Mise en évidence d'une pollution chimique par le NaCL d'une pierre calcaire à l'aide d'une estimation de la diffusivité thermique par approche locale.

K.Mouhoubi[1], J.L Bodnar[1], J.M. Vallet[2], V. Detalle[3]

[1]GRESPI / CATHERM, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039, 51687 Reims cedex 02
[2]Centre Interdisciplinaire de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP), 21 rue Guibal, 13003 Marseille
[3]C2RMF, Palais du Louvre – Porte des Lions, 14, quai François Mitterrand, 75001 Paris

Résumé - Dans le cadre d'un travail de recherche portant sur l'analyse des biens culturels par thermographie infrarouge stimulée, le GRESPI de l'Université de Reims et les laboratoires partenaires ont été amenés à s'intéresser à la pollution par les sels hygroscopiques des supports muraux constituant les peintures murales. L'accumulation de ces sels dans le réseau poreux de la pierre constitue un puissant facteur d'altération pouvant conduire à la dégradation de l'œuvre d'art s'il n'est pas repéré de façon précoce.
Nous proposons dans l'étude qui suit une méthode permettant d'estimer cette grandeur qui soit plus adaptée à l'analyse sur site d'objets épais tels que les peintures murales. Cette méthode d'estimation exploite l'observation au moyen d'une caméra thermique de l'évolution d'une perturbation thermique locale produite au moyen d'un tir laser. Nous présenterons tout d'abord le modèle théorique puis des résultats d'analyse obtenus sur un résultat de simulation numérique et sur une série d'échantillons calcaires soumis pour certains d'entre eux à une infiltration de NaCL.

Nomenclature

a	diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
b	Effusivité thermique, $W{\cdot}m^{-1}{\cdot}K^{-1}$
L	Épaisseur de l'échantillon, m
R	Rayon du spot, m^2
r	Coordonnée spatiale, m
Q	Énergie, J
t	Temps, s
T	Température, K
z	Coordonnée spatiale, m

Symboles grecs

λ	Conductivité thermique, $W/m.K$
φ	Regroupement de termes
σ	Variable dans l'espace de Hankel
ω	Variable dans l'espace de Fourier

Divers

F	Transformée de Fourier
H_0	Transformée de Hankel

1 Introduction

Nous avons démontré dans des travaux précédents [3], [4], [6], [7] la possibilité de mettre en évidence la présence d'infiltration de NaCl dans des peintures murales (pierre) au moyen de la méthode flash [8]. Cette méthode d'analyse surfacique permet d'obtenir une bonne estimation de la diffusivité thermique (a) transversale et de mettre ainsi en évidence des variations de propriétés thermo physiques pouvant résulter de la présence de sel. Cette approche rencontre néanmoins des limites qu'il convient de noter : c'est une méthode adaptée à des échantillons minces, c'est aussi une méthode qui nécessite un prélèvement d'échantillon qui doit être usiné. Ces deux contraintes rendent la mise en œuvre de cette approche inadaptée dans le cas d'échantillons épais et à plus forte raison dans le contrôle non destructif d'œuvres d'art comme les peintures murales et leur support. C'est la raison pour laquelle une nouvelle méthode d'estimation de la diffusivité thermique (notée a) a été mise au point. Nous présenterons dans cette publication des résultats d'estimation de la diffusivité thermique tirés de l'analyse d'une perturbation thermique locale engendrée par un tir laser. Nous présenterons dans un premier temps le modèle théorique décrivant l'évolution spatio-temporelle du champ de température en face avant et le mode de dépouillement permettant d'estimer la valeur de a, puis nous vérifierons la pertinence de ce modèle à partir de résultats tirés d'une simulation numérique. Nous présenterons ensuite des résultats d'analyse effectués sur deux séries de cinq échantillons de pierres calcaires, une série d'échantillons soumis à une infiltration de NaCl (sel) et une série d'échantillons bruts servant de référence. Nous observerons si l'estimation de la diffusivité thermique par ce moyen est un bon indicateur de la présence de NaCl dans la pierre calcaire.

2 Le modèle théorique développé pour l'étude

Soit une plaque composée d'un matériau isotrope et au propriétés thermophysiques constantes au cours du temps, d'épaisseur L, soumise localement à une perturbation thermique δ (t) de Dirac temporellement et gaussienne spatialement. Cette excitation est appliquée à t = 0 s, au centre de la plaque – voir la figure ci-dessous. Soit R le rayon de du spot à l'instant initial.

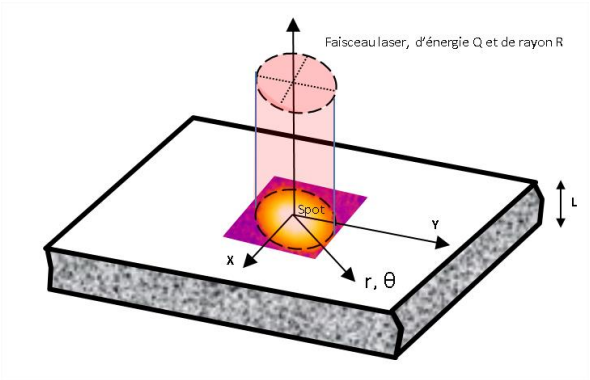

Figure 1 : *Excitation par une diode laser*

La traduction mathématique de ces hypothèses conduit au système différentiel suivant :

Équation de la chaleur : $$\Delta T\left(r,z,t\right)-\frac{1}{a}\frac{\partial T\left(r,z,t\right)}{\partial t}=0 \qquad (1.1)$$

Le modèle présenté néglige les pertes convecto-radiatives entre l'échantillon et son environnement.

Les conditions aux limites appliquées à notre échantillon d'étude sont les suivantes :

$$\begin{cases} \text{En z = 0} \qquad -\lambda.\dfrac{\partial T(r,z,t)}{\partial z} = \dfrac{2Q}{\pi R^2}.\exp\left(-\dfrac{2r^2}{R^2}\right).\delta(t), \quad \text{en z = L} \qquad -\lambda.\dfrac{\partial T(r,z,t)}{\partial z} = 0, \\ \text{A t = 0} \qquad T = T_{ext} \end{cases}$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles du 2nd ordre on procède à deux transformations intégrales, une transformation de Hankel sur r, équation (1.2) et une transformée de Fourier sur le temps, équation (1.3).

$$H_0\left[\frac{1}{r}.\frac{\partial}{\partial r}.\left(r\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r}\right)\right] = -\sigma^2\int_0^{\infty} r.J_0(\sigma.r).T(r,z,t).dr \tag{1.2}$$

$$F\left(\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t}\right) = \frac{i.\omega}{\sqrt{2.\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} T(r,z,t).\mathrm{e}^{-i\omega t}.dt \tag{1.3}$$

Ces transformations appliquées à l'équation de la chaleur donnent :

$$\frac{\partial^2 T(\sigma,z,\omega)}{\partial z^2} - \left(\sigma^2 + \frac{i.\omega}{a}\right).T(\sigma,z,\omega) = 0 \tag{1.4}$$

Avec σ, ω variables dans les espaces de Hankel et Fourier.

En posant $\sigma^2 + \dfrac{i.\omega}{a} = \varphi^2$ nous obtenons la solution générale de (1.4) :

$$T(\sigma,z,\omega) = C_1.e^{\varphi.z} + C_2.e^{-\varphi.z} \tag{1.5}$$

En appliquant les conditions aux limites à l'équation, (1.5) on détermine les constantes C_1 et C_2 .

En remplaçant C_1 et C_2 dans (1.5) on obtient l'évolution selon l'axe z de la température dans l'espace transformé :

$$T(\sigma,z,\omega) = \frac{Q}{2\pi\lambda}\frac{e^{\frac{-\sigma^2R^2}{8}}}{\varphi}\frac{Ch[(z-L).\varphi]}{Sh(L.\varphi)} \tag{1.6}$$

En inversant les transformations intégrales et après simplification, nous obtenons l'expression de la réponse en température en surface (z=0) :

$$T(r,0,t) = \frac{2Q}{b\sqrt{\pi^3 t}}.\frac{1}{R^2+8at}.\exp\left(-\frac{2r^2}{R^2+8at}\right).\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}\exp\left\{-\frac{[(n-1)L]^2}{at}\right\} \tag{1.7}$$

Le terme b représente l'effusivité thermique du matériau. Comme nous pouvons le voir cette expression comporte une série dépendant du temps, de l'épaisseur du matériau L et de ses

propriétés thermophysiques a (diffusivité thermique). Nous avons étudié cette série pour les matériaux académiques dont les propriétés thermophysiques sont proches de celles habituellement rencontrées dans les œuvres d'art, nous avons considéré ici du plâtre. La grandeur retenue pour la diffusivité thermique est de l'ordre de $4{,}00.10^{-7}$ m²/s et l'épaisseur supérieure à 1 cm, le nombre de termes de la série est n = ± 10 000. En traçant le résultat nous avons constaté que cette série tendait vers 1 pour des temps inférieurs à 60 s or nos observations sont toujours inférieures à 60 s, nous pouvons donc considérer que cette série n'intervient pas avec les conditions expérimentales habituellement retenues dans nos travaux de caractérisation thermique, nous pouvons donc négliger ce terme.

Nous obtenons alors l'expression du champ de température simplifiée :

$$T(r,0,t) \approx \frac{2Q}{b\sqrt{\pi^3 t}} . \frac{1}{R^2 + 8at} . \exp\left(-\frac{2r^2}{R^2 + 8at} \right) \tag{1.8}$$

2.1 Mode de dépouillement

Reprenons cette expression (1.8) et plaçons-nous en r = 0 nous obtenons l'expression de la température maximale à chaque instant :

$$T_{\max}(0,0,t) \approx \frac{2Q}{b\sqrt{\pi^3 t}} . \frac{1}{R^2 + 8at} \tag{1.9}$$

(1.8) peut donc s'écrire ainsi :

$$T(r,0,t) \approx T_{\max}(0,0,t) . \exp\left(-\frac{2r^2}{R^2 + 8at} \right) \tag{1.10}$$

On peut remarquer que lorsque $r^2 = R^2 + 8at$ nous avons :

$$T(r,0,t) \approx \frac{T_{\max}(0,0,t)}{e^2} \tag{1.11}$$

Ainsi la diffusivité thermique a peut-être déterminée très simplement à partir de l'évolution temporelle d'un rayon caractéristique r^2 mesuré à chaque instant et correspondant à la température à chaque instant en $\frac{T_{\max}(t)}{e^2}$. Cette méthode permet donc d'estimer a à partir de l'évolution radiale du champ de température en face avant c'est pourquoi nous parlerons de « *méthode radiale* » pour la désigner. Cette approche a été décrite dans un autre contexte dans l'article de **F. Cernuschi et al** [9].

3 Simulations théoriques

Nous avons testé cette méthode de mesure longitudinale de la diffusivité thermique à l'aide d'une simulation développée à l'aide du logiciel de calcul par éléments finis *Comsol Multiphysics* ®. S'agissant de l'échantillon nous avons modélisé un bloc de plâtre de dimensions 1,2 cm x 1,2 cm x 3 mm, de conductivité thermique λ = 0,4 W/m.K, de masse volumique ρ = 1100 kg/m³ et avec un C_p de 830 J/kg.K, soit une diffusivité thermique théorique a de $4{,}38.10^{-7}$ m²/s. Nous avons choisi un maillage progressif raffiné à l'endroit de

la perturbation thermique. Les conditions de simulations retenues sont les suivantes : la puissance totale émise par la source est de 3W, le rayon R du spot a été fixé à 1 mm (nous avons voulu nous rapprocher autant que possible des conditions réelles de manipulation), la durée d'excitation est de 20 ms de façon à approcher une fonction δ de Dirac, avec une répartition spatiale gaussienne du flux. L'observation se fait pendant 3 s par pas de temps de 20 ms. La Figure 2 représente le résultat de la simulation en face avant à l'instant t = 0,5 s.

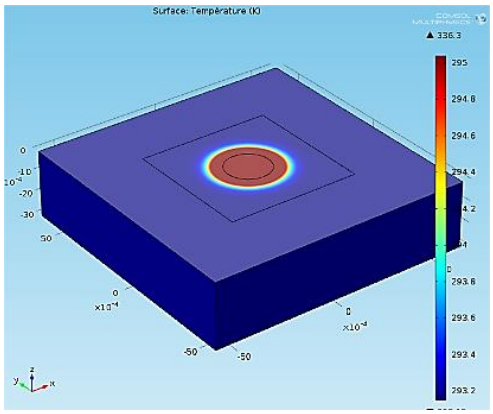

Figure 2 : *Face avant à t =0,5 s*

Nous allons déterminer la diffusivité thermique à l'aide d'un outil informatique que nous avons développé spécialement pour l'étude. Il utilise pour cela un ajustement entre une gaussienne théorique et chaque profil spatial à une estimation du rayon caractéristique à chaque instant.

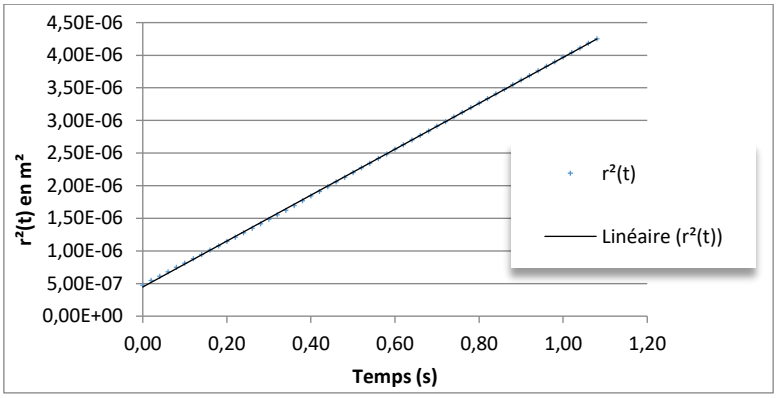

Figure 3 : *Évolution de r²(t)*

La Figure 3 montre l'évolution au cours du temps de r². Cette évolution est linéaire et croissante, le calcul de la pente divisée par huit permet d'obtenir la valeur de la diffusivité thermique. Nous avons calculé une pente de $3{,}52.10^{-6}$ m²/s, ce qui donne a ≈ $4{,}39.10^{-7}$ m²/s pour une valeur théorique de $4{,}38.10^{-7}$ m²/s (soit un écart relatif de 0,23 %). Ce résultat démontre qu'il est possible d'obtenir une bonne estimation de la diffusivité thermique d'un matériau à l'aide de cette méthode.

4 Le système expérimental mis en œuvre lors de notre étude

Les résultats obtenus lors de l'étude théorique étant encourageants. Nous sommes passés dans une seconde partie de notre travail, à une étude expérimentale. La source d'excitation est constituée d'une diode laser émettant à 810 nm associée à une optique de collimation et

focalisation. L'optique d'acquisition infrarouge est constituée d'une caméra « ondes longues » à bolomètres *Flir SC655* cadencée à 200 Hz équipée d'un zoom x 50 (pour obtenir une résolution spatiale suffisante). Cette dernière est placée perpendiculairement à l'échantillon, à une distance d'environ 5 cm. Le faisceau lumineux issu de la diode laser est, du fait de l'encombrement de la caméra, envoyé de façon inclinée sur l'échantillon à analyser. La diode laser est pilotée en courant de façon à lui faire émettre une puissance de 2 W pendant une durée de 20 ms. Les échantillons se composent de deux séries de cinq échantillons de pierre calcaire (brut et avec sel), ceux-ci ont été préalablement séchés afin d'éliminer un biais de mesure possible provenant du taux d'humidité, et soumis à deux tirs laser chacun. Chaque impulsion laser a été observée. La durée d'observation a été fixée à 3 s (voir figures ci-dessous).

Figure 4 : *Séries d'échantillons (face avant)*

Figure 5 : *Gros plan sur échantillon*

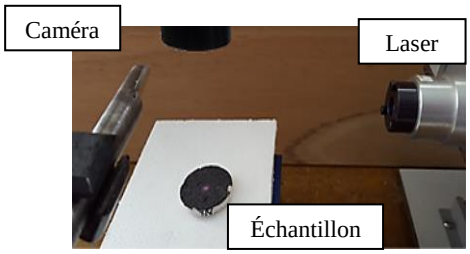

Figure 6 : *Dispositif*

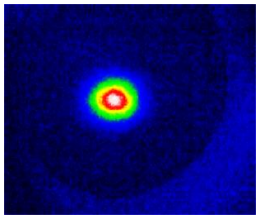

Figure 7 : *Spot sur échantillon de pierre calcaire (image infrarouge)*

5 Résultats expérimentaux

Les échantillons ont été soumis à deux impulsions laser successives. Nous avons veillé à respecter une durée minimale de refroidissement entre deux essais. La Figure 8 représente un résultat de dépouillement sur deux échantillons, une différence de pente entre l'échantillon de la série témoin et un échantillon de la série avec sel. Cette observation indique une différence de diffusivité thermique.

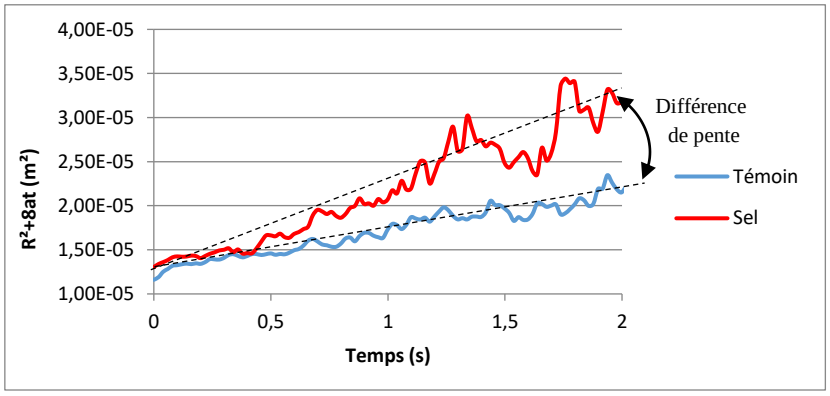

Figure 8 : *Résultats de dépouillements de deux échantillons à l'aide de la méthode radiale*

Le Tableau 1 regroupe les résultats de nos mesures :

Sel (m²/s)		Témoin (m²/s)	
Écha. 1	9,64E-07	**Écha. 6**	7,56E-07
	8,82E-07		4,00E-07
Écha. 2	9,71E-07	**Écha. 7**	7,34E-07
	9,46E-07		8,00E-07
Écha. 3	7,86E-07	**Écha. 8**	5,90E-07
	9,49E-07		6,18E-07
Écha. 4	9,29E-07	**Écha. 9**	5,77E-07
	9,38E-07		6,49E-07
Écha. 5	7,58E-07	**Écha. 10**	7,48E-07
	6,26E-07		9,62E-07
Moyenne	8,75E-07	**Moyenne**	6,83E-07
Écart type	1,15E-07	**Écart type**	1,52E-07
Écart relatif	28,0%		

Tableau 1 : *Diffusivité thermique mesurée en local*

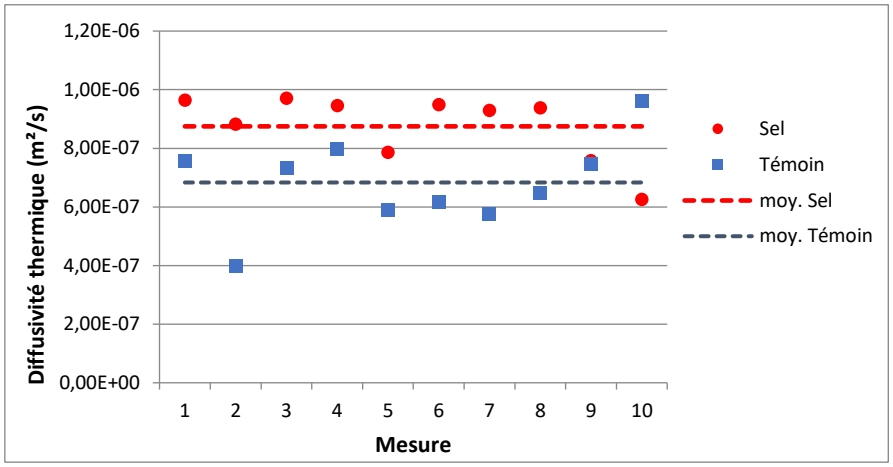

Figure 9 : *Comparaison mesure de diffusivité thermique en locale*

Comme on pouvait le supposer ces résultats confirment ce qui était escompté : une différence dans l'estimation de la diffusivité thermique est observée La diffusivité mesurée sur la série témoin (brute) est inférieure à la diffusivité mesurée sur la série sel. L'écart relatif mesuré entre les deux séries est de l'ordre de 28 %. Les valeurs mesurées respectent les ordres de grandeur attendus, on note de forts écarts types, supérieurs à ceux observés en flash étendu. Vraisemblablement cette dispersion plus importante s'explique par les variations locales de propriétés, comme la présence ou pas d'une cristallisation à l'endroit de la mesure, la rugosité, etc. Cet effet n'est pas observé en étendu, car les valeurs extraites de température sont moyennées sur toute la surface de l'échantillon et de ce fait moins sujettes à être affectées par des variations locales de propriétés.

6 Conclusion

Nous avons souhaité démontrer qu'il est possible de repérer la présence d'infiltration de sel hygroscopique dans la pierre au moyen de mesures de la diffusivité thermique par analyse locale d'une perturbation thermique. Nous venons de démontrer au moyen d'une simulation numérique la faisabilité de cette approche pour la détermination de la diffusivité thermique d'un échantillon à partir d'une analyse photothermique en face avant. Ce résultat nous a permis de mettre en œuvre cette méthode d'analyse sur deux séries de cinq échantillons de pierres calcaires, dont l'une des séries a été soumise à une infiltration de NaCl. Nous avons observé un écart moyen entre les deux séries de l'ordre de 28% sur l'estimation de a. Il ressort de ce travail que les échantillons de pierre calcaire comportant du NaCl ont une diffusivité thermique supérieure à ceux de la série témoin. Toutefois ce travail démontre qu'il est possible au moyen d'une approche locale de mettre en évidence des infiltrations de sel hygroscopique dans de la pierre par une analyse photothermique, c'est un point encourageant qui doit faire l'objet de travaux d'approfondissement comme l'élargissement de ces recherches à d'autres types de sel sur d'autres types de pierres.

7 Bibliographie

[1] J. Desarnaud, « Mécanisme de croissance et dissolution de cristaux de KCl sous charge: Apport dans la connaissance des mécanismes d'altération des pierres par les sels », Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2009.

[2] J. M. Vallet, C. Gosselin, P. Bromblet, O. Rolland, V. Vergès-Belmin, et W. Kloppmann, « Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: First results of the Bourges cathedral (France) », J. Geochem. Explor., vol. 88, nº 1–3, p. 358‑362, janv. 2006.

[3] P. Vázquez et al., « Study of NaCl crystallization using infrared thermography », in SWBSS 3rd International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures, Brussels, 2014.

[4] K. Mouhoubi, J. L. Bodnar, J. M. Vallet, V. Detalle, P. Vázquez, et C. Thomachot-Schneider, « Thermographie infrarouge stimulée appliquée à la détection de sel de type chlorure de sodium dans des peintures murales du patrimoine ». Congrès SFT 2015, La Rochelle, 26 – 29 mai 2015.

[5] C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, et E. Sebastian, « How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials », Cem. Concr. Res., vol. 30, nº 10, p. 1527‑1534, oct. 2000.

[6] K. Mouhoubi, J. L. Bodnar, J. M. Vallet, V. Detalle, P. Vázquez, et C. Thomachot-Schneider, « Detection of NaCl located in mural painting by stimulated infrared thermography », Juillet 2016.

[8] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, et G. L. Abbott, « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity », J. Appl. Phys., vol. 32, nº 9, p. 1679–1684, 1961.

[9] F. Cernuschi, A. Russo, L. Lorenzoni, et A. Figari, « In-plane thermal diffusivity evaluation by infrared thermography », Rev. Sci. Instrum., vol. 72, p. 3988, 2001.