

Thermographie infrarouge stimulée appliquée à la détection de sel de type chlorure de sodium dans des peintures murales du patrimoine

K. Mouhoubi¹, J-L Bodnar¹, J.M. Vallet², V. Detalle³, P. Vázquez⁴, C. Thomachot-Schneider⁴

¹GRESPI/CATHERM, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039, 51687 Reims

²CICRP, 21 rue Guibal, 13003 Marseille

³LRMH, 29 avenue de Paris, 77420 Champs sur Marne

⁴GEGENAA², Centre de Recherche en Environnement et Agronomie, 2 esplanade Roland Garros, 51100 Reims

Résumé

Le Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI) de l'Université de Reims Champagne Ardenne en association avec le Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques (LRMH) et le Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine de Marseille (CICRP) mènent depuis plus de 10 ans des recherches conjointes en vue de détecter et de caractériser des défauts dans des peintures murales du patrimoine. Pour cela, ils mettent en œuvre la thermographie infrarouge stimulée. Au cours de ces années, ces trois équipes se sont principalement intéressées, avec succès, aux défauts de nature structurelle, tels que des déplacements. Mais il existe un autre type de défaut, qui est aussi critique en matière de conservation des œuvres d'art. Il s'agit de l'infiltration puis de la cristallisation de sels hygroscopiques dans les œuvres d'art. En effet, les sels au cours de la phase de cristallisation, augmentent de volume et peuvent donc faire éclater la partie de l'œuvre d'art les entourant.

Dans ce travail, nous avons alors approché les possibilités de la thermographie infrarouge stimulée en matière de détection d'un sel particulier, le chlorure de sodium, dans des pierres calcaires d'Avignon. Nous montrons, expérimentalement, que la présence de sels conduit à une élévation locale du paramètre effusivité thermique, à une baisse locale de l'échauffement maximal induit par l'analyse flash, et donc que la mesure de ces paramètres thermiques permet la détection de ce type de sel.

Nomenclature

a	Diffusivité thermique, m^2s^{-1}	<i>Symboles grecs</i>
b	Effusivité thermique, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$	δ Fonction de Dirac
g	Source volumique, Wm^{-3}	λ Conductivité thermique, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
G	Fonction de Green, K	τ Retard, s
Q	Densité d'énergie, Jm^{-2}	<i>Indices et exposants</i>
T	Température, K	_{ref} Relatif à l'échantillon de référence
t	Temps, s	_{inc} Relatif à l'échantillon inconnu
x	Variable d'espace, m	
x'	Variable d'espace, m	

1. Introduction

Le Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI) de l'Université de Reims Champagne Ardenne en association avec le Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques (LRMH) et le Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine de Marseille (CICRP) mènent depuis plus de 10 ans des recherches conjointes en vue de détecter et de caractériser des défauts dans des peintures murales du patrimoine. Pour cela ils mettent en œuvre la thermographie infrarouge stimulée. En effet cette méthode de contrôle est non destructive. Elle permet de travailler à distance et sans contact. Elle est encore portable et peut être utilisée sur un échafaudage. Ces caractéristiques font qu'elle est déjà largement appréciée par les équipes en charge de la restauration et de la conservation des œuvres du patrimoine l'ayant utilisé [1-4]. Toutefois, au cours de ces années de recherche, ces trois équipes se sont principalement intéressées aux défauts de nature structurelle, tels que des déplacements. Mais il existe un autre type de défaut, qui est aussi critique en matière de conservation des œuvres d'art. Il s'agit de l'infiltration puis de la cristallisation de sels hygroscopiques dans les œuvres d'art. En effet, les sels, au cours de la phase de cristallisation, augmentent de volume et peuvent donc faire éclater la partie de l'œuvre d'art les entourant [5-6]. Le travail que nous présentons ici s'inscrit dans ce cadre. Il vise à détecter, par thermographie infrarouge stimulée, la présence d'un sel particulier, le chlorure de sodium (NaCl) dans des pierres calcaires d'Avignon, servant de support à des peintures murales. L'idée physique est que la présence de chlorure de sodium modifie localement les propriétés thermophysiques de la pierre analysée. La mesure de ces propriétés thermophysiques par thermographie infrarouge stimulée devrait alors permettre la détection de ces sels. Comme à terme, nous souhaitons pouvoir utiliser cette méthode *in situ* (analyse de peintures murales sur des murs épais), c'est tout naturellement d'abord vers la mesure du paramètre effusivité thermique que nous nous sommes dirigés. Par ailleurs, comme il était facile et rapide d'accès, nous avons aussi considéré l'élévation maximale de température de l'échantillon étudié, juste après le flash excitateur. Notre présentation se décompose en trois étapes : Dans un premier temps, nous présentons le modèle théorique et la méthode de mesure du paramètre effusivité thermique développés pour l'étude. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude. Enfin, nous montrons à l'aide de l'étude expérimentale de 8 pierres calcaires d'Avignon peintes pour simuler la présence d'une couche picturale, que les paramètres effusivité thermique et température maximale atteinte lors de l'analyse photothermique permettent bien de détecter la présence de chlorure de sodium.

2. Le modèle théorique et le principe de la méthode de mesure du paramètre effusivité thermique développés pour l'étude

Comme indiqué précédemment, nous souhaitons à terme, pouvoir utiliser la thermographie infrarouge stimulée pour détecter in situ des sels hygroscopiques dans des peintures murales du patrimoine. Par nature, ces dernières sont déposées sur des supports épais. Il est donc très difficile à une perturbation thermique de les traverser. Le modèle que nous proposons ici est de ce fait semi infini. Par ailleurs, nous souhaitons développer une analyse rapide car la durée d'accès à une œuvre d'art est souvent très limitée. Nous avons alors choisi de mettre en œuvre la variante flash de la thermographie infrarouge stimulée. Le modèle théorique développé pour l'étude considère donc, un échantillon semi infini, initialement en équilibre avec l'environnement (à la température de 0°C), isolé et excité en face avant par une impulsion de Dirac. Le système différentiel à résoudre est donc le suivant :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{-g(x, t)}{\lambda}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ (en } x = 0 \text{ et pour } t > 0)$$

$$T(x, t = 0) = 0 \tag{1}$$

Pour résoudre ce système différentiel, nous avons mis en œuvre le formalisme de Green [7]. Il consiste d'abord à trouver une solution générale au système différentiel homogène associé au précédent. La littérature [7] nous indique que cette solution générale est donnée par la fonction de Green suivante :

$$G(x, t | x', \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi a\tau}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4a(t-\tau)}\right] \tag{2}$$

Le formalisme de Green nous permet ensuite d'exprimer l'expression générale de la température recherchée. Nous obtenons :

$$T(0, t) = \frac{a}{\lambda} \int_0^t a\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi a\tau}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4a(t-\tau)}\right] 2Q\delta(x', \tau) dx' d\tau \tag{3}$$

En prenant alors en compte le fait que l'excitation et l'analyse se font du même côté et par ailleurs que l'excitation est de très courte durée, cette expression se simplifie et devient :

$$T(0, t) = \frac{Q}{b\sqrt{\pi t}} \tag{4}$$

Il est donc possible théoriquement, de déterminer l'effusivité recherchée à partir de l'exploitation de la réponse photothermique de l'échantillon analysé et de la connaissance de l'énergie déposée. Malheureusement, dans la pratique, il est souvent difficile de connaître avec précision, ce dernier paramètre. Dans notre étude, nous avons de ce fait, choisi de nous affranchir de cette connaissance. Nous avons plutôt choisi de développer une méthode

indirecte d'estimation du paramètre effusivité thermique. Nous avons utilisé une méthode par comparaison. Elle consiste à analyser dans les mêmes conditions expérimentales, l'échantillon inconnu et un échantillon de référence. Dans ces conditions et pour une même surface d'analyse, l'effusivité recherchée est alors donnée par la formule (5) :

$$b_{inc} = \frac{T_{ref}(t)}{T_{inc}(t)} b_{ref} \quad (5)$$

3. Les échantillons étudiés et le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude

3.1 Les échantillons étudiés

Trois types d'échantillons ont été étudiés dans ce travail (figure 1). Le premier un échantillon de PVC calibré. Ses dimensions sont une longueur et une largeur de 4,1 cm et une épaisseur de 5 mm Il a été caractérisé thermiquement à l'aide du système DICO [8] du laboratoire CERTES de Creteil. Son effusivité thermique est égale à $408 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$. Il est recouvert d'une peinture noire mate pour simuler la présence d'une couche picturale. C'est l'échantillon de référence que nous utiliserons pour nos estimations d'effusivité thermique.

Le second type d'échantillon considéré est une série de 8 pastilles de pierre calcaire d'Avignon. Elles ont un rayon de 15 mm et une épaisseur de 5 mm Elles sont recouvertes de la même peinture noire que l'échantillon de PVC de référence. Afin de faire apparaître des sels cristallisés, 4 de ces échantillons ont, avant peinture été plongés pendant 24 heures dans une solution d'eau saturée de chlorure de sodium. Ils ont ensuite été laissés à l'air libre pendant une semaine. Cela a provoqué une vaporisation de l'eau et l'apparition de cristaux de chlorures de sodium. Ces 4 échantillons ont ensuite été recouverts de la même peinture noire mate que précédemment.

Enfin le dernier échantillon est un bloc de pierre calcaire d'Avignon, contenant localement (en son centre) du NaCl (Nous avons versé au centre de cet échantillon quelques gouttes de la solution saline saturée précédente et avons laissé sécher l'échantillon pendant là aussi une semaine). Ses dimensions sont une longueur de 12,5 cm, une largeur de 10 cm et enfin une épaisseur de 2,5 cm. Enfin, afin de simuler la couche picturale, nous l'avons recouvert de la même peinture noire que les autres types d'échantillons.

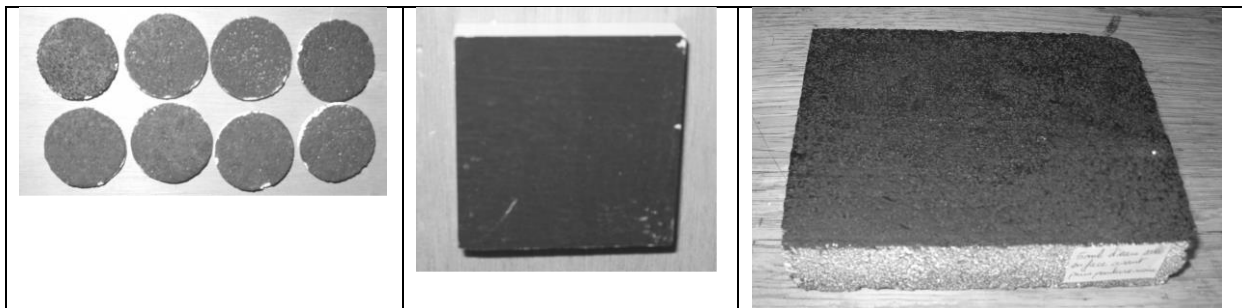


Figure 1 : Les trois types d'échantillons étudiés (A gauche les 8 pastilles de pierre d'Avignon, au centre l'échantillon de PVC de référence, à droite le bloc de pierre calcaire d'Avignon)

3.2 Le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude est le système SAMMTHIR du laboratoire. Il est d'abord composé de deux lampes flash délivrant une énergie de 2×2400 J pendant 5 ms. Il est ensuite composé d'une caméra à bolomètres de type FLIR SC 655. Il s'agit d'une caméra « ondes longues » bien adaptée à l'analyse des peintures murales [8]. Enfin, le dispositif est composé d'une électronique de synchronisation et d'une informatique d'acquisition et de post traitement des données (figure 2).

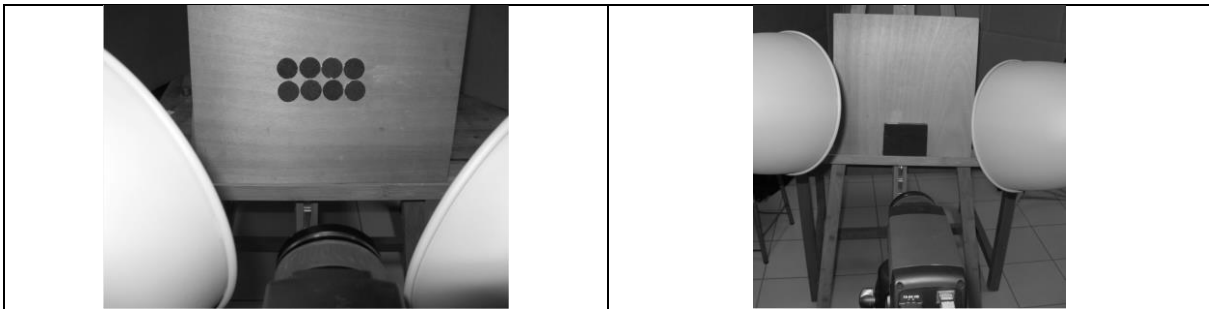


Figure 2 : Le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude des 8 pastilles (à gauche) et du bloc de pierre calcaire d'Avignon (à droite)

4. Les résultats expérimentaux obtenus

4.1. Étude des 8 pastilles calcaires de pierre d'Avignon peintes

Dans un premier temps, afin de vérifier la sensibilité du signal photothermique à la présence de sel, nous avons étudié simultanément les 8 pastilles de pierre calcaire d'Avignon. Elles ont toutes été collées à l'aide d'un scotch double face sur un support en bois.

Les quatre échantillons salés ont été placés sur une même horizontale. Les quatre échantillons sains ont été placés juste en dessous ces derniers, là aussi sur une même horizontale. Ce support a été placé devant la caméra à une distance d'environ 50 cm. Les deux lampes flash ont ensuite été placées de part et d'autre de la caméra, là aussi à une distance d'environ 50 cm de l'échantillon étudié. Ces 8 échantillons ont ensuite été excités simultanément pendant environ 5 ms puis analysés par thermographie infrarouge pendant 2 secondes. Un exemple de résultat obtenu dans ce cadre présenté sur la figure 3. Il s'agit de la réponse photothermique de la scène thermique visée à la fin de l'excitation. Elle fait apparaître des signaux photothermiques moins importants à l'endroit des échantillons salés (bande supérieure). Ce résultat est très intéressant car il semble montrer que la méthode photothermique est bien sensible à la présence de sels de type NaCl dans des supports de peinture murale.

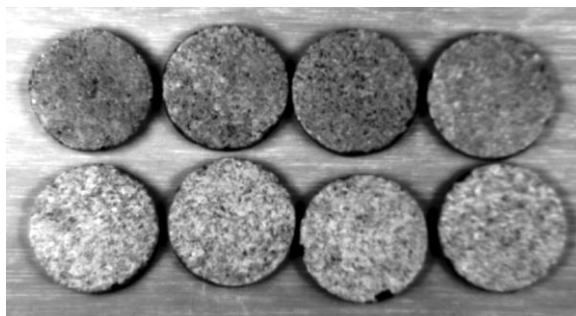


Figure 3 : Réponses photothermiques brutes des pastilles étudiées

Afin de quantifier ces différences de réponses photothermiques, nous avons ensuite estimé deux paramètres thermophysiques caractéristiques. Il s'agit de l'élévation maximale de température atteinte lors de l'analyse et de l'effusivité thermique. Le tableau 1 fait apparaître les valeurs d'élévation maximale de température. Il montre qu'en présence de sel, cette élévation maximale diminue notablement. En moyenne, elle passe d'une valeur de 21,3°C à une valeur de 17,8°C. Cette variation confirme d'une part la possibilité de détecter la présence de NaCl dans une pierre calcaire d'Avignon. D'autre part, comme cette variation de température est assez importante, ce résultat laisse espérer que la méthode puisse être sensible à la concentration de sels, via une variation de la diminution de température maximale.

<i>Échantillons sains</i>		<i>Échantillons altérés</i>	
	Tmax (°C)		Tmax (°C)
Échantillon 1	22,9	Échantillon 1'	18,2
Échantillon 2	21,1	Échantillon 2'	18,1
Échantillon 3	20,8	Échantillon 3'	16,6
Échantillon 4	20,3	Échantillon 4'	18,4
Moyenne	21,3	Moyenne	17,8

Tableau 1 : *Les élévations maximales de température obtenues lors de l'analyse photothermique des 8 pastilles de pierre calcaire d'Avignon*

Dans le tableau 2, nous avons ensuite regroupé les valeurs d'effusivités thermiques obtenues lors de l'analyse des 8 pastilles de pierre d'Avignon. Il montre que la présence de NaCl conduit à une augmentation de l'effusivité moyenne estimée. Ce dernier paramètre passe en effet d'une valeur moyenne d'environ 1067 J.K⁻¹.m⁻².s^{-1/2} pour des échantillons sains à environ 1139 J.K⁻¹.m⁻².s^{-1/2} pour des échantillons salés. Là encore le résultat est encourageant. En effet, il montre d'une part, la possibilité de détecter une infiltration de NaCl à l'aide de l'estimation radiométrique du paramètre effusivité thermique. Il montre d'autre part que la variation d'effusivité thermique est notable, ce qui peut laisser, là aussi, espérer une estimation possible de la concentration en sels par méthode photothermique.

<i>Échantillons sains</i>		<i>Échantillons altérés</i>	
	Effusivité (J.K ⁻¹ .m ⁻² .s ^{-1/2})		Effusivité (J.K ⁻¹ .m ⁻² .s ^{-1/2})
Échantillon 1	1055	Échantillon 1'	1118
Échantillon 2	1080	Échantillon 2'	1157
Échantillon 3	1066	Échantillon 3'	1134
Échantillon 4	1067	Échantillon 4'	1146
Moyenne	1067	Moyenne	1139

Tableau 2 : *Les valeurs d'effusivité thermique obtenues lors de l'analyse photothermique des 8 pastilles de pierre calcaire d'Avignon*

4.2 Etude d'un bloc calcaire de pierre d'Avignon contenant localement du chlorure de sodium

A la suite de ces résultats encourageants, nous avons voulu nous rapprocher d'un cas réel et étudier un bloc calcaire de pierre d'Avignon contenant localement du chlorure de sodium. Comme pour l'étude précédente, l'échantillon a été placé devant le système SAMMTHIR, à environ 50 cm de ce dernier. Il a ensuite été éclairé pendant environ 5 ms à l'aide des sources lumineuses et filmé pendant 2 secondes à la fréquence de 50 Hz par la caméra de thermographie infrarouge. Un exemple de résultat obtenu est présenté sur la figure 4. Il s'agit de la réponse photothermique obtenue à la fin du flash exciteur. Elle montre clairement une signature photothermique moins importante à l'endroit de l'inclusion de NaCl. Cela confirme

d'une part la possibilité de détecter la présence locale de NaCl dans des pierres calcaires par thermographie infrarouge stimulée. Cela confirme par ailleurs que la présence de chlorure de sodium dans des pierres calcaires entraîne une baisse de l'élévation maximale de température induite par l'analyse photothermique.

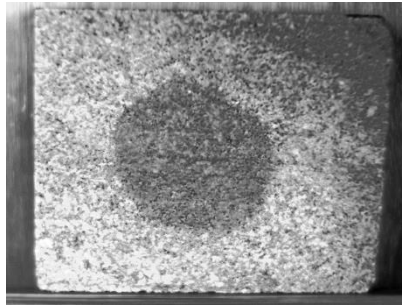


Figure 4 : Réponse photothermique obtenue à la fin de l'excitation lumineuse

Afin de quantifier cet effet, nous avons ensuite tracé le profil de température maximale atteinte durant l'analyse photothermique, le long d'une droite coupant la signature du défaut approximativement en son centre. Pour cela nous avons considéré 8 points de mesures. 4 de ces points ont été pris en dehors de la zone salée. Les 4 autres ont été pris dans la signature caractéristique. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 5. Il montre que la présence de sels engendre une baisse moyenne de température d'environ 1,8 °C. Cette variation est largement supérieure au signal équivalent au bruit de notre instrumentation (environ 40 mK). Cela confirme les possibilités potentielles de la méthode en matière d'analyse quantitative de sels situés dans des peintures murales.

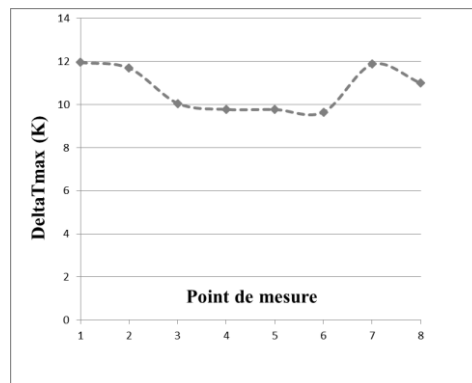


Figure 5 : Profil d'élévation maximale de température tracé selon une droite perpendiculaire à la signature photothermique du défaut

Dans une seconde étape, nous avons procédé à une estimation du paramètre effusivité thermique le long de la même droite et pour les mêmes points de mesure. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3. Il montre, comme précédemment, que la présence de sel entraîne une élévation du paramètre effusivité thermique et donc la possibilité de les détecter par analyse photothermique. Il montre par ailleurs que la variation d'effusivité thermique est là aussi notable, ce qui devrait permettre des analyses quantitatives.

<i>Échantillons sains</i>		<i>Échantillons altérés</i>	
	Effusivité ($J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2}$)		Effusivité ($J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2}$)
Échantillon 1	1038	Échantillon 1'	1246
Échantillon 2	1047	Échantillon 2'	1230
Échantillon 3	1246	Échantillon 3'	1263
Échantillon 4	1230	Échantillon 4'	1336
Moyenne	1130	Moyenne	1269

Tableau 3 : Les valeurs d'effusivité thermique obtenues lors de l'analyse photothermique du bloc de pierre calcaire d'Avignon

5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons approché les possibilités de la thermographie infrarouge stimulée en matière de détection de chlorure de sodium dans des pierres calcaires d'Avignon.

Dans une première étape, nous avons présenté le modèle théorique et la méthode de détermination du paramètre effusivité thermique développés pour l'étude.

Dans une seconde étape, à l'aide de l'étude de 8 pastilles de pierres, 4 saines et 4 contenant du chlorure de sodium, nous avons montré d'une part, que la présence de sels conduisait à une diminution de l'élévation maximale de température atteinte lors de l'analyse photothermique. Nous avons montré d'autre part, qu'elle conduisait aussi à une élévation du paramètre effusivité thermique.

Enfin dans une dernière étape, visant à s'approcher d'un cas réel, nous avons montré lors de l'étude photothermique d'un bloc de pierre calcaire contenant localement des infiltrations de NaCl, que les deux paramètres précédents permettent bien sa détection.

Les résultats obtenus dans cette étude sont encourageants. En effet ils semblent ouvrir la voie à la détection de sels présents dans des œuvres d'art par thermographie infrarouge stimulée. Ils demandent maintenant à être confirmés lors d'analyse in situ. Ils demandent par ailleurs à être étendus à la détection d'autres types de sels et à d'autres types de pierres. Des études allant dans ce sens sont en cours.

6. Bibliographie

- [1] E. Grinzato, P.G. Bison, S. Marinetti, V. Vavilov, : Non destructive evaluation of delamination in fresco plaster using transient infrared thermography. *Research in NDE*, vol 5, n°4, pp257-274, 1994.
- [2] G. Carlomagno, C. Meola: Comparison between thermographic techniques for frescoes NDT, *NDT&E International* 35 (2002) 559–565.
- [3] J.L Bodnar, J. C Candoré, J.L. Nicolas, G. Szatanik, V. Detalle, J.M.Vallet : Stimulated infrared thermography applied to help for restoration of mural paintings, *NDT/E*, 49, pp 40-46, 2012.
- [4] J.L Bodnar, J.L. Nicolas, K. Mouhoubi, V. Detalle : Stimulated infrared thermography applied to thermophysical characterization of cultural heritage mural paintings, *European physical journal : Applied physics*, 2012, 60, 21003.
- [5] Zehnder, K. et Arnold, A., (1989). "Crystal growth in salt efflorescence." *Journal of Crystal Growth* 97(2): 513-521.
- [6] Vázquez, P., Luque, A., Alonso, F. J., & Grossi, C. M. (2013). Surface changes on crystalline stones due to salt crystallisation. *Environmental Earth Sciences*, , 69, 4, 1237-1248.
- [7] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Heat in solids*, vol. 19591. Clarendon Press, Oxford, 1959.
- [8] A. Boudenne, L. Ibos, E. Géhin, Y. Candau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 132-139, 2004
- [9] J.L. Bodnar, K. Mouhoubi, L. Di Pallo, V. Detalle, J.M. Vallet, T. Duvaut : Contribution to the improvement of heritage mural painting non-destructive testing by stimulated infrared thermography, *European physical journal : Applied physics*, (2013), 64, 11001