé « corrosion bimétallique » ou « corrosion galvanique » est un phénomène de corrosion qui s'applique lorsque deux métaux sont en contact électrique par le biais d'un électrolyte (dans le cas des piles, le chlorures d'ammonium et chlorures de zinc, légèrement acide). Le courant électrique se propage alors de l'anode à la cathode et c'est l'anode qui souffre d'une corrosion plus avancée. Le fonctionnement des piles est basé sur ce principe. Les charges électriques des ions et des électrons sont la raison pour laquelle un métal peut acquérir un certain potentiel électrique, ou « potentiel de corrosion »¹¹⁹. C'est ce principe de pile qui est utilisé lorsque le zinc sert de protection de l'acier ou d'anode sacrificielle¹²⁰. Le cas d'acier zingué ou nickelé est aussi un bon exemple de corrosion galvanique, le zinc ayant un potentiel de corrosion plus faible que le fer, il va se corroder préférentiellement¹²¹ (figure 50, p.69). Il y a un problème lorsque deux métaux de potentiel différent sont en contact électrique dans un électrolyte : si le métal le plus noble se corrode légèrement et se dissout dans l'eau, des dépôts peuvent se faire sur le métal le moins noble et il y a là la formation d'un contact bimétallique¹²². C'est possible en contact direct et indirect. La sévérité de ce type de corrosion dépend de trois facteurs : **le rapport des zones métalliques en contact, la durée d'un contact humide**, ainsi que **la conductivité de l'électrolyte**¹²³.

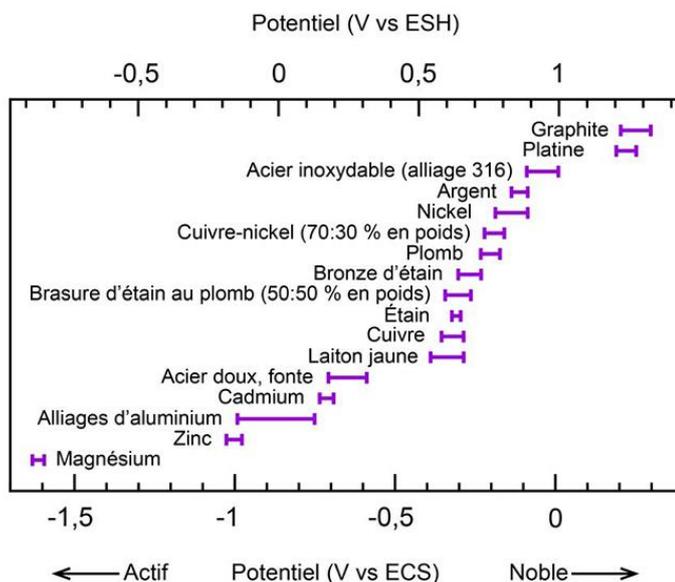


Figure 50 Série galvanique de certains métaux dans l'eau de mer ©ICC 129916-0025

¹¹⁹ SELWYN Lyndsie, 16.03.2021 [en ligne]

¹²⁰ PORTER Frank C. 1994, p.67

¹²¹ SELWYN Lyndsie, 16.03.2021 [en ligne]

¹²² PORTER Frank C. 1994, p.67

¹²³ *Ibidem*.

4.6.6 Influence du pH sur la formation de produits de corrosion

Le zinc, est sensible aux variations de pH et ses alliages voient leur niveau de corrosion augmenter sous un pH de 5-6 et au-dessus de 10-12¹²⁴ (figure 51, p.70). Les produits d'oxydation du zinc sous forme d'hydroxyde et oxydes sont stables s'ils sont entre un pH 6 et 12 et leur solubilité dans l'eau est faible. Ces oxydes sont relativement adhérents à la surface¹²⁵.

Si le pH est en-dessous de 6, alors le zinc se dissout selon la réaction suivante¹²⁶ :



Il s'agit en partie des processus en cours pour la mise en fonction d'une pile. Si le pH est au-dessus de 12, alors le zinc se dissout en ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ¹²⁷.

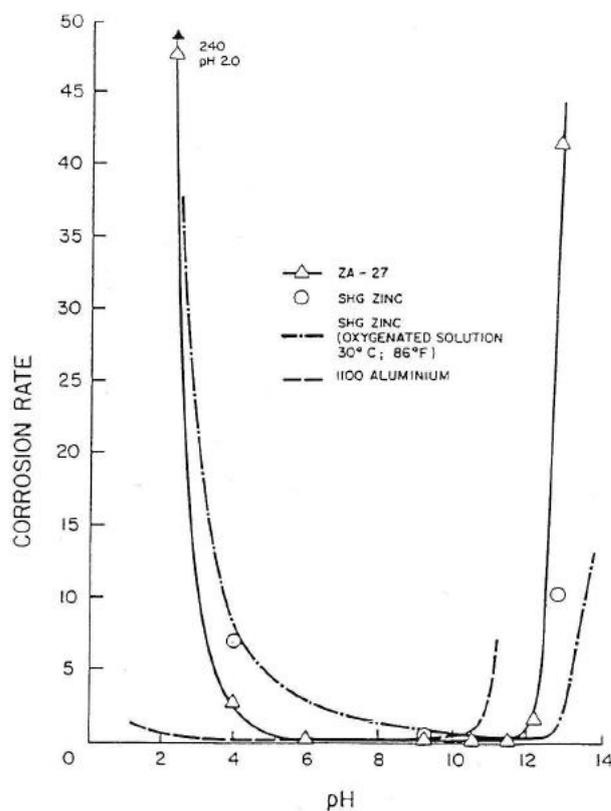


Fig. 1.11 Variation of corrosion rate with pH (based on Noranda, 1993 and earlier data).

Figure 51 Variation du taux de corrosion en fonction du pH ©PORTER Frank C. 1994, p.63

¹²⁴ PORTER Frank C. 1994, p.63

¹²⁵ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

¹²⁶ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.19 & SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

¹²⁷ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.170

D'après le diagramme de Pourbaix (figure 52, p.71), le zinc, dans une solution ayant un pH entre 8.5 et 12, peut se recouvrir d'un film d'hydroxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) qui inhibe la dissolution du zinc¹²⁸. Attention aux données présentées dans ce diagramme, car il n'est pas identique en présence d'autres substances en solution comme les chlorures avec lesquels le zinc peut former des complexes solubles ou des produits insolubles¹²⁹. Les hydroxydes de zinc formés sont amphotères* et la solubilité des hydroxydes de zinc varie légèrement entre les différents types¹³⁰.

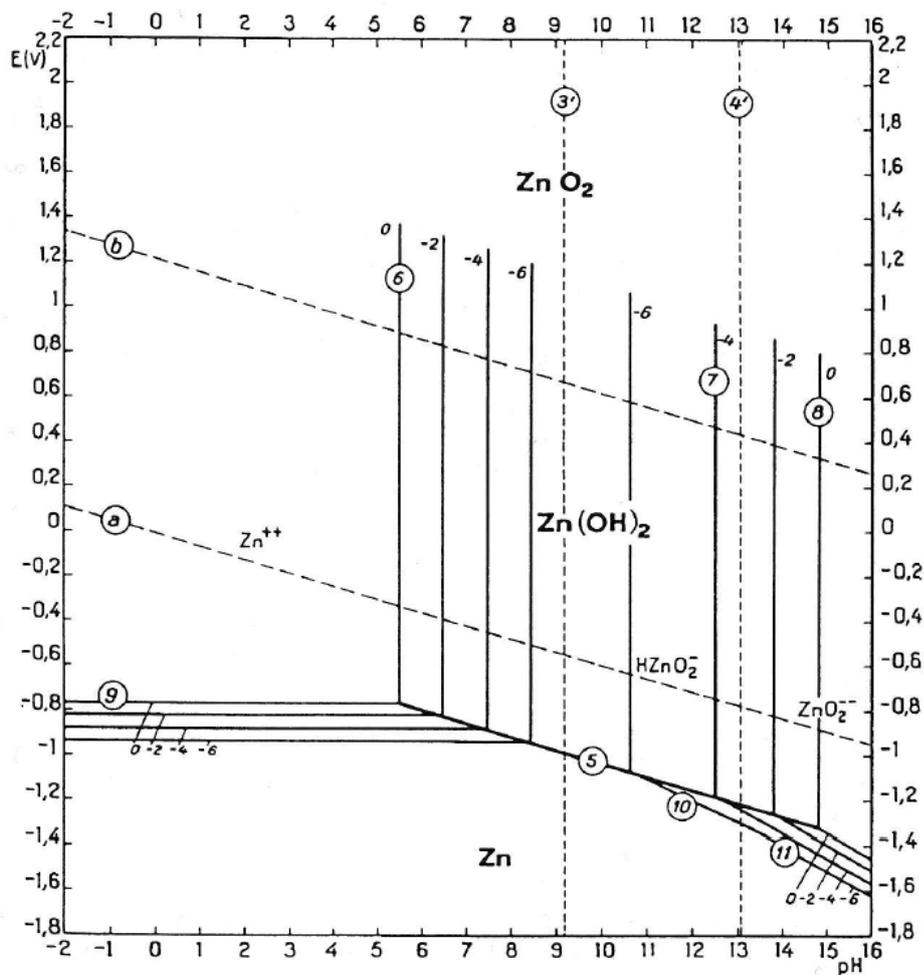


FIGURE 2.2. Potential–pH equilibrium diagram for the zinc–water system at 25°C [established by considering $\text{Zn}(\text{OH})_2$]. From Pourbaix [1]. © Copyright by NACE International. All Rights Reserved by NACE; reprinted with permission.

Figure 52 Diagramme de Pourbaix du zinc ©ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.19

¹²⁸ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.21

¹²⁹ *Ibidem.*

¹³⁰ *Ibidem.* p.22

Les divers produits de corrosion formés dans ce type de pile sont nombreux. Un diagramme plus détaillé, spécifique à ce type de pile sèche représente bien ces phénomènes (figure 54, p.70).

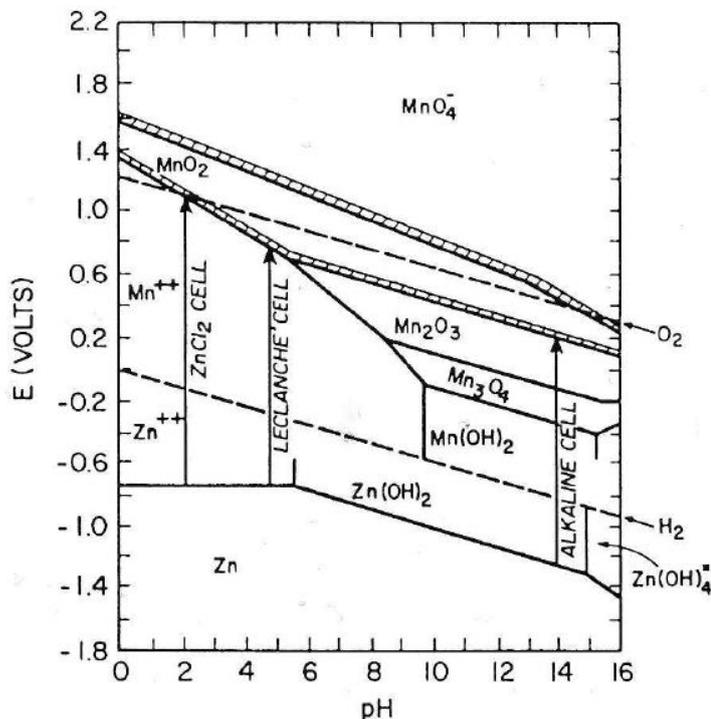


FIGURE 14.1. pH-potential diagram for the zinc-manganese dioxide system, assuming $[Zn^{2+}] = 1M$ and $[Mn^{2+}] = 10^{-4}M$. After Brodd [1143].

Figure 53 Diagramme de pH-potential pour les piles au zinc-dioxyde de manganèse

©ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.374

Lorsque du zinc et du manganèse sont présents, il est possible qu'il se forme des oxydes de zinc et manganèse ($ZnMn_2O_4$)¹³¹. D'ailleurs, les analyses XRF ont montré une présence plus élevée de manganèse au niveau de la formation blanche et volumineuse de l'anode de l'élément 2C30 (c.f. ch. 2.5.3, figure 22, p.40). Il n'est donc pas exclu qu'il y ait des mélanges de produits de corrosion du zinc et du manganèse, que ce soit au niveau de la cathode ou des anodes.

¹³¹ MÜLLER C. & al. non daté [en ligne], p.5

4.7 Les attaches et plaquettes métalliques

Plusieurs métaux ont été utilisés pour attacher les éléments sur les planches. Il est possible de les reconnaître par leur couleur initiale et leurs produits de corrosion. Ce sont des indications qui suggèrent que l'environnement proche n'est pas adéquat pour leur conservation. La présence de chlorures a été confirmée sur divers prélèvements de corrosion métallique (annexes F.2, p.224).

4.7.1 Acier zingué

Sur certaines attaches, il y a des particules blanches sur la surface qui pourraient être de la corrosion du zinc d'un fil d'acier zingué. Le zinc se corrode préférentiellement à l'alliage ferreux qui est en-dessous (figures 54-55, p.73). C'est un cas de corrosion bimétallique.



Figure 54 Fil d'attache en acier zingué
©HE-Arc, 2023

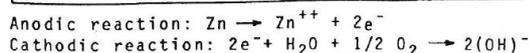
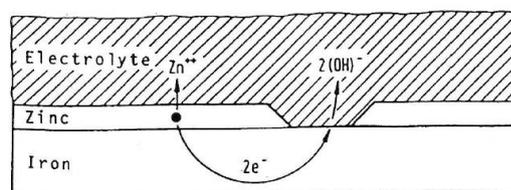


Fig. 1.8 Schematic view of the cathodic protection of zinc coatings on iron.

Figure 55 Schéma d'une couche de protection cathodique en zinc sur du fer ©PORTER Frank C. 1994, p.37

4.7.2 Fil de cuivre ou acier nickelé

L'élément 2C16 a visiblement été accroché par du fil de cuivre, présentant des corrosions gris clair, gris foncé et bleues (figure 56, p.73).

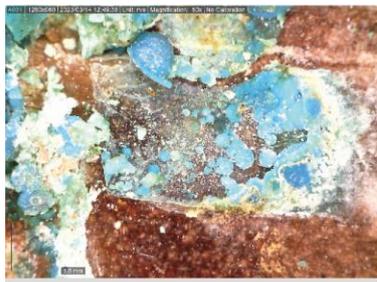


Figure 56 Fils de cuivre corrodé. Maintenant l'élément 2C16 ©HE-Arc, 2023

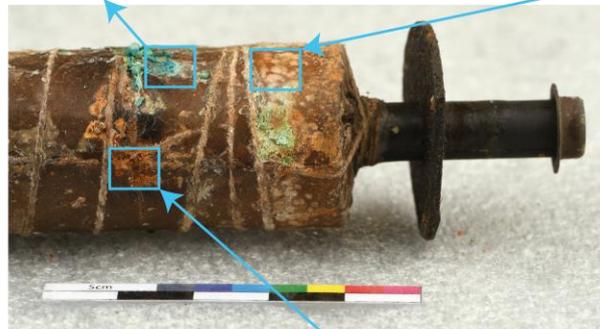
Certains produits de corrosion semblent provenir d'un alliage ferreux.

Il y a des corrosions orange pulvérulentes, vertes et rouge-brun cassant qui pourraient être des oxydes et hydroxydes de fer ou encore des chlorures de fer¹³² (figure 57, p.74). Au niveau de l'élément 2C16 (cathode), il a pu y avoir des contacts avec des restes d'électrolytes mais il y a également un risque de possible corrosion galvanique de par la proximité avec la masse cathodique, ainsi que d'autres dégradations (annexes C.1, tableau 10, et figures 150-153, p.170-173).

Description des altérations de l'élément 2C16, partie II



Corrosion bleue et vert foncé Les produits de corrosion et autres matériaux fluorescents dans différents tons de bleu pour la plupart, difficile à distinguer les uns des autres. Les produits de corrosion bleu semblent plus cassants.



Boursoufflures du papier imprégné d'électrolyte et semble ciré. Le papier est cassant et présente un bon nombre de craquelures, surtout proche des produits de corrosion.



Corrosion ferreuses (potentielle présence d'oxydes, hydroxydes de fer) sur le papier et la ficelle qui sert à ligaturer le papier autour de la cathode. La ficelle a fini par atteindre un point de rupture, probablement à cause des corrosion métallique qui ont pu affaiblir la matière organique.

Figure 57 Description des altérations sur la cathode 2C16 ©HE-Arc, 2023

¹³² SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.110

4.7.3 Les plaquettes informatives

Les plaquettes informatives sont en acier, probablement nickelé^{133*}. La surface du métal est de couleur gris-vert (figure 58, p.75) et l'arrière de la plaque est de couleur argenté brillant. Le métal est magnétique.

Il y a de la corrosion cassante rouge-brun, noire et orangée pulvérulente. Les formations de « gouttes » noires indiqueraient la présence de corrosion active* induite notamment pas la présence de chlorures¹³⁴ (figure 59, p.75 et annexes C.1, tableau 7, p.158-161).



Figure 58 Produits de corrosion verts sur plaquette informative ©HE-Arc, 2023



Figure 59 Produits de corrosion orange à noir sur une plaquette informative ©HE-Arc, 2023

¹³³ Voir glossaire : nickelage

¹³⁴ LOGAN Judy, 1986 [en ligne]

5. Intervenir : choix et compromis

Les altérations et processus de dégradations décrits au chapitre précédent permettent d'avoir un aperçu plus précis de l'état de conservation des planches et de distinguer les éléments qui nécessitent une restauration. Ce chapitre sert à comprendre l'impact des altérations sur la compréhension des panneaux et des éléments qui y sont fixés, de mieux appréhender les objets pour définir plus précisément les objectifs de restauration et établir une proposition de traitement.

Le manque d'éléments et les objets qui ne sont plus attachés aux planches, diminuent la lisibilité et la compréhension des planches. Il y a alors perte et/ou difficulté à assimiler les informations présentes. Les diverses corrosions métalliques induites notamment par l'incompatibilité de certains matériaux entre eux, contribuent à la perte d'information.

Il est important de respecter la provenance de ces huit planches et il a été jugé plus adapté de conserver ces planches et leurs éléments ensemble. La rareté ou plutôt la représentativité des planches ainsi que leur état, sont des critères importants permettant de considérer des interventions de stabilisations de matériaux et de récolement des éléments, primordiales pour une bonne conservation au long terme.

Le lot de huit planches pédagogiques de batteries Leclanché de l'armée suisse permet d'informer sur l'existence de plusieurs types de piles sèches Leclanché, fabriquées pour l'armée suisse et de présenter les matières premières et pièces les composants. Le côté « pédagogique » est très visible lorsqu'on prend le temps de les observer et a pris encore plus de sens et de valeur lorsque, à la *Fondation HAMFU*, un résumé de cours de 1956 qui traitait des piles sèches a été consulté. C'est par un heureux hasard que, vers la fin de ce document, d'anciennes photographies noir et blanc représentaient des planches très similaires. Bien que l'on reconnaisse des changements de disposition de certains éléments montés, on peut, en plusieurs points, reconnaître qu'il s'agit vraisemblablement bien des mêmes planches (ch. 4.1, p.47). Ces dernières sont pour le moment uniques au musée, peut-être uniques en Suisse et dans le monde. Les piles et batteries sèches qui y sont présentées, en modèle pédagogiques et non en modèles utilitaires (dans le sens, faire fonctionner un appareil) datent des années 1940-1960.

Au musée ENTER, certains modèles sont conservés et c'est d'ailleurs à la suite d'un entretien avec M. Felix Kunz, fondateur du musée, que deux vidéos¹³⁵ traitant de la fabrication des piles Leclanché pour l'armée suisse, ont été consultées. Les modèles de piles sèches au musée ENTER étaient utilisés principalement pour la mise en fonction d'accessoires de radiodiffusion. Ces modèles sont ressemblant mais pas exactement similaires aux modèles des planches au niveau de leurs dimensions, de leur design, de la police des étiquettes ainsi que des numéros de types et modèles. Les piles pour usage militaire

¹³⁵ Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne] & Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1988 [en ligne]

n'étaient sans doute pas exactement les mêmes que pour les usages civils et étaient fabriquées spécifiquement pour le type d'appareil qu'elles devaient faire fonctionner. Ainsi, la pile de campagne est sans doute un modèle réservé à usage militaire par exemple.

La Société Anonyme Leclanché existe depuis 1909 mais ne fabrique plus ces anciens modèles de piles sèches, sans doute depuis l'arrivée des piles alcalines dans la deuxième moitié du 20^e. Les planches sont un témoin de l'histoire des piles dans l'armée suisse et plus globalement de l'histoire de l'énergie et ont ainsi toute leur place au sein d'un musée.

En l'état actuel, ces planches présentent un taux d'empoussièrement élevé consécutif à un stockage inadapté. Des éléments se sont dégradés, notamment les attaches métalliques qui assuraient leur maintien sur les planches et certaines anodes ainsi que d'autres matériaux comme les cartonnages et étiquettes.

Si aucune intervention de restauration n'est réalisée, certaines corrosions métalliques, par exemple sur les anodes et les attaches peuvent s'aggraver, des éléments de fabrication risquent d'être alors perdus et la lisibilité et la compréhension des planches ne feraient que se détériorer.

Deux objectifs de restauration ont été proposés et discutés : faut-il garder les éléments sur les panneaux pour les conserver le mieux possible en l'état ? ou vaudrait-il mieux les séparer pour garantir une meilleure conservation individuelle des éléments ?

Quels sont alors les avantages et inconvénients de garder les éléments sur les planches ? Quels seraient les avantages et inconvénients de séparer les éléments, de retirer les pièces des planches ? Quelles seraient les contraintes imposées par les objectifs, sur les traitements de restauration ?

5.1 Démonter les éléments et les conserver séparément

Le fait de séparer les éléments des planches permet d'optimiser la conservation des éléments par types et donc sensibilité des divers matériaux, mais beaucoup de ces éléments sont fabriqués par divers matériaux, ce sont donc des objets dit composites. Il n'est pas imaginable de démanteler les éléments composites, il y aurait une grande perte de valeur historique et technique et ces planches sont peut-être uniques. Tout cela pour simplement conserver les matériaux séparément ? Leur niveau de conservation serait augmenté certes, mais leurs significations par rapport aux planches initiales ne seraient conservées que sur des documents et photographies. Le simple fait de séparer les éléments des planches est considéré comme une intervention lourde, bien qu'il serait possible de conserver cet aspect grâce à une bonne documentation et, pourquoi pas, des impressions à taille réelle. Cela sans compter les probables difficultés futures à retrouver les éléments qui allaient avec les planches, car il y a des risques humains liés à la gestion des collections et une surveillance plus compliquée et donc sûrement moins efficace à long terme.

Retirer tous les éléments des planches est une intervention lourde, qui nécessite de repenser leur stockage. C'est néanmoins une intervention réversible mais qui demanderait beaucoup de travail s'il y a un jour la volonté de remettre les éléments sur les planches.

5.2 Garder les éléments sur les planches : quel impact ?

Garder les éléments sur leurs planches respectives permet de limiter, dans les décennies à venir, les risques de pertes et de conserver le côté pédagogique historique. Elles sont considérées comme un lot et devraient rester proches physiquement dans les locaux de stockage. Elles pourraient être fixées sur des grilles coulissantes, comme des tableaux, dans la réserve de la *Fondation HAM* comportant les meilleures conditions climatiques. Ce serait un bon moyen de les conserver en gardant la possibilité de les présenter aux visiteurs. Par rapport à la position dans laquelle la majorité des piles devraient être conservées ([annexes B.3.2, p.149-150](#)), c'est-à-dire debout et non couchées ou à plat (à quelques exceptions près), c'est également une bonne option. La surveillance de leur état de conservation en serait simplifiée.

En revanche, l'incompatibilité des divers matériaux (corrosion galvanique, restes d'électrolytes, présence de COV etc.) ne sont pas optimaux pour une bonne conservation au long terme mais, avec les bons choix de restauration, l'option de conserver les éléments ensembles reste possible.

Garder les éléments sur les planches implique de devoir leur assurer un bon maintien sur les planches, obligeant à retirer d'anciens adhésifs pour de meilleurs collages mais aussi à retirer les attaches métalliques dégradées. Il faudrait pouvoir éviter que les attaches ne se corrodent trop vite et que le contact direct entre certains éléments et la planche soit réduit. Cela amène à apporter des changements dans certains systèmes d'attaches existant et d'en concevoir de nouveaux qui ne sont pas ceux initialement choisis lors de la confection de ces planches informatives.

En stabilisant certaines corrosions métalliques instables et en diminuant le contact entre certains matériaux et en remplaçant les éléments tombés à leur place initiale sur les planches, il y aurait une meilleure cohérence des objets. Il y a moins de risques de perte d'informations à moyen et long terme, car moins de risques de perdre des éléments qui font partie de ces planches.

5.3 Un choix déterminant

Dans les deux cas, il faut principalement veiller à stabiliser les anodes en zinc, retirer les restes d'électrolyte (matériau constitutif de ces piles), diminuer les risques de certains contacts entre l'anode et d'autres métaux plus nobles. Il s'agit d'aller à l'encontre du fonctionnement initial des piles, bannissant une potentielle remise en fonction future afin de conserver ses matériaux constitutifs. Ce sont ces derniers qui permettent aujourd'hui de comprendre comment ces piles étaient fabriquées, pourquoi elles étaient montées d'une certaine manière et pour quels types d'appareils elles devaient fonctionner.

Conserver les éléments sur les planches en mettant en avant l'aspect informatif et pédagogique en optimisant les conditions de conservation grâce à des traitements et un stockage plus adapté semble le choix le plus judicieux. C'est l'option qui a été retenue comme étant l'objectif des interventions de conservation-restauration. Bien que ce choix ne permette pas d'optimiser au maximum la conservation physique des matériaux, il permet de l'améliorer et faciliter une surveillance cyclique de leur état de conservation.

6 Proposition d'intervention

Considérer les planches comme un lot d'objets dirige la restauration vers un certain but : conserver les informations qu'elles apportent sur l'utilisation des piles sèches Leclanché dans l'armée suisse.

C'est le traitement des piles complètes (anode-cathode-électrolyte-connexions-emballage) qui est au centre des préoccupations de conservation et donc de restauration de ces planches car ce sont les objets les plus difficiles à appréhender parmi ceux qui sont présents. Plusieurs types de métaux sur le lot d'objets présentent des signes de corrosion active comme : les produits blancs et volumineux sur les alliages de zinc ; les corrosions orange poudreuses et les corrosions brunes en forme de gouttes sur les alliages ferreux ; les effritements et les produits poudreux retrouvés sur les alliages cuivreux. De plus, on constate un bon nombre de perte de matière sur les métaux cités.

Il s'agit surtout de traiter les anodes qui sont dans des conditions de dégradation voulues par leur fonctionnement passé mais également traiter les métaux qui présentent des signes de corrosion active. Empêcher de futures dégradations implique d'intervenir à l'encontre du fonctionnement initial des piles.

Revenons aux trois facteurs de formation de corrosion bimétallique : **le rapport des zones métalliques en contact, la durée d'un contact humide et la conductivité de l'électrolyte**¹³⁶. C'est essentiellement sur ces trois facteurs qu'il faudrait intervenir pour empêcher que les piles ne continuent de trop rapidement se dégrader. Les traitements consisteraient à diminuer voire supprimer le contact entre certains métaux (surtout cathode et anodes) mais ce n'est pas toujours faisable ; éviter qu'il reste trop d'humidité en contact (conservation préventive principalement) et donc diminuer la conductivité induite par les restes d'électrolyte en surface des matériaux. L'électrolyte sèche avec le temps et il arrive un moment où la pile arrive en « fin de vie ». En musée, on a principalement des piles en fin de vie mais qui, à cause des produits de corrosion présents, des restes d'électrolyte et de contacts entre différents métaux et matériaux, continuent de se dégrader.

Il est important que le zinc soit isolé de contacts directs avec les autres métaux plus nobles. Étant le métal commun le plus « actif », il se corrodera préférentiellement en contact de tout autre métal comme le fer, le cuivre, etc. qui servent d'attachent sur les planches et, bien entendu, le manganèse utilisé comme cathode¹³⁷. On en revient à l'un des trois facteurs : les zones de contacts. Il n'y a que peu de soucis relevés lorsque le zinc est en contact de plomb, d'étain ou encore d'acier inoxydable¹³⁸. Ces informations serviront à choisir de nouveaux fils métalliques d'attache lorsqu'il sera jugé nécessaire de

¹³⁶ PORTER Frank C. 1994, p.67

¹³⁷ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.172

¹³⁸ *Ibidem*.

les remplacer. Il serait également possible d'ajouter une résine synthétique qui devrait mieux isoler les fils qui sont en contacts de divers matériaux.

Des COV sont très certainement dégagés par la planche de fibres agglomérées avec lesquels des métaux sont en contact. Cependant, au vu de l'état de conservation tout de même assez bon après 70 ans de certains éléments, qui n'étaient probablement pas en contact de restes d'électrolyte, il a été jugé que ce risque est acceptable pour garder l'intégrité des planches. Il faudrait néanmoins réduire les contacts directs entre la planche en fibres, matériau hygroscopique, et les métaux pour limiter une augmentation locale de l'humidité et donc l'amorçage de corrosion.

Les attaches métalliques qui ne peuvent plus répondre à leur fonction seraient remplacées. Tout autre élément remplissant encore sa fonction est conservé et nettoyé si besoin.

Les planches pourraient être conservées sur des grilles coulissantes, dans un environnement « ouvert » ou le risque de saturation d'acides organiques dans l'environnement serait bas. En optant pour un moyen de stockage plus adapté, on diminue aussi la rapidité avec laquelle les matériaux se dégradent.

Partie III

Traitements effectués

Cette partie concerne les différents traitement réalisés, basés sur plusieurs tests.

Chapitre 7

7. Traitements des éléments

Avant d'effectuer des traitements, les caractéristiques et la sensibilité des surfaces ont été vérifiées ([annexes F.1, p.220-223](#)).

Les restes d'électrolyte et de ions métalliques incrustés à la surface du panneau de fibres agglomérées peuvent être dommageables non seulement pour lui-même, mais également pour les attaches métalliques et les objets qui seront remplacés. Afin d'améliorer l'esthétisme mais surtout éviter que des dégâts soient occasionnés par ces produits, il est préférable de les retirer localement. Le panneau de bois ayant une surface plutôt acide, il est plus adapté de travailler avec des solutions aqueuses dont le pH est proche, aux alentours de 5-6. Diverses solutions aqueuses, dont le pH est tamponné*, ont été préparées pour les tests de traitement préalables ([annexes G.2, p.231](#)).

7.1 Dépoussiérage général

Les planches et objets maintenus dessus ont été dépoussiérés afin de limiter différents risques comme le développement de moisissures, de taches d'humidité et de corrosion métallique, dues au caractère hygroscopique des poussières. Il n'est pas exclu qu'il s'y trouve également d'autres types de dépôts exogènes susceptibles d'altérer les matériaux présents.

7.2 Nettoyage de la planche et des baguettes

Un dépoussiérage ne suffit pas pour retirer les dépôts exogènes incrustés sur les surfaces de la planche et des baguettes.

Un nettoyage mécanique des baguettes en bois et de la planche en fibres agglomérées, à la gomme latex et gomme dure type gomme blanche Läufer®, pour des dépôts plus adhérents, a été appliqué. Cela permet de retirer une certaine couche de dépôts noirs-bruns mais c'est peu efficace sur les taches noires (figures 60-63, p.84).



Figure 60 Baguette en bois, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023



Figure 61 Baguette en bois, après retrait à la gomme ©HE-Arc, 2023



Figure 62 Planche en fibres, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023



Figure 63 Planche en fibres, après nettoyage à la gomme ©HE-Arc, 2023

Un nettoyage aqueux laisse des traces plus claires. Dans le cas où l'on voudrait un résultat homogène, il faudrait traiter toute la surface des baguettes, ce qui n'est pas nécessaire pour la bonne conservation de l'objet. Il est donc préférable de s'en tenir à un nettoyage mécanique, sauf exceptions pour les produits de corrosion.

Un retrait mécanique au scalpel est nécessaire pour retirer certaines corrosions ferreuses (figures 64-67, p.85). Certaines parties qui présentent des corrosions métalliques requièrent un traitement local plus approfondi pour retirer les produits de corrosion incrustés afin d'atténuer les taches provenant de

corrosions métalliques, pour améliorer la lisibilité de la planche et potentiellement améliorer la conservation de la planche. Des traitements aqueux avec de l'EDTA pH6 ont été réalisés pour retirer localement les produits de corrosion dans la matière organique, après avoir retiré les produits volumineux au scalpel (annexes G.3, p.232-235).



Figure 64 Avant retrait de produits de corrosion sur la planche en fibres ©HE-Arc, 2023



Figure 65 Après retrait au scalpel de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023

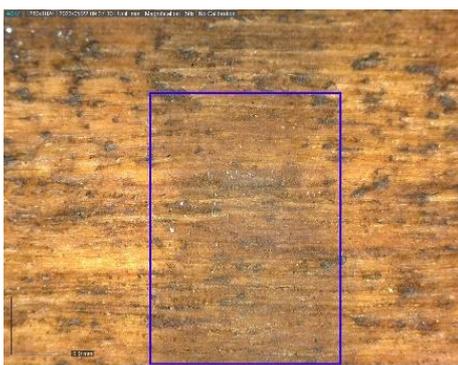


Figure 66 Traitement par goutte d'EDTA pH6 apposée sur les coulures noires de la surface des baguettes ©HE-Arc, 2023

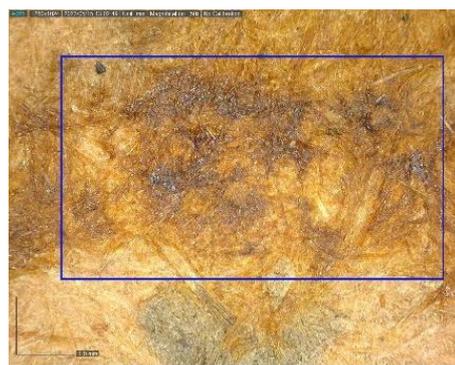


Figure 67 Traitement par compresse d'EDTA pH6 sur des produits de corrosion ferreux de la surface de la planche ©HE-Arc, 2023

L'eau de rinçage a déjà un bon effet de retrait de certains produits. Ils seraient donc partiellement solubles à l'eau. L'EDTA permet de mieux retirer ce qui est incrusté à la surface des fibres agglomérés et accélère le traitement.

Le retrait d'anciennes colles s'est fait à l'aide d'acétate d'éthyle et/ou éthanol et mécaniquement si besoin (annexes G, p.213-215).

7.3 Nettoyage d'isolations en PVC et de clous

Il est préférable de procéder à un nettoyage mécanique pour les plastiques, mais ce n'est pas efficace sur cette surface et il y a des risques de rayures à cause des résidus exogènes (annexes C.1, tableau 11, p.173-174).

Un nettoyage aqueux pour le retrait des produits exogènes adhérents est plus efficace. Une eau au pH tamponné à 6 n'est pas suffisante pour le retrait des produits de corrosion cuivreux provenant des clous d'attaches, donc de l'EDTA 5%

pH6 a été par compresse de coton, laissé quelques minutes sur la surface mais l'efficacité n'est pas meilleure. Il est donc plus judicieux de se contenter d'un simple nettoyage aqueux (figures 69-72, p.86).



Figure 68 PVC, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023

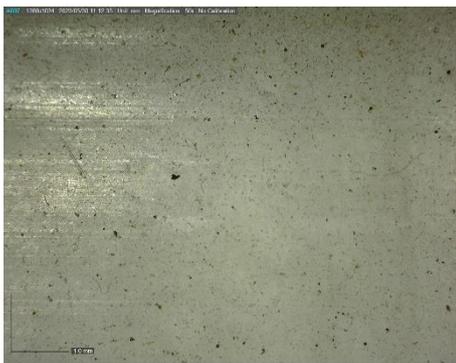


Figure 69 Avant nettoyage à l'eau tamponnée au pH6 ©HE-Arc, 2023



Figure 70 Après nettoyage aqueux ©HE-Arc, 2023



Figure 71 Avant tests de retrait de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023



Figure 72 Après tests de retrait de produits de corrosion à l'EDTA ©HE-Arc, 2023

Les clous en alliage cuivreux ont été traité en bain d'EDTA 5% à pH6 pendant 2h environs (figures 73-74, p.87). Les produits de corrosion verts pourraient être de la corrosion dite active de par la formation probable de chlorures de cuivre par le contact avec le PVC voire de l'acide acétique pouvant être dégagé de la planche¹³⁹. Les produits de corrosion vert sont devenus plus clairs après le traitement. En rouge, il devrait s'agir de cuprite, en vert, il pourrait s'agir de carbonates et/ou hydroxydes de cuivre et en vert-bleu pâle d'acétate et carbonates de cuivre. Les chlorures de cuivre peuvent être gris pâle à bleu-vert¹⁴⁰. Après traitement, il ne reste plus que le métal doré et de la corrosion rouge et lisse, de la cuprite, qui est stable¹⁴¹.

Une résine acrylique paraloid B72 (10% dans l'isopropanol) a été appliquée à la surface des clous pour éviter le contact direct entre le métal et le plastique et améliorer la conservation au long terme de ces matériaux.



*Figure 73 Clou en alliage cuivreux, avant traitement
©HE-Arc, 2023*



*Figure 74 A droite, clou traité en bain d'EDTA à pH9. A gauche, clou traité en bain d'EDTA à pH6
©HE-Arc, 2023*

¹³⁹ LOGAN Judy, 1986 [en ligne]

¹⁴⁰ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.66

¹⁴¹ LOGAN Judy, 1986 [en ligne]

7.4 Nettoyage des papiers imbibée d'électrolyte (cathodes)

Il est important de tenter de retirer un maximum de restes d'électrolytes afin de garantir une meilleure conservation au long terme des éléments et surtout des autres métaux en contact. Les restes de fils métalliques ont été retirés mécaniquement (figures 75-76, p.88).



Figure 75 Restes de fils métallique et produits de corrosion ©HE-Arc, 2023



Figure 76 Après retrait mécanique de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023

Un nettoyage aqueux à pH6 est suffisant s'il n'y a pas trop de produits de corrosion incrustés notamment sans les fils de ligature, sinon, il est possible d'utiliser de l'EDTA 5% à pH6 gélifié ou en compresse (figures 77-78, p.88).



Figure 77 Avant nettoyage ©HE-Arc, 2023



Figure 78 Après nettoyage partiel au gel d'EDTA ©HE-Arc, 2023

La masse dépolarisante a été consolidée localement avec un vernis acrylique Lascaux® 2065 de manière localisée là où il y a des lacunes de papier. Les métaux en bon état comme la calotte en laiton ont été dégraissés avec de l'isopropanol, pour retirer tout reste de résidus gras. Une description détaillée des tests se trouvent en annexe (annexes G.5, tableau 27, p.241).

L'élément 2C16 a été traité (figures 79-80, p.89).



Figure 79 Cathode 2C16 avant traitement ©HE-Arc, 2023



Figure 80 Cathode 2C16 après traitement ©HE-Arc, 2023

7.5 Traitement des éléments plats 2C12 & 2C14

7.5.1 Élément 2C12

Le plastique (PE ou PP d'après l'utilisation et aspect¹⁴²) qui contient la poudre noire qui forme la masse dépolarisante des piles plates a été consolidé pour limiter les pertes. Imbiber complètement la poudre dans une résine est une intervention trop avancée pour une matière qui semble stable chimiquement. C'est aussi mal réversible comme il s'agit de poudre et non pas de surfaces plates facilement traitables. Il faut que la solution utilisée, pour un bon collage, ait une bonne mouillabilité pour être efficace sur les plastiques¹⁴³. Il a donc été nécessaire de pratiquer un test de la goutte* pour mieux comprendre la surface du plastique et choisir un solvant approprié (annexes G.4.2, p.240).

Des consolidations au papier japon a été effectué avec une colle acrylique Lascaux© 498 HV (figures 81-82, p.90), qui se prépare dans l'eau déminéralisée. Les tests de la goutte effectués indiquent que la préparation semble adéquate pour cette surface, car la tension-superficielle est relativement faible.



Figure 81 Élément 2C12 avant traitement
©HE-Arc, 2023



Figure 82 Élément 2C12 après traitement
©HE-Arc, 2023

L'élément a été recollé sur la planche avec un carton intercalaire non acide avec réserve alcaline* (colle naturelle d'amidon entre la planche et un papier de japon épais RK-29; colle synthétique Lascaux© 498 HV entre l'élément et le carton intercalaire). Cela facilite le retrait de l'élément de la planche si besoin dans le futur en utilisant des colles réversibles mais dont les solubilités et sensibilités sont différentes.

¹⁴² SHASHOUA Yvonne, 2008, p.118

¹⁴³ *Ibidem.* p.214

7.5.2 Élément 2C14

L'élément 2C14 est un élément des piles plates qui est fait d'une isolation en PVC dans laquelle se trouve des restes de la masse cathodique. Les restes de celle-ci ont été retirés et placés dans un minigrip®. Afin de garder la forme de l'élément et donc conserver sa compréhension, une mousse de polyéthylène noire a été insérée à l'intérieur, à la place des restes de poudre cathodique (figures 83-84, p.91). L'élément a été recollé avec une colle d'amidon, sans intercalaire. Il faudrait au long terme surveiller l'état de conservation du PVC et de la mousse pour veiller à ce qu'il n'y ait pas d'interactions indésirable entre ces deux matériaux.



*Figure 83 Élément 2C14, avant traitement
©HE-Arc, 2023*



*Figure 84 Élément 2C14, après traitement
©HE-Arc, 2023*

7.6 Traitement des plaquettes informatives et autres éléments d'attaches

Il est possible de procéder à un nettoyage en bains ou compresses d'EDTA pH6 / pH9 (avec rinçage eau démin. et isopropanol et retrait de produits avec une brosse) afin de retirer les restes d'électrolyte et stabiliser les métaux. Certains produits volumineux peuvent être préalablement retirés au scalpel (annexes G.7, tableau 29, p.244).

Pour protéger les surfaces métalliques de futures corrosions, un revêtement de surface combinant une couche de vernis acrylique type paraloïd B72 (meilleure protection contre polluants) et une couche de cire microcristalline (meilleure protection contre l'humidité) type Renaissance® ont été appliqués au pinceau après avoir effectué des essais (annexes G.8, p.245).

Pour retirer les produits de corrosion sur le plastique, il a fallu combiner les compresses d'EDTA 5% pH6 et les retraits mécaniques de produits adhérents. Les produits de corrosion volumineux sur le carton ont été retirés au scalpel, avant de procéder à un bain d'EDTA 5% pH6. Le traitement permet de diminuer l'impact visuel des produits de corrosion orange mais il n'est pas question de forcer les temps de traitements pour complètement retirer les taches, au risque d'affaiblir le matériau ou de perdre de l'encre, diminuant la lisibilité des numéros (figures 85-87, p.92).



Figure 85 Plaquette informative, avant interventions
©HE-Arc, 2023



Figure 86 Plaquette informative, après interventions
©HE-Arc, 2023



Figure 87 Arrière de la plaquette métallique après ajout de résine acrylique paraloïd B72 à 10% dans l'isopropanol et cire microcristalline ©HE-Arc, 2023

7.7 Traitement des anodes

Pour définir un traitement adéquat, il a été possible de procéder à des tests de traitements sur des coupons de zinc et une anode très dégradée ([annexes G, p.246-257](#)).

Les anodes en zinc peu dégradées ont été traitées en bain d'EDTA 4% à pH9 ([figures 88-89, p.93](#)). Cela permet de retirer les produits de corrosion potentiellement instables pour tenter de stabiliser le métal. En bain, les restes d'électrolyte et produits de corrosion sur les cartons d'isolation peuvent aussi être retirés plus aisément.



Figure 88 Anode 2C2 avant traitement ©HE-Arc, 2023



Figure 89 Anode 2C2 après traitement ©HE-Arc, 2023

7.8 Traitements de l'élément 2C30

Le traitement de la pile de campagne a présenté un certain challenge, étant composée de matériaux de nature différente. Un démontage a été effectué pour pouvoir traiter les matériaux séparément (figure 90, p.94).



Figure 90 Pile 2C30 démontée pour traitement ©HE-Arc, 2023

7.8.1 Traitement de l'anode

L'anode, très dégradées par rapport à d'autres, a été traitée par bain d'EDTA à pH9 en veillant à ne pas trop retirer la masse verte (c.f. ch. 4.2, p.51), combiné à des retraits mécaniques au scalpel.

En retirant les produits de corrosion, cette anode se retrouve avec un trou, aspect jugé acceptable car la stabilisation du métal restant est prioritaire pour éviter qu'il ne continue à se dégrader (figures 91-92, p.95). Pour garder une silhouette compréhensible, les produits de corrosion ne sont pas entièrement retirés, impliquant un besoin de stabilisation et de protection de surface. Des essais de stabilisation par inhibiteurs* de corrosion et protection de surface ont été réalisés sur une autre anode (annexes G.11, p.260-261). Le traitement de l'anode 2C30 est incomplet.



*Figure 91 Anode de l'élément 2C30 avant traitement
©HE-Arc, 2023*



Figure 92 Anode de l'élément 2C30, après traitement par bain d'EDTA et retrait de produits de corrosion au scalpel. Interventions incomplètes ©HE-Arc, 2023

7.8.2 Traitement de la cathode

La tête de la cathode, contacts en alliage cuivreux, a été nettoyé par bain d'EDTA à pH6. La masse cathodique étant bien isolée par son emballage ciré, la surface a simplement été nettoyée à l'eau à pH6 pour retirer tout reste d'électrolyte ou autres produits de corrosion. Il reste, après traitement, des concrétions non identifiées d'un produit blanc adhérent au métal de la tête de la cathode, partiellement retirés mécaniquement (figures 93-94, p.96).



Figure 93 Cathode de l'élément 2C30 avant traitement ©HE-Arc, 2023



Figure 94 Cathode de l'élément 2C30 après traitement ©HE-Arc, 2023

7.8.3 Nettoyage des cartons d'isolation

Les cartons d'isolation ont été nettoyés à l'aide de coton-badigeon par une solution d'eau tamponnée à pH6. Deux rondelles d'isolation étaient maintenues par un adhésif qui a été retiré pour optimiser le nettoyage. Le traitement est incomplet.

7.8.4 Nettoyage et consolidation de l'étiquette en papier

Pour restaurer et consolider correctement cet élément, il est nécessaire de retirer les restes de colle et de nettoyer le papier à l'aide d'acétate d'éthyle*. Cela permet une meilleure adhésion des surfaces à coller en évitant des réactions indésirables entre des anciennes et nouvelles colles en contact. On préfère des adhésifs retraitables et le moins toxique possible.

Pour une consolidation (côté interne) par doublure en papier japon (RK 17, 18g/m²), une colle d'amidon à 20% dans l'eau déminéralisée a été utilisée. Pour une meilleure adhérence avec le plastique, un adhésif acrylique Lascaux® 498 HV qui fonctionnerait également bien comme adhésif pour les cartons¹⁴⁴ (soluble dans l'eau mais insoluble dans l'eau après séchage), préparée en 1 part du produit dans 4 parts d'eau déminéralisée¹⁴⁵ a été appliqué à certaines zones de contact plastique-étiquette (figure 95-96, p.97).



Figure 95 Etiquette papier et plastique de l'élément 2C30 avant traitement ©HE-Arc, 2023



Figure 96 Après nettoyage et consolidation de l'étiquette ©HE-Arc, 2023

7.8.5 Nettoyage du plastique

Le plastique de l'élément 2C30 est sensible aux alcools et très probablement aux cétones. Pour améliorer la compréhension de l'élément, les taches noires, restes de poudre provenant de la cathode) ont été retirées en grande partie. Les corrosions métalliques qui ont coulés à sa surface ont aussi été retiré par traitement aqueux (pH6) et par compresse d'EDTA 5% à pH6 suivis d'un rinçage.

¹⁴⁴ Gerstaecker, 2023 [en ligne]

¹⁴⁵ *Ibidem*.

7.8.6 Nettoyage et retrait d'ancien adhésif du carton bitumé

Des tests de solubilité ont préalablement été effectués pour comprendre les sensibilités du matériau (annexes G.1, p.229-230). Le revêtement, sûrement une couche fine de bitume, est sensible aux hydrocarbures comme le Shellsol T®. Il est alors préférable d'éviter d'utiliser ce type de solvant lors des traitements. Seule l'eau déminéralisée n'avait pas d'impact négatif.

Le retrait de restes d'ancienne colle s'est fait avec de l'éthanol et/ou de l'acétate d'éthyle en vapeur pour ramollir légèrement et aider à retirer de manière mécanique avec un scalpel (figures 97-98, p.98).



Figure 97 Face arrière su carton bitumé : avant retrait d'un anciensadhésif ©HE-Arc, 2023



Figure 98 Après retrait de l'ancien adhésif ©HE-Arc, 2023

Pour le nettoyage de la surface, un test de la goutte (annexes G.4.1, p.238-239) a permis de faire le choix d'utiliser un tensio-actif pour diminuer la tension superficielle de l'eau sur cette surface qui n'est pas loin d'être hydrophobe. Cela rend le nettoyage de surface plus efficace. Le carton bitumé a subi un nettoyage aqueux à pH6 avec un tensio-actif BrijL4® à 1% dans l'eau déminéralisée et un rinçage avec une eau tamponnée à pH6 (figures 99-100, p.99).



*Figure 99 Carton bitumé, avant nettoyage
©HE-Arc, 2023*



*Figure 100 Carton bitumé, après nettoyage
©HE-Arc, 2023*

7.8.7 Le remontage de l'élément 2C30

Le carton, encore adhérent sur la planche, a bénéficié d'une consolidation (recollage partie sup.) avec colle d'amidon 20% dans l'eau déminéralisée. Un carton intercalaire non-acide avec réserve alcaline a été collé sur l'étiquettes en papier avec un adhésif acrylique Lascaux® 498 HV. Le carton d'emballage sera collé sur cet intercalaire. On ne sait pas exactement comment le carton était maintenus, hormis qu'il s'agissait d'adhésifs. Le fait d'ajouter un carton intercalaire non-acide avec une réserve alcaline permet de se douter qu'il s'agit s'une restauration (figure 101, p.99) et pourrait améliorer la conservation au long terme des éléments.



Figure 101 Intercalare en carton non acide collé sur l'ancie emplacement de l'élément 2C39 ©HE-Arc, 2023

La partie en plastique et étiquette étaient collés à la planche. Si l'on replace l'anode et la cathode à l'intérieur, en recollant ces parties, alors un problème d'accessibilité survient. Cela impliquerait une mauvaise accessibilité de l'anode, dont le traitement doit être vérifié et potentiellement approfondi. Le recollage de la partie en plastique et de l'étiquette condamne un accès facilité malgré la re-traitabilité des traitements (figure 102, p.100). L'étiquette et le plastique sont fragiles et il serait préférable d'opter pour d'autres solutions pour ce cas. L'anode et la cathode sont conservés séparément du reste de ces éléments. Le remontage de l'élément 2C30 n'a pas été opéré à ce jour.



Figure 102 Carton, plastique et étiquette posée à leur emplacement d'origine ©HE-Arc, 2023

7.9 Le traitement de l'élément 2C25

Plusieurs piles et batteries ne sont que partiellement traitables, voire pas du tout, car il est difficile d'accéder aux différentes pièces sans engendrer de nouvelles dégradations. C'est le cas de l'élément 2C25 dont certains métaux sont très corrodés (figure 103, p.100). Pour plus de détails, voir annexes C.1, p.175-178.



Figure 103 Élément 2C25 partiellement démonté, avant traitement ©HE-Arc, 2023

La calotte en laiton faisant office de contact s'est totalement transformée en produits de corrosion. La pièce de fermeture en métal ferreux est très corrodée (figures 104-105, p.101). Il ne semble rester par endroit qu'un millimètre d'épaisseur de métal, voire moins. La pièce est cassante mais on aperçoit encore la fine couche de peinture gris-vert. La pièce n'est plus très compréhensible.



Figure 104 Haut de la tige de carbone, calotte en laiton complètement corrodée ©HE-Arc, 2023

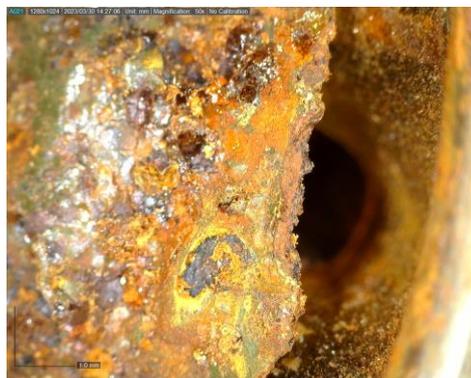


Figure 105 Vue de la tranche de la partie métallique de fermeture, fortement corrodée ©HE-Arc, 2023

Le plastique transparent a été retiré en découpant la bande adhésive qui le maintenait afin d'avoir un premier accès interne. Il semble encore en bon état mais a jauni.

L'isolation en PVC, encore relativement souple et en bon état malgré les produits de corrosion ferreux qui ont coulé dessus, entoure l'anode en zinc. Un traitement des différents éléments serait bienvenu, sauf que l'isolation en PVC est maintenue en haut et en bas par d'autres pièces métalliques et des joints. Il est très risqué de tenter de le retirer pour traitement mais si on ne le retire pas, l'anode ne pourra pas être traitée. La cathode est également bien fixée, rendant très difficile l'accès pour le traitement des différentes pièces. Il a été convenu de traiter partiellement cet élément, sans démontage.

Les restes du métal de fermeture ont été traités par application, au pinceau dur, d'un mélange d'acide orthophosphorique et d'acide tannique (36g d' H_3PO_4 37%, 10g d'acide tannique et 54g d'éthanol¹⁴⁶). Les restes d'électrolyte sur la cathode et les corrosions qui ont coulé sur les plastiques ont été retirés à l'eau déminéralisée tamponnée à pH6, parfois à l'aide de compresses d'EDTA (figures 106-107, p.102).

¹⁴⁶ DEGRIGNY Christian & al. 1995 [en ligne], p.233



Figure 106 Élément 2C25, avant traitement ©HE-Arc, 2023

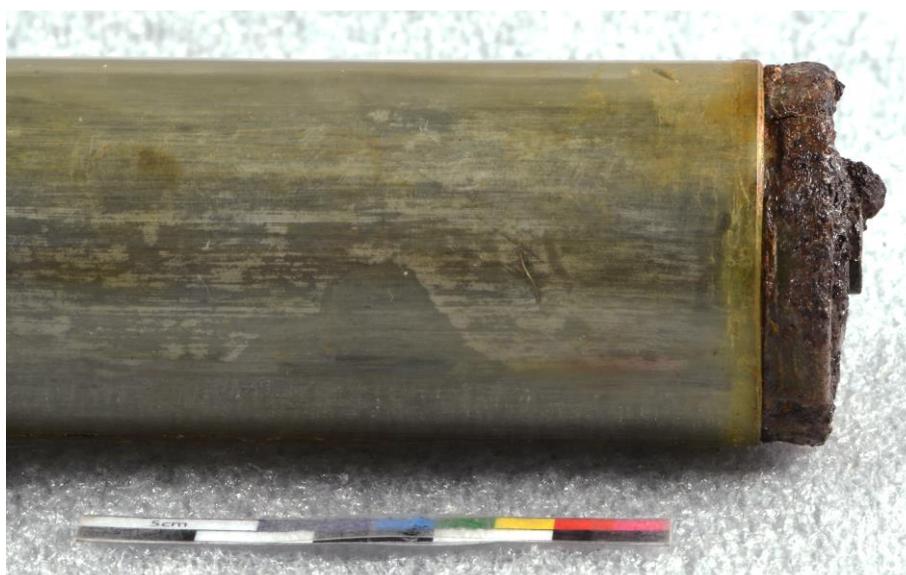


Figure 107 Élément 2C25, après traitement ©HE-Arc, 2023

Il ne reste quasiment rien des pièces d'origines de la calotte en laiton et de la fermeture mais des originaux encore en bon état sur cette planche peuvent faire office de modèles, afin de restituer un état compréhensible des pièces de fermetures de la pile si besoin.

7.10 Le remontage des objets sur la planche

Il faut veiller à limiter les contacts électriques et directs entre certains métaux (surtout cathodes et anodes) par ; ajout de résine d'isolation type paraloïd B72 (protection contre les polluants) voire combiné avec une couche de cire micro-cristalline (protection contre l'humidité) pour les métaux, par ajout d'intercalaires type Melinex® ou papiers/cartons non-acides entre certains éléments, si possible en impactant au minimum l'aspect « d'origine ». Les fils métalliques trop corrodés sont remplacés par du fil en acier inoxydable de 0.8mm d'épaisseur, isolé par une résine acrylique paraloïd B72 (figure 108, p.103). Cela servira à limiter la dégradation au long terme de certains matériaux, surtout les métaux.



Figure 108 Elément 2C15 et 2C16 remonté, après traitement ©HE-Arc, 2023

Partie IV

Proposition de stockage

Cette avant-dernière partie propose deux systèmes de fixation des planches sur un grillage.

Chapitre 8

8 Mise en réserve

La réserve est munie d'un système de grillage coulissant sur lequel sont conservés des tableaux. C'est ici que les planches peuvent être installées après traitement ([figure 109, p.105](#)).



Figure 109 Grille coulissante qui accueilleront les panneaux après restauration ©HE-Arc, 2023

8.1 Proposition de stockage sur grilles

Un stockage sur grille semble être le plus cohérent avec l'intégralité des informations que l'on souhaite conserver avec le lot de planches. Leur système de base est alors préservé, permettant une meilleure surveillance lors des contrôles de leur état de conservation et une présentation agréable et facilitée lors de visites ([figures 110-112, p.106](#)).



Figure 110 Plateau de maintien
©Kern Studer AG, 2020-2023



Figure 111 Soutien mobile et ajustable
©Kern Studer AG, 2020-2023

Dimensions externes des carreaux :

8,5 x 10,5 cm

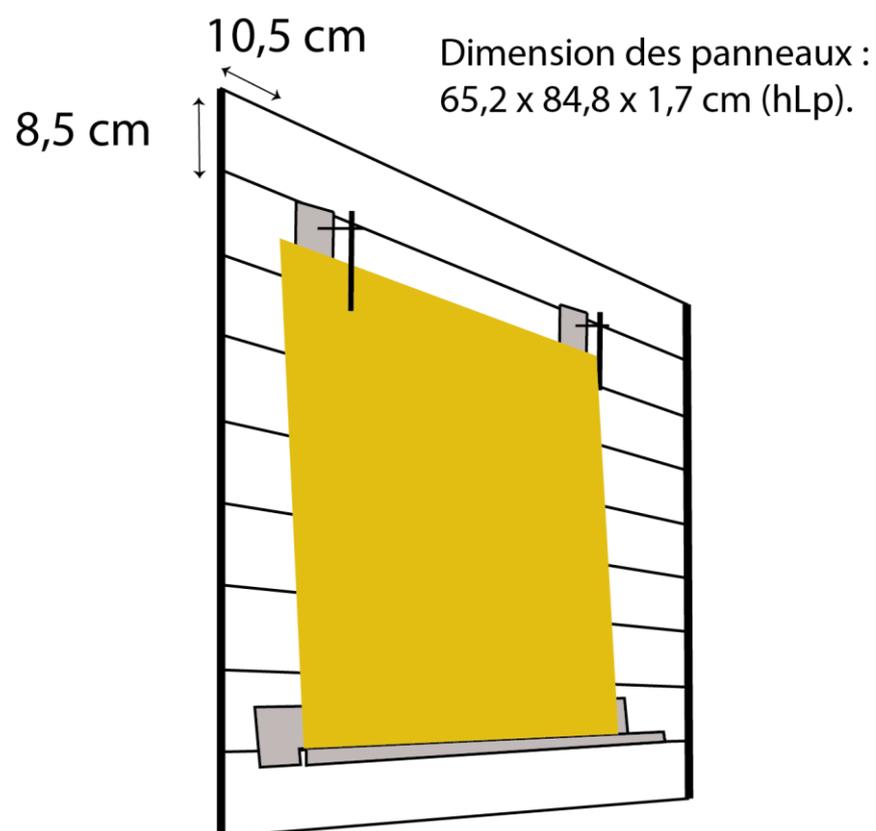


Figure 112 Système de stockage sur grille ©HE-Arc, 2023

8.2 Marquage du numéro d'inventaire

Il est attendu que les planches soient marquées du numéro d'inventaire HAM-218126 au terme de leur restauration. Il est possible d'écrire au crayon à l'arrière des baguettes et également d'ajouter une étiquette ficelée sur l'ancien système d'attache de chaque planche.

8.3 Surveillance

Il est nécessaire de surveiller l'état de conservation des planches sur le long terme car on ne sait pas si les traitements seront suffisants et si les conditions de conservation seront assez stables pour empêcher que les matériaux sensibles comme les métaux ne se dégradent. Les anodes et les attaches métalliques des éléments sont les matériaux indicateurs et devraient être contrôlé chaque année, dans les périodes jugées les moins stables au niveau thermo-hygrométrique.

Partie V

Discussion des résultats obtenus et conclusion

La dernière partie se focalise sur une discussion autour des résultats obtenus, de diverses perspectives et se termine par une conclusion globale.

Chapitre 9 et conclusion

9 Discussion des résultats

9.1 Les analyses par imagerie

Les analyses par radiographie et tomographie ont permis de mieux comprendre l'état de conservation des différents éléments métalliques formant les piles, qui sont parfois scellées. L'état de conservation que l'on peut supposer par ces images, permet de décider s'il y a lieu ou non d'intervenir, par exemple s'il semble qu'il y ait des corrosions métalliques très avancées. La tomographie X a donné des résultats plus précis et permet de percevoir d'une manière plus complète ce type d'objet.

9.2 Les analyses de composition

Les analyses par fluorescences X ont permis de confirmer la composition des anodes, mais n'ont pas mis en évidence un traitement par amalgame au mercure. Il s'agit d'un matériau nocif pour la santé, et donc important à documenter pour quiconque aurait à manipuler ce type d'objet.

Les analyses par spectroscopie Raman et FTIR ont servi à déterminer quels produits de corrosion se sont formés sur certaines anodes et sur certains coupons. Cela permet de confirmer, pour le cas de la simonkolleite sur les anodes par exemple, qu'il s'agit de produits insolubles dans l'eau, nécessitant l'utilisation de complexant en milieu basique pour les retirer et tenter de stabiliser le métal sans corroder ce dernier. La détection d'acétate de zinc sur les coupons confirme le dégagement de COV par les planches de fibres agglomérées, indiquant qu'il faudrait éviter les contacts directs entre celle-ci et les métaux. Il ne faudrait pas conditionner le lot de planches dans un milieu sans renouvellement d'air. Autrement, la concentration trop élevée de COV amorcerait des corrosions sur les anodes et accélérerait la dégradation d'autres matériaux.

9.3 Traiter, et après ?

Il est nécessaire de procéder à une surveillance régulière de l'état de conservation des objets dans les prochaines années afin de vérifier la stabilité et l'efficacité des traitements. Certaines piles et batteries n'ont pas été traitées pour des questions de complexité et de faisabilité. Les différents matériaux à conserver ne peuvent pas tous être traité sans démontage, au moins partiel, des piles. Ces dernières ne sont pas fabriquées en ce sens et cela reviendrait à provoquer de nouvelles dégradations qui n'ont pas été considérées comme acceptables. Il a été jugé plus sage de laisser certains objets complexes en l'état, sans traitement ou éventuellement un traitement partiel.

Des traitements de protection de surfaces n'ont pas été appliqué sur les anodes, car sans étude préalable, le résultat serait trop imprévisible. Il est, en outre, supposé que le zinc puisse être

relativement stable à l'air ambiant s'il n'est pas pollué et s'il n'y a plus de contact avec des restes d'électrolyte. Cette observation est basée sur l'état de conservation de certaines anodes.

Il serait possible, dans le cadre d'autres études, de tester plusieurs inhibiteurs de corrosion, dont d'autres essais à l'huile de neem (extrait des feuilles de *Azadirachta indica*) qui a déjà été testée pour du zinc en milieu acide¹⁴⁷ et dans un test de traitement d'une anode, sans pouvoir vérifier son efficacité. D'autres produits industriels existants pourraient être testés¹⁴⁸. Ce serait nécessaire dans le cas où les traitements appliqués s'avèrent insuffisants pour éviter que le métal ne se corrode.

¹⁴⁷ KUMAR SHARMA Sanjay & al. 03.2009 [en ligne], p.47

¹⁴⁸ SANCHEM, INC. 2016-2022 [en ligne]

Conclusion

Une fois que des piles arrivent en fin de vie, elles ne sont plus faites pour faire fonctionner des appareils. La mise en fonction n'a pas été abordée dans ce mémoire car ce n'était pas un but à atteindre. L'objectif des interventions est donc bien de conserver ce lot de planches, de conserver leur matérialité et leur intégrité ainsi que les informations que la disposition des éléments apporte encore aujourd'hui sur les types de piles sèches Leclanché dans l'Armée suisse.

Les traitements ont consisté majoritairement à éviter que les anodes et les nouvelles attaches métalliques ne se corrodent par des traitements de stabilisation, afin de limiter la perte d'information. Ces interventions ont pour conséquence d'éviter un fonctionnement, même partiel, des piles.

Le métal des anodes a été traité de manière non sélective, retirant potentiellement des oxydes de zinc stables. Un traitement plus sélectif pourrait être élaboré dans le futur. Ce serait surtout important si la surface du métal présente des informations historique ou technique importantes, ce qui ne semble pas être le cas à ce jour. Les traitements n'ont pas été contrôlés de manière scientifique, mais plutôt de manière empirique avec les moyens à disposition.

Après les interventions, la lisibilité des informations que les planches présentent est améliorée en respectant les emplacements d'origines des éléments. Les matériaux, surtout les métaux qui ont pu être traités, sont normalement stabilisés pour une meilleure conservation à long terme.

Annexes A

Références diverses

Contient la bibliographie consultée, la liste des figures et des tableaux et le glossaire.

A.1 Bibliographie

ADAM Michel, 1928 :

ADAM Michel, « Encyclopédie de la Radio ; Dictionnaire illustré de tous les termes de T.S.G. ». *Etienne CHIRON*, Paris, 1928.

ALDER M. Catherine & al. 2016 [en ligne] :

ALDER M. Catherine & al. « Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide » [en ligne]. *In* « Green Chemistry », Vol. 13, 2016 [consulté le 19.04.2023] :

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/gc/c6gc00611f>

ANGELONA Lora V. & al. 2017:

ANGELONA Lora V. & al. « Gels in the Conservation of Arts ». Archetip publications Ltd, Hobs the Printers Ltd, UK, 2017

Armée suisse, 65.8 f, 1954 :

« Théorie de base pour mécaniciens d'appareils de transmission ; Première partie ». Armée suisse, 65.8 f, 1954. Numéros d'inventaire : HAM-088916, *Fondation HAM*.

Australian Government, 30.06.2022 [en ligne] :

« Manganese & compounds » [en ligne]. Australian Government, Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water, 30.06.2022 [consulté le 12.07.2023] :

<https://www.dcceew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/manganese-compounds>

3B Scientific® Physics GmbH, 2022 [en ligne] :

« U14330 Pile Leclanché ; Manuel d'utilisation » [en ligne]. 3B Scientific® Physics GmbH, Hambourg, Allemagne, 2022 [consulté le 13.05.2022] : <https://www.3bscientific.asia/product-manual/U14330.pdf>

BERTOLON Régis, 20.12.2000 :

BERTOLON Régis, « La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques ». Université Paris I – Panthéon-Sorbonne, 20.12.2000

CALLOU Léon-Charles, 1897 [en ligne] :

CALLOU Léon-Charles « Electricité pratique : cours professé à l'école supérieure de maistrance de Brest » [en ligne], Augustin Challamel, Paris, 1897. Vol 1, 393 p. *Bibliothèque nationale de France (BnF)*, 15.10.2007 [consulté le 17.05.2022] :

<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k201146m.r=Pile%20de%20Daniell?rk=128756;0&lang=FR>

CAMEO, 20.09.2022 (1) :

« Inhibitor » [en ligne]. CAMEO, 20.09.2022 [consulté le 13.07.2023] :

<https://cameo.mfa.org/wiki/Inhibitor>

CAMEO, 07.10.2022 (2) :

« Lead acetate » [en ligne]. CAMEO, 07.10.2022 [consulté le 30.06.2023] :

https://cameo.mfa.org/wiki/Lead_acetate

Carl Roth®, 19.10.2022 [en ligne] :

« Fiche de données de sécurité ; Ammonium chlorure ROTI®METIC 99,999 % (5N) » [en ligne]. Carl Roth®, 19.10.2022 [consulté le 07.07.2023] :

https://www.carlroth.com/downloads/sdb/fr/5/SDB_5050_BE_FR.pdf

CAZIN Achille, 1881 [en ligne] :

CAZIN Achille, «Traité théorique et pratique des piles électriques. » [en ligne], Gauthier-Villars, Paris, 1881. Vol 1, 311 p. *Bibliothèque nationale de France (BnF)*, département Philosophique, histoire, sciences de l'homme, 10.09.2019. ©BnF 2021 [consulté le 13.05.2022] :

<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30684997/f71.item.r=Pile%20Leclanch%C3%A9>

CHARLOT Gaston, 1983 :

CHARLOT Gaston, « Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions ». Masson, 7^{ème} édition. Paris, 1983.

CHASSOT Sylviane, 24.05.2022 [en ligne]:

CHASSOT Sylviane, «Leclanché: Die wiederaufladbare Firma», [en ligne]. *Finanz und Wirtschaft*, 12.11.2019 [consulté le 24.05.2022]: <https://www.fuw.ch/article/leclanche-die-wiederaufladbare-firma>

CNESST, 27.09.1995 [en ligne] (1) :

CNESST, « Répertoire toxicologique ; Hygiène et sécurité, Numéros CAS : 7646-85-7 » [en ligne]. CNESST, Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail, 2016-2023. Mise à jour le 27.09.1995 [consulté le 03.04.2023] : https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4523

CNESST, 15.01.1997 [en ligne] (2) :

CNESST, « Répertoire toxicologique ; Hygiène et sécurité, Numéros CAS : 12125-02-9 » [en ligne]. CNESST, Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail, 2016-2023. Mise à jour le 15.01.1997 [consulté le 03.04.2023] : https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=281

COBB Harold M. 2012 :

COBB Harold M. « Dictionnaire of Metals ». ASM International. Materials Park, Ohio. USA, 2012

Confédération suisse, non daté [en ligne] :

« Office central du matériel historique de l'armée » [en ligne]. Confédération suisse, Département DDPS. Armée suisse, non daté [consulté le 07.07.2023] : <https://www.vtg.admin.ch/fr/armee-suisse/geschichte-der-schweizer-armee/zsham.html>

DEGRIGNY Christian & al. 1995 [en ligne] :

DEGRIGNY Christian & al. « Nettoyage et stabilisation de surface métallique peintes : application à la restauration d'une voiture autochenille » [en ligne]. In « Studies in Conservation », Vol. 40, 1995, pp. 227-236. JSTOR, 2000-2023 [consulté le 29.06.2023] : https://www.jstor.org/stable/1506497?saml_data=eyJzYW1sVG9rZW4iOiIxMDkyZjY0OC0zMjk1LTQ5ZDYtYmUyYS00NDQ4ODUxNjgwYTgicjpbN0aXR1dGlvbklkcyI6WyI3YWVhMjY0NTBiLTQwZmMtYjNhNi0zNTUyZGJiM2RmY2YiXX0

DE LA TORRE Marta, 2002 [en ligne] :

DE LA TORRE Marta, « Assessing the Values of Cultural Heritage » [en ligne]. The J. Paul Getty Trust, Los Angeles, 2002 [consulté le 11.06.2023]: https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/values_cultural_heritage.html

Dictionnaire de l'Académie française, non daté [en ligne] :

« hygroscopique » [en ligne]. Dictionnaire de l'Académie française, non daté [consulté le 12.07.2023] : <https://www.dictionnaire-academie.fr/article/A9H1260>

E.D.M.Z, 1956 :

« Batterie-Kurs 1956 ». *E.D.M.Z.* Sch.-Hefter Nr. 545.12 M. Inventar Nummer : *HAM:221579. Stiftung HAMFU.*

Encyclopaedia Britannica, 14.06.2023 [en ligne] :

« hydrolysis » [en ligne]. Britannica. Encyclopaedia Britannica, 14.06.2023 [consulté le 12.07.2023]:
<https://www.britannica.com/science/hydrolysis>

Encyclopaedia Universalis, 2023 [en ligne] (1) :

« Autocatalyse » [en ligne]. Encyclopaedia Universalis, 2023 [consulté le 12.07.2023] :
<https://www.universalis.fr/dictionnaire/autocatalyse/>

Encyclopaedia Universalis, 2023 [en ligne] (2) :

« Röntgen Wilhelm Conrad (1845-1923) » [en ligne]. Encyclopaedia Universalis, 2023 [consulté le 12.07.2023] : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/wilhelm-conrad-rontgen/>

E-Periodica, 2018 [en ligne] :

« Moderne Batterien » [en ligne]. In « Pionier Zeitschrift für die Uebermittlungstruppen », Volume 43, Cahier 9, 1970, pp.255-257. E-Periodica, *ETH-Bibliothek*, 2022 [consulté le 24.05.2022]: [E-Periodica - Moderne Batterien](#)

E-Periodica, Bull. SEV 53(1962)20, 06.10.1962, p.950 [en ligne] :

« Georges Leclanché (1839-1882) » [en ligne]. In « Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins: gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes Schweizerischer Elektizitätswerke (VSE)», Bull. SEV 53(1962)20, 6.10.1962, p.950. E-Periodica, *ETH-Bibliothek*, 2022 [consulté le 05.05.2022]:
<https://www.e-periodica.ch/digbib/view?pid=pin-001%3A1970%3A43%3A%3A264&referrer=search#264>

Gerstaecker, 2023 [en ligne] :

« Encollage acrylique LASCAUX 498 HV » [en ligne]. LASCAUX; the spirit of colours. Gerstaecker Suisse SA, 2023 [consulté le 19.06.2023] :
<https://www.gerstaecker.ch/fr/Encollage-acrylique-LASCAUX-498-hv.html>

HAHLING Albert, 11.09.2008 [en ligne] :

HAHLING Albert, « Leclanché » [en ligne]. In « Dictionnaire historique de la suisse », *DHS*, 11.09.2008 [consulté le 07.06.2022] : <https://hls-dhs-dss.ch/fr/articles/030799/2008-09-11/>

HANNINGTON David, 1995 [en ligne] :

HANNINGTON David, « Le soin des livres – Notes de l'Institut canadien de conservation (ICC) 11/7 », 1995 [en ligne]. Gouvernement du Canada, Institut canadien de conservation, 2022. 07.12.2022 [consulté le 12.07.2023] : <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/soin-livres.html>

HUARD Charles-Lucien, 1893 [en ligne] :

HUARD Charles-Lucien, « Les piles modernes » [en ligne]. Le livre pour tous n°99, L.Boulangier, Paris, 1893. 30 p. *Bibliothèque nationale de France (BnF)*, département Littérature et art, 15.10.2007 ©BnF 2021 [consulté le 13.05.2022] : <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k62237k/f9.item.r=Leclanch%C3%A9>

INRS, mars 2022 [en ligne] (1) :

« Acétate d'éthyle ; Fiche toxicologique n°18 » [en ligne]. *INRS*, Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Base de donnée FICHES TOXICOLOGIQUES, mars 2022 [consulté le 27.03.2023] https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_18-1/FicheTox_18.pdf

INRS, 2014 [en ligne] (2) :

« Mercure et composés minéraux ; Fiche toxicologique n°55 » [en ligne]. *INRS*, Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, 2014 [consulté le 27.03.2023] : https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_55-13/FicheTox_55.pdf

INRS, 2015 (3) :

« Dioxyde de manganèse ; Fiche toxicologique n°52 » [en ligne]. *INRS*, Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, 2015 [consulté le 14.04.2023] : https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_52-1/FicheTox_52.pdf

JENSEN William B., 01/02 2014 [en ligne] :

JENSEN William B., «The Leclanché Cell» [en ligne]. Department of Chemistry, University of Cincinnati, Museum Notes, 01/02 2014 [consulté le 16.05.2022] : https://drc.libraries.uc.edu/bitstream/handle/2374.UC/731246/The_Leclanche_Cell.pdf?sequence=1

Kern Studer AG, 2020-2023 [en ligne] :

« Bilderhacken, Ablagebleche & Beschriftungen » [en ligne]. Art Store, Kern Studer AG, 2020-2023 [consulté le 30.06.2023]

<https://art-store.com/de-ch/produkte/zubehoer/bilderhaken-ablagebleche-beschriftungen.html>

KORDESCH K. & TAUCHER-MAUTNER W. 05.11.2009 [en ligne]:

KORDESCH K. & TAUCHER-MAUTNER W. « Primary batteries – Aqueous systems ; Leclanché and Zinc-Carbon » [en ligne]. In «Encyclopaedia of Electrochemical Power Sources », J.Garche & Co. 1^{ère} édition, 05.11.2009. *Science Direct*, Zinc-Carbon Battery, Elsevier 2022 [consulté le 24.05.2022] :

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/zinc-carbon-battery>

KSIAZKIEWICZ Agnieszka Natalia and al. 28.04.2020 [en ligne] :

KSIAZKIEWICZ Agnieszka Natalia and al. « Electrochemical contrast switching between black and white appearance of gelatin-covered zinc » [en ligne]. In « Journal of Physics: Materials », IOP, 28.04.2020 [consulté le 22.06.2023]: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/ab7cba/pdf>

KUMAR SHARMA Sanjay & al. 03.2009 [en ligne] :

KUMAR SHARMA Sanjay & al. « Corrosion inhibition of Neem (*Azadirachta indica*) leaves extract as a green corrosion inhibitor for Zinc in H₂SO₄ » [en ligne]. In « Green Chemistry Letters and Reviews », Vol. 2, No 1, 03.2009, pp.47-51. Tylor & Francis Online, Informa UK Limited, 2023 [consulté le 30.06.2023]: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17518250903002335>

LANG Janet & MIDDLETON Andrew, 1997 :

LANG Janet & MIDDLETON Andrew, « Radiography of Cultural Material ». Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

Larousse, non daté [en ligne] (1) :

« amalgame » [en ligne]. Dictionnaire Larousse, non daté [consulté le 19.04.2023] :

<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/amalgame/2660>

Larousse, non daté [en ligne] (2) :

« fluorescence » [en ligne]. Dictionnaire Larousse, non daté [consulté le 12.07.2023]

<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/fluorescence/34292>

Larousse, non daté [en ligne] (3) :

« miscible » [en ligne]. Dictionnaire Larousse, non daté [consulté le 12.07.2023]

<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/miscible/51754>

Larousse, non daté [en ligne] (4) :

« polarisation » [en ligne]. Dictionnaire Larousse, non daté [consulté le 12.07.2023]

<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/polarisation/62116>

Lascaux Colours & Restauo, non daté [en ligne] :

« Lascaux Vernis / Fixateur » [en ligne]. LASCAUX; the spirit of colours, Lascaux Colours & Restauo, non daté [consulté le 19.06.2023] :

https://lascaux.ch/dbFile/4906/u-6e64/Lascaux%20Vernis_Fixateurs.pdf

LAURIE G.H. & WELLINGTON J.R., 1967 :

LAURIE G.H. & WELLINGTON J.R., « Zinc Extrusion ». In « SAE Transactions », Vol. 75, pp.222-229.

SAE International, JSTOR, 1967 :

https://www.jstor.org/stable/44563634?saml_data=eyJzYW1sVG9rZW4iOiJIMWQ3M2U3Ni1mZTA0LTQxNjgtOGM2Yy0wZDBiYzUxNjI4NjUiLCJpbnN0aXR1dGlvbkklkcyI6WyI3YWRRhMjVlNi01NTBiLTQwZmMtYjNhNi0zNTUyZGJiM2RmY2YiXX0

LECHASSEUR Maude Hélène, 2010 [en ligne] :

LECHASSEUR Maude Hélène, « Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique » [en ligne]. Université du Québec, Montréal, 2010

[consulté le 09.07.2023] : <https://archipel.uqam.ca/3750/1/M11556.pdf>

LECLANCHE G. 01.06.1867 [en ligne] :

LECLANCHE G. « Quelques observations sur l'emploi des piles électriques ; pile constante au peroxyde de manganèse à un seul liquide », 01.06.1867 [en ligne]. Bibliothèque nationale de France, département Philosophie, histoire, sciences de l'homme, Rp-8293. 15.10.2007 [consulté le 12.07.2023] : <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k62094v/f2.item.texteImage>

LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne] :

LECLANCHE Georges Lionel, « Georges Lionel Leclanché of Paris, France ; Improvment in combining generating and secondary or accumulating galvanic battery » [en ligne]. United States Patent Office. Letters Patent No. 64'113. Paris, 23.04.1867 [consulté le 19.04.2023] :

<https://patents.google.com/patent/US64113A/en>

Leclanché S.A. 2022 [en ligne] :

« Notre histoire » [en ligne]. *Leclanché S.A.* 2022 [consulté le 07.06.2022] :

<https://www.leclanche.com/fr/a-propos-de-nous/notre-histoire/>

Le Robert, non daté [en ligne] (1) :

« oxydation » [en ligne]. Le Robert, dictionnaire en ligne [consulté le 12.07.2023] :
<https://dictionnaire.lerobert.com/definition/oxydation>

Le Robert, non daté [en ligne] (2) :

« pédagogique » [en ligne]. Le Robert, dictionnaire en ligne [consulté le 28.04.2023] :
<https://dictionnaire.lerobert.com/definition/pedagogique>

LI Yan and al 21.01.2011 [en ligne] :

LI Yan and al. « Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures » [en ligne]. College of Science, Civil Aviation University of China. Tianjin, China. 21.01.2011. WILEY-VCH, Weinheim, 2011. ResearchGate, 2008-2023 [consulté le 20.06.2023] :
https://www.researchgate.net/publication/264399746_Synthesis_and_characterization_of_simonkolleite_nanodisks_and_their_conversion_into_ZnO_nanostructures

LOGAN Judy, 1986 [en ligne] :

LOGAN Judy, « Comment reconnaître la corrosion active – Notes de l'Institut canadien de conservation (ICC) 9/1 » [en ligne], 1986. Ministre, Travaux publics et Services gouvernementaux Canada, 2007. 22.02.2019 [consulté le 19.06.2023] :
<https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/reconnaitre-corrosion-active.html>

LORUSSO Salvatore & SCHIAPPA Bruno, 1995 :

LORUSSO Salvatore & SCHIAPPA Bruno, « La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels : diagnostic et évaluation technico-économique ». EREC, Puteaux, 1995

MÜLLER C. & al. non daté [en ligne] :

MÜLLER C. & al. « Corrosion behaviour of zinc-manganèse coatings » [en ligne]. Université de Barcelone, Espagne, non daté [consulté le 30.06.2023] :
<https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20671799>

NIGHTSEA, 13.03.2025 [en ligne] :

« Mineral fluorescence under blue light – hydrozincite » [en ligne]. NIGHTSEA, 13.03.2025 [consulté le 12.07.2023] : <https://nightsea.com/does-it-fluoresce/mineral-fluorescence-blue-light-hydrozincite/>

O'CONNOR M.F. 1975 [en ligne] :

O'CONNOR M.F. « A Study of the Kinetics of the Basic Zinc carbonate Formation Reaction » [en ligne]. In « Zeitschrift für Naturforschung B », Vol. 30, cahier 9-10, p.665-668. 01.10.1975. *Walter De Gruyter 2023* [consulté le 14.04.2023] : <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znb-1975-9-1003/html>

Office européen des brevets, EP 0 483 017 B1, 18.01.1995 [en ligne] :

« Procédé de récupération du zinc et du mercure dans des piles ou batteries usagées au zinc. » [en ligne]. Fascicule de brevet européen, EP 0 483 017 B1. Office européen des brevets, 18.01.1995, Paris [consulté le 12.03.2023] : <https://patents.google.com/patent/EP0483017B1/fr>

PERROUD Sandrine, 03.04.2018 [en ligne] :

PERROUD Sandrine, « Une tomographie pour scanner l'intérieur des matériaux » [en ligne]. EPFL, 2023. Publié le 03.04.2018 [consulté le 14.06.2023] : <https://actu.epfl.ch/news/un-tomographe-pour-scanner-l-interieur-des-mater-6/>

PIGUET J, 04.03.1967 [en ligne]:

PIGUET J., « Georges Leclanché » ; Conférence donnée à l'Assemblée de discussion de l'ASE le 23 novembre 1966 à Yverdon [en ligne]. In « Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins: gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes Schweizerischer Elektizitätswerke (VSE)», Bull.ASE 58(1967)5, 04.03.1967, p.209-211. E-Periodica, *ETH-Bibliothek*, 2022 [consulté le 05.05.2022] : <https://www.e-periodica.ch/digbib/view?pid=sev-001%3A1967%3A58%3A%3A228&referrer=search#228>

PORTER Frank C. 1994 :

PORTER Frank C. « Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys ». Marcel Dekker, USA, 1994

PROSEK Tomas & al. 2008 [en ligne] :

PROSEK Tomas & al. « Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions » [en ligne]. In « Corrosion Science », volume 50, n°8, août 2008, pp. 2216-2231. ScienceDirect, Elsevier 2023 [consulté le 18.06.2023] : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X07001552>

RAVUSSIN Frédéric, 13.07.2016 [en ligne] :

RAVUSSIN Frédéric, « La mixité, nouvelle identité de l'ancien site Leclanché » [en ligne]. Tamedia 2023, Journal *le 24 heures*, Vaud et région. Publié le 13.07.2016 [consulté le 28.04.2023] : <https://www.24heures.ch/la-mixite-nouvelle-identite-de-lancien-site-leclanche-537282787911>

RHEINZINK AG, non daté :

RHEINZINK AG, « Données Matériau ; Rheinzink-Classic ». Schweiz, non daté.

RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne] :

RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, « Significance 2.0 ; a guide to assessing the significance of collections » [en ligne]. Collections Council of Australia, Ltd. 2009. Australian Government, Department of the Infrastructure, Transport, Regional Development, Communications and The Arts ; Office for the Arts. Commonwealth of Australia, 2022 [consulté le 28.04.2023] :

<https://www.arts.gov.au/what-we-do/museums-libraries-and-galleries/significance-20>

SANCHEM, INC. 2016-2022 [en ligne] :

« Zinc pretreatment products » [en ligne]. SANCHEM, INC. 2016-2022 [consulté le 10.07.2023]:

<https://www.sanchem.com/zinc-pretreatment-passivation-products.html>

SARRAZIN Christian, 10.02.2022 [en ligne] :

SARRAZIN Christian, « Piles électriques – Piles au zinc » [en ligne]. In « Energies ; Conservation de l'énergie électrique », D3321 V1, 10.02.2002. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie électrique* [consulté le 24.05.2022] : [Documentation scientifique et technique, conseil et formation | Techniques de l'Ingénieur \(techniques-ingenieur.fr\)](#)

Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971 [en ligne] :

« Batteriefabrikation in der Armee » [en ligne]. Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1971. *Médiathèque historique*, VBS/DDPS [consulté le 08.06.2022] : [Batteriefabrikation in der Armee \(admin.ch\)](#)

Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1988 [en ligne] :

« Batteriefabrikation in der Schweizer Armee » [en ligne]. Schweizer Armee – ZEM, 01.01.1988. *Médiathèque historique*, DDP [consulté le 08.06.2022] : [Batteriefabrikation in der Schweizer Armee \(admin.ch\)](#)

SEEN, KTA. Normen Büro, 30.04.1962 :

SEEN, « Elemente Trockenbatterien; Techn. Angaben; Jan. 1962», KTA. Normen Büro, 30.04.1962. Inventar Nummer : *HAM:074198*. Stiftung HAMFU, 2022

SEGELSTEIN Ariane, 2020 [en ligne] :

SEGELSTEIN Ariane, « Les matériaux de la conservation préventive » [en ligne]. In « La lettre de l'OCIM ; Musées, Patrimoine et Culture scientifique et technique », 192, pp.22-27, 2020. OpenEdition Journals, 01.11.2021 [consulté le 12.07.2023] : <https://journals.openedition.org/ocim/4168#tocto2n2>

SELWYN Lyndsie, ICC, 2004 :

SELWYN Lyndsie, « Métaux et corrosion ; Un manuel pour le professionnel de la conservation ». Ministre, Travaux publics et Services gouvernementaux. Institut canadien de conservation (ICC), Canada, 2004

SELWYN Lyndsie, 16.03.2021 [en ligne] :

SELWYN Lyndsie, « Comprendre la corrosion galvanique » [en ligne]. Gouvernement du Canada, Institut Canadien de Conservation, 16.03.2021 [consulté le 05.07.2023] :

<https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/formations-apprentissage/ateliers-en-personne/corrosion-galvanique.html>

SHASHOUA Yvonne, 2008 :

SHASHOUA Yvonne, « Conservation of Plastics; materials science, degradation and preservation”. Elsevier Ltd. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2008

Stiftung HAM, 01.05.2013 :

« BEHANDLUNGSPROTOKOLL ; Konservierung-Restauration ». Stiftung HAM, Bereich technisches Material – V. 1.0(D), 01.05.2013

TERRIER France, 2018 [en ligne] :

TERRIER France, « Un nouveau dépôt et une batterie de projets électrisants à Yverdon-les-Bains » [en ligne]. In « Archéologie Suisse : bulletin d'Archéologie Suisse », Volume 41, Cahier 4, 2018, p.24-27. E-Periodica, *ETH-Bibliothek*, 2022 [consulté le 24.05.2022] : [E-Periodica - Un nouveau dépôt et une batterie de projets électrisants à Yverdon-les-Bains](#)

TETREAULT Jean, 07.06.2021 [en ligne] :

TETREAULT Jean, « Lutte contre les polluants dans les musées et les archives – Bulletin technique 37 » [en ligne]. Gouvernement du Canada, Institut canadien de conservation, 07.06.2021 [consulté le 12.07.2023] :

<https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/bulletins-techniques/polluants-musees-archives.html#a3g>

VAUD, 2022 [en ligne] :

« A la pointe du stockage des énergies renouvelables » [en ligne]. VAUD 2022 [consulté le 07.06.2022] : [Leclanché - Succès du Canton de Vaud \(vaud-economie.ch\)](#)

Wikipédia, 23.02.2023 [en ligne] (1) :

« Auto-décharge » [en ligne], Wikipédia, 23.02.2023 [consulté le 12.07.2023] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Auto-d%C3%A9charge>

Wikipédia, 26.03.2023 [en ligne] (2) :

« Mole (unité) » [en ligne], Wikipédia, 26.03.2023 [consulté le 12.07.2023] :

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Mole_\(unit%C3%A9\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Mole_(unit%C3%A9))

Wikipédia, 09.04.2023 [en ligne] (3) :

« Zinc chloride hydroxyde monohydrate » [en ligne]. Wikipédia, 09.04.2023 [consulté le 20.06.2023] :

https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_chloride_hydroxide_monohydrate

WOLBERS.R. 2000 :

WOLBERS.R. « Cleaning painted surfaces. Aqueous methods ». London, Archetype Publications, 2000

ZHANG S. & al. 2004 [en ligne] :

ZHANG S. & al. « Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions » [en ligne]. *In* « Materials Research », bulletin 39, 2004 pp.1939-1948. ScienceDirect, Elsevier 2023 [consulté le 30.06.2023] :

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540804001849>

ZHANG Xiaoge Gregory, 1996:

ZHANG Xiaoge Gregory « Corrosion and Electrochemistry of Zinc ». Plenum Press, New York, 1996.

A.2 Liste des figures

Figure 1 Planche 1-F ©HE-Arc, 2023	16
Figure 2 Planche 2 – C ©HE-Arc, 2023	17
Figure 3 Planche 3 - A ©HE-Arc, 2023	18
Figure 4 Planche 4-B ©HE-Arc, 2023	19
Figure 5 Cathode et anodes retrouvées sur la planche ©HE-Arc, 2023.....	20
Figure 6 Planche 5 – G ©HE-Arc, 2023	20
Figure 7 Planche 6- E ©HE-Arc, 2023	21
Figure 8 Planche 7 – D ©HE-Arc, 2023	22
Figure 9 Planche 8 – H ©HE-Arc, 2023	23
Figure 10 Ancienne photographie d'une planche semblable à la 5-G © E.D.M.Z, 1956, p.25.....	24
Figure 11 Ancienne photographie d'une planche semblable à la 5-G © E.D.M.Z, 1956, p.25.....	25
Figure 12 Schéma fonctionnel d'une pile ©HE-Arc, 2023.....	27
Figure 13 Georges Leclanché ©PIGUET J., p.209	28
Figure 14 Pile Leclanché ordinaire à vase poreux ©CAZIN Achille, 1881, p.150	29
Figure 15 Pile sèche de Gassner, ~1890 ©JENSEN William B., p.3.....	30
Figure 16 Schéma en coupe d'une pile Leclanché, selon Leclanché S.A. ©E-Periodica, 2018, p.255 ..	31
Figure 17 Fonctionnement d'une pile sèche Leclanché ©HE-Arc, 2023.....	33
Figure 18 Schéma d'une pile Leclanché prête à l'emploi ©HE-Arc, 2023.....	35
Figure 19 Schéma en coupe d'une pile de campagne de l'armée suisse ©HE-Arc, 2023	37
Figure 20 Schémas et éléments d'un élément plat ©HE-Arc, 2023.....	38
Figure 21 Calottes en zinc de dimensions différentes ©HE-Arc, 2023.....	39
Figure 22 Résultat des analyses XRF sur les éléments 2C2 et 2C30 ©HE-Arc, 2023	40
Figure 23 Cathode d'une pile de campagne ©HE-Arc, 2023.....	41
Figure 24 Schéma des diverses nominations d'éléments ©HE-Arc, 2023	46
Figure 25 L'emplacement d'origine des quatre éléments qui ne sont plus accrochés à la planche ©HE-Arc, 2023	47
Figure 26 Ancienne photographie d'une planche similaire (gauche) comparée à la planche récente (droite).....	47
Figure 27 Traces de coulures et de fuites sur l'avant de la planche 2-C ©HE-Arc, 2023.....	48
Figure 28 Traces de coulures à l'arrière de la planche 3-A ©HE-Arc, 2023.....	49
Figure 29 Certains éléments de la planche 2-C ©HE-Arc, 2023.....	49
Figure 30 Pile de campagne partiellement démontée ©HE-Arc, 2023.....	50
Figure 31 Substance verte à conserver ©HE-Arc, 2023	51
Figure 32 Position dans laquelle la pile était maintenue dans son carton ©HE-Arc, 2023.....	51
Figure 33 Altérations observées sur la pile de campagne 2C30 ©HE-Arc, 2023.....	52

Figure 34 Image obtenue par radiographie des éléments 2C16 et 2C25 ©HE-Arc, 2023.....	53
Figure 35 Image obtenue par radiographie de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023.....	54
Figure 36 Image obtenue par radiographie d'une batterie scellée ©HE-Arc, 2023.....	55
Figure 37 Images obtenues par tomographie de l'élément 2C30. Générale (milieu) et image en supprimant quelques matériaux de plus faible densité (droite) ©HE-Arc, 2023.....	56
Figure 38 Interprétation de l'image obtenue par tomographie.	57
Figure 39 Altérations à l'interface anode-planche.....	59
Figure 40 Stratigraphie basée sur l'anode 2C2 ©HE-Arc, 2023.....	59
Figure 41 Arrière de la pile de campagne 2C30 ©HE-Arc, 2023.....	61
Figure 42 Stratigraphie basée sur l'anode 2C30 ©HE-Arc, 2023.....	62
Figure 43 Résultats des analyses FTIR-ATR sur l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023.....	63
Figure 44 Vue en coupe d'une anode en zinc très dégradée ©HE-Arc, 2023.....	64
Figure 45 Image obtenue par tomographie. Interprétation de restes du métal de l'anode et de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023.....	64
Figure 46 Corrosion blanche sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023.....	65
Figure 47 Coupon I.X pendant vieillissement par un électrolyte de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium ©HE-Arc, 2023.....	65
Figure 48 Description des corrosions sur le coupon I.IV vieilli en atmosphère humide et acide ©HE-Arc, 2023.....	66
Figure 49 Produits de corrosion obtenus sur le coupon II.IV ; présence d'acétate de zinc analysé.....	67
Figure 50 Série galvanique de certains métaux dans l'eau de mer ©ICC 129916-0025.....	69
Figure 51 Variation du taux de corrosion en fonction du pH ©PORTER Frank C. 1994, p.63.....	70
Figure 52 Diagramme de Pourbaix du zinc ©ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.19.....	71
Figure 53 Diagramme de pH-potentiel pour les piles au zinc-dioxyde de manganèse.....	72
Figure 54 Fil d'attache en acier zingué.....	73
Figure 55 Schéma d'une couche de protection cathodique.....	73
Figure 56 Fils de cuivre corrodé. Maintenaient l'élément 2C16 ©HE-Arc, 2023.....	73
Figure 57 Description des altérations sur la cathode 2C16 ©HE-Arc, 2023.....	74
Figure 58 Produits de corrosion verts sur plaquette informative ©HE-Arc, 2023.....	75
Figure 59 Produits de corrosion orange à noir sur une plaquette informative ©HE-Arc, 2023.....	75
Figure 60 Baguette en bois, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023.....	84
Figure 61 Baguette en bois, après retrait à la gomme ©HE-Arc, 2023.....	84
Figure 62 Planche en fibres, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023.....	84
Figure 63 Planche en fibres, après nettoyage à la gomme ©HE-Arc, 2023.....	84
Figure 64 Avant retrait de produits de corrosion.....	85
Figure 65 Après retrait au scalpel de produits de corrosion ©HE-Arc, 2023.....	85

Figure 66 Traitement par goutte d'EDTA pH6 apposée sur les coulures noires de la surface des baguettes ©HE-Arc, 2023.....	85
Figure 67 Traitement par compresse d'EDTA pH6 sur des produits de corrosion ferreux de la surface	85
Figure 68 PVC, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023	86
Figure 69 Avant nettoyage à l'eau tamponnée au pH6 ©HE-Arc, 2023.....	86
Figure 70 Après nettoyage aqueux ©HE-Arc, 2023	86
Figure 71 Avant tests de retrait de produits.....	86
Figure 72 Après tests de retrait de produits.....	86
Figure 73 Clou en alliage cuivreux, avant traitement	87
Figure 74 A droite, clou traité en bain d'EDTA à pH9. A gauche, clou traité en bain d'EDTA à pH6 ©HE- Arc, 2023	87
Figure 75 Restes de fils métallique et produits.....	88
Figure 76 Après retrait mécanique de produits	88
Figure 77 Avant nettoyage ©HE-Arc, 2023.....	88
Figure 78 Après nettoyage partiel au gel d'EDTA ©HE-Arc, 2023.....	88
Figure 79 Cathode 2C16 avant traitement ©HE-Arc, 2023.....	89
Figure 80 Cathode 2C16 après traitement ©HE-Arc, 2023.....	89
Figure 81 Élément 2C12 avant traitement	90
Figure 82 Élément 2C12 après traitement.....	90
Figure 83 Élément 2C14, avant traitement	91
Figure 84 Élément 2C14, après traitement.....	91
Figure 85 Plaquette informative, avant interventions ©HE-Arc, 2023	92
Figure 86 Plaquette informative, après interventions ©HE-Arc, 2023	92
Figure 87 Arrière de la plaquette métallique après ajout de résine acrylique paraloïd B72 à 10% dans l'isopropanol et cire microcristalline ©HE-Arc, 2023	92
Figure 88 Anode 2C2 avant traitement ©HE-Arc, 2023	93
Figure 89 Anode 2C2 après traitement ©HE-Arc, 2023	93
Figure 90 Pile 2C30 démontée pour traitement ©HE-Arc, 2023	94
Figure 91 Anode de l'élément 2C30 avant traitement ©HE-Arc, 2023.....	95
Figure 92 Anode de l'élément 2C30, après traitement par bain d'EDTA et retrait de produits de corrosion au scalpel. Interventions incomplètes ©HE-Arc, 2023	95
Figure 93 Cathode de l'élément 2C30.....	96
Figure 94 Cathode de l'élément 2C30 après traitement ©HE-Arc, 2023.....	96
Figure 95 Etiquette papier et plastique de l'élément 2C30 avant traitement ©HE-Arc, 2023	97
Figure 96 Après nettoyage et consolidation de l'étiquette ©HE-Arc, 2023	97
Figure 97 Face arrière su carton bitumé : avant retrait d'un anciensadhésif ©HE-Arc, 2023	98
Figure 98 Après retrait de l'ancien adhésif ©HE-Arc, 2023	98

Figure 99 Carton bitumé, avant nettoyage ©HE-Arc, 2023	99
Figure 100 Carton bitumé, après nettoyage ©HE-Arc, 2023	99
Figure 101 Intercalaire en carton non acide collé sur l'ancien emplacement de l'élément 2C39 ©HE-Arc, 2023	99
Figure 102 Carton, plastique et étiquette posée à leur emplacement d'origine ©HE-Arc, 2023	100
Figure 103 Élément 2C25 partiellement démonté, avant traitement ©HE-Arc, 2023	100
Figure 104 Haut de la tige de carbone, calotte en laiton complètement corrodée ©HE-Arc, 2023 ...	101
Figure 105 Vue de la tranche de la partie métallique de fermeture, fortement corrodée ©HE-Arc, 2023	101
Figure 106 Élément 2C25, avant traitement ©HE-Arc, 2023	102
Figure 107 Élément 2C25, après traitement ©HE-Arc, 2023	102
Figure 108 Élément 2C15 et 2C16 remonté, après traitement ©HE-Arc, 2023	103
Figure 109 Grille coulissante qui accueilleront les panneaux après restauration ©HE-Arc, 2023	105
Figure 110 Plateau de maintien ©Kern Studer AG, 2020-2023	106
Figure 111 Soutien mobile et ajustable ©Kern Studer AG, 2020-2023	106
Figure 112 Système de stockage sur grille ©HE-Arc, 2023	106
Figure 113 Structure de l'EDTA ©WOLBERS.R. 2000, p.129	136
Figure 114 Constantes de formations du zinc avec plusieurs complexant ©WOLBERS.R. 2000, p.128	137
Figure 115 Schéma de la formation d'une corrosion par piqûre sur du zinc ©ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.224	140
Figure 116 Dessin de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867 ©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]	143
Figure 117 Description de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867, p.1 ©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]	144
Figure 118 Description de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867, p.2 ©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]	145
Figure 119 Ancienne usine Leclanché, 1950 ©Archives cantonales vaudoises	147
Figure 120 Diagramme de réflexion utilisé pour faciliter l'attribution des valeurs culturelles ©RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne], p.38	151
Figure 121 Tige de charbon. Probablement pour les modèles de piles de campagne ©HE-Arc, 2023	153
Figure 122 Tige de charbon et attaches métalliques légèrement corrodée ©HE-Arc, 2023	153
Figure 123 Taches blanches sur une baguette de la planche 1-F ©HE-Arc, 2023	154
Figure 124 Jaunissement général du panneau de fibres et des baguettes ©HE-Arc, 2023	154
Figure 125 Traces de coulures noires sur la planche et la baguette de la planche 1-F ©HE-Arc, 2023	155
Figure 126 Taches noires et jaunissement sur les fils de ligature ©HE-Arc, 2023	155

Figure 127 Déchirure du papier de soie sur la planche 1-F ©HE-Arc, 2023	156
Figure 128 Ternissement de divers métaux de la planche 1-F ©HE-Arc, 2023	157
Figure 129 Corrosions avancées sur la plaquette métallique 2CP5 ©HE-Arc, 2023	158
Figure 130 Corrosions brunes et vertes sur la plaquette 2CP25 ©HE-Arc, 2023	158
Figure 131 Corrosions noires, oranges et brunes en forme de « goutte » sur l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023	159
Figure 132 Pertes de métal suite à une corrosion avancée de l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023.....	159
Figure 133 Produit orange à l'aspect plastique sur l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023	160
Figure 134 Produits de corrosion qui a coulé sur la plaque transparente de l'élément 2C25 ©HE-Arc, 2023	160
Figure 135 Produits de corrosion qui ont coulé sur la plaque en carton de l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023	161
Figure 136 Emballage en carton 2C1 ; présence de toiles ©HE-Arc, 2023	162
Figure 137 Mues de larves d'insectes trouvé dans l'élément 2C1 ©HE-Arc, 2023	162
Figure 138 Anode en zinc, 2C2 ©HE-Arc, 2023.....	163
Figure 139 Description de l'élément 2C2 ©HE-Arc, 2023	164
Figure 140 Description des altérations de l'élément 2C2, partie I ©HE-Arc, 2023.....	164
Figure 141 Description des altérations de l'élément 2C2, partie II ©HE-Arc, 2023	165
Figure 142 Description des altérations de l'élément 2C2, partie III ©HE-Arc, 2023	165
Figure 143 Description des altérations de l'élément 2C2, partie IV ©HE-Arc, 2023.....	166
Figure 144 Plaque de graphite et de zinc pour éléments plats ©HE-Arc, 2023	167
Figure 145 Papier buvard et papier de soie pour éléments plats ©HE-Arc, 2023.....	167
Figure 146 Masse dépolarisante pour éléments plats ©HE-Arc,2023	168
Figure 147 Bague isolante pour éléments plats ©HE-Arc, 2023	168
Figure 148 Élément plat incomplet ©HE-Arc, 2023	169
Figure 149 Corrosions sur la cathode 2C16 ©HE-Arc, 2023	170
Figure 150 Description des altérations de l'élément 2C16, partie I ©HE-Arc, 2023.....	171
Figure 151 Description des altérations de l'élément 2C16, partie II ©HE-Arc, 2023.....	171
Figure 152 Description des altérations de l'élément 2C16, partie III ©HE-Arc, 2023	172
Figure 153 Descriptions des altérations de l'élément 2C16, partie IV ©HE-Arc, 2023	172
Figure 154 Isolation en PVC cloué sur la planche ©HE-Arc, 2023	173
Figure 155 Clous d'attache de l'élément 2C24 ©HE-Arc, 2023	174
Figure 156 Corrosion verte sur le PVC ©HE-Arc, 2023	174
Figure 157 Élément 2C25 ©HE-Arc, 2023.....	175
Figure 158 Corrosions avancées sur l'élément 2C25 ©HE-Arc, 2023	176
Figure 159 Description des altérations de l'élément 2C25, partie I ©HE-Arc, 2023.....	177
Figure 160 Description des altérations de l'élément 2C25, partie II ©HE-Arc, 2023.....	177

Figure 161 Description des altérations de l'élément 2C25, partie III ©HE-Arc, 2023	178
Figure 162 Description des altérations de l'élément 2C25, partie IV ©HE-Arc, 2023.....	178
Figure 163 Arrière de l'élément 2C26 ©HE-Arc, 2023.....	179
Figure 164 Emplacement de l'élément 2C26 sur la planche ©HE-Arc, 2023	179
Figure 165 Description des altérations de l'élément 2C27, partie IV ©HE-Arc, 2023.....	180
Figure 166 Description des altérations de l'élément 2C30, partie I ©HE-Arc, 2023.....	181
Figure 167 Description des altérations de l'élément 2C30, partie II ©HE-Arc, 2023.....	181
Figure 168 Description d'une altération sur une cathode ©HE-Arc, 2023.....	182
Figure 169 Altérations sur une anode très dégradée ©HE-Arc, 2023.....	183
Figure 170 Élément 5G1, batterie d'éléments plats ©HE-Arc-2023.....	184
Figure 171 Revêtement isolant de l'élément 5G1 ©HE-Arc, 2023.....	184
Figure 172 Plaque métallique (anode ?) avec probable corrosion par piquûre ©HE-Arc, 2023	185
Figure 173 Corrosion sur fil métallique en acier zingué ©HE-Arc, 2023	186
Figure 174 Corrosion sur fil métallique en cuivre ©HE-Arc, 2023	186
Figure 175 Tests d'épaississement de l'eau avec amidon de maïs type Maizena®, et farine de fleur dans 100ml d'eau déminéralisée ©HE-Arc, 2023	190
Figure 176 Bocaux pour vieillissement en atmosphère humide avant mise au four ©HE-Arc, 2023 .	191
Figure 177 Coupon I.I ©HE-Arc, 2023	192
Figure 178 Coupon I.II avant vieillissement ©HE-Arc, 2023	192
Figure 179 Coupon I.II après vieillissement ©HE-Arc, 2023	192
Figure 180 Coupon I.III avant vieillissement ©HE-Arc,2023	193
Figure 181 Coupon I.III après vieillissement ©HE-Arc,2023	193
Figure 182 Coupon I.IV avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	193
Figure 183 Coupon I.IV après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	193
Figure 184 Coupon II.I ©HE-Arc, 2023	193
Figure 185 Coupon II.II avant vieillissement ©HE-Arc,2023	194
Figure 186 Coupon II.II après vieillissement ©HE-Arc,2023	194
Figure 187 Coupon II.III avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	194
Figure 188 Coupon II.III après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	194
Figure 189 Coupon II.IV avant vieillissement ©HE-Arc,2023	194
Figure 190 Coupon II.IV après vieillissement ©HE-Arc,2023	194
Figure 191 Coupon I.V ©HE-Arc, 2023	195
Figure 192 Coupon I.VI avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	195
Figure 193 Coupon I.VI après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	195
Figure 194 Coupon I.VII avant vieillissement ©HE-Arc,2023	196
Figure 195 Coupon I.VII après vieillissement ©HE-Arc,2023	196
Figure 196 Coupon I.VIII avant vieillissement ©HE-Arc,2023	196

Figure 197 Coupon I,VIII après vieillissement ©HE-Arc,2023	196
Figure 198 Coupon I.IX avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	197
Figure 199 Coupon I.IX après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	197
Figure 200 Coupon I.X avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	197
Figure 201 Coupon I.X après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	197
Figure 202 Coupon II.V ©HE-Arc, 2023	198
Figure 203 Coupon II.VI avant vieillissement ©HE-Arc,2023	198
Figure 204 Coupon II.VI après vieillissement ©HE-Arc,2023	198
Figure 205 Coupon II.VII avant vieillissement ©HE-Arc,2023	199
Figure 206 Coupon II.VII après vieillissement ©HE-Arc,2023	199
Figure 207 Coupon II.VIII avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	199
Figure 208 Coupon II.VIII après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	199
Figure 209 Coupon II.IX avant vieillissement ©HE-Arc,2023	200
Figure 210 Coupon II.IX après vieillissement ©HE-Arc,2023	200
Figure 211 Coupon II.X avant vieillissement ©HE-Arc,2023.....	200
Figure 212 Coupon II.X après vieillissement ©HE-Arc,2023.....	200
Figure 213 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.II vieillis en atmosphère humide ©HE-Arc, 2023	201
Figure 214 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.III vieilli en atmosphère humide et acide ©HE-Arc, 2023.....	202
Figure 215 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023	203
Figure 216 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VII, face arrière ©HE-Arc, 2023 ...	204
Figure 217 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VIII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023	205
Figure 218 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.X vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023	206
Figure 219 Description des corrosions obtenues sur le coupon II.VIII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023.....	207
Figure 220 Analyses FTIR-ATR de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023	209
Figure 221 Echantillon R1, corrosion blanche de l'anode 2C30 ©HE-Arc, 2023	212
Figure 222 Echantillons R2, produits blancs et noirs de l'anode 2C20 analysés ©HE-Arc, 2023	213
Figure 223 Echantillon R4, produits de corrosion blancs obtenus sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023	216
Figure 224 Echantillon R5, produits de corrosion obtenus sur le coupon II.IV ©HE-Arc, 2023	217
Figure 225 Analyses XRF effectuée sur les anodes 2C2 et 2C30 ©HE-Arc, 2023	218
Figure 226 Pose des gels rigide d'agar-agar ©HE-Arc, 2023	220
Figure 227 Montage pour tests de solubilité d'échantillons d'adhésifs ©HE-Arc, 2023	226

Figure 228 Test de solubilité par vapeur d'acétate d'éthyle, photographie à travers une binoculaire. L'échantillon est devenu plus transparent et légèrement plus brillant ©HE-Arc, 2023.....	227
Figure 229 Tests de solubilité sur les restes d'adhésif, emplacement de l'élément 2C12 ©Stiftung HAM, 2023	228
Figure 230 Ancien adhésif à l'arrière de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023	229
Figure 231 Test de nettoyage à l'eau de pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023.....	232
Figure 232 Test de nettoyage à l'EDTA pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023.....	232
Figure 233 Test de nettoyage par gel d'agar à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023.....	233
Figure 234 Test de nettoyage par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023 ...	233
Figure 235 Produits de corrosion sur une baguette, avant test de nettoyage ©HE-Arc, 2023.....	233
Figure 236 Test de retrait de produits de corrosion par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023.....	234
Figure 237 Test de nettoyage par goutte apposée d'EDTA à pH6 sr une baguette ©HE-Arc, 2023..	234
Figure 238 Test de nettoyage par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023	234
Figure 239 Test de nettoyage par compresse d'EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023	235
Figure 240 Test de nettoyage par goutte apposée d'EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023 ...	235
Figure 241 Pile sacrificielle : revêtement noir sur le cartonage ©HE-Arc, 2023	236
Figure 242 Angles de contacts sur une surface noire et brillante (revêtement carton d'emballage de la pile de campagne sacrificielle) ©HE-Arc, 2023	239
Figure 243 Tests de la goutte pour comprendre la sensibilité du matériau et choisir le bon solvant pour les consolidations de l'élément 2C12 ©HE-Arc, 2023	240
Figure 244 Tests de consolidation de la masse cathodique. 1) Paraloïd B72® 10% ; 2) Paraloïd B72® 20% ; 3) Lascaux 2063® (matte) 25% 4) Lascaux 2065® (satiné) 25% ; 5) Lascaux 2062® (brillant) 25% ©HE-Arc, 2023	243
Figure 245 Test de revêtement de protection sur une plaque test en acier. Image de gauche ; lumière provenant des côtés gauches et droite. Image de droite ; lumière provenant du haut et du bas 1) Paraloïd B72® 10% ; 2) Paraloïd B72® 20% ; 3) Lascaux 2063® (matte) 25% ; 4) Lascaux 2065® (satiné) 25% ; 5) Lascaux 2062® (brillant) 25% ©HE-Arc, 2023.....	245
Figure 246 Test de traitement sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023	246
Figure 247 Tests de traitement sur le coupon II.II ©HE-Arc, 2023	248
Figure 248 Tests de traitement sur le coupon I.III ©HE-Arc, 2023	250
Figure 249 Tests de traitement sur le coupon I.IV ©HE-Arc, 2023.....	251
Figure 250 Tests de traitement sur le coupon II.III ©HE-Arc, 2023	252
Figure 251 Tests de traitement sur le coupon II.IV ©HE-Arc, 2023.....	252
Figure 252 Test de traitement sur le coupon I.VIII ©HE-Arc, 2023.....	254
Figure 253 Coupon I.X avant test de traitement ©HE-Arc, 2023.....	255
Figure 254 Coupon I.X après test de traitement par compresse d'EDTA pH9 ©HE-Arc, 2023.....	255

Figure 255 Anode avant tests de traitements ©HE-Arc, 2023	257
Figure 256 Anode après traitement en bain d'EDTA ©HE-Arc, 2023.....	257
Figure 257 Anode après bain d'EDTA et second bain de sesquicarbonate de sodium ©HE-Arc, 2023	257
Figure 258 tests de solubilité de Neem, de gauche à droite : eau démin., isopropanol, Shelsoll T®©HE-Arc, 2023	260
Figure 259 Anode avant bain de stabilisation par inhibiteur de corrosion ©HE-Arc, 2023	261
Figure 260 Anode après bain de Shelsoll T® avec huile de neem ©HE-Arc, 2023.....	261
Figure 261 Anode après ajout d'une résine acrylique Paraloid B72 à 10% ©HE-Arc, 2023.....	261

A.3 Liste des tableaux

Tableau 1 Informations sur les éléments de 1,5 Volt utilisés dans l'Armée suisse ©E.D.M.Z, 1956, p.5	148
Tableau 2 Informations sur les types de piles et leur utilisation dans l'Armée suisse ©E.D.M.Z, 1956, p.11.....	148
Tableau 3 Recensement des informations sur les positions de stockage © E.D.M.Z, 1956, p.20	149
Tableau 4 Diagnostic-pronostic éléments 1F11 & 1F15.....	153
Tableau 5 Diagnostic-pronostic matériaux organiques	154
Tableau 6 Diagnostic-pronostic métaux divers de la planche 1-F.....	157
Tableau 7 Diagnostic-pronostic plaquette informative 2CP5.....	158
Tableau 8 Diagnostic-pronostic des éléments 2C1 et de l'anode 2C2	162
Tableau 9 Diagnostic-pronostic des éléments plats de la planche 2-C.....	167
Tableau 10 Pronostic-diagnostic de l'élément 2C16	170
Tableau 11 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C24.....	173
Tableau 12 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C25.....	175
Tableau 13 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C26.....	179
Tableau 14 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C27.....	180
Tableau 15 Diagnostic-pronostic des batteries plates	184
Tableau 16 Diagnostic-pronostic des attaches métalliques.....	186
Tableau 17 Tests d'épaississement de l'électrolyte	189
Tableau 18 Vieillessement des coupons de zinc	192
Tableau 19 Mesures de pH et conductivités sur les surfaces, avant traitement.....	221
Tableau 20 Tests pour détecter la présence de chlorures	224
Tableau 21 Tests de solubilité d'un ancien adhésif de type A.....	227
Tableau 22 Tests de solubilité d'un ancien adhésif de type B.....	229

Tableau 23 Solutions préparées et leurs propriétés	231
Tableau 24 Tests de traitements sur les baguettes en bois et la planche en fibres agglomérées : en vert, traitements retenus.....	232
Tableau 25 Tests de solubilité et nettoyage du revêtement noir sur cartonnage	236
Tableau 26 Tests de la goutte sur le revêtement du cartonnage des piles de campagne sacrificielle	238
Tableau 27 Tests de nettoyage sur papier imbibé d'électrolyte	241
Tableau 28 Tests de produits pour consolider la masse cathodique.....	242
Tableau 29 Tests de stabilisation des matériaux	244
Tableau 30 Tests de plusieurs résines acrylique sur une plaque test en acier.....	245
Tableau 31 Tests de traitement sur le coupon I.II	247
Tableau 32 Tests de traitement sur le coupon II.II	249
Tableau 33 Tests de traitement sur le coupon I.III	251
Tableau 34 Tests de traitement sur le coupon II.III	253
Tableau 35 tests de traitement sur le coupon II.IV	253
Tableau 36 tests de traitements sur le coupon I.VIII.....	255
Tableau 37 Tests de traitements sur le coupon I.X	256
Tableau 38 Tests de traitement sur une anode très dégradée.....	259

A.4 Liste des spectres

Spectre 1 Résultats obtenu par analyses FTIR-ATR des échantillons 1,2 et 4 qui correspondent à de la simonkolleite ©HE-Arc, 2023.....	210
Spectre 2 En rouge, résultat obtenu par analyses FTIR-ARC de l'échantillon 3 et, en violet, spectre correspondant à l'hydrozincite ©HE-Arc, 2023.....	211
Spectre 3 Résultats obtenu sur par spectroscopie Raman sur l'échantillon R1 ©HE-Arc, 2023	213
Spectre 4 Résultats obtenus par spectroscopie Raman sur l'échantillon R2, non identifiable ©HE-Arc, 2023	214
Spectre 5 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur sur le coupon II.VIII vieillit dans un électrolyte de 1M ZnCl ₂ et 1M NH ₄ Cl. Signes similaires à l'échantillon R1 (il pourrait donc s'agit d'un type de chlorure de zinc) ©HE-Arc, 2023	215
Spectre 6 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur le coupon I.II vieillit en atmosphère humide Oxyde de zinc ©HE-Arc, 2023	216
Spectre 7 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur le coupon II.IV vieillit sans une atmosphère humide et avec panneau de fibres agglomérées, acide ©HE-Arc, 2023	217

A.5 Glossaire

- **Acétate d'éthyle** : Solvant polaire de la famille des esters, liquide incolore très inflammable et volatile. Provoque une forte irritation des yeux, peut engendrer des somnolences et vertiges et peut dessécher la peau¹⁴⁹. Il y a toutefois peu de problème de santé répertoriés et assez peu de soucis en ce qui concerne l'environnement¹⁵⁰.
- **Amalgame** : il existe plusieurs définitions pour ce terme, mais dans ce document, il est uniquement question d'amalgame de mercure, c'est-à-dire, un alliage de mercure avec un autre métal¹⁵¹ (le zinc en l'occurrence).
- **Amphotère** : métal ou composé métallique qui peuvent se dissoudre dans une solution acide ou basique. Dans le cas du zinc, des ions Zn^{2+} sont libérés en milieu acide et en milieu alcalin, ce sont des ions $HZnO_2^-$ et ZnO_2^{2-} . Le zinc est supposé stable (inattaqué) entre un pH de 7 et 13¹⁵². Dans le cas des piles, le métal se retrouve en milieu suffisamment acide pour libérer des ions Zn^{2+} ¹⁵³.
- **Anode** : électrode sur laquelle les réactions de demi-réactions d'oxydation ont lieu. Elles se produisent à la surface du métal¹⁵⁴.
- **Autodécharge** : réaction électrochimique qui se déroule lorsqu'une pile ou un accumulateur n'est pas utilisé par un appareil, ayant pour conséquence la réduction progressive du niveau de charge électrique¹⁵⁵.
- **Autocatalytique, autocatalyse** : catalyse (activation) d'une réaction par ses propres produits¹⁵⁶.
- **Batterie** : lot d'un certain nombre de piles connectées en série ou en parallèle, permettant d'obtenir une tension plus élevée.
- **Cathode** : électrode sur laquelle les réactions de demi-réactions de réduction ont lieu. Ces réactions se produisent soit à la surface du métal, soit à la surface de produits de corrosion dit conducteurs ou encore sur un autre métal avec lequel il y a une liaison dite électrique avec une anode¹⁵⁷.
- **Corps dépolarisant** : empêche qu'il y ait l'apparition d'une force électromagnétique de sens opposé au fonctionnement de la pile¹⁵⁸.

¹⁴⁹ INRS, mars 2022 [en ligne] (1), p.1

¹⁵⁰ ALDER M. Catherine & al. 2016 [en ligne], p.3887

¹⁵¹ Larousse, non daté [en ligne] (1)

¹⁵² CHARLOT Gaston, 1983, p.242

¹⁵³ ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.22

¹⁵⁴ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.22

¹⁵⁵ Wikipédia, 23.02.2023 [en ligne] (1)

¹⁵⁶ Encyclopaedia univresalis, 2023 [en ligne] (1)

¹⁵⁷ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.23

¹⁵⁸ Larousse, non daté [en ligne] (4)

Tableau 6.1 Log K – constantes de formation
pour des ligands organiques et quelques métaux (Dean 1985 : tableau 5-15)

	EDTA	HEDTA	Citrate	Acétate	Glycine
Al	16,11	–	7,0	–	–
Ba	7,78	5,54	2,98	0,41	0,77
Ca	11,0	8,43	4,68	0,6	1,38
Cd	16,4	13,3	3,98	1,5	4,74
Co (II)	16,31	14,4	4,8	1,5	5,23
Cr (III)	13,6	–	–	1,8	–
Cu (II)	18,7	17,4	6,1	2,16	8,6
Fe (II)	14,33	11,6	3,08	3,2	4,3
Hg (II)	21,8	20,1	–	–	10,3
Mg	8,64	5,78	3,29	0,8	3,44
Ni	18,56	17,0	5,11	1,12	6,18
Pb	18,3	15,5	6,5	2,52	5,47
Zn	16,4	14,5	4,7	1,5	5,52

Figure 114 Constantes de formations du zinc avec plusieurs complexant ©WOLBERS.R. 2000, p.128

- **Extrusion** : c'est la conversion forcée d'une pièce de métal en une longueur ou section uniforme. Le métal subit une déformation plastique à travers une filière. Il existe deux techniques : l'extrusion directe et indirecte. C'est cette dernière qui aurait pu être utilisée pour la confection des anodes de piles sèches de forme cylindrique¹⁶⁶. C'est une technique d'usinage des métaux bien établie¹⁶⁷.
- **Fluorescence** : « propriété que possèdent certains matériaux d'absorber la lumière et de la réémettre sous forme de rayonnement de longueur d'onde plus grande. (On distingue la fluorescence, qui s'arrête dès que cesse l'illumination, de la phosphorescence, qui persiste.) »¹⁶⁸. L'hydrozincite, par exemple, fluoresce de différentes couleurs en fonction des longueurs d'ondes¹⁶⁹. Les images obtenues sous lumière ultraviolette ne permettent pas d'émettre de conclusion hâtive, mais on observe néanmoins des points de comparaison.
- **Goutte (teste de la goutte)** : un test de la goutte consiste à mesurer l'angle de contact entre une solution et la surface testée. Un angle de contact plus petit que 90° indique que le liquide testé peut facilement se répandre sur une large surface. Un angle au-dessus de 90° indique que le liquide ne peut pas bien se propager sur la surface, ce qui provoque un mauvais contact entre le produit et la surface. Il est possible d'observer si le produit pénètre ou non la surface en mesurant l'angle après 5 s et 60 secondes de contact¹⁷⁰.

¹⁶⁶ COBB Harold M. 2012, p.85

¹⁶⁷ LAURIE G.H. & WELLINGTON J.R., 1967, p.222

¹⁶⁸ Larousse, non daté [en ligne] (2)

¹⁶⁹ NIGHTSEA, 13.03.2025 [en ligne]

¹⁷⁰ ANGELONA Lora V. & al. 2017, p.83

- **Hydrolyse** : double réaction chimique de décomposition, réversible, qui se produit en présence d'eau¹⁷¹.
- **Hygroscopique** : matériau organique (comme le panneau en fibres) ou sel (chlorure de zinc) qui réagit avec l'eau et les variations d'humidité relative¹⁷². Autrement dit, c'est la capacité d'un corps à absorber l'humidité ambiante et qui peut favoriser les phénomènes de condensations¹⁷³.
- **Hypertonique** ; les solutions de nettoyage aqueux sont plus concentrées en ions que les surfaces, l'eau qui mouille généralement les matériaux par diffusion ou capillarité aura donc tendance à sortir de la matière. L'eau reste alors moins présente dans les couches qui forment les matériaux mais si la différence est trop grande, cela peut avoir comme conséquence des craquelures au sein de certains matériaux¹⁷⁴ comme les couches de peintures.
- **Hypotonique** : l'inverse de « hypertonique », c'est-à-dire que la solution de nettoyage est moins concentrée en ions que les surfaces donc l'eau aura tendance à rentrer dans la matière¹⁷⁵.
- **Inhibiteur** : Produit chimique qui permet de prévenir ou retarder un changement physique ou chimique¹⁷⁶. Les réserves alcalines dans les papiers et cartons de conservation est un exemple. Il en existe de plusieurs sortes pour les métaux également.
- **Isotonique** : lorsque les ions de la solution de nettoyage sont en concentration identique (ou très proche) de la quantité d'ions dans la matière, évitant les mouvements d'eau pouvant provoquer des dommages¹⁷⁷.
- **Manganèse** : Le minerai de bioxyde de manganèse, la pyrolusite, a des propriétés magnétiques qui lui ont valu son nom latin *magnes*. C'est la forme naturelle la plus couramment utilisée et est de couleur gris-acier pour les produits dits massifs et noir pour sa forme de poudre¹⁷⁸. Le manganèse n'est en général pas utilisé pur car il est alors cassant et dur, mais très utilisé comme élément d'alliages métalliques pour la fabrication d'acier (1% Mn) et d'acier inoxydable (3-5% de Mn) et utilisé pareillement pour remplacer le nickel, en plus d'autres utilisations¹⁷⁹, comme la métallurgie de l'aluminium, du cuivre et du nickel notamment¹⁸⁰.
Le dioxyde de manganèse est un métal cristallin et noir, sous forme solide ou de poudre dont le point de fusion est de 535°C¹⁸¹.

¹⁷¹ Encyclopaedia Britannica, 14.06.2023 [en ligne]

¹⁷² HANNINGTON David, 1995 [en ligne]

¹⁷³ Dictionnaire de l'Académie française, non daté [en ligne]

¹⁷⁴ ANGELONA Lora V. & al. 2017, p.25

¹⁷⁵ *Ibidem*.

¹⁷⁶ CAMEO, 20.09.2022 (1)

¹⁷⁷ ANGELONA Lora V. & al. 2017, p.25

¹⁷⁸ INRS, 2015 (3), p.2

¹⁷⁹ COBB Harold M. 2012, p.140

¹⁸⁰ INRS, 2015 (3), p.1

¹⁸¹ Australian Government, 30.06.2022 [en ligne]

- **Miscible** : « Que l'on peut mêler à un autre corps, pour former un tout homogène »¹⁸².
- **Mole (M)** : « La mole est la quantité de matière d'un système contenant exactement $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ entités élémentaires (atomes, ions, molécules, etc.) »¹⁸³. 1 M de ZnCl contient donc $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ molécules.
- **Nickelage** : Le placage des alliages métalliques ferreux et cuivreux au nickel existe depuis 1870 par électrodéposition de sels de nickel (sulfate ou chlorure de nickel) afin d'augmenter la résistance aux égratignures et à la corrosion. Sur les aciers, un revêtement intermédiaire d'une fine couche de cuivre permet l'adhérence de la couche de nickel¹⁸⁴. Cela expliquerait pourquoi il y a également des produits de corrosion verts, probablement de la corrosion du cuivre, sur certaines plaquettes.
- **Oxydation** : « Combinaison d'un corps avec l'oxygène, donnant un oxyde ; réaction dans laquelle un atome ou un ion perd des électrons. »¹⁸⁵. La corrosion métallique est décrite comme étant issue d'une demi-réaction d'oxydation¹⁸⁶ où l'oxydation correspond à l'augmentation du degré d'oxydation¹⁸⁷. Le zinc par exemple, cède souvent des électrons et est ainsi considéré comme un métal dit réducteur qui est alors chargé positivement¹⁸⁸ (il voit son degré d'oxydation augmenté). Les ions métalliques positifs issus d'une oxydation, en présence d'un électrolyte (eau sous forme de condensation, solution aqueuse par exemple) peuvent être soluble ou alors précipiter, tandis que les ions négatifs circulent dans le métal¹⁸⁹.
- **Oxydo-réduction** : réaction électrochimique d'oxydation et de réduction permettant l'échange d'électrons¹⁹⁰.
- **Passivation** : « Le passage d'une surface chimiquement active d'un métal à un état beaucoup moins réactif. »¹⁹¹.
- **pH (potentiel hydrogène)**: mesure de l'activité chimique d'ions hydrogènes $[H_3O^+]$ et d'ions hydroxydes $[OH^-]$ en solution. Lorsque leurs concentrations sont égales, une solution est dite « neutre », à pH7. Si la concentration des ions hydrogènes est plus faible que celles des ions hydroxydes, alors la solution est acide. A l'inverse, la solution est basique¹⁹².

¹⁸² Larousse, non daté [en ligne] (3)

¹⁸³ Wikipédia, 26.03.2023 [en ligne] (2)

¹⁸⁴ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.140

¹⁸⁵ Le Robert, non daté [en ligne] (1)

¹⁸⁶ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.22

¹⁸⁷ CHARLOT Gaston, 1983, p.9

¹⁸⁸ *Ibidem*. p.10

¹⁸⁹ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.23

¹⁹⁰ CHARLOT Gaston, 1983, p.10

¹⁹¹ COBB Harold M. 2012, p.162

¹⁹² WOLBERS.R. 2000, p.26

- **Piqûre, corrosion** : Une corrosion par piqûre est amorcée par une dissolution locale à la surface du métal, formant des cavités ou piqûres¹⁹³ (figure 110, p.136) La zone à l'intérieur de la piqûre de corrosion est anodique et il y a à cet endroit les demi-réactions d'oxydation qui prennent place, dû à la perte d'oxygène qui crée cette situation de pile d'aération différentielle. A l'extérieur de la piqûre, il y a les demi-réactions de réduction, la zone est donc cathodique¹⁹⁴. Lorsque cela s'amorce, la dissolution du métal augmente l'agressivité du milieu en participant à une acidification locale et une plus grande quantité d'ions métalliques libérés¹⁹⁵.

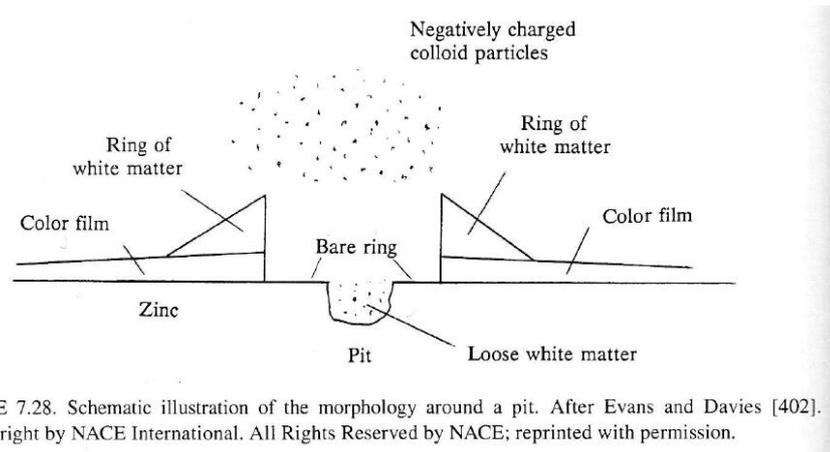


FIGURE 7.28. Schematic illustration of the morphology around a pit. After Evans and Davies [402].
© Copyright by NACE International. All Rights Reserved by NACE; reprinted with permission.

*Figure 115 Schéma de la formation d'une corrosion par piqûre sur du zinc
©ZHANG Xiaoge Gregory, 1996, p.224*

- **Radiographie X** : La radiographie X est une technique découverte par Wilhelm Röntgen en 1895¹⁹⁶ dont les images sont superposées les unes sur les autres, rendant les interprétations parfois difficiles¹⁹⁷. On peut obtenir des informations sur les techniques de fabrication, la fonction et l'état de conservation de certains objets qui ne pourraient être visibles autrement, sans occasionner de dégâts¹⁹⁸.
- **Réduction** : La réduction correspond à la diminution du degré d'oxydation¹⁹⁹. Dans une réaction d'oxydo-réduction, le métal susceptible de fixer des électrons (dioxyde de manganèse dans le cas des piles zinc-dioxyde de manganèse) est appelé oxydant²⁰⁰ et voit alors son degrés d'oxydation diminuer.

¹⁹³ SELWYN Lyndsie, ICC, 2004, p.34

¹⁹⁴ *Ibidem.*

¹⁹⁵ *Ibidem.*

¹⁹⁶ Encyclopaedia Universalis, 2023 [en ligne] (2)

¹⁹⁷ LANG Janet & MIDDLETON Andrew, 1997, p.2

¹⁹⁸ *Ibidem.*

¹⁹⁹ CHARLOT Gaston, 1983, p.9

²⁰⁰ *Ibidem.* p.10

- **Réserve alcaline** : « Les papiers et cartons à réserve alcaline contiennent une charge alcaline minérale d'environ 3 % de carbonate de calcium ou de magnésium. Cette charge alcaline atténue l'acidification du papier due à sa propre dégradation ou à la proximité de composants acides. La charge alcaline s'épuise avec le temps, d'autant plus vite que le papier est exposé à un environnement fortement acide. »²⁰¹.
- **Tampon** : une solution tampon s'obtient en mélangeant un acide et une base conjuguée, jusqu'à ce que le pH soit stabilisé²⁰². Le pH d'une solution tamponnée ne change pas lorsqu'il y a des substances acides ou basiques ajoutées, rendant les traitements moins imprévisibles.
- **Tomographie X** : Une tomographie à rayon X permet d'obtenir des images de haute résolution, jusqu'à quelques microns. L'objet tourne sur lui-même, contrairement à un scanner médical où les patients sont immobiles et offre la possibilité d'obtenir plusieurs milliers d'images pour reconstruction de la structure interne de matériaux²⁰³.

²⁰¹ SEGELSTEIN Ariane, 2020 [en ligne]

²⁰² WOLBERS.R. 2000, p.28

²⁰³ PERROUD Sandrine, 03.04.2018 [en ligne]

Annexes B

informations supplémentaires

Cette partie des annexes contient des informations historiques et analytiques jugées intéressantes mais secondaires par rapport au travail de restauration.

B.1 Georges Lionel Leclanché ; USPatent 64113

G. L. LECLANCHÉ.
ELECTRICAL BATTERY WITH PRIMARY AND SECONDARY PILES COMBINED.
No. 64,113. Patented Apr. 23, 1867.

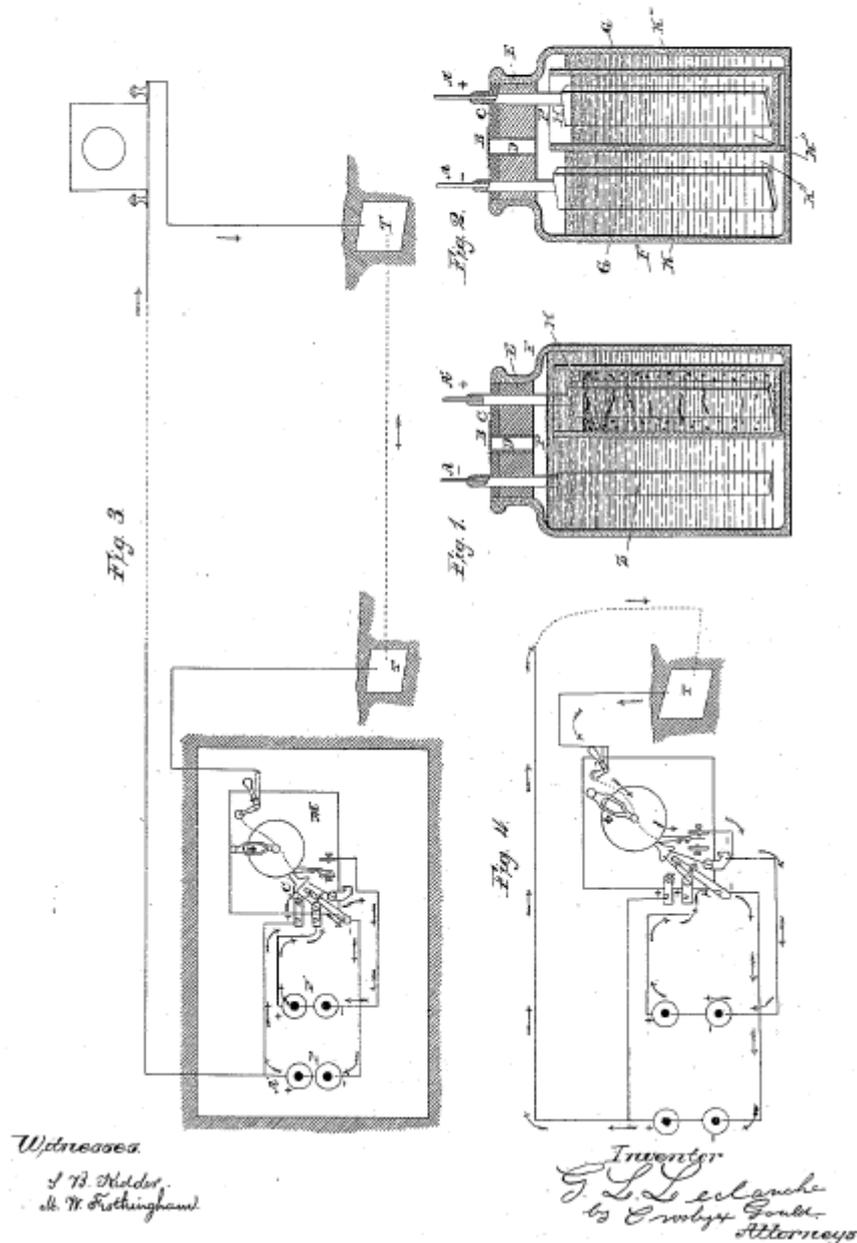


Figure 116 Dessin de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867
©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]

United States Patent Office.

GEORGES LIONEL LECLANCHÉ. OF PARIS, FRANCE.

Letters Patent No. 64,118, dated April 23, 1867.

IMPROVEMENT IN COMBINING GENERATING AND SECONDARY OR ACCUMULATING GALVANIC BATTERY.

The Schedule referred to in these Letters Patent and making part of the same.

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

Be it known that I, GEORGES LIONEL LECLANCHÉ, of Paris, in the Empire of France, have invented certain "Improvements in Electrical Apparatus;" and I do hereby declare that the following, taken in connection with the drawings which accompany and form part of this specification, is a description of my invention sufficient to enable those skilled in the art to practise it.

In piles where sulphates of mercury, copper, and even lead, are made use of, the metallic salts destined to depolarize the positive plate are always more or less soluble, and this solubility is a permanent cause of wear to the negative metal, and necessitates continual addition. In my new apparatus I have had in view the following results: first, absolute insolubility of the depolarizing substance, which condition is so essential that without it any or every element of pile must sooner or later become unserviceable, whether at work or at rest; secondly, a considerable reduction in the number of cells necessary for working any given electro-motor. My invention will be described as embodied, first, with an electrical generator, and, secondly, with an electrical accumulator.

For the generator I take a flask with a large neck, into which I introduce a porous vase for receiving a plate of carbon or graphite, (such as is obtained from the lining of gas retorts,) to which I attach a metallic wire, acting as the positive pole, and I fill this vase with peroxide of manganese, reduced to powder, or preferably with a mixture of peroxide of manganese and powdered graphite. I then fill up the flask with sand or saw-dust, or, in a word, any granulated substance which will thicken the water, and I place in the same a disk or plate of zinc, provided with a metallic wire acting as the negative pole. The entire mass of sand and peroxide of manganese is then moistened with a concentrated solution of chloro-hydrate of ammonia. The conducting wires are passed through holes made in the cork or bung which closes the neck of the flask, and in the centre of the said cork I make a third hole, into which I insert a small glass tube. When the flask is thus closed and free from leakage, it can be sealed in the usual manner. When the wax is completely hardened, I cut off the glass tube level with the flask, and I cover the hole with a small sheet of India rubber stuck to the wax. When the flask is thus closed, I make a clean cut in the India rubber, just over the tube, which cut acts as a valve, that allows the escape of gases, if requisite, whilst it intercepts the liquid, even though the flask be turned over. In this manner a pile can be transported in any manner from place to place, without any of the liquid therein contained escaping. The electrical generator is thus composed of one or more elements of piles, according to the electrical power required. It is, however, evident that the pile would work equally well if it were not closed, but simply arranged in the ordinary manner of the "Daniel" piles.

The polarization apparatus or electrical accumulator of which I make use, is composed of two flasks, in which are placed two plates of graphite, or two plates of unoxidizable metal. These two plates are buried in powdered graphite, (a good conductor of electricity,) and moistened with a liquid, which is an equally good conductor, such as potash water, for instance. In order to obtain energetic effects, as well as for the convenience of the construction, it is well to separate the poles, that is to say, the two plates of graphite and its powdered graphite, by means of a diaphragm of a porous nature. With an apparatus thus constructed and applied to any pile, the following result is obtained: If I cause the current of the pile to be passed during a certain length of time through the accumulator, and then disconnect the pile, by uniting the two graphites, a current is obtained which acts in the opposite direction of the pile of which I have made use. This property arises from the well-known physical fact that where the current of any pile is passed for a certain length of time through an electrolyte by means of two platina plates or wires, these two bodies which have served to transmit the current have acquired a particular property which can be rendered perceptible by placing a galvanometer in the stead of the pile. An electrical current is thus obtained which is always opposed to that of the pile made use of. This fact is expressed by stating that the plates or bodies are "polarized," which signifies that the seat of the electrical forces is placed on them. This property, which has been recorded some years back, has not received much attention, and it has never been supposed that a strong electrical current could be thus obtained susceptible of many applications; but as I have above stated, as the current which the accumulator is capable of furnishing is in opposition to that of the pile, in order to make use of all the actions of the current in the applications above mentioned, it becomes necessary to make use of a self-acting commutator.

*Figure 117 Description de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867, p.1
©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]*

To give a clear idea of these applications, I annex to the present description a drawing representing the application of my accumulator or polarizer to a transmitting telegraphic apparatus. With this apparatus I diminish to a considerable extent the number of piles necessary for transmitting dispatches.

Figure 1 represents the electrical generator, in which A is the zinc or negative pole; A' the graphite or positive pole; B the little India-rubber valve; C the wax; D the glass tube; E the cork; F the flask; G the graphite plate; H the porous vase, containing a mixture of peroxide of manganese and chloro-hydrate of ammonia; Z the zinc disk, and P the liquid, containing a solution of chloro-hydrate of ammonia, which, in case it is desired to transport the pile, is charged with saw-dust or sand.

Figure 2 represents the accumulator, in which A and A' are the two poles; G and G' the two plates of graphite; K K' K'' K''' powdered charcoal moistened with a good conducting liquid, such as potash water, for instance; F the flask; H the porous vase; D the glass tube; E the cork; B the valve; and C the wax.

Figure 3 represents my system complete, with the pile polarizing the accumulator, in which case the apparatus is said to be "in quantity."

Figure 4 represents the position of the system when it is utilizing the current of polarization. The apparatus is then said to be "in tension." M is the manipulator; P the pile or generator; P' the accumulator or polarizer; C the commutator, which I do not describe as to its detailed construction, as that can be varied according to circumstances.

My apparatus is composed, as I have stated, first of a series of piles, and secondly of an electrical accumulator. The elements of the piles can either be arranged "in tension" or "in quantity," and in all cases the two poles terminating the batteries are placed in communication with the two wires which constitute the poles of the electrical accumulator. An apparatus is thus obtained which can be applied to every kind of telegraphic systems, and generally to all kinds of electrical motors. My invention may be said to consist, therefore, in the use in electrical piles of peroxide of manganese, moistened with a liquid containing a salt in solution, which has no chemical action on the peroxide of manganese, the salt used being capable, by its electrolytical decomposition, of rendering soluble the oxides of manganese arising from the reduction operated by the hydrogen. The salt which has given me the best results is chloro-hydrate of ammonia. I must nevertheless acknowledge that all salts with an ammoniacal basis will also give good results. It also consists in the application of the polarization by means of an apparatus such as above described, which can be applied to every description of pile.

I claim, in combination, the graphite plate or plates, the flask and the porous vase, the flask and vase being charged, and the whole apparatus being arranged to operate substantially as set forth.

I also claim the employment in electrical piles of peroxide of manganese, moistened with a liquid containing a salt in solution, which has no chemical action on the peroxide of manganese, the salt used being capable, by its electrolytical decomposition, of rendering soluble the oxides of manganese arising from the reduction operated by the hydrogen.

Witnesses:

D. H. BRANDON,

A. H. BRANDON, 18 Rue Gaillon, Paris.

GEORGES LIONEL LECLANCHE.

*Figure 118 Description de l'élément inventé par Georges Leclanché en 1867, p.2
©LECLANCHE Georges Lionel, 23.04.1867 [en ligne]*

B.2 Leclanché S.A.

Un groupe d'entrepreneurs, voyant le potentiel du commerce de piles dans la région jurassienne, fonda la société Leclanché après avoir obtenu les brevets nécessaires des piles charbon-zinc²⁰⁴ auprès de *Leclanché & Cie*²⁰⁵. L'entreprise « Leclanché S.A. » s'est donc établie en 1909 à Yverdon pour fabriquer les piles dont avait besoin *l'Administration des Téléphones* et continua d'améliorer la pile Leclanché, notamment en inventant le procédé de fabrication du bioxyde électrolytique dont le brevet suisse est le n°22 1416²⁰⁶. Dès 1912, l'entreprise acquit des fabriques de piles à Fleurier²⁰⁷ et se spécialisa dans l'accumulation d'énergie sous forme électrochimique et créa un laboratoire en 1918²⁰⁸. En 1919, l'entreprise commença la fabrication de condensateurs en papier, selon les exigences de *l'Administration fédérale téléphonique suisse*²⁰⁹. Dès 1933, en collaboration avec la société française Fulmen S.A., Leclanché S.A. pu commencer la fabrication de batteries au plomb et en 1935, les accumulateurs en acier-nickel et nickel-cadmium avec l'entreprise SAFT²¹⁰. L'entreprise Fulmen S.A. s'était installée en 1937 à Vienne, en France, pour fabriquer des piles Leclanché de type PL20 et en produire notamment pour l'armée française pendant la guerre d'Indochine (1946-1954)²¹¹.

Le souci de la réutilisation des matériaux s'est fait sentir, sans doute durant les guerres, ainsi, Leclanché S.A. démarra tout un programme de recyclage complet des cellules et des batteries usagées²¹². Les condensateurs en papier ont subi une évolution et ont dès 1949 été imprégnés d'huile et les batteries aux plomb « Leclanché Dynamic » ont vu le jour une année plus tard. Les éléments dits plats pour la fabrication de batteries n'ont été produits qu'à partir de 1952 tandis que les piles type bouton, au mercure, furent lancées en 1964²¹³. Quelques années après, en 1968, l'entreprise développa les premiers redresseurs de courant et les premiers chargeurs²¹⁴. D'autres développements suivirent avec notamment l'amélioration de la production de batteries au niveau industriel dans les années 70 et, en 1996, fabriqua les premiers accumulateurs alcalins rechargeables²¹⁵. En 2002, une réorientation de l'entreprise sur les technologies du futur s'opéra²¹⁶.

²⁰⁴ HÄHLING Albert, 11.09.2008 [en ligne]

²⁰⁵ CHASSOT Sylviane, 24.05.2022 [en ligne]

²⁰⁶ PIGUET J., E-Periodica, Bull.ASE 58(1967)5, 04.03.1967, p.209-211 [en ligne], p. 211

²⁰⁷ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

²⁰⁸ HÄHLING Albert, 11.09.2008 [en ligne]

²⁰⁹ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

²¹⁰ HÄHLING Albert, 11.09.2008 [en ligne]

²¹¹ Inconnu, La Nouvelle République, 27.08.2021 [en ligne]

²¹² Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

²¹³ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

²¹⁴ HÄHLING Albert, 11.09.2008 [en ligne]

²¹⁵ *Ibidem*.

²¹⁶ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]



Figure 119 Ancienne usine Leclanché, 1950 ©Archives cantonales vaudoises

Les piles Leclanché (également appelées piles salines ou piles sèches) ont représenté pendant longtemps la plus grande partie des fabrications industrielles de par le monde car elles permettaient d'alimenter de petits équipements électriques et électroniques portatifs ou autonomes²¹⁷. Encore aujourd'hui, les piles type Leclanché sont fabriquées en grandes quantités car possèdent l'avantage d'un très faible coût²¹⁸.

En 2008, Leclanché S.A. quitta son site historique pour s'installer dans des bâtiments modernes²¹⁹, toujours à Yverdon-Les-Bains et depuis octobre 2018, les anciens bâtiments de l'entreprise ont été reconvertis en village d'artistes et d'artisans, d'écoles et d'entreprises²²⁰.

Aujourd'hui, les batteries de l'entreprise Leclanché S.A. sont utilisées dans le monde entier dans le domaine dit des « cleantech » et la société fait partie des leaders mondiaux en termes de solutions de stockage de l'énergie. Ses batteries servent à stocker des formes variées d'énergies renouvelables comme l'éolien ou le solaire et s'assure que l'intensité d'un courant électrique envoyé dans un réseau reste constante²²¹. La réorientation de l'entreprise n'a aujourd'hui plus grand-chose à voir avec le type de piles Leclanché d'autrefois, mais en garde toujours le nom, depuis longtemps connu de par le monde.

²¹⁷ SARRAZIN Christian, 10.02.2022 [en ligne], p.2

²¹⁸ *Ibidem*.

²¹⁹ Leclanché S.A. 2022 [en ligne]

²²⁰ TERRIER France, 2018 [en ligne], p.24

²²¹ VAUD, 2022 [en ligne]

B.3 Les piles Leclanché de l'Armée suisse

Dans les archives de la *Fondation HAMFU*, un document recense les différentes piles et les types d'appareils qu'elles faisaient fonctionner ainsi que les positions de magasinage (stockage) adéquats pour chacun des types²²².

B.3.1 Les appareils de l'armée suisse fonctionnant avec des piles Leclanché

Il s'agit principalement d'appareils de radiodiffusion mais également des appareils de mesure. Tous ces types de pile et batteries sont présentées sur le lot de planches. Les types 035.145.1 et 035.145.3 de la planche 4 – B ne sont pas indiquées dans les tableaux ci-dessous.

Éléments de type normal : A, B, C, D, J, JF, JJ, JK, H

Éléments de type plat : 112, 132, 135, 143, 151, 152, 155

Tableau 1 Informations sur les éléments de 1,5 Volt utilisés dans l'Armée suisse ©E.D.M.Z, 1956, p.5

Nouveau n° d'article	Nom d'origine	Assemblage	Attribution
035.115.1	A 11	L'élément A	SE-405-018 m
035.115.2	47'069	L'élément P	SE-402-018 m
035.115.3	10'001	L'élément Ik	SE-100-101-101-103-T 104
035.115.4	KD	L'élément H	DE-216- 301-303
035.115.5	113	L'élément 113	Tf.& Z.App. Sta. radio
035.115.6	300	L'élément I	SE-400-402-405-018.
035.115.7	310	L'élément E	Ohmmètre ancien mod.
035.115.8	9'001	L'élément T	Teleph. Et fortification
035.115.9	314	L'élément C	Instrument de mesure « Elavi »

Tableau 2 Informations sur les types de piles et leur utilisation dans l'Armée suisse ©E.D.M.Z, 1956, p.11

Nouveau n° d'article	Marque de fabrique	Assemblage	Attribution
035.222.1	48'194	15 éléments 151 en série (1 groupe)	SE-402-018 m
035.224.1	39'016	16 éléments D	Récepteur pour Radio-Sonde
035.230.1	6'230	20 éléments D en série	P-700

²²² E.D.M.Z, 1956:

« Batterie-Kurs 1956 ». *E.D.M.Z. Sch.-Hefter* Nr. 545.12 M. Inventar Nummer : *HAM:221579*. Stiftung HAMFU, 2022.

035.245.1	47'236	30 éléments 152 en série (2 groupes)	Détecteur de mines USA
035.245.2	B 102	45 éléments 135 en série (3 groupes de 15 éléments)	Simpson, Instr. Fortif.
035.251.1	10'051	34 éléments 143 en série (2 groupes de 17 éléments)	SE-206-207
035.260.1	9'660	40 éléments D en série	SE-108-109-210-211-216-301
035.260.2	BA-41	60 éléments 132 en série (3 groupes de 20 éléments)	SE-201
035.290.1	49'121	60 éléments D en série	SE-200
035.290.2	BA-40	60 éléments 155 en série (4 groupes de 15 éléments) + 4 éléments Ik en série	SE-201
035.290.3	51'389 B	60 éléments 112 en série (3 groupes de 23 éléments)	Détecteur de radiations
035.310.1	10'103	69 éléments 143 en série (3 groupes de 23 éléments)	SE-100-101-102-103
035.312.1	126/6	90 éléments 151 en série (6 groupes de 15 éléments) + 4 éléments Ik en série	SE-104-105
035.313.1	55'128	92 éléments 143 en série (4 groupes de 23 éléments) + 3 éléments D en parallèle	Nouvelle Radio-Sonde Hasler
035.315.1	BA-39	105 éléments 152 en série (7 groupes de 15 éléments) + 5 éléments Ik en série	SE-201
035.315.2	62'150	105 éléments D en série	P-701

B.3.2 Positions de stockage des éléments et batteries Leclanché

Tableau 3 Recensement des informations sur les positions de stockage © E.D.M.Z, 1956, p.20

Élément ou batterie	Position de magasinage	Nombre de couche
035.115.1	debout	1
035.115.2	debout	1
035.115.3	debout	1
035.115.4	debout	1
035.115.5	couché	8
035.115.6	debout	1
035.115.7	debout	1

035.115.8	debout	1
035.115.9	debout	1
035.130.1	debout	1
035.130.2	debout	1
035.130.3	debout	5
035.145.1	debout	5
035.145.2	debout	1
035.145.3	debout	5
035.145.4	debout	1
035.145.5	debout	3
035.160.1	couché	4
035.160.2	debout	3
035.160.3	debout	1
035.190.1	debout	5
035.215.1	couché	4
035.222.1	debout	4
035.224.1	debout	5
035.230.1	à plat	3
035.245.1	debout	2
035.245.2	debout	1
035.251.1	couché	8
035.260.1	couché	5
035.260.2	debout	3
035.290.1	à plat	5
035.290.2	debout	1
035.290.3	debout	3
035.310.1	à plat	8
035.312.1	debout	1
035.315.1	debout	1
035.315.2	à plat	3

B.4 Diagramme des étapes de réflexion sur l'attribution des valeurs culturelles

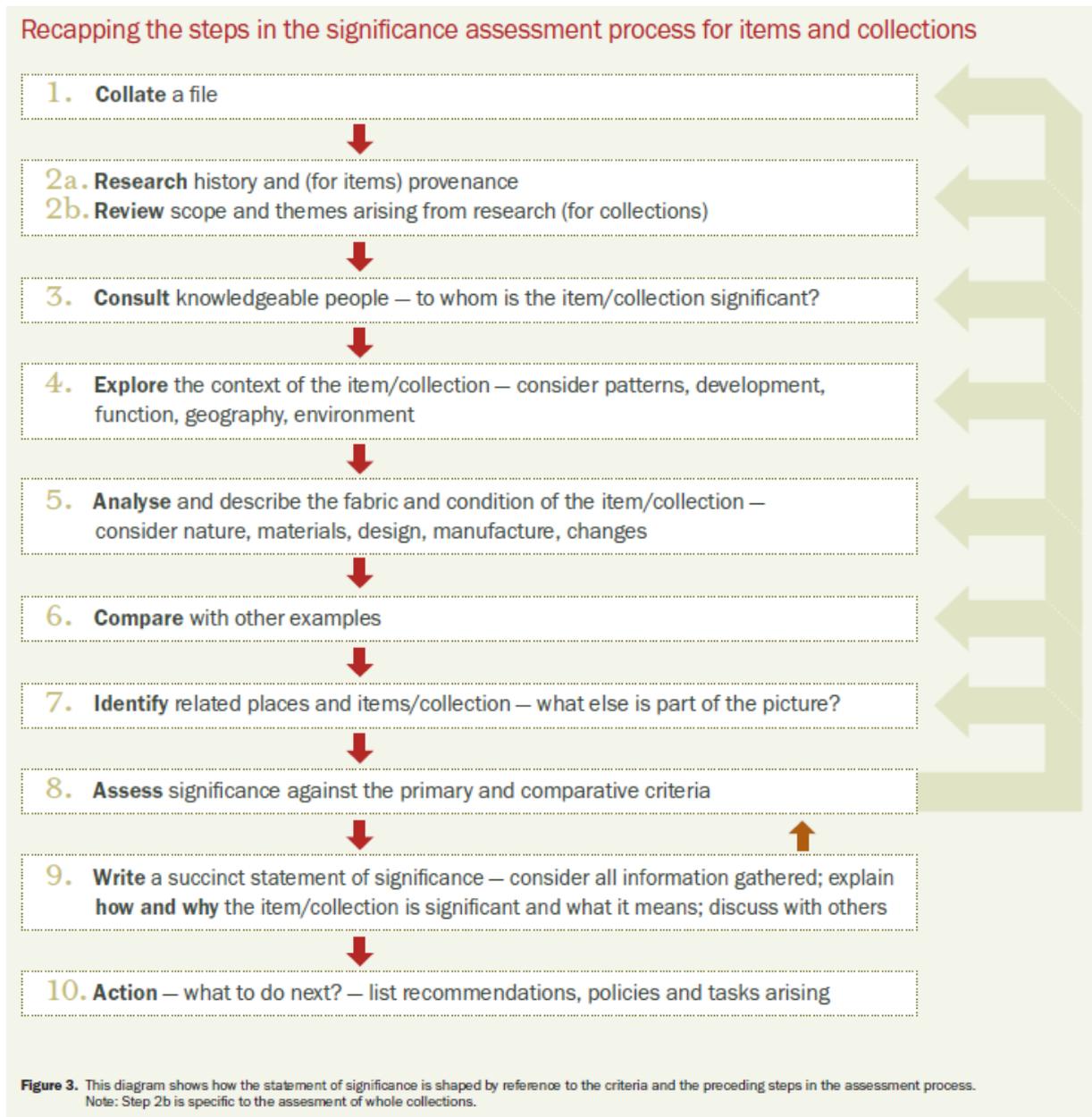


Figure 120 Diagramme de réflexion utilisé pour faciliter l'attribution des valeurs culturelles
©RUSSEL Roslyn & WINKWORTH Kylie, 2009 [en ligne], p.38

Annexes C

Constat d'état détaillé

Présente des informations plus détaillées sur les observations réalisées pour définir l'état de conservation des planches et des éléments.

C.1 Tableaux diagnostic et pronostic : Planche 1-F, 2-C & 5-G

Tableau 4 Diagnostic-pronostic éléments 1F11 & 1F15

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
Tiges de charbon	Fissure	Hygrométrie variable, agglomération de la matière affaibli	Aggravation des fissures jusqu'à la perte de matière voire la rupture. Semble stable en l'état	 <p>Figure 121 Tige de charbon. Probablement pour les modèles de piles de campagne ©HE-Arc, 2023</p>
	Traces de façonnage/mise en forme	-	-	 <p>Figure 122 Tige de charbon et attaches métalliques légèrement corrodée ©HE-Arc, 2023</p>
	Particules blanches sur la tige de charbon	Empoussièrément élevé, dépôt de matière	Semble stable en l'état mais dépoussiérage bienvenu	

Tableau 5 Diagnostic-pronostic matériaux organiques

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
Planche en fibres agglomérées et baguettes en bois	Fort empoussièrement général, taches noires et blanches	Empoussièrement élevé et dépôts de matière Stockage inadapté, particules qui se sont déposées, possible présence de moisissures et/ou taches dues à une humidité locale élevée en surface des matériaux	Augmentation du taux d'empoussièrement et du nombre de taches d'humidité et de soupçon de développement de micro-organismes ²²³ ou autres particules déposées. Dépoussiérage recommandé	 <i>Figure 123 Taches blanches sur une baguette de la planche 1-F ©HE-Arc,2023</i>
	Jaunissement	Oxydation (exposition à la lumière)	Jaunissement croissant et affaiblissement de la matière organique si exposition à la lumière naturelle et/ou artificielle pendant une période prolongée	 <i>Figure 124 Jaunissement général du panneau de fibres et des baguettes ©HE-Arc, 2023</i>

²²³ Développement fongique et bactérien

<p>Planche en fibres agglomérées et baguettes en bois</p>	<p>Traces de coulures noires</p>	<p>Produit noir et poudreux qui semble avoir coulé (bioxyde de manganèse et/ou charbon provenant de l'élément 2C12)</p>	<p>Possibles réactions avec le panneau de bois, esthétique affectée et environnement rendu agressif de pas la présence probable de ions métalliques. Intervention préférable</p>	 <p><i>Figure 125 Traces de coulures noires sur la planche et la baguette de la planche 1-F ©HE-Arc, 2023</i></p>
<p>Fil de ligature en coton, à gauche sur l'image</p>	<p>Jaunissement</p>	<p>Oxydation (exposition à la lumière)</p>	<p>Jaunissement croissant et affaiblissement de la matière organique si exposition à la lumière naturelle et/ou artificielle pendant une période prolongée</p>	 <p><i>Figure 126 Taches noires et jaunissement sur les fils de ligature ©HE-Arc, 2023</i></p>
<p>Fil de ligature spécial (n°113), à droite sur l'image</p>	<p>Taches noires et brunes</p>	<p>Cela ne semble pas être des moisissures. Il pourrait s'agir de taches d'humidité</p>	<p>Dépoussiérage voire nettoyage mécanique préférable</p>	

Papier de soie	Déchirure	Manipulations, chocs thermo-hygométriques	Risques d'agrandissement de la déchirure Intervention de consolidation préférable	
	Jaunissement	Oxydation suite au contact avec l'air et acidification des matières organiques	Risque d'affaiblissement de la matière si exposition prolongée à la lumière naturelle ou artificielle	
	Taches de forme circulaire	Adhésif	Peu contribuer à la dégradation du papier de soie mais semble stable en l'état	

Figure 127 Déchirure du papier de soie sur la planche 1-F ©HE-Arc, 2023

Tableau 6 Diagnostic-pronostic métaux divers de la planche 1-F

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
Cylindres et lames en alliage cuivreux et étain	Ternissement	Oxydation atmosphérique (oxygène, humidité, COV)	Développement croissant de l'oxydation des métaux et risques de corrosion galvanique avec le contact des attaches en fils métalliques. Semble stable en l'état mais bon dépoussiérage voire léger nettoyage mécanique bienvenu	
	Oxydation rouge-brune			

Figure 128 Ternissement de divers métaux de la planche 1-F ©HE-Arc, 2023

Tableau 7 Diagnostic-pronostic plaquette informative 2CP5

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2CP5 : plaquette informative	Produits de corrosion et taches brun-orange sur la surface du panneau et des baguettes en bois	Le métal de la plaquette informative semble avoir été en contact d'un produit qui a coulé depuis la pile de campagne placée au-dessus. Il devrait s'agir d'une fuite d'électrolyte contenant des chlorures.	Dégradation accrue des différents matériaux présents	 <p data-bbox="1435 794 1955 852"><i>Figure 129 Corrosions avancées sur la plaquette métallique 2CP5 ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Ternissement du métal	Oxydation à l'air ambiant	Augmentation du nombre de piqûres de corrosion et donc de perte des métaux présents	 <p data-bbox="1402 1313 1989 1370"><i>Figure 130 Corrosions brunes et vertes sur la plaquette 2CP25 ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Points de corrosion bruns sur la surface du métal & corrosion verte ponctuelle	Oxydation ferreuse et cuivreuse dans un milieu acidifié par le dégagement de COV de la planche et possible contact de restes d'électrolyte (chlorures)		

2CP5 : plaquette informative	Corrosion noire, brun foncé et orange avec parfois la formation de ce qui ressemble à des « gouttes »	Probables corrosion ferreuse à cause de la présence de chlorures, de manière plutôt ponctuelle et non sur l'entièreté de la surface	Développement de corrosion métallique accéléré	 <p><i>Figure 131 Corrosions noires, oranges et brunes en forme de « goutte » sur l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Craquelures et lacunes	Corrosion métallique très avancée ayant pour conséquence une perte du métal	Augmentation du volume de perte du métal formant la pièce	 <p><i>Figure 132 Pertes de métal suite à une corrosion avancée de l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023</i></p>

2CP5 : plaquette informative	<p>Dépôt d'un produit plastique (organique ?) à la surface du métal et des produits de corrosion</p>	<p>Restes d'électrolyte qui aurait coulé ? Matériau externe qui se serait retrouvé à la surface du métal ? Mélange de produits de corrosion et autre matériau organique ?</p>	<p>Possible source d'accélération de corrosion métallique. Traitement du métal préférable pour améliorer la stabilité du matériau au long terme et améliorer la lisibilité de la pièce</p>	 <p><i>Figure 133 Produit orange à l'aspect plastique sur l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023</i></p>
	<p>Coulure d'un produit avec corrosion ferreuse sur le plastique de protection (possible polyéthylène)</p>	<p>Coulure d'un produit sur la surface du métal puis la protection en plastique</p>	<p>Possible source de dégradation pour le plastique et impact la lisibilité du numéro sous-jacent. Intervention préférable</p>	 <p><i>Figure 134 Produits de corrosion qui a coulé sur la plaque transparente de l'élément 2C25 ©HE-Arc, 2023</i></p>

<p>2CP5 : plaquette informative</p>	<p>Coulure d'un produit avec corrosion ferreuse sur le carton comprenant le numéro de l'élément</p>	<p>Coulure d'un produit sur la surface du métal puis le carton sur lequel est inscrit le numéro de l'élément</p>	<p>Possible source de dégradation du carton sur lequel est imprimé le numéro. Intervention préférable pour stabiliser le matériau et améliorer la lisibilité de la pièce</p>	 <p>Figure 135 Produits de corrosion qui ont coulé sur la plaque en carton de l'élément 2CP25 ©HE-Arc, 2023</p>
-------------------------------------	---	--	---	--

Tableau 8 Diagnostic-pronostic des éléments 2C1 et de l'anode 2C2

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C1 : carton d'emballage	Jaunissement	Vieillissement du matériau et exposition à la lumière	Un vieillissement de matière organique implique une acidification de ce dernier. Une exposition à la lumière prolongée peut aggraver ce phénomène et affaiblir toujours plus la matière. Stable en l'état	 <p><i>Figure 136 Emballage en carton 2C1 ; présence de toiles ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Déformation	Changements d'hygrométrie, forces physiques	Ne devrait pas s'aggraver si l'objet est manipulé et conservé avec précaution	
	Cocons (toiles blanches avec restes de mues d'insectes), traces d'infestations d'organismes biologiques	Environnement favorable : sombre, assez d'humidité, des matériaux organiques comme du carton. Les matériaux alentours ne semblent pas avoir servi de nourriture aux organismes.	Ne devrait pas se reproduire si l'objet est conservé dans une réserve seine l'hygrométrie stable et à la température ne dépassant pas 20°C	 <p><i>Figure 137 Mues de larves d'insectes trouvé dans l'élément 2C1 ©HE-Arc, 2023</i></p>

2C2 : Cylindre en zinc (anode)	Particules et taches blanches	Oxydation du métal. Il y en a plus du côté du cylindre proche de la planche. COV ? Acidification ?	Augmentation du taux de corrosion s'il s'agit de produits de corrosion instables pouvant amorcer d'autres réactions chimiques. Traitement de stabilisation préférable	 <p><i>Figure 138 Anode en zinc, 2C2 ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Traces noires	Oxydation du métal ? Traces de fabrication ?	Semble stable en l'état et à conserver s'il s'agit bien de traces de fabrication.	
	Ternissement	Oxydation supposée stable du métal	Pas d'aggravation si l'objet est conservé dans un environnement non-agressif et stable.	

Elément 2C2
 Maintenu sur la planche par vis et boulon
 Légères oxydations gris-jaune foncé sur la tête de vis. Il s'agit probablement d'un type d'acier peut-être nickelé ou chromé. La vis et le boulon sont en bon état. Il y a un fond d'isolation en carton au fond de l'anode.



L'anode est fait d'un métal gris et à l'aspect mat. On aperçoit des traces noires en forme de pics. Il pourrait s'agir de traces de fabrication pour permettre à la calotte en zinc d'être scellée avec le cylindre, se manifestant en un certain type d'oxydation du zinc. Cela pourrait aussi être un produit qui s'est incrusté dans les interstices, qui elles aussi on l'air de provenir du façonnage de la pièce (laminage par exemple). Il se trouve également beaucoup de traces de doigts qui apparaissent en gris foncé sur la surface du métal. Il y a des restes d'une poudre noire, très probablement le mélange qui forme la cathode, à l'arrière de l'anode (photo de droite ci-dessous). A l'intérieur de l'anode, toute une ligne longitudinale n'est pas couverte de produits blancs. Il n'est pas encore possible d'expliquer cela actuellement.

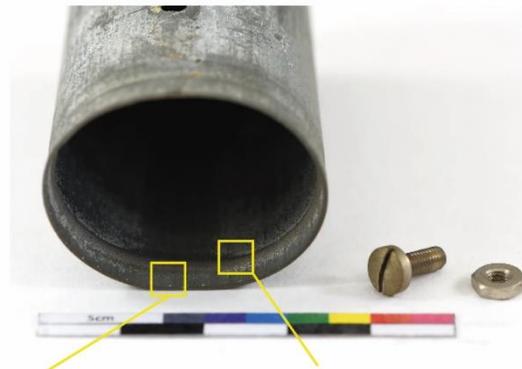


Ce qui semble être des produits de corrosions blancs en forme de particules se trouve sur toute la surface externe et interne mais de manière plus prononcée à l'intérieur et à l'arrière de l'anode, au niveau du contact avec la planche.



Figure 139 Description de l'élément 2C2 ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C2, partie I Cylindre de zinc faisant office d'anode



Particules jaune-brun sur la surface métallique. Il peut s'agir de dépôts externes ou d'un type de corrosion du zinc localisé



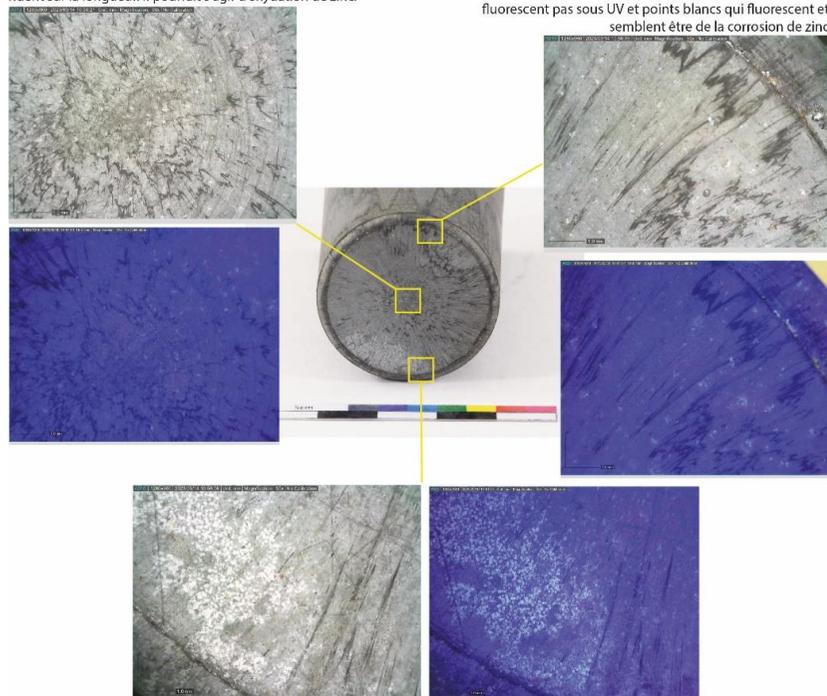
Particules blanches adhérentes à la surface métalliques. Ce n'est pas une forme de poudre et ça ne part pas en frottant avec une gomme latex. Il pourrait s'agir de corrosion du zinc. Ce type de corrosion est plus prononcé, plus présente à l'intérieur du cylindre

Figure 140 Description des altérations de l'élément 2C2, partie I ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C2, partie II

Traces gris-foncé à noires pouvant provenir de la fabrication de la pièce. Elles semblent comme provenir du milieu du cylindre et les traces continuent sur la longueur. Il pourrait s'agir d'oxydation de zinc.

Traces noires potentiellement de fabrication qui ne fluorescent pas sous UV et points blancs qui fluorescent et semblent être de la corrosion de zinc



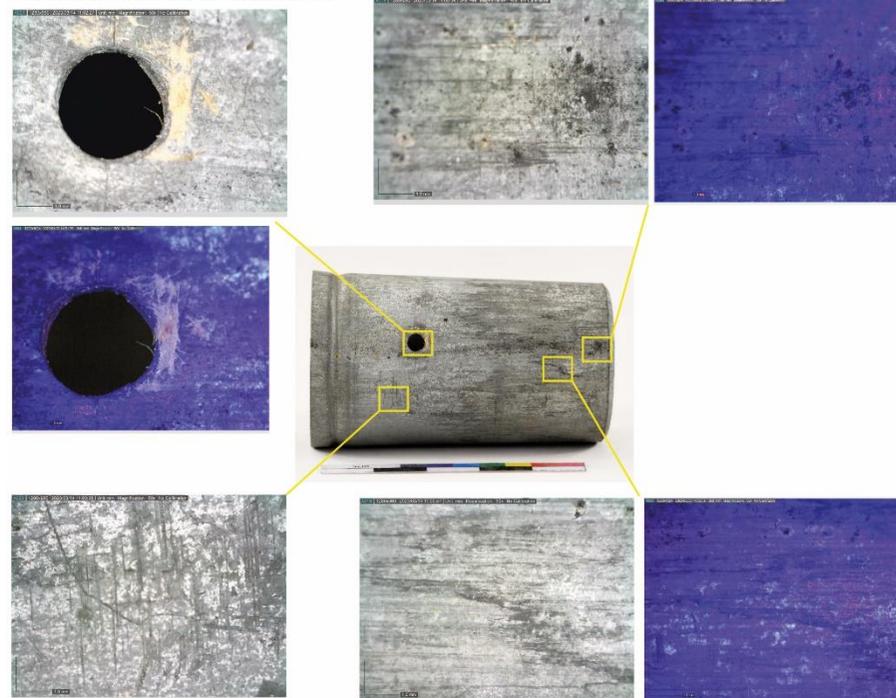
Il semble s'agir de produits de corrosion blanc du zinc, plus présent au niveau du contact avec la planche. Sous UV, la corrosion est blanc-bleu (tendant légèrement au vert).

Figure 141 Description des altérations de l'élément 2C2, partie II ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C2, partie III

Trou à l'arrière de l'anode qui servait à fixer l'élément sur la planche par vis et boulon. Le cylindre de zinc ne semble pas avoir subi un traitement de surface supplémentaire. Les produits blancs fluorescents en bleu-vert clair sous UV

Résidus noirs en surface et rayures longitudinales (laminage ?). Les résidus noirs en surface, poudreux, ne fluorescent pas sous UV. Il pourrait s'agir de la poudre noire formant la masse cathodique



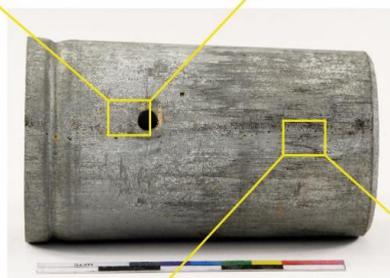
Rayures transversales (utilisation, manipulation)

Traces noires et fine à la surface du métal. Elles ne fluorescent pas sous UV.

Figure 142 Description des altérations de l'élément 2C2, partie III ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C2, partie IV

Sur la photo de gauche, on aperçoit la brillance du métal qui contraste avec les zones oxydées qui sont mates. Sur la photo de droite, sous lumière rasante, on constate mieux l'irrégularité de la surface au niveau de la corrosion blanche qui prend du volume, ainsi que d'autre résidus jaunes.



On remarque que les lignes noires semblent en même niveau que le métal, renforçant l'hypothèse qu'il s'agisse de traces de fabrications ou d'utilisation et non pas des dépôts ou en tout cas pas des produits de corrosion volumineux. Il pourrait s'agir d'une très fine oxydation métallique ou d'une réaction à un produit chimique.

Figure 143 Description des altérations de l'élément 2C2, partie IV ©HE-Arc, 2023

Tableau 9 Diagnostic-pronostic des éléments plats de la planche 2-C

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C8 : plaque imprégnée de poudre de graphite	Perte de cohésion d'une poudre noire	Changements hygrométriques faisant se modifier le carton à caractère hygroscopique ayant pour conséquence la dissociation de matière	Augmentation du volume de matière noire perdue. Semble stable en l'état	 <p>Figure 144 Plaque de graphite et de zinc pour éléments plats ©HE-Arc, 2023</p>
2C9 : plaque de zinc	Particules blanches Particules jaune-brun	Oxydation du métal Dépôt de matière externe	Aggravation de la corrosion métallique si environnement agressif. Semble stable en l'état Pourrait amorcer une corrosion	
2C10 : papier buvard	Taches brunes	Dépôt exogène, réaction de dégradation (?)	Pourrait accélérer la dégradation du papier buvard. Semble stable en l'état	 <p>Figure 145 Papier buvard et papier de soie pour éléments plats ©HE-Arc, 2023</p>
	Craquelures sur toute la surface	Adhérence de la matière affaiblie suite à l'oxydation de celle-ci	Pourrait mener à une perte de matière et donc des lacunes. Semble stable en l'état	
2C11 : papier de soie	Taches noires	Dépôts exogènes (poussières hygroscopiques, risques de moisissures, poudre noire formant la masse cathodique)	Dépoussiérage bienvenu	

2C12 : masse dépolarisante enveloppée dans un plastique	Déchirures du plastique d'emballage	Frottements, manipulations, affaiblissement du plastique	Aggravation si mauvaises manipulation et stockage inadapté. Intervention préférable pour éviter de perdre encore plus de matière et aggraver les déformations.	
	Pertes de matière	Perte de cohésion de la masse cathodique noire (conditions hygrométriques, manipulations)		
2C13 : isolation en plastique	Déformations du plastique (probable PVC)	Manipulations, système de fixation (clous) condition thermo-hygrométrique. On a l'impression que le plastique s'est rétracté ou affaissé sous son propre poids	Pourrait se déformer davantage dans des conditions de conservation instables	
	Perte de matière	Selon les restes de poudre noire et les anciennes photographies d'archives, il y avait une masse noire formant une cathode à l'intérieur de ce plastique	Perte d'information	
	Jaunissement	Exposition à l'air et à la lumière naturelle	Fragilisation de la matière organique	

Figure 146 Masse dépolarisante pour
éléments plats ©HE-Arc,2023

Figure 147 Bague isolante pour éléments plats
©HE-Arc, 2023

2C14 : élément plat assemblé et enveloppé dans un plastique isolant	Déformations du plastique (probable PVC)	Déformations pouvant avoir été causées par des variations thermo-hygrométrique au cours des années. Cette pièce qui est collée à la planche semble s'être moins déformée que l'élément 2C13 au-dessus. Cela pourrait être dû au système d'attache qui est différent	Pourrait se déformer encore si les conditions de conservation sont instables	 <p><i>Figure 148 Elément plat incomplet ©HE-Arc, 2023</i></p>
	Perte de matière	Selon les restes de poudre noire et les anciennes photographies d'archives, il y avait une masse noire formant une cathode à l'intérieur de ce plastique.	Perte d'information	
	Jaunissement	Exposition à l'air et à la lumière naturelle	Fragilisation de la matière organique	

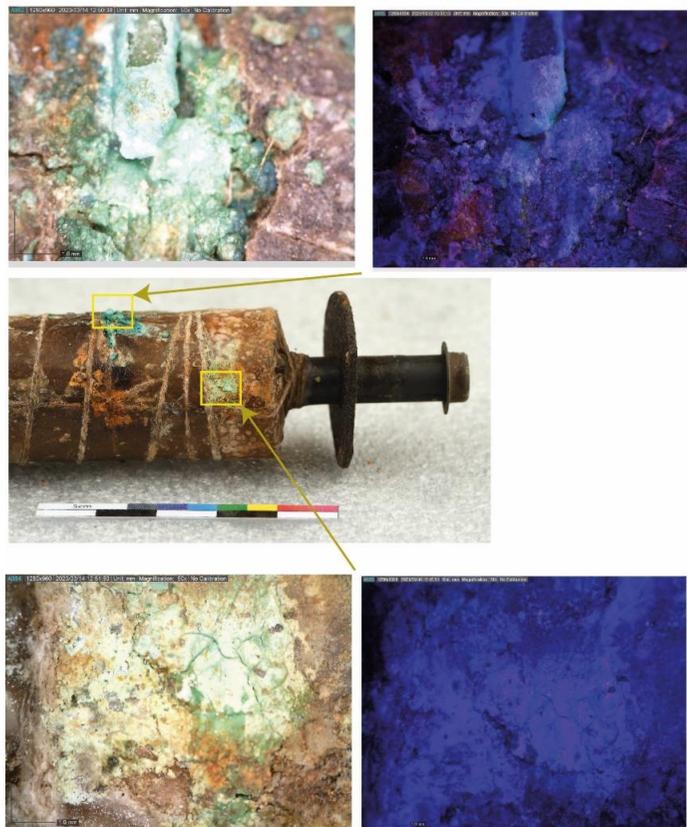
Tableau 10 Pronostic-diagnostic de l'élément 2C16

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C16 : cathode	Attache métalliques cassées	Corrosion trop avancée : rupture du métal	Impact la lisibilité de la planche de par le fait que cet élément ne peut plus tenir sur la planche en l'état. Intervention bienvenue	
	Corrosion vert clair en surface de l'élément	Corrosion de l'attache métallique, probablement un alliage cuivreux, corrodé jusqu'à sa rupture	Diminue la compréhension de l'élément et peut surtout provoquer l'amorçage de la dégradation des autres matériaux organiques et métalliques présents (ficelles, papier imprégné d'électrolyte). Intervention préférable	
	Taches blanches éparses	Restes d'électrolyte dans le papier imprégné ?	Peut provoquer la dégradation des métaux en contact, comme 4a a l'air d'avoir été le cas pour les fils métalliques. Intervention souhaitée	
	Boursoufflures et déchirures	Produits de corrosion ou autre matière qui a l'air d'avoir « poussé » le papier imprégné, jusqu'à un point de rupture	Augmentation du nombre de déchirures et pourrait contribuer à corroder de nouveaux fils métalliques pour rattacher l'élément à la planche. Intervention bienvenue	
	Ternissement	Oxydation de la tête de cathode faite d'un alliage cuivreux	Semble stable en l'état	

Figure 149 Corrosions sur la cathode 2C16 ©HE-Arc, 2023

Description des altrérations de l'élément 2C16, partie I

Restes de fils métallique cuivreux et corrosions vert foncé et vert clair poudreux. Il pourrait s'agir de chlorures et hydroxychlorures de cuivre. Le métal a fini localement par se transformer en produits de corrosion, jusqu'à la rupture du fil. Ce type de corrosion métallique est une preuve d'un environnement agressifs (chlorures) et sans doute acide. Il y a quelques produits de corrosion qui sont bleu, pouvant être des hydroxydes de cuivre (le plus probable en vue de l'environnement). Sous ultraviolet, les produits de corrosion vert clair et poudreux apparaissent plus clair que les autres.

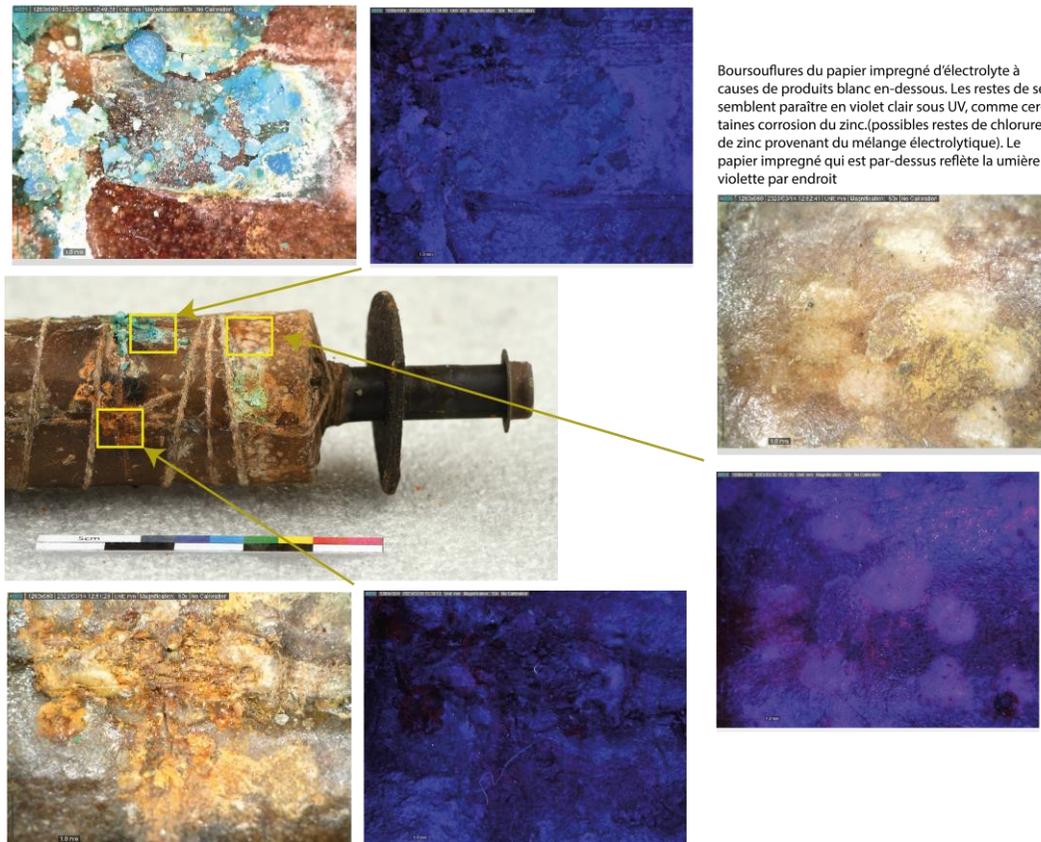


Restes de corrosion d'un alliage cuivreux et corrosions vert foncé et vert clair poudreux. Il semblerait que des craquelures se soit formées dans les produits de corrosion.

Figure 150 Description des altérations de l'élément 2C16, partie I ©HE-Arc, 2023

Description des altrérations de l'élément 2C16, partie II

Corrosion bleue et vert foncé Les produits de corrosion et autres matériaux fluorescents dans différents ton de bleu pour la plupart, difficile à distinguer les uns des autres. Les produits de corrosion bleu semblent plus cassant.

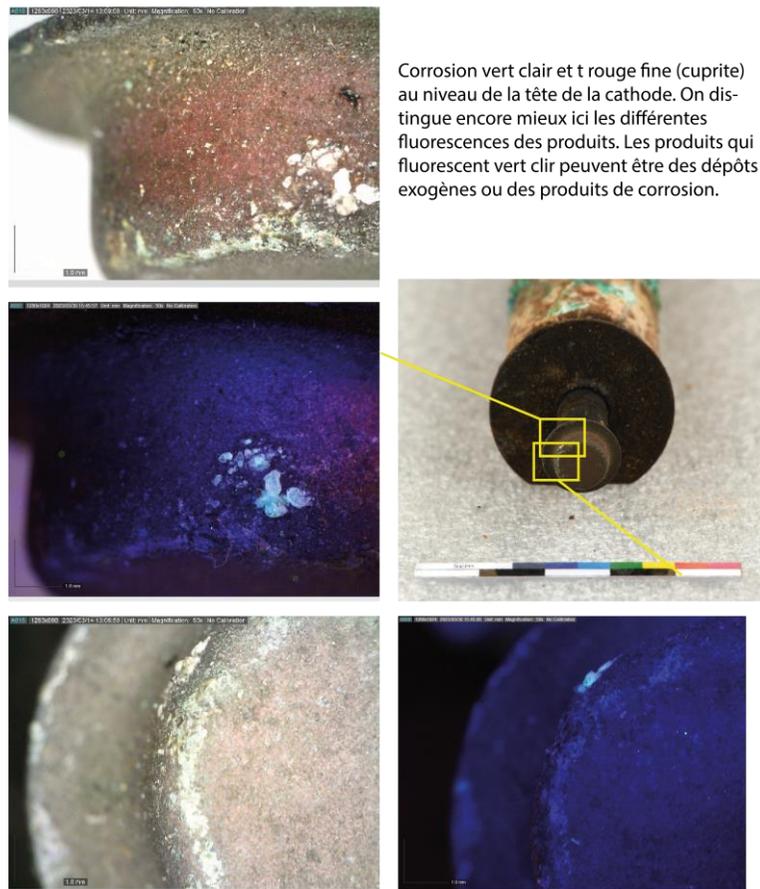


Boursoufflures du papier imprégné d'électrolyte à causes de produits blanc en-dessous. Les restes de sels semblent paraître en violet clair sous UV, comme certaines corrosion du zinc.(possibles restes de chlorures de zinc provenant du mélange électrolytique). Le papier imprégné qui est par-dessus reflète la lumière violette par endroit

Corrosion de restes d'alliage ferreux (potentielle présence d'oxydes, hydroxydes de fer) sur le papier et la ficelle qui sert à ligaturer le papier imprégné autour de la cathode. Les corrosions ferreuses ne semblent pas fluorescer par rapport au papier imprégné (bleu clair) et aux restes de ficelle organique (bleu clair à bleu foncé). La ficelle a fini par atteindre un point de rupture, probablement à cause des corrosion métallique qui ont pu affaiblir la matière organique.

Figure 151 Description des altérations de l'élément 2C16, partie II ©HE-Arc, 2023

Description des altrérations de l'élément 2C16, partie III



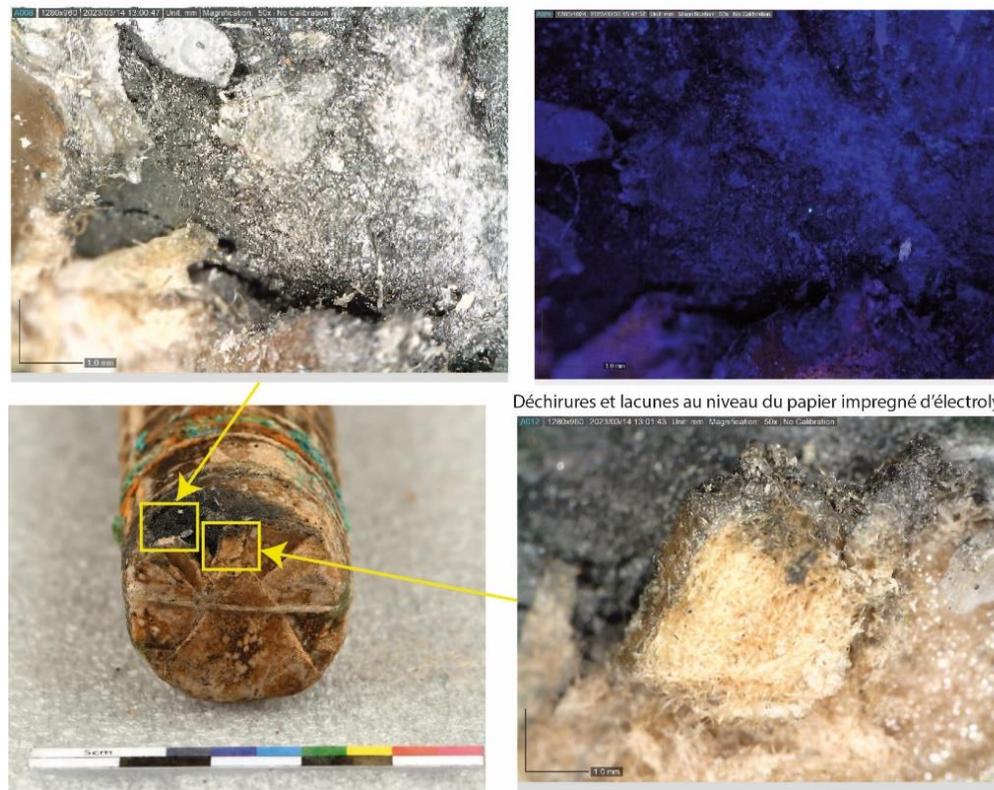
Corrosion vert clair et t rouge fine (cuprite) au niveau de la tête de la cathode. On distingue encore mieux ici les différentes fluorescences des produits. Les produits qui fluorescent vert clair peuvent être des dépôts exogènes ou des produits de corrosion.

Ternissement brun-gris et rouge (cuprite) pouvant être des oxydes de cuivre. Corrosion verte au niveau de la tête de la cathode (laiton) sous UV, on voit une différence de fluorescence entre des produits qui apparaissent bleu-vert clair et d'autres bleu foncés. Il pourrait s'agir de produits différents (sels et produits de corrosion) ou encore de différences de structure.

Figure 152 Description des altrérations de l'élément 2C16, partie III ©HE-Arc, 2023

Description des altération de l'élément 2C16, partie IV

Particules métallique noires et brillantes (probable poudre de manganèse, graphite et noir d'acétylène formant la cathode) et fluorescence bleue clair sous UV.



Déchirures et lacunes au niveau du papier imprégné d'électrolyte

Figure 153 Descriptions des altérations de l'élément 2C16, partie IV ©HE-Arc, 2023

Tableau 11 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C24

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C24 : enveloppe d'isolation en PVC	Dépôts de particules exogènes diverses	Oxydation et autre particules métalliques provenant des éléments attachés au-dessus	Pourrait amorcer ou accélérer a dégradation des matériaux présents. Nettoyage mécanique préférable	
	Jaunissement	Oxydation (exposition à la lumière)	Affaiblissement de la matière si exposition prolongée à la lumière	
	Ternissement	Dépôts exogènes rendant l'aspect de surface plus matte, terne. L'arrière, moins exposé, est plus brillant	Pourrait amorcer ou accélérer les dégradations en cours	
	Souplesse diminuée et déformations	Oxydation (exposition à l'air et à la lumière), méthode de stockage/assemblage sur le panneau	A terme, le plastique risque de perdre encore un peu en souplesse et de se fissurer en cas de manipulation ou simplement par ce type d'assemblage (force induite sur la matière)	

Figure 154 Isolation en PVC cloué sur la planche
©HE-Arc, 2023

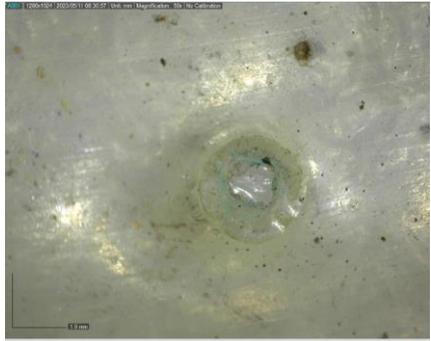
<p>2C24 : Enveloppe d'isolation en PVC</p>	<p>Taches vertes</p>	<p>Oxydation métallique provenant des petits clous d'attache en alliage cuivreux (type laiton). Il pourrait s'agir d'une corrosion formée à cause de la présence de chlorures provenant du PVC ou encore l'acidité augmenté par le vieillissement du plastique et de la planche en fibres agglomérées (COV)</p>	<p>Le contact direct entre le métal et le plastique induit la dégradation de ces deux matériaux. D'une part par le dégagement de chlorures par le PVC et d'autre part par l'agressivité de l'environnement provoqué par l'acidification du panneau. Intervention préférable</p>	 <p><i>Figure 155 Clous d'attache de l'élément 2C24 ©HE-Arc, 2023</i></p>  <p><i>Figure 156 Corrosion verte sur le PVC ©HE-Arc, 2023</i></p>
--	----------------------	---	--	---

Tableau 12 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C25

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C25 : Assemblage composite, type de de pile « prête à l'emploi »	Corrosion brun-rouge	Attaches métalliques d'alliage ferreux trop fortement corrodées : rupture	Pourrait aggraver la dégradation des matériaux en contact. Et ne remplis pas sa fonction. Intervention préférable	
	Corrosions noires, brun-rouge (en forme de gouttelettes parfois) à orange	Pièce métallique d'alliage ferreux servant à la fermeture de la pile (encadrée sur l'image à droite). Ne reste presque plus que des produits de corrosion.	Produits de corrosion qui témoignent de la présence de la pièce à cet endroit. Perte d'information à terme. Pourrait aussi aggraver la dégradation des matériaux en contact. Intervention préférable	
	Corrosion blanche sur le métal de l'anode	Restes d'électrolyte, mais aussi dégagement de chlore par le plastique d'isolation en PVC	Le métal de l'anode n'est pas stable dans ces conditions. Nécessiterait une intervention	

Figure 157 Elément 2C25 ©HE-Arc, 2023

2C25 : Assemblage composite, type de de pile « prête à l'emploi »	Corrosion vert-clair, ne reste plus de métal.	Tête de l'élément en alliage cuivreux (calotte) qui s'est corrodé. Restes d'électrolyte, COV qui ont rendu l'environnement plus corrosif	Produits de corrosion qui témoignent de la présence de la pièce à cet endroit (encadrée sur l'image à droite). Perte d'information à terme. Pourrait aussi aggraver la dégradation des matériaux en contact. Intervention ?	
	Jaunissement	Oxydation des plastique présents (peut-être type PE et un PVC autour de l'anode en zinc). Restes d'électrolyte, COV qui ont rendu l'environnement plus corrosif	Exposition à la lumière, environnement acide. La matière peu devenir plus cassante si exposition prolongée à la lumière. Stable en l'état	
	Gondolement	Bande adhésive altérée (maintien de la pièce cylindrique transparente en plastique) de par un environnement agressif et les répercussions d'un non-contrôle sur la température et l'humidité relative sur le long terme	Intervention préférable. Possible retrait de la bande adhésive pour la remplacer soit par une nouvelle bande, soit un nouveau système de maintien	
	Taches noires sur l'adhésif	Moisissures ? (Non attestée par les observations, aspect cristallin). Plutôt restes de produits inorganiques formant la cathode	Intervention préférable	

Figure 158 Corrosions avancées sur l'élément 2C25 ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C25, partie I

Produits blancs sur le papier imbibé d'électrolyte et les ficelles de maintien



Corrosions oranges à rouge-brun sous forme de croûte et de produits pulvérulents. Cassant et peu adhérent à la surface



Phénomène optique d'irisation de la surface en plastique, recouverte de coulures oranges



Figure 159 Description des altérations de l'élément 2C25, partie I ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C25, partie II

Corrosions métalliques ayant coulé sur la surface du cylindre en plastique. Produits orange et verts pulvérulents et rouge-brun cassants



Corrosion métallique verte et solide et vert-clair pulvérulent

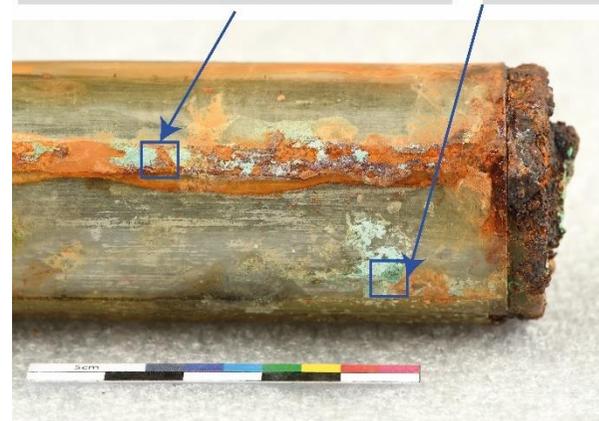


Figure 160 Description des altérations de l'élément 2C25, partie II ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C25, partie III

Légères boursofflures de l'adhésif (tout le long du cylindre en plastique). Restes d'électrolyte ?



Dépôts noirs à l'interface adhésif-plastique et particules de corrosion verte

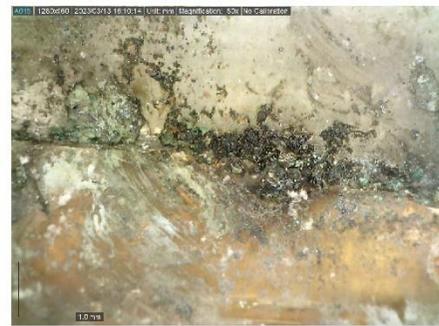


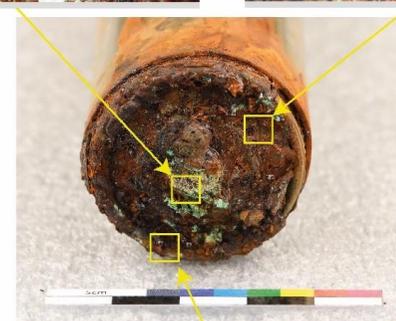
Figure 161 Description des altérations de l'élément 2C25, partie III ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C25, partie IV

Corrosion verte solide et corrosion vert clair pulvérulente au niveau de la tête en laiton de la cathode. On aperçoit aussi ce qui semble être un produit de corrosion très foncé, presque noir



Mélange de produits de corrosion verte, orange et rouge-brun



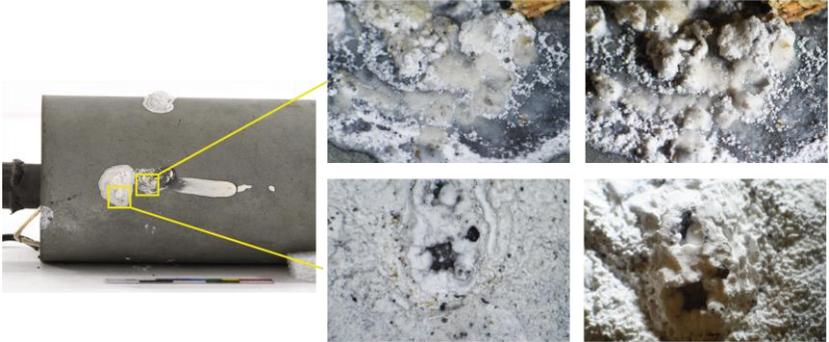
Corrosion brune en forme de «bulle», cassant

Figure 162 Description des altérations de l'élément 2C25, partie IV ©HE-Arc, 2023

Tableau 13 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C26

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
2C26: carton d'emballage avec traitement de surface noir à l'aspect lisse et brillant (bitume)	Déchirures du traitement de surface : carton brun visible	Manipulations	Perte du revêtement noir. Intervention de consolidation si besoin	 <p>Figure 163 Arrière de l'élément 2C26 ©HE-Arc, 2023</p>
	Craquelures de la surface noire	Climat non adapté (chocs thermo-hygrométriques). Le carton dessous a pu réagir aux changements climatiques et voit sa structure se modifier (caractère hygroscopique)		 <p>Figure 164 Emplacement de l'élément 2C26 sur la planche ©HE-Arc, 2023</p>
	Décollement de l'élément avec grande déchirure : restes d'adhésif et de carton sur l'élément et la planche	Adhésif non adapté et/ou climat non adapté pouvant provoquer la rupture et donc le décollage de l'élément. Pourrait aussi provenir de manipulations	Stable en l'état mais nécessite un retrait de l'ancien adhésif et un nettoyage des surfaces à recoller sur la planche. Intervention préférable	

Tableau 14 Diagnostic-pronostic de l'élément 2C27

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations
2C27 : anode de zinc assemblée avec une cathode reliée par un câble métallique avec isolation. Semblable à l'élément 2C30, type de « pile de campagne »	Oxydations métalliques blanches épaisses, de diverses structures sur l'anode en zinc	Produits de corrosion formés par un environnement rendu agressifs par la présence d'électrolyte (chlorures) et de la cathode.	Les corrosions peuvent s'aggraver dans en cas de perte de contrôle du climat en réserve. Les contacts avec le métal de la cathode (manganèse) peuvent amorcer des corrosions galvaniques. Intervention préférable
Photo			
<p style="text-align: center;">Description des altérations de l'élément 2C27, partie VI</p> <p style="text-align: center;">Lumière frontale et lumière rasante</p> <p>Sur les images ci-dessous, on a l'impression de voir 3 produits différents, outre le métal et les impuretés : des produits granuleux blancs et mat, se trouvant dans ces interstices / des produits blancs cassés à l'aspect plutôt cristallin et volumineux / une surface gris-bleutée également à l'aspect cristallin.</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>Lumière rasante</p> </div> </div> <p>Corrosions blanches et volumineuses, formant une structure hétérogène avec des trous dans la matière. Les restes noirs peuvent être des restes de particules formant la cathode. Les particules jaunâtres peuvent être des impuretés ou produits formant la cathode, ou encore des restes de fibres de bois (provenant de la planche ?)</p> <p style="text-align: center;"><i>Figure 165 Description des altérations de l'élément 2C27, partie IV ©HE-Arc, 2023</i></p>			

Description des altérations de l'élément 2C30, partie I



Figure 166 Description des altérations de l'élément 2C30, partie I ©HE-Arc, 2023

Description des altérations de l'élément 2C30, partie II

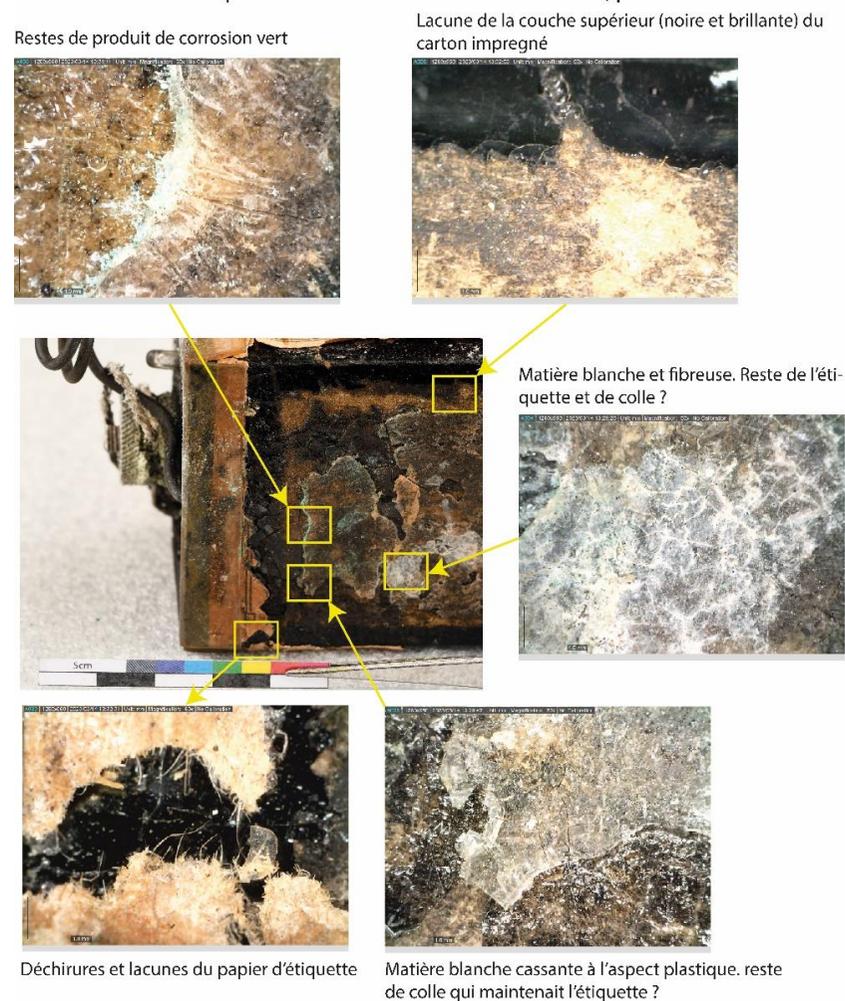
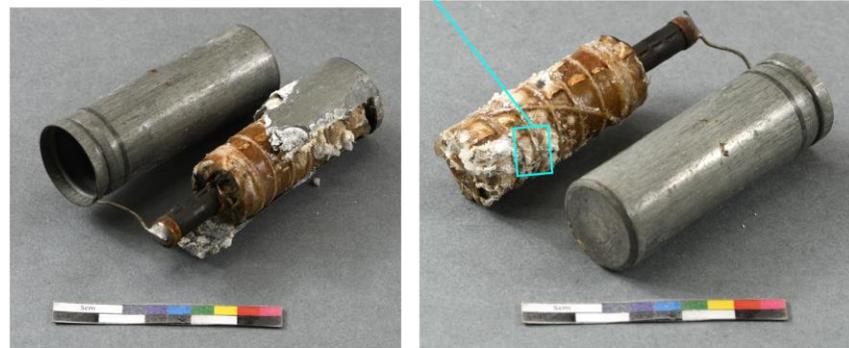


Figure 167 Description des altérations de l'élément 2C30, partie II ©HE-Arc, 2023

Corrosion volumineuse et ses similitudes avec les observations sur l'anode de l'élément 2C30

A gauche, image sous lumière rasante qui montre l'aspect volumineux semblable aux formes retrouvées sur l'anode de l'élément 2C30. Au milieu, image sous lumière normale qui montre la même présence de produits noirs (probablement poudre de manganèse, ou graphite, ou noir d'acétylène qui forment la masse cathodique). A gauche, image sous UV.



2 anodes et 1 cathode retrouvée en l'état. L'anode en zinc en contact de la cathode présente un niveau de corrosion bien plus avancé. La cathode en manganèse semble également contenir des produits de corrosion blancs et volumineux.

Figure 168 Description d'une altération sur une cathode ©HE-Arc, 2023

Description des produits de corrosion sur la tranche de l'anode retrouvée

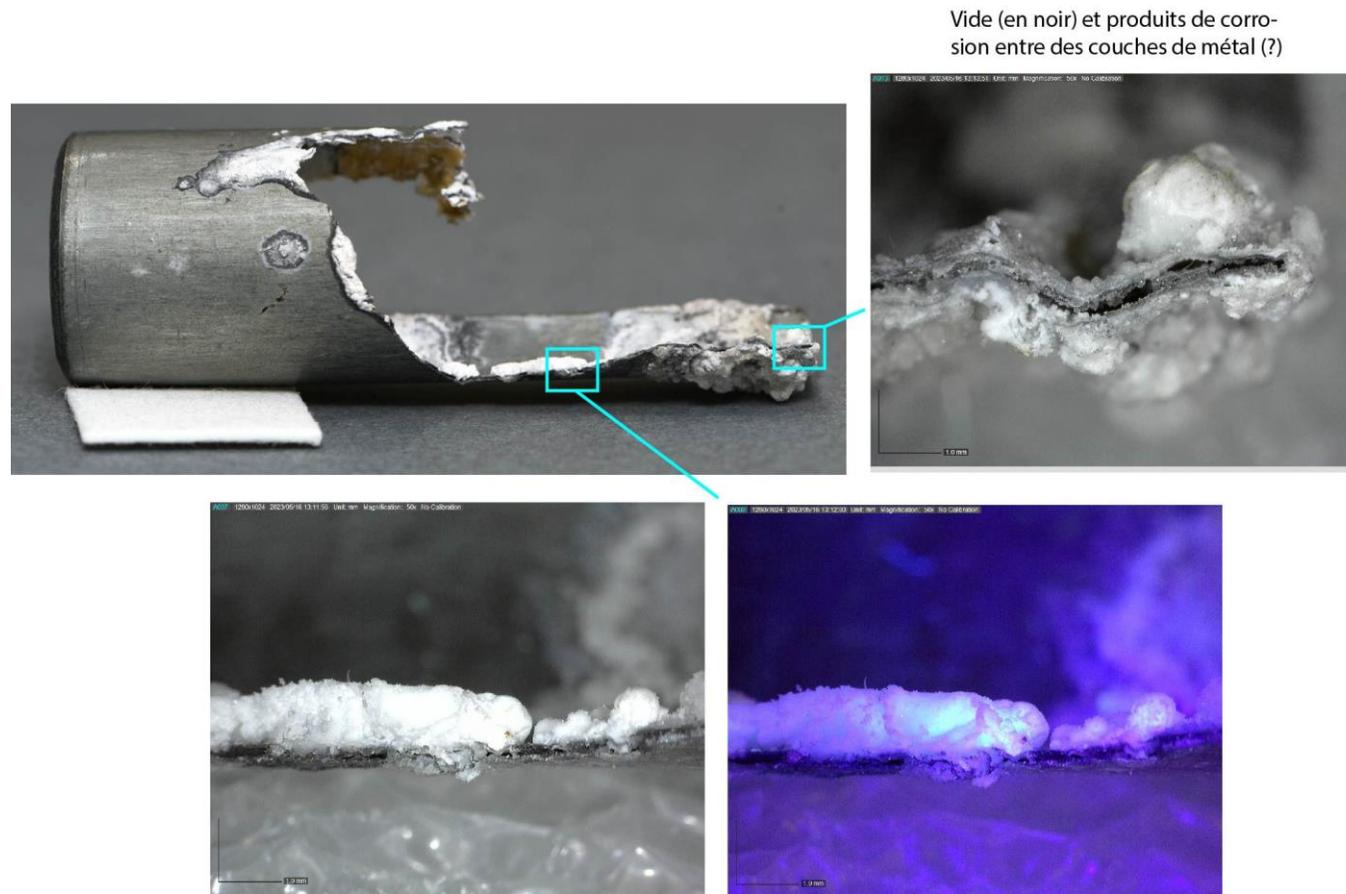


Figure 169 Altérations sur une anode très dégradée ©HE-Arc, 2023

Tableau 15 Diagnostic-pronostic des batteries plates

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
Batterie d'éléments plats (planche 5-G)	Jaunissement	Oxydation de la résine/cire d'isolation, et cartonnage ; contact avec la lumière et acidification des matériaux	Fragilisation de la matière	 <p><i>Figure 170 Elément 5G1, batterie d'éléments plats ©HE-Arc-2023</i></p>
	Craquelures	Craquelures au niveau de la résine d'isolation. Le matériau n'est plus souple. Exposition à la lumière (fragilisation de la matière) et hygrométrie non adaptée	Augmentation du nombre de craquelures qui à terme peuvent provoquer la perte de matière. Semble stable en l'état	
	Lacunes	Aggravation des craquelures de la résine d'isolation jusqu'à la rupture et donc la perte de matière	Augmentation des lacunes	 <p><i>Figure 171 Revêtement isolant de l'élément 5G1 ©HE-Arc, 2023</i></p>

<p>Batterie d'éléments plats (planche 5-G)</p>	<p>Corrosion blanche et brune</p>	<p>Corrosion métallique d'un acier ou acier zingué dont la cause est difficile à hypothétiser.</p>	<p>La corrosion métallique peu s'aggraver à terme.</p>	 <p><i>Figure 172 Plaque métallique (anode ?) avec probable corrosion par piqûre ©HE-Arc, 2023</i></p>
--	-----------------------------------	--	--	---

Tableau 16 Diagnostic-pronostic des attaches métalliques

Matériaux et éléments	Altérations	Causes possibles des altérations	Evolution possible des altérations	Photo
Attaches métalliques en acier zingué (?)	Particules de corrosion blanches	Probable corrosion d'un revêtement (probablement zinc). Corrosion galvanique	Aggravation de la corrosion jusqu'à la rupture du fil. Peu favoriser l'altération des matériaux en contact et pourrait perdre sa fonction. Intervention préférable	 <p>Figure 173 Corrosion sur fil métallique en acier zingué ©HE-Arc, 2023</p>
	Corrosion brune-rouge semblant se trouver sous la couche grise et les corrosions blanches	Corrosions métalliques. Due à une atmosphère non adaptée (acidification du milieu et humidité relative élevée) et suite à la dégradation du revêtement		
Attaches métalliques en alliage cuivreux	Produits de corrosion vert foncé à vert clair	Corrosion du cuivre suite au contact avec des restes d'électrolyte (chlorure et acidification de l'environnement)	Peu favoriser l'altération des matériaux en contact. Ne remplis plus sa fonction. Intervention préférable	 <p>Figure 174 Corrosion sur fil métallique en cuivre ©HE-Arc, 2023</p>
	Lacunes	Corrosion très avancée jusqu'à la rupture du métal		

Annexes D

Coupons de zinc

Présentation des processus de vieillissement des coupons et description des altréations.

D.1 Les coupons de zinc ; objectifs

Il y a deux cas de figure à tester d'après les observations : le métal en contact de l'électrolyte et le métal en présence de COV.

D.1.2 Le métal en contact d'un électrolyte

Il s'agit d'imiter l'électrolyte afin d'obtenir des produits de corrosion similaires à ceux sur les anodes pour effectuer de tests de traitements. En prenant en considération la solubilité du chlorure de zinc (4'320 g/l à 20°C)²²⁴ et du chlorure d'ammonium (374 g/l à 20°C)²²⁵ dans l'eau et selon la littérature, un mélange, basé sur un exemple typique, est fabriqué : 1M ZnCl₂ + 2M NH₄Cl. Une seconde composition sera testée, comprenant 27% de chlorures de zinc avec 10% de chlorures d'ammonium dans l'eau, soit 270g et 100g pour 1 litre d'eau, donc environs 2M ZnCl₂ + 2M NH₄Cl.

La masse molaire des molécules est de 53.49 g/mol²²⁶ pour le chlorure d'ammonium et 136.29 g/mol pour le chlorure de zinc²²⁷, les solutions suivantes ont été réalisées :

- 1M2M, 68g ZnCl et 53.5 NH₄Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.9, conductivité de 82 mS/cm.
- 2M2M, 135g ZnCl et 50g de NH₄Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.6, conductivité de 79.3 mS/cm.

Le chlorure de zinc est très soluble dans l'eau, jusqu'à plus de 10 fois plus que le chlorure d'ammonium. Il n'y avait pas d'indication pour la farine et l'amidon, il a fallu faire des essais de mélange amidon/eau/farine jusqu'à avoir la consistance désirée. Le but ici serait de pouvoir observer ce qu'il reste physiquement de l'électrolyte et d'essayer de distinguer cela des produits de corrosion. Avec un électrolyte épaissi sur une seule face des coupons et non pas une immersion totale, les processus de corrosion et surtout leur rendu visuel devraient être plus proche de la réalité.

D.1.4 Métal corrodé en présence de COV

Il est proposé de tester quelques fines lamelles de zinc en présence de morceaux d'un panneau de fibres agglomérées, acide, prélevé sur un panneau similaire à ceux qui sont étudiés. Les observations portent à croire que certaines anodes de zinc se soient corrodées du fait d'un stockage dans un environnement non adapté.

²²⁴ CNESST, 27.09.1995 [en ligne] (1)

²²⁵ CNESST, 15.01.1997 [en ligne] (2)

²²⁶ *Ibidem.*

²²⁷ CNESST, 27.09.1995 [en ligne] (1)

D.1.5 Fabrication d'un électrolyte

D'après ce qu'on sait, il y a dans l'électrolyte : du chlorure d'ammonium, du chlorure de zinc et de l'eau. Pour faciliter les observations et éviter que d'autres produits se forment à cause de impuretés, une eau déminéralisée sera utilisée.

Des tests d'épaississement de l'eau avec de l'amidon de maïs et de la farine, chauffé au bain-marie pendant environ 2 minutes, ont été effectués (tableau 17, p.189 et figure 175, p.190).

pH de l'eau utilisée : 6.2

Tableau 17 Tests d'épaississement de l'électrolyte

Quantité (g) pour 100 ml d'eau	Aspect
5g amidon de maïs	Particules blanches rendant la solution blanche et partiellement opaque. Très peu de différence avec l'eau seule. Précipite.
10g amidon de maïs	Particules blanches rendant la solution blanche et partiellement opaque. Légère augmentation de la viscosité. Précipite.
5g de farine	Solution légèrement jaune. Semble avoir un effet épaississant plus fort que l'amidon de maïs à quantité égale dans l'eau.
10g de farine	Solution légèrement jaune. Meilleur effet épaississant que l'amidon de maïs. On se rapproche d'une viscosité appréciable pour les tests.
5g de farine, 8g d'amidon de maïs.	Solution légèrement jaune, peu d'effet épaississant remarqué.
7g de farine et 8g d'amidon de maïs	Solution très épaisse. On peut facilement placer la solution comme on veut. Il semble qu'il y a plus d'impuretés, provenant sans doute de la farine. L'ajout de ces composés ne semblent pas influencer le pH, étant des produits insolubles.

Le mélange à 7g de farine et 8g d'amidon de maïs dans 100ml d'eau déminéralisée semble le plus approprié, suffisamment visqueux pour pouvoir placer la solution sur une zone délimitée à la surface des coupons.

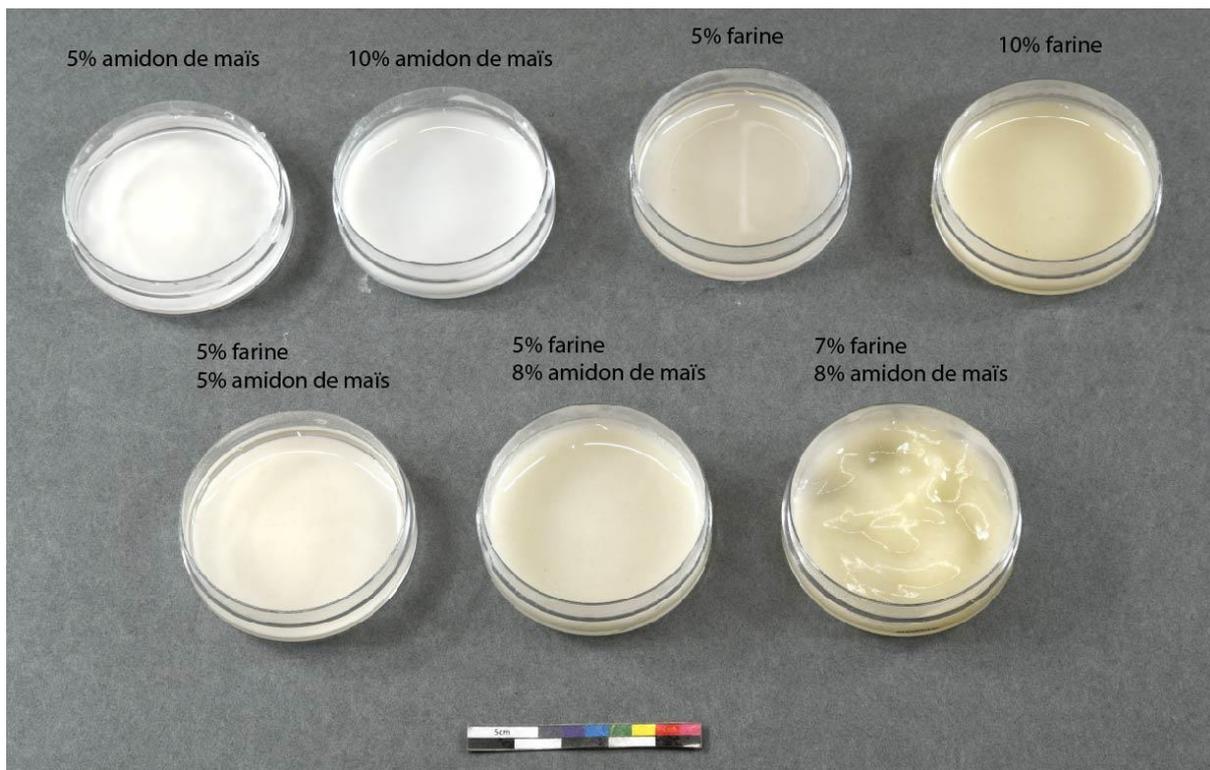


Figure 175 Tests d'épaississement de l'eau avec amidon de maïs type Maizena® et farine de fleur dans 100ml d'eau déminéralisée ©HE-Arc, 2023

100 ml de chaque solution est épaissis avec le mélange de 7% de farine et 8% d'amidon. Il y a : 7g de farine et 8g d'amidon de maïs pour 300ml d'eau.

Après épaississement :

- 68g ZnCl (1M) et 53.5 NH₄Cl (2M) dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.65, conductivité de 75.7 mS/cm.
- 27% ZnCl ; 135g ZnCl (2M) et 50g de NH₄Cl (1M) dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.52, conductivité de 67.8 mS/cm.

Sous lumière ultraviolette, le mélange 1M2M d'électrolyte épaissit fluoresce plutôt jaune, avec des restes de farine et d'amidon agglomérés, qui ne sont pas solubles dans l'eau. Cela pourrait signifier que les fluorescences violettes, bleues et vertes observées sur les anodes pourraient être des produits de corrosion et non pas des restes d'électrolyte.

D.2 Le vieillissement des coupons : résultats obtenus

Il faut prendre en considération que l'alliage de zinc des coupons n'est pas le même que celui des anodes. Il risque d'y avoir des variations non négligeables entre les objets et les coupons.

Les différences principales entre coupons et objets devraient se trouver au niveau de la présence du plomb dans les anodes alors qu'il n'y en a pas dans les coupons. La sensibilité aux COV pourrait varier par exemple. La composition des coupons de zinc est connue car l'entreprise RHEINZINK AG a fourni une fiche technique²²⁸ : 99,995% de Zn, 0,10-0,18% de Cu, 0,06-0,12% de Ti et moins de 0,05% de Al. Un échantillon A4 de 1 mm d'épaisseur a pu être utilisé pour fabriquer les coupons. Une face de l'échantillon était protégée par un film plastique. Cette face est appelée « face avant » lors de descriptions et un numéro d'identification (ex. I.I) est frappé sur cette surface.

Les tests de vieillissement en atmosphère humide ont été inspirés de Tests d'Oddy qui avaient été fait à la Stiftung HAM, dans le même four en 2013.

Les coupons de tests avaient été laissés au four pendant 28 jours à 60°C. Les bouchons sont fabriqués en silicone et ce matériel de laboratoire avait été commandé en 2013, à FAUST Laborbedarf AG (Schaffhausen). De plus, depuis leur achat, leur aspect n'a pas changé (alors qu'ils sont passés au four pour un test



Figure 176 Bocaux pour vieillissement en atmosphère humide avant mise au four ©HE-Arc, 2023

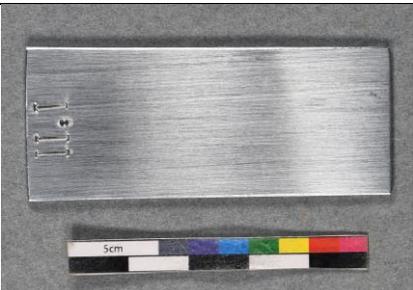
d'Oddy à cette époque et n'ont aussi pas révélé un dégagement nocif pour les métaux), ils ne dégagent pas d'odeur et ne semblent pas non plus avoir souffert physiquement du temps (toujours souple et pas cassant).

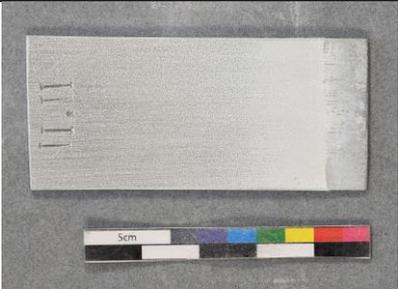
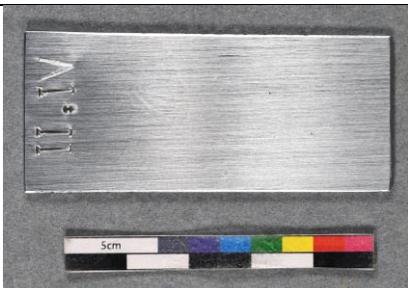
Pour que l'environnement ne soit pas trop sec durant le vieillissement, les coupons ont été enfermés dans une enceinte avec un papier buvard humide, permettant d'augmenter l'humidité relative à l'intérieur et accélérer le processus de vieillissement. Les résultats de vieillissement des coupons sont résumés dans un tableau (tableau 18, p.192-200).

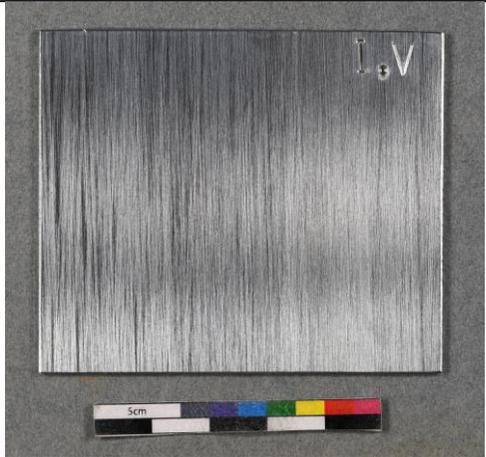
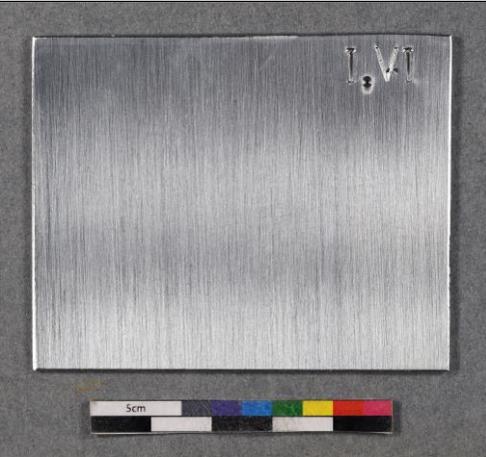
²²⁸ RHEINZINK AG, non daté

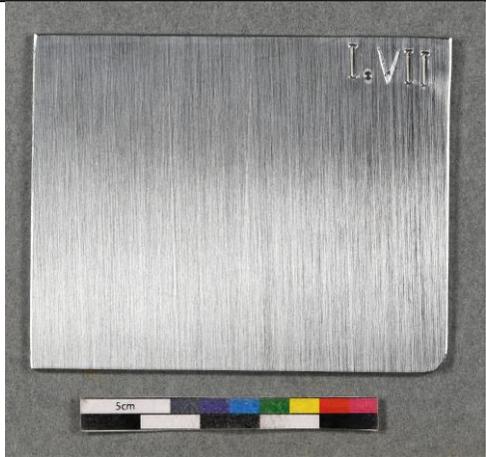
Tableau 18 Vieillissement des coupons de zinc

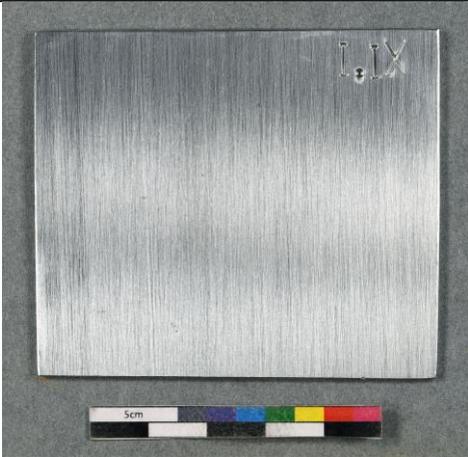
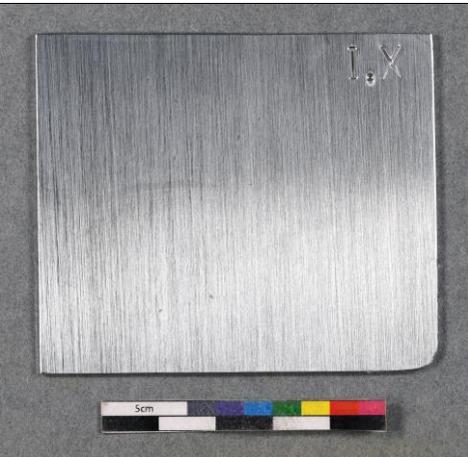
Coupon	1 ^{ère} Méthode de vieillissement	Remarques et interventions	Photo avant vieillissement	Photo après vieillissement
I.I	Aucun vieillissement accéléré. Témoin	-	 <p data-bbox="1137 730 1547 762"><i>Figure 177 Coupon I.I ©HE-Arc, 2023</i></p>	-
I.II	Flacon en verre avec un peu d'eau. Chaleur et humidité	Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023 (figure 213, p.201)	 <p data-bbox="1137 1078 1576 1137"><i>Figure 178 Coupon I.II avant vieillissement ©HE-Arc, 2023</i></p>	 <p data-bbox="1653 1078 2114 1137"><i>Figure 179 Coupon I.II après vieillissement ©HE-Arc, 2023</i></p>

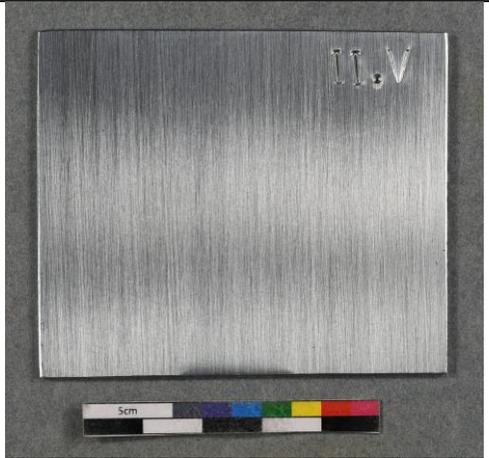
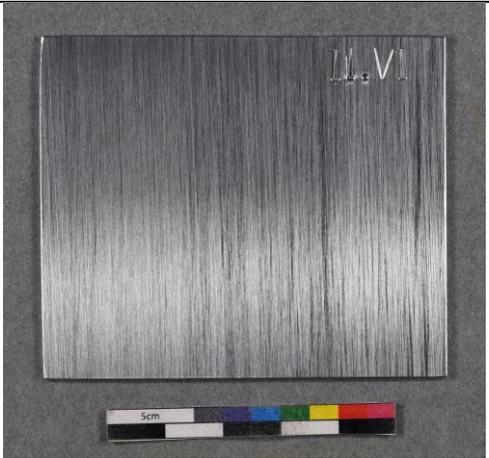
<p>I.III</p>	<p>Flacon en verre avec un morceau de planche similaire en fibres agglomérées</p>	<p>Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023 (figure 214, p.202)</p>	 <p>Figure 180 Coupon I.III avant vieillissement ©HE-Arc,2023</p>	 <p>Figure 181 Coupon I.III après vieillissement ©HE-Arc,2023</p>
<p>I.IV</p>	<p>Flacon en verre avec un morceau de planche similaire en fibres agglomérées</p>	<p>Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023. Couleur plus verdâtre (c.f. ch.4.6.3, p.66). De l'acétate de zinc a été retrouvé par analyses Raman (annexes E.2, spectre 7, p.217)</p>	 <p>Figure 182 Coupon I.IV avant vieillissement ©HE-Arc,2023</p>	 <p>Figure 183 Coupon I.IV après vieillissement ©HE-Arc,2023</p>
<p>II.I</p>	<p>Aucun vieillissement accéléré. Témoin</p>	<p>-</p>	 <p>Figure 184 Coupon II.I ©HE-Arc, 2023</p>	<p>-</p>

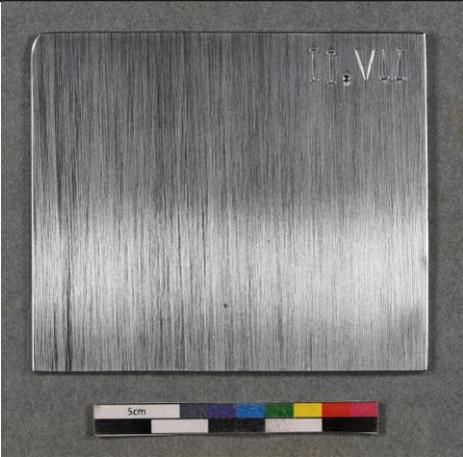
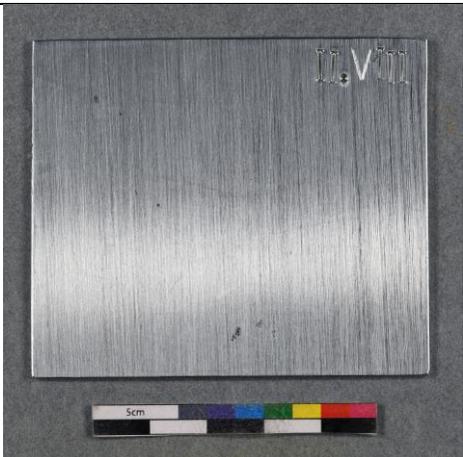
<p>II.II</p>	<p>Flacon en verre avec un peu d'eau. Chaleur et humidité</p>	<p>Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023</p>	 <p><i>Figure 185 Coupon II.II avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 186 Coupon II.II après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>II.III</p>	<p>Flacon en verre avec un morceau de planche similaire en fibres agglomérées</p>	<p>Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023</p>	 <p><i>Figure 187 Coupon II.III avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 188 Coupon II.III après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>II.IV</p>	<p>Flacon en verre avec un morceau de planche similaire en fibres agglomérées</p>	<p>Mis au four le 27.04.2023. Retrait du four le 04.05.2023</p>	 <p><i>Figure 189 Coupon II.IV avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 190 Coupon II.IV après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

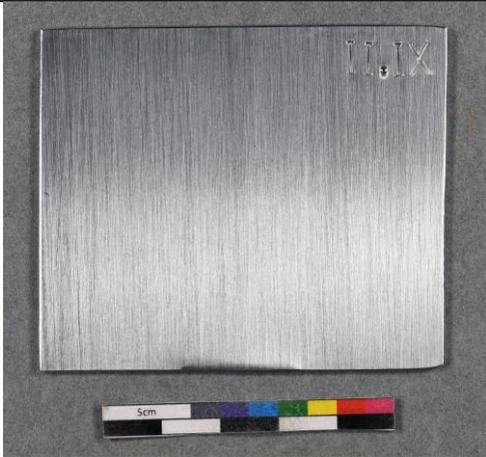
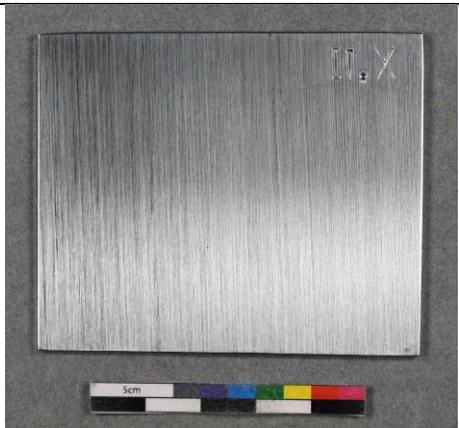
<p>I.V</p>	<p>Aucun vieillissement accéléré. Témoin</p>	<p>-</p>	 <p>Figure 191 Coupon I.V ©HE-Arc, 2023</p>	<p>-</p>
<p>I.VI</p>	<p>Chaleur 60-80°C avec une certaine humidité, sans électrolyte</p>	<p>Mise au four le 24.04.2023. Léger accident lors de la préparation d'autres coupons avec vieillissement par électrolyte : ce coupon a reçu une projection. On aperçoit qu'une corrosion locale s'est manifesté et que le coupon est devenu plus terne et légèrement gris-jaunâtre. Il y a de la corrosion localisée sur toute la surface du coupon</p>	 <p>Figure 192 Coupon I.VI avant vieillissement ©HE-Arc,2023</p>	 <p>Figure 193 Coupon I.VI après vieillissement ©HE-Arc,2023</p>

<p>I.VII</p>	<p>68g ZnCl et 53.5 NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.9</p>	<p>Mise au four le 24.04.2023. Le 27.04.2023 : documentation et retrait de l'épaississant mécaniquement avec un coton imbibé d'eau déminéralisée. Nettoyage final à l'éthanol (figures 215-216, p.203-204). Pas de retour au four</p>	 <p><i>Figure 194 Coupon I.VII avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 195 Coupon I.VII après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>I.VIII</p>	<p>68g ZnCl et 53.5 NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.9</p>	<p>Mise au four le 24.04.2023. Le 27.04.2023 : retrait du four. Retrait du mélange épaissi le 04.05.2023 et 2^{ème} vieillissement par la même solution, sans épaississant et sans mettre au four. La solution a séché en 4 jours à l'air ambiant (figure 217, p.205)</p>	 <p><i>Figure 196 Coupon I.VIII avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 197 Coupon I.VIII après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

<p>I.IX</p>	<p>135g ZnCl et 50g de NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.6</p>	<p>Mise au four le 24.04.2023. Le 27.04.2023 : documentation et retrait de l'épaississant mécaniquement avec un coton imbibé d'eau déminéralisée. Nettoyage final à l'éthanol. Pas de retour au four</p>	 <p><i>Figure 198 Coupon I.IX avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 199 Coupon I.IX après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>I.X</p>	<p>135g ZnCl et 50g de NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.6</p>	<p>Mise au four le 24.04.2023. Le 27.04.2023 : retrait du four. Retrait du mélange épaissi le 04.05.2023 et 2^{ème} vieillissement par la même solution, sans épaississant et sans mise au four (figure 218, p.206). La solution n'est pas totalement sèche après 26 jours à l'air ambiant (caractère hygroscopique du ZnCl)</p>	 <p><i>Figure 200 Coupon I.X avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 201 Coupon I.X après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

<p>II.V</p>	<p>Aucun vieillissement accéléré. Témoin</p>	<p>-</p>	 <p><i>Figure 202 Coupon II.V ©HE-Arc, 2023</i></p>	<p>-</p>
<p>II.VI</p>	<p>Chaleur 60-80°C avec une certaine humidité, sans électrolyte</p>	<p>1^{er} vieillissement à partir du 27.04.2023. Le coupon s'est terni et une couleur légèrement jaunâtre, comme le coupon I.VI en moins avancé</p>	 <p><i>Figure 203 Coupon II.VI avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 204 Coupon II.VI après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

<p>II.VII</p>	<p>68g ZnCl et 53.5 NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.9. Compresse</p>	<p>1^{er} vieillissement le 27.04.2023 Le 01.05.2023, contrôle. La méthode par compresse n'est pas adaptée. Laisse une couche de fibre et une couche noire (oxydation ?) relativement épaisse. Réaction avec le coton ? Coupon considéré comme inadapté pour les tests de traitements</p>	 <p><i>Figure 205 Coupon II.VII avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 206 Coupon II.VII après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>II.VIII</p>	<p>68g ZnCl et 53.5 NH4Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.9</p>	<p>1^{er} vieillissement à partir du 01.05.2023, pas au four dans un premier temps. Gouttes d'électrolyte posée sur la surface (figure 219, p.207)</p>	 <p><i>Figure 207 Coupon II.VIII avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 208 Coupon II.VIII après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

<p>II.IX</p>	<p>135g ZnCl et 50g de NH₄Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.6. Compresse</p>	<p>1^{er} vieillissement à partir du 27.04.2023 pour comparer les résultats avec les coupons qui étaient en contact d'un électrolyte épaissis. Même remarque que le coupon II.VI</p>	 <p><i>Figure 209 Coupon II.IX avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 210 Coupon II.IX après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>
<p>II.X</p>	<p>135g ZnCl et 50g de NH₄Cl dans ½ litre d'eau déminéralisée. pH de 4.6</p>	<p>1^{er} vieillissement à partir du 01.05.2023, pas au four dans un premier temps. Gouttes d'électrolyte posée sur la surface</p>	 <p><i>Figure 211 Coupon II.X avant vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>	 <p><i>Figure 212 Coupon II.X après vieillissement ©HE-Arc,2023</i></p>

D.3 Description des produits de corrosion obtenus sur les coupons

Corrosions sur la face avant du coupon I.II : Atmosphère humide.

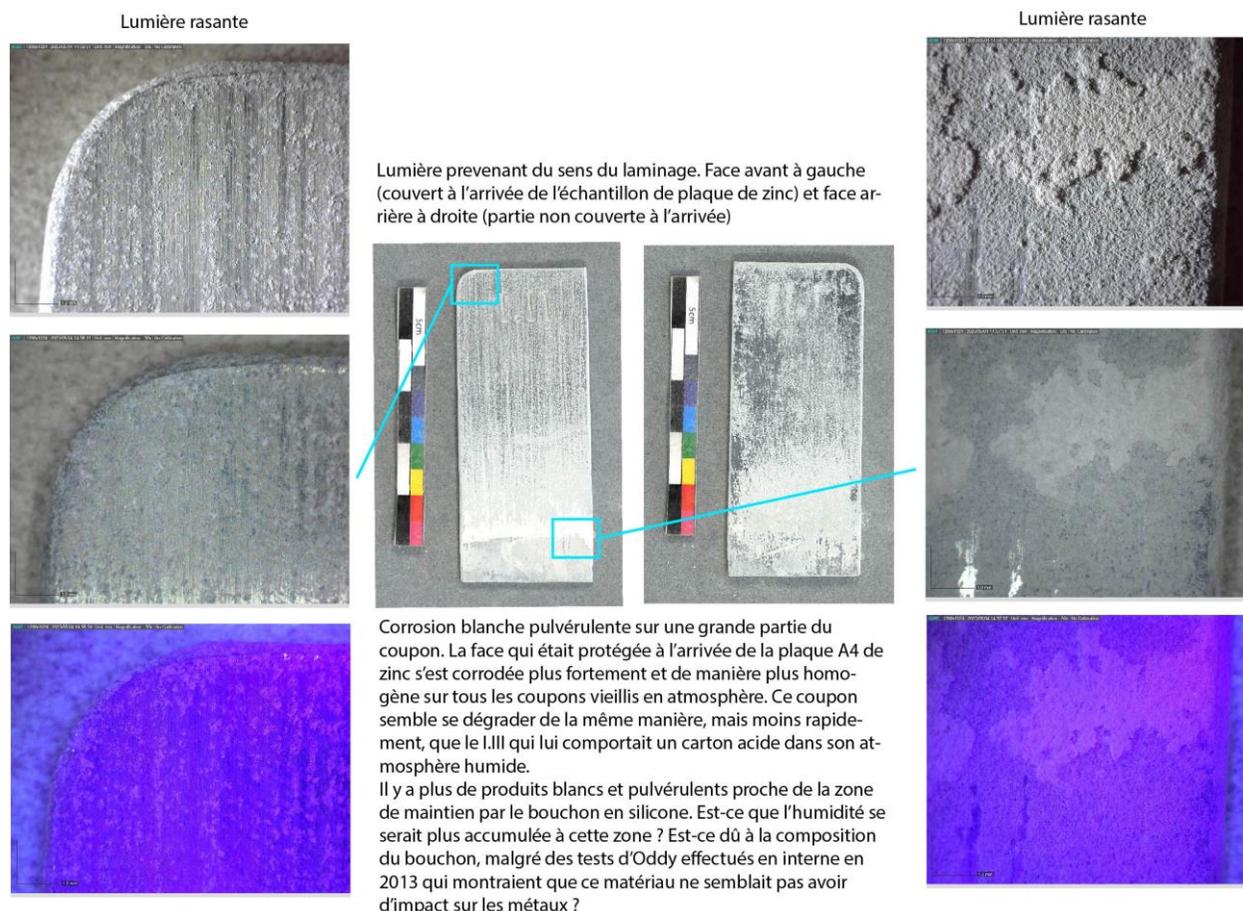


Figure 213 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.II vieillis en atmosphère humide ©HE-Arc, 2023

Corrosions sur la face avant du coupon I.III : Atmosphère humide et échantillon de planches de fibres agglomérées

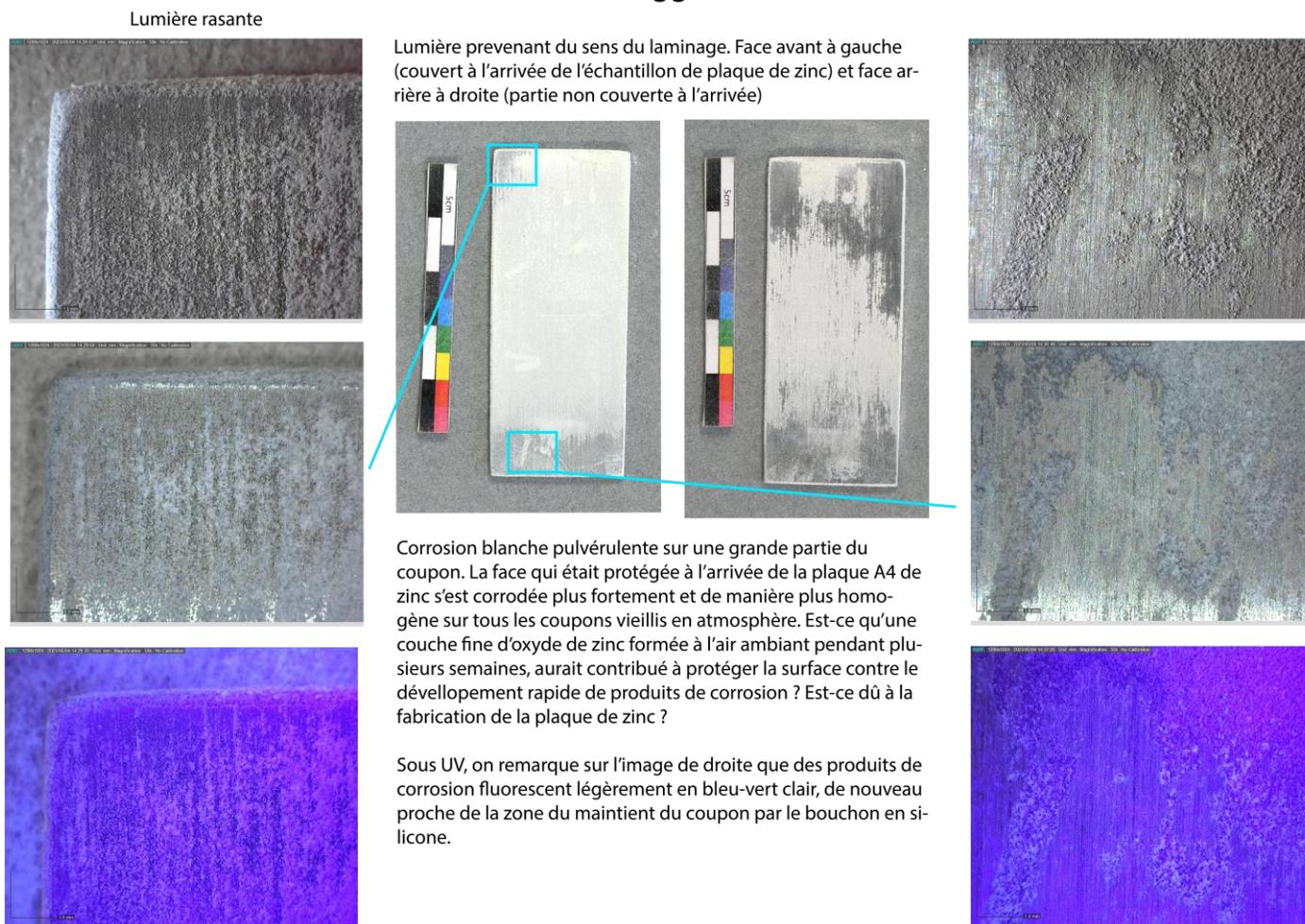


Figure 214 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.III vieilli en atmosphère humide et acide ©HE-Arc, 2023

Corrosions sur la face avant du coupon I.VII : électrolyte de 1M ZnCl₂ et 2M NH₄Cl appliqué avec un épaisissant

Surface oxydée de manière hétérogène, lié à la façon dont l'épaisissant a été appliqué et de quelle manière il a vieilli au four. Les oxydations plus foncées se trouvent dans les zones avec plus de bulles d'air qui se sont formées. Cela a pu favoriser l'oxydation du métal aux interfaces air/métal/épaisissant.

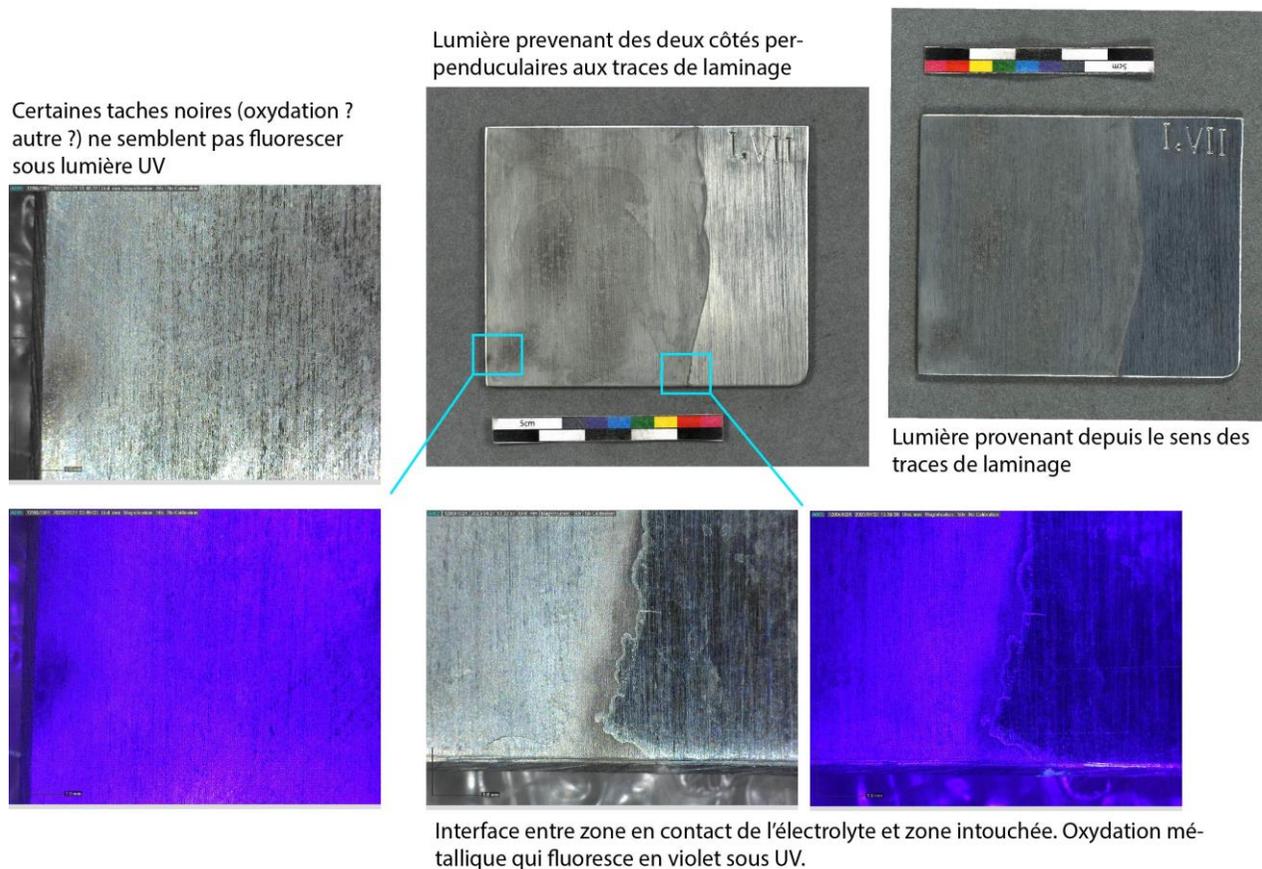
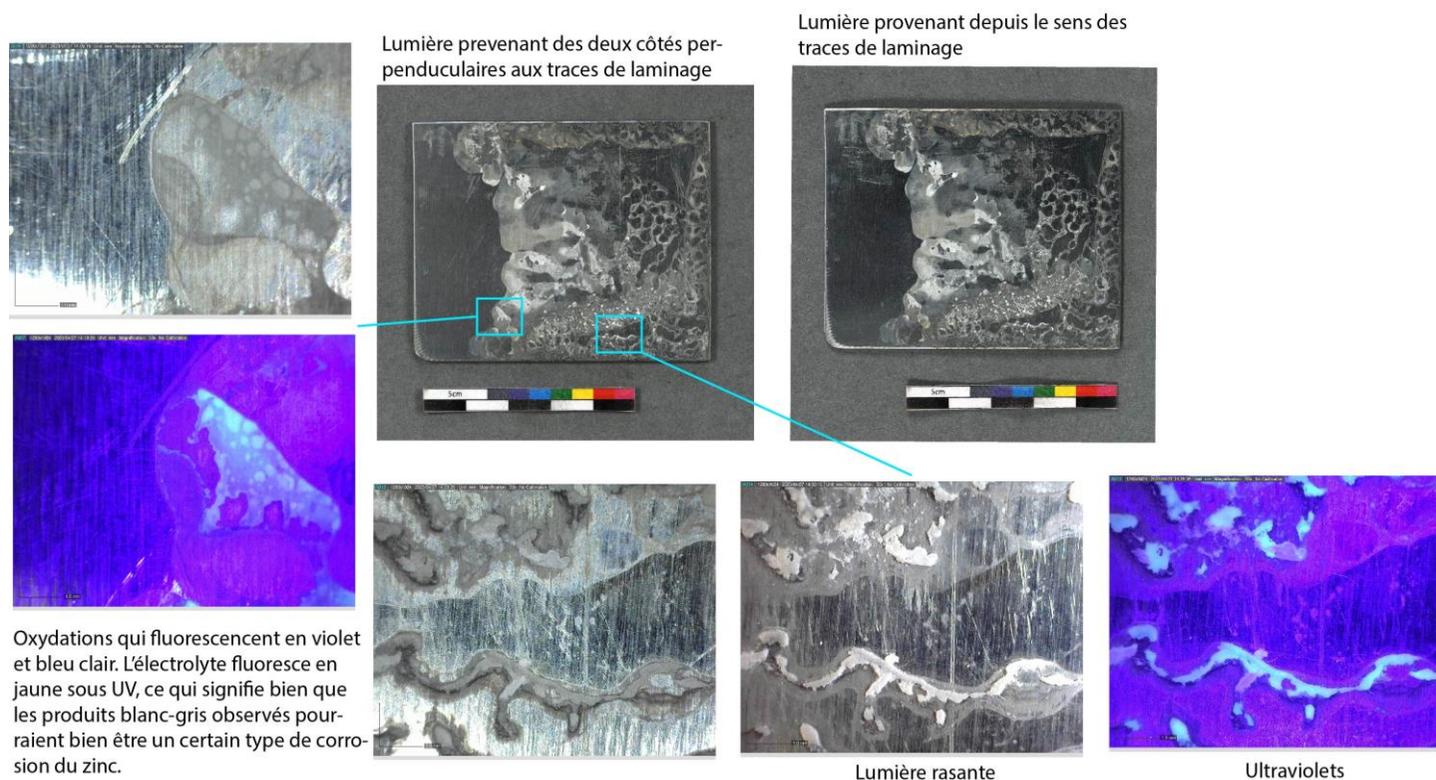


Figure 215 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023

Corrosions sur la face arrière du coupon I.VII : électrolyte de 1M $ZnCl_2$ et 2M NH_4Cl appliqué avec un épaisissant

Surface oxydée de manière très hétérogène, liée à la façon dont l'épaisissant a été appliqué. Étonnamment, les oxydations présentes ont un aspect différent par rapport à la face avant qui étaient en surface de l'air avec la possible formation de bulles. Il y a des restes d'épaisissant qui sont très adhérents à la surface et des produits de corrosion blancs sont apparus sur cette



Produits blanc plus volumineux qui fluorescent en bleu clair sous UV. Il pourrait également s'agir de produits de corrosion qui s'est formé préférentiellement aux interfaces air-électrolyte. Les restes d'électrolytes se sont propagés sous la plaque métallique malgré l'épaississement du liquide. La manière dont s'est corrodé ce côté de la plaque est bien différent de la face avant.

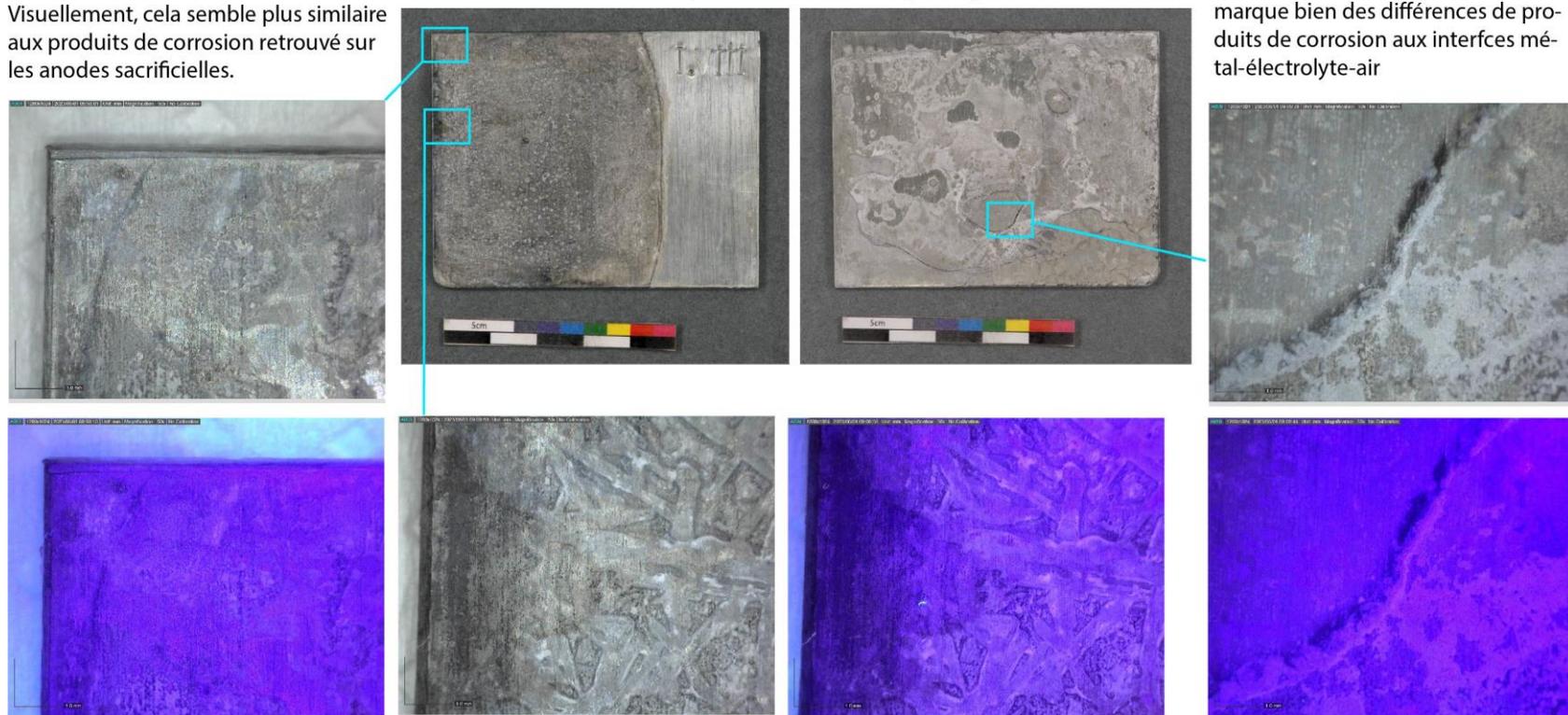
Figure 216 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VII, face arrière ©HE-Arc, 2023

Description des altérations sur le coupon I.VIII; Vieillit par solution d'électrolyte 1M ZnCl et 2M NH₄Cl

On remarque qu'il y a plus de corrosion blanche répartie de manière régulière que pour le coupon I.X, vieilli par une solution de 2M ZnCl et 2M NH₄Cl. Cela provient sûrement du fait que la solution a séché plus rapidement.

Visuellement, cela semble plus similaire aux produits de corrosion retrouvé sur les anodes sacrificielles.

A l'arrière, l'électrolyte a coulé et on remarque bien des différences de produits de corrosion aux interfaces métal-électrolyte-air



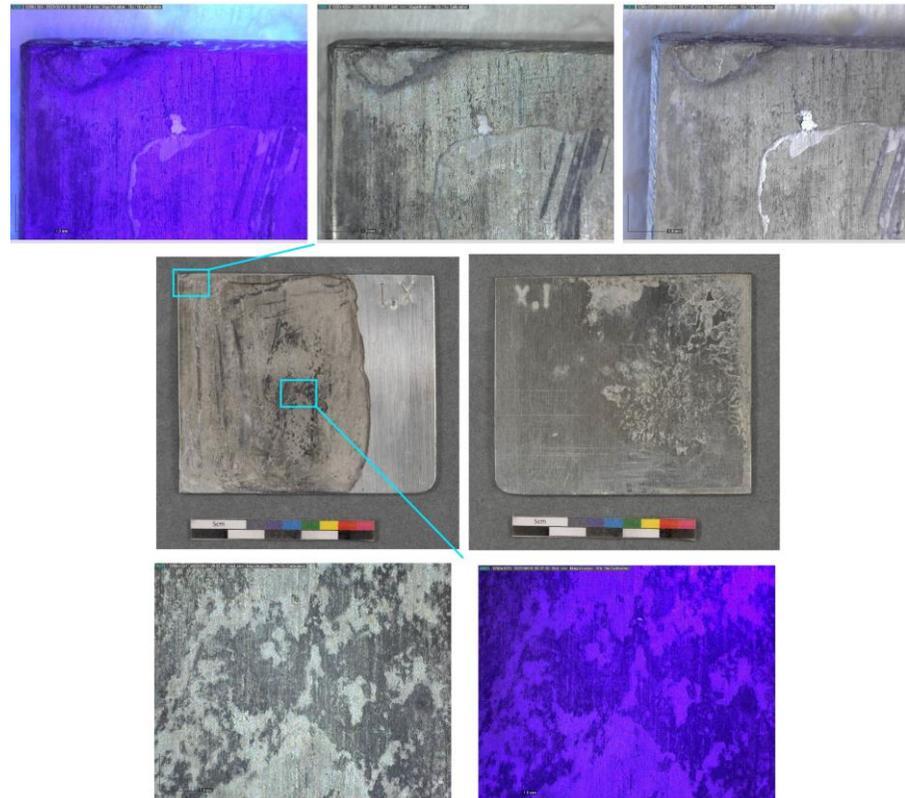
L'électrolyte séché a laissé des traces de forme cristalline à la surface du métal

Figure 217 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.VIII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023

Description des altérations sur le coupon I.X; Vieillit par solution d'électrolyte 2M ZnCl et 2M NH₄Cl

On remarque qu'il y a moins de corrosion blanche répartie de manière régulière (donc plus de corrosion localisée) que pour le coupon I.VIII, vieilli par une solution de 1M ZnCl et 2M NH₄Cl. Les zones plus blanches correspondent aux zones sur lesquelles l'électrolyte a séché le plus rapidement. Il y a plus de traces noires sur la zone qui était encore recouverte d'électrolyte qui n'avait pas séché. de par la plus grande présence de

Probable début de corrosion par piqûre: produits blancs volumineux, localisés. A gauche sous lumière UV, au centre sous lumière du jour et à droite sous lumière rasante.



Produits de corrosion noirs et fins, ne fluorescent pas sous UV.

Figure 218 Description des corrosions obtenues sur le coupon I.X vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023

Corrosions sur la face avant du coupon II.VIII : électrolyte de 1M $ZnCl_2$ et 2M NH_4Cl appliqué avec une pipette

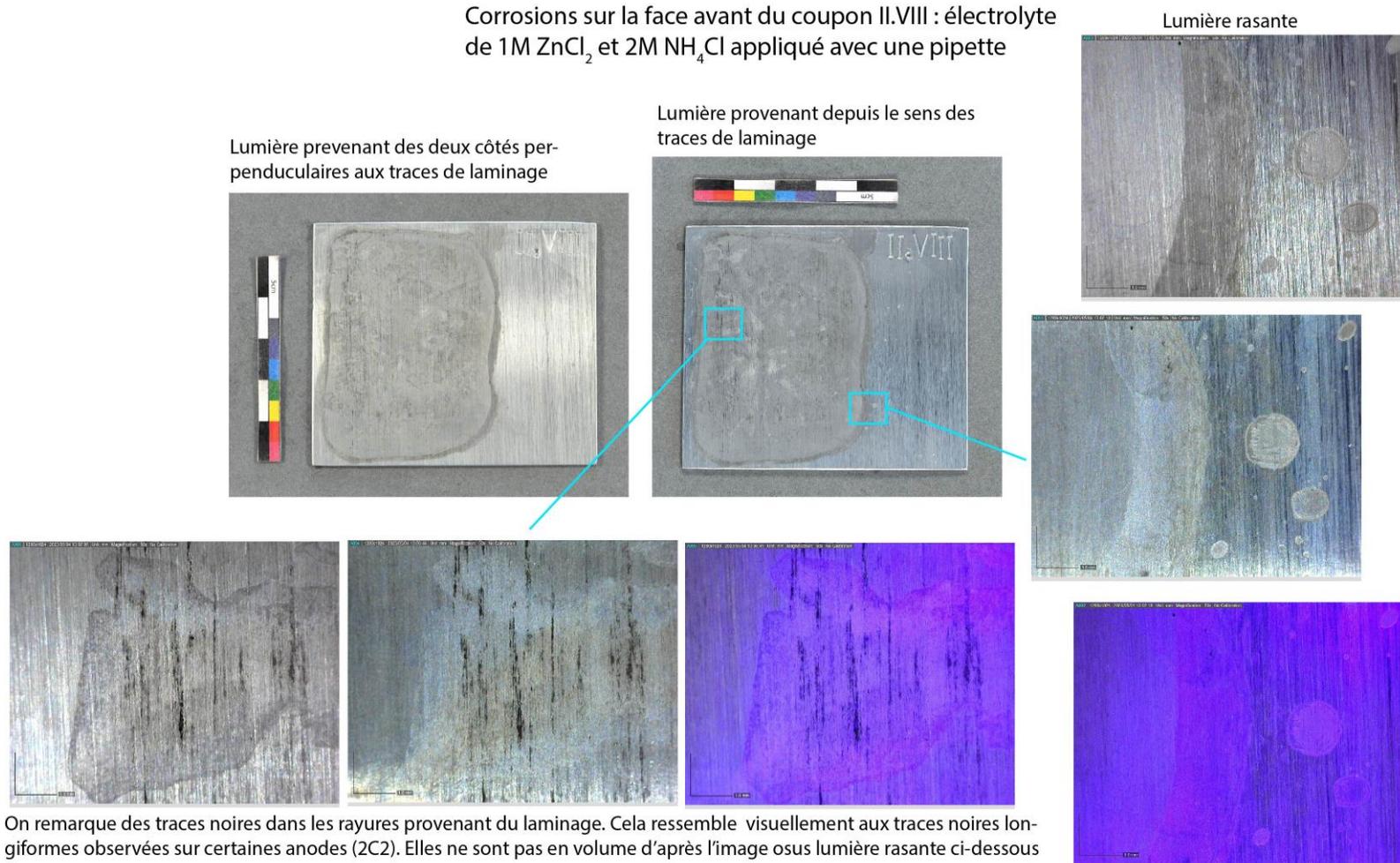


Figure 219 Description des corrosions obtenues sur le coupon II.VIII vieilli par électrolyte ©HE-Arc, 2023

Annexes E

Résultat des analyses

Présente les différentes techniques utilisées pour la compréhension des objets et des coupons et les résultats obtenus.

E.1 Analyses FTIR-ATR

« La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est la technique la plus couramment utilisée pour la caractérisation des structures moléculaires. Les liaisons moléculaires sont excitées par l'absorption de la lumière dans le domaine des longueurs d'ondes infrarouges (en général de 4000 à 600 cm^{-1}). Les groupes fonctionnels de chaque composant (amorphes, cristallins, minéraux ou organiques) peuvent être analysés avec une limite de détection d'environ 5%. Un spectre caractéristique peut être associé à chaque composant. Cette technique permet une analyse non-destructive des échantillons, mais un micro-prélèvement est en général nécessaire. »

Appareil FTIR : Thermo Scientific Nicolet iN10 MX

Mode : ATR (Germanium), plage 4000- 600 cm^{-1} , résolution spectrale 4 cm^{-1} , interférogramme moyenné.

Des analyses FTIR-ATR ont été réalisées sur 25.94.2023 avec Laura Brambilla, sur des produits de corrosion de l'élément 2C30 pour mieux comprendre les processus de dégradation qui sont survenus (figure 220, p.209).

Analyses FTIR-ATR

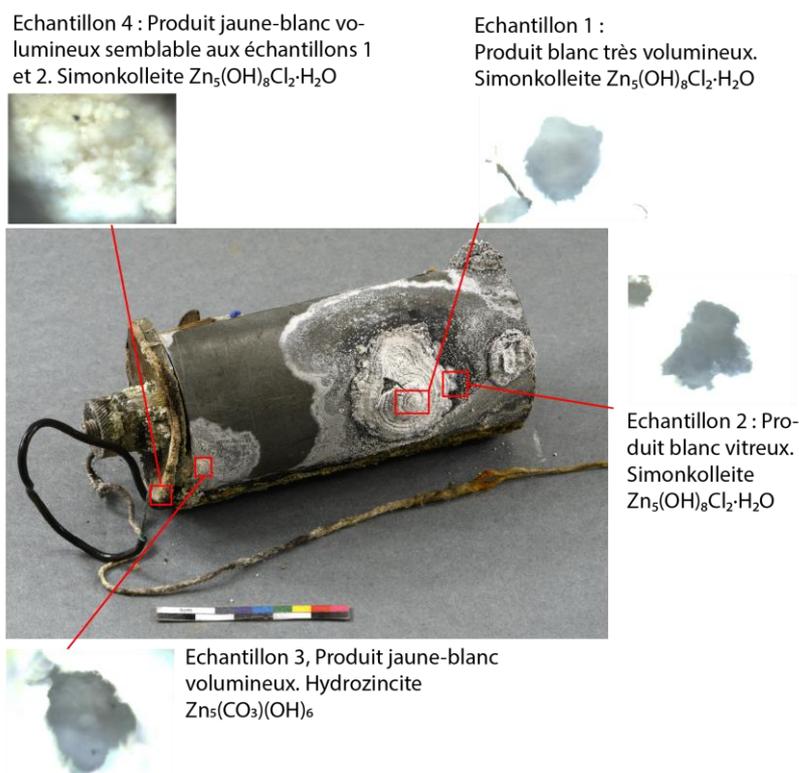


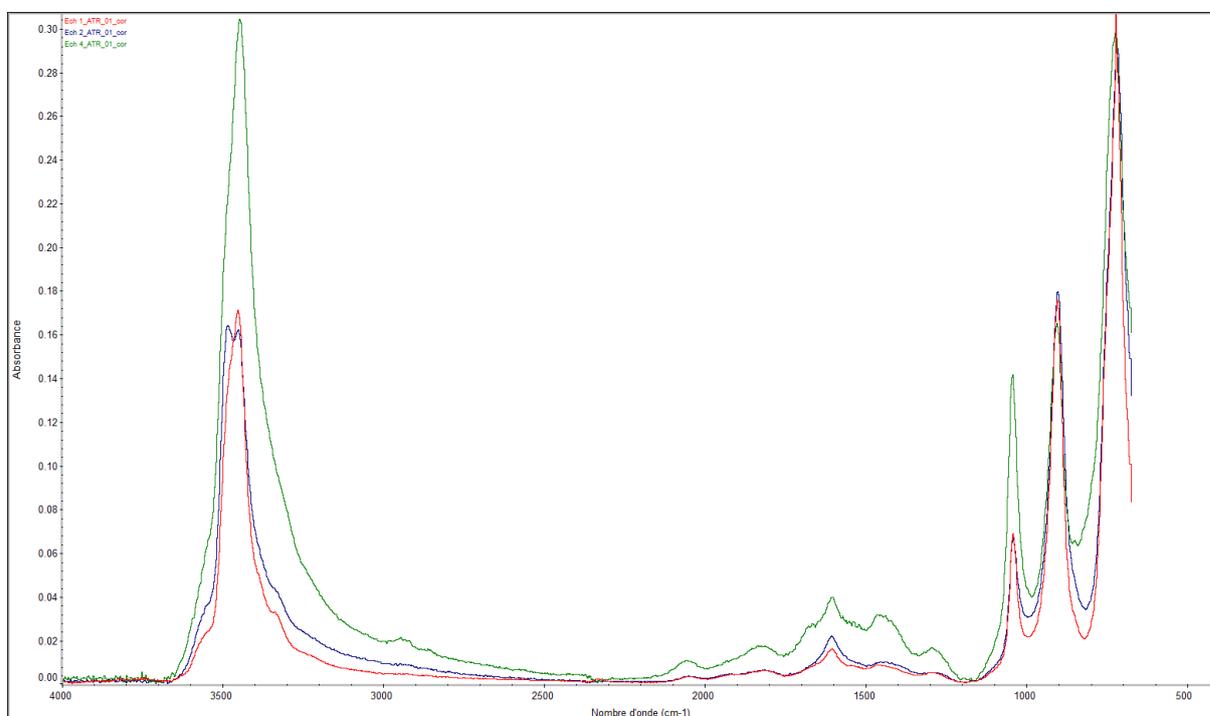
Figure 220 Analyses FTIR-ATR de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023

L'échantillon n°1 ; concerne des produits blanc mat très volumineux prélevés à l'extérieur de l'anode 2C30.

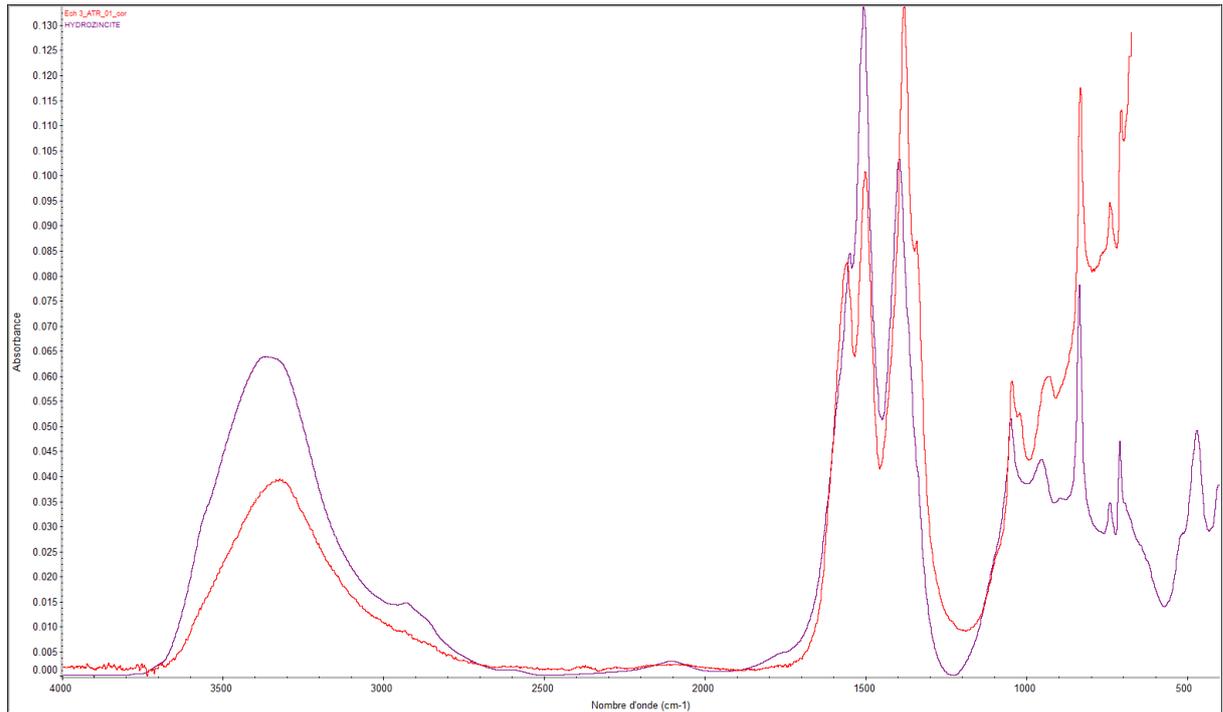
L'échantillon n°2 ; concerne un produit un peu plus foncé et comme « vitreux » a également été analysé.

L'échantillon n°3 ; un produit blanc légèrement jaune en surface, a révélé la présence claire d'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), un carbonate de zinc (spectre 2, p.211).

L'échantillon n°4 c ; concerne un produit jaune et cassant, assez dur, retrouvé sur une rondelle de carton d'isolation de la pile. L'analyse a de nouveau présenté un spectre similaire aux échantillon 1 et 2. Les spectres sont clairs et il s'agirait, pour les échantillons 1-2-4, de simonkolleite, du chlorure de zinc : $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (spectre 1, p.210).



Spectre 1 Résultats obtenu par analyses FTIR-ATR des échantillons 1,2 et 4 qui correspondent à de la simonkolleite ©HE-Arc, 2023



Spectre 2 En rouge, résultat obtenu par analyses FTIR-ARC de l'échantillon 3 et, en violet, spectre correspondant à l'hydrozincite ©HE-Arc, 2023

E.2 Analyses Raman

« La spectroscopie Raman est une technique généralement utilisée pour étudier les modes vibrationnels des molécules, fournissant une empreinte structurelle par laquelle les molécules peuvent être identifiées. Cette technique, non destructive, peut être utilisée pour étudier des œuvres d'art et objets patrimoniaux directement *in situ*. Le système Renishaw Virsa utilisé est un moyen non invasif et non-destructif d'identifier la composition chimique des matériaux du patrimoine, de comprendre les processus de dégradation en cours et d'évaluer les performances des traitements de conservation. Ce microscope portable est équipé de sondes laser 532 et 785 nm et d'une platine x-y-z motorisée. Ce paramètre permet un positionnement et une imagerie précis de l'échantillon, ce qui convient à la mesure d'objets volumineux ou fixes avec des surfaces rugueuses. »

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées avec Laura Brambilla & Passaretti Arianna. Ces analyses avaient pour but d'identifier des produits de corrosion pour compléter la documentation et confirmer ou infirmer certaines hypothèses. Les analyses par spectroscopie Raman ont permis de préciser les résultats obtenus par FTIR-ATR et d'identifier d'autres produits, non détectables par la FTIR.

L'échantillons R1 : même échantillon que le n°1 de la FTIR, corrosion blanche de l'anode 2C30. Simonkolleite ([spectre 3](#), p.213).

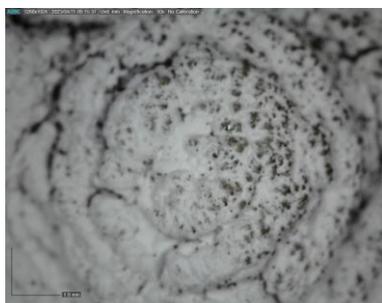


Figure 221 Echantillon R1, corrosion blanche de l'anode 2C30 ©HE-Arc, 2023

Echantillon R1

Conditions de mesure :

laser 785 nm

exposure time: 1 s

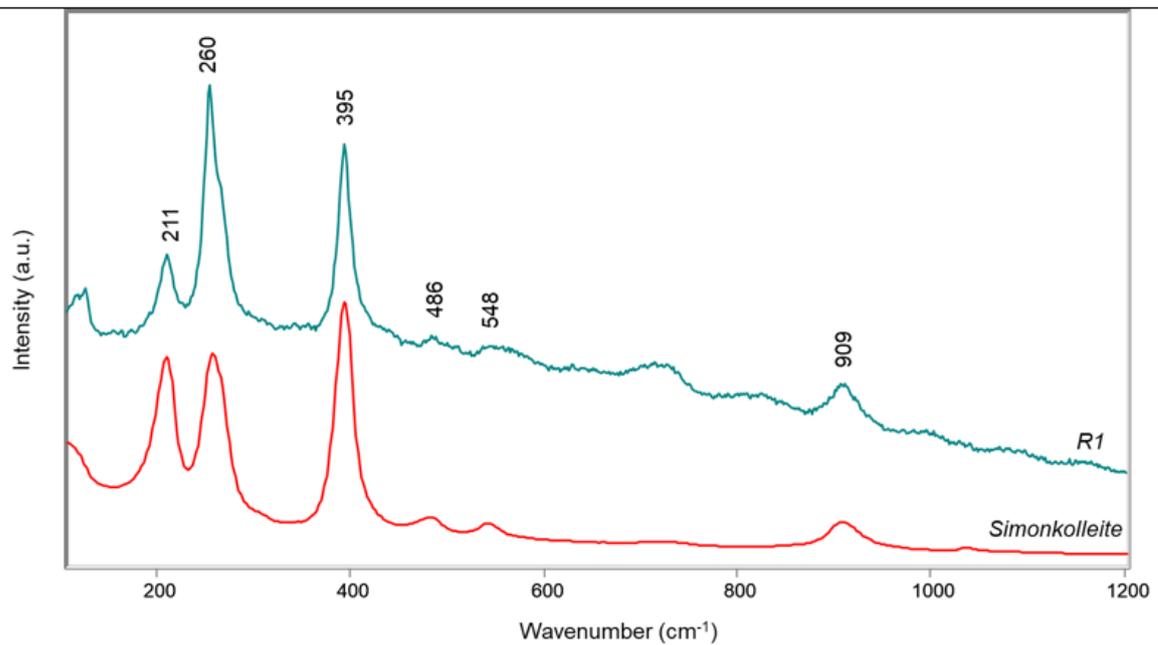
20 accumulations

Laser power : 10 mW

Objective : 50x

Region spectrale: 60-1300 cm^{-1}

Interprétation: Zinc chloride hydroxide monohydrate (simonkolleite).



Spectre 3 Résultats obtenu sur par spectroscopie Raman sur l'échantillon R1 ©HE-Arc, 2023

L'échantillons R2 blanc : Corrosion blanche sur l'anode 2C2. Non identifiable, possible présence de carbonates (spectre 4, p.214).

L'échantillons R2 noir : Produit noir sur l'anode 2C2 (figure 222, p.213), non identifiable, typique des métaux (spectre 4, p.214). Possible oxyde de zinc noir.

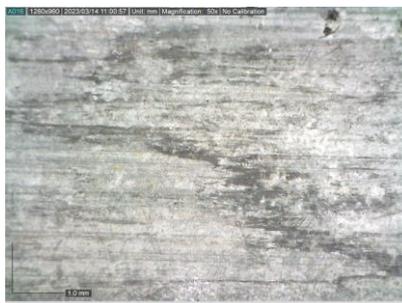


Figure 222 Echantillons R2, produits blancs et noirs de l'anode 2C20 analysés ©HE-Arc, 2023

Echantillon R2

Conditions de mesure :

laser 785 nm

exposure time: 1 s

20 accumulations

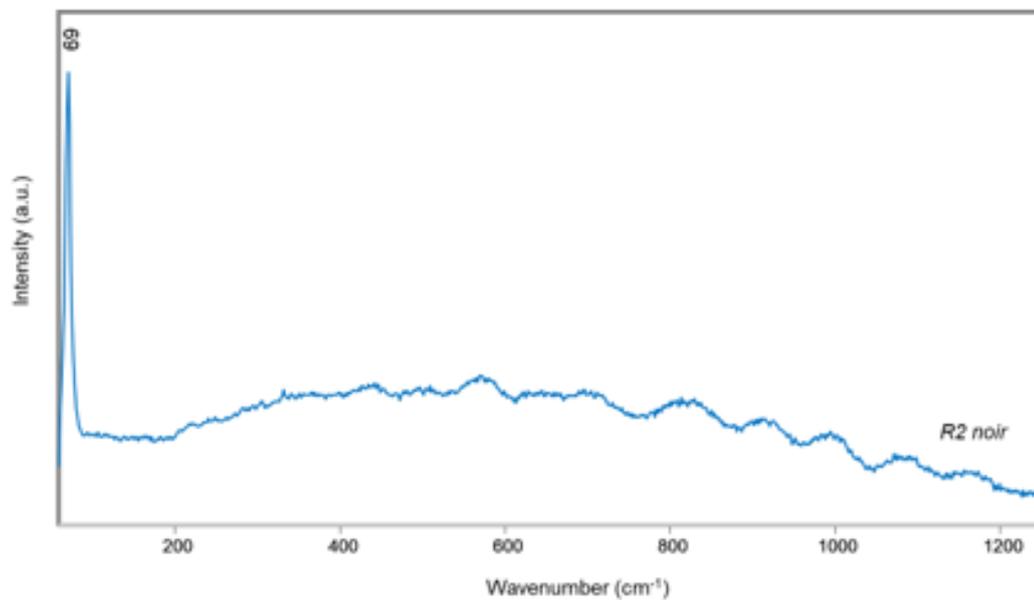
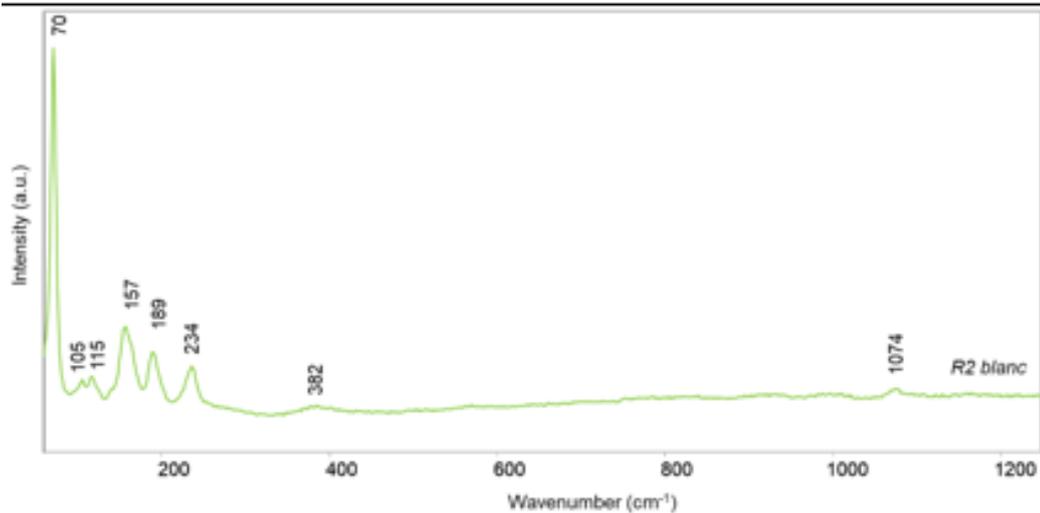
Laser power: 10 mW

Objective: 50x

Region spectrale: 60-1300 cm^{-1}

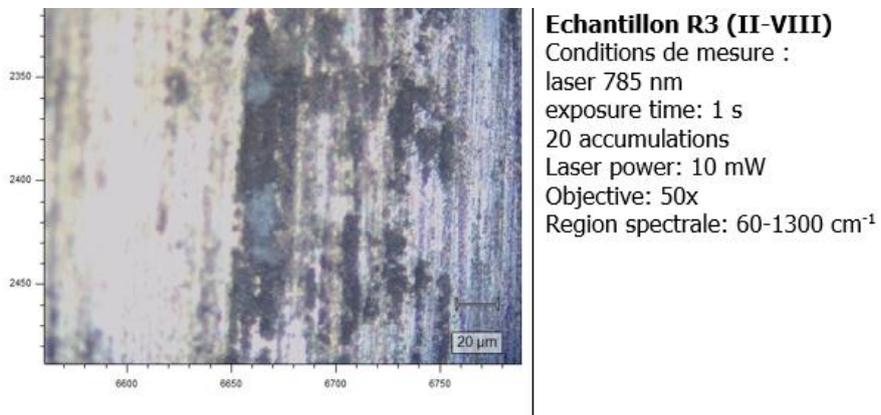
Interprétation:

- R2 blanc : non identifiable ; possible phases de corrosion du plomb en fonction de la région spectrale d'où proviennent les signaux. Présence de carbonates à 1074 cm^{-1} ?
 - R2 noir : spectre Raman typique des métaux, non identifiable.
-

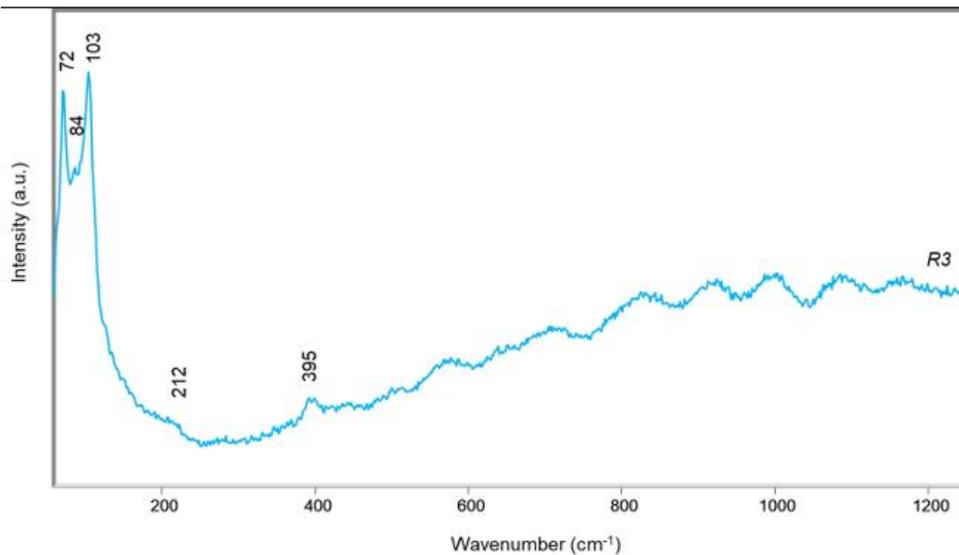


Spectre 4 Résultats obtenus par spectroscopie Raman sur l'échantillon R2, non identifiable ©HE-Arc, 2023

L'échantillons R3 (II-VIII) : Coupon II.VIII (vieillit dans un électrolyte de chlorures), traces noires non identifiables (spectre 5, p.215).



Interprétation : signaux similaires à R1 ; non identifiable de manière certaine.



*Spectre 5 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur sur le coupon II.VIII vieillit dans un électrolyte de 1M ZnCl₂ et 1M NH₄Cl. Signes similaires à l'échantillon R1 (il pourrait donc s'agit d'un type de chlorure de zinc)
©HE-Arc, 2023*

L'échantillons R4 (I-II) : Coupon I.II (vieillit en atmosphère humide), oxyde de zinc (spectre 6, p.218).



Figure 223 Echantillon R4, produits de corrosion blancs obtenus sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023

Echantillon R4 (I-II)

Conditions de mesure :

laser 785 nm

exposure time: 1 s

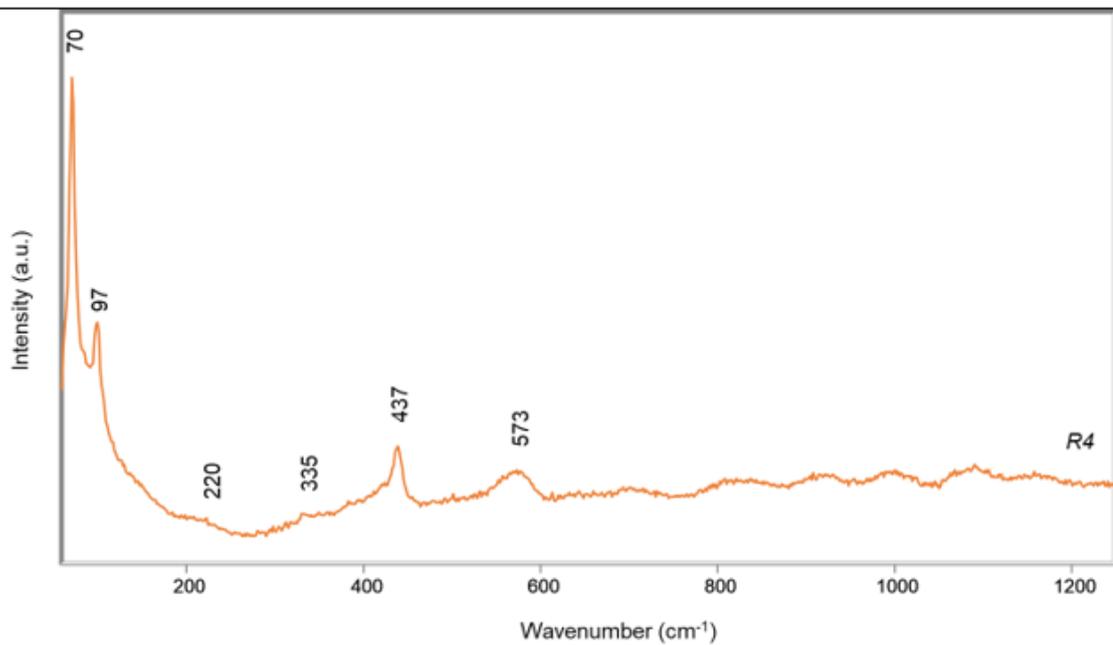
20 accumulations

Laser power: 10 mW

Objective: 50x

Region spectrale: 60-1300 cm^{-1}

Interprétation : Oxyde de zinc.



Spectre 6 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur le coupon I.II vieillit en atmosphère humide
Oxyde de zinc ©HE-Arc, 2023

L'échantillons R5 (II-IV) : Coupon II.IV (vieillit en atmosphère humide avec morceau de fibres agglomérées, acide), acétate de zinc (spectre 7, p.217).



Figure 224 Echantillon R5, produits de corrosion obtenus sur le coupon II.IV ©HE-Arc, 2023

Echantillon R5 (II-IV)

Conditions de mesure :

laser 785 nm

exposure time: 1 s

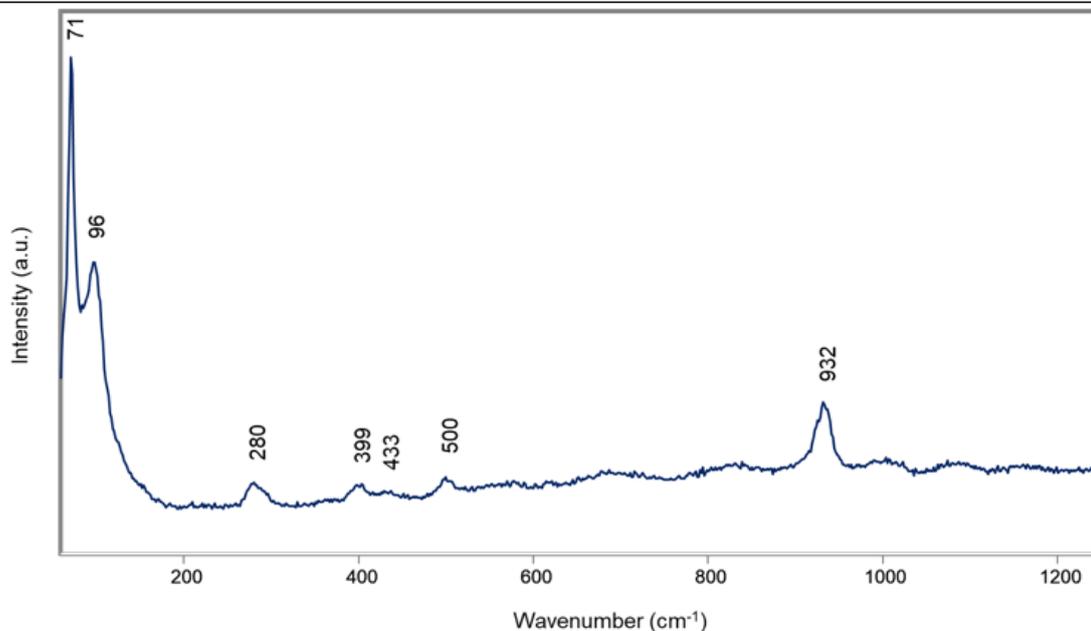
20 accumulations

Laser power: 10 mW

Objective: 50x

Region spectrale: 60-1300 cm^{-1}

Interprétation : Acétate de zinc (dérivé par la présence du carton).



Spectre 7 Résultat obtenu par spectroscopie Raman sur le coupon II.IV vieilli sans une atmosphère humide et avec panneau de fibres agglomérées, acide ©HE-Arc, 2023

E.3 Analyses XRF

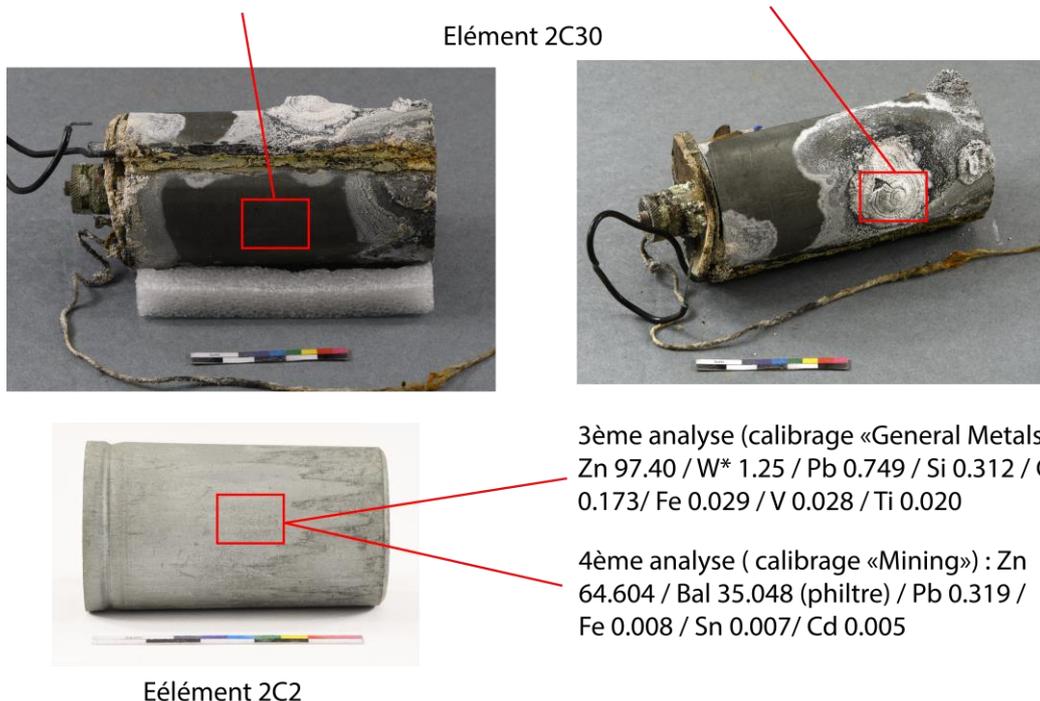
La spectroscopie à fluorescence X (XRF) est une méthode d'analyse élémentaire permettant de mesurer des radiations X émises par les éléments constitutifs d'un matériau, des suites d'une excitation induites par les rayons X ou gamma transmis par l'appareil²²⁹. Ce dernier peut alors détecter des rayons X secondaires caractéristiques des éléments.

Les analyses ont révélé que les anodes des éléments 2C2 et 2C30 sont très semblables, mais n'ont pas détecté la présence de mercure. Cela ne signifie pas qu'il n'y a pas eu d'amalgame, mais que le mercure s'est peut-être totalement évaporé surtout s'il s'agissait d'un traitement de surface. Une plus grande présence de manganèse a été révélée au niveau de la corrosion très volumineuse de l'élément 2C30, par rapport à une surface métallique peu corrodée (figure 225, p.218). Les analyses FTIR-ATR ont démontré qu'il s'agissait de simonkolleite, chlorure de zinc (spectre 1, p.210).

Analyses XRF effectuées

1ère analyse (calibrage «General Metals») : Zn 97.64 / W* 0.947 / Pb 0.942 / Si 0.179 /
Cd 0.088 / Cr 0.078 / Mn 0.048 / V 0.026

2ème analyse (calibrage «General Metals») : Zn 95.87 / W 2.82 / Mn 1,14 /
Pb 0.040 / Cd 0.035 / Ti 0.029



Le W* tungstène, est probablement du plomb.

Figure 225 Analyses XRF effectuée sur les anodes 2C2 et 2C30 ©HE-Arc, 2023

²²⁹ LORUSSO Salvatore & SCHIAPPA Bruno, 1995, p.77

Annexes F

Tests de sensibilité des surfaces

F.1 Tests de ph et de conductivité

Gel rigide d'agar-agar dans eau déionisée (4% en poids)

Conductivité de l'eau utilisée pour le gel : 1 $\mu\text{S/cm}$

pH de l'eau utilisée : 6.5

Conductivité du gel : 283 $\mu\text{S/cm}$

pH du gel : 5.7

Temps de pose sur les surfaces : 3 minutes

Ce type de test permet d'avoir un aperçu des différents produits que l'on trouve sur les surfaces et aide à déterminer le pH et la conductivité qui pourrait être appliqué pendant un traitement aqueux par exemple. Il est nécessaire de dépoussiérer et nettoyer légèrement la surface avec une gomme (ici gomme latex) avant de faire les tests de manière ponctuelle. Si le gel d'agar rigide solubilise des produits, cela devrait se voir et donner un indice quant à la sensibilité des surfaces à l'eau (figure 226, p.220).

Le pH mesuré est aux alentours de 6-7 pour le zinc, aux alentours de 6 pour le papier imprégné d'électrolyte, 5-6 pour les métaux ferreux (peut-être acier zingué ou nickelé), 5-6 pour les plastiques et plutôt 4-5 pour les papiers, le carton et le bois (tableau 19, p.221-223). Pour le zinc, c'est plutôt rassurant de constater que la surface n'est pas trop acide, car cela pourrait signifier qu'ils sont dans un état plutôt stable. En revanche, concernant les métaux ferreux, ils semblent bien corrodés et dans un état peu stable, d'autant plus de par la présence de chlorures attestée par les tests (annexes F.2, p.224). Pour les surfaces comme le papier et le bois, il n'est pas surprenant qu'elles soient plus acides, car c'est un phénomène normal lors du vieillissement de ce type de matériau. La conductivité mesurée sur les surfaces semble logique par rapport aux soupçons de la présence de restes d'électrolytes, par rapport aux surfaces qui ne devraient pas en contenir.



*Figure 226 Pose des gels rigide d'agar-agar
©HE-Arc, 2023*

Tableau 19 Mesures de pH et conductivités sur les surfaces, avant traitement

Zone ou élément	pH mesuré	Conductivité mesurée ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Remarques
2C2 Corrosion blanche sur anode en zinc	5.9	472	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C2 Traces noires sur anode en zinc	6.5	422	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C2 Surface grise de l'anode qui semble peu altéré (traces de doigts)	6.1	379	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C2 Côté interne de l'anode, corrosion blanche	6.0	610	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C16 Surface en bon état du papier imprégné	6.0	1309	Surface cylindrique, difficile de faire un bon contact. Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C16 Surfaces avec boursouffures du papier imprégné	5.9	9860 9.86 mS/cm	Pas d'impact visible du contact avec le gel. Conductivité très élevée par rapport aux autres tests
2C16 Surface avec produits noirs et corrosion métalliques	6.3	4850 4.85 mS/cm	Des particules noires et vertes restent sur la surface du gel. Impact visuel sur la surface, semble avoir retiré les restes noirs. Poudre de l'électrolyte qui s'est retrouvée là ?
2C16 Surface « propre » de la planche	5.0	2.96 mS/cm	Le gel laisse une zone humide visible et qui sèche rapidement, sans laisser de traces
2C16 Surface noire de la planche	5.2	1128	Le passage à la gomme latex retire des résidus blancs.
Surface « propre » de la planche, sous l'élément 2CP2	4.6	344	-
Surface « sale » de la planche, sous l'élément 2CP2	5.2	750	-
Surface avec coulures noires sur la baguette inférieure	4.9	3.41 mS/cm	Le nettoyage préalable avec la gomme latex retire beaucoup de produit noir, sous pour autant avoir un effet « nettoyant » très visible. Le gel a un léger effet nettoyant de la surface

Surface de la baguette sans coulures noires	5.2	571	Le gel semble avoir un léger effet nettoyant de la surface
Surface de la planche près de l'étiquette collée 2C29. Zone blanchie	4.7	3.71 mS/cm	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C29 : Etiquette papier, zone blanchie	4.9	1914	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C29 Etiquette papier, zone non blanchie	4.3	1141	L'eau arrive tout de même à s'infiltrer par capillarité. Laisse des auréoles après séchage
2C9 : Élément plat en zinc	6.3	484	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C30 : Etiquette papier (face interne)	4.6	7.94 mS/cm	L'eau arrive tout de même à s'infiltrer par capillarité
2C30 : Plastique « propre »	5.5	537	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C30 : Plastique, partie supérieure	6.6	4.42 mS/cm	Retrait de taches blanches pulvérulentes avec la gomme latex. Le gel semble également avoir un effet nettoyant sur la surface
2C30 : Produits blancs (restes d'électrolyte ou produit de corrosion ?) sur le métal de fermeture (laiton ?)	6.9	1602	Contact difficile, la surface est très irrégulière. Le gel semble avoir un effet nettoyant
2C25 : plastique « propre »	5,7	453	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C25 : coulures orange et vertes sur le plastique	4.9	2.91 mS/cm	Le passage à la gomme latex retire un produit orange pulvérulent (corrosion ferreuse dite active très probablement)
2C25 : Produits de corrosion sur la partie supérieure	4.4	1250	Contact difficile, la surface est très irrégulière. Retrait mécanique de certains dépôts en contact avec le gel
2C27 : Zone peu dégradée de l'anode en zinc	6.6	407	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C27 : Zone avec empreinte de doigt	6.7	321	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2C27 : Zone avec corrosion/produit blanc pulvérulent	7.1	325	Difficulté de contact avec la surface. Peu de conductivité mesurée en surface, cela indiquerait qu'il ne s'agit pas de restes d'électrolyte mais plutôt de produits de corrosion

2C27 : Zone avec produit blanc (qui semble avoir coulé)	6.6	1277	Le gel a retiré une petite quantité de produit, de manière mécanique en tout cas
2CP5 : Plaquette métallique, zone peu dégradée	6.2	292	
2CP5 : Plaquette métallique, zone corrodée	5.0	465	Pas d'impact visible du contact avec le gel. Difficulté de contact avec la surface
2CP5 : Plaquette en plastique, zone peu dégradée	5.8	288	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2CP5 : Plaquette en plastique, zone corrodée	5.3	328	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2CP5 : Plaquette en carton, zone peu dégradée	4.7	717	Pas d'impact visible du contact avec le gel
2CP5 : Plaquette en carton, restes de produits de corrosion	4.7	4.11 mS/cm	Pas d'impact visible du contact avec le gel
Pile sacrificielle, même élément que le 2C26. Carton avec surface noir brillant.	5.73	260	Pas d'impact visible au contact du gel, mais ce dernier adhère bien à la surface

F.2 Confirmation de la présence d'ions chlorures

Ces résultats sont simplement indicatifs de la présence de ions chlorures sur certains matériaux et viennent renforcer les hypothèses concernant les coulures et restes d'électrolytes. Au niveau du pesage, 0.01 était la limite de mesure de la balance à disposition. Il se peut que le poids des échantillons mesurés ne soit pas exactement la quantité indiquée. Les spot-tests ont été effectués avec les languettes indicatives Quantofix® (Ref. 913 21).

Le résultat le plus significatif concerne les attaches métalliques de l'élément 2C16, soupçonnées de s'être fortement corrodées à cause de la présence de chlorures.

Tableau 20 Tests pour détecter la présence de chlorures

Zone (photo)	Quantité (g)	Quantité d'eau (g)	Temps (min)	Résultat (mg/L Cl⁻)	Remarques
Eau déminéralisée seule	0	2	-	0 - 500	-
Attache métallique de l'élément 2C25	0.01	2	5	0 - 500	-
Zone d'attache métallique de l'élément 2C25	0.01	2	5	0 - 500	Semble en contenir légèrement plus que les 2 tests précédents. Très léger changement de couleur de la solution (jaune)
Attache métallique de l'élément 2C16	0.01	2	5	0 - 500	-
Zone de l'attache métallique de l'élément 2C16	0.01	2	5	500 - 1000	Très légère coloration verte. Contient clairement plus de ions chlorures que les tests précédents (on s'y attendait comme le papier devrait être imbibé d'électrolyte à base de chlorures)
Produits de corrosion blanc et mou sur l'élément 2C27	0.01	2	5	0 - 500	-

Annexes G

Tests de traitement effectués

G.1 Tests de retrait et solubilité de restes de colle

Il est nécessaire, afin de replacer les éléments décollés pour traitement, de retirer les anciens adhésifs pour les remplacer et améliorer l'adhérence ainsi que la re-traitabilité des objets sur la surface du panneau aggloméré.

Un retrait mécanique est si possible préférable à un retrait chimique. Cela permet d'utiliser moins de solvants, parfois nocifs pour la santé et les objets. Chaque retrait de type de colle différente est alors d'abord testé mécaniquement puis aux solvants. Un retrait mécanique préalable permet aussi d'avoir moins de restes d'adhésifs à retirer aux solvants. Les tests de retrait mécanique se sont avérés peu concluant, risqués pour la surface du panneau.

Pour tester la solubilité des colles, un échantillon peut être prélevé et placé de manière à être en contact avec les vapeurs de solvants (figure 227, p.226). Si la colle est soluble, cela devrait se voir sous binoculaire ; on observe l'échantillon de colle réagir avec les vapeurs en voyant ses dimensions se modifier ou sa transparence devenir plus marquées. Cela permet d'éviter de tester directement les solvants sur la surface d'un objet qui peut réagir de manière indésirée et incontrôlée sur le matériau.

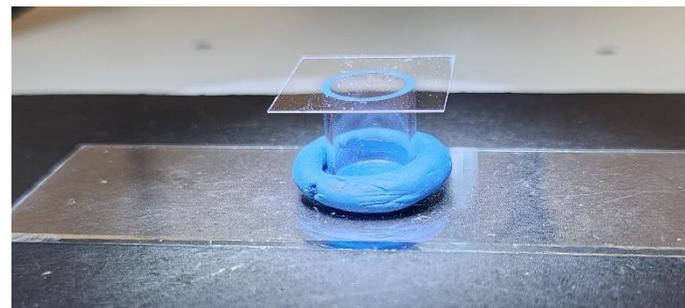
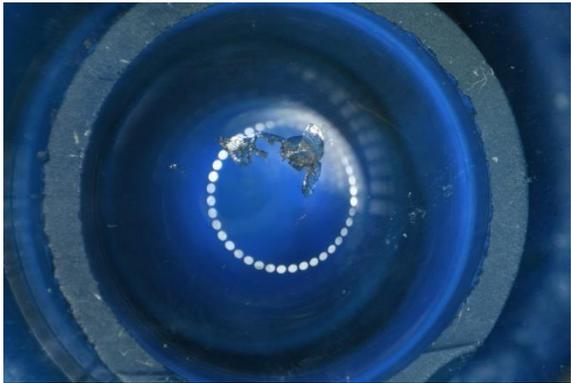


Figure 227 Montage pour tests de solubilité d'échantillons d'adhésifs ©HE-Arc, 2023

On teste généralement des solvants dans l'ordre des plus apolaires au plus polaires. De préférence, utiliser un solvant plutôt apolaire qui n'endommagerait pas la surface et qui serait peu/pas toxique et trouver le bon compromis. Ici, c'est en partie des solvants pour la restauration de papiers qui sont testés. Au moins deux types de colle semblent être présents, que l'on nomme type A, B etc. Le type A est un adhésif qui semble plutôt mou et apparaît jaune sous lumière ultraviolette. Le type B est un adhésif à l'aspect blanc-transparent plus cristallin qui se craquelle et apparaît en bleu sous lumière ultraviolette. Il est alors nécessaire de faire des tests pour ces deux types d'adhésif qui semblent de nature différente. Les solvants efficaces pour retirer les colles d'une surface ne sont pas toujours inoffensifs pour les matériaux constitutifs. Il faut faire attention à cela lors des tests de retrait.

Tableau 21 Tests de solubilité d'un ancien adhésif de type A

Zone (photo)	Retrait mécanique : remarques	Solvants testés	Observations
Concerne anciens adhésifs des éléments : 2C12 & 2C14, 2C6, 2C26 & 2C30  <p><i>Figure 228 Test de solubilité par vapeur d'acétate d'éthyle, photographie à travers une binoculaire. L'échantillon est devenu plus transparent et légèrement plus brillant ©HE-Arc, 2023</i></p>	Adhésif à l'aspect plastique. Pourrait être une colle animale. Retrait à la spatule mécanique et au scalpel lame 15 (aiguillée dans le sens longitudinal) assez risqué, le bois aggloméré en-dessous adhère un peu trop à l'adhésif et il y a des risques d'abimer la planche. L'adhésif est rendu plus mou avec l'apport d'air chaud. Les essais de retrait avec une gomme dure sont peu concluants. La combinaison air chaud-scalpel semble bien fonctionner pour enlever les plus gros restes.	Shellsol T	Peu ou pas d'effet
		Benzine rectifiée	Peu ou pas d'effet
		Acétone	Peu ou pas d'effet
		Acétate d'éthyle	Légère efficacité
		Acétate d'éthyle appliqué au coton	Bonne efficacité
		Méthyléthylcétone	Peu ou pas d'effet
		Isopropanol	Légère efficacité
		Isopropanol appliqué au coton	Bonne efficacité, toutefois moins que l'acétate d'éthyle
		Ethanol	Légère efficacité
		Ethanol appliqué au coton	Equivalent à l'isopropanol
Eau déminéralisée	Peu ou pas d'efficacité		

Pour les restes de colle du même type que les éléments 2C12 et 2C14, l'acétate d'éthyle appliqué au coton semble une bonne option (figure 229, p.228). Il n'y aurait pas besoin d'un retrait mécanique au préalable au vu de l'efficacité de ce solvant. Toutefois, cela reste un solvant polaire dont il faut se protéger un minimum et il ne faudrait pas trop insister, au risque de retirer la colle qui compose le panneau de fibres agglomérées. L'acétate d'éthyle ne semble pas solubiliser l'encre sur l'étiquette de l'élément 2C30.



Figure 229 Tests de solubilité sur les restes d'adhésif, emplacement de l'élément 2C12 ©Stiftung HAM, 2023

Le revêtement de bitume noir et fin sur le carton d'emballage a un aspect brillant et se craquelle. C'est un revêtement qu'il est préférable de conserver. Afin de ne pas abîmer ce revêtement, il faudrait idéalement que le solvant qui peut retirer l'adhésif et consolider le revêtement n'ait pas d'impact indésirable sur ce dernier.

Tableau 22 Tests de solubilité d'un ancien adhésif de type B

Zone	Retrait mécanique : remarques	Solvants testés	Observations
 <p data-bbox="226 1284 853 1396"><i>Figure 230 Ancien adhésif à l'arrière de l'élément 2C30 ©HE-Arc, 2023</i></p>	<p data-bbox="853 379 1292 1181">Adhésif à l'aspect cristallin, transparent et brillant. Cassant et dur, le retrait mécanique au scalpel, lame 15, est efficace. Si l'on souhaite recoller l'élément sur la planche, il est alors nécessaire de retirer les restes de colles qui sont épais ici. Un retrait presque exclusivement mécanique est plus efficace, plus rapide, mais légèrement risqué sur les bordures avec restes de revêtements noirs. Ce dernier est sensible aux solvants. Dans les zones sans revêtement noir, le retrait mécanique est plus facile et moins risqué.</p> <p data-bbox="853 1189 1292 1396">Electrostatique</p>	Shellsol T	Peu ou pas d'efficacité
		Benzine rectifiée	Peu ou pas d'efficacité
		Acétone	Peu ou pas d'effet
		Acétate d'éthyle	Peu ou pas d'efficacité
		Méthyléthylcétone	Légère efficacité
		Isopropanol	Légère efficacité
		Ethanol	Légère efficacité
		Ethanol appliqué par vapeur	Semble aider à ramollir la colle après plusieurs minutes d'exposition. Permet un retrait au scalpel plus efficace
		Ethanol appliqué au coton	Peu ou pas d'effet
		Ethanol appliqué par compresse de coton	Peu contrôlable, on ne voit pas la matière en-dessous
Eau déminéralisée	Peu ou pas d'effet		

Les solvants légèrement efficaces ont rendu l'adhésif un peu plus mou. Le solvant à tester sur la surface est le moins toxique, c'est-à-dire l'éthanol. Les résultats démontrent que cet adhésif a une faible solubilité dans la majorité des produits testés. Cela ne signifie pas que les produits n'ont pas d'effet, mais qu'il faudrait augmenter le temps d'exposition au solvant, par compresse par exemple. Le souci, c'est que la surface en-dessous que l'on souhaite conserver, est sensible aux solvants, hormis l'eau.

On remarque deux couches distinctes d'adhésifs : une première couche qui devait servir à maintenir l'élément et une seconde couche qui semble avoir servi à un recollage de la pièce. La seconde couche est plus épaisse que la première et il semblerait que l'adhésif ne soit pas le même.

G.2 Solutions préparées pour les tests de traitement

Tableau 23 Solutions préparées et leurs propriétés

Solution	Conductivité	pH re mesuré 2 semaines après fabrication
Eau pH6, acide acétique/NaOH	4.04 mS/cm	5.7
EDTA 5% pH6	14.67 mS/cm	5.9
EDTA 4% pH9	17.83 mS/cm	9.2
Sesquicarbonate de sodium pH9	42.7 mS/cm	8.9

Les conditions sont hypertoniques* par rapport à la majorité des surfaces ([annexes F.1, tableau 19, p.221-223](#)). Idéalement, une solution de nettoyage devrait être isotonique* voire légèrement hypertonique par rapport à la surface du matériau²³⁰.

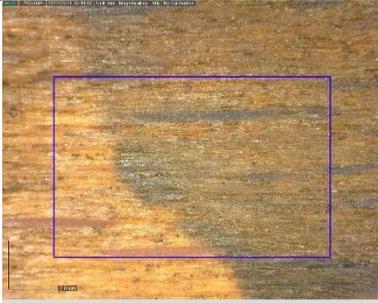
C'est principalement par rapport aux matériaux organiques ou qui ont des revêtements fins et les papiers imbibés d'électrolyte (et ciré) qu'il faut faire attention, pour éviter d'engendrer ou d'aggraver des craquelures voire provoquer la perte de matière.

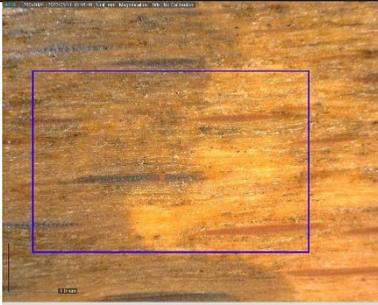
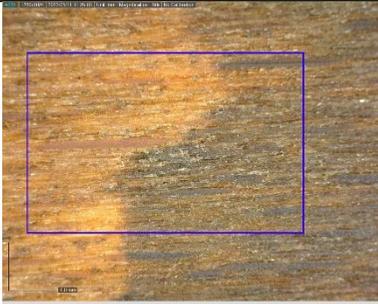
²³⁰ ANGELONA Lora V. & al. 2017, p.25

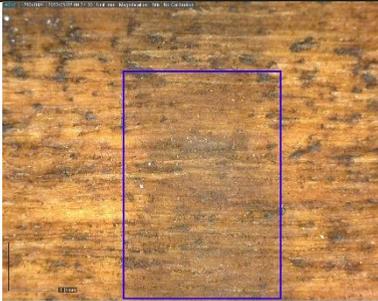
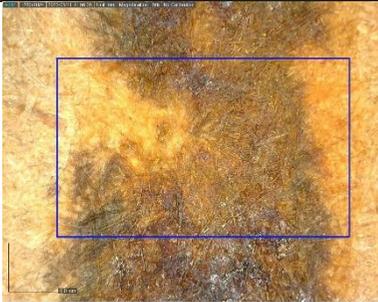
G.3 Tests de traitement sur les baguettes et la planche

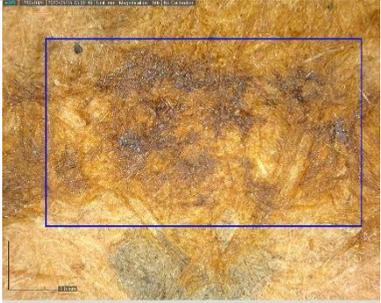
Les zones testées sont encadrées. Lorsque de l'EDTA a été appliqué, un rinçage par une eau déminéralisée à pH6 a été effectué.

Tableau 24 Tests de traitements sur les baguettes en bois et la planche en fibres agglomérées : en vert, traitements retenus

Zone	Solution & Application	Remarques	Photo après test
Bas de la baguette en bois de la planche 2C. Traces noires semblables à un produit qui aurait coulé	Eau démin. pH6 tamponnée. Coton-badigeon	Effet très léger	 <p data-bbox="1178 847 2011 879"><i>Figure 231 Test de nettoyage à l'eau de pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>
	EDTA 5% pH6 tamponnée Coton-badigeon	Meilleure effet que le test précédent	 <p data-bbox="1178 1214 2011 1246"><i>Figure 232 Test de nettoyage à l'EDTA pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>

	<p>Eau démin. pH6 tamponnée, Gel agar-agar <2%, laissé poser quelques instants</p>	<p>Meilleure efficacité que non gélifié</p>	 <p><i>Figure 233 Test de nettoyage par gel d'agar à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>
	<p>EDTA 5% pH6 tamponnée. Gel agar-agar <2%, laissé poser quelques min.</p>	<p>Même efficacité que non gélifié. Ce test et les 3 précédents laissent la surface du bois comme « blanchie » par rapport à avant. Il y a toujours le retrait d'une substance brun clair. Il est préférable alors de s'en tenir à un nettoyage mécanique ?</p>	 <p><i>Figure 234 Test de nettoyage par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>
<p>Baguette en bois. Traces de coulures avec corrosion ferreuse</p>	<p>EDTA 5% pH6 tamponnée. Gel agar-agar <2%, laissé poser quelques min.</p>	<p>Le gel s'est imprégné d'une substance brune-orange. Laisse une surface pas nettoyée de manière uniforme. Bon retrait des produits de corrosion brun brillant. Laisse la coulure plus matte mais aussi une auréole</p>	 <p><i>Figure 235 Produits de corrosion sur une baguette, avant test de nettoyage ©HE-Arc, 2023</i></p>

			 <p><i>Figure 236 Test de retrait de produits de corrosion par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>
<p>Baguette en bois. Traces de coulures avec corrosion ferreuse</p>	<p>EDTA 5% pH6. Gouttes apposées localement avec une pipette, laissé quelques min.</p>	<p>Ne laisse pas d'auréoles et retire un produit brun-noir. Résultat visuel plus homogène. Bon nettoyage local</p>	 <p><i>Figure 237 Test de nettoyage par goutte apposée d'EDTA à pH6 sr une baguette ©HE-Arc, 2023</i></p>
<p>Planche en fibres agglomérées</p>	<p>EDTA 5% pH6 tamponnée. Gel agar-agar <2%, laissé poser quelques min.</p>	<p>Le gel s'est imprégné d'une substance brune-orange. Bon retrait des produits de corrosion brun brillant. Plusieurs passages nécessaires</p>	 <p><i>Figure 238 Test de nettoyage par gel d'agar avec EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023</i></p>

	<p>EDTA 5% pH6. Compresse apposée quelques min.</p>	<p>Plus on laisse la compresse longtemps, plus efficace semble le retrait. Assez bon choix et facile d'application</p>	 <p><i>Figure 239 Test de nettoyage par compresse d'EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023</i></p>
	<p>EDTA 5% pH6. Gouttes apposées localement avec une pipette, laissé quelques min.</p>	<p>Retire assez bien les produits noirs-gris.</p>	 <p><i>Figure 240 Test de nettoyage par goutte apposée d'EDTA à pH6 sur le panneau ©HE-Arc, 2023</i></p>

G.4 Tests de solubilité et de nettoyage du carton bitumé

Tableau 25 Tests de solubilité et nettoyage du revêtement noir sur cartonnage

Zone	Solvant testé	Observations
 <p data-bbox="253 1262 730 1318"><i>Figure 241 Pile sacrificielle : revêtement noir sur le cartonnage ©HE-Arc, 2023</i></p>	Shellsol T®	Peu ou pas de retrait du revêtement noir. Laisse des auréoles
	Benzine rectifiée	Retrait d'un produit brun. Semble rendre la surface matte. Effet indésiré
	Acétone	Retrait d'un produit brun. Rend la surface matte. Effet indésiré
	Acétate d'éthyle	Retrait d'un produit brun. Rend la surface matte. Effet indésiré
	Méthyléthylcétone	Retrait encore plus efficace d'un produit brun. Effet indésiré
	Isopropanol	Faible retrait d'un produit brun. Ne semble pas laisser la surface matte. Faible retrait de restes de colles
	Ethanol	Faible retrait d'un produit brun. Laisse la surface légèrement matte. Effet indésiré
	Eau déminéralisée	Pas de retrait de produit. Pas de retrait de restes de colle. Pas d'effet indésiré
	Eau démin./Acétate d'éthyle 6% v/v	Faible retrait de résidus brun. Ne laisse pas la surface matte. Pas d'effet indésiré.
	Eau démin./Méthyléthylcétone 20% v/v	Très faible retrait de produit brun mais semble étaler des produits avec une surface matifiée. Effet indésiré

	<p>Brij L4, tensio-actif non-ionique. 1% dans l'eau démin.. pH mesuré à 6.9, eau utilisée à 6.4.</p> <p>Conductivité de l'eau : 12 µS/cm.</p> <p>Conductivité mesurée : 58 micro</p>	<p>Bon effet nettoyant. Il reste un léger effet voilé sous binoculaire mais cela pourrait être simplement le matériau qui a vieilli. A l'œil, le rendu n'est pas voilé et on retrouve un noir brillant. Le pH et la conductivité mesurée de la solution sont assez proches de celles de la surface mesurée.</p>
	<p>Vulpex® tensio-actif anionique, pH alcalin. 1% dans l'eau déminéralisée. pH mesuré à 10.1 avec Vulpex®, eau utilisé à 6.4.</p> <p>Conductivité de l'eau : 12 µS/cm.</p> <p>Conductivité mesurée : 1148 µS/cm.</p>	<p>Bon effet nettoyant, équivalent voire un peu supérieur au Brij L4, mais le pH alcalin du tensio-actif n'est pas recommandé. Les tests de pH des surfaces ont révélé des pH légèrement acides, entre 5.5 et 6 sur ces surfaces. La conductivité mesurée sur la surface testée (260 µS/cm) est assez éloignée de la conductivité de la solution.</p>

Le passage au coton retire des petites particules qui d'adhèrent plus à la surface ou qui sont des dépôts. Le revêtement semble plutôt hydrophile et il n'y a, dans les tests effectués, que l'eau qui ne semble pas avoir d'effet indésirable. La surface n'est pas rendue matte, il ne semble pas y avoir de retrait du revêtement. Ainsi, il est plutôt conseillé de traiter et/ou consolider cette surface par des moyens aqueux. C'est un bon point également niveau santé et sécurité. Pour un plus grand respect de la surface, une solution de nettoyage tamponné à pH 6 ainsi qu'une solution de rinçage à pH 6 est recommandé. Solution aqueuse tamponnée à 6, pour surfaces entre 5-5 et 6 de pH et à 5 pour les surfaces entre 4.5 et 5 de pH (papier et bois essentiellement). Il ne s'agit pas d'un revêtement à but esthétique car l'étiquette est placée par-dessus dans le cas des piles de campagne. Il s'agit très probablement de carton bitumé et la substance est soluble dans le Shellsol T®, un hydrocarbure.

G.4.1 Tests de la goutte sur le revêtement en bitume

Tableau 26 Tests de la goutte sur le revêtement du cartonnage des piles de campagne sacrificielle

Zone	Solvant	Sensibilités de la surface
Revêtement du cartonnage de l'élément 2C30, testé sur une pile sacrificielle	Eau déminéralisée	Pas de propagation sur la surface. Pas de différence après 5 s ou 60 s. La surface semble donc plutôt hydrophile mais l'eau ne se propage pas.
	Vulpex® 1% dans l'eau déminéralisée	Propagation du produit sur la surface, meilleure mouillabilité. Différence entre 5s et 60s. Il se pourrait que ce soit dû à une petite bulle d'air en surface qui maintenait la goutte. Une fois qu'elle s'est cassée, le produit s'est étalé sur la surface.
	BrijL4® 1% dans l'eau déminéralisée	Meilleure mouillabilité. Légère différence entre 5 s et 60 s.

Le tensio-actif Brij L4® à 1% dans l'eau déminéralisée semble accorder une meilleure mouillabilité sur la surface (figure 242, p.239), en plus d'avoir un pH et une conductivité plus adaptée (conditions plutôt isotoniques*), plus proche de ceux mesurés. Cela semble être une bonne option de nettoyage pour ce type de surface. Un rinçage serait nécessaire, avec une eau déminéralisée au pH6 tamponné, pour un meilleur contrôle.

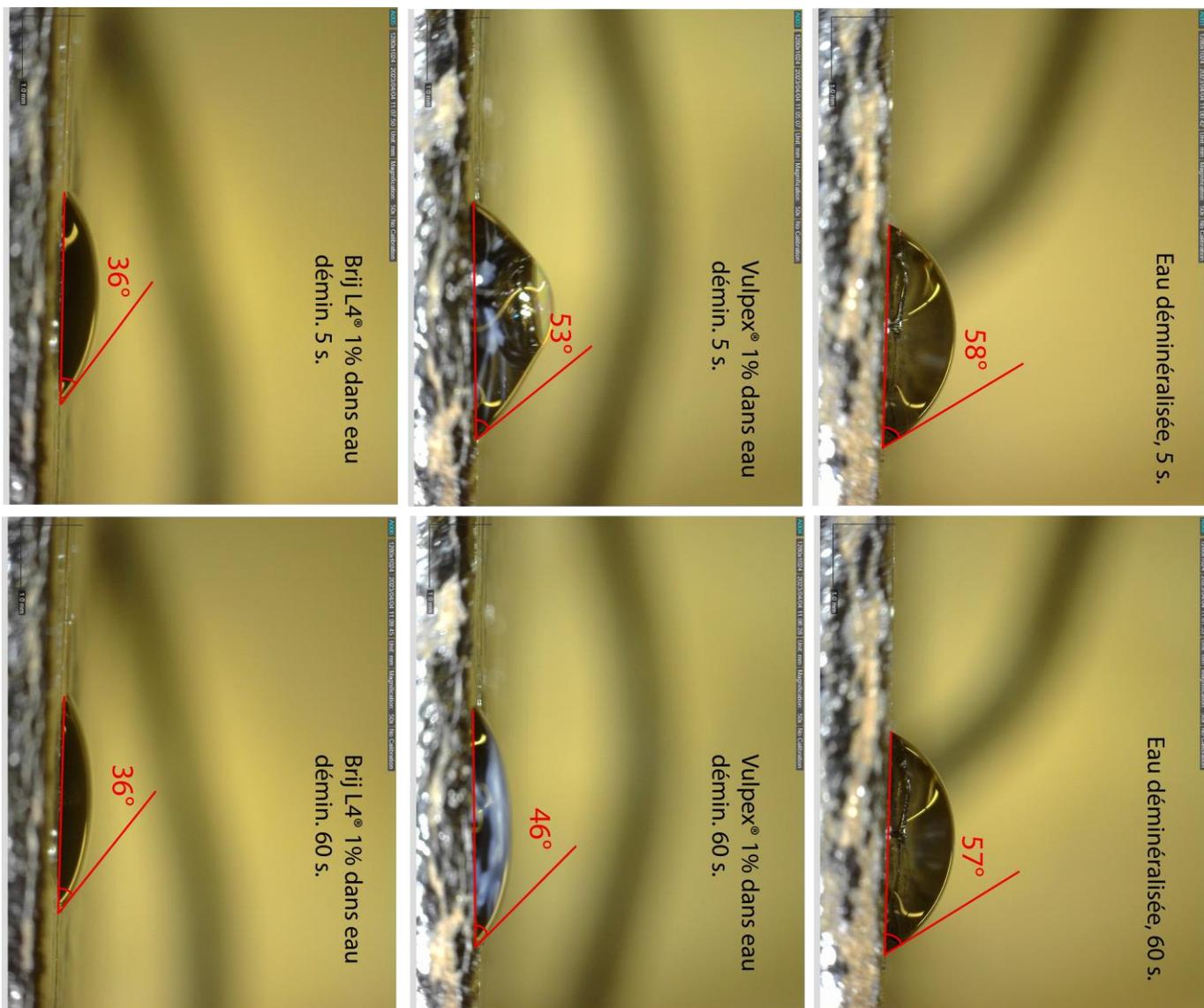


Figure 242 Angles de contacts sur une surface noire et brillante (revêtement carton d'emballage de la pile de campagne sacrificielle) ©HE-Arc, 2023

G.4.2 Tests de la goutte sur le plastique de l'élément 2C12

L'eau présente une tension-superficielle relativement élevée sur la surface. Il est donc mieux, pour un meilleur collage, de tenter de la diminuer. L'éthanol, totalement miscible dans l'eau, a une tension superficielle nulle sur la surface : aucune goutte ne s'est formée et au bout des 60 secondes, l'éthanol s'est évaporé. Le mélange à eau et 5% d'éthanol a suffi pour drastiquement diminuer la tension superficielle de l'eau. Cependant, la colle acrylique Lascaux® 498 HV, préparée dans l'eau déminéralisée, présente une tension superficielle acceptable (figure 243, p.240).

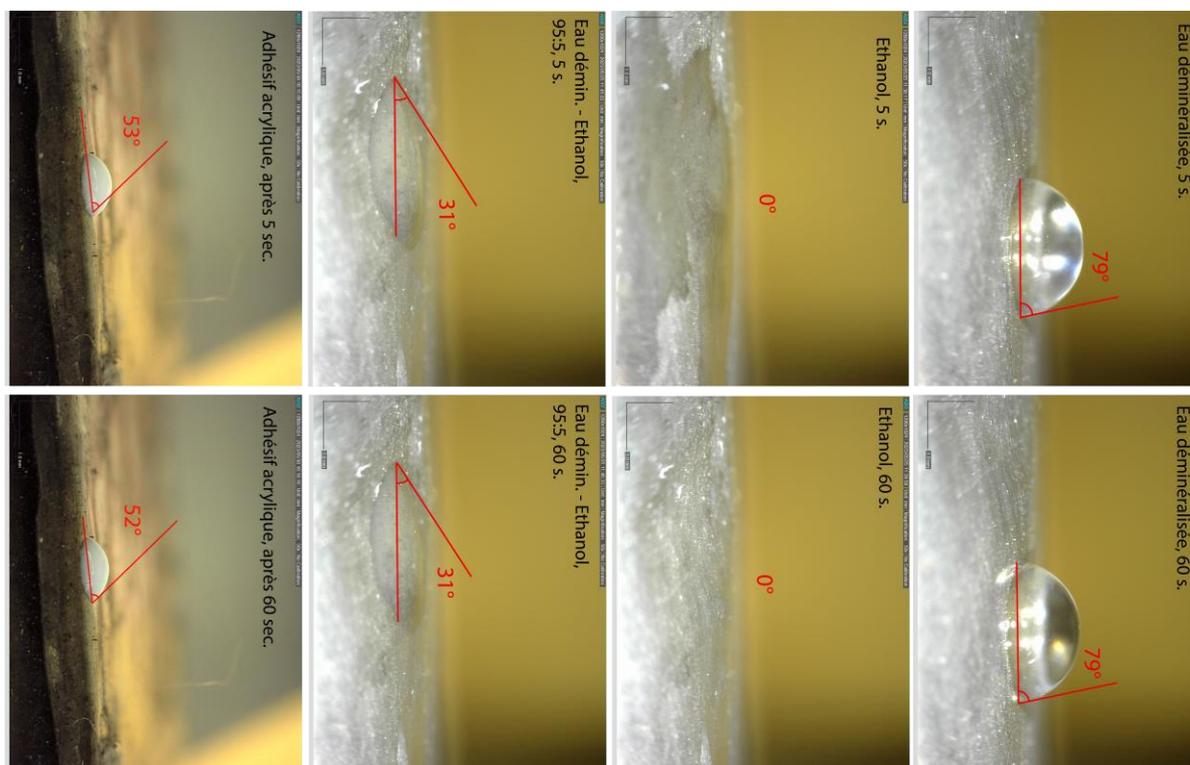


Figure 243 Tests de la goutte pour comprendre la sensibilité du matériau et choisir le bon solvant pour les consolidations de l'élément 2C12 ©HE-Arc, 2023

G.5 Tests de nettoyage sur le papier imbibé (cathode)

Tableau 27 Tests de nettoyage sur papier imbibé d'électrolyte

Zone	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
Papier imbibé d'électrolyte et ciré, autour de la cathode. Produit blanc plus ou moins volumineux et cassant	Eau pH6. Coton-badigeon	-	Retrait mécanique au préalable pour les produits volumineux et restes de fils métalliques. Le produit blanc volumineux semble relativement mou. Bon retrait de restes de produits solubles dans l'eau ?
	Eau pH6. Coton-badigeon. Test sur plus grande surface	-	Retire également un produit noir. Sans doute restes de poudre formant a cathode ou autre dépôts exogènes
Papier imbibé d'électrolyte et ciré. Produit gris un peu « vitreux », mou et cireux	Eau pH6. Coton-badigeon	-	S'enlève mécaniquement assez facilement. La solution ne semble pas avoir d'effet sur ce produit
Élément 2C16, restes de produits de corrosion métalliques provenant des attaches : corrosions cuivreuses et ferreuses	Retrait mécanique des produits de corrosion volumineux et des restes de fils	-	On s'aperçoit après retrait mécanique que les produits de corrosion ont fragilisé le papier entourant la cathode. Il y a des risques de se retrouver avec quelques lacunes dans le papier.
Élément 2C16, restes de produits de corrosion métalliques provenant des attaches : corrosion cuivreuse	Eau pH6, coton-badigeon	-	Bon retrait de produits de corrosion cuivreux. Plus délicat pour les zones avec les ficelles ou parties abîmées (hydrophile). Préférer le gel pour ces zones
	Eau pH6, gel	Retrait avec coton-badigeon humide, eau tamponnée pH6	Le temps de pose grâce au gel facilite le retrait au coton-badigeon
Élément 2C16, restes de produits de corrosion métalliques provenant des attaches : corrosion ferreuse	Eau pH6, coton-badigeon	-	Bon retrait de produits de corrosion orange et brun, solubles
	EDTA 5% pH6, gel (sur surface plus sensible et après retrait de produits solubles au préalable). Laissé quelques min.	Retrait eau pH6, coton-badigeon	Le gel s'est imbibé de produits orange. Pratique pour les zones les plus hydrophiles. Permet de mieux solubiliser certains produits de corrosion
Élément 2C16, lacunes dans le papier. Test d'un vernis acryliques pour consolider ponctuellement la poudre de la cathode	Dispersion acrylique Lascaux 2065® (satiné) 25% (w/v) dans eau démin.	-	A montré une surface satisfaisante

G.6 Tests de consolidation de la masse cathodique sur une pile sacrificielle

Une coupe de 3 piles sacrificielles a été effectuée le 24.04.2023. Il s'agirait de conserver une pile pour exposition et deux piles pour des tests de traitements. Il a été pris en compte qu'il pourrait y avoir du mercure selon les divers documents consultés.

La masse cathodique pose quelques soucis de conservation lorsqu'elle se délite sous forme de poudre, en plus d'être toxique. Il est alors conseillé de la consolider localement lorsque les papiers autour des cathodes sont abimés par exemple.

Tableau 28 Tests de produits pour consolider la masse cathodique

Zone	Revêtement de protection testé	Application	Remarques
Cathode coupée en deux	1) Paraloïd B72® 10% (w/v) dans Isopropanol	Pinceau	Bonne pénétration. Peut-être même trop ? Aspect légèrement plus clair. Aspect satisfaisant
	2) Paraloïd B72® 20% (w/v) dans Isopropanol	Pinceau	Laisse une surface plus claire que le paraloïd à 10%. Aspect satisfaisant
	3) Lascaux 2063® ²³¹ (matte) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Restes de particules blanches provenant de la dispersion qui semble mal se mélanger. Aspect peu satisfaisant et trop brillant
	4) Lascaux 2065® (satiné) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Très discret, légèrement plus matte que la poudre cathodique. Ne semble pas trop pénétrer, ce qui peu être un bon point pour la consolidation de surface.
	5) Lascaux 2062® (brillant) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Quelques restes de particules blanches de la dispersion. Aspect plutôt satisfaisant

Le vernis synthétique Lascaux 2065® satiné est le discrète sur cette surface et il est simple d'application, tout en étant préparé dans de l'eau déminéralisée. C'est un bon point en termes d'utilisation réduite de solvants, plus toxiques en général.

²³¹ Lascaux Colours & Restauo, non daté [en ligne]

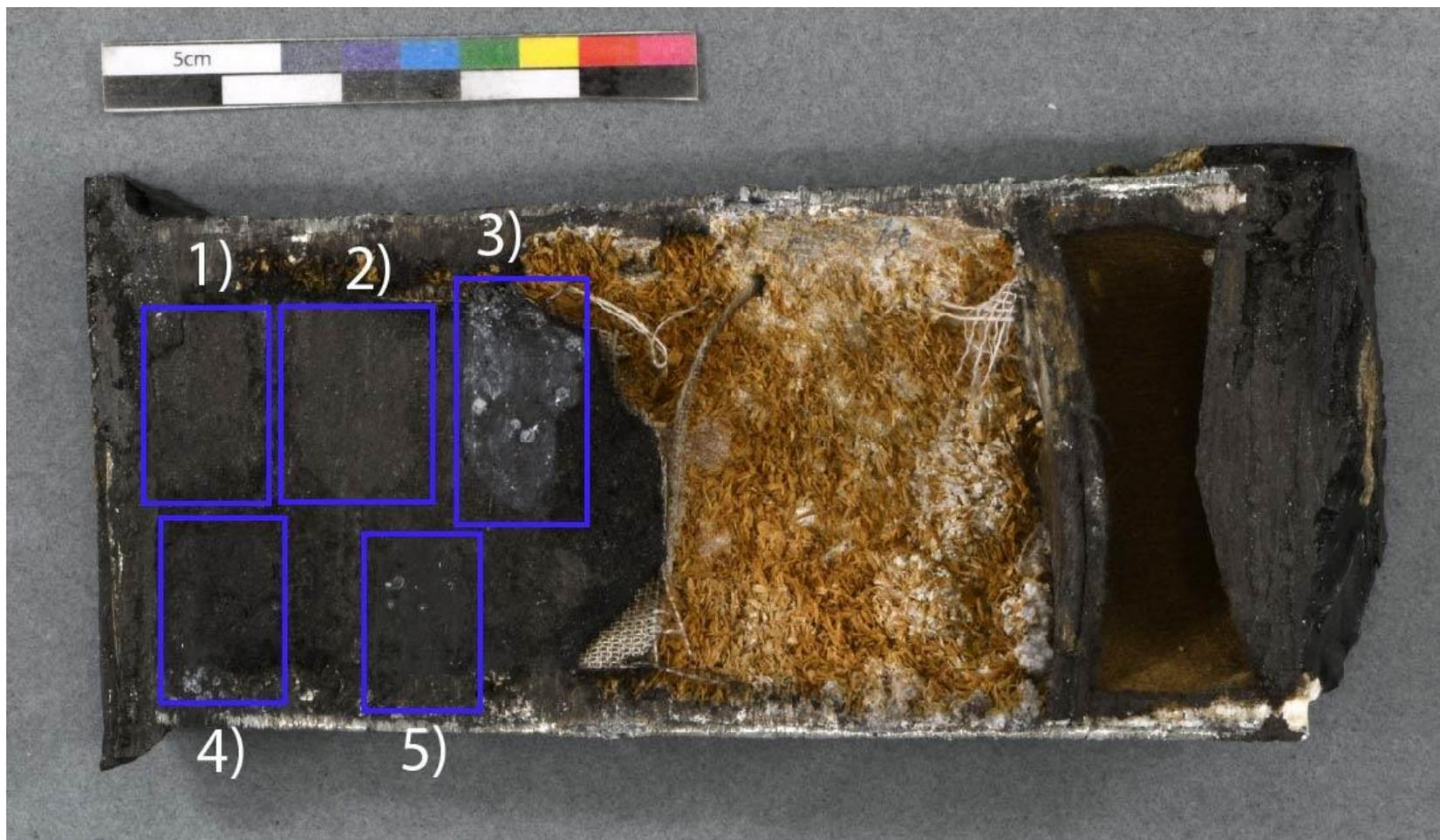


Figure 244 Tests de consolidation de la masse cathodique. 1) Paraloid B72® 10% ; 2) Paraloid B72® 20% ; 3) Lascaux 2063® (matte) 25%
4) Lascaux 2065® (satiné) 25% ; 5) Lascaux 2062® (brillant) 25% ©HE-Arc, 2023

G.7 Tests de traitement sur les plaquettes informatives

Tableau 29 Tests de stabilisation des matériaux

Zone	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
Plaquette informative (partie métallique) 2CP5 et ses clous.	Bain et nettoyage mécanique avec une brosse dure. EDTA pH9	Rinçage eau démin.	Semble stabiliser certains produits de corrosion et les rend plus foncé
Plaquette informative 2CP5, partie en plastique (PE ?)	Eau démin. pH6. Coton-badigeon	-	Retrait de produits orange (prod. De corrosion ferreuse). Peu efficace
	EDTA pH6. Coton-badigeon	Rinçage eau pH6	Retrait de produits orange plus efficace
	EDTA pH6. Gel, laissé quelque min.	Rinçage eau pH6	Moins efficace que l'application au coton-badigeon
	EDTA pH6, compresse de coton, laissé quelques min.	Rinçage eau pH6	Meilleure efficacité de retrait
Plaquette informative 2CP5, partie en papier/carton	Eau pH6. Gel agar-agar	Rinçage eau pH6	Légère efficacité sur l'atténuation de taches noires et oranges
	EDTA pH6. Gel agar-agar	Rinçage eau pH6	Un peu plus efficace que sans EDTA
	EDTA pH6. Compresse de coton, laissé quelques min.	Rinçage eau pH6 (coton)	Laisse des auréoles sur la surface. Le coton s'imbibe d'un produit jaune. Le rinçage enlève beaucoup de produit orange. Le fait de passer le coton sur la surface mouillée/humide fait des dégâts physiques à la matière. Méthode pas idéale.
	EDTA pH6, bain.	Rinçage eau démin.	Permet d'éviter les frottements avec un gel et/ou un coton badigeon.

G.8 Tests de revêtement de protection sur une plaque en acier

Tableau 30 Tests de plusieurs résines acrylique sur une plaque test en acier

Zone	Revêtement de protection testé	Application	Remarques
Plaque en acier préalablement dégraissée à l'isopropanol.	1) Paraloïd B72®10% (w/v) dans Isopropanol	Pinceau	Plus facile d'application, laisse une surface plus homogène avec une brillance équivalente à la plaque en acier
	2) Paraloïd B72 20% (w/v) dans Isopropanol	Pinceau	Laisse un aspect irisé
	3) Lascaux 2063® (matte) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Laisse un aspect matte et pas lisse.
	4) Lascaux 2065® (satiné) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Laisse un aspect irisé
	5) Lascaux 2062® (brillant) 25% (w/v) dans eau démin.	Pinceau	Laisse un aspect irisé

La résine acrylique paraloïd B72 10% semble la plus facile d'application et laisse paraître une surface homogène (figure 245, p.245). C'est une bonne option pour protéger les métaux de l'air ambiant. On remarque que les rendus visuels sont différents en fonction de la direction d'où provient la lumière.

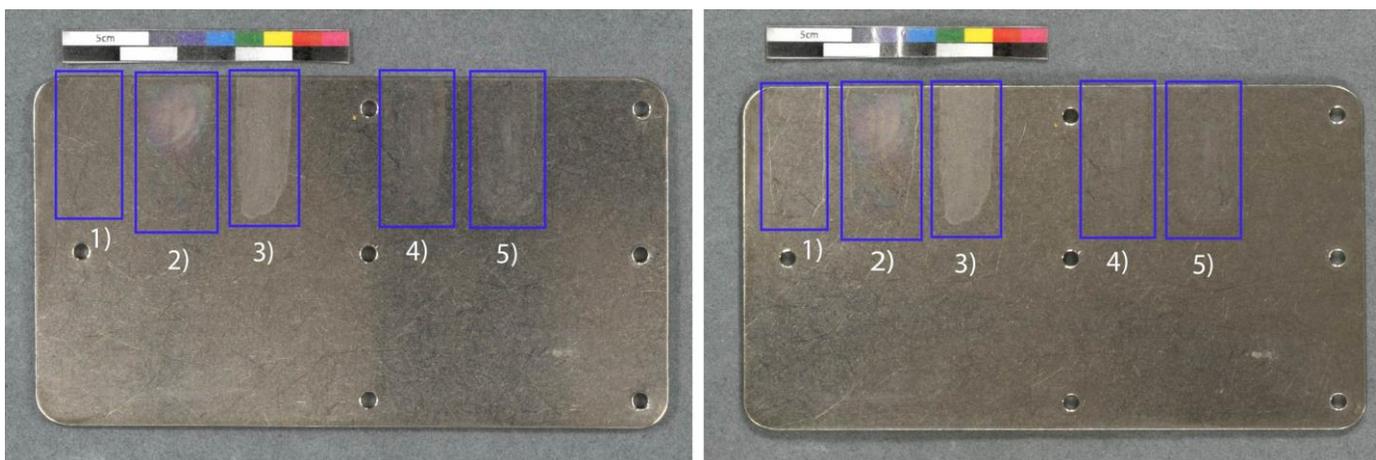


Figure 245 Test de revêtement de protection sur une plaque test en acier. Image de gauche ; lumière provenant des côtés gauches et droite. Image de droite ; lumière provenant du haut et du bas 1) Paraloïd B72® 10% ; 2) Paraloïd B72® 20% ; 3) Lascaux 2063® (matte) 25% ; 4) Lascaux 2065® (satiné) 25% ; 5) Lascaux 2062® (brillant) 25% ©HE-Arc, 2023

G.9 Tests de traitement sur les coupons de zinc

Le vieillissement artificiel de coupons de zinc a servi à tester et valider un traitement sans avoir à tout tester sur des anodes. Une fois un traitement validé par des tests sur les coupons, il a été possible de l'appliquer sur une anode très dégradées.

G.9.1 Tests de traitement sur coupons vieillit en vapeur saturée d'eau

Un premier nettoyage mécanique à la gomme latex est efficace pour retirer les produits de corrosion pulvérulents. Les traitements aqueux (EDTA pH6 et pH9) n'ont pas fourni de résultat visuel satisfaisant sur les surfaces testées (figure 246, p.246). Les traitements semblaient plus efficaces lorsque la solution est posée par compresse et c'est une méthode d'application plus simple que les gels d'agar-agar (tableau 31, p.247).

Tests de traitement sur le coupon I.II; vieillit par vapeur d'eau saturante

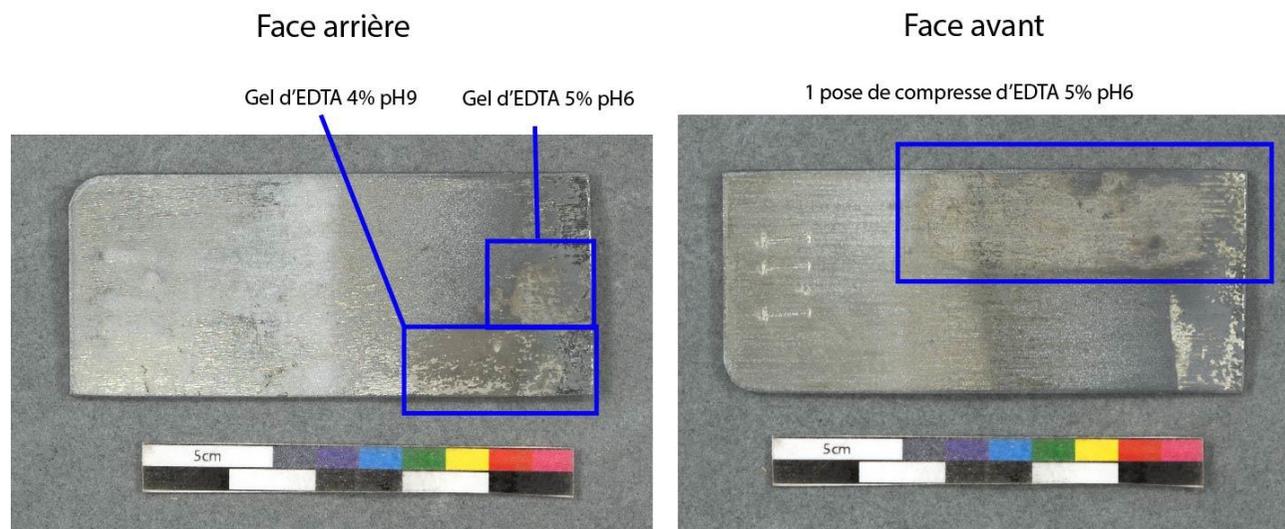


Figure 246 Test de traitement sur le coupon I.II ©HE-Arc, 2023

Tableau 31 Tests de traitement sur le coupon I.II

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
I.II Vieillessement en vapeur saturée d'eau. Face arrière (moins de traces de laminage)	Sur la moitié de la surface arrière du coupon	Gomme latex	-	Bon retrait de produits blancs poudreux. Laisse apparaître des zones plus sombres. Un premier nettoyage mécanique est fait sur une plus grande surface avant les tests suivants
	Produits de corrosion gris et matte	Eau pH6, coton-badigeon	-	Pas d'effet visible
		Eau pH6, gel. Laissé quelques min.	Retrait restes de gel au coton sec	Pas d'effet visible
		EDTA 5% pH6, coton-badigeon	Rinçage eau pH6, coton	Pas d'effet visible
		EDTA 5% pH6, gel laissé quelques min.	Rinçage eau pH6, coton	Retrait de produits gris au rinçage. Le gel semble laisser des auréoles de couleur gris-jaunes. Pourrait être dû au pH trop acide pour la passivation du zinc ? On aurait induit de la corrosion ?
EDTA 4% pH9, gel laissé quelques min.	Rinçage eau pH6, coton	Retrait de produits gris en rinçant. Laisse des auréoles gris foncé. Nettoyage pas homogène (application de la compresse pas uniforme). Rend la couleur du métal et de produits plus gris-jaunâtre. Semble plus efficace pour retirer des produits de corrosion mais le rendu visuel est moins satisfaisant		
I.II Vieillessement en vapeur saturée d'eau. Face avant (traces de laminage)	Sur la moitié de la surface arrière du coupon	Gomme latex	-	Bon retrait de produits blancs poudreux. Laisse apparaître des zones plus sombres que le métal au lieu de plus claires
	Sur les ¾ de la surface du coupon	EDTA pH6, 1 pose de compresse	Rinçage eau pH6, coton	Retrait produit gris pendant le rinçage. Rend certains produits gris plus foncés et laisse la surface légèrement jaunâtre (moins que les tests avec EDTA 4% pH9). Moins de perte de brillance du métal

Les tests par compresse d'EDTA à pH6 semblent plus efficaces, mais c'est un pH limite par rapport à la corrosion-passivation du zinc selon le diagramme de Pourbaix. C'est pourquoi il est plutôt recommandé de traiter le zinc dans un pH plus basique, mais pas trop, comme le pH9.

Les essais de traitement par compresse de sesquicarbonate de sodium (pH9) ne sont pas visuellement satisfaisants par rapport aux tests d'EDTA. Le produit laisse une surface grise et matte (figure 247, p.248).

Tests de traitement sur le coupon II.II; vieillit par vapeur d'eau saturante

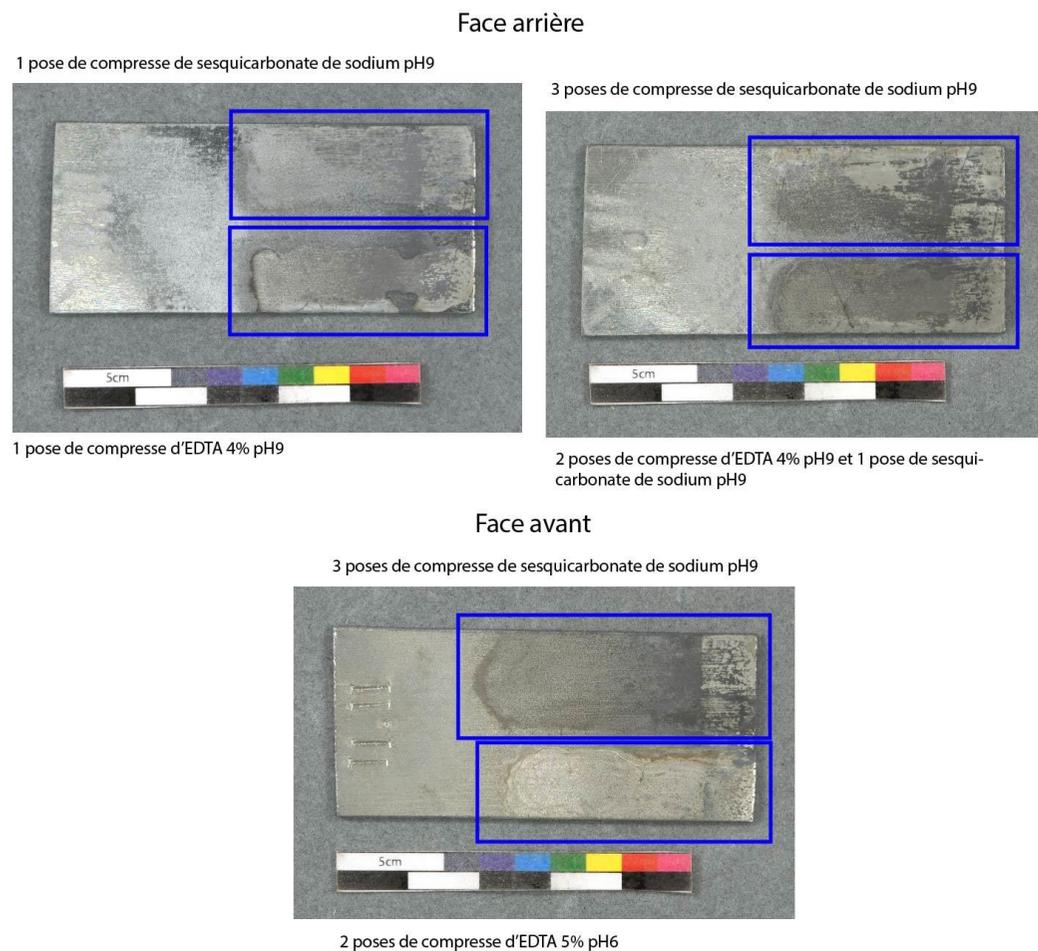


Figure 247 Tests de traitement sur le coupon II.II ©HE-Arc, 2023

Tableau 32 Tests de traitement sur le coupon II.II

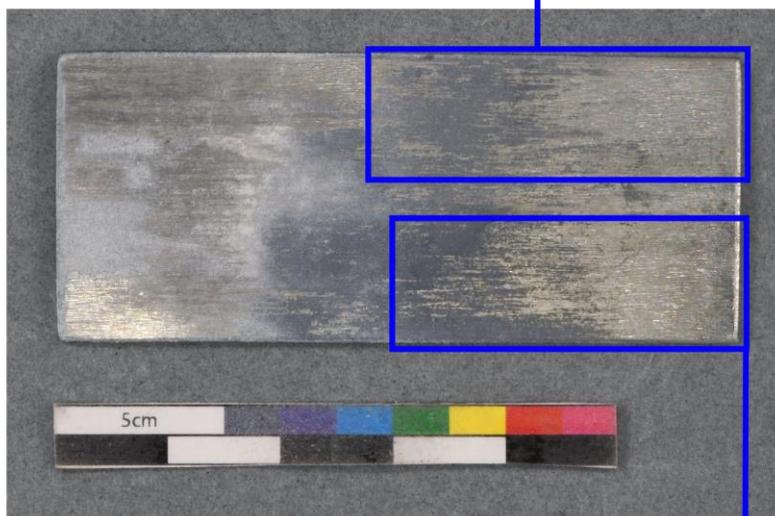
Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
II.II Vieillessement en vapeur saturée d'eau. Face arrière (moins de traces de laminage)	Sur la moitié de la surface arrière du coupon	Gomme latex	-	Bon retrait de produits blancs poudreux. Laisse apparaître des zones plus sombre. Un premier nettoyage mécanique est fait sur une plus grande surface avant les tests suivants
	Produits de corrosion gris matte et blancs	Sesquicarbonat de sodium, pH9. 3 poses de compresse laissé quelques min.	Rinçage eau pH6 au coton.	Rend la surface plus « homogène » mais avec un effet voilé gris-blanc. Cela signifie probablement que le métal initial, brillant, forme certains produits dans la solution de sesquicarbonat de sodium. Il est possible qu'il s'agisse d'hydrozincite, supposé stable à l'air ambiant
		EDTA 4% pH9. 2 poses de compresse laissé quelques min.	Rinçage eau pH6. Coton	Retrait de produits gris en rinçant. Laisse des auréoles gris foncé. Nettoyage pas homogène. Rend la surface gris-jaunâtre. Semble plus efficace pour retirer des produits de corrosion mais le rendu visuel est moins satisfaisant
		2 poses de compresse d'EDTA 4% pH9 et 1 pose de compresse de sesquicarbonat de sodium, pH9	Rinçage eau pH6. Coton	Retire assez bien l'effet jaunâtre de l'EDTA. La surface ressemble au résultat obtenu avec le test ci-dessus
II.II Vieillessement en vapeur saturée d'eau. Face avant	Sur les $\frac{3}{4}$ de la surface du coupon	Gomme latex	-	Bon retrait de produits pulvérulents
	Sur $\frac{1}{2}$ de la surface nettoyée à la gomme latex	Sesquicarbonat de sodium pH9, 3 poses de compresses	Rinçage eau pH6. Coton	Pas évident d'obtenir une surface homogène par compresse. Peut-être dû au séchage rapide (30 min par air ambiant, sans film alimentaire ajouté pour éviter l'évaporation de l'eau)
	Sur $\frac{1}{2}$ de la surface nettoyée à la gomme latex	EDTA pH6, 2 poses de compresse	Rinçage eau pH6. Coton	Ne diminue pas la brillance du métal. Rend les produits plus clairs. Léger retrait de produits gris et laisse par endroit des zones jaunâtres. Laisse par endroit une ligne distincte entre la zone traitée et non traitée. Oxydation ? Semble être un bon traitement, mais à pH6 c'est la limite à laquelle le zinc se corrode

G.9.2 Tests de traitement sur coupons vieillis en vapeur saturée d'eau et échantillon de panneau en fibres

Les essais de traitements sur les coupons I.III et I.IV donnent des résultats plutôt similaires (tableaux 33, p.251). Le sesquicarbonate laisse aussi une surface plus matte ici tandis que les traitements d'EDTA semblent plus efficaces, mais l'application par compresse ne semble pas permettre d'obtenir une surface traitée de manière homogène (figures 248-259, p.250-251). Ces coupons ont un aspect plus jaunâtre, probablement des suites d'un contact avec des acides organiques.

Tests de traitement sur le coupon I.III; vieillit par vapeur d'eau saturante avec échantillon de panneau acide

1 pose de compresse de sesquicarbonate de sodium, pH9



1 pose de compresse d'EDTA 5% pH6

Figure 248 Tests de traitement sur le coupon I.III ©HE-Arc, 2023

Tableau 33 Tests de traitement sur le coupon I.III

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
I.III Vieillit sous vapeur d'eau saturante avec échantillon de panneau de fibres acides. Face arrière	Sur les ¾ de la surface du coupon	Gomme latex	-	Bon retrait de produits blancs pulvérulents
	Sur ½ de la surface nettoyée à la gomme latex	Sesquicarbonate de sodium, pH9, Compresse	Rinçage eau pH6. Coton	Ne laisse pas de voile blanc en surface. Peu d'effet observé. Pose plus longue nécessaire ?
	Sur ½ de la surface nettoyée à la gomme latex	EDTA 5% pH6	Rinçage eau pH6. Coton	Bon retrait de produits gris au rinçage. Aspect après traitement moyennement satisfaisant.

Tests de traitement sur le coupon I.IV; vieillit par vapeur d'eau saturante avec échantillon de panneau acide

2 poses de compresse de sesquicarbonate de sodium, pH9



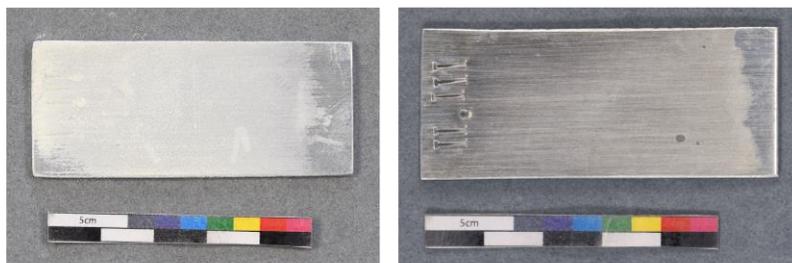
1 pose de compresse d'EDTA 5% pH9

Figure 249 Tests de traitement sur le coupon I.IV ©HE-Arc, 2023

G.9.3 Coupons vieillis en vapeur saturée d'eau et échantillon de panneau acide : traitements en bain

Les traitements en bain fournissent des résultats plus satisfaisant, plus homogènes et plus faciles d'application que les traitements localisés par gel ou compresse (figures 250-251, p.252). Les coupons II.III et II.IV ont permis de faire des essais de traitement en bain (tableaux 34-35, p.253).

Tests de traitement sur le coupon II.III vieilli par vapeur saturante d'eau avec échantillon de panneau acide

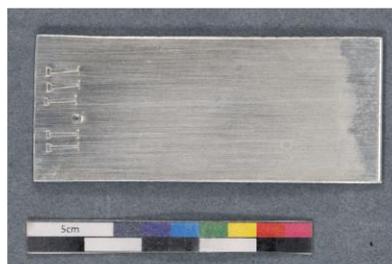


Avant traitement

1er Bain : EDTA 4%, pH9



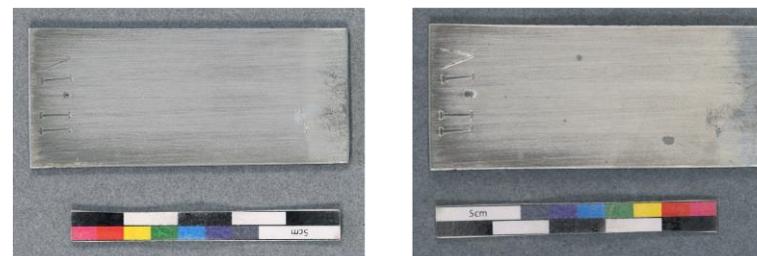
2ème Bain : EDTA 4%, pH9



3ème Bain : Sesquicarbonat de sodium, pH9

Figure 250 Tests de traitement sur le coupon II.III ©HE-Arc, 2023

Tests de traitement sur le coupon II.IV vieilli par vapeur saturante d'eau avec échantillon de panneau acide



Avant traitement

1er Bain : EDTA 4%, pH6



2ème Bain : EDTA 4%, pH6



3ème Bain : Sesquicarbonat de sodium, pH9

Figure 251 Tests de traitement sur le coupon II.IV ©HE-Arc, 2023

Tableau 34 Tests de traitement sur le coupon II.III

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
II.III Vieillit sous vapeur d'eau saturante avec échantillon de panneau acide. Face arrière. Potentielle présence d'acétates de zinc	Toute la plaque	2 x Bain d'EDTA 4% pH9 pour retrait de produits de corrosion. 1h par bain	Eau démin. puis isopropanol	Les produits blancs deviennent plus foncés en à peine quelques instants de bain. Traitement satisfaisant, aspect plus homogène. Un traitement à pH9 est probablement plus sûr pour le zinc qui est censé se passiver, d'autant plus que l'EDTA est également plus efficace en pH basique. Si le liquide du bain ne peut pas être réparti de manière homogène, cela laisse des traces indésirables et nouvelles sur la surface su métal.
		1 x Bain de sesquicarbonat de sodium (2h) après le bain d'EDTA	Eau démin.	Pas d'effet matifiant de la surface comme les tests par compresse. Semble avoir peu d'effet

Tableau 35 tests de traitement sur le coupon II.IV

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
II.IV Vieillit sous vapeur d'eau saturante avec échantillon de panneau acide. Face arrière. Potentielle présence d'acétates de zinc	Toute la plaque	2 x Bain d'EDTA 5% pH6 pour retrait de produits de corrosion. 1h par bain	Eau démin. puis isopropanol	Les produits blancs deviennent plus foncés en quelques instants de bain. Traitement satisfaisant, aspect plus homogène, mis moins de brillance retrouvée par rapport au test sur le coupon II.III. A pH6, il est possible que le zinc se passive, mais c'est une limite proche du pH de corrosion (en-dessous de 5.5 pour les coupons).
		Bain de sesquicarbonat de sodium (2h) après le bain d'EDTA	Eau démin.	Pas d'effet matifiant de la surface comme les tests par compresse. Semble avoir peu d'effet

G.9.4 Tests de traitement sur coupons vieillit par électrolyte

Les coupons I.VIII et I.X vieillis en solution d'électrolyte chloruré ont permis d'effectuer des tests de traitements. Le but était de retirer les potentiels chlorures de zinc formés qui ne sont pas forcément solubles à l'eau, en ne dégradant pas plus le zinc métallique. Les traitements locaux sur le coupon I.VIII n'ont pas donné un résultat visuel homogène (figure 252 p.254 et tableau 36, p.255).

Tests de traitement sur le coupon I.VIII; vieillit par solution d'électrolyte 1M ZnCl et 2M NH₄CL

1 pose de compresse d'EDTA 4%, pH9

Bain d'EDTA 4%, pH9



Figure 252 Test de traitement sur le coupon I.VIII ©HE-Arc, 2023

Tableau 36 tests de traitements sur le coupon I.VIII

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
I.VIII Vieillit par solution d'électrolyte 1M ZnCl et 2M NH ₄ CL	Faces avant et arrière	Eau pH6 par cotons-badigeons	-	-
	Sur ¼ de la surface du coupon	EDTA 4% pH9, compresse quelques min.	Eau démin.	Retire certains produits blancs mais laisse une surface qui ne semble pas traitée de manière homogène.
	Sur ½ de a surface	Bain d'EDTA 4% pH9	Eau démin.	Retrait plus homogène. Laisse une trace de produits noirs entre la solution et l'air. Il doit y avoir une certaine interaction en présence d'eau et d'air, formant des oxydes.

Le traitement par EDTA pH9 semble pouvoir retirer les produits de corrosion blancs et volumineux du zinc (figures 235-254, p.255 et tableau 37, p.256). Sur les anodes, il se pourrait que la solubilité de ces produits soit moins élevée et nécessitent un ou des traitements plus longs pour les retirer.



Figure 253 Coupon I.X avant test de traitement ©HE-Arc, 2023



Figure 254 Coupon I.X après test de traitement par compresse d'EDTA pH9 ©HE-Arc, 2023

Tableau 37 Tests de traitements sur le coupon I.X

Coupon	Zone testée	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
I.X Vieillit par solution d'électrolyte 2MZnCl et 2M NH ₄ CL	Faces avant et arrière pour retrait de restes d'électrolyte et potentiellement produits de corrosion solubles à l'eau	Eau pH6 par cotons-badigeons	-	-
	Sur ¼ de la surface du coupon	EDTA 4% pH9, compresse quelques min.	Eau démin.	Retire les produits de corrosion blancs et volumineux, mais la surface ne semble pas traitée de manière homogène
	Sur ½ de a surface	Bain d'EDTA 4% pH9	Eau démin.	Retrait plus homogène. Laisse une trace de produits noirs entre la solution et l'air. Il doit y avoir une certaine interaction en présence d'eau et d'air, formant un oxyde de zinc noir.

G.10 Tests de traitement sur une anode très dégradée

Les essais d'application de solutions de manière locale ne donnent pas un rendu satisfaisant et, au vu de l'état de certaines anodes et des observations, il est peu probable de réussir à retirer les produits de corrosion instables qui seraient plus profondément engouffrés (tableau 38, p.259). C'est pourquoi les traitements en bain semblent être plus efficaces et permettent d'obtenir un rendu plus homogène. L'EDTA permet de retirer les produits de corrosion peu solubles dans l'eau.

Il y a un retrait de produits de corrosion noirs, ce qui n'est pas déplaisant visuellement. Il y a en revanche une perte de matière là où il n'y a que des produits de corrosion, avec l'apparition de perforations plus ou moins grandes (figures 255-256, p.257). Ce résultat n'est pas surprenant, il s'agit sans doute de corrosions par piqûres avancées qui ont été solubilisées par le traitement d'EDTA 4% à pH9. La question est maintenant de savoir si ce traitement est jugé suffisant ou au contraire, trop poussé. Il est possible que le zinc s'oxyde à nouveau à l'air libre, formant une couche possiblement protectrice.



Figure 255 Anode avant tests de traitements
©HE-Arc, 2023



Figure 256 Anode après traitement en bain d'EDTA
©HE-Arc, 2023



Figure 257 Anode après bain d'EDTA et second
bain de sesquicarbonate de sodium
©HE-Arc, 2023

Le traitement en bain avec un complexant est le plus rapide et efficace pour retirer les produits de corrosion qui sont probablement instables, ainsi que tout reste d'électrolyte. En revanche, il y a une perte de matière importante qui n'est pas forcément nécessaire. Le bain d'EDTA a duré 4h en tout et c'est

ce qui a permis de retirer la grande majorité des produits de corrosion blancs (qui pourraient être instables) et une partie des produits noirs qui devraient être plus stables en condition ambiante. Faut-il retirer autant de ces produits de corrosion ? Est-ce qu'un traitement en bain avec un inhibiteur de corrosion pourrait également être une option ? ou réduire le temps du bain d'EDTA et ajouter une protection de surface ?

Le carton au fond de l'anode semble avoir supporté le traitement en bain, ce qui est un bon point car ce dernier semblait aussi imbibé de restes d'électrolytes voire de produits de corrosion qui peuvent se retirer plus aisément. Un second test de traitement dans un bain de sesquicarbonate a été effectué mais la surface est devenue plus mate et moins homogène ([figure 257, p.257](#)). Le sesquicarbonate de sodium pourrait permettre de passiver le zinc en milieu aqueux, mais n'aurait peu ou pas d'effet pour le retrait de produit de corrosion insolubles dans l'eau. Ce traitement ne semble pas convenir à du zinc qui est conservé à l'air ambiant mais pourrait être pertinent pour conserver ce métal en milieu aqueux.

Tableau 38 Tests de traitement sur une anode très dégradée

Zone	Solution & Application	Rinçage/retrait	Remarques
Anode en zinc ; corrosion grise légèrement « vitreuse »	Eau tamponnée à pH9 (sesquicarbonate de sodium). Coton-badigeon, 2 passages	Retrait/séchage au coton badigeon sec	Risque de déposition de carbonates si aucun rinçage ? Aucun effet visible
Anode en zinc ; produit blanc cassé poudreux, au fond de l'anode (restes de sels ?)	Eau tamponnée pH9 (sesquicarbonate de sodium) Coton-badigeon	-	Semble soluble à l'eau. Le coton a aussi un effet de retrait mécanique Risque de déposition de carbonates si aucun rinçage ? Pourrait être utilisé pour un premier retrait de substances solubles à l'eau
	Eau tamponnée pH6	-	Semble soluble à l'eau. Le coton a aussi un effet de retrait mécanique. Pourrait être un bon début de nettoyage local sur les cartons
Anode en zinc : tests sur surface grise, produits blancs et noirs	Sesquicarbonate de sodium, pH9, compresse	Eau pH6, coton	Pas d'effet visible sur quelques min d'application, contrairement aux tests effectués sur les coupons de zinc.
Anode en zinc : tests sur surface grise, produits blancs et noirs	Sesquicarbonate de sodium, pH9, application de 2 compresses au même endroit pendant 60 min.	Eau pH6, coton	Laisse la surface grise et matte ainsi que des auréoles. Perte de brillance. Même effet que sur les coupons de zinc. Ne semble pas avoir d'effet sur les produits de corrosion blancs et noirs. Semble laisser un voile blanchâtre
	EDTA 4% pH9. Compresse	Eau pH6, coton	Laisse une surface moins matte que le traitement au sesquicarbonate de sodium, mais peu homogène. Solubilise légèrement des produits de corrosion blancs qui sont plus facile à retirer mécaniquement.
	EDTA 5% pH6. Compresse	Eau pH6, coton	Légère perte de brillance. Retrait de produits gris, surface plus claire. Ne semble pas solubiliser les produits de corrosion blancs et volumineux.
	EDTA 5% pH6. Compresse. Sur zone préalablement traitée mécaniquement	Eau pH6, coton	Ne semble pas avoir d'effet sur les produits de corrosion blanc et noir (en tout cas par rapport au temps appliqué)
Toute l'anode	1 ^{er} Bain d'EDTA 4% pH9, 4h	Eau démin.	On peut retirer quelques produits blancs de corrosion volumineux avec une brosse. En 2h de bain et quelques interventions pour retirer des produits à la brosse, le métal est redevenu argenté et brillant, des produits de corrosion blancs ont pu être retiré et des produits de corrosion noirs ont laissé place à une surface grise.

G.11 Inhibiteur de corrosion

L'anode (c.f. annexes G.10, p.257-258), après le bain de sesquicarbonat de sodium, a été replongées dans un bain d'EDTA à pH9. Un essai empirique de stabilisation à l'huile de neem bio (extrait des feuilles de *Azadirachta indica*), testée sur du zinc en milieu acide²³², a été réalisé. L'huile, de couleur jaune, est non-miscible* dans l'eau, insoluble dans l'isopropanol et miscible* dans le Shellsol T®.



Figure 258 tests de solubilité de Neem, de gauche à droite : eau démin., isopropanol, Shellsol T®@HE-Arc, 2023

Pour le traitement, l'huile a été ajoutée à un bain de Shellsol T® à hauteur de 5%. L'anode y a été plongée pendant 4h, avec un brossage pour faire mieux pénétrer le produit. Il a fallu ensuite retirer l'anode du bain et laisser l'hydrocarbure s'évaporer. Le traitement dépose une légère odeur d'huile de friture sur l'objet et laisse au métal un aspect de surface moins homogène et légèrement jaune (figure 260, p.261). La surface du métal est légèrement huileuse mais n'a pas été dégraissée avant d'appliquer une résine acrylique de paraloïd B72 à 10% (isopropanol) (figure 261, p.261), au risque de retirer

²³² KUMAR SHARMA Sanjay & al. 03.2009 [en ligne], p.47

l'huile et donc le potentiel effet d'inhibition recherché. Ce test pourra servir à comparer l'état de conservation des anodes au long terme. On ne sait pas si un tel traitement aura des effets secondaires indésirables, comme l'apparition de nouveaux produits de corrosion, ni comment l'huile vieillira au contact de la résine acrylique.



Figure 259 Anode avant bain de stabilisation par inhibiteur de corrosion ©HE-Arc, 2023



Figure 260 Anode après bain de Shelsoll T® avec huile de neem ©HE-Arc, 2023



Figure 261 Anode après ajout d'une résine acrylique Paraloid B72 à 10% ©HE-Arc, 2023