THÈSE DE DOCTORAT

UNIVERSITÉ PARIS OUEST NANTERRE LA DÉFENSE

École Doctorale 139 : Connaissance, Langage, Modélisation

Laboratoire d'Énergétique, de Mécanique et d'Électromagnétisme

Présentée par

Abderrahim CHABANE

Visualisation d'oeuvres d'art masquées

Thèse soutenue le 12 décembre 2014 devant le jury composé de :

Simone MATTEI	Présidente du jury	Pr. Université de Bourgogne
Hassen BEJI	Rapporteur	Pr Université de Picardie
Pierre PFEIFFER	Rapporteur	MCF HDR Université de Strasbourg
Philippe HERVE	Directeur de thèse	Pr. émérite Université Paris Ouest
Bruno SERIO	Examinateur	Pr. Université Paris Ouest
Géraldine GUIDA	Examinateur	MCF HDR Université Paris Ouest
Jean Luc BODNAR	Examinateur	MCF Université de Reims
Jöel OLIVERES	Invité	Restaurateur d'oeuvres d'art

La bataille d'Anghiari de Léonardo de Vinci est - elle dissimulée derrière la fresque de Giorgio Vasari au Palazzo Vecchio de Florence ?



Croquis de Rubens d'après un carton de Léonard de Vinci 1504 - 1506



Fresque de Giorio Vasari 1563

L'art est fait pour troubler, la science rassure

Georges BRAQUE Le jour et la nuit

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Énergétique, Mécanique et Électromagnétisme (*LEME*) de l'Université Paris Ouest Nanterre la Défense.

En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Philippe HERVE, mon directeur de thèse pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté d'encadrer et de suivre ces travaux de recherche.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Madame Géraldine GUIDA, maître de conférence HDR, d'avoir co-encadré cette thèse pendant la dernière année de ce travail. Elle a toujours montré de l'intérêt pour mes travaux et a toujours été disponible pour me soutenir.

Monsieur le Professeur Hassen BEJI et Monsieur Pierre PFEIFER maitre de conférences HDR ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de mon mémoire et je les en remercie.

Madame la Professeure Simone MATTEI qui a présidé le jury de soutenance, a bien voulu examiner mon travail et ses conseils et remarques sur l'émissivité des matériaux et l'utilisation des lasers me sont précieux. Je l'en remercie.

Monsieur Bruno GALAS chargé de recherches à l'institut des nonosciences de Paris (Université Pièrre et Marie Curie) a eu l'amabilité de s'intéresser à mon problème et de réaliser des spectres de couleurs et d'un liant.

Monsieur Jöel OLIVERES qui dirige une entreprise de restauration de peintures murales a eu l'amabalité de me fabriquer des échantillons avec des pigments analogues aux pigments médiévaux comme ceux de l'abbaye de Clos Vougeot qu'il restaurait

Mes remerciements vont au Professeur Bruno SERIO du LEME, qui m'a soutenu pour la rédaction de ce manuscrit.

C'est Monsieur Jean Luc BODNAR, maître de conférences à l'Uuniversité de Reims qui dans le cadre de mon stage de Master 2 m'a fait connaitre mon futur directeur de thèse avec lequel il collaborait sur le diagnostic d'oeuvres d'art par thermographie. Je lui en suis reconnaissant et j'ai étudié avec grand intérêt les travaux de son équipe.

Je remercie Julien Pierre OFFRET, Wang XINGKAI, doctorants au LEME et Nicolas RAMBURE ingénieur docteur, de m'avoir aidé dans la préparation des expériences.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tous les membres de l'équipe d'énergétique du laboratoire *LEME* pour leur sympathie.

Table des matières

1 État de l'art des méthodes de diagnostic des peintures murales artistiques 18

1.1 Introduction aux techniques artistiques des peintures murales 18

1.2 Histoire des peintures murales 18

1.3 Les techniques des peintures murales 20

1.3.1 Les matériaux constitutifs des peintures murales 20

1.3.2 Différentes techniques de réalisation des peintures murales 28

1.3.2.1 La technique à fresque 28

1.3.2.2 La technique de la peinture à l'huile 29

1.3.2.3 Technique de l'aquarelle 30

1.3.2.4 La tempéra 30

1.3.2.5 La technique à la gouache 32

1.4 Classification des méthodes d'imagerie non-invasives pour l'analyse d'œuvre d'art 32

1.4.1 Techniques infrarouge 32

1.4.1.1 Approche passive 32

1.4.1.2 Approche active 35

1.4.1.2.1 Thermographie pulsée (PT) ou flash 35

1.4.1.3 Distribution aléatoire dans le temps de flash 39

1.4.1.4 Thermographie modulée périodiquement 39

1.5 Autres techniques de diagnostic de peintures murales 41

1.5.1 Diffraction des rayons X 41

1.5.2 La fluorescence X 41

1.5.3 La spectrométrie de masse 42

1.6 Infrarouge lointain (Térahertz) 42
1.7 Etat de l'art des photons balistiques 43
1.7.1 Conclusion 46

2 Notions générales sur le rayonnement thermique 48
2.1 Introduction 48
2.2 Les grandeurs radiométriques 48
2.2.1 Champ de température 48
2.2.2 Surface isotherme 49
2.2.3 Gradient de température 49
2.2.4 Les modes de transfert de chaleur 50
2.2.4.1 Transfert de chaleur par conduction 50
2.2.4.2 Transfert de chaleur par convection 51
2.2.4.3 Transfert de chaleur par rayonnement 51
2.3 Lois fondamentales du rayonnement thermique 51
2.3.1 Découverte des infrarouges par William HERSCHEL 51
2.3.1.1 Le spectre électromagnétique 52
2.3.2 La chaîne radiométrique 52
2.3.2.1 Rappel de radiométrie : Grandeurs caractérisant les sources 52
2.3.3 Loi du rayonnement du corps noir 54
2.3.3.1 Définition du corps noir 54
2.3.3.2 Quelques exemples de revêtements absorbant parfaits 55
2.3.3.3 Filaments chauffés 56
2.3.3.4 Le rayonnement solaire 56
2.3.4 Loi de Planck 56
2.3.4.1 Approximations de la loi de Planck 57
2.3.5 Loi de Stefan-Boltzmann 58
2.3.6 Propriétés radiatives des corps réels 59
2.3.6.1 Réception d'un rayonnement par un corps réel 59
2.3.6.2 Émissivité ou facteur d'émission ε 60
2.3.6.2.1 Facteurs influençants l'émissivité 61

2.3.6.2.2 Principe de mesure de la température . . . 62
2.3.7 Les détecteurs de rayonnement . . . 62
2.3.7.1 Les détecteurs thermiques . . . 62
2.3.7.2 Les détecteurs quantiques . . . 63
2.3.8 La résolution thermique . . . 64
2.3.9 La précision thermique . . . 64
2.3.10 La résolution spatiale . . . 64
2.3.11 Domaine de sensibilité des détecteurs de rayonnement . . . 65
2.3.12 Évaluation de la qualité d'un détecteur . . . 66
2.3.12.1 La détectivité . . . 66
2.3.12.2 La bande spectrale . . . 67

3 Application de la thermographie infrarouge proche et lointain au diagnostic de peinture murale 69

3.1 Propagation d'un flux de chaleur sur un matériau . . . 70
3.2 Comparaison de méthodes de visualisation de couches profondes . . . 74
3.2.1 Excitation par conduction thermique et visualisation par caméra infrarouge . . . 74
3.2.1.1 La sensibilité de la méthode . . . 76
3.2.1.1.1 Approximation pour de faibles épaisseurs de couches par rapport à la longueur d'onde de pénétration . . . 76
3.2.2 Excitation par l'infrarouge lointain et visualisation de la réémission par conduction thermique avec une caméra infrarouge . . . 77
3.2.2.1 Sensibilité de la méthode . . . 78
3.2.2.1.1 Approximation de la méthode . . . 79
3.2.3 Comparaison de l'efficacité des deux méthodes . . . 80
3.3 Modélisation numérique par la méthode des éléments finis . . . 80
3.3.1 Caractéristiques thermophysiques des matériaux . . . 81
3.3.2 Géométrie de l'échantillon et maillage . . . 81
3.3.2.1 Géométrie . . . 81

3.3.2.2 Le maillage de l'échantillon . . . 82
3.3.3 Profils de température en surface . . . 83
3.3.4 Profils de température en face arrière . . . 84
3.3.5 Profil de température : coupe verticale sur chaque pigment . . . 85
3.3.5.1 Profil de température : chaux-béton . . . 85
3.3.5.2 Profil de température : ocre jaune . . . 86
3.3.5.3 Profil de température : ocre rouge . . . 87
3.3.5.4 Profil de température : noir de carbone . . . 87
3.3.5.5 Profil de température : vermillon . . . 88
3.4 Caractérisation du substrat en polyéthylène . . . 89
3.5 Étude de la transmission des peintures murales . . . 90
3.5.1 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier . . . 90
3.5.1.1 Notion de Transformée de Fourier . . . 90
3.5.1.2 La source de rayonnement . . . 91
3.5.1.3 Interféromètre de MICHELSON . . . 91
3.5.1.4 La séparatrice . . . 93
3.5.2 Avantage de la spectrométrie $FT-IR$ . . . 94
3.5.3 Description des échantillons . . . 94
3.5.4 Transmission de la chaux . . . 96
3.5.5 Étude de la transmission des peintures . . . 96
3.5.5.1 Transmission dans l'infrarouge jusqu'à $\lambda = 20\,\mu m$ . . . 96
3.5.5.2 Discussion des résultats . . . 99
3.5.5.3 Atmosphère contrôlée : élimination de l'eau et CO_2 . . . 99
3.5.5.4 Transmission des peintures dans l'infrarouge lointain . . . 101
3.6 Étude complémentaire de la transmission des peintures : sphère intégrante 102
3.6.1 Principe de la sphère intégrante . . . 102
3.6.2 Présentation des échantillons de peinture . . . 103
3.6.3 Spectres de transmission des couches de peintures . . . 104
3.6.4 Spectre de réflexion des couches de peintures . . . 104
3.6.5 Spectre d'absorption des couches de peinture . . . 104
3.6.6 Spectre de transmission de l'huile de lin . . . 105
3.6.7 Discussion des résultats . . . 106
3.7 Mesure de l'émissivité totale des peintures . . . 106

3.7.1 Les échantillons de peinture . . . 106
3.7.2 Dispositif expérimental . . . 107
3.7.2.1 Enceinte sous vide . . . 108
3.7.2.2 Système optique . . . 109
3.7.2.3 La détection synchrone . . . 110
3.7.3 Mesure de l'émissivité dans une enceinte refroidie à $T = 77\,K$ . . . 110
3.7.3.1 Peintures non masquées . . . 110
3.7.3.2 Peintures masquées . . . 111
3.7.3.3 Calcul de l'émissivité des peintures . . . 111
3.7.4 Enceinte à température ambiante . . . 113
3.7.4.1 Résultats de mesure de l'émissivité à température ambiante 114
3.7.5 Proposition appareillages sur site . . . 116
3.7.5.1 Analyse spectrale in situ . . . 116
3.7.5.2 Imagerie dans l'infrarouge lointain . . . 117
3.8 Analyse des peintures murales « échantillons réalisés au laboratoire » . . . 119
3.8.1 La thermographie infrarouge . . . 119
3.8.2 Principe de fonctionnement de la caméra infrarouge . . . 120
3.8.2.1 Équation radiométrique . . . 120
3.8.2.2 Caractéristiques de la caméra infrarouge utilisée dans ce travail . . . 121
3.8.3 Représentation d'une coupe stratigraphique de l'échantillon . . . 122
3.8.4 Dispositif expérimental . . . 122
3.9 Analyses des échantillons par thermographie infrarouge . . . 123
3.9.1 Motifs métalliques masqués par une couche de chaux . . . 123
3.9.2 Fresque masquée par une couche de chaux . . . 124
3.9.2.1 Description des échantillons . . . 124
3.9.2.2 Sans filtre polyéthylène . . . 125
3.9.2.3 Utilisation d'un filtre en polyéthylène . . . 126
3.9.2.4 Intensité lumineuse à la surface de l'échantillon . . . 126
3.10 Conclusion . . . 127

4 Utilisation des photons balistiques pour l'analyse des peintures murales 129

4.1 Introduction . . . 129

4.1.1 Les photons balistiques . . . 130
4.1.2 Les photons serpentiles . . . 130
4.1.3 Les photons multi-diffusés . . . 130
4.2 Rétrodiffusion dans un bicouche (chaux-peinture) . . . 130
4.3 Caméra à balayage de fente couplée à un laser picoseconde . . . 132
4.3.1 Caméra STREAK ou caméra à balayage de fente . . . 132
4.3.2 Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente . . . 133
4.3.3 La résolution temporelle . . . 134
4.3.4 La résolution spatiale . . . 135
4.4 Description des échantillons . . . 135
4.4.1 Caractéristiques techniques de la densité optique . . . 136
4.5 Schéma du dispositif expérimental . . . 137
4.6 Protocole expérimental . . . 138
4.7 Traitement des résultats . . . 140
4.7.1 Analyse et traitement de résultats . . . 140
4.7.2 Reconstitution de l'image de l'échantillon numériquement . . . 143
4.7.3 Résultats - peintures masquées par une couche . . . 144
4.7.3.1 Comparaison sur différents pigments masqués . . . 145
4.7.3.2 Restitution d'un motif masqué . . . 147
4.7.4 Discussion des résultats . . . 148
4.7.4.1 Interprétation des résultats . . . 148

5 Conclusion générale et perspectives **151**

Nomenclature

Symboles	*Unités*	*Dénomination*
a	$m^2.s^{-1}$	diffusivité thermique
t	s	temps
T	K	température
f	Hz	fréquence
x, y z	m	variable d'espace
λ	μm	longueur d'onde
$\bar{\lambda}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	conductivité thermique
α	$S.U$	facteur d'absorption
ρ	$S.U$	facteur de réflexion
τ	$S.U$	facteur de transmission
ΔT	$S.U$	laplacien de température
$\overrightarrow{n}$	$S.U$	vecteur unitaire
D	W^{-1}	détectivité
D^*	$cm.Hz^{1/2}.W^{-1}$	détectivité spécifique
C	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	capacité thermique massique
ϕ	W	flux de chaleur
I	$W.sr^{-1}$	intensité d'une source
Ω	sr	angle solide
dS	m^2	élément de surface
ε	$S.U$	émissivité
$M^0_{(\lambda.T)}$	$W.m^{-2}.\mu m^{-1}$	émittance spectrale
M^0	$W.m^{-2}$	émittance totale
E_p	m	épaisseur de couche
OD	$S.U$	densité optique

Symboles	*Unités*	*dénomination*
h	$J.s$	constante de Planck, $6.626.10^{-34}$
k_B	$J.K^{-1}$	constante de Boltzmann, $1.380.10^{-23}$
c_0	$m.s^{-1}$	célérité de la lumière dans le vide, $2.997.10^{8}$
T_{amb}	K	température ambiante
$T_{éch}$	K	température échantillon
T_{chaux}	K	température chaux

Introduction

Voir à travers les objets opaques fait partie des fantasmes humains souvent décrits dans les romans de science-fiction. Bien entendu, on sait depuis plus d'un siècle que les matériaux, opaques pour les rayons lumineux visibles, sont transparents pour d'autres types de rayonnement comme les ondes acoustiques, ou bien les ondes électromagnétiques en dehors de la région visible, ou même les faisceaux de particules. Ainsi, l'inspection de matériaux, objets et êtres vivants à l'aide de rayons X est une technique puissante et éprouvée depuis des années, aux applications multiples aussi bien dans l'industrie que pour la médecine ou la sécurité.

Cependant, toutes les techniques actuelles présentent certes des performances impressionnantes, mais aussi des difficultés d'emploi qui leur sont propres. Par exemple les rayons X, leur caractère ionisant présente un danger pour l'homme, si les doses d'insolation deviennent trop importantes. De plus, la propagation des rayons X est fortement atténuée dans l'air, limitant leur utilisation à des mesures de proximité, de même les rayons UV ont permis de voir en profondeur dans une oeuvre d'art mais avec le risque de dégrader les pigments.

Le but de notre travail a été de développer de nouvelles méthodes non intrusives et non destructives pour visualiser des oeuvres d'art masquées par de la chaux ou par des repeints. Nous avons orienté nos travaux dans deux directions : l'infrarouge lointain et les photons balistiques.

L'infrarouge très lointain apporte des potentialités complémentaires par rapport aux techniques employées actuellement. Ce domaine spectral, bien qu'investigué depuis le début du $XX\,ème$ siècle, a connu un très fort regain d'intérêt depuis les années 1990 grâce à l'avènement de méthodes optoélectroniques, basées sur l'utilisation de lasers femtoseconde [1], mais aussi grâce aux progrès constants dans la conception et la fabrication de nouveaux composants électroniques.

Les matériaux diélectriques (oxydes, polymères...) présentent, dans l'infrarouge loin-

tain à la fois des zones d'absorption caractéristiques des structures et une semi-transparence sur des épaisseurs qui se comptent en centaines de microns et non en microns comme dans l'infrarouge proche. Il s'agira au cours de ce manuscrit de montrer des résultats en transmission d'échantillon de peinture dans l'infrarouge moyen et lointain , dans le domaine de longueurs d'onde $(20 - 200\,\mu m)$. Les matériaux utilisés seront des échantillons de peinture appliqués sur un support en polyéthylène ainsi que des plaquettes de peinture murale multicouches et notamment recouvert d'une couche de chaux. Les transferts de rayonnement dans les couches seront dans ce cas étudiés. Les premiers résultats obtenus montrent, d'une part des signatures caractéristiques des différents pigments utilisés au moyen âge, d'autre part la possibilité de visualiser par réflexion ou émission une couche de fresque ou de peinture recouverte par une autre (par exemple repeinte). La chaux, très souvent utilisée pour masquer des peintures murales, est semi-transparente dans ce domaine de longueur d'onde, ce qui pourrait représenter un intérêt aussi bien pour les restaurateurs, les conservateurs de monuments historiques ainsi que pour les autres acteurs du patrimoine.

Ce rapport est divisé en quatre chapitres : après une introduction générale, une partie bibliographique qui est divisée en trois parties. La première partie est consacrés aux peintures murales et les différentes techniques. Des généralités sur le rayonnement électromagnétique et en particulier le rayonnement infrarouge sont résumées dans le chapitre II. Le chapitre III est consacré au domaine terahertz où nous exposons les différentes techniques de génération des grandes longueurs d'ondes ainsi que les méthodes de détection des terahertz. Au chapitre VI, nous résumons les techniques expérimentales utilisées et les essais effectués durant la thèse ainsi que la discussion des résultats.

Nous terminons ce rapport par une conclusion générale et nous rappellons quelques perspectives.

Chapitre 1

État de l'art des méthodes de diagnostic des peintures murales artistiques

1.1 Introduction aux techniques artistiques des peintures murales

« La couleur est par excellence la partie de l'art qui détient le don magique, alors que le sujet, la forme, la ligne s'adressent d'abord à la pensée. La couleur n'a aucun sens pour l'intelligence, mais elle a tous les pouvoirs sur la sensibilité »

1.2 Histoire des peintures murales

Les peintures murales sont des expressions culturelles de la création humaines à travers l'histoire, avec l'art rupestre, jusqu'aux œuvres d'art murales actuelles. Les plus anciennes peintures connues à ce jour se trouvent dans la grotte Chauvet en France [2], d'après la plupart des historiens, elles ont, environ 32 000 ans. Elles sont gravées et peintes avec de l'ocre rouge ainsi que des colorants noir (dioxyde de manganèse et charbon), elles représentent surtout des chevaux, des rhinocéros, des lions et des hommes.

On retrouve des peintures murales sur tous les continents. Les aborigènes d'Australie les ont pratiquées pendant des milliers d'années [3], les égyptiens, dans leurs lieux sacrés [4], les italiens à Pompéi [5], les populations du Yémen, puis les fresquistes des palais

de la Renaissance, les peintres militants officiels ou contestataires du siècle dernier et les artistes contemporains.

La peinture murale témoigne des préoccupations de chaque époque, art public ou privé, laïque ou religieux, populaire ou élitiste, jouant un rôle social, voire politique. La peinture murale est solidaire de l'architecture, elle en est le prolongement et à ce titre, la perspective est son outil pour la troisième dimension.

La technique d'exécution d'une peinture murale fait partie des paramètres majeurs de la conservation de l'œuvre, au même titre que beaucoup d'autres (conditions ambiantes, interférences de facteurs extérieurs, humidité, et bien sûr l'intervention humaine) [6]. La technique est un facteur inhérent à l'origine de la peinture, elle inclut la nature des matériaux et la façon de les mettre en œuvre. Il est clair qu'autant la nature des matériaux employés que leur mise en œuvre jouent un rôle dans l'évolution ultérieure de la peinture. Ainsi, des matériaux par nature fragile se détérioreront plus rapidement, et les mélanges de matériaux composites lors de l'exécution peuvent également induire une évolution différente telle que la séparation de phases et des problèmes d'adhérence. D'une façon générale, les œuvres à structure complexe sont en principe plus fragile ce qui est dû aux propriétés physico-chimiques de chacun des matériaux. Ainsi les peintures de Delacroix à St Sulpice [7], qui comportent jusqu'à plus d'une douzaine de couches, liées avec des produits organiques parfois complexes (huiles, résines, protéines), sont plus vulnérables à l'influence de leur environnement. En effet, la multiplication des couches superposées crée un grand nombre d'interfaces entre des matériaux différents, qui constituent autant de zones prioritaires pour une altération (décollement, soulèvement, etc.) . Cependant, certaines techniques se révèlent nettement plus stables que d'autres : c'est le cas pour la technique de la vraie fresque, en raison sans doute de l'absence de matériau organique (généralement instable) et de la carbonatation de l'enduit, qui inclut les pigments dans une véritable masse cristallisée de calcite. Les peintures de Pompéi [5], qui ont par exemple résisté à l'échauffement consécutif à l'éruption du Vésuve (lave, cendres, etc.), en sont une démonstration notable. A l'opposé, les peintures contemporaines, exécutées avec des résines vinyliques ou acryliques sur du béton, posent naturellement beaucoup plus de problèmes. Cependant une des façons les plus sures de protéger les peintures murales est de les recouvrir d'un badigeon. Ainsi, elles seront protégées des agressions extérieures : la lumière, l'humidité, les dégradations humaines ... Ces badigeons exécutés au cours de l'histoire n'avaient pas cet objectif, mais par contre ils ont rempli ce rôle.

1.3 Les techniques des peintures murales

Les matériaux susceptibles d'être utilisés dans les peintures murales sont très divers. Ce large éventail recouvre autant de possibilités liées aux sources d'approvisionnement et aux impératifs climatiques que de préoccupations techniques ou artistiques. L'évolution de leur utilisation dépend de nombreux facteurs parmi lesquels les apports technologiques ou le phénomène de mode jouent un rôle prépondérant.

1.3.1 Les matériaux constitutifs des peintures murales

A partir d'un support, on observe une succession de couches dites préparatoires suivi d'une couche colorée, c'est la couche picturale. Le support peut être une roche naturelle comme dans les décors des grottes préhistoriques ou des tombes égyptiennes. La roche peut être soit naturelle (calcaire, grès) ou artificielle, mur construit à base de différents matériaux.

Les couches de l'enduit ont deux fonctions : égaliser, voir modifier la surface du support, et recevoir la couche picturale. Ces deux fonctions sont distinguées par les appellations italiennes des couches correspondant à base de chaux, l'arricio, directement sur le support, joue le premier rôle et l'intonaco, plus soigné, le second.

Le nombre de ces types de couches comme leur composition varie. Si le modèle romain idéal décrit par Vitruve prévoit 7 couches [8] , certaines peintures sont posées directement sur le support, en pratique, le nombre de couche est généralement de trois. Leurs compositions mettent en jeu essentiellement trois matériaux, argile, gypse et chaux, de nature et de caractéristiques différentes d'où les mises en œuvre et des utilisations spécifiques, d'autres additifs sont incorporés afin d'améliorer certaines propriétés déterminées.

Les enduits à base d'argile

Les argiles sont des produits naturels, utilisés depuis l'antiquité à nos jours [9] . Se sont des aluminosilicates contenant des quantités variables d'eau, de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux. Ils sont classés en divers groupes, kaolinite, illite, montmorillonite, qui présentent tous une structure en feuillets. Leur structure se gonfle en présence de l'eau, ce qui confère une certaine plasticité au matériau. Au séchage, celui-ci se contracte, perd sa cohésion et devient fragile

Le sable, ajouté à l'argile, joue le rôle de dégraissant, il réduit la quantité d'eau néces-

saire pour le mélange, ainsi permet de réduire la contraction. L'ajout de fibres végétales ou de substances organiques augmente la solidité du matériau.

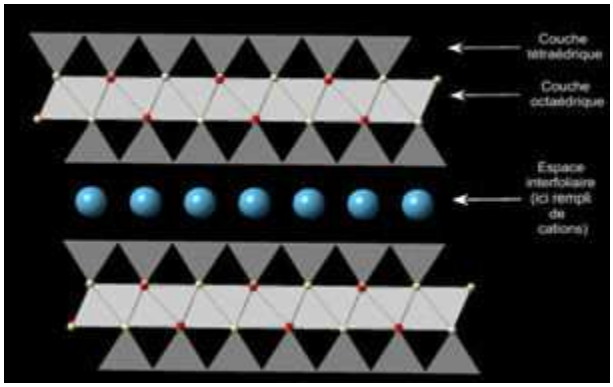


FIGURE 1.1 – Structure d'une argile

La *Figure* (1.1) montre la structure en feuillets d'une argile, elle présente une succession de couches tétraédriques et octaédrique.

Les enduits à base de plâtre

Le plâtre est le matériau principal qui rentre dans la composition des enduits à base de plâtre.

Le gypse, sulfate de calcium bihydraté ($CaSO_4 - 2H_2O$), qui est à l'origine du plâtre. Ce dernier est obtenu par déshydratation partielle du gypse conduisant à l'hémihydrate ($CaSO_4 - 1/2H_2O$). La simple préparation du plâtre explique son utilisation depuis longtemps. Le procédé de fabrication a peu évolué depuis le $XX\,ème$ siècle [10]. On obtient différents produits, suivant la température de cuisson du gypse (*Tableau* 1.1).

$T = 150°C$	Plâtre ($CaSO_4 - 1/2H_2O$)
$T = 200°C$	Anhydrite soluble ($CaSO_4$)
$T > 365°C$	Anhydrite insoluble

TABLE 1.1 – Produits de décomposition thermique du gypse

En présence d'eau et à température ambiante, les différentes variétés d'hémihydrate et d'anhydrite soluble durcissent, c'est le phénomène de prise du plâtre. La qualité du produit final est conditionnée par la dimension et la forme de grains de départ.

Les enduits à base de chaux

La chaux est le résultat de la décomposition thermique du calcaire ($CaCO_3$) à une température de 850°C dans un four. Elle se présente se forme d'une poudre de couleur blanche. Il existe différentes variétés, en fonction de la préparation, ou des composants rentrant dans la composition initiale de calcaire, d'où des propriétés et des utilisations spécifiques [11]. Il existe deux grandes variétés de chaux qui sont la chaux aérienne dont la teneur des matières argileuses est inférieure à 5 %, il durcit à l'air libre. Par opposition la chaux hydraulique dont le durcissement s'effectue dans l'eau, contient des proportions importantes de SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, qui nous rappelle les composants du ciment portland.

La chaux aérienne se subdivise en chaux éteinte ($Ca\,(OH)_2$) et de la chaux vive (CaO).

Le long de notre travail, nous utiliserons la chaux grasse, qui est bien adaptée à la réalisation de fresques. La chaux grasse a une structure cristalline très petite d'où une bonne plasticité et une facilité d'hydratation.

La *Figure* (1.2) présente le cycle de la chaux depuis la pierre de calcaire jusqu'à son utilisation .



FIGURE 1.2 – Cycle de la chaux

Les pigments et colorants

L'utilisation des pigments remonte à la préhistoire [12]. Les hommes préhistoriques employaient des terres d'ocres, argiles rouges et jaunes, oxydes de fer et craie. On retrouve également des pigments organiques à base de carbone, tels que le noir d'os calcinés, et le noir de charbon de bois.

Les égyptiens puis les phéniciens et les grecs commencèrent à broyer des pierres dures. Ils inventèrent le bleu et le vert égyptien, le blanc de céruse, le rouge de Saturne ou le

minium jaune issu d'un oxyde de plomb. Les chinois, dont le savoir et les découvertes étaient très en avance sur le reste du monde, ont élaboré le vermillon (rouge très opaque qui remplacera le cinabre) environ 2000 ans avant les romains. Les romains héritèrent essentiellement de la palette des égyptiens et des grecs. Les ruines de Pompéi [5], principale source historique d'étude des pigments, ont révélé l'emploi de vermillon sur les murs de ces demeures. Il s'agit exactement du pourpre de Tyr obtenu à partir d'un mollusque.

Pour obtenir un gramme de teinture il fallait dix mille mollusques. Ce qui explique le prix très élevé et sa rareté dont l'usage était réservé aux toges des dignitaires romains. Ce rouge devient vite un symbole de pouvoir et de statut social.

Le Moyen Âge et la renaissance furent témoins d'autres développements. Les Italiens peaufinent le procédé égyptien de la laque pour créer le jaune de Naples, nommé aussi jaune d'étain (un pigment opaque à base de plomb).

En 1856 , un jeune chimiste Anglais, William Henry Perkin [13] essaya de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme qui touchait les troupes anglaises stationnaient en Inde. Ces essais l'amenèrent à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. Il obtient un précipité rouge-brun qui n'avait rien à voir avec la quinine mais qui éveilla sa curiosité. Il venait de découvrir un colorant de bonne qualité pour les textiles, qu'il appela pourpre d'aniline, ou mauvéine. Il venait d'inventer le premier colorant synthétique utilisable par l'industrie.

L'Allemagne pris le relais et développa une très importante industrie de chimie organique et synthétisa différents colorants (garance, indigo...).

En 1864 Eugène Chevreul publia *Des couleurs et leurs applications aux arts industriels* [14], livre dans lequel il répertoria 14400 tonalités chromatiques des colorants naturels ou artificiels (aniline, mauvéine, alizarine, fuchsine, méthylène).

Les liants utilisés dans les peintures murales

Le liant est la composante essentielle d'une peinture [15]. C'est lui qui détermine la technique et qui permet de fixer les pigments au support. Dans le domaine de conservation, cet élément est primordial car un liant qui se dégrade et qui se dénature, entraîne, dans le meilleur des cas une altération de la peinture et dans les pires des scénarios, c'est la peinture entière qui peut gravement se dégrader, parfois de manière irréversible.

Le liant joue ainsi un double rôle : il accroche littéralement le pigment au support ou à la couche inférieure et il tisse un réseau tridimensionnel enserrant le pigment et assurant

la tenue de la pâte pigmentée sur le support. Cette réticulation est essentielle dans la mise en œuvre des liants. Ce phénomène se produit particulièrement durant le séchage ou peu après. Les polymères linéaires des liants s'accrochent avec la structure résineuse, forment des liaisons transversales et deviennent alors de vastes macromolécules, sortes de réseaux tridimensionnels.

Les liants employés en peinture sont principalement organiques. On peut les classifier en trois catégories.

- Les liants lipidiques
- Les liants glucidiques
- Les liants protéiniques

Les liants lipidiques

Ce sont les huiles employées en peinture. Les principales sont l'huile de lin, œillette et de noix. Les artistes augmentent leur siccativité selon le procédé des frères Van Eyck, qui sera décrit par la suite dans la technique de peinture à l'huile.

Huile de lin

C'est l'huile la plus utilisée en peinture [16]. Elle est contenue dans les grains du linum usitatissimum (*Figure* 1.3). Elle est souvent clarifiée en la laissant au repos prolongé à l'abri de l'air, en exposition au soleil. Ce traitement lui permet d'être plus stable et plus siccative. Cette huile a aussi été utilisée comme adjuvant mais en très grande quantité, elle provoquait des plissements au séchage.



FIGURE 1.3 – Les grains de lin

L'huile d'œillette (pavot)

Cette huile est extraite de la graine du pavot noir. Les artistes flamands s'en sont massivement servi. En effet, elle a souvent joui d'une excellente réputation pour sa stabilité au jaunissement.

Également utilisée pour le broyage des pigments les plus clairs comme les blancs et les bleus. L'huile d'œillette a été parfois employée conjointement à l'huile de lin, provoquant certaines dégradations précoces sur certaines peintures comme le craquèlement, dont la cause est leur degré de siccativité qui diffère.

Huile de noix

Pressée à froid, puis affinée, elle a généralement été employée dans la technique à tempéra pour ses propriétés siccatives. L'huile noire : à base de noix et de siccatif (litharge), cette huile dite noire semble avoir été un liant pour les fonds rouges et gris à l'époque de la Renaissance en particulier en Italie.

Cette huile a été utilisée très tôt par certains grands peintres vénitiens, mélangée à de la cire, limitant l'aspect fluide de ce liant effectivement lourd à cause de la présence de plomb. Elle est aussi souvent nommée le médium vénitien. De même, certains maîtres flamands préconisaient l'utilisation de l'huile noire pour la fabrication de médium et en particulier le médium flamand, à base de résine mastic (sorte de gomme).

Ces huiles constituent les liants pour les techniques à l'huile. Les techniques telles que la détrempe, tempéra ou techniques mixtes employaient quant à elles des liants glucidiques et très souvent des liants protéiniques. Seule la technique de la fresque, rappelons-le ne nécessite aucun liant.

Les liants glucidiques

La gomme arabique

On la nomme également « gomme Sénégal ». C'est en fait un exsudat de sève descendante solidifiée, produit naturellement ou à la suite d'une incision, sur le tronc et au pied d'arbres de la famille des acacias. Comestible, elle est récoltée principalement en Afrique (Maghreb, Mali, Sénégal, Tchad, Égypte, Soudan ...).

Les liants protéiniques

Si on observe la structure chimique d'une protéine, on remarque qu'elle consiste en une succession d'acides aminés liés entre eux comme une chaine. Les macromolécules des acides aminés ont une forme en spirale. Les points de liaison représentent les points de faiblesse des colles et déterminent leur vieillissement

Sans rentrer dans les détails, la caractéristique d'un acide aminé est d'accrocher aussi bien sur un support gras que maigre. Ainsi, les colles animales ne nécessitent pas beaucoup de dégraissage de surface à la différence des colles vinyliques.

Colle de gélatine

L'utilisation de cette colle remonte à la haute Antiquité. Les chinois et les égyptiens l'employaient fréquemment. Elle provient des déchets animaux, qui une fois lavés, dégraissés étaient soumis à des solutions acides permettant d'obtenir un jus gélatineux que l'on concentrait.

Colle de poisson

La colle de vessie natatoire d'esturgeon était connue avant 1754 . Très riche en collagène (86 à 93 %), qui fut longtemps importée de Russie. Sa préparation était très longue. Depuis, la colle est fabriquée également avec des déchets de poisson (arrêtes, peau, cartilage)

Colle de peau

La colle de peau se compose avec différentes peaux animales. La plus connue est la colle de peau de lapin, souvent employée en dorure. De nombreux gessos étaient réalisés avec la colle de peau mêlée à des pigments blancs. Cinq à douze couches, étaient nécessaires pour avoir un bon résultat.

La caractéristique la plus intéressante de cette colle, par rapport à la caséine, est sa souplesse. Parmi les colles anciennes, seule la colle de poisson, contenant du collagène, était réputée souple et fine.

Colles d'os

La colle d'os n'apparaît qu'à la fin du $XIII\,ème$ siècle, avant on utilisait de la colle de nerf. La colle de nerf était composée de cartilages et de nerfs. Elle se présente en grains, obtenue par hydrolyse de cellules osseuses. Elle se travaillait à chaud. Il existe peu d'informations à ce sujet. Elle fut utilisée parfois en détrempe. Cependant, nous avons la connaissance de l'utilisation du noir animal qui n'est pas un pigment mais un adjuvant ancien destiné principalement au traitement des huiles. Il est produit par la calcination d'os d'animaux. Sa particularité par rapport aux noirs est liée à des spécificités de mode de cuisson. Cette substance contient de 10 à 12 % de carbone pur.

Le noir d'animal est par contre riche en osséine, produit fortement visqueux. La cellule osseuse jeune, l'ostéoblaste, produit une protéine qu'on appelle l'osséine composant un tiers de tissus osseux qui donne une gélatine très collante qui est la colle d'os. Il libère progressivement l'oxygène contenu dans les pores des os, ce qui en fait un siccatif pour les huiles. Cette substance altère fortement certaines matières qui l'entourent et en particulier les matières colorées. Pour cette raison, elle a été très tôt employée pour décolorer les huiles (lin, noix).

Comme les autres colles animales (gélatine), leur usage est très ancien. En Égypte, durant l'Ancien Empire, elles étaient associées à d'autres liants pour la réalisation de peintures murales. Nous savons qu'elle fut également utilisée en détrempe au Moyen-âge.

Colles de caséine

On appelle colle de caséine, le lait caillé mélangé à de la chaux vive. Le lait écrémé est coagulé à la présure. La caséine, lavée est essorée, moulée ensuite tamisée. Elle se présente sous forme de poudre blanche jaunâtre qui est insoluble dans l'eau mais susceptible de se combiner aux acides et alcalis. Les artistes médiévaux procédaient au mélange caséine/chaux dont l'intérêt principal était une réduction de coût, la chaux étant moins couteuse. Ce mélange était ainsi utilisé en peinture décorative.

Aussi, l'aspect fresque peut être exploité et renforcé en ajoutant un peu de sable. La chaux étant une base (chimiquement) assez forte, c'est elle qui permet la mise en solution, ce qui rend inutile l'apport d'ammoniac et d'autres produits fortement basiques, courant dans les recettes de caséine. Elle sert aussi à peindre, on parle alors de tempéra à la caséine. Les empattements ne produisaient pas de craquelures. Le principe de cette technique reste le même que la tempéra, à la différence, la caséine sert ici de liant, au même titre que l'œuf plus fréquemment employait.

L'œuf

L'œuf est à part dans cette liste des principaux liants. En effet, il est à la fois protéinique (albumine) et lipidique (jaune d'œuf). Il est utilisé depuis très longtemps en peinture murale. Cependant, il était rarement utilisé seul, il était souvent additionné d'une autre colle ou d'une huile. L'œuf entier a notamment été utilisé par Giotto dans ses compositions religieuses. Léonard de Vinci a utilisé du blanc d'œuf pour la Cène (*Figure* 1.4) (le dernier repas pris de Jésus avec ses disciples avant sa crucifixion). Habituellement, c'est le jaune

qui est employé car c'est lui qui contient le liant, la lécithine dite l'huile d'œuf. A l'époque des enluminures, lorsqu'il fallait broyer un pigment dans le but de travailler à la plume et non au pinceau, on utilisait du blanc d'œuf non pas comme liant mais comme adjuvant. Mais on mentionne aussi l'emploi du blanc d'œuf comme liant au Moyen-âge.

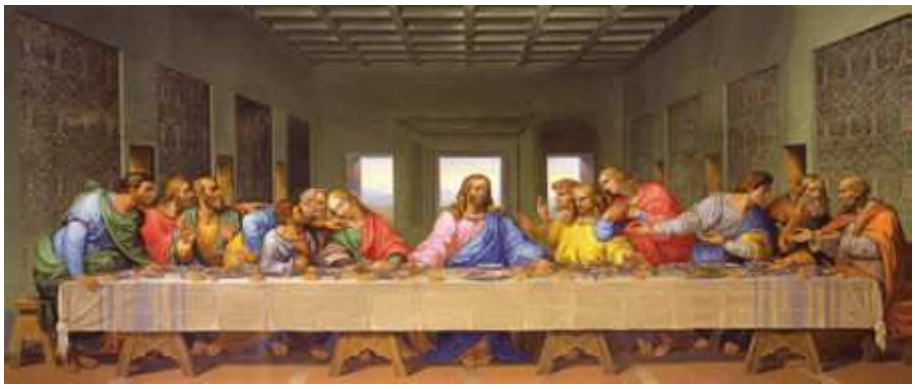


FIGURE 1.4 – La Cène, fresque de Léonard de Vinci (1452 – 1519)

1.3.2 Différentes techniques de réalisation des peintures murales

1.3.2.1 La technique à fresque

La peinture à fresque est une technique particulière de peinture murale dont la réalisation se fait sur un enduit avant qu'il ne soit sec. Le terme fresque provient de l'italien « à fresco » qui signifie dans le frais.

Le fait de peindre sur un enduit frais permet aux pigments de pénétrer dans la masse, et donc aux couleurs de durer plus longtemps qu'une simple peinture en surface sur un substrat. Son exécution nécessite une grande habilité, et se fait très rapidement, entre la pose de l'enduit et son séchage complet. La *Figure* 1.5 montre une coupe stratigraphique d'une fresque peinte sur un mur [17] [18].

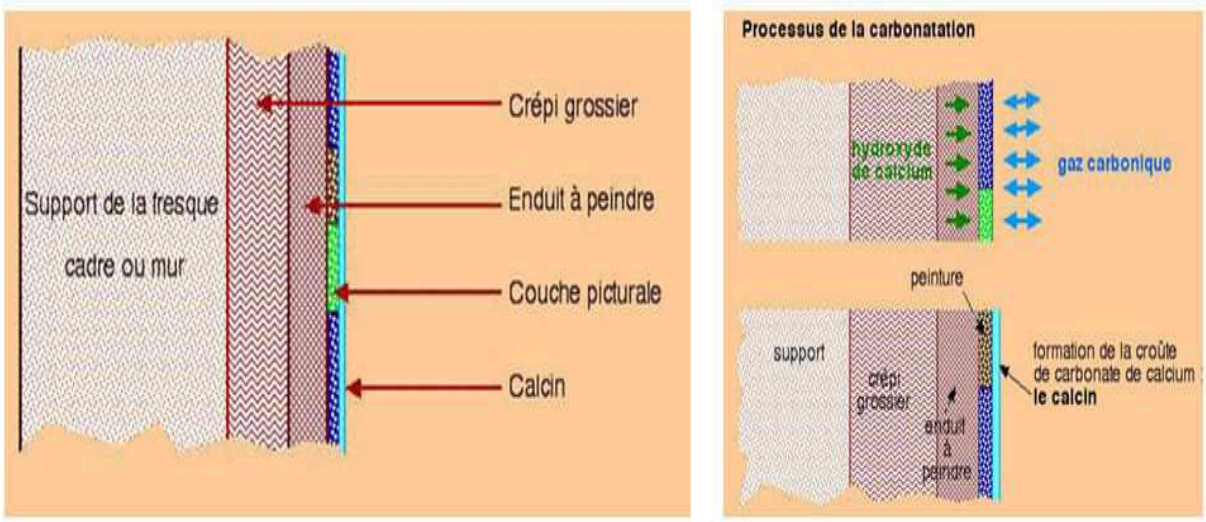


FIGURE 1.5 – Coupe stratigraphique d'une fresque

La chaux aérienne mélangée à de l'eau et du sable, durcit progressivement en se recarbonatant au contact du gaz carbonique de l'air. Ce durcissement reconstitue en quelque sorte le calcaire d'origine on formant le calcin qui fixe les couleurs de la fresque.

Si on utilise les symboles chimiques, la chaux éteinte $Ca\,(OH)_2$, se combine avec le gaz carbonique de l'air CO_2, en reformant le carbonate de calcium $CaCO_3$suivant la réaction 1.1

$$Ca\,(OH)_2 + CO_2 \Rightarrow CaCO_3 + H_2O \tag{1.1}$$

1.3.2.2 La technique de la peinture à l'huile

La peinture à l'huile dont a été inventée au $XIX\,ème$ siècle par le peintre Flamand Van Eyck [19]. C'est une technique picturale qui utilise un mélange de pigments et d'huile siccative, permettant d'obtenir une pâte consistante, cette pâte s'applique à l'aide d'une brosse sur un support tels que la toile, le bois, le carton et les murs dans le cas des peintures murales. Plusieurs types de diluants et de médiums sont employés pour faciliter l'application, ou modifier sa texture.

Apparue à la fin du Moyen Âge en Occident, les primitifs flamands en généralisent son usage qui supplante la technique de la tempéra. Au fil des époques, la technique de la peinture à l'huile va connaître des changements liés aux progrès technologique et aux évolutions esthétiques. Une technique reposant principalement sur la superposition de glacis,

telle que les pratiquaient les flamands et les florentins. La peinture à l'huile évolue vers une technique plus en pâte, enrichie à l'aide de médiums résineux et caractéristiques des écoles hollandaises (Rembrandt, Hals), flamande(Rubens), et vénitienne (Titien, Tintoret) puis des impressionnistes qui sont les premiers à employer la peinture en tube apparue avec l'industrialisation.

La peinture à l'huile est considérée en Occident comme la technique reine. De la renaissance au $XX\,ème$ siècle, ce fut la première technique utilisée par les artistes. Aujourd'hui, la peinture acrylique est privilégiée par rapport à cette technique ancestrale, en raison de la nocivité des diluants nécessaires à sa pratique.

1.3.2.3 Technique de l'aquarelle

L'aquarelle est une technique picturale à base de pigments broyés, agglutinés avec de l'eau et de la gomme d'arabique. Elle se pratique généralement sur un support papier. Cette technique se caractérise par sa transparence et se différencie en cela de la gouache, opaque.

Sa rapidité d'exécution en a longtemps fait une technique de croquis et d'études. Elle a progressivement acquis ses lettres de noblesse pour devenir à partir du $XIX\,ème$ siècle [20], une technique à part entière.

Procédé de peinture consistant à délayer des pigments dans l'eau, découvert en Chine dès le $III\,ème$ siècle, cet art tel que nous le connaissant aujourd'hui'hui'hui, vit jour en Angleterre au $XVIII\,ème$ siècle avec les œuvres de Paul Sandby [21] et fut développé par Thomas Girtin et John Sell [22]. Parmi les autres maîtres de l'aquarelle, on peut citer Raoul Dufy, Paul Cézanne et John Martin.

1.3.2.4 La tempéra

La tempéra signifie en italien « à détrempe ». Tout comme la détrempe, la tempéra utilise l'eau pour dissoudre les couleurs [23]. Les pigments, qui sont la substance colorée de la peinture, se présentent le plus souvent sous forme de poudre et sont constitués d'éléments organiques ou minéraux finement broyés.

Il faut donc une substance pour agglutiner, assurer la cohérence du mélange et lui permettre d'adhérer au support. Ce liant peut être de l'amidon, une gomme (arabique, adragante), une colle, de la caséine (substance tirée du lait) ou le plus souvent du jaune d'œuf.

La *Figure* (1.6)montre une illustration de la peinture à tempéra, tableau peint par Nicolo di Pietro et exposé actuellement au musée du Louvre à Paris.



FIGURE 1.6 – La conversion de Saint Augustin (détrempe, peinture sur bois) Nicolo di Pietro – Paris, musée du Louvre

L'ajout d'eau, qui caractérise cette technique, donne à la peinture sa fluidité et permet alors d'être appliquée plus facilement sur le support. Pour peindre un panneau de bois ou une paroi murale à tempéra, on les recouvre d'abord de nombreuses couches de préparation à base de craie ou de plâtre. Au *XV ème* siècle, cette technique était aussi utilisée sur toile. La tempéra est une technique claire est lumineuse, précise assez solide, mais pas totalement irréversible. Elle peut se dissoudre en présence d'eau et ne peut pas être reprise facilement. La tempéra compte parmi les plus anciennes techniques picturales. On en trouve des traces dans la peinture antique, Egyptienne et Romaine mais c'est aussi la technique privilégiée par les peintres d'icônes byzantines. Elle domine tout le Moyen Âge, jusqu'au *XV ème* siècle où on lui préfère peu à peu la peinture à l'huile, plus résistante et permettant des effets plus variés.

1.3.2.5 La technique à la gouache

C'est aussi un type de peinture ressortissant à la catégorie des détrempes. Les pigments sont mélangés à des charges (glycérine, sulfates de baryum, fiel d'œuf, savon), qui donnent à la couleur une consistance pâteuse et opaque, et à de la gomme arabique, additionnée de plastifiants (sucre, glycérine). Il en résulte une couleur relativement épaisse et mate, qui se travaille habituellement en aplat (plage de couleur uniforme). Ainsi préparée, elle peut se conserver un certain temps.

1.4 Classification des méthodes d'imagerie non-invasives pour l'analyse d'œuvre d'art

Les techniques optiques représentent des outils puissants et polyvalents pour le diagnostic des œuvres d'art. Une très bonne introduction à ces techniques est proposée par Claudia DAFFARA et al. [24]. Ces techniques sont non-invasives et non destructives qui présentent en général une bonne sensibilité. Elles permettent de réaliser des images plein champ d'œuvre d'art dans un format visuel à l'œil nu. Les techniques optiques pour le diagnostic d'œuvres d'art peuvent être classées suivant différents critères, par exemple en fonction de la nature cohérente ou non-cohérente de la source de lumière utilisée pour les éclairer, ou encore par le type d'information qu'elles fournissent : analyse de surface, mise en évidence des défauts de structure, les couches masquées et enfin l'identification des pigments rentrant dans la composition des peintures.

1.4.1 Techniques infrarouge

Ces techniques font appel au rayonnement infrarouge dont le principe sera développé par la suite. Il existe deux approches pour mesurer la radiation infrarouge en contrôle non-destructif : soit une approche passive, soit une approche active.

1.4.1.1 Approche passive

Elle est basée sur le fait qu'il y a presque toujours un gradient de température dans un matériau qu'il soit constitué d'une seule couche ou de plusieurs. Le gradient thermique engendre un flux de conduction thermique. Si ce flux rencontre des matériaux différents (par exemple des pierres dans la terre ou des cavités dans une fresque) il va faire apparaître

en surface des inhomogénéités de température qui vont révéler des structures dans la profondeur du matériau.

La thermographie infrarouge passive est simple à mettre en œuvre. Le dispositif de mesure se compose essentiellement d'une caméra infrarouge qui permet de visionner et d'enregistrer les rayonnements émis par la surface du matériau ausculté et optionnellement d'un ordinateur pour l'enregistrement et le post-traitement des thermographies (*Figure* 1.7).

La caméra permet de visionner la scène thermique dans le spectre infrarouge. Par un rapide traitement, les cartes de luminance sont transformées en cartes de températures apparentes. Une image de l'objet sous contrôle est enregistrée et traitée par la caméra afin d'obtenir le thermogramme de la scène thermique.

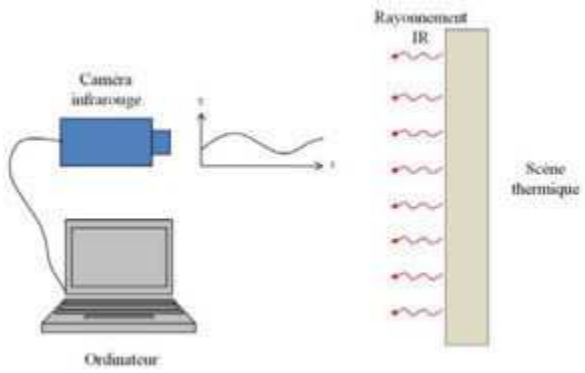


FIGURE 1.7 – Dispositif de mesure en thermographie infrarouge passive

Yukitoma et al. [25] ont montré l'intérêt de la thermographie infrarouge passive dans leurs travaux. Ils voulaient analyser la surface d'un aéroport pour trouver des décollements entre les couches de béton bitumineux. Ils se sont rendus compte que la méthode acoustique d'impact avec un marteau n'est pas envisageable car il faudrait plusieurs jours pour inspecter toute la surface.

Ils ont opté pour la thermographie infrarouge qui est largement utilisée pour la détection de la position des défauts dans les piliers en béton et les routes [26].

La méthode est basée sur la mesure de la différence de température entre la surface saine et la zone où y a des décollements. Comme le transfert de chaleur est bloqué entre les couches en raison de l'air qui joue le rôle d'isolant, la température de surface au niveau de cette zone diminue la nuit et augmente la journée comparée au zones saines, comme montré sur la (*Figure* 1.8).

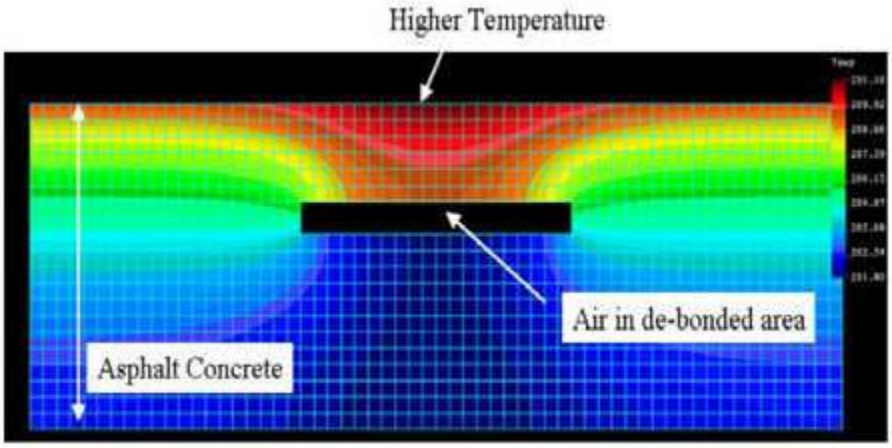


FIGURE 1.8 – Exemple d'image d'analyse thermique, prise le jour

La méthode a montré l'efficacité de la thermographie pour l'inspection de grandes surfaces, mais elle a également mis en évidence un certain nombre de problèmes, notamment sa grande sensibilité aux conditions environnementales et aux conditions de surface telles que les radiations solaires, la température de l'air, la vitesse du vent, la rugosité de surface ainsi que la présence de corps étrangers sur la surface. De plus, cette technique ne permet pas de déterminer les dimensions des défauts en termes de profondeur et d'épaisseur.

Avantages de la méthode

La thermographie infrarouge passive, de par sa relative facilitée, présente de nombreux avantages :

- C'est une méthode de contrôle ayant un grand rendement car le matériel étant maniable et léger, les mesures peuvent s'effectuer rapidement sur de grandes surfaces. Elles permettent également d'ausculter des surfaces à grande distance, ce qui réduit les coûts d'intervention.
- Il s'agit d'une méthode non destructive et sans contact pour laquelle on interfère pas avec la surface à ausculter.
- Les résultats sont relativement faciles à interpréter lorsqu'on se limite à une appréciation qualitative.

Limites de la méthode

Il faut noter en premier lieu que la mesure de thermographie infrarouge étant très sensible à de nombreux paramètres, les biais de mesure sont d'autant plus importants. Il est donc

toujours préférable de coupler les mesures infrarouges à des mesures dans le visible afin de vérifier que les anomalies thermiques détectées sur les thermographies soient bien dues à des modifications locales des propriétés thermiques du matériau et non à des artéfacts de mesure.

1.4.1.2 Approche active

Une approche permet de contrôler le gradient thermique dans les matériaux et donc ne pas être dépendant des variations de la température ambiante telles que le passage nuit-jour ou hiver-été.

En thermographie infrarouge active, il est donc nécessaire de propager un flux de chaleur dans la pièce à inspecter. Ce flux peut être généré par une méthode optique, acoustique [27], électrique ou par déformation mécanique [28] [29]. La méthode ayant été choisie, le positionnement de la source et la durée de l'échauffement sont notamment fonction du matériau à inspecter, de son épaisseur ainsi que de la nature, de la position et de l'orientation du défaut attendu ainsi que les motifs masqués ou la superposition de couches dans le cas de peintures murales. Une des méthodes à été développée en particulier par Jean - Luc Bodnar dans ses travaux sur le diagnostic des peintures murales [30].

En thermographie active, les caractéristiques des sources de stimulation étant connues et maitrisées, il est possible d'obtenir des résultats quantitatifs sur les hétérogénéités présentes dans le matériau du moins si on sait estimer les conductivités et diffusivités thermiques des matériaux observés.

1.4.1.2.1 Thermographie pulsée (PT) ou flash

La thermographie pulsée est la technique la plus répandue des approches en thermographie active. Elle est caractérisée par sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre [31]. Lors d'un test, la surface de l'échantillon à inspecter est stimulée à l'aide d'une impulsion thermique, qui génère à la surface un gradient, idéalement uniforme (*Figure* 1.9).

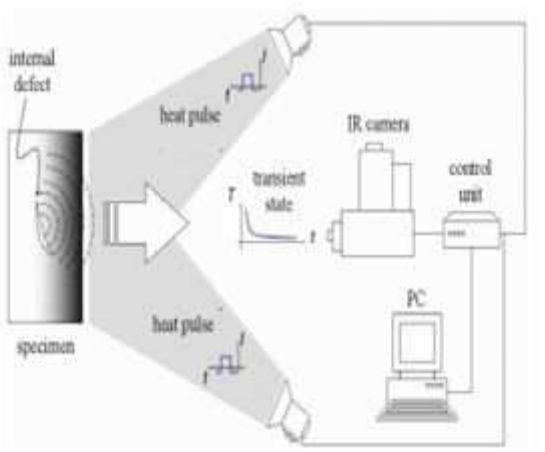


FIGURE 1.9 – Représentation schématique du montage expérimental utilisé en thermographie infrarouge pulsée [32]

Suite à l'impulsion, un gradient de température apparaît en surface. Le front de chaleur se propage ensuite par diffusion à l'intérieur du matériau, créant ainsi l'état transitoire nécessaire à l'inspection. Dans un milieu homogène, la chaleur se répartit uniformément mais la présence d'un défaut dans l'épaisseur du matériau modifie localement la diffusivité. On observe ainsi en surface des différences de températures entre zones saines et zones défectueuses. Ces différences de température apparaissent une fois que le front thermique a atteint les défauts. Par conséquent, plus un défaut est profond, plus il apparaitra tardivement et avec un contraste moindre. Selon l'épaisseur et la diffusivité du spécimen à inspecter, la stimulation peut durer de quelques microsecondes à plusieurs secondes [33].

L'enregistrement de thermogramme commence simultanément avec l'impulsion thermique ou dès que celle-ci se termine. L'enregistrement s'effectue à pas de temps constant. On obtient ainsi une séquence de thermogrammes, ensemble de pixels de coordonnées (i, j), pour lesquels il est possible d'extraire à chaque pas de temps une valeur de température de surface T. On peut ainsi tracer pour chaque pixel la courbe d'évolution de la température de surface (*Figure* 1.10)

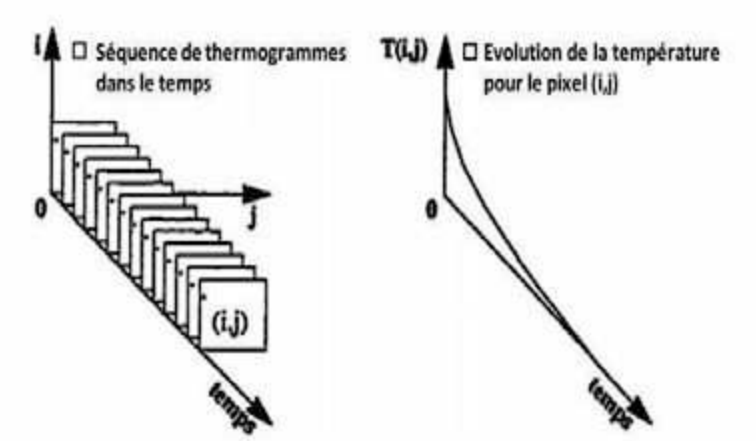


FIGURE 1.10 – Illustration des enregistrements effectués en PT [34]

Le traitement classique des thermogrammes en pulsed thermography (PT) repose sur l'étude des contrastes thermiques entre zones saines et zones présentant des défauts. La$Figure$ (1.11) [35] présente un exemple de courbes obtenues en PT sur du béton.

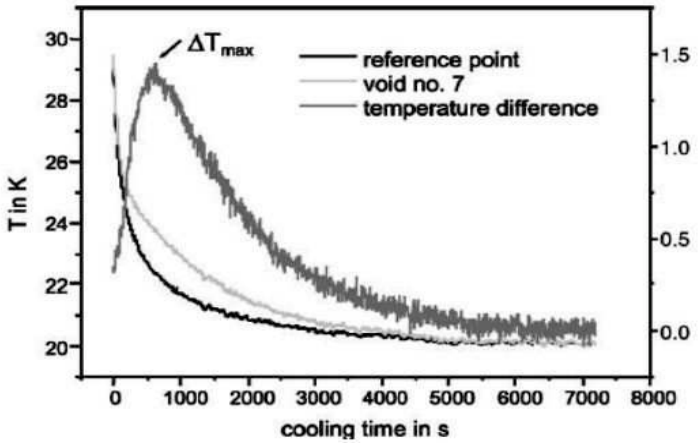


FIGURE 1.11 – Température de surface du matériau sain, du matériau altéré et différence de température entre les deux zones avec localisation du contraste maximum

Par définition, une impulsion de Dirac $\delta(t)$ possède dans le domaine fréquentiel un spectre dont l'énergie est répartie également entre toutes les fréquences de 0 à l'infini. L'impulsion de Dirac est une notion idéale qui ne peut être créée artificiellement. Une stimulation thermique réelle a dans le domaine temporel une durée et une amplitude finies qui se traduisent dans le domaine fréquentiel par un spectre ne couvrant pas l'intégralité des fréquences et dont les amplitudes ne sont pas toutes égales ($Figure$ 1.12). On simplifie l'analyse de la stimulation thermique réelle en la représentant par une onde en créneau carré dans le domaine temporel.

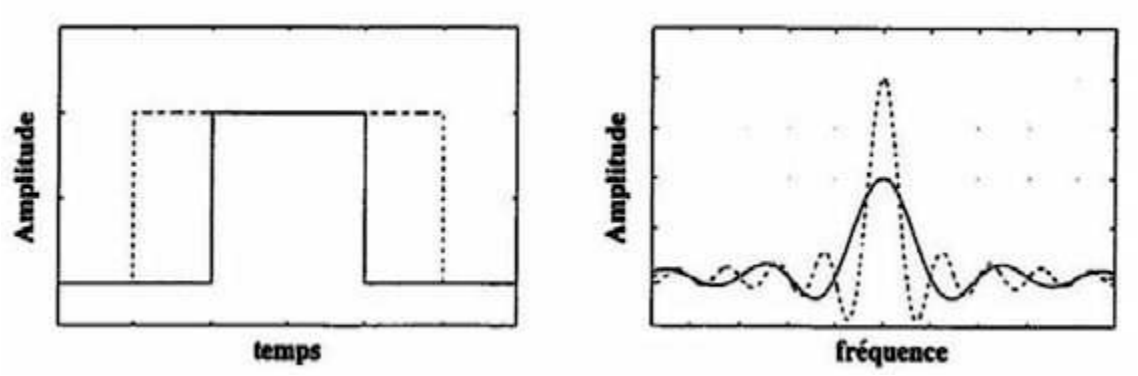


FIGURE 1.12 – Représentation en domaine temporel et fréquentiel d'une stimulation thermique réelle simplifiée

Il est utile de noter que les stimulations les plus longues dans le domaine temporel ont les spectres les plus étroits dans le domaine fréquentiel ce qui implique, plus la durée de l'impulsion est élevée, plus l'énergie spectrale se concentre dans les basses fréquences.

La diffusion thermique dans le matériau étant inversement proportionnelle à la fréquence d'excitation (1.2), les hautes fréquences permettent une analyse en surface, et les basses fréquences se propagent plus profondément dans le matériau [36]. On améliorera donc la visibilité des défauts en profondeur en augmentant le temps de chauffage.

Un contraste maximum $\triangle T_{max}$ apparaît pour un temps particulier t_{max}, qui dépend de la profondeur du défaut mais également de ses dimensions, des propriétés du matériau ainsi que du temps de chauffage.

Cielo et al. [37] ont montré que le temps d'observation nécessaire pour détecter un défaut est fonction du carré de la profondeur (1.2). Quant à la perte de contraste c, Allport et al [38] ont montré qu'elle était proportionnelle au cube de la profondeur (1.3).

$$p = \sqrt{\frac{a}{\pi.f}} \qquad \longleftrightarrow t \approx \frac{z^2}{a} \tag{1.2}$$

et

$$c = \frac{1}{z^3} \tag{1.3}$$

Avec :

f Fréquence (Hz)

z Profondeur (m)

a Diffusivité thermique $(m^2.s^{-1})$

L'équation (1.3) montre une perte de contraste très rapide avec la profondeur. Il est donc nécessaire si l'on souhaite observer des défauts, d'utiliser une stimulation de longue durée de manière à transférer un front thermique plus intense jusqu'au défaut et ainsi améliorer la réponse.

1.4.1.3 Distribution aléatoire dans le temps de flash

Jean-Luc BODNAR a développé une méthode basée sur l'excitation aléatoire de la surface à analyser. L'intérêt d'une méthode d'excitation aléatoire est équivalente à un spectre large de hautes fréquences et basses fréquences d'excitation. La méthode est donc évidémment plus efficace qu'un seul pulse ou Dirac qui a une réponse relativement peu sensible à la profondeur des défauts, il a en particulier analysé une peinture de Saint Christophe, oeuvre florentine de la fin du $XIV\,ème$ siècle.

La thermographie de phase pulsée (PPT) correspond à la réunion des techniques de thermographie pulsée et de thermographie modulée. En effet, elle se base sur la combinaison d'une excitation impulsionnelle (PT) et d'une analyse fréquentielle de l'évolution des phases et des amplitudes des températures (LT).

1.4.1.4 Thermographie modulée périodiquement

Un premier avantage de la répétition de l'excitation thermique (Dirac, créneau, etc...) est de permettre un traitement de signal afin d'extraire le signal utile du bruit. Si on peut additionner N signaux, le signal s'améliore comme $\sqrt{N}$.

Lorsque l'expérimentateur crée l'excitation, il dispose en plus du signal de référence contenant la fréquence d'excitation et sa phase (ou origine des temps) par rapport au signal observé à la surface du matériau.

L'extraction du signal utile du bruit se fait par une technique de détection synchrone, qui permet d'extraire couramment un signal 100.000 fois plus petit que le bruit.

Le principe de la thermographie modulée (lock-in thermography) est donc d'étudier le déphasage et l'amplitude de la réponse en température d'un spécimen par rapport à une sollicitation thermique sinusoïdale en régime établi. Pour cela, l'échantillon à analyser est soumis à un chauffage sinusoïdal de pulsation ω appliquée en surface [39]. Celui-ci introduit des vagues thermiques qui seront fortement atténuées et dispersées à l'intérieur du matériau. Le champ thermique résultant est enregistré par une caméra thermique qui capte les émissions infrarouge de la surface. La *Figure* (1.13) montre un exemple de

montage expérimental utilisé en thermographie infrarouge modulée.

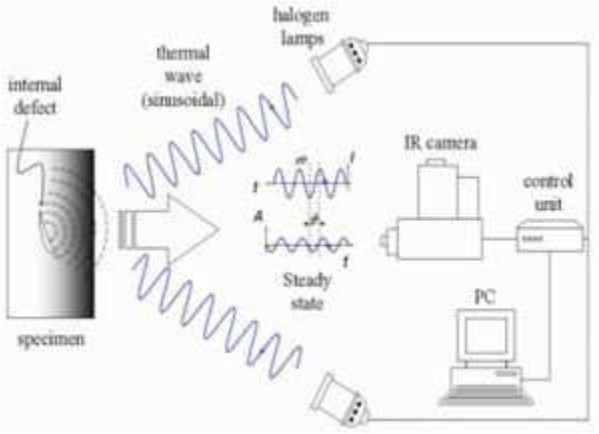


FIGURE 1.13 – Schéma du montage expérimental utilisé en thermographie modulée

Le traitement numérique consiste à appliquer une transformée de Fourier rapide (FFT) sur chaque pixel de l'image. On extrait ainsi la phase et l'amplitude en régime permanent. On peut ainsi obtenir une image en amplitude et en phase pour la fréquence de simulation.

L'intérêt de cette méthode est que le déphasage est indépendant des caractéristiques optiques dans infrarouge (absorption, émission) de la surface de l'objet à analyser. Les images de phase ne sont donc pas sensibles aux problèmes de non uniformité de chauffage d'où une plus grande facilité d'emploi sur de larges surfaces que la PT [33]. Ceci la rend particulièrement intéressante pour l'investigation de mosaïques, de fresques ou de peintures murales [40]. De plus, les images en phase sont caractérisées par la capacité de pouvoir sélectionner la profondeur d'inspection en fonction de la fréquence de stimulation. La profondeur d'investigation d'une image de phase est approximativement donnée par la profondeur p (1.2) de pénétration des ondes thermiques . Plus la fréquence de stimulation diminue plus l'inspection révéle des défauts plus profonds.

En effet, ne connaissant pas a priori la profondeur du défaut, il est nécessaire d'examiner différentes fréquences, ce qui rallonge le temps de mesure. Elle est donc plus longue que les méthodes impulsionnelles mais elle permet d'obtenir un rapport $^{signal}/_{bruit}$bien meilleur.

1.5 Autres techniques de diagnostic de peintures murales

1.5.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

L'application de la diffractométrie à l'étude des constituants des œuvres d'art se heurte à la nécessité de prélever suffisamment de matière pour obtenir un résultat satisfaisant. Plusieurs dizaines de milligrammes de matière sont en effet nécessaires pour obtenir une analyse.

En association avec les méthodes d'analyse élémentaires (qui ne donne accès qu'à l'élément chimique et non à la formule complète) la diffraction permet une détermination parfaite des minéraux constitutifs des pigments. Par exemple l'azurite et la malachite ne donnent qu'un signal cuivre en analyse élémentaire. Seule la diffraction des rayons X permet de les différencier. Il en est de même des pigments à base de plomb ou de fer. Les blancs de plomb sont particulièrement bien identifiés par cette méthode, alors qu'en spectrométrie élémentaire différents éléments gênent la reconnaissance.

1.5.2 La fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux (céramique, verres, glaçure, pierres..). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux afin de connaître la technique de fabrication des objets, d'établir des classifications des collections et de retrouver les provenances à partir d'objets de fouilles découverts dans les ateliers et utilisées comme éléments de référence.

Avantages et limites

Avantage : C'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années après sa préparation. Les

étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse.

Limites : Les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par fluorescence X

1.5.3 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. Le spectromètre de masse est souvent couplé avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

1.6 Infrarouge lointain (Térahertz)

Au-delà de $\lambda = 15\,\mu m$ commence le domaine appelé infrarouge lointain par les opticiens et térahertz par les électroniciens.

Ce domaine a longtemps été méconnu parce que l'atmosphère et plus particulièrement la vapeur d'eau absorbe complètement en moins d'un mètre de parcours ce rayonnement. La fenêtre entre $30\,\mu m$ (longueur d'onde à partir de laquelle les détecteurs quantiques n'ont plus d'efficacité) et $3\,mm$ (longueur d'onde la plus basse des radars) a donc été peu explorée.

Des applications pourtant existent en particulier les applications spatiales. Notre laboratoire a eu des études pour $l'ESA$ avec Thalès et Astrium pour caractériser l'émissivité à la température de $40\,K$ de revêtements des satellites $PLANCK$ et $HERSCHEL$. Pour cette température très basse, $75\,\%$ du rayonnement est émis aux longueurs d'onde supérieures à $70\,\mu m$.

Nous nous sommes aperçus que pour des épaisseurs de l'ordre $75\,\mu m$ ces revêtement étaient semi transparents.

Grâce à l'appui de $l'ESA$ nous avons acquis le matériel le plus évolué que nous ayons pu trouvé dans le commerce (bolomètre refroidi à l'hélium liquide, spectromètre à transformée de Fourier utilisable dans l'infrarouge lointain). Disposant de ce matériel nous avons pensé au problème de visualisation de scènes masquées par un badigeon de nature diélectrique.

Quel était l'état de l'art au moment où nous avons abordé ce travail de thèse ?

Des développements encore plus récents ont permis d'observer en profondeur des œuvres d'art [41]. Les progrès des matériels ont permis de voir apparaitre sur le marché des caméras térahertz certe 1000 fois moins sensibles que le bolomètre dont nous disposions mais permettant d'avoir directement une image de la scène.

En 2014 la société NETHIS a mis sur le marché un matériel qui convertit les photons dans l'infrarouge lointain en photons dans l'infrarouge proche[42]. En bref un appareil qui peut être placé sur une caméra classique infrarouge telle que celle dont nous disposons au laboratoire.

De nombreuses études avaient été entreprises en tant qu'extension du domaine des radars pour visualiser des objets (couteaux...etc) cachés sous des vêtements.

Ces dispositifs utilisés dans les aéroports fonctionnent par réflectométrie sur la peau (constituées essentiellement d'eau opaque aux térahertz) avec des longueurs d'onde de l'ordre de $5\,\mu m$. Ce domaine de longueurs d'onde ne convient pas à notre étude car les épaisseurs des couches sont de 10 à 100 fois plus faibles que celles des vêtements.

Des applications plus récentes ont permis d'observer des fissures et des défauts à l'intérieur de composites aéronautiques.

Au chapitre 3 nous développerons deux méthodes, l'une active, l'autre passive utilisant l'infrarouge lointain.

1.7 Etat de l'art des photons balistiques

L'idée initiale a été développée en utilisant des radars de réquences inférieures à 100 gigahertz ou si on est opticien des photons de longueur d'onde supérieure à $3\,mm$.

L'exemple de l'observation sous un manteau végétal est très caractéristique : une onde radar se réfléchit d'abord partiellement sur la canopée, une partie se diffuse dans le couvert végétal et enfin une partie atteint directement le sol et une petite partie se réfléchit sur le sol et atteint directement un récepteur (*Figure* 1.14).

Si on prend le cas d'une forêt, la différence de temps entre le retour du signal réfléchi par le sommet d'arbres de taille $15\,m$ et le sol est de 100 nanosecondes. Les réflexions diffuses aussi bien à l'aller qu'au retour sur les branches et feuillages parcourent des chemins très supérieurs à $30\,m$ et donnent des signaux apparaissant au-delà des 100 premières nanosecondes.

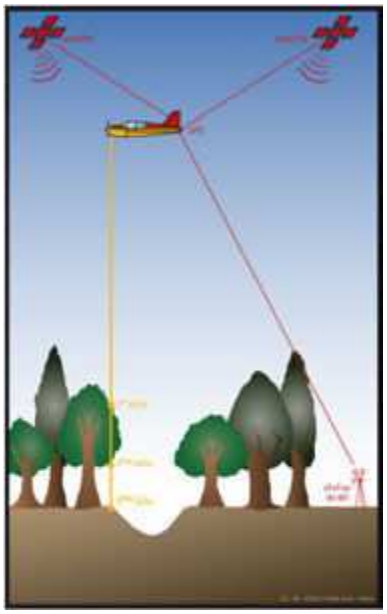


FIGURE 1.14 – Observation sur un manteau végétal

Depuis longtemps, il n'y a pas de difficulté ni pour générer des impulsions radars de quelques nanosecondes et ni pour mesurer des écarts de temps en dizaines de nanosecondes. Ainsi (*Figure* 1.15) voit on apparaitre le relief du terrain et éventuellement des structures cachées à l'observation aérienne par la végétation comme les fossés d'un camp romain (*Figure* 1.16).

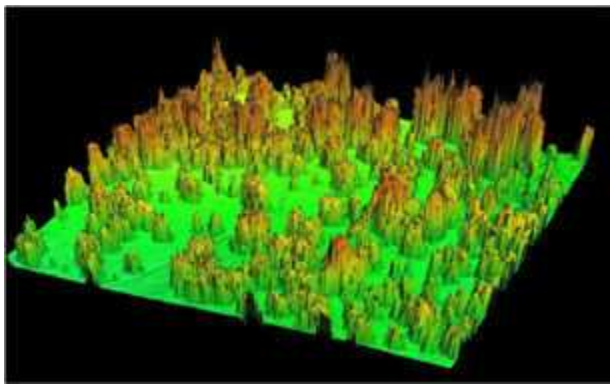


FIGURE 1.15 – Relief du terrain observer

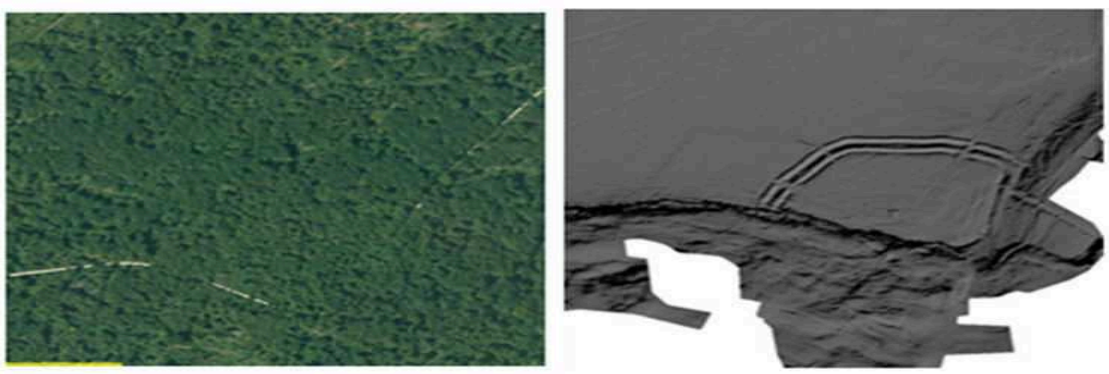


FIGURE 1.16 – Fossés d'un camp romain

Dans des applications plus militaires on détecte ainsi aisément des véhicules camouflés sous des arbres.

Dans le problème qui nous intéresse dans ce mémoire, les dimensions sont infiniment plus petites, de l'ordre de $100\,\mu m$ à $500\,\mu m$ soit 100.000 fois plus petites. Les différences de temps entre les deux ondes de réflexion doivent être comptées en picosecondes. La mise en œuvre nécessite donc l'utilisation de lasers impulsionnels picosecondes et des moyens de détection correspondants.

Nous n'avons pas trouvé d'études qui correspondaient aux dimensions des peintures ou fresques. Par contre on peut noter que cette idée a été développée pour l'étude de tissus biologiques. On sait que ces tissus sont beaucoup plus transparents (par exemple la joue laisse passer un peu de lumière visible) que les opacifiants tels qu'une couche de chaux ou un repeint [43]. La distance entre deux événements de diffusions ou libre parcours de diffusion est de l'ordre de $50\,\mu m$: ceci veut dire que la lumière traversant une couche de $50\,\mu m$ de tissus biologique est peu diffusée. Ceci permet de faire des images avec une résolution de l'ordre du centimètre avec des profondeurs atteignant $3\,cm$. L'objectif consistait à caractériser une tumeur dans un sein (*Figure* 1.17) [44].

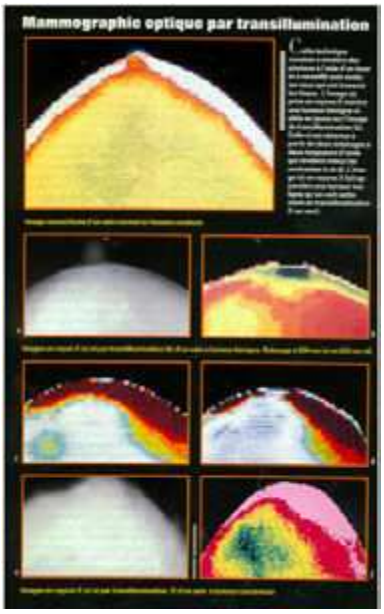


FIGURE 1.17 – Caractérisation d'une tumeur dans un sein

Nous verrons au chapitre 4 que nous avons pu effectuer des mesures sur des peintures masquées avec une résolution spatiales très supérieures à celles utilisées en mammographie.

1.7.1 Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à l'étude bibliographique.

Dans la première partie, nous avons présenté les différentes techniques de peintures murales à travers l'histoire ainsi que les matériaux utilisés pour leur réalisation.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une synthèse des différentes méthodes d'imagerie non-invasives et non destructives pour l'analyse des œuvres d'art.

Dans ce travail, nous utiliserons la méthode de la thermographie infrarouge active pour le diagnostic des peintures masquées par une couche de chaux. Le fait d'apporter une excitation thermique externe à l'échantillon nous permet de visualiser les champs de température à la surface de l'échantillon par une caméra infrarouge, et les thermogrammes obtenus nous permettent de retrouver les motifs masqués, les résultats seront traîtés dans les chapitres qui suivent.

Chapitre 2

Notions générales sur le rayonnement thermique

2.1 Introduction

2.2 Les grandeurs radiométriques

La nature de la chaleur n'a vraiment été comprise qu'à la fin du $XIX\,ème$ siècle avec le développement de la thermodynamique statistique. Néanmoins, vers 1800, le mathématicien Joseph Fourier travailla sur l'étude de la transmission de la chaleur, sans en connaître sa nature exacte [45]. Il supposa que la chaleur se propageait des zones chaudes vers les zones froides perpendiculairement aux surfaces isothermes et proportionnellement à la différence de température. La résolution de l'équation de la chaleur (équations aux dérivées partielles) a amené Fourier à développer les séries et intégrales qui portent son nom.

2.2.1 Champ de température

Les transferts d'énergie sont déterminés à partir de l'évolution dans l'espace et dans le temps de la température $T = f(x, y, z, t)$. La valeur instantanée de la température en tout point de l'espace est un scalaire appelé champ de température. On peut distinguer deux cas :

- Champ de température indépendant du temps : le régime est dit stationnaire.
- Evolution du champ de température avec le temps : le régime est dit transitoire ou

non stationnaire.

2.2.2 Surface isotherme

Les points ayant à chaque instant, la même température, forment une surface isotherme. En régime stationnaire les surfaces isothermes sont invariantes. En régime instationnaire, elles sont essentiellement mobiles et déformables.

Une surface isotherme, en un instant t_1 satisfait à l'équation (2.1).

$$f(x, y, z, t_1) = T_1 \tag{2.1}$$

Avec : T_1 température commune à tous les points de la surface isotherme.

Un point d'un milieu ne pouvant avoir qu'une seule température, les surfaces isothermes ne peuvent se couper sauf dans le cas où elles se terminent aux frontières d'un corps ou dans le cas où elles forment des surfaces fermées à l'intérieur d'un corps.

2.2.3 Gradient de température

Si l'on réunit tous les points de l'espace qui ont la même température, on obtient une surface dite surface isotherme. La variation de température par unité de longueur est maximale suivant la normale à la surface isotherme. Elle est appelée gradient de température (*Figure* 2.1).

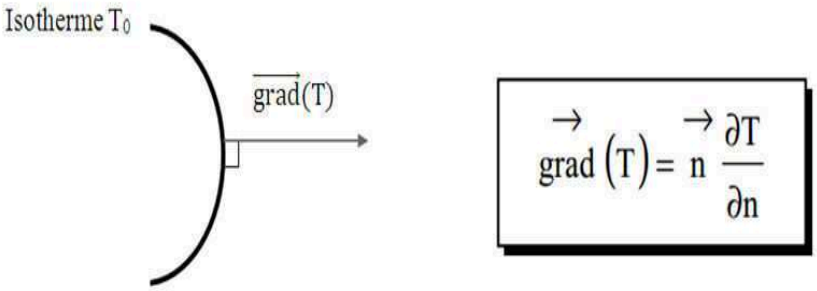


FIGURE 2.1 – Isotherme et gradient thermique

Avec

$\overrightarrow{n}$: vecteur unitaire de la normale.

$\frac{\partial T}{\partial n}$: dérivée de la température le long de la normale.

2.2.4 Les modes de transfert de chaleur

Il existe trois modes de transfert de chaleur, à savoir la conduction, la convection et le rayonnement.

2.2.4.1 Transfert de chaleur par conduction

Le phénomène de conduction de la chaleur est dû à la non-uniformité de la température qui produit un transfert d'énergie thermique d'un point à un autre du système mais sans transport macroscopique de matière.

La conduction a lieu dans tous les milieux (fluides (gaz ou liquides) ou solides).

Du point de vue macroscopique, les porteurs diffèrent suivant le milieu considéré.

Dans les solides non métalliques, la conduction est assurée par le transfert de proche en proche de l'énergie de vibration des atomes. Les porteurs associés à ces ondes longitudinales sont des phonons. Dans les métaux, l'échange d'énergie se fait par les électrons libres (énergie de translation) et c'est un processus plus efficace que la vibration des atomes. Les alliages métalliques sont donc de bons conducteurs de chaleur.

Le bilan d'énergie, et l'expression de la loi de Fourier conduisent à l'équation générale de conduction de la chaleur dans un corps homogène (2.2)

$$\bar{\lambda}\triangle T + P = \rho C\frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.2}$$

Avec

- $\bar{\lambda}$ est la conductivité thermique du matériau $(W.m^{-1}.K^{-1})$
- $\triangle T$ désigne le laplacien de température.
- P est l'énergie produite au sein du matériau $(W.m^{-1})$. Elle est souvent nulle (cas des dépôts de chaleur en surface de murs), mais l'on peut citer de nombreux cas où elle ne l'est pas, le cas de transfert thermique par conduction au sein des combustibles nucléaires, ou l'absorption de la lumière ou des micro-ondes dans les matériaux semi-transparents.
- ρ masse volumique du matériaux $(kg.m^{-3})$
- C capacité thermique massique $(J.kg^{-1}.K^{-1})$

2.2.4.2 Transfert de chaleur par convection

Le transfert thermique par convection se produit par le déplacement des particules (atomes, molécules, ions...). Il ne peut se produire que dans les fluides (liquides ou gaz). Dans les solides la convection est impossible car les atomes ne changent pas de place, ils ne font que vibrer autour de leurs positions d'équilibres.

La convection peut se faire de façon naturelle, dans ce cas les variations de masse volumiques dues à la dilatation vont engendrer des mouvements macroscopiques (chauffage d'un liquide par le dessous).

La convection peut être aussi forcée par l'intermédiaire d'un ventilateur ou d'une pompe. Cette utilisation est courante quand on veut augmenter la puissance du transfert thermique.

2.2.4.3 Transfert de chaleur par rayonnement

Contrairement à la conduction et la convection, le transfert thermique par rayonnement est le seul mode de propagation de chaleur à travers le vide et ce n'est pas l'air qui transporte l'énergie mais les photons.

2.3 Lois fondamentales du rayonnement thermique

2.3.1 Découverte des infrarouges par William HERSCHEL

En 1800 , Herschel a voulu savoir si toutes les couleurs qui forment la lumière solaire apportent la même quantité de chaleur. Il a donc l'idée, en déviant vers l'intérieur d'une pièce la lumière du soleil avec un petit miroir et on l'envoyant à travers un prisme, de poser un thermomètre devant chaque couleur de l'arc-en-ciel ainsi formé.

Après avoir constaté que la température augmente régulièrement du bleu au rouge, il veut avoir un point de référence en mesurant la température ambiante de la pièce. Pour ce faire, il se contente de pousser son thermomètre un cran après le rouge, là où il n'y a normalement plus rien puisqu'il n'y a de rayonnement visible. Il constate que la température est plus forte. Il vient de découvrir les infrarouges. Herschel a par la suite montré qu'il s'agissait bien d'une lumière invisible, laquelle a exactement les mêmes propriétés que la lumière visible.

2.3.1.1 Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique (*Figure* 2.2) est divisé en plusieurs régions, les ondes électromagnétiques couvrent un large domaine de fréquences ou de longueurs d'ondes et peuvent être classées d'après leurs sources principales. Cette classification n'a pas de limites précises, puisque différentes sources émettent des ondes dans des domaines de fréquences qui se recouvrent.

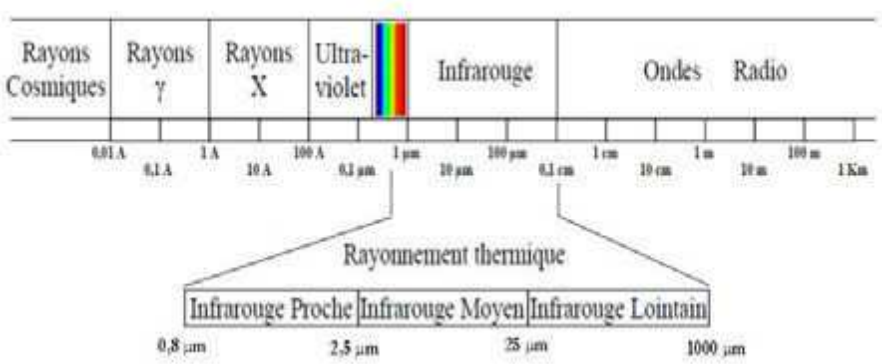


FIGURE 2.2 – Spectre électromagnétique

Le domaine infrarouge s'étend de 0.8 μm à 1000 μm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories qui sont les suivantes :

- Le proche infrarouge qui s'étend de 0.8 à 2.5 μm soit 12500 à 4000 cm^{-1}
- Le moyen infrarouge qui s'étend de 2.5 à 25 μm soit 4000 à 400 cm^{-1}
- Le lointain infrarouge qui s'étend de 25 à 1000 μm soit 400 à 10 cm^{-1}

2.3.2 La chaîne radiométrique

On appelle chaîne radiométrique, l'ensemble des phénomènes qui se produisent depuis l'émission par la source, jusqu'à l'absorption par le récepteur. Les sources de rayonnement sont les composants de la chaîne radiométrique qui produisent le rayonnement à partir d'une autre forme d'énergie. Les récepteurs de rayonnement, ou détecteurs, sont les composants capables de transformer le rayonnement reçu en une autre forme d'énergie.

2.3.2.1 Rappel de radiométrie : Grandeurs caractérisant les sources

Le flux énergétique

Le flux énergétique ϕ correspond à un débit d'énergie Q. En d'autre termes, il s'agit d'une

puissance émise par une source, transmise par un milieu de propagation ou reçue par une surface sous forme de rayonnement (2.3)

$$\phi = \frac{dQ}{dt} \qquad (W) \tag{2.3}$$

Intensité d'une source

L'intensité d'une source I est le quotient entre le flux $d\phi$ émis par cette source et se propageant dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ dans une direction donnée et cet élément d'angle solide

Angle solide

L'angle solide Ω sous lequel un objet est vu depuis un point d'observation O est le rapport entre l'aire $S(d)$ de la projection du contour apparent de cet objet sur une sphère centrée en O , et le carré de la distance d au point d'observation ($Figure$ 2.3).

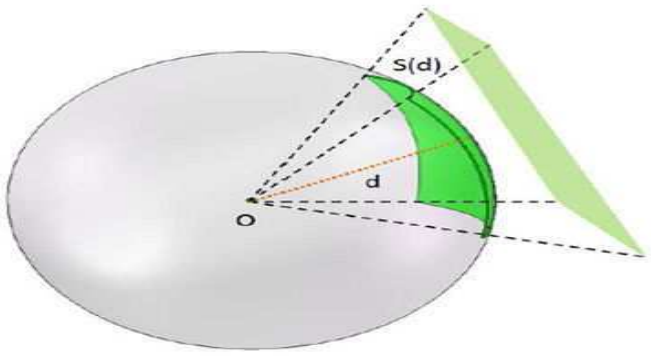


FIGURE 2.3 – Définition de l'angle solide

Luminance énergétique

La luminance énergétique L, est le flux énergétique par unité d'angle solide émis par une source étendue vers une direction donnée par unité d'aire apparente $dScos\theta$ dans cette direction.

$$L = \frac{d\phi}{(dS.cos\theta)d\Omega} \qquad (W.m^{-1}.sr^{-1}) \tag{2.4}$$

2.3.3 Loi du rayonnement du corps noir

2.3.3.1 Définition du corps noir

Un corps noir est un corps qui absorbe tout le rayonnement extérieur qu'il reçoit. Dans la réalité un corps noir parfait n'existe pas, le noir de carbone absorbe par exemple 97 % du rayonnement incident donc les 3 % sont réfléchis ou diffusés. Un corps noir n'apparaît pas forcément noir : on demande seulement qu'il absorbe tout mais il réémet ce qu'on appelle le rayonnement thermique qui peut être visible.

Un corps noir peut être représenté par une enceinte complètement fermée sauf à un seul endroit où l'on perce un trou : le rayonnement qui pénètre par le petit trou a quasiment aucune chance d'y ressortir directement, il frappera plusieurs fois la paroi de l'enceinte, sera mélangé avec les autres rayonnements. On dit qu'il est thermalisé.

Le rayonnement émis par l'enceinte qui sort par la petite ouverture est appelé rayonnement du corps noir, cette radiation thermique ne dépend pas de la nature des parois de l'enceinte mais ne dépend que de la température.

En général, les corps noirs de laboratoire sont réalisés avec une cavité sphérique, cylindrique ou conique percée d'un orifice et chauffée par une source de chaleur régulée. L'orifice est très petit devant les dimensions de la cavité. Si $\left(\frac{S_{orifice}}{S_{cavité}}\right) < \frac{1}{10} \Rightarrow$ l'émissivité $\varepsilon > 0.98$. Les parois sont constituées de matériaux très émissifs afin d'obtenir un facteur d'émission apparent de la cavité voisin de 1.

La (*Figure* 2.4) montre une coupe d'un corps noir de laboratoire [46].

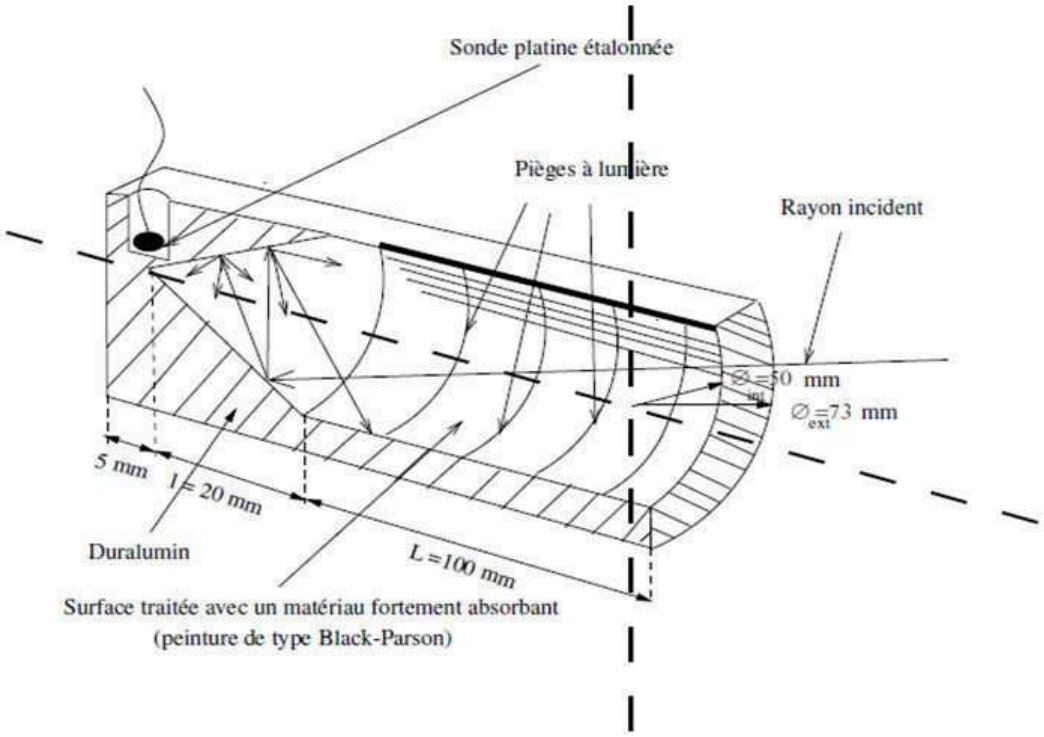


FIGURE 2.4 – Vue d'une coupe d'un corps noir de laboratoire

L'ouverture de la cavité a un diamètre de $25\,mm$ et une longueur de la cavité de $200\,mm$. La température de la cible qui est le fond de la cavité, est mesurée par un thermocouple $Pt - PtRh$. L'étalonnage du corps noir de notre laboratoire est fait régulièrement par le LNE (Laboratoire National d'Essai). La précision absolue sur la gamme 50°C à 1600°C est de 1°C.

2.3.3.2 Quelques exemples de revêtements absorbant parfaits

Il est possible par un certains traitements de surface et peintures, d'obtenir à partir d'un objet quelconque une très bonne approximation du radiateur parfait.

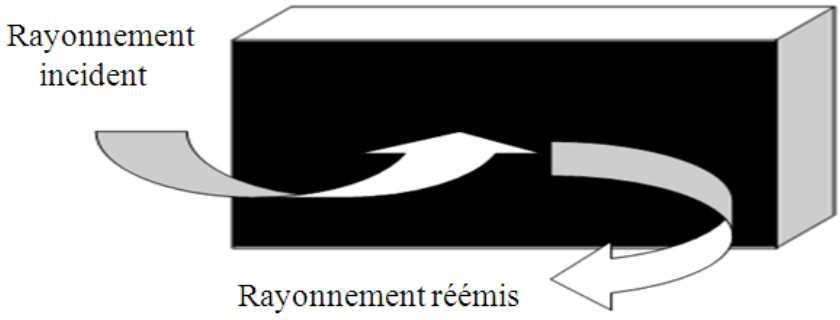


FIGURE 2.5 – Surface absorbante parfaite

Un tel objet, d'après KIRCHOFF 1860 est aussi capable d'émettre des radiations dans toutes les longueurs d'onde. Il cède alors à l'espace environnant son énergie jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique

2.3.3.3 Filaments chauffés

On s'est rendu compte que des filaments chauffés fortement par un courant électrique produisent un rayonnement proche de celui d'un corps noir. Cette propriété est souvent utilisée dans les expériences lorsqu'on veut disposer d'une source de type corps noir.

2.3.3.4 Le rayonnement solaire

Le soleil, comme toutes les étoiles, émet un rayonnement proche de celui du corps noir. Cela est dû au fait que le soleil puise son énergie des réactions nucléaire qui se produisent en son centre. La distribution générale en longueur d'onde du rayonnement émergent est celui d'un corps noir.

2.3.4 Loi de Planck

La loi de Planck définit la distribution de luminance énergétique monochromatique du rayonnement thermique du corps noir en fonction de la température thermodynamique T . Cette loi a été établie par Max Planck en 1900 , à partir de l'hypothèse des quanta d'énergie.

$$L^0_{(\lambda.T)} = \frac{2.h.c_0^2.\lambda^{-5}}{exp\left(\frac{hc_0}{k_B.\lambda.T}\right) - 1} \tag{2.5}$$

Avec

h est la constante de Planck, $6.626.10^{-34} J.s$

k_B la constante de Boltzmann, $1.38.10^{-23} J.K^{-1}$

c_0 la célérité de la lumière dans le vide, $2.99.10^8 m.s^{-1}$

λ longueur d'onde (μm)

T température (K)

Le dénominateur de la formule de la loi de Planck est caractéristique d'une loi statistique de Bose-Einstein, à laquelle obéit un gaz de photons. Comme tout vecteur d'interaction fondamentale (l'interaction électromagnétique), le photon est un boson, une particule

de spin entier.

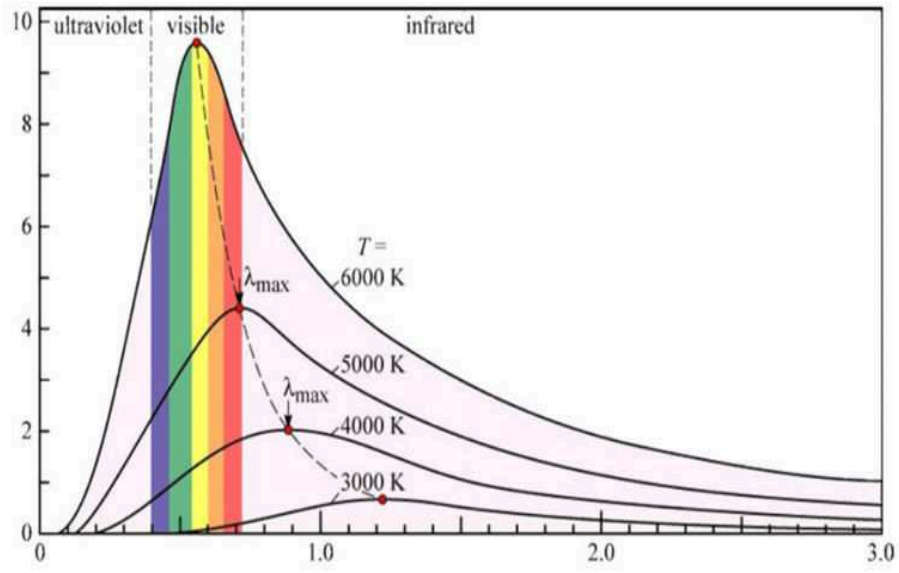


FIGURE 2.6 – Distribution de la luminance d'un corps noir en fonction de la longueur pour différentes température (loi de Planck)

L'équation de Planck définit une courbe en cloche. La longueur d'onde correspondant au maximum de la luminance spectrale est aisément déterminée par la dérivation de la loi de Planck (loi de déplacement de Wien) qui est donnée par la formule suivante :

$$\lambda_{max}.T = \frac{hc_0}{4.965k_BT} = 2898 \qquad (\mu m.K) \tag{2.6}$$

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T} \qquad (\mu m) \tag{2.7}$$

Il découle de cette loi que plus un objet est chaud, plus la longueur d'onde maximale du rayonnement émis est courte.

2.3.4.1 Approximations de la loi de Planck

Il existe deux approximations de loi de Planck.

On introduit des constantes C_1 et C_2 dites constantes de Planck.

$C_1 = 1,19.10^8 W.m^{-2}.\mu m^{-4}$

$C_2 = 14387,75\ \mu m.K$

– Pour les faibles valeurs du produit $\lambda.T$, correspondant à $exp\,(C_2/\lambda.T) \ll 1$, à savoir

$$L^0_{(\lambda,T)} = C_1.\lambda^{-5} exp\left(\frac{C_2}{\lambda,T}\right) \qquad \left(W.m^{-2}.\mu m^{-1}.sr^{-1}\right) \tag{2.8}$$

C'est l'approximation de Wien.

– Pour les grande valeurs du produit $\lambda.T$, on a alors $exp\,(C_2/\lambda.T) \gg 1$, et on obtient :

$$L^0_{(\lambda,T)} = \frac{C_1}{C_2}\lambda^{-4}.T \qquad \left(W.m^{-2}.\mu m^{-1}.sr^{-1}\right) \tag{2.9}$$

C'est la loi de Rayleigh-Jeans , elle montre que la luminance du corps noir augmente linéairement avec la température. C'est le cas de notre étude pour l'émission de rayonnement autour de la température ambiante.

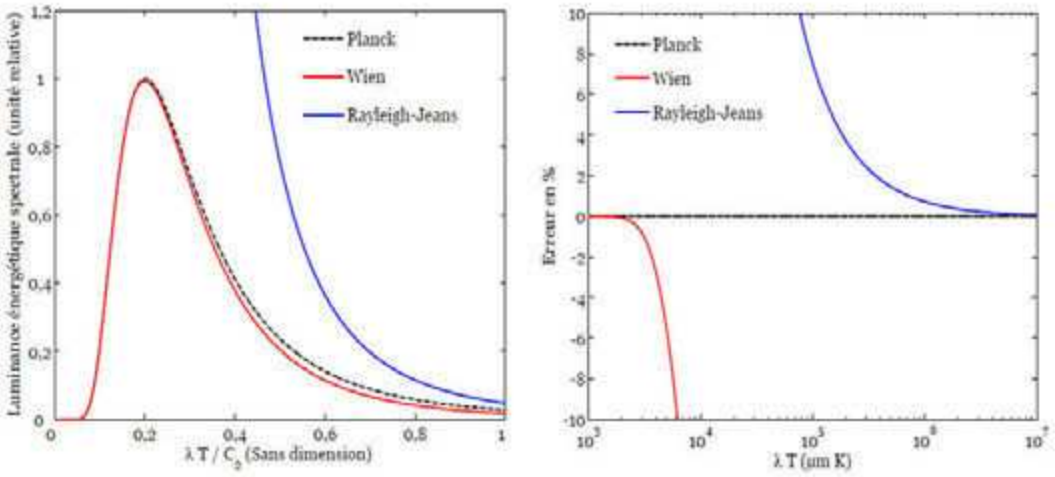


FIGURE 2.7 – Approximation de la loi de Planck

2.3.5 Loi de Stefan-Boltzmann

Cette loi est obtenue par l'intégration de la loi de Planck sur le demi-espace d'émission, elle exprime l'émittance spectrale du corps noir :

$$M^0_{(\lambda,T)} = \int L^0_{(\lambda,T)} cos\theta d\Omega = \pi L^0_{(\lambda,T)} \qquad \left(W.m^{-2}.\mu m^{-1}\right) \tag{2.10}$$

On intégrant l'équation (2.10)sur tout le domaine spectral, on obtient l'émittance totale du corps noir M^0 :

$$M^0 = \int_0^\infty \pi L^0_{(\lambda,T)} d\lambda = \sigma T^{-4} \qquad \left(W.m^{-1}\right) \tag{2.11}$$

Avec : $\sigma = 5.670400.10^{-8}(W.m^{-2}.K^{-4})$

Cette formule montre que la puissance totale rayonnée par unité de surface dans le demi-espace libre du corps noir, augmente comme la puissance quatrième de la température absolue.

2.3.6 Propriétés radiatives des corps réels

Avec les lois de Planck et de Stephan-Boltzmann, nous pouvons quantifier l'émission totale de rayonnement ou monochromatique du corps noir. Il n'existe pas de matériaux se comportant comme le corps noir. Pour décrire le rayonnement des corps réels, il faut introduire des paramètres physiques supplémentaires caractéristiques de leur comportement radiatif.

2.3.6.1 Réception d'un rayonnement par un corps réel

Lorsqu'un rayonnement incident $d\phi$ arrive sur la surface d'un matériau, une partie est réfléchie $d\phi_r$, une autre partie est absorbée sous forme de chaleur $d\phi_a$ et la dernière partie est transmise $d\phi_t$ ($Figure$ 2.8)

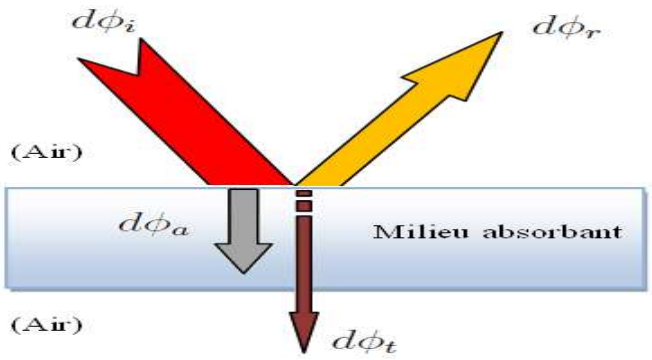


FIGURE 2.8 – Répartition du rayonnement incident sur une surface réelle

Les facteurs de réflexion(réflectivité) et d'absorption (absorptivité) sont définis par les fractions des flux réfléchis et absorbés.

– Facteur de réflexion total

$$\rho\left(T\right)=\frac{d\phi_r}{d\phi_i} \tag{2.12}$$

– Facteur d'absorption total

$$\alpha\left(T\right)=\frac{d\phi_a}{d\phi_i} \tag{2.13}$$

– Facteur de transmission total

$$\tau\left(T\right)=\frac{d\phi_t}{d\phi_i} \tag{2.14}$$

A l'équilibre thermodynamique, suivant le principe de conservation de l'énergie, le bilan est donné par (2.15)

$$\rho\left(T\right)+\alpha\left(T\right)+\tau\left(T\right)=1 \tag{2.15}$$

Dans le cas des matériaux opaques le coefficient de transmission est nul $\tau\left(T\right)=0$, ce qui implique que l'équation (2.15)devient :

$$\rho\left(T\right)+\alpha\left(T\right)=1 \tag{2.16}$$

Un matériau idéalement transparent n'interagit pas avec le champ de rayonnement, donc tout rayonnement incident est transmis $\tau\left(T\right)=1$. Ceci n'est vrai que pour le vide. Mais de nombreux corps sont semi-transparents tels que le verre, l'eau, l'air atmosphérique, et pour les matériaux que nous étudions ici (chaux et peintures) ici $\tau\left(T\right)$ est alors compris entre 0 et 1 en fonction de la longueur d'onde.

2.3.6.2 Émissivité ou facteur d'émission ε

Le corps noir constitue le radiateur optimal, émettant le maximum d'énergie radiative à une température donnée et à l'équilibre thermodynamique local. La capacité d'un matériau réel à émettre un rayonnement thermique sera évaluée par rapport à celle du corps

noir. Ce rapport est appelé émissivité ou facteur d'émission, il est noté ε. L'émissivité d'un matériau réel est comprise entre 0 et 1 (où 1 est la valeur pour un corps noir parfait). On peut définir ce facteur suivant un rayonnement émis total ou spectral ou directionnel.

$$\varepsilon_\lambda(\lambda,\theta,T) = \frac{L_\lambda(\lambda,\theta,T)}{L^0_\lambda(\lambda,\theta,T)} \tag{2.17}$$

Avec $L_\lambda(\lambda,\theta,T)$ la luminance spectrale directionnelle du corps étudié, et $L^0_\lambda(\lambda,\theta,T)$ la luminance spectrale du corps noir à la même température.

2.3.6.2.1 Facteurs influençants l'émissivité

L'émissivité varie en fonction de la nature du matériau ainsi que d'autres paramètres dont on peut citer :

- L'état de surface du matériau : généralement, l'émissivité croît avec la rugosité, dans le cas de notre étude, on considèrera que cela n'affecte pas les mesures. La surface de la chaux ainsi que les peintures ont une surface plane et une faible rugosité, ce qui nous amène à négliger les réflexions multiples.
- L'angle auquel la caméra est placée : l'émissivité des diélectriques varie peu avec la direction de mesure, mais commence à décroître lorsque l'angle est supérieur à 60°C (*Figure* 2.9) [47].

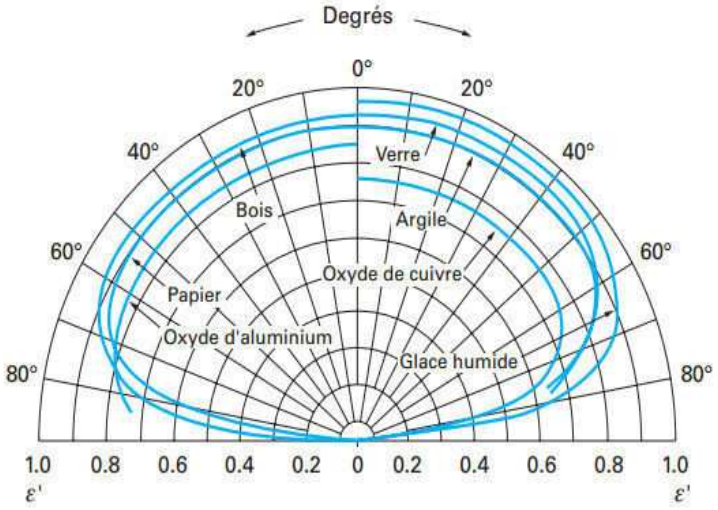


FIGURE 2.9 – Émissivité totale directionnelle de quelques diélectriques en fonction de la direction

- La longueur d'onde : pour les objets solides, l'émissivité spectrale change peu en

fonction de la longueur d'onde. La bande spectrale de la caméra infrarouge que nous avons utilisée est comprise entre 1.5 et 5 μm .

– La température du matériau : les changements de température peuvent modifier l'état de surface, dans notre cas on travaille avec des matériaux d'origine minérale, la valeur de l'émissivité n'est pas trop altérée.

2.3.6.2.2 Principe de mesure de la température

La mesure de la température de surface d'un matériau est rendue possible grâce à la connaissance de son émissivité. En théorie, les appareils de mesure infrarouge sont supposés enregistrer la luminance spectrale de la surface. En vrai, ils mesurent aussi la luminance provenant de l'environnement et de l'atmosphère. La luminance mesurée peut s'exprimer par :

$$L_{cam} = \tau_{atm} \left[\varepsilon L_{obj} + (1 - \varepsilon) L_{env}\right] + (1 - \tau_{atm}) L_{atm} \tag{2.18}$$

Avec

L_{cam} la luminance reçue par la caméra infrarouge ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)

L_{obj} la luminance propre de l'objet ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)

L_{env} la luminance due à l'environnement du dispositif de mesure ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)

L_{atm} la luminance due à l'atmosphère ($W.m^{-2}.sr^{-1}$)

ϵ l'émissivité du matériau à étudier

τ_{atm} la transmission de l'atmosphère

2.3.7 Les détecteurs de rayonnement

Un détecteur infrarouge a pour objectif de mesurer la radiation infrarouge émise ou réfléchi par un corps. Suivant le principe de conversion de l'énergie du rayonnement, on peut classer les détecteurs en deux catégories.

2.3.7.1 Les détecteurs thermiques

Les détecteurs thermiques convertissent l'énergie du rayonnement électromagnétique incident en chaleur dans un absorbeur. Celui-ci est ensuite couplé à un thermomètre qui possède des propriétés électriques ou magnétiques qui dépendent de la température.

Ainsi, en mesurant les variations des propriétés du thermomètre, il est possible de déterminer l'énergie de l'onde incidente. Ces types de détecteurs, ont une sensibilité spectrale constante dans l'intervalle délimité par la fenêtre de fonctionnement du détecteur. Les détecteurs thermiques ont un temps de réponse assez lent de l'ordre de $10^{-3}s$. Il existe plusieurs types de détecteurs thermiques (*Figure* 2.10).

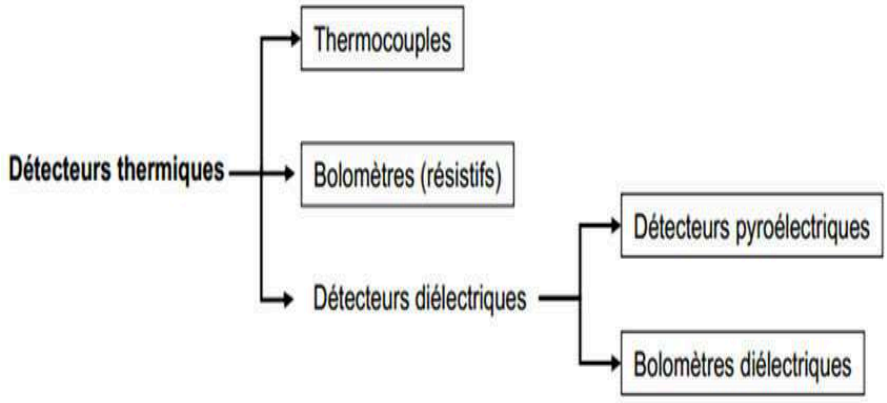


FIGURE 2.10 – Les détecteurs thermiques

Dans ce travail, on s'intéressera particulièrement aux détecteurs bolométriques car ils sont sensibles à toute l'étendue du spectre.

Le bolomètre est un appareil qui a été imaginé par Samuel Pierpont Langlay [48], en 1881, pour étudier le spectre solaire. Il permet de mesurer un flux de radiation à partir de la variation de la conductivité électrique d'un corps chauffé en fonction de la température. Pour obtenir une réponse du dispositif, il est nécessaire de polariser le détecteur c'est-à-dire de le faire traverser par un courant électrique fourni par une source extérieure. Il convient donc que le bruit, dû au courant traversant le détecteur polarisé, soit faible.

Le bolomètre que nous avons utilisé dans ces travaux, est refroidi avec de l'hélium liquide à $4.2\,K$. Il peut être refroidi à $1.2\,K$ en pompant de la vapeur d'hélium. Cette diminution de température améliore la sensibilité du détecteur d'un facteur 30.

2.3.7.2 Les détecteurs quantiques

Les détecteurs quantiques utilisent l'effet photoélectrique dû aux photons incidents. En polarisant en inverse le matériau semi-conducteur, le photon incident crée un courant dans le détecteur. Ce courant va ensuite être mesuré et converti en signal. C'est ce signal qui va être ensuite analysé.

Les détecteurs quantiques sont constitués de matériaux qui absorbent les radiations incidentes en produisant des porteurs de charges libres ou semi-libres (détecteurs photovoltaïques ou photoconducteurs) ou en éjectant un électron par la photoémission (détecteurs photo-émissifs).

Dans un photoconducteur, l'absorption d'un photon provoque la création d'un électron semi-libre qui augmente la conductivité du semi-conducteur. Dans le cas d'un détecteur photovoltaïque, les photons incidents créent une modification de la barrière de potentiel d'une jonction PN d'un semi-conducteur.

Les semi-conducteurs utilisés dans ces types de détecteurs sont essentiellement le silicium (Si), le germanium (Ge), l'antimoniure d'indium ($InSb$) et le tellure de cadmium-mercure ($HgCdTe$).

2.3.8 La résolution thermique

C'est la petite variation de température discernable par l'appareil. C'est aussi ce que l'on appelle le $M.R.T.D$ (Minimum Resolvable Temperature Difference).

Il s'agit du contraste de températures apparentes nécessaire pour séparer les détails d'une image. La résolution thermique dépend de plusieurs paramètres suivants :

- La surface du détecteur
- La bande passante de l'électronique(le bruit augmente avec la bande)
- La détectivité spécifique du capteur (minimum requis)
- La quantité de flux émis

2.3.9 La précision thermique

C'est la valeur absolue de la mesure, connue avec plus ou moins de précision. Exemple 0.2°C d'erreur pour 15°C soit 3 %. Cette précision est appelée $N.E.T.D$ (Noise Equivalent Temperature Difference). Le bruit apparaît comme l'effet de neige lorsqu'une caméra travaille avec une luminosité trop faible. Il ne faut pas confondre précision et résolution.

2.3.10 La résolution spatiale

C'est la capacité à mesurer avec précision la température de petits objets. C'est aussi le nombre de points séparables. La résolution spatiale est liée à des facteurs tels que la qualité de l'optique, la bande passante de l'électronique, les caractéristiques du balayage

donc du détecteur. Elle définit la taille du phénomène que l'on peut observer sur un corps en fonction de la distance d'enregistrement, on sait que

$$L_{reçue} = L_{objet} + L_{environnement} \tag{2.19}$$

Où L correspond à la luminance.

Il y a deux types de caméras, celles qui sont refroidies et qui présentent une plus grande sensibilité aux petites différences de températures dans la scène observée. Elles peuvent détecter des différences de température NEP (Noise Equivalent Power) de l'ordre de $20\,mK$. Elles sont conçues pour produire des images dans l'infrarouge moyen , l'intervalle du spectre où le contraste thermique est élevé.

2.3.11 Domaine de sensibilité des détecteurs de rayonnement

Les caméras thermiques utilisées aujourd'hui sont équipées de matrices de détecteurs quantiques afin d'obtenir dans un temps voulu la sensibilité nécessaire au discernement de très faibles écarts de températures ou d'émissivité de la scène observée tout en conservant une forte résolution spatiale et une cadence d'image très élevée. Les détecteurs appelés $IRCCD$ (Infrared Charge Couple Device) sont des structures complexes intégrants d'une part des éléments photosensibles, d'autre part les registres de lecture de multiplexage de retard. L'ensemble est situé dans le plan focal du système optique et refroidi par un dispositif cryogénique. Le cas de la caméra utilisée dans le laboratoire $LEME$, est une caméra de type Orion de dernière génération équipée d'une roue de filtres détectant les infrarouges dans l'intervalle $(1.5 - 5\,\mu m)$. la matrice de détecteurs est refroidie à $77K$ par un réfrigérateur, secondé pour la compression par un moteur STIRLING.

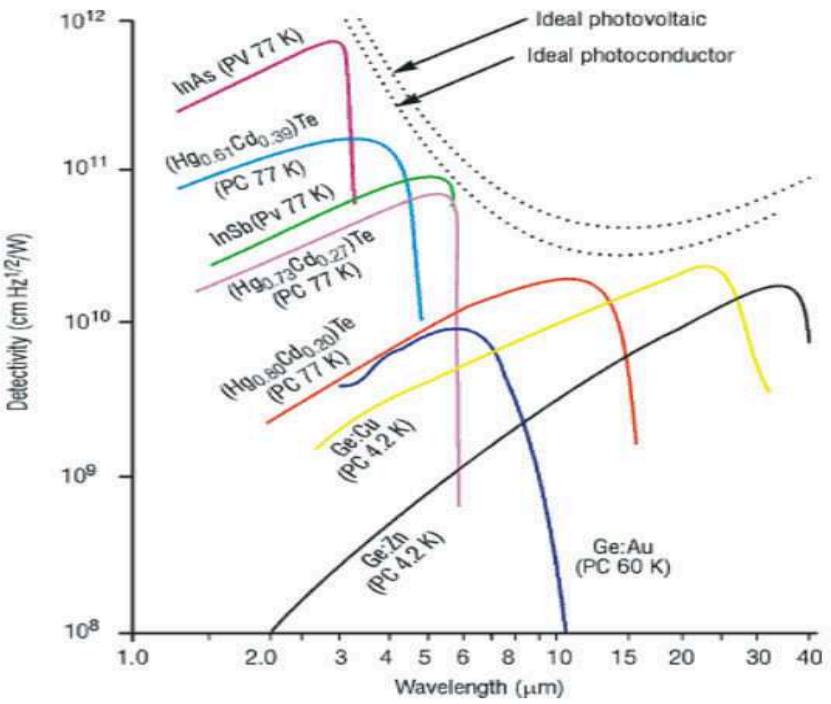


FIGURE 2.11 – Détectivité spectrale spécifique de détecteurs IR

La *Figure* 2.11 montre la détectivité ou la réponse spectrale de différents détecteurs en fonction de la longueur d'onde [49].

2.3.12 Évaluation de la qualité d'un détecteur

La qualité et la performance d'un détecteur optoélectronique, est une caractéristique importante pour la meilleure exploitation du signal de sortie, pour cela plusieurs critères peuvent être considérés.

2.3.12.1 La détectivité

Elle représente un facteur de mérite employé pour évaluer les performances et la qualité d'un détecteur. On sait que le signal utile à la sortie d'un détecteur est souvent noyé dans différents bruits qui ont plusieurs origines. Le bruit peut ainsi se définir comme une fluctuation imprévisible se superposant au signal utile. L'information à extraire sera d'autant plus difficile à déchiffrer que les variations aléatoires ne seront pas négligeables devant le signal utile. Dans les détecteurs quantiques le bruit blanc (bruit de Johnson) provenant de génération et recombinaison des charges créées par les photons incidents ou par la température du détecteur, ou aussi le bruit thermique de la résistance du détecteur ainsi

que le bruit en $^1/_f$ (où f est la fréquence en Hz) est dû aux imperfections technologiques et à la polarisation du détecteur. Le bruit des détecteurs thermiques est généralement issu des échanges entre le détecteur et l'environnement ambiant.

Afin d'évaluer le bruit d'un détecteur, on introduit souvent un paramètre appelé puissance de bruit ($N.E.P$, Noise Equivalent Power), qui est défini comme étant le flux ϕ (exprimé en W) donnant un signal équivalent au bruit du détecteur. La détectivité est l'inverse du $N.E.P$, elle est exprimée en W^{-1} :

$$D = \frac{1}{\phi} \qquad \left(W^{-1}\right) \tag{2.20}$$

– **Détectivité spécifique**

Les constructeurs ont introduit une grandeur plus commerciale pour caractériser leurs détecteurs. La détectivité est l'inverse du $N.E.P$, ce paramètre est donc d'autant plus grand que le $N.E.P$ est petit. Cependant la détectivité dépend généralement de la racine carrée de la surface du détecteur. Par souci d'une comparaison équitable entre les détecteurs, on introduit la notion de détectivité spécifiqueD^*. Elle s'exprime en $\left(cm.\sqrt{Hz}/W\right)$ et elle est donc la détectivité pour une surface de $1\,cm^2$ dans un circuit de bande passante $1\,Hz$.

$$D^* = \frac{\sqrt{A}\sqrt{\triangle f}}{NEP\,(\lambda)} \tag{2.21}$$

Où A est l'aire de la surface du détecteur en cm^2 et $\triangle f$ la bande passante.

2.3.12.2 La bande spectrale

Les bandes spectrales de fonctionnement des détecteurs sont différentes. Les détecteurs quantiques ont une bande spectrale qui dépend du l'énergie du GAP du semi-conducteur qui compose le détecteur, cette énergie de GAP délimite une longueur d'onde de coupure au-delà de laquelle le détecteur est insensible au rayonnement incident. Contrairement aux détecteurs quantiques, dans les détecteurs thermiques, la plage spectrale est définie par le filtre placé devant le détecteur.

Chapitre 3

Application de la thermographie infrarouge proche et lointain au diagnostic de peinture murale

L'idée est d'exciter thermiquement la scène à révéler par de l'infrarouge lointain qui est peu absorbé par la couche opacifiante. La couche picturale excitée s'échauffe alors différemment suivant la nature des pigments. Par conduction thermique un champ de température révélateur des motifs masqués apparaît à la surface de l'opacifiant (couche de chaux ou repeint). L'observation est ensuite faite en surface par thermographie dans l'infrarouge moyen (*Figure* 3.2*a*).

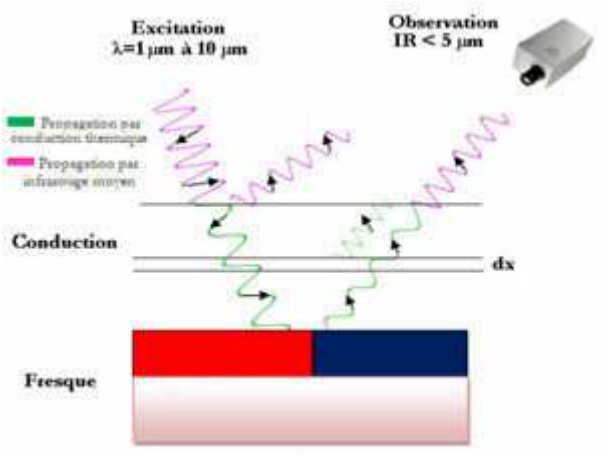
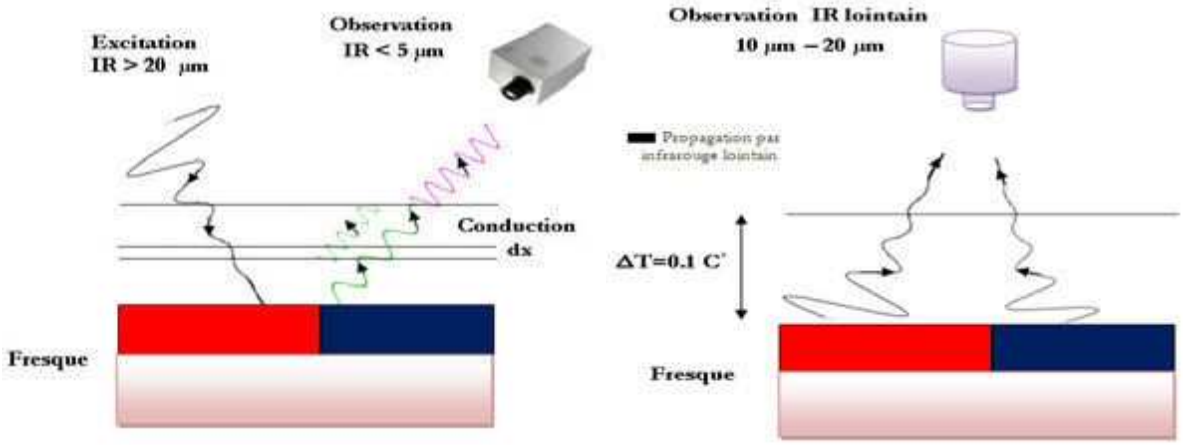


FIGURE 3.1 – Méthode classique

Contrairement aux travaux antérieurs (échauffement de la surface de l'opacifiant par une source centrée sur l'infrarouge moyen et transmission à la couche picturale par conduc-

tion thermique) (*Figure* 3.1).

La séquence d'excitation est alors beaucoup moins atténuée par la couche d'opacifiant que par pure conduction thermique. Autres avantages : d'une part les caméras thermographiques fonctionnant dans l'infrarouge moyen ne sont plus éblouies par l'éclairage en infrarouge lointain, d'autre part la couche d'opacifiant étant peu excitée par l'infrarouge moyen ne s'échauffe plus et ne réémet pas par conduction thermique un flux qui diminue le contraste dans l'observation. Enfin nous pouvons utiliser une méthode purement passive dans l'infrarouge lointain(*Figure* 3.2*b*). En effet le gradient de température qui existe dans tout objet permet de générer une émission de rayonnement essentiellement dans l'infrarouge lointain qui dépend de l'émission du pigment. Cette émission traverse l'opacifiant (conçu évidement pour le domaine visible). Cette émission est décelable à la surface de l'opacifiant par un détecteur sensible à l'infrarouge lointain.



(a) Méthode active

(b) Méthode passive

Dans un premier temps nous allons modéliser les propagations de flux en étudiant d'abord la propagation selon la méthode classique puis selon la méthode que nous proposons avec excitation par une source d'infrarouge lointain.

3.1 Propagation d'un flux de chaleur sur un matériau

La propagation de chaleur est décrite par la loi générale de Fourier

$$\triangle T = \frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{3.1}$$

Avec

$$a = \frac{\bar{\lambda}}{\rho C} \left(m^2.s^{-1}\right) \qquad diffusivité\,thermique \tag{3.2}$$

ρ : masse volumique $(kg.m^{-3})$

Nous avons fait un calcul analytique qui donne l'énergie thermique restituée par un matériau qui est chauffé en surface, par exemple, par un corps noir qui est porté à (1600°C). Dans notre cas d'étude, nous avons effectué le calcul en prenant comme matériau une peinture recouverte d'une couche de chaux de $500\,\mu m$ d'épaisseur, les paramètres thermophysiques des matériaux sont sont donnés dans le tableau (3.1). Nous avons pris en compte les diffusivités thermiques des deux matériaux et la contribution de toutes les sources. La somme des énergies réémises par diffusion thermique et optique en face avant s'écrit :

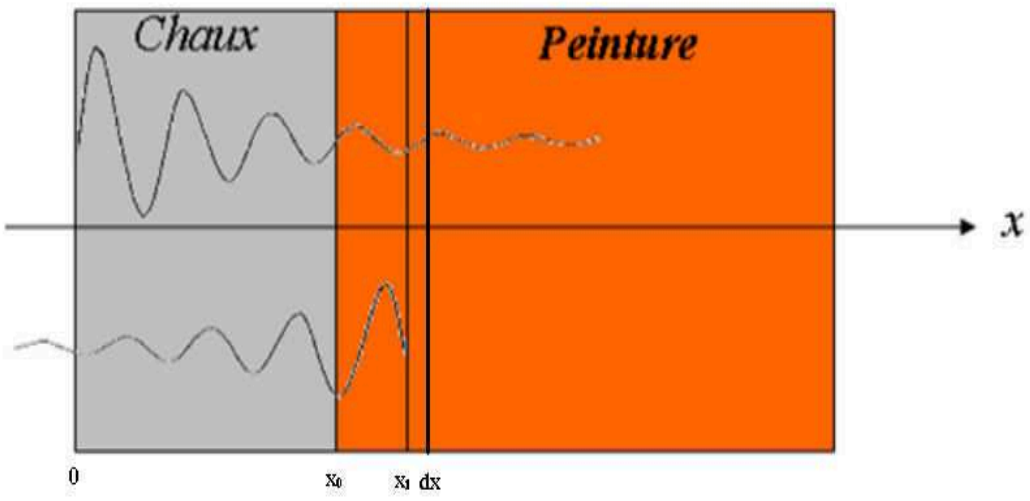


FIGURE 3.2 – Transmission de la chaleur par conduction thermique

– Rayonnement incident reçu en 0 :

$$A = I_0 cos\,(1 + cos(\omega_0 t)) \tag{3.3}$$

Par la suite nous supprimerons le premier terme 1 avant $cos\omega_0 t$ car nous détectons le signal alternatif.

– Rayonnement arrivant en x_0 point de séparation chaux / peinture :

$$B = I_0 exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right) cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right) \tag{3.4}$$

– Rayonnement reçu x_1 point courant dans la peinture :

$$C = I_0 exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}x_0\right) \times exp\left(\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right)$$

$$cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}x_0 - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}\,(x_1 - x_0)\right) \tag{3.5}$$

– Énergie absorbée dans la tranche d'épaisseur dx au point x :

$$D = I_0 exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right)\left[-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\, exp\left(\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right)\right.$$
$$cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0 - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right) + I_0\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)$$

$$\left. sin\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}x_0 - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right)\right] exp\left(\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right) dx \tag{3.6}$$

On pose

$$H = \left[-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\, exp\left(\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right)\right.$$

$$\left. cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0 - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1 - x_0)\right)\right.$$

$$+\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1-x_0)\,sin\left(\omega_0 t-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}x_0-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1-x_0)\right)$$

$$sin\left(\omega_0 t-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{chaux}}}x_0-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1-x_0)\right)\Bigg]$$

L'équation (3.6) devient alors :

$$D=I_0 exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right)H \tag{3.7}$$

L'équation (3.7) représente l'énergie absorbée par la tranche entre x_1 et x_1+dx.

Une partie de l'énergie arrivant et absorbée par la couche de peinture entre $x_1$et x_1+dx est réémise vers la surface de l'échantillon. On considéré que la diffusion de chaleur se fait dans les deux sens de la couche de peinture. Dans ce cas, la couche élémentaire de peinture devient une source de chaleur et l'énergie se propage vers la surface.

L'énergie arrivant en x_0 venant de x_1s'écrit :

$$E=\frac{D}{2}exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}x_1\right)cos\left(\omega_0 t-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}x_0-2\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1-x_0)\right)dx \tag{3.8}$$

On pose

$$F=\frac{D}{2}\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}x_1\right)dx \tag{3.9}$$

L'énergie arrivant à la surface de l'échantillon s'exprime par l'équation (3.10)

$$G=F.exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right)cos\left(\omega_0 t-2\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}x_0-2\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}\,(x_1-x_0)\right)dx \tag{3.10}$$

L'énergie totale réémise par la couche de peinture et arrivant à la surface de l'échantillon est la contribution de toutes les sources en chaque point de la couche. L'énergie totale s'exprime par l'intégrale de l'équation (3.10).

$$S(t) = \int_{x_0}^{+\infty} F.exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Chaux}}}x_0\right) cos\left(\omega_0 t - 2\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}x_0 - 2\sqrt{\frac{\omega_0}{2a_{Peinture}}}(x_1 - x_0)\right) dx \tag{3.11}$$

3.2 Comparaison de méthodes de visualisation de couches profondes

Nous allons comparer deux méthodes de visualisation de peintures murales masquées, la première méthode dite classique est largement utilisée dans plusieurs domaines, notamment la détection de vides et de décollements dans les peintures murales. Cette méthode est basée sur une excitation par rayonnement puis une conduction thermique pure et enfin une visualisation dans l'infrarouge moyen. La deuxième méthode, celle que nous développerons dans ce travail, est basée sur une excitation optique dans l'infrarouge lointain, une transmission par conduction puis une observation dans l'infrarouge moyen $\lambda \sim 5\mu m$.

3.2.1 Excitation par conduction thermique et visualisation par caméra infrarouge

Le matériau à examiner est chauffé en surface par rayonnement (lampe halogène ou infrarouge). L'énergie absorbée est proportionnelle au facteur d'absorption. Cette énergie est ensuite transmise par conduction, c'est-à-dire par agitation thermique du réseau d'atomes ou de molécules.

Au temps t, pour un flux sinusoïdal $cos\omega_0 t$ appliqué en face avant du matériau, la température en un point situé à la profondeur x est donnée par l'équation 3.12 :

$$T(x,t) - T_0 = (T_{max} - T).exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_0}{2a}}x\right) cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a}}x\right) \tag{3.12}$$

A la profondeur x, cette énergie est absorbée et revient vers la surface. Nous avons choisi d'observer le champ de température en surface révélateur des discontinuités par une caméra infrarouge, utilisée en détection synchrone. L'excitation thermique sert de référence. (On peut utiliser aussi une succession de flash périodiques ou aléatoires) [50].

L'énergie $dE(x)$ absorbée entre x et $(x+dx)$s'écrit :

$$dE = \rho C dT \tag{3.13}$$

En posant :

$$\sqrt{\frac{\omega_0}{2a}} = \sqrt{\frac{\pi f}{a}} = \alpha$$

On écrit :

$$T(x,t) - T_0 = (T_{max} - T)\, e^{-\alpha x} cos(\omega_0 t - \alpha x) \tag{3.14}$$

$$dE(x) = \rho C \alpha . exp(-\alpha x)\, cos\left(\omega_0 t - \sqrt{\frac{\omega_0}{2a}} x\right) dx \tag{3.15}$$

En posant

On fait ici l'hypothèse simplificatrice que le retour de l'énergie par conduction s'effectue dans un milieu semi-infini, n'est pas exact, puisque l'onde arrive en O à la surface séparant le matériau et le vide.

L'énergie (dE) provenant de x et qui arrive en O est $dF(x)$ telle que

$$dF(x) = \rho C \alpha . exp(-2\alpha x)\, cos(\omega_0 t - 2\alpha x)\, dx \tag{3.16}$$

La somme des énergies de chaque tranche s'écrit :

$$B(x_0) = \int_0^{x_0} dF(x) \tag{3.17}$$

3.2.1.1 La sensibilité de la méthode

La sensibilité de la méthode par conduction thermique $S(x_0)$, à la tranche d'épaisseur dx , à la profondeur x_0 est donnée par :

$$S(x_0) = \frac{dF(x_0,t)/dx}{B(x_0,t)} = exp(-2\alpha x_0)cos(\omega_0 t - 2\alpha x_0) \Big/ \int_0^{x_0} exp(-2\alpha x_0)\, cos(\omega_0 t - 2a\alpha x)\, dx \tag{3.18}$$

Cette formule traduit l'amplitude mais aussi la phase des ondes réfléchies.

3.2.1.1.1 Approximation pour de faibles épaisseurs de couches par rapport à la longueur d'onde de pénétration

A un instant donné, la distance λ_0 entre deux maxima de l'onde thermique arrivant à la surface est telle que :

$$\sqrt{\frac{\omega_0}{2a}}\lambda_0 = 2\pi \tag{3.19}$$

$$\lambda_0 = \frac{2\pi}{\alpha} \tag{3.20}$$

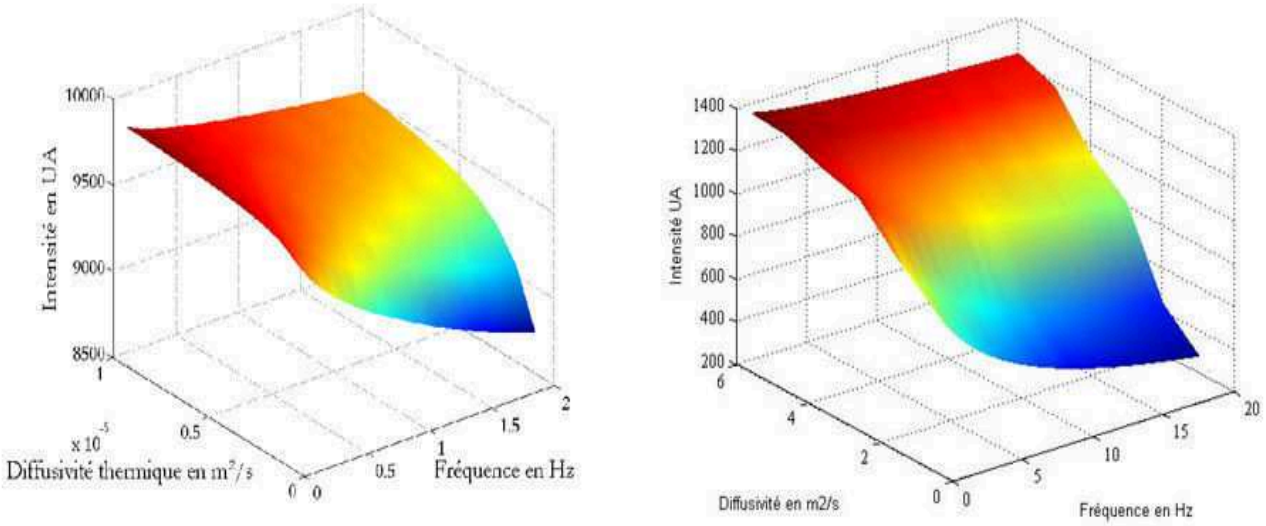


FIGURE 3.3 – Sensibilité de la méthode par conduction à une couche située à $x = 100\,\mu m$ et $x = 500\,\mu m$

On constate que la sensibilité augmente quand la fréquence d'excitation diminue. On a choisi une fréquence de $1\,Hz$. En mode détection synchrone on pourra ainsi déceler en 100 secondes un signal $\sqrt{100} = 10$ fois plus petit, c'est-à-dire un gradient de température très inférieur à 0.002°C sur la peinture murale analysée car la résolution de la caméra $CEDIP$ est de $20\,mK$.

3.2.2 Excitation par l'infrarouge lointain et visualisation de la réémission par conduction thermique avec une caméra infrarouge

Dans cette méthode, au lieu d'échauffer en surface, on peut sans contact, élever la température en profondeur des couches de peinture masquées par un badigeon (plâtre, chaux, repeints...), en éclairant en infrarouge lointain. Ce rayonnement sera modulé à la fréquence $f_0 = \omega_0/2\pi$ afin de pouvoir extraire le signal utile du bruit environnant.

Nous avons utilisé comme source de chaleur un corps noir porté à une température de 1600°C, et nous avons placé une plaque de polyéthylène à la sortie du corps noir, le rôle du polyéthylène est de couper le rayonnement dont la longueur d'onde λ est inférieure à $20\,\mu m$. Il n'y a donc pratiquement pas d'échauffement en surface dû à l'excitation ni de réflexion de la surface ni de rayonnement absorbé par conduction thermique. Le rayonnement infrarouge lointain traverse alors la couche de badigeon semi-transparent pour des

longueurs d'ondes supérieures à $20\,\mu m$. Le rayonnement absorbé élève localement la température, puis par conduction thermique, l'influence d'un défaut, l'énergie est transmise à la surface.

L'absorption optique de l'énergie du rayonnement incident dans l'infrarouge lointain s'écrit :

$$I = I_0 e^{-kx} \tag{3.21}$$

Le rayonnement absorbé à la profondeur x par la tranche d'épaisseur dx s'écrit :

$$dI_1 = -I_0 k e^{-kx} dx \tag{3.22}$$

Et le rayonnement réémis reçu en surface O, par conduction thermique provenant de la couche à la position x et d'épaisseur dx est donné par l'équation :

$$dI_2 = I_0 k e^{-kx} e^{-\alpha x} cos\left(\omega_0 t - \alpha x\right) dx \tag{3.23}$$

Le rayonnement total qui arrive en surface est la somme de tous les rayonnements, si on considère que chaque point en profondeur représente une petite source de chaleur.

$$C\left(x_0, t\right) = \int_0^{x_0} I_0 k e^{-kx} e^{-\alpha x} cos\left(\omega_0 t - \alpha x\right) dx \tag{3.24}$$

3.2.2.1 Sensibilité de la méthode

La sensibilité de la méthode par excitation par l'infrarouge lointain s'exprime par l'équation :

$$R\left(x_0, t\right) = \frac{dI_2/dx}{C\left(x_{0,}t\right)} \tag{3.25}$$

$$R\left(x_0,t\right)=I_0ke^{-kx}e^{-\alpha x}cos\left(\omega_0t-\alpha x\right)/\int_0^{x_0}I_0ke^{-kx}e^{-\alpha x}cos\left(\omega_0t-\alpha x\right)dx \tag{3.26}$$

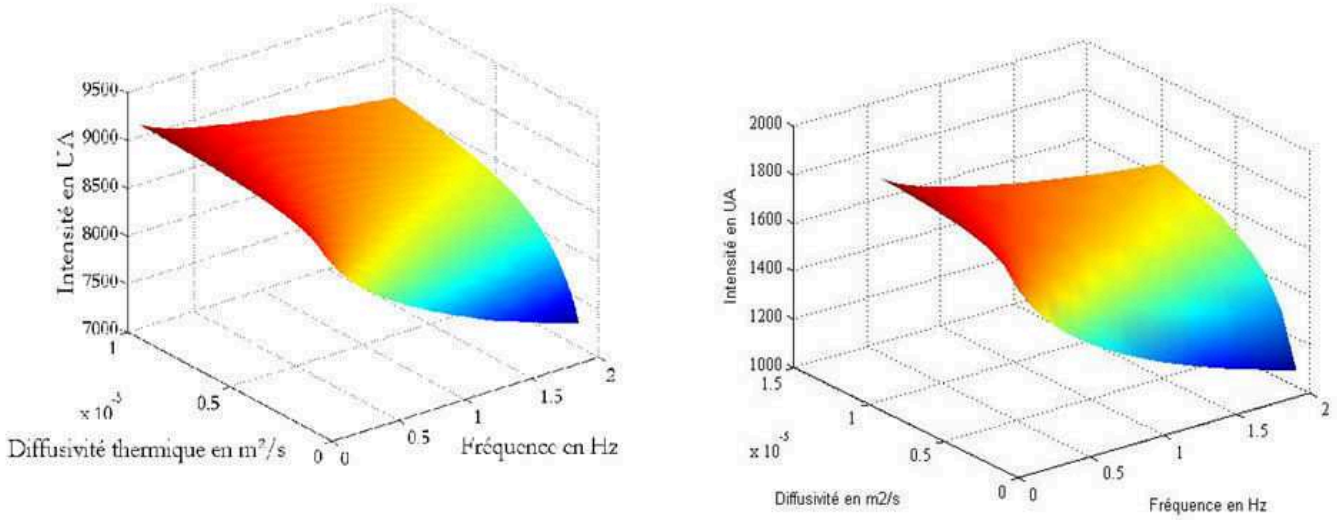


FIGURE 3.4 – Sensibilité de la méthode conjuguant absorption dans l'infrarouge lointain et réémission par conduction thermique pour une couche à $x = 100\mu m$ et $x = 1000\mu m$ et $k = 1300m^{-1}$

3.2.2.1.1 Approximation de la méthode

Comme pour la première méthode, on peut faire une approximation pour $x_0 = \sqrt{2a/\omega_0}$, la sensibilité R s'écrit dans ce cas :

$$R\left(x_0,t\right)=\left(k+\alpha\right)e^{-(k+\alpha)x_0}/\left(1-e^{-(k+\alpha)x_0}\right) \tag{3.27}$$

Quand $f \Longrightarrow 0$ on aura $R\left(x_0,t\right) \Longrightarrow 1/x_0$.

Pour une couche de chaux d'épaisseur $500\,\mu m$, le facteur de transmission à $\lambda = 100\,\mu m$ est de 0.5 [51], ce qui entraîne $k = 1300\,m^{-1}$. L'absorption optique avec un facteur d'absorption k en m^{-1} se comporte comme une absorption par conduction thermique avec α en m^{-1}.

3.2.3 Comparaison de l'efficacité des deux méthodes

Afin de comparer les deux méthodes, on introduit la notion de l'efficacité qui est le rapport des deux sensibilités (optique et par conduction).

$$\frac{R_{optique}\left(x_0\right)}{S_{conduction}\left(x_0\right)} = \left(\frac{k+\alpha}{2\alpha}\right) e^{(\alpha-k)} \left(1 - e\left(2\alpha x_0\right)\right) / \left(1 - e^{-(k+\alpha)x_0}\right) \tag{3.28}$$

Si le milieu est très transparent c'est-à-dire $k > \alpha$ la méthode optique sera plus intéressante et c'est le contraire si $k < \alpha$.

La *Figure* (3.5), montre l'efficacité des deux méthodes pour différentes épaisseurs.

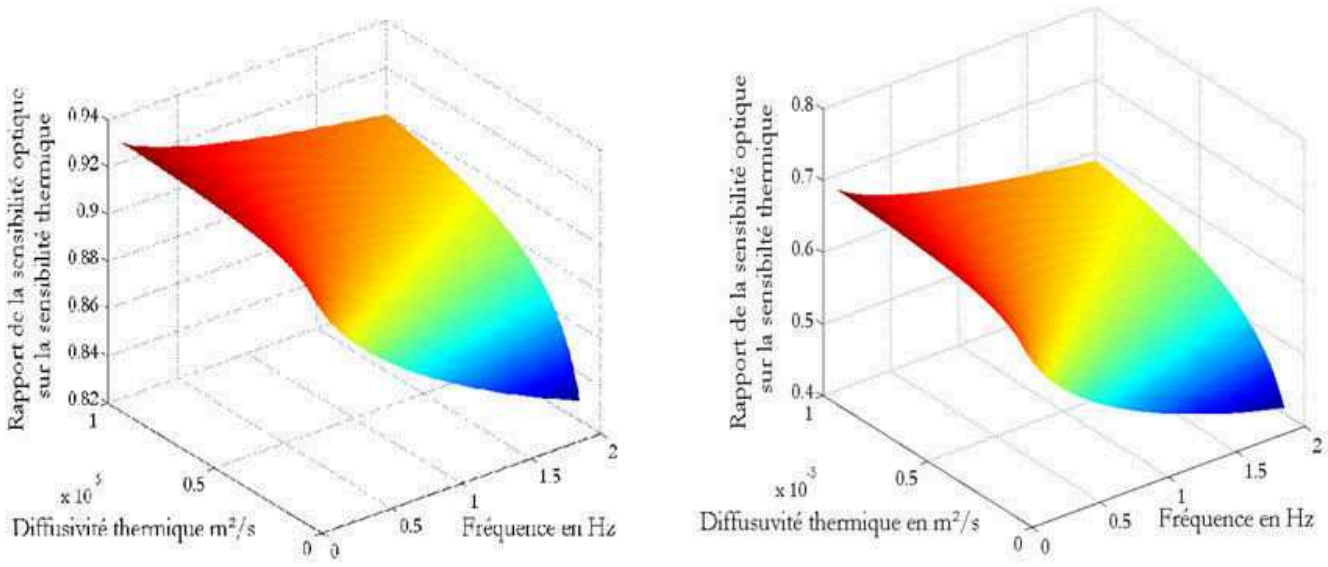


FIGURE 3.5 – Rapport des efficacités des deux méthodes en fonction de la diffusivité thermique et de la fréquence d'excitation pour $x_0 = 100\,\mu m$ et $x_0 = 500\,\mu m$

3.3 Modélisation numérique par la méthode des éléments finis

Pour mettre en évidence la propagation de chaleur au sein des échantillons de peintures, nous avons procédé à une modélisation numérique par la méthode des éléments finis. Dans cette simulation nous avons étudié le profil de température sur des échantillons de peintures appliquées sur un support en béton et recouvertes d'une couche de chaux. Nous avons pris en compte les caractéristiques thermophysiques qui sont la conductivité

thermique, la chaleur spécifique et la densité de tous les matériaux (*Tableau* **??**).

3.3.1 Caractéristiques thermophysiques des matériaux

Les propriétés thermophysiques des matériaux que nous avons utilisés dans la modélisation de la propagation de chaleur sont représentés dans le *Tableau* (3.1)

Matériaux	Conductivité thermique$W.m^{-1}.K^{-1}$	Densité	Chaleur spécifique$J.kg.K^{-1}$
Béton	0.9	1900	880
Chaux	0.92	1200	850
Ocre rouge	125	3492	440
Vermillon	8.34	8200	139
Ocre jaune	80	3350	230
Noir carbone	129	1900	710

TABLE 3.1 – Propriétés thermophysiques des matériaux

3.3.2 Géométrie de l'échantillon et maillage

3.3.2.1 Géométrie

L'échantillon que nous avons étudié est constitué d'un support parallélépipédique de 10 cm de coté et de 1cm d'épaisseur, sur lequel nous avons appliqué des bandes de peinture d'une épaisseur de 0.5 mm, ensuite une couche de chaux de 1mm vient recouvrir les bandes de peinture.

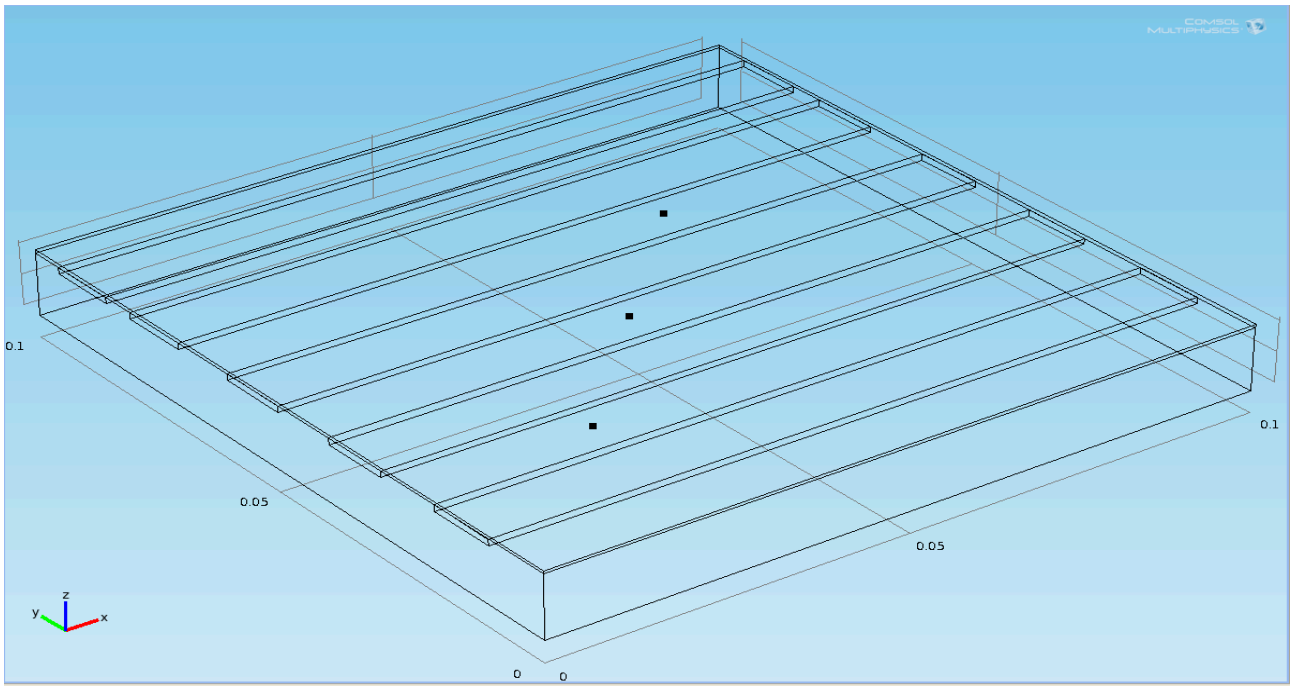


FIGURE 3.6 – Dimensions géométriques en m de l'échantillon étudié

Nous avons simulé l'échauffement d'un échantillon constitué de bandes de peintures parallèles entre elles, par une onde électromagnétique de longueur d'onde dans l'infrarouge lointain.

3.3.2.2 Le maillage de l'échantillon

Le choix d'un maillage est une étape importante pour pratiquer cette méthode. Il s'agit d'un découpage de l'espace selon un maillage. D'après le contexte, plusieurs formes de maillage sont possibles telles que maillage carré ou triangulaire. Quelle que soit la forme de maillage, plus ce maillage est resserré, plus la solution que l'on obtient sera précise et proche du résultat réel mais avec un temps de calcul plus long et plus complexe.

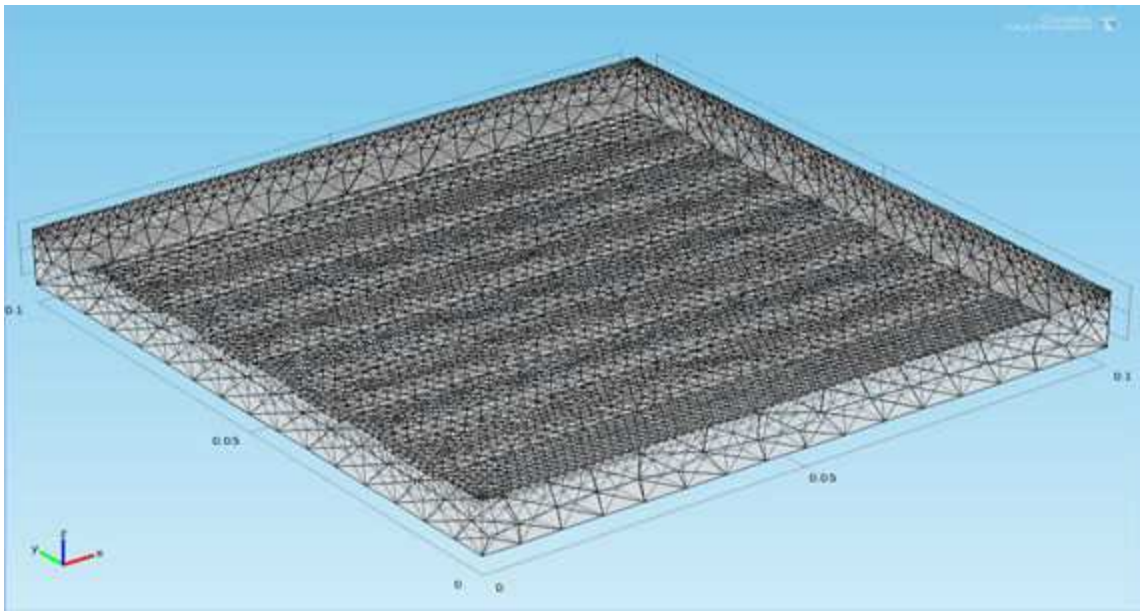


FIGURE 3.7 – Maillage tétraédrique de l'échantillon

La *Figure* (3.8) montre un exemple de résultat obtenu après un temps $t = 10\,s$.

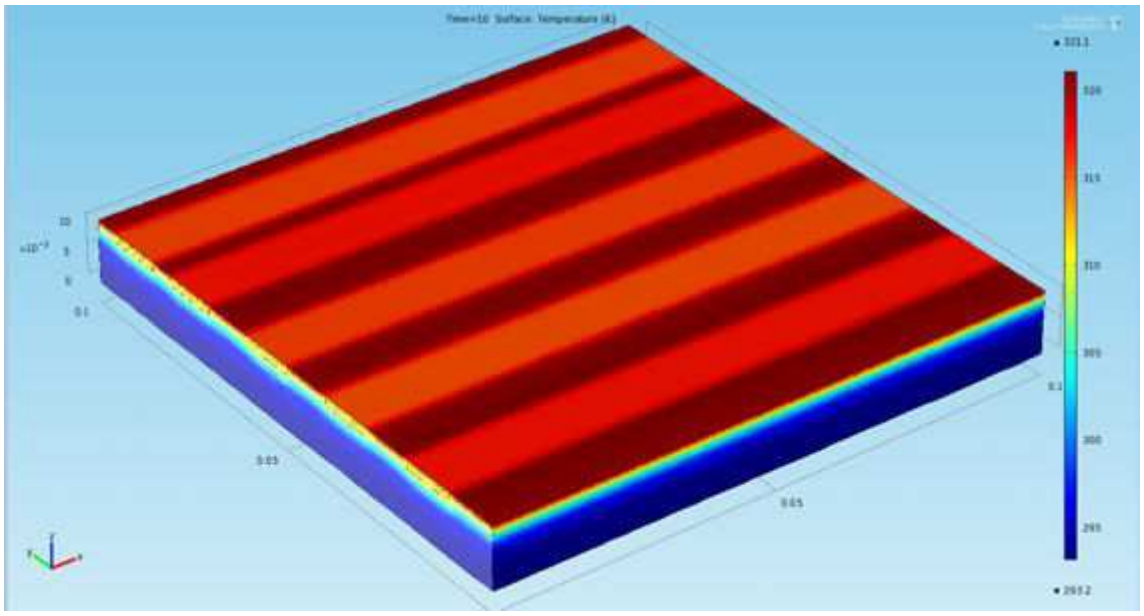


FIGURE 3.8 – Résultat obtenu à $t = 10\,s$

3.3.3 Profils de température en surface

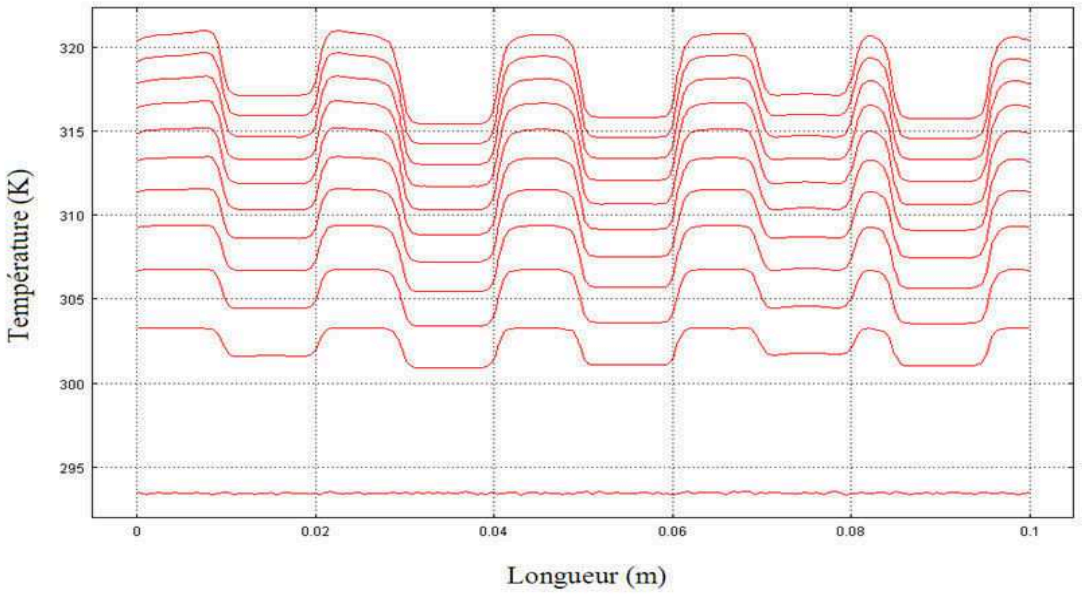


FIGURE 3.9 – Profil de température en fonction de la position pour différents instants

La *Figure* (3.9), montre le profil de température à la surface de l'échantillon en fonction du temps. On constate la diminution de la température en surface, qui est dû à l'absorption de la chaleur par les peintures masquées par la couche de chaux, cette absorption de chaleur dépend de plusieurs paramètres à savoir les caractéristiques thermophysiques des peintures (conductivité thermique, densité et chaleur spécifique). Le champ de température à la surface de l'échantillon dépend aussi de l'émissivité de chaque peinture, que nous verrons par la suite dans le chapitre trois.

3.3.4 Profils de température en face arrière

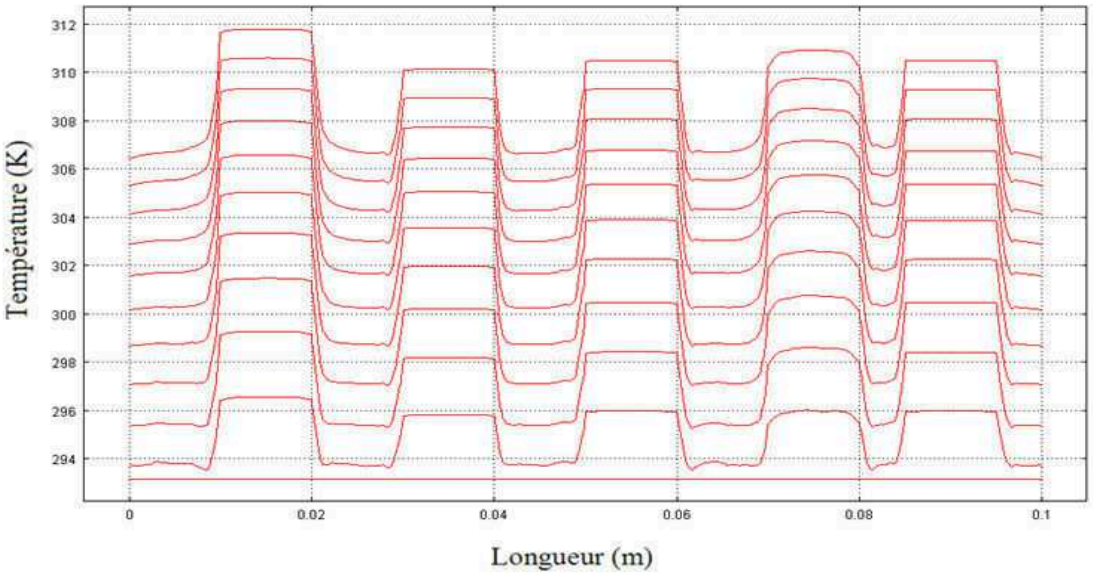


FIGURE 3.10 – Profil de température en profondeur

La *Figure* (3.10), présente l'évolution du champ de température en fonction du temps en face arrière de l'échantillon. La température augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche de la surface et on constate que sur chaque pigment la température est plus importante, en revanche la température augmente de la même manière sur le support et la couche de chaux. Comme sur la face avant, on peut visualiser les champs de température en face arrière, cette méthode montre l'intérêt de l'utilisation d'une source d'excitation externe pour mettre en évidence les différentes peintures masquées par une couche de chaux.

3.3.5 Profil de température : coupe verticale sur chaque pigment

3.3.5.1 Profil de température : chaux-béton

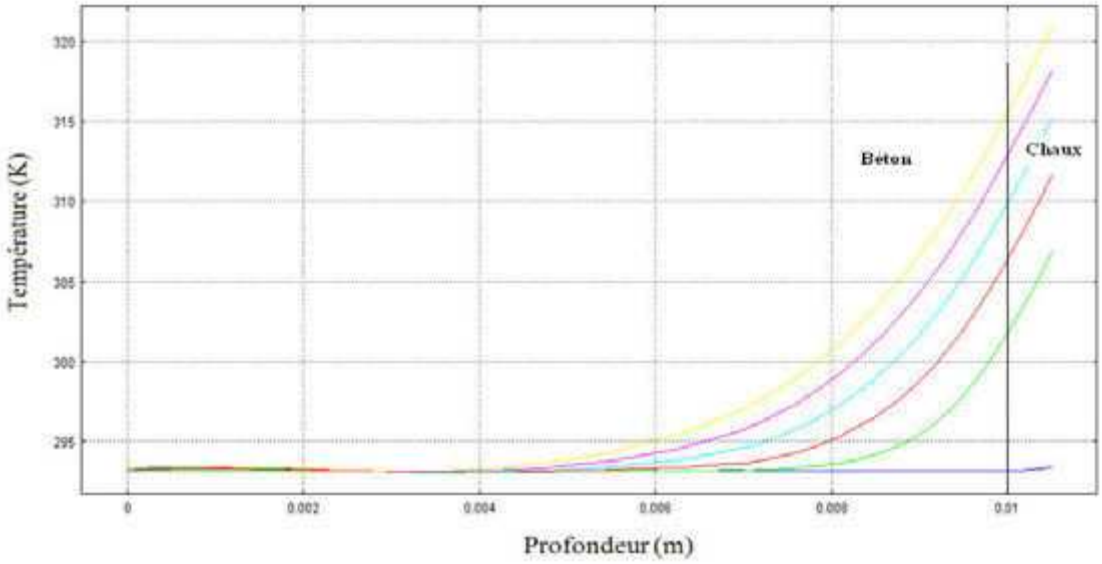


FIGURE 3.11 – Profil de température, coupe verticale : chaux / béton

On remarque sur la *Figure* (3.11), que la température diminue en fonction de la profondeur de pénétration. La surface de l'échantillon qui est situé sur l'abscisse 0.01 m, qui correspond à la surface de la couche de chaux, est à température maximale. L'allure des courbes de température ne change pas, car la chaux et le béton ont des caractéristiques thermophysiques assez proches, ce qui fait que la propagation de chaleur se fait pratiquement de la même manière dans les deux matériaux.

3.3.5.2 Profil de température : ocre jaune

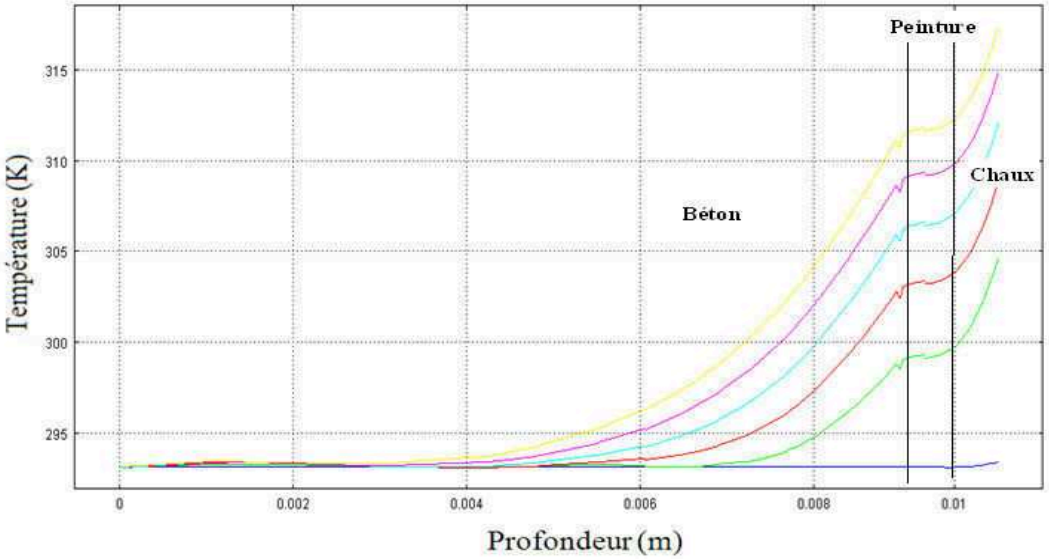


FIGURE 3.12 – Profil de température, coupe verticale : ocre jaune

3.3.5.3 Profil de température : ocre rouge

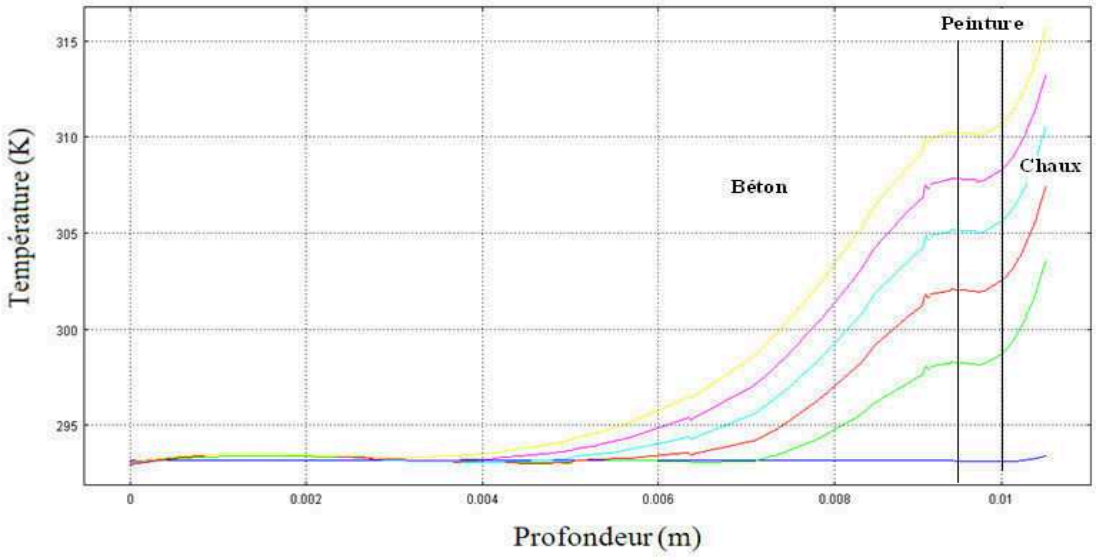


FIGURE 3.13 – Profil de température, coupe verticale : ocre rouge

3.3.5.4 Profil de température : noir de carbone

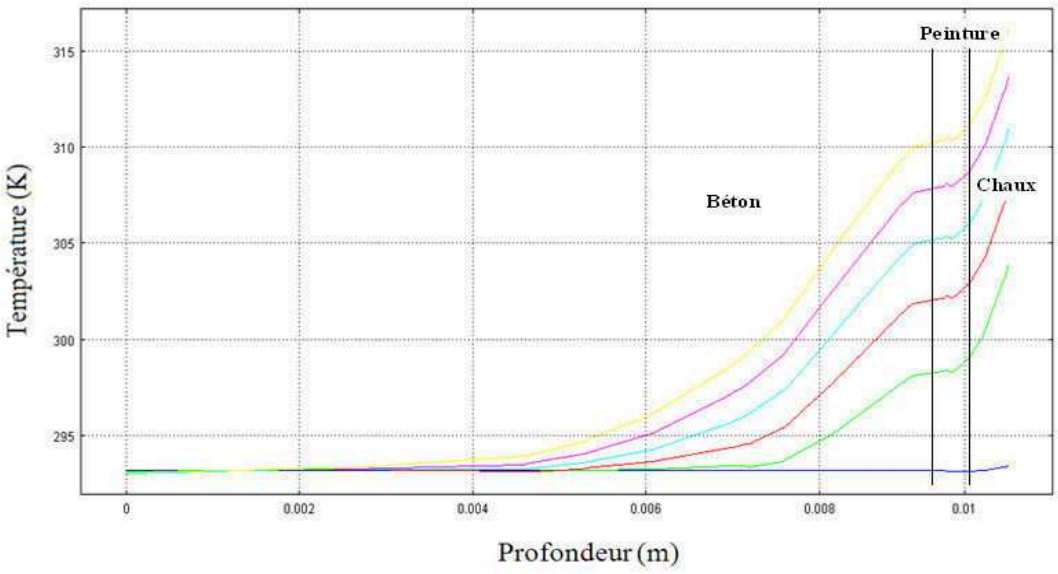


FIGURE 3.14 – Profil de température, coupe verticale : noir de carbone

3.3.5.5 Profil de température : vermillon

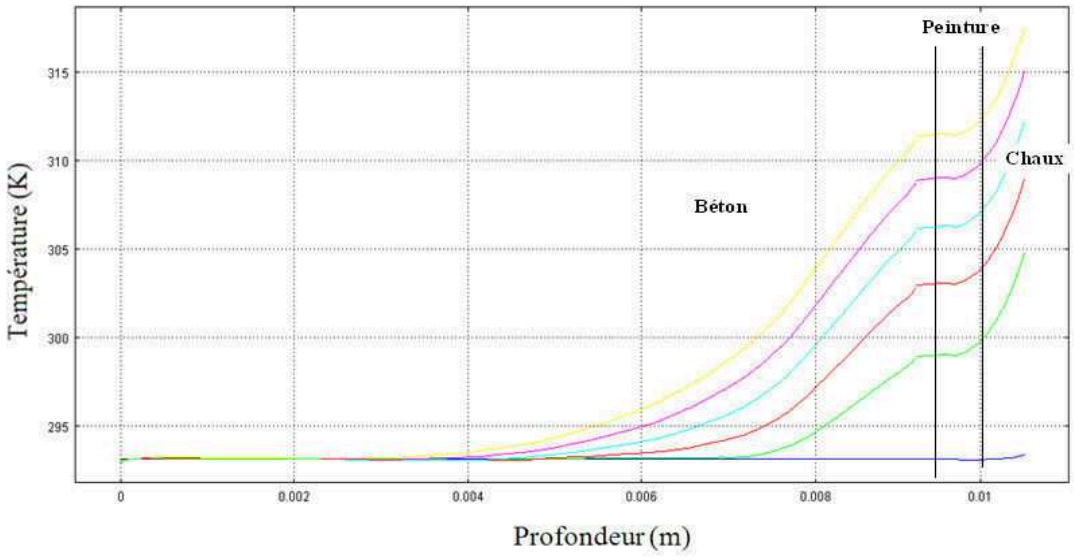


FIGURE 3.15 – Profil de température, coupe verticale : vermillon

De cette simulation, nous traçons pour chaque peinture (pigment) le profil temporel de température en fonction de la profondeur. Nous remarquons que sur chaque pigment l'augmentation de la température, l'allure des courbe change à la profondeur où se situent les pigments, qui est dû à une absorption de rayonnement, ce rayonnement absorbé est réémis en surface de l'échantillon.

La différence de température à la surface de l'échantillon s'explique par la variation de l'émissivité des peinture en fonction de la température, chaque peinture a une émissivité propre. La détermination de l'émissivité des peintures sera étudiée par la suite.

Les peintures étudiées sont à base de différents pigments, qui ont des caractéristiques thermophysiques différentes, ce qui implique un facteur d'émission différent et caractéristique de chaque pigment.

On constate qu'il y a toujours une absorption de chaleur sur chaque pigment, ce qui explique le changement de l'allure des courbe de profil de température. Ces résultats sont intéressants dans le diagnostic par thermographie infrarouge active des peintures murales masquées par un badigeon. Les thermogrammes qui seront obtenus dans ce cas, mettront en évidence la présence de différents matériaux sous la couche de badigeon, en l'occurrence les différentes peintures.

3.4 Caractérisation du substrat en polyéthylène

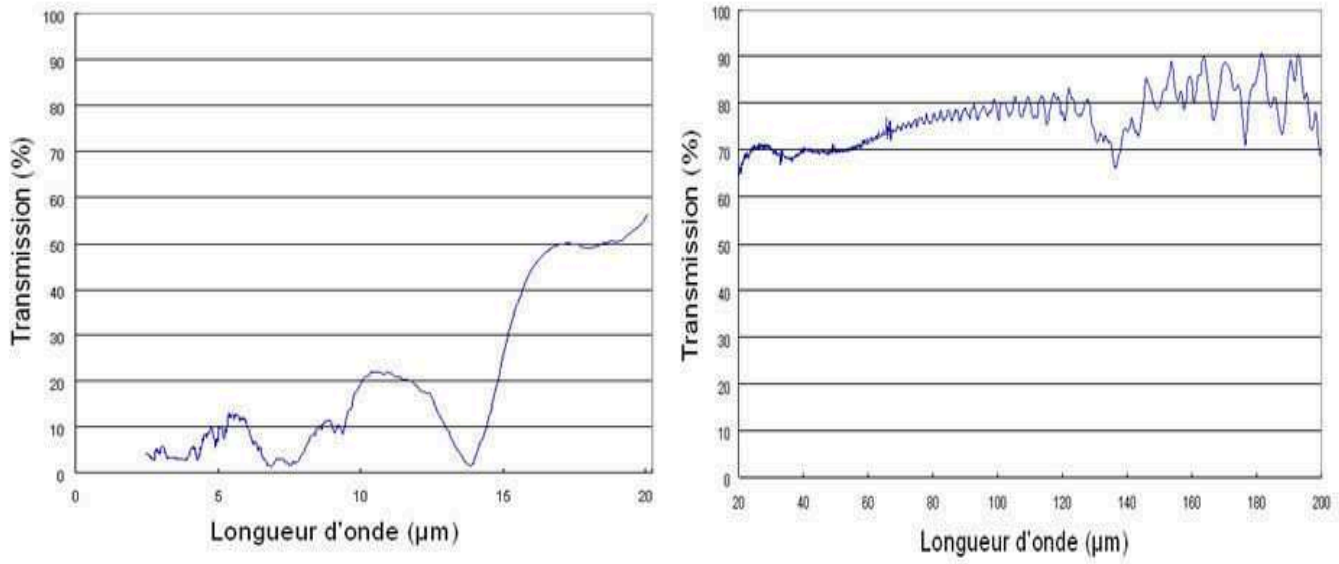


FIGURE 3.16 – Transmission d'une plaque de polyéthylène de $1\,mm$ d'épaisseur

La plaque de polyéthylène que nous avons utilisée dans ce travail a une épaisseur de $1\,mm$, les deux graphes sur la *Figure* 3.16 montrent la transmission du polyéthylène en fonction de la longueur d'onde. On remarque qu'il commence à transmettre du rayonnement à partir de $15\,\mu m$, et à partir de $100\,\mu m$, il devient quasiment transparent. On

s'intéresse dans notre travail à des longueurs d'ondes supérieur à $15\,\mu m$, car en dessous de cette valeur, le rayonnement incident ne pénètre que quelques microns à la surface. On aurait une forte réflexion induite à la surface de l'échantillon, ce qui sature l'objectif de la caméra infrarouge, et on aura un thermogramme difficile à exploiter.

3.5 Étude de la transmission des peintures murales

Cette étude découle des mesures qui ont été fait au niveau du laboratoire ($LEME$) sur des peintures de revêtement des satellites.

3.5.1 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

3.5.1.1 Notion de Transformée de Fourier

Considérons une fonction $G(x)$, bornée et intégrable, définie dans le domaine des x et une fonction $g(\mu)$ définie dans le domaine des μ (où $\mu = 1/x$). Ces deux fonctions se correspondent par une transformation de Fourier si :

$$G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mu)\, cos(2\pi\mu x)\, d\mu \tag{3.29}$$

Une raie monochromatique de fréquence ν_0 sera représentée par une fonction delta ou fonction de Dirac, c'est une fonction rectangle de largeur nulle et d'intensité infinie pour $\nu = \nu_0$.

La transformée de Fourier $g(\mu)$de la fonction cosinus (fonction paire) infiniment longue $G(x)$, de fréquence ν comporte deux raies delta positives situées respectivement à $-\nu$ et $+\nu_0$.

En pratique, il est possible de remplacer le calcul de la transformée de Fourier d'une fonction donnée en substituant à l'intégrale, définie de $-\infty$ à $+\infty$, une somme discrète sur un domaine limité de 1 à -1, c'est la transformée de Fourier discrète.

Les appareillages actuels utilisent des algorithmes de transformée de Fourier rapide (FFT) (type Cooley-Tukey) qui permettent de diminuer notablement les temps de calcul, au prix de quelques contraintes sur l'échantillonnage du signal.

Le Principe de Transformation de Fourier FT se base sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoï-

dale étant définie par deux valeurs : sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité).

Dans notre étude la Transformation de Fourier correspond à une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme. En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner un spectre continu du faisceau de rayonnement incident.

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur l'interféromètre de MICHELSON.

Le spectromètre à transformée de Fourier est constitué de quatre éléments :

3.5.1.2 La source de rayonnement

Un Globar (batonnet d'oxyde d'YTTRIUM porté à 1400 °C) a été utilisé pour le réglage de l'intérferomètre et les mesures en transmission.

3.5.1.3 Interféromètre de MICHELSON

C'est un appareil qui est composé d'un ensemble séparatrice-compensatrice qui assure la séparation en deux parties égales d'un faisceau incident et sa recombinaison. A l'extrémité de chacune des voies se trouve un miroir de renvoi, l'un est fixe et l'autre mobile. Les légères différences de trajet optique créent un phénomène d'interférence lumineuse.

L'interféromètre de Michelson a été inventé par Albert Michelson ($1852-1931$)[52]. Il conçut et utilisa son interféromètre pour tenter de mesurer la vitesse de la Terre par rapport à l'éther. Son échec montra que la vitesse de la lumière dans le vide est indépendante du référentiel et ouvrit la voie à la théorie de la relativité d'Einstein.

Le phénomène d'interférence intervient quand deux ondes électromagnétiques se rencontrent. Si ces deux ondes sont de même phase et de même amplitude, alors l'interférence sera dite constructive et l'amplitude sera doublée. Au contraire si les deux ondes sont déphasées, alors l'interférence sera dite destructive et l'onde résultante sera nulle.

On observe lors d'interférences constructives une augmentation de l'intensité lumineuse, alors qu'il y aura disparition de l'intensité avec des interférences destructives.

L'interféromètre de Michelson est constitué de deux bras à l'extrémité desquels sont placés deux miroirs M_1et M_2($Figure$ 3.17).

Une radiation électromagnétique émise par la source est séparée en deux rayons par une lame mince à faces parallèle appelée séparatrice. Son épaisseur est choisie de telle sorte que son pouvoir de transmission soit égal à son pouvoir de réflexion dans le domaine de fréquence étudié. Tout faisceau émis par la source est ainsi séparé en deux faisceaux F_1 et F_2. Le faisceau F1 est réfléchi par le miroir M_1, le faisceau F_2 par le miroir mobile M_2. Après réflexion sur ces deux miroirs, les deux faisceaux sont à moitié transmis et réfléchis par la séparatrice vers le détecteur. Il y a recombinaison des vibrations lumineuses donnant lieu à une interférence des deux ondes.

L'amplitude et le type de l'interférence (destructive ou constructive) dépendent de la différence de marche d'un Michelson, des faisceaux entre les deux bras de l'interféromètre.

Soit $L_\sigma$la luminance de la source par unité de nombre d'onde (σ). Le flux ($d\phi$) à la sortie de l'interféromètre s'exprime :

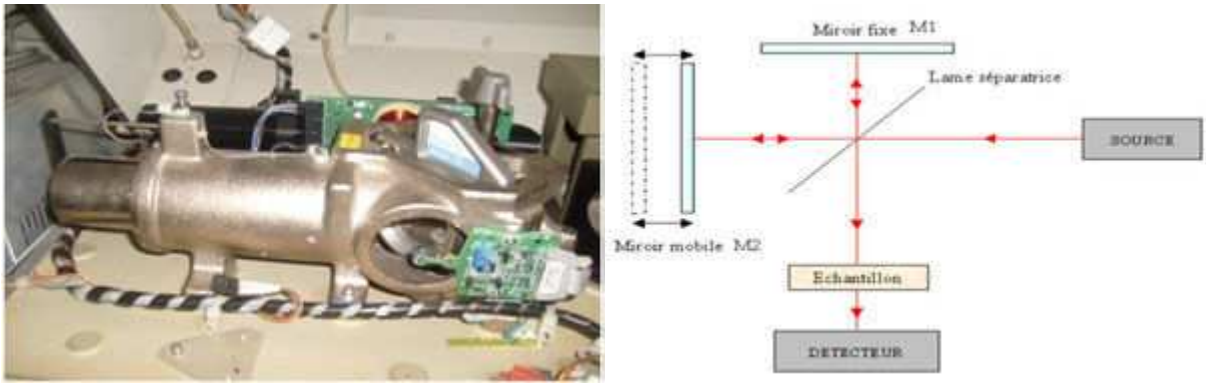
$$d\phi = L_\sigma \left(1 + cos\left(2\pi\sigma\delta\right)\right) d\sigma \tag{3.30}$$

Si on fait varier δ, on obtient $dI_\delta = L_\sigma cos\left(2\pi\sigma\delta\right) d\sigma$ pour une source dont le spectre est compris entre σt_1 et σt_2 :

$$I_\sigma = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} L_\sigma cos\left(2\pi\sigma\delta\right) d\sigma \tag{3.31}$$

I_δ s'appelle l'interférogramme. Pour une radiation monochromatique l'interférogramme est une sinusoïde si la vitesse du miroir est linéaire ($\delta = 2V_m t$).

$$I_t = L_{\sigma_0} cos\left(2\pi\sigma_0 2V_m t\right) \tag{3.32}$$



(a) (b)

FIGURE 3.17 – Interféromètre de Michelson

3.5.1.4 La séparatrice

La séparatrice : elle est constituée par une lame semi-réfléchissante dont le rôle est de séparer le rayonnement incident en deux parties égales.

Nous avons utilisé deux types de séparatrices, suivant le domaine spectral étudié à savoir :

- Infrarouge moyen : $1-25\,\mu m$, on emploie une séparatrice en KBr et un détecteur MCT, refroidi avec l'azote liquide $(77\,K)$, ce détecteur nous servira par la suite dans l'étude de la transmission des échantillons dans le moyen infrarouge.
- Dans notre cas d'étude, (infrarouge lointain $20-200\,\mu m$) on utilise une séparatrice en polyéthylène, et un bolomètre (*Figure* 3.18) comme détecteur, refroidi à l'hélium liquide $(1.2\,K)$.

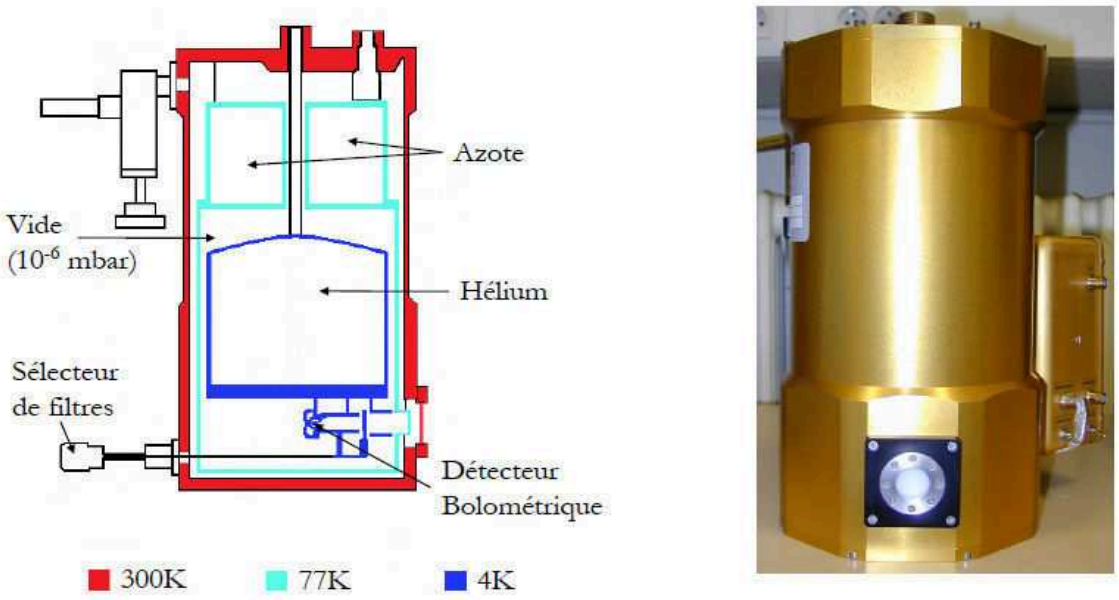


FIGURE 3.18 – Schéma et photo du bolomètre

3.5.2 Avantage de la spectrométrie $FT-IR$

- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de $800-8000\,cm^{-1}$ de résolution de $2\,cm^{-1}$, mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité.
- Haute résolution spectrale.
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur.
- Sensibilité : la sensibilité est supérieure à celle des systèmes dispersifs.

3.5.3 Description des échantillons

Pour les essais de transmission, les peintures ainsi que la plaquette de peintures ont été fabriquées en utilisant différents pigments couramment employés dans les peintures murales au moyen âge. Les pigments ont été appliqués sur une plaque de polyéthylène de 1 mm d'épaisseur. Pour la préparation des peintures nous avons utilisé l'huile de lin comme liant . Les quantités des pigments que nous avons utilisés sont représentées dans le *Tableau* (3.2).

Pigments	Composition
Noir de carbone	Charbon de bois d'hêtre
Ocre jaune	Goethite
Ocre rouge	Hématite
Vermillon/cinabre	H_2S
Malachite	$CuCO_3 - Cu(OH)_2$

TABLE 3.2 – Composition des différents pigments étudiés

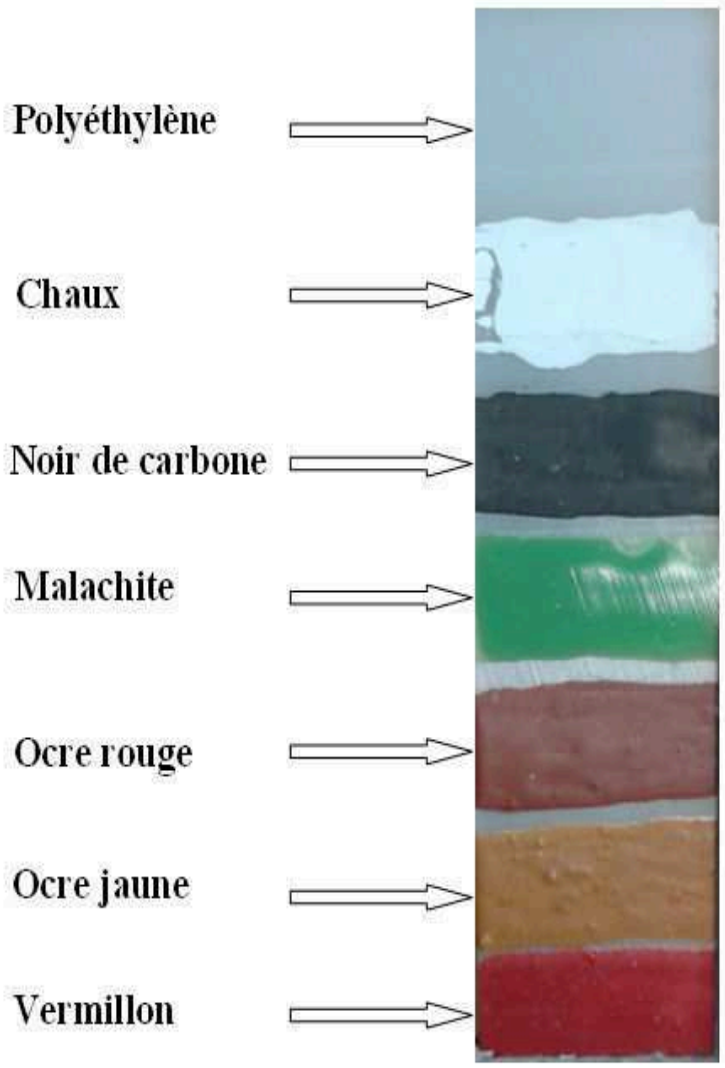


FIGURE 3.19 – Peintures appliquées sur un substrat de polyéthylène

3.5.4 Transmission de la chaux

Pour étudier la transmission de la chaux, nous avons fabriqué un échantillon, qui est composé d'une couche de chaux appliquée sur une plaque de polyéthylène d'une épaisseur de $1\,mm$

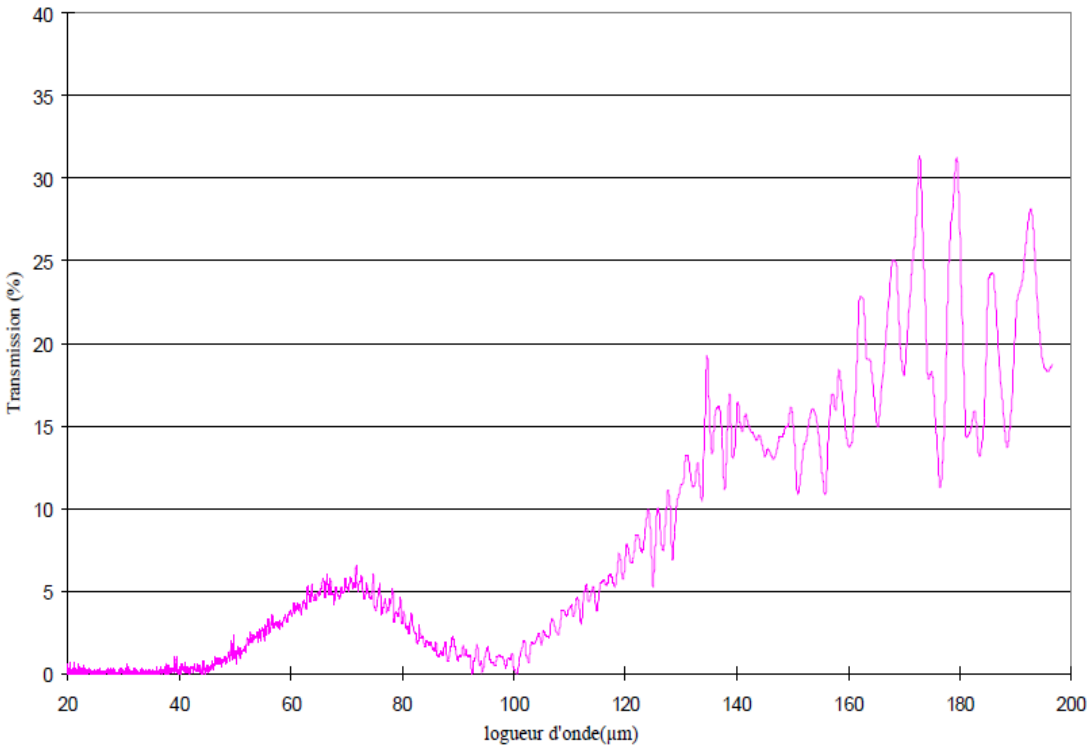


FIGURE 3.20 – Transmission de la chaux dans l'infrarouge lointain

La *Figure* (3.20)met en évidence la semi transparence de la couche de chaux dans l'infrarouge lointain.

3.5.5 Étude de la transmission des peintures

Notre objectif est de connaître la transmission des peintures ainsi que les différents revêtements.

3.5.5.1 Transmission dans l'infrarouge jusqu'à $\lambda = 20\,\mu m$

Dans le but d'étudier la transmission des peintures, nous avons commencé par une première série de mesures dans l'infrarouge $\lambda < 20\,\mu m$.

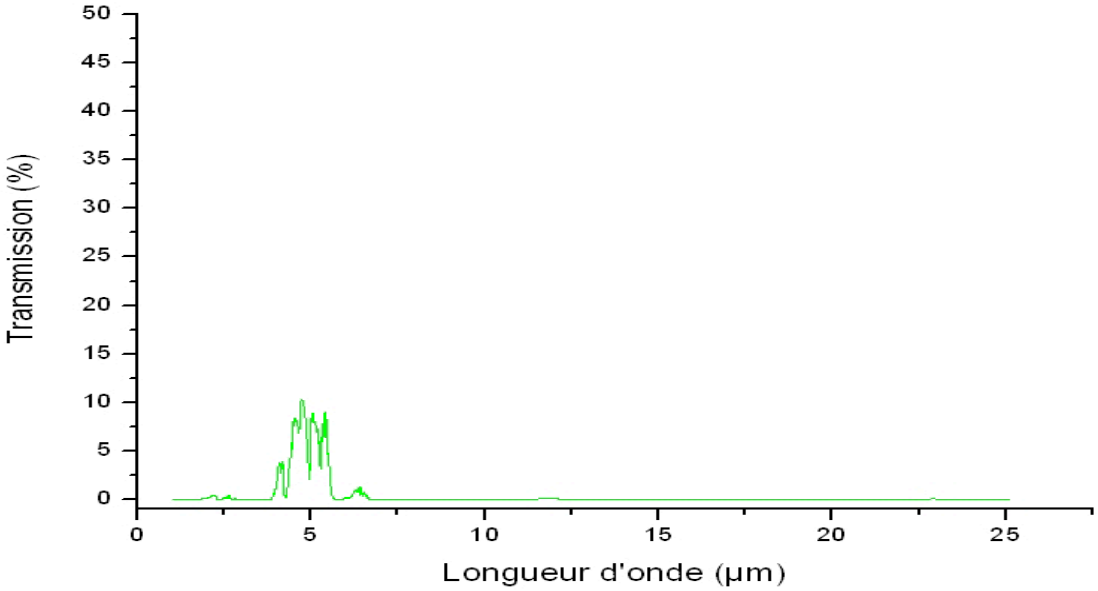


FIGURE 3.21 – Transmission de la malachite

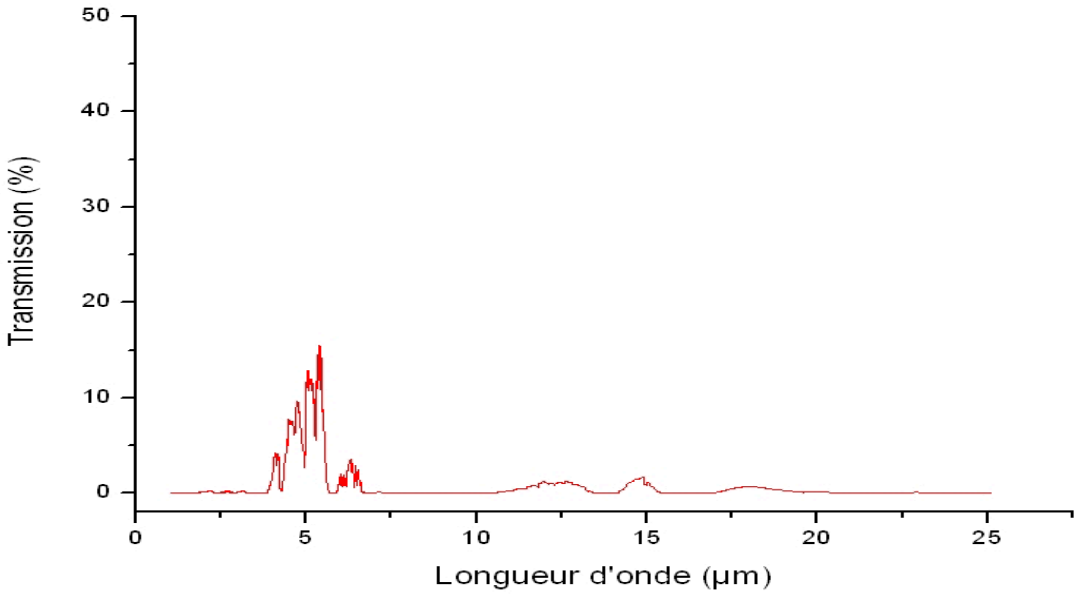


FIGURE 3.22 – Transmission du vermillon

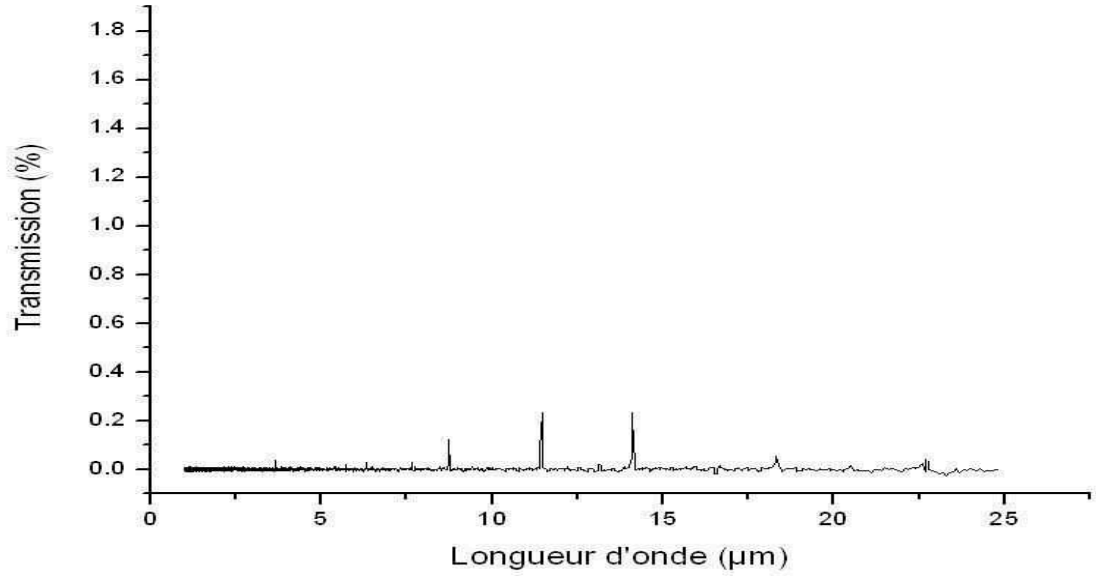


FIGURE 3.23 – Transmission du noir de carbone

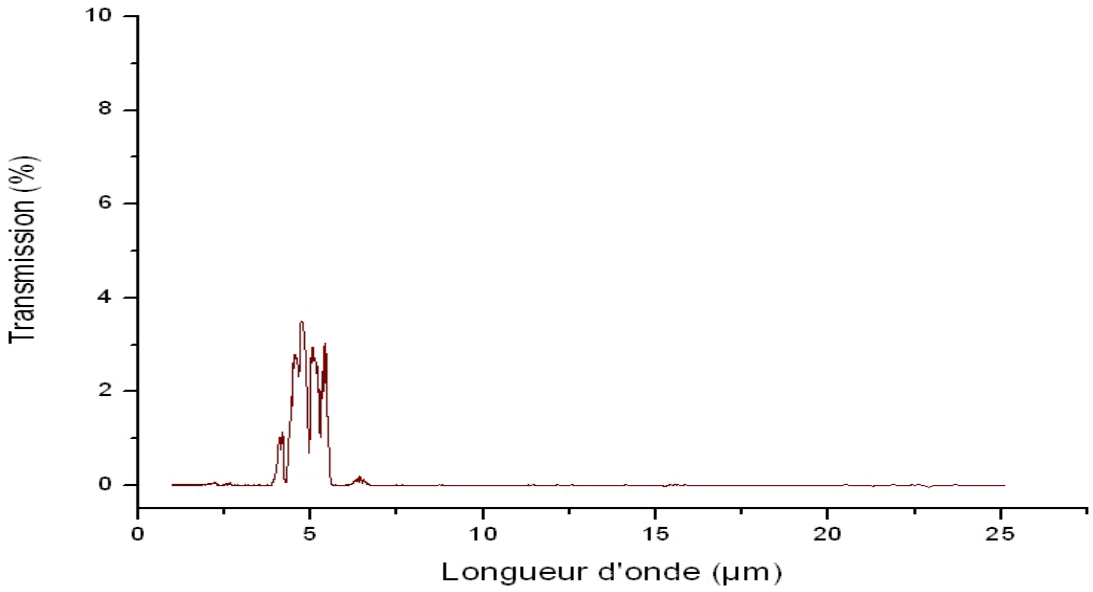


FIGURE 3.24 – Transmission de l'ocre rouge

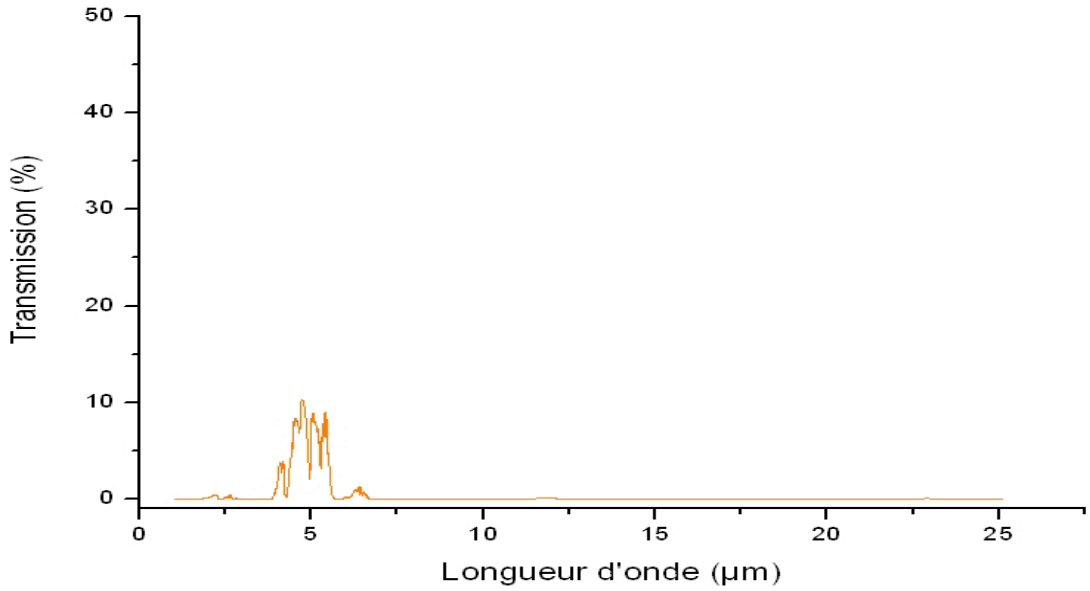


FIGURE 3.25 – Transmission de l'ocre jaune

3.5.5.2 Discussion des résultats

Nous avons fait une série de mesures de la transmission des échantillons de peinture dans l'infrarouge proche et moyen.

On remarque que tous les échantillons de peinture présentent une transmission quasi nulle dans l'infrarouge moyen. Nous concluons que cette partie du spectre électromagnétique ne présente pas beaucoup d'intérêt pour l'étude de la transmission des peintures, c'est pour cela que nous avons travaillé dans l'infrarouge lointain avec des longueurs d'ondes du rayonnement supérieures à $20\,\mu m$.

3.5.5.3 Atmosphère contrôlée : élimination de l'eau et CO_2

Pour éliminer au maximum les raies d'absorption de l'atmosphère dans le spectromètre, nous avons décidé de confiner le spectromètre dans un milieu sec et exempt de CO_2, et pour cela nous l'avons placé dans une boite étanche *Figure* (3.27). Nous avons procédé à la purge à l'aide d'un générateur $DOMNICK\ HUNTER CO_2 RP280$ (*Figure* 3.26) [53].

Les niveaux de l'eau et du CO_2 à l'intérieur d'un spectromètre varient en fonction des variations de la teneur en CO_2 et en eau de l'air du laboratoire. Ces changements peuvent être causés par le nombre de personnes présentes dans la salle ainsi que le courant d'air et d'autres facteurs.

Ces types de générateurs sont équipés de filtres contenant des billes à base d'un dessicant qui est l'alumine. L'efficacité du générateur est largement suffisante. Elle peut

atteindre un niveau de $1\,ppm$ de CO_2 et élimine la vapeur d'eau jusqu'à un point de rosée qui peut atteindre $203\,K\ \left(-70\,^{\circ}C\right)$.



FIGURE 3.26 – Générateur DOMNICK HUNTER



FIGURE 3.27 – Photo du spectromètre à transformée de Fourier sous atmosphère contrôlée

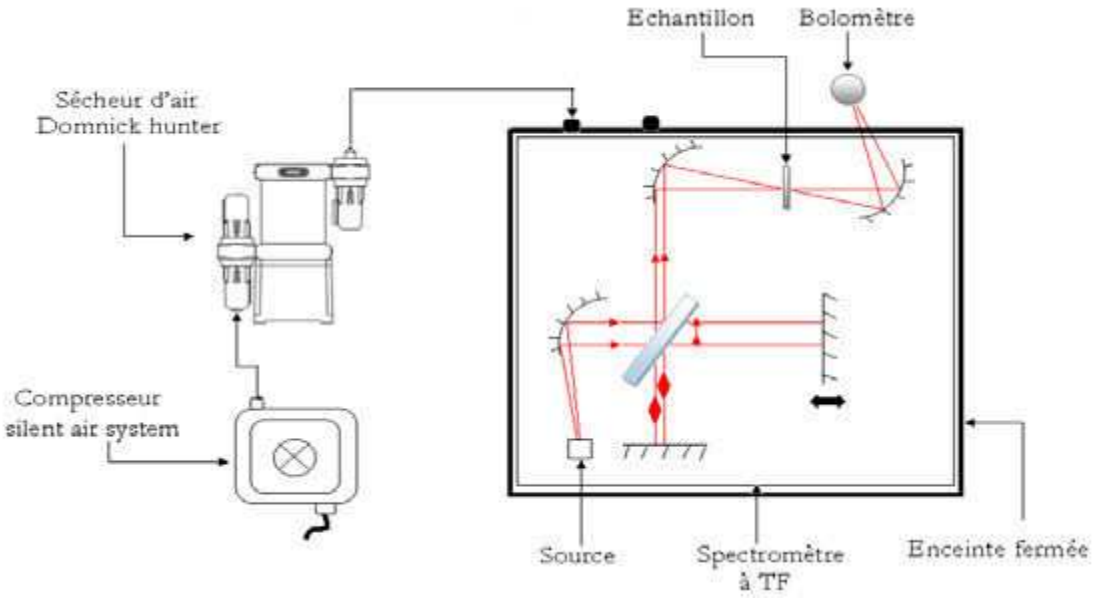


FIGURE 3.28 – Schéma du principe de fonctionnement de l'atmosphère contrôlée

La *Figure* (3.28) montre le schéma du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la mesure de la transmission des peintures dans l'infrarouge lointain ($\lambda > 20\,\mu m$). Nous avons placé le spectromètre à transformée de Fourier dans une boite étanche. Le système que nous avons mis en place pour assécher l'atmosphère se compose d'un compresseur silent air system de marque DÜRR TECHNIK, qui pompe l'air vers le sécheur d'air. L'humidité relative de l'air à la sortie du sécheur avoisine les 1%. Ce dernier est relié à l'enceinte qui purge ainsi le spectromètre et assure un trajet optique exempt de vapeur d'eau et de CO_2.

3.5.5.4 Transmission des peintures dans l'infrarouge lointain

Nous avons mesuré la transmission de peintures identiques à celles utilisées au moyen âge. les peintures étaient déposées sur une feuille de polyéthylène transparente à l'infrarouge lointain. Le matériel utilisait comportait principalement le spectromètre à transformée de Fourier en configuration infrarouge lointain, c'est-à-dire avec une séparatrice en polyéthylène et comme détecteur le bolomètre refroidi à $4.2\,K$. Les résultats sont présentés sur la *Figure* 3.29.

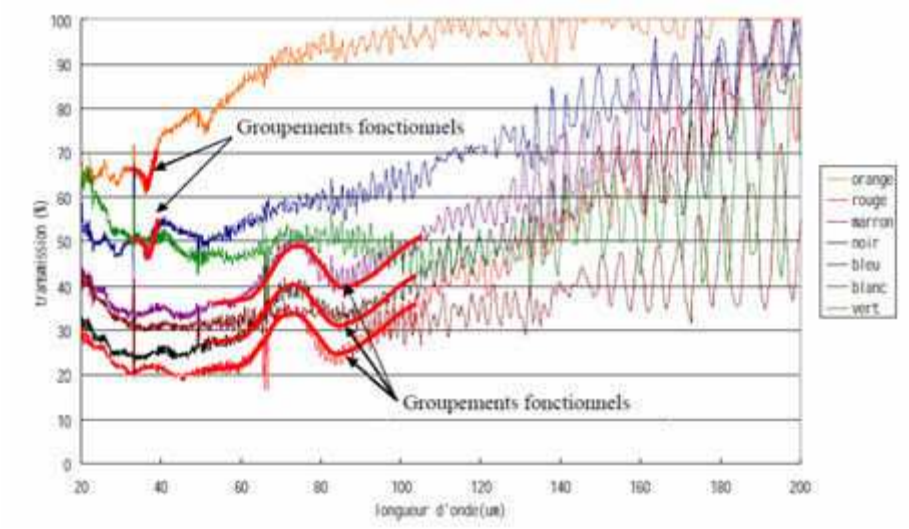


FIGURE 3.29 – Transmission de peintures dans l'infrarouge lointain $\lambda > 20\mu m$

On remarque que des groupements fonctionnels caractéristiques de chaque pigment apparaissent à $\lambda = 35\,\mu m$ et $70\,\mu m$. Les oscillations au-delà de $100\,\mu m$ ne sont pas du bruit mais des interférences sur la couche de peinture qui est équivalente à une lame mince d'épaisseur $100\,\mu m$.

3.6 Étude complémentaire de la transmission des peintures : sphère intégrante

Cette étude a été faite en collaboration avec Monsieur Bruno GALAS de l'INSP, Université Paris VI.

3.6.1 Principe de la sphère intégrante

Une sphère intégrante est un composant optique consistant en une cavité creuse dont l'intérieur est revêtu d'une peinture possédant un facteur de réflexion diffuse élevé et possédant des ports d'entée et de sortie relativement petits. Pour les applications dans le domaine visible, le revêtement le plus utilisé est le sulfate de baryum blanc($BaSO_4$). Dans le domaine infrarouge, le revêtement usuel est l'or. La forme de la cavité est généralement une sphère. Les faisceaux lumineux provenant de n'importe quel point de la surface interne de la sphère, sont distribués, en raison des multiples réflexions diffuses, de façon égale à tous les autres points de la sphère et ceci indépendamment de la direction originale de

la lumière. Une sphère intégrante peut être considérée comme un diffuseur qui conserve la puissance mais détruit l'information spatiale. Elles sont typiquement utilisées comme sources lumineuses et comme système de mesure optique.

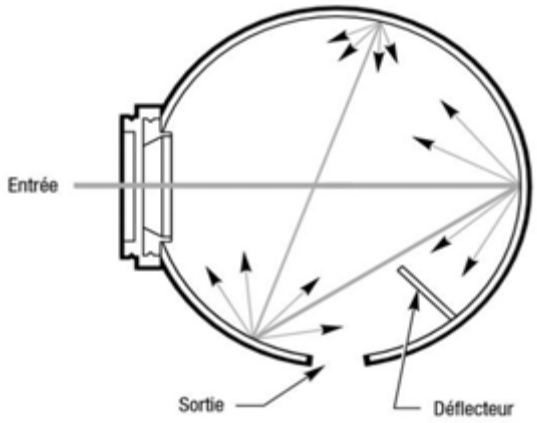


FIGURE 3.30 – Principe de la sphère intégrante

3.6.2 Présentation des échantillons de peinture

Pour la mesure de la réflexion, la transmission spéculaire nous avons réalisé des échantillons de peintures appliquées sur des lames de microscope comme montré sur la *Figure* (3.31).

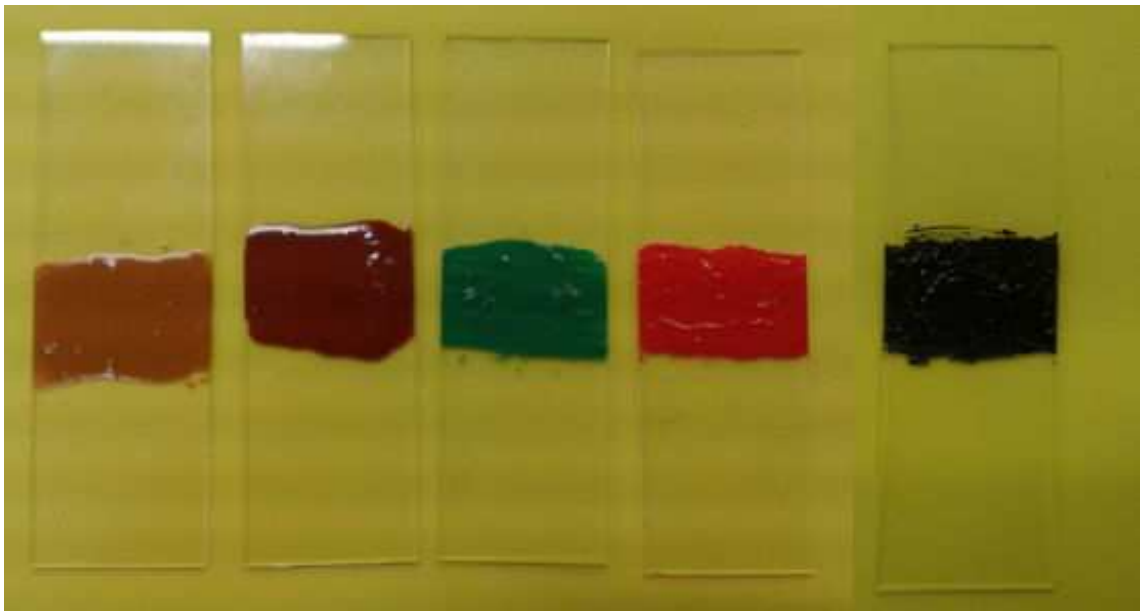


FIGURE 3.31 – Peintures appliquées sur des lames de microscope

3.6.3 Spectres de transmission des couches de peintures

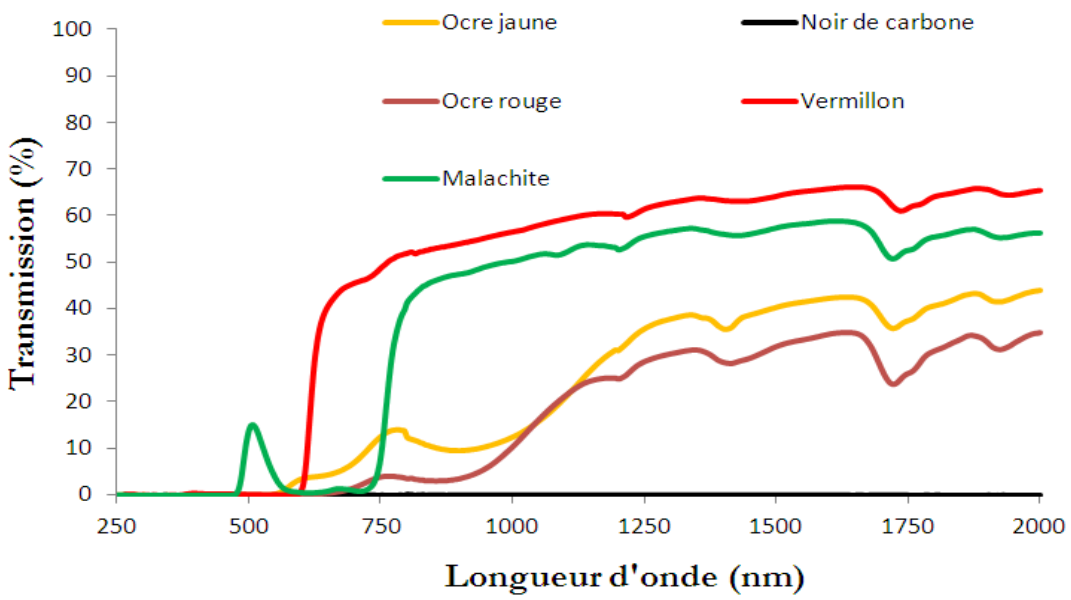


FIGURE 3.32 – Transmission des couches de peintures

3.6.4 Spectre de réflexion des couches de peintures

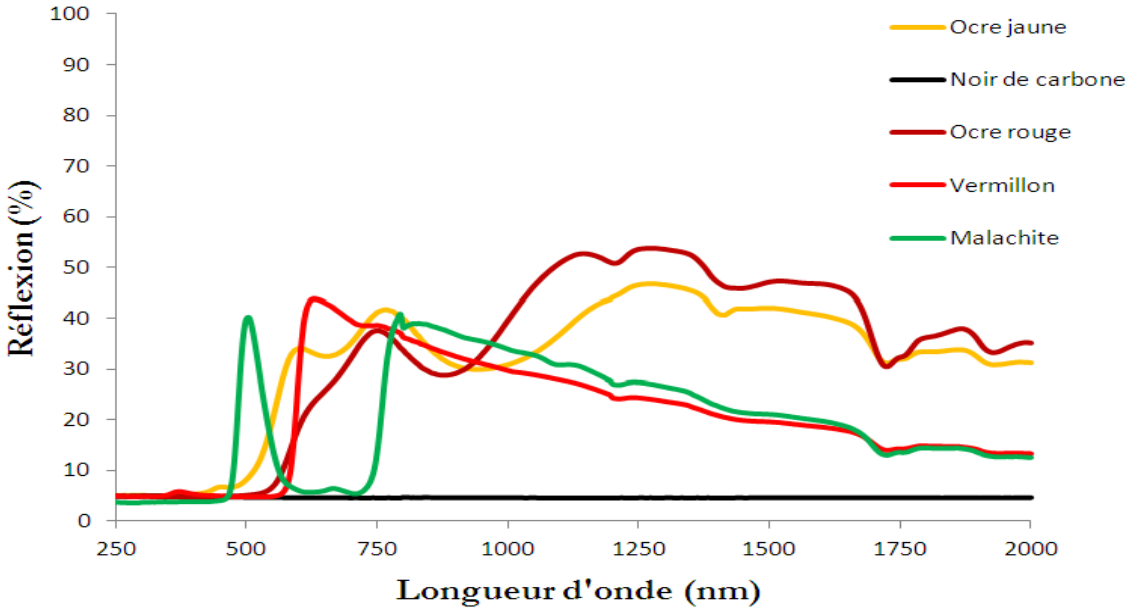


FIGURE 3.33 – Réflexion des couches de peinture

3.6.5 Spectre d'absorption des couches de peinture

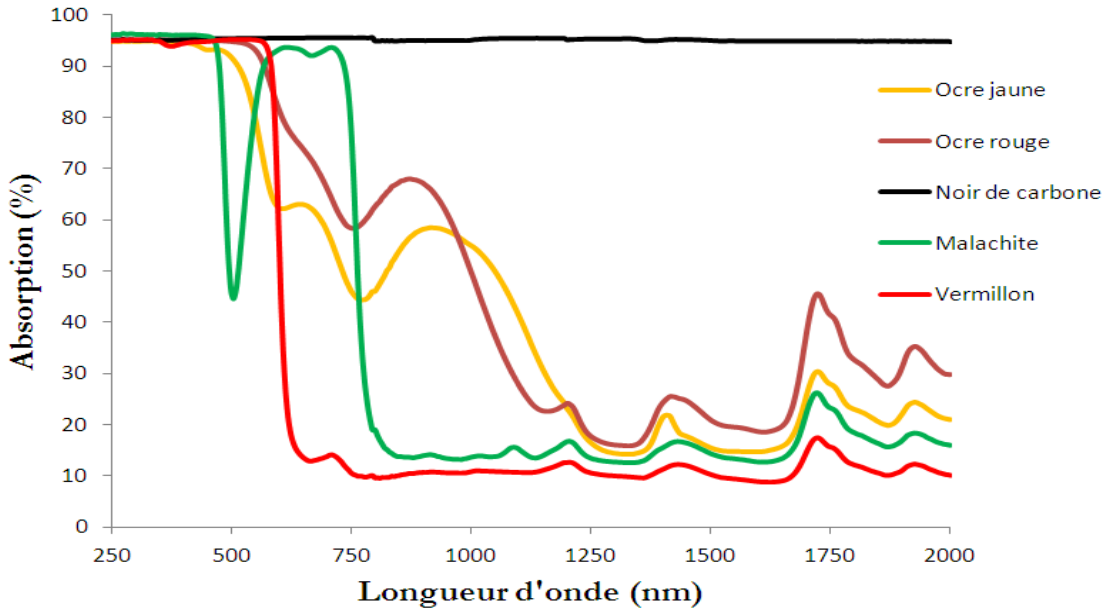


FIGURE 3.34 – Absorption des couches de peintures

3.6.6 Spectre de transmission de l'huile de lin

Le liant que nous avons utilisé pour la fabrication des échantillons de peinture est l'huile de lin. Comme nous l'avons vu dans la section 3.5, les peintures présentent des bandes d'absorption qui sont caractéristiques des groupements fonctionnels, qui constituent des signature spectrales caractéristiques pour l'identification de leur composition.

L'huile de lin est un liant organique qui est largement utilisée dans les peintures à l'huile. Pour l'analyse de l'huile de lin, nous l'avons appliquée sur une lame de microscope, et nous avons attendu deux semaines pour que l'huile soit complètement sèche, ensuite nous avons placé l'échantillon dans le spectromètre *Cary* 5000, équipé d'une sphère intégrante pour la mesure de la transmission dans le visible et le proche infrarouge

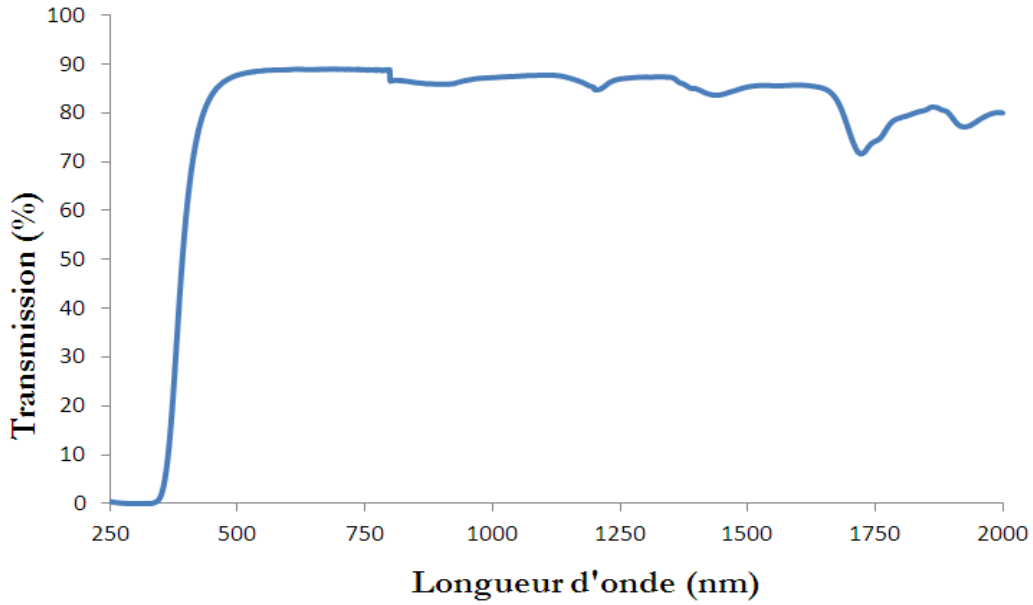


FIGURE 3.35 – Spectre de transmission de l'huile de lin

La *Figure* (3.35), montre le spectre de transmission d'une fine couche de l'huile de lin dans le domaine spectral $\lambda = 250 - 2000\ nm$.

3.6.7 Discussion des résultats

On remarque sur les *Figures* (3.32), *Figure* (3.33), *Figure* (3.34), un pic d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 1750\,nm$, qui correspond aux groupements fonctionnels caractéristique de l'huile de lin. Ces résultats montrent sur toutes les peintures étudiées, l'intérêt de l'étude de la transmission ou de l'absorption dans le proche infrarouge, qui met en exergue la présence d'un liant organique dans la charge utilisée dans les peintures murales.

3.7 Mesure de l'émissivité totale des peintures

3.7.1 Les échantillons de peinture

Pour la mesure de l'émissivité totale des peintures, nous avons fabriqué des échantillons de peinture appliqués sur un support à base de mortier de chaux, que nous avons laissé durcir et que nous avons taillé aux bonnes dimensions du porte échantillon monté dans l'enceinte sous vide. Pour pouvoir étudier tous les échantillons simultanément, nous disposons les peintures sous forme de bandes, dont la moitié de chaque bande de peinture est recouverte d'une couche de chaux pour pouvoir comparer les émissivités totales.

Les compositions des peintures sont les mêmes que celles étudiées précédemment et que nous allons étudier par la suite dans la partie thermographie infrarouge.



FIGURE 3.36 – Photo des échantillons de peinture masqués et non masqués

3.7.2 Dispositif expérimental

Pour éliminer les parasites de l'extérieur de l'enceinte, le signal émis par les échantillons de peinture est modulé par une pale tournante installée à l'intérieur de l'enceinte. Pour éviter toute perturbation thermique et électromagnétique, le moteur entraînant la pale est placé à l'extérieur de l'enceinte. Un joint ferrofluidique assure le mouvement de rotation de la pale sous un vide secondaire. A l'extérieur, une contre pale fixée à l'axe de rotation nous permet de mesurer la fréquence et la phase du signal modulé.

Comme représenté sur la *Figure* (3.37), le rayonnement émis par les différents échantillons de peinture masqués et non masqués par une couche de chaux, placés sur un porte échantillon mobile et le corps noir est dirigé à l'extérieur de l'enceinte grâce aux deux miroirs situés à l'intérieur de l'enceinte.

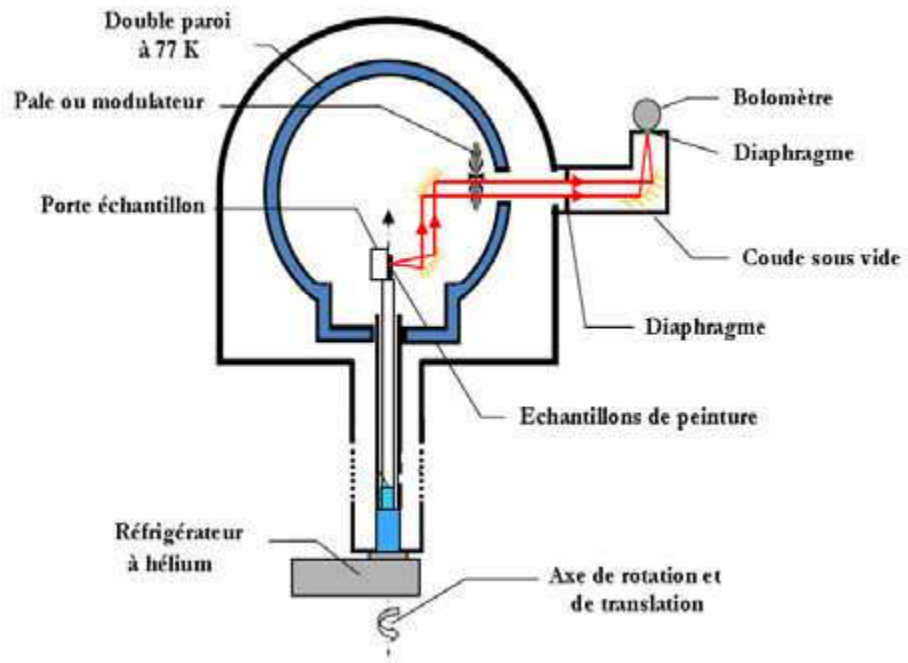
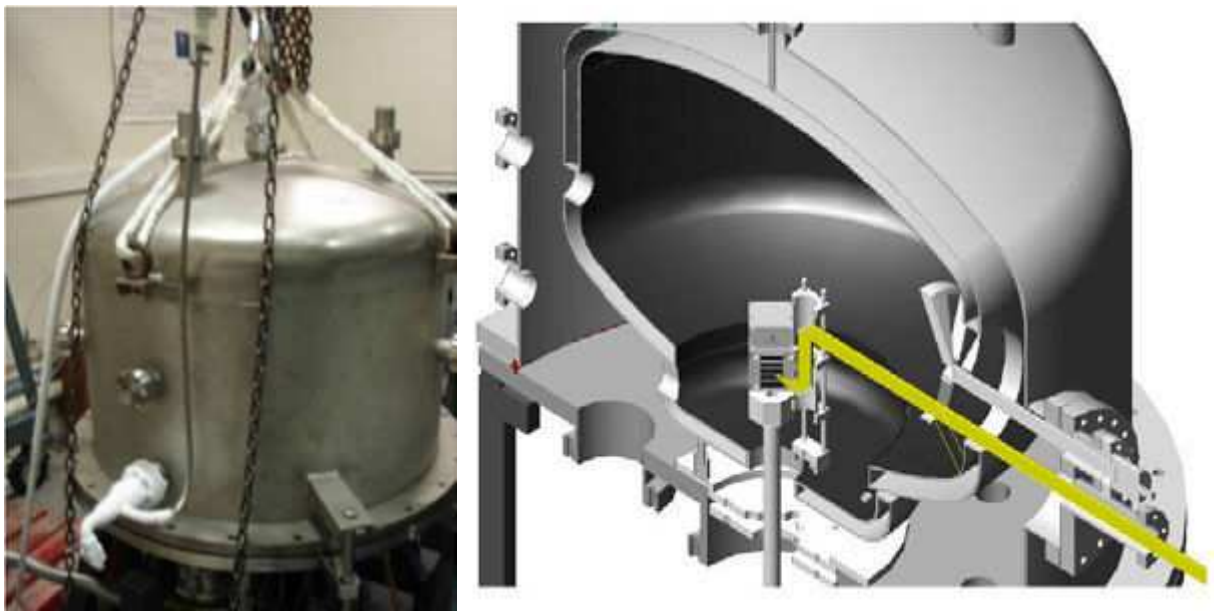


FIGURE 3.37 – Schéma du montage pour la mesure d'émissivité totale

Comme nous pouvons effectuer des mouvements de rotation sur le porte échantillon, nous pouvons choisir un angle de visée entre les différents échantillons et le miroir parabolique. Il faut noter aussi que ces mesures totales sont en fait intégrées entre $0.4\mu m$ et $1000\mu m$ correspondant à la plage de transparence du hublot en diamant du bolomètre.

3.7.2.1 Enceinte sous vide

Afin de mesurer l'émissivité totale des échantillons de peinture, nous les avons placés dans une enceinte étanche d'un volume de 500 litres (*Figure* 3.38), dont les parois internes sont revêtues d'une peinture noire de facteur de réflexion proche de 0, dans le but d'éliminer les réflexions multiples. Elle est mise sous un vide secondaire de l'ordre de $10^{-7}mbar$. Ce vide est obtenu à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire couplée à une pompe primaire. Les échanges par convection sont alors négligeables et il n'y a pas de risque de condensation sur les parois froides à l'intérieur de l'enceinte. A l'intérieur de l'enceinte se trouve une deuxième enceinte à double paroi refroidie à l'azote liquide, qui permet de supprimer le rayonnement ambiant qui se réfléchirait sur les échantillons. Cette paroi refroidie à $77K$ constitue aussi un piège à froid et contribue à améliorer la qualité du vide. Les ouvertures de la double enceinte ont été réduites au maximum. Les optiques sont refroidies par des ponts thermiques reliés au fond de la double enceinte pour minimiser le rayonnement émis.



(a) Photo de l'enceinte sous vide (b) Schéma d'une coupe verticale de l'enceinte sous vide

FIGURE 3.38 – Photo et schéma de l'enceinte sous vide

3.7.2.2 Système optique

La particularité des mesures est due à la gamme de températures des échantillons et donc à la valeur très faible des flux à mesurer ainsi que la plage spectrale étudiée. Le système optique a donc été conçu pour collecter le maximum de flux tout en tenant compte des impératifs de mesures. La plage spectrale allant du proche infrarouge à l'infrarouge lointain, nous impose l'utilisation d'un système optique à base de miroirs paraboliques pour trois raisons :

1. L'invariance de la distance focale quelle que soit la longueur d'onde
2. Réflectivité élevée du miroir sur une très grande plage de longueur d'onde
3. Pas d'aberrations de sphéricité.

Pour collecter le maximum de flux, nous avons donc choisi d'installer une partie du système optique à l'intérieur de l'enceinte. Celui-ci est composé d'un miroir parabolique en or de distance focale de 5 mm et de 2 cm de diamètre renvoyant le rayonnement avec un angle de 90°. Le choix de l'or permet d'avoir un facteur de réflexion supérieur à 98 % entre 1 et 1000 μm. Nous avons installé aussi un miroir plan en or à l'intérieur de l'enceinte pour renvoyer le faisceau parallèle vers l'extérieur de l'enceinte.

3.7.2.3 La détection synchrone

La détection synchrone est un procédé utilisé lorsque l'on souhaite extraire un signal utile noyé dans du bruit à condition de disposer d'une référence en rapport avec le phénomène produisant le signal. Ce principe s'applique généralement à des signaux de très faibles amplitudes (μV).

3.7.3 Mesure de l'émissivité dans une enceinte refroidie à $T = 77\,K$

Pour mesurer l'émissivité des peintures masquées par une couche de chaux ainsi que les peintures non masquées, nous faisons le rapport entre la luminance de l'échantillon sur la luminance d'un corps noir porté à la même température. Pour extraire le signal utile du bruit d'origine thermique et électronique, nous avons utilisé une détection synchrone ($Figure$ 5.1).

Le signal reçu par le détecteur provenant des échantillons de peinture non masqués est donné par l'équation (3.33)

$$Mesure\,(1) = A.\varepsilon_{peint}.T_{éch}^4 \tag{3.33}$$

Le signal reçu par le détecteur provenant des échantillons de peinture masqués est donné par l'équation (3.34)

$$Mesure\,(2) = A.\left(\varepsilon_{chaux}.T_{éch}^4 + \tau_{chaux}.\varepsilon_{peint}.T_{éch}^4\right) \tag{3.34}$$

Avec

ε_{peint} émissivité totale de la peinture

ε_{chaux}émissivité totale de la chaux

τ_{chaux}facteur de transmission de la chaux

$T_{éch}$température de l'échantillon

3.7.3.1 Peintures non masquées

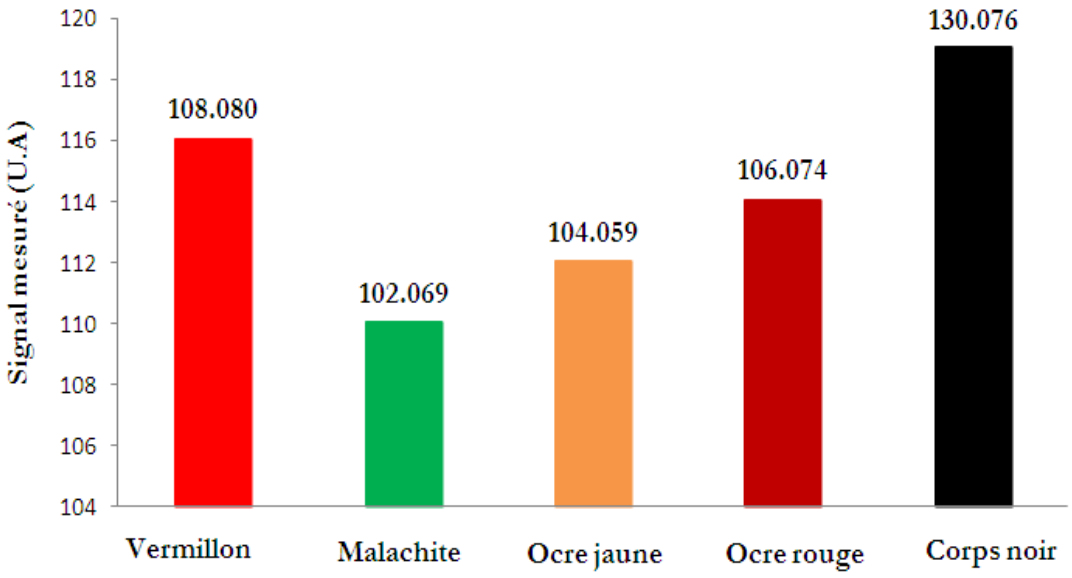


FIGURE 3.39 – Signaux enregistrés par la détection synchrone

3.7.3.2 Peintures masquées

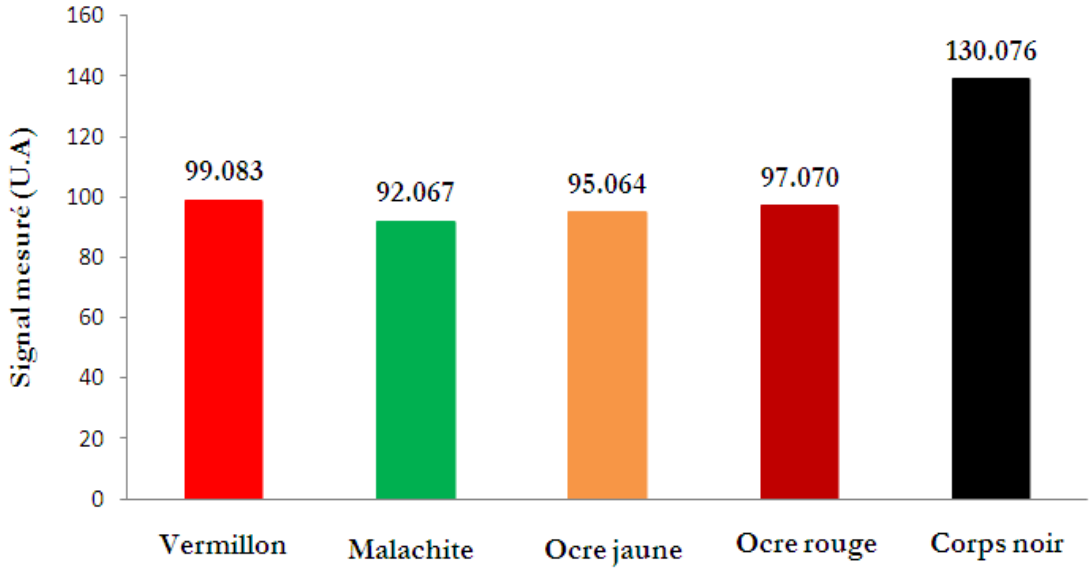


FIGURE 3.40 – Signaux enregistrés par la détection synchrone

3.7.3.3 Calcul de l'émissivité des peintures

Comme on l'a vu précédemment, l'émissivité est le rapport entre le signal émis par un échantillon et celui émis par un corps noir à la même température. Pour optimiser le système il faut que le modulateur ait une émissivité extrêmement faible, et que les pales

aient une surface spéculaire, et que le système optique ait une émissivité négligeable. On peut alors écrire la relation qui donne l'émissivité de l'échantillon étudié comme suit :

$$\frac{S_{éch}}{S_{cn}} = \frac{\varepsilon_{éch}.L^0_{éch} + (1 - \varepsilon_{éch}.)\,.L^0_{env}}{L^0_{éch} - L^0_{envi}} \tag{3.35}$$

Avec

$S_{éch}$: sensibilité échantillon

S_{cn} : sensibilité corps noir

Si la température de l'environnement est inférieure à la température de l'échantillon on peut écrire :

$$\varepsilon_{ech} = \frac{S_{éch}}{S_{cn}} \tag{3.36}$$

L'émissivité de chaque peinture est calculée à partir de l'équation (3.36). Le tableau (3.3)représente la valeur de l'émissivité totale totale de chaque peinture.

Peinture	Émissivité
Vermillon	0.83
Malachite	0.78
Ocre jaune	0.80
Ocre rouge	0.81

TABLE 3.3 – Émissivité des peintures

Calcul de la constante A

A partir des mesures obtenues sur des peintures non masquées on calcule la constante A, pour cela, on utilise l'équation (3.33), et on obtient :

$$A = \frac{Mesure\,(1)}{\varepsilon_{peint}.T^4_{éch}} \tag{3.37}$$

$$A = 1,71.10^{-8} \tag{3.38}$$

Facteur de transmission de la chaux τ_{chaux}

Pour le calcul du facteur de transmission de la chaux, on fait l'hypothèse que τ est petit. On peut alors déduire l'émissivité de la chaux comme suit :

$$\varepsilon_{chauc} \approx \frac{moyenne\, Mesure(1)}{L^0_{cn}} \tag{3.39}$$

On aura alors à partir de l'équation (3.39) la valeur de ε_{chaux}calculée

$$\varepsilon_{chaux} = 0.68 \tag{3.40}$$

On remplace à chaque fois la valeur de ε_{chaux} , la constante A et les valeurs du signal mesuré par la détection synchrone dans l'équation (3.34), dans le cas des peintures masquées par la couche de chaux et on obtient les valeurs de τ_{chaux}

$$Mesure\,(2) = A.\varepsilon_{chaux}.T^4_{éch} + A.\tau_{chaux}.\varepsilon_{peint}.T^4_{éch} \tag{3.41}$$

$$\tau_{chaux} = \frac{Mesure\,(2) - A.\varepsilon_{chaux}.T^4_{éch}}{A.\varepsilon_{peint}.T^4_{éch}} \tag{3.42}$$

Les valeurs de τ_{chaux}calculées pour chaque peinture masquée sont montrés dans le tableau (3.4)

Peinture masquée	Facteur de transmission de chaux (τ_{chaux})
Vermillon	0.08
Malachite	0.06
Ocre jaune	0.06
Ocre rouge	0.07

TABLE 3.4 – Facteur de transmission de la chaux sur chaque peinture

3.7.4 Enceinte à température ambiante

Pour la mesure de l'émissivité des peintures masquées et non masquées à température ambiante $T = 295\,K$, et pour se rapprocher du cas réel, c'est à dire la mesure sur le terrain,

nous avons utilisé le même montage (*Figure* 3.37). Le protocole expérimental suivi pour la mesure de l'émissivité totale est le même qu'à $T = 77\,K$, la différence ici, nous n'avons pas refroidi la double enceinte pour tenir compte des perturbations ambiantes.

Le signal reçu par le bolomètre provenant des échantillons de peinture non masqués et du rayonnement ambiant est donné par l'équation (3.43)

$$Mesure\,(3) = A.\left(\varepsilon_{peint}.T_{éch}^{4} + (1-\varepsilon_{peint})\,.T_{amb}^{4}\right) \tag{3.43}$$

Le signal reçu par le détecteur provenant des échantillons de peinture masqués et du rayonnement ambiant est donné par l'équation (3.44)

$$Mesure\,(4) = A.\left(\varepsilon_{chaux}.T_{éch}^{4} + \tau_{chaux}.\varepsilon_{peint}.T_{éch}^{4} + (1-\varepsilon_{chaux})\,.T_{amb}^{4}\right) \tag{3.44}$$

3.7.4.1 Résultats de mesure de l'émissivité à température ambiante

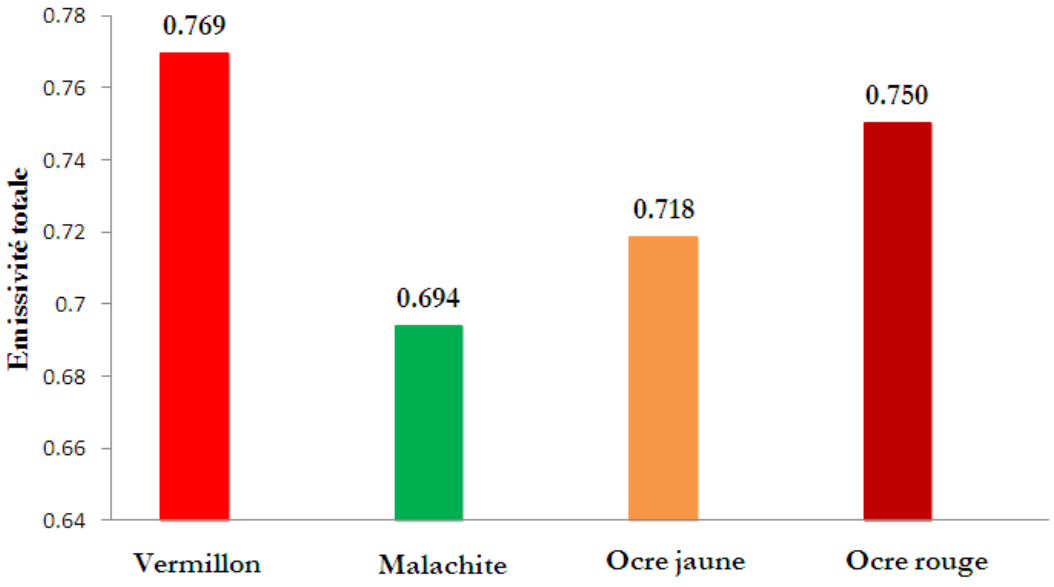


FIGURE 3.41 – Émissivité totale des peintures non masquées

Nous voyons que la réflexion du rayonnement ambiant sur les peintures atténue le contraste

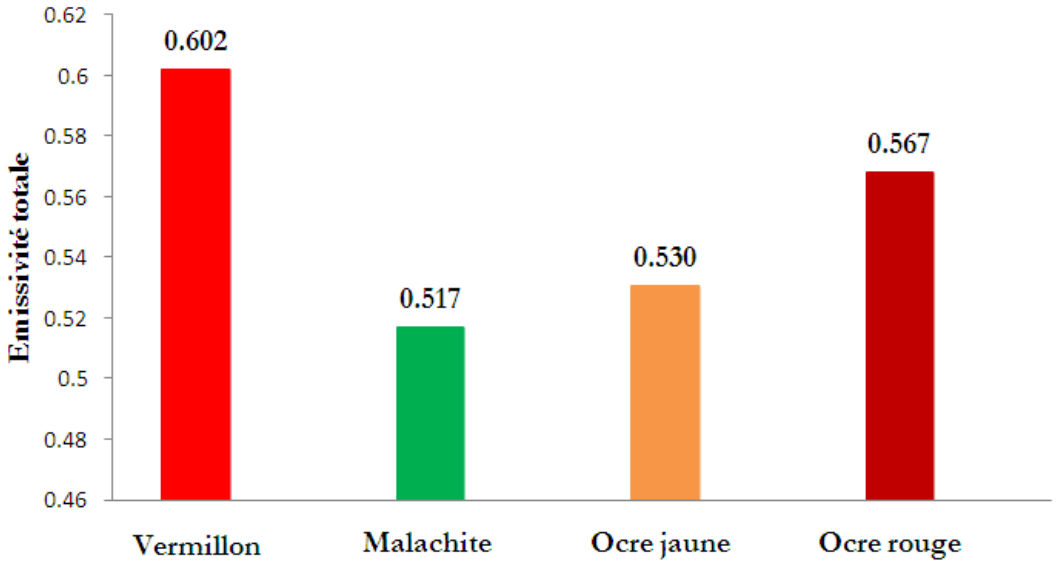


FIGURE 3.42 – Émissivité totale des peintures masquées

Nous voyons que la réflexion du rayonnement ambiant sur les peintures atténue le contraste.

Par exemple : en supprimant le rayonnement ambiant, l'enceinte est à une température de $T = 77\,K$, le contraste vermillon / malachite est donné par :

$$Contraste^{vermillon}_{malachite} = \frac{108.1 - 102.06}{102.06} = 0.05 \tag{3.45}$$

Et dans le cas à température ambiante $T = 295\,K$, le contraste vermillon / malachite est donné par :

$$Contraste(^{vermillon}_{malachite} = \frac{52.76 - 52.26}{52.26} = 0.009 \tag{3.46}$$

Pour augmenter le contraste il faudrait filtrer l'émission de rayonnement sur les longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

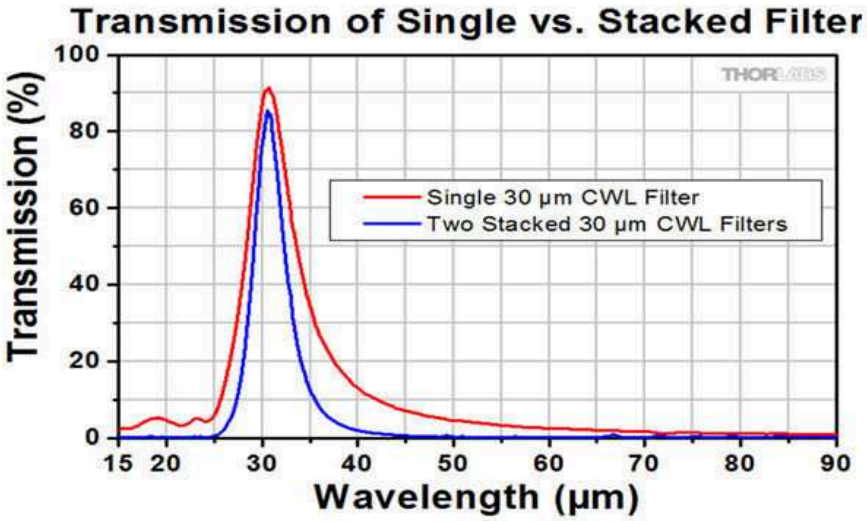


FIGURE 3.43 – Filtre passe bande

3.7.5 Proposition appareillages sur site

Il est difficile de mesurer in situ des rayonnements très faibles comme nous l'avons fait avec un bolomètre refroidi à l'hélium liquide, il faudra utiliser des détecteurs non refroidis tels que bolomètre, convertisseurs photons infrarouge lointains en infrarouge moyens.

3.7.5.1 Analyse spectrale in situ

Comme on l'a vu précédemment, pour augmenter le contraste, on s'intéressera au domaine spectral situé entre 25 et 120 μm (*Figure* 3.29), pour cela il faudrait filtrer l'émission de rayonnement sur les longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

On pourrait éclairer la scène (tableau, fresque ou mosaïque masqués) en infrarouge lointain. La sélection des longueurs d'onde se ferait avec un spectromètre à transformée de Fourier utilisant comme détecteur, un détecteur thermique non refroidi en tri-sulfate de glycine (TGS). Les longueurs d'onde de travail seraient de 20 à 50 μm, ce qui permettrait d'avoir un dispositif beaucoup plus facile à mettre en œuvre et moins onéreux que celui que nous avons utilisé au laboratoire. Le miroir mobile de l'interféromètre peut se déplacer avec une précision 10 fois inférieure à celle qui est nécessaire pour effectuer des mesures dans le domaine visible et le spectromètre peut donc être relativement rudimentaire.

Le schéma ci-dessus (*Figure* 3.44) présente une possibilité d'un montage adapté à la mesure sur site.

Dans un développement futur et en ajoutant au système précédent un ensemble de deux miroirs orthogonaux, commandés par ordinateur, associés à un miroir de distance focale $2m$, on pourrait explorer une surface de l'ordre de $1m^2$. Le système donnerait une image multispectrale ce qui donnerait une information à différentes profondeurs des couches de picturales.

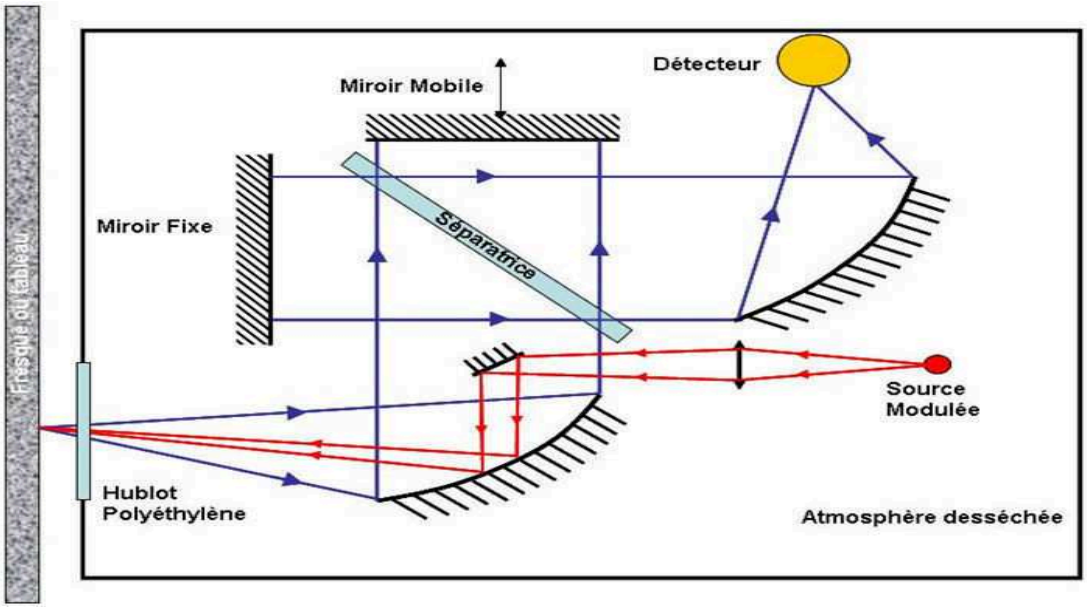


FIGURE 3.44 – Montage adapté à la mesure sur site

3.7.5.2 Imagerie dans l'infrarouge lointain

Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art dans la section des caméras fonctionnant dans l'infrarouge lointain viennent d'apparaitre sur le marché (caméras montée sur le satellite PLANCK, composée de bolomètres refroidis à $0.1\,K$ serait idéale, mais à quel prix !).

Comparons par exemple le bolomètre refroidi à l'hélium liquide que nous avons utilisé avec le matériel proposé par la société $NETHIS$.

	Bolomètre He liquide $4.2_{\mu}K$	Caméra satellite Planck	Convertisseur NETHIS + Caméra IR
Température fonctionnement	$4.2_{\mu}K$ (possibilité $1_{\mu}K$, gain 30)	$0.1\ \mu K$	$293_{\mu}K$
NEP	$10^{-12}\ W/\sqrt{Hz}$		$10^{-9}\ W/\sqrt{Hz}$
Flux détectable	$5.10^{-4}\ W/m^2$	$5.10^{-11}\ W/m^2$	$0.5\ W/m^2$
Variation de température détectable	10^{-4} °C	$12\ \mu K$	0.1 °C
Nombre de pixels	1	100.000	~ 100.000
Prix	30.000 € + 800 € recharge He		15.000 € + 120.000 € caméra
Avantages et inconvénients	Très sensible, obtention image assez longue, mise en oeuvre lourde	Idéale mais du domaine du laboratoire	Simple d'utilisation, peu sensible

La comparaison de ces dispositifs, y compris leur coût donné à titre indicatif, permet d'apprehender leurs avantages et inconvénients (en 2014).

Actuellement la seule solution vraiment pratique est le système convertisseur photons térahertz + caméra infrarouge. Comme le système est relativement peu sensible à la température (0.1 K en signal stable) il sera nécessaire d'exciter la couche picturale à étudier avec une source infrarouge lointain ($\lambda > 20\,\mu m$) et de traiter les signaux en détection synchrone *Figure* 3.45

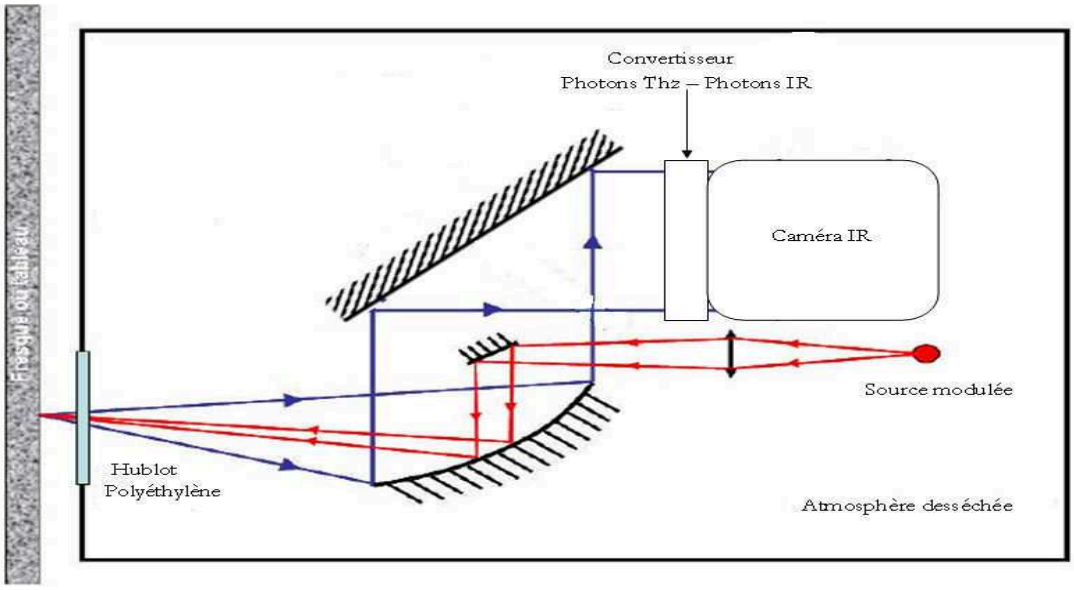


FIGURE 3.45 – Schéma adaptable à la mesure sur site

3.8 Analyse des peintures murales « échantillons réalisés au laboratoire »

3.8.1 La thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge est la science de l'acquisition et de l'analyse d'informations thermiques à l'aide de dispositifs d'imagerie thermique à distance. C'est une technique d'analyse non-destructive.

L'homme a toujours été capable de détecter les radiations infrarouges, les terminaisons nerveuses que nous avons sur la peau peuvent réagir à des écarts de température de l'ordre de $\pm 0.009\,°C$, malgré leur sensibilité, ces terminaisons nerveuses ne sont pas conçues pour des évaluations thermique non-destructives.

Le mot infrarouge signifie au-delà du rouge, faisant ainsi référence à la situation de cette longueur d'onde dans le spectre électromagnétique. Le terme thermographie, quant à lui, est dérivé de mots racine signifiant image de température. La thermographie doit son origine à l'astronome allemand Sir William Herschel en 1800, avec sa célèbre expérience sur la mesure de la température du rayonnement solaire.

Vingt ans plus tard, le physicien allemand Thomas Seebeck découvrit l'effet thermo-électrique. Cette découverte donna lieu à l'invention du thermomultiplicateur, une ébauche du thermocouple, par le physicien italien Leopoldo Nobili en 1929 [54]. Ce dispositif de contact se basait sur la conviction qu'une différence de tension entre deux métaux de nature différente pouvait varier avec la température. Plus tard, Macedonio Melloni, reconsidérait le thermomultiplicateur en créant une thermopile, il concentra la radiation thermique de sorte à pouvoir détecter la chaleur corporelle.

La thermographie infrarouge a vu son utilisation dans des domaines non-militaires que vers les années 1960. Les premiers systèmes déployés dans des applications industrielles comme l'inspection des systèmes de transmission et de distribution électriques. Les progrès réalisés au cours des années 1970 dans les applications militaires permirent de fabriquer les premiers systèmes portatifs pouvant ainsi être utilisés pour des opérations telle que le diagnostic de bâtiments [55] et les essais non destructifs comme nous allons le voir dans les travaux qui suivent.

La première pellicule photographique, sensible à l'infrarouge et produisant des images en fausse couleur est développée par Eastman Kodak en 1942 [56]. La première caméra

est quant à elle mise sur le marché en 1968 par la compagnie suédoise AGA/Bofors.

L'application de la thermographie infrarouge au diagnostic des œuvres d'art remonte aux années 1970 [57][58], plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens telle que l'étude des défauts dans les peintures murales (décollements des couches picturales) [59] [40]ainsi que la caractérisation des matériaux et pigments qui rentrent dans la composition des peintures murales dans le but de leur restauration et leur conservation [60] [36] [61]

3.8.2 Principe de fonctionnement de la caméra infrarouge

La caméra infrarouge reçoit au travers d'un milieu transmetteur (atmosphère) les rayonnements émis par une scène thermiques (les peintures murales, dans notre étude). Le système radiométrique convertit la puissance de rayonnement en signaux numériques ou analogiques. Ceux-ci sont transcrits en luminances par le calculateur et transformés en point lumineux sur un écran. L'image ainsi obtenue est appelée thermogramme. En fait, pour avoir la température on doit corriger avec l'émissivité de la surface.

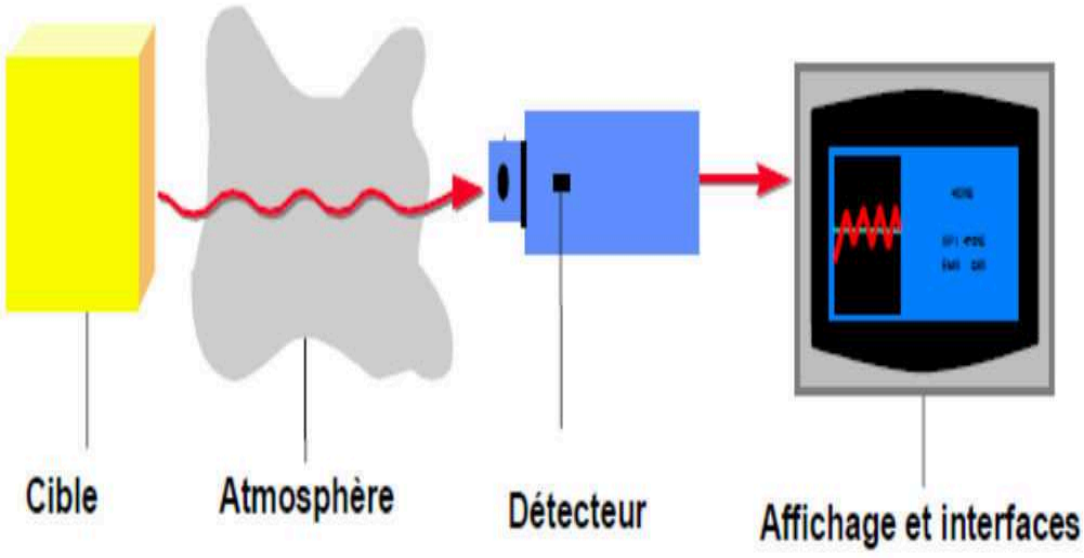


FIGURE 3.46 – Schéma du principe de fonctionnement de la caméra infrarouge

3.8.2.1 Équation radiométrique

La luminance reçue par la caméra infrarouge dépend de plusieurs paramètres, qui sont présentés par la relation suivante :

$$L = L_{atmosphère}\left[\varepsilon_{objet} \times L_{objet} + (1 - \varepsilon_{objet})\, L_{environnement}\right] \tag{3.47}$$

La correspondance luminance / température est déterminée grâce à l'étalonnage sur une batterie de corps noir de référence.

Les caméras infrarouges comportent une matrice de capteurs qui transforment le rayonnement reçu en tension électrique.

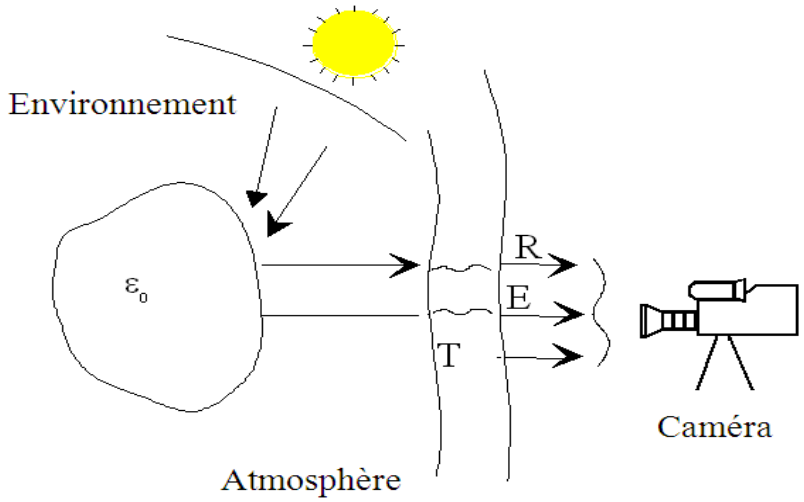


FIGURE 3.47 – La luminance reçue par la caméra infrarouge

3.8.2.2 Caractéristiques de la caméra infrarouge utilisée dans ce travail

La caméra utilisée au sein du laboratoire est une caméra de la société $CEDIP$ de type Orion de dernière génération détectant les infrarouges entre 1.5 et 5 μm. Elle est équipée d'une roue à filtres et peut ainsi faire 4 films simultanés à quatre longueurs d'ondes différentes. La matrice de détecteurs est refroidie à $77K$ par un réfrigérateur utilisant pour la compression un moteur STIRLING. Cette matrice est composée de 320 par 256 détecteurs en $InSb$.($Figure$ 3.48).



FIGURE 3.48 – Caméra infrarouge CEDIP-ORION

3.8.3 Représentation d'une coupe stratigraphique de l'échantillon



FIGURE 3.49 – Représentation d'une coupe stratigraphique de l'échantillon

3.8.4 Dispositif expérimental

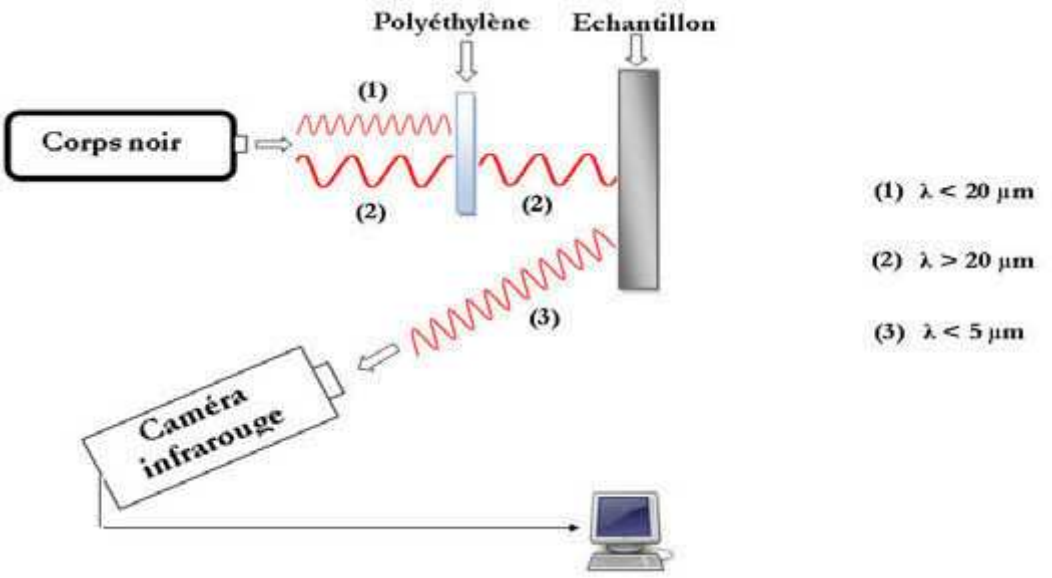


FIGURE 3.50 – Schéma du dispositif expérimental

3.9 Analyses des échantillons par thermographie infrarouge

3.9.1 Motifs métalliques masqués par une couche de chaux

Pour mettre en évidence les peintures masquées sous un badigeon (couche de chaux, plâtre ou une superposition de peintures), nous avons fabriqué deux séries d'échantillons. La première série est montrée sur la *Figure* (3.51). Afin de se rapprocher le plus possible des peintures métalliques, nous avons opté pour une feuille d'aluminium très mince de $1\,mm$ d'épaisseur. Nous avons découpé des motifs que nous avons insérés dans un support en carton rigide, et découpé un motif qui va représenter le vide dû au décollement dans les peintures murales, ensuite nous avons appliqué une couche de lait de chaux d'une épaisseur de $500\,mm$ environ, pour recouvrir les motifs.



FIGURE 3.51 – Échantillon avec motifs métalliques masqués



FIGURE 3.52 – Thermogramme obtenu par la caméra infrarouge

3.9.2 Fresque masquée par une couche de chaux

3.9.2.1 Description des échantillons

L'échantillon de peinture que nous avons utilisé dans ce travail a été fabriqué au laboratoire $LEME$. Il se présente sous forme d'un carreau de $100\,mm$ de coté et de $15\,mm$ d'épaisseur. Il est composé d'un support d'une épaisseur de $10\,mm$, appelé « arricio », qui est un mélange de chaux, sable fin et eau . Il constitue le premier réel enduit du support. La deuxième couche d'une épaisseur de $4\,mm$ environ, appelée « intonaco », est celle qui va recevoir les pigments. Elle est composée de sable fin, poudre de marbre ou pouzzolane, de chaux et d'eau.

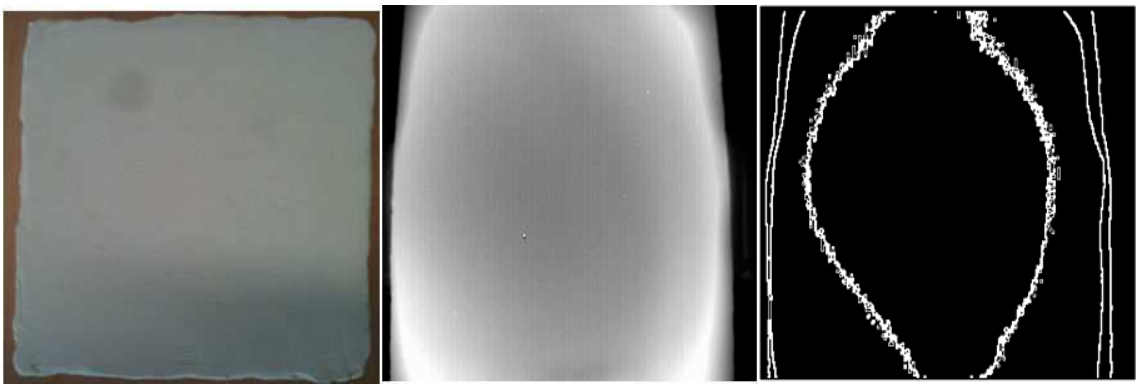


(a) Dessin préparatoire (b) Application des peintures et motif (c) Échantillon après application d'une couche de chaux

FIGURE 3.53 – Échantillon de peinture réalisé au laboratoire : images dans le visible

3.9.2.2 Sans filtre polyéthylène

Sur la *Figure* (3.54*b*), nous pouvons voir un échauffement en surface qui est dû aux courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 20\,\mu m$), le rayonnement ne pénètre que de quelques microns sous la surface et la réflexion directement sur la surface provoque la saturation de l'objectif de la caméra infrarouge. Après un traitement d'image pour essayer de retrouver les contours du dessin masqué *Figure* (3.55*a*), nous ne pouvons apercevoir que les contours du spot de lumière sur la surface. Pour pouvoir s'affranchir des courtes longueurs d'ondes nous avons utilisé comme filtre passe haut une plaque de polyéthylène dont la transmission en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la *Figure* (3.16).

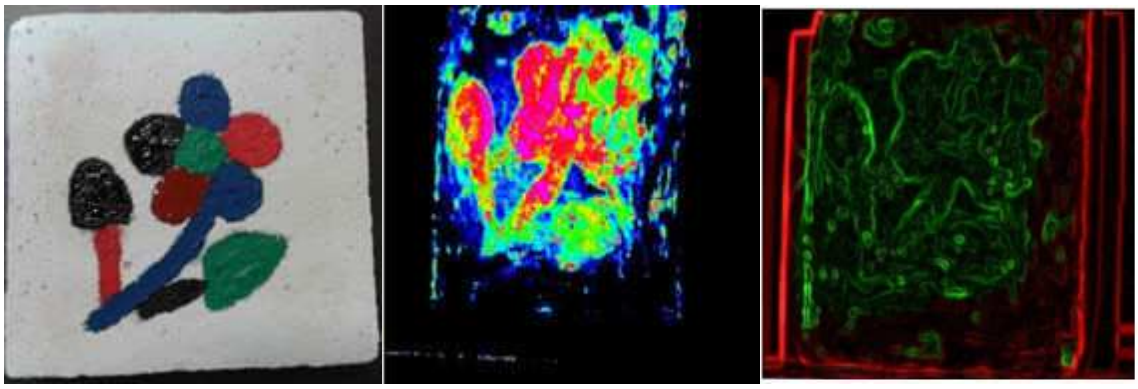


(a) Fresque masquée par une couche de chaux (b) Thermogramme caméra infrarouge sans filtre de polyéthylène (c) Contours de l'image avec Matlab

FIGURE 3.54 – Analyse des échantillons dans le proche infrarouge, sans filtrage en longueur d'onde

3.9.2.3 Utilisation d'un filtre en polyéthylène

L'émission du corps noir porté à 1600 °C, est suffisamment puissante pour que les couches de peintures enfouies sous une épaisseur de 1 mm de chaux ($CaCO_3$) soient détectées. La *Figure* (3.55*a*) montre le motif que nous allons tenté de retrouver sous la couche de badigeon (chaux). Sur la *Figure* (3.55*b*), on peut voir le motif masqué sous une couche de chaux. Les contours de la fleur, dans certaines zones de l'image, sont très épais et le rayonnement réémis est faible. Ceci explique des taches sombres sur le thermogramme. Chaque matériau a une émissivité ε qui est lui propre. L'énergie réémise nous donne alors une image où apparaissent les contours de l'objet, dans notre cas des pigments qui sont masqués sous une couche de badigeon. L'image reconstituée (*Figure* 3.55*c*) , nous permet de retrouver le dessin représenté sur la *Figure* (3.53*b*) Après traitement d'image sur le logiciel, nous retrouvons les contours du dessin masqué sous la couche de chaux en l'occurrence la fleur multicolore.

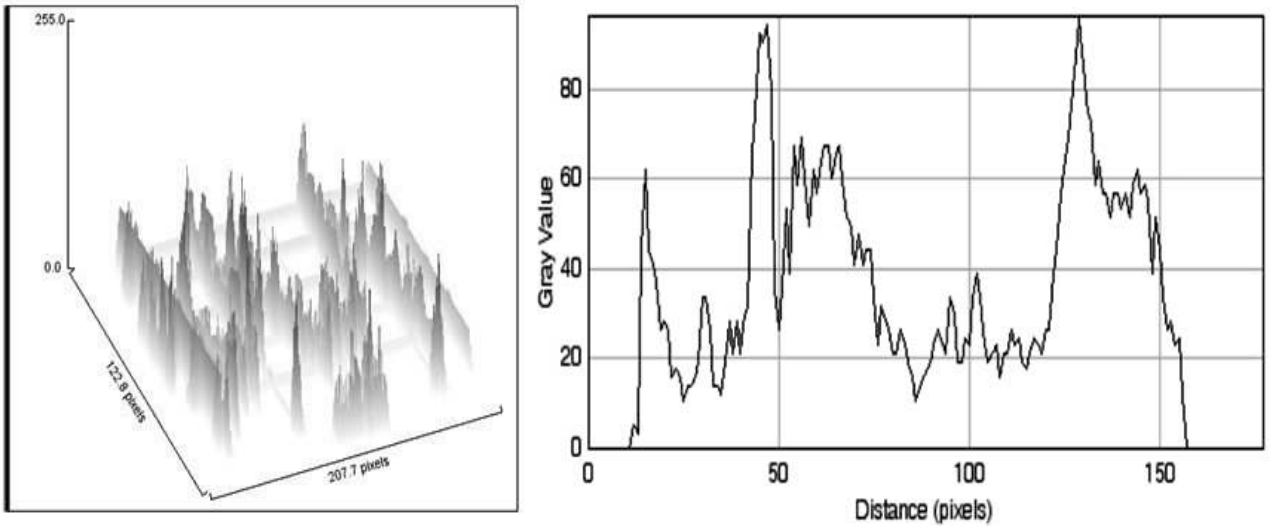


(a) Motif fleur à retrouver (b) Thermogramme caméra infrarouge (c) Contour de l'image thermique avec Matlab

FIGURE 3.55 – Révélation du motif masqué par une couche de chaux

3.9.2.4 Intensité lumineuse à la surface de l'échantillon

La variation de l'intensité lumineuse à la surface de l'échantillon analysé dépend de plusieurs paramètres à savoir, la composition chimique des pigments constituant les peintures, qui se traduit par leur émissivité, l'épaisseur de la couche masquant les peintures, ainsi que son état de surface et la durée de chauffage de l'échantillon. Nous pouvons voir sur la *Figure* (3.56) que l'intensité lumineuse est plus importante là où il y a la présence de peinture.



(a) (b)

FIGURE 3.56 – Intensité lumineuse à la surface de l'échantillon

3.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par thermographie infrarouge active des peintures masquées par une couche de chaux .

Dans le premier paragraphe, nous avons comparé deux méthodes d'excitation de l'échantillon, la méthode thermique et la méthode optique. Il apparaît de cette étude que la méthode optique présente une meilleure efficacité, les couches de peinture sont chauffées directement en profondeur par les grandes longueurs d'onde (infrarouge lointain) qui traversent la couche de chaux qui devient semi transparente dans ce domaine.

L'étude de la transmission des peintures appliquées sur un support en polyéthylène, montre que les peintures deviennent transparentes dans l'infrarouge lointain, et l'apparition des bandes d'absorption de groupements fonctionnels caractéristiques.

Le deuxième paragraphe est consacré à l'étude thermographique des peintures masquées par une couche de chaux. L'utilisation d'un filtre en polyéthylène laisse passer seulement les infrarouge lointain qui chauffent les peintures en profondeur et la suppression des courtes longueurs d'onde qui provoquent un échauffement en surface.

Le dernier paragraphe est consacré à l'étude de l'émissivité des peintures. Nous avons vu que le fait de supprimer l'influence du rayonnement ambiant, améliore le contraste.

Chapitre 4

Utilisation des photons balistiques pour l'analyse des peintures murales

4.1 Introduction

Les différentes techniques d'imagerie optiques qui font actuellement l'objet de recherches sont traditionnellement classées en fonction des photons qu'elles utilisent [62], et qui conditionnent les épaisseurs limites qu'elles permettent d'atteindre. A la traversée d'un milieu diffusant, on peut séparer suivant les chemins parcourus les photons en trois catégories de photons présentés sur la (*Figure* 4.1).

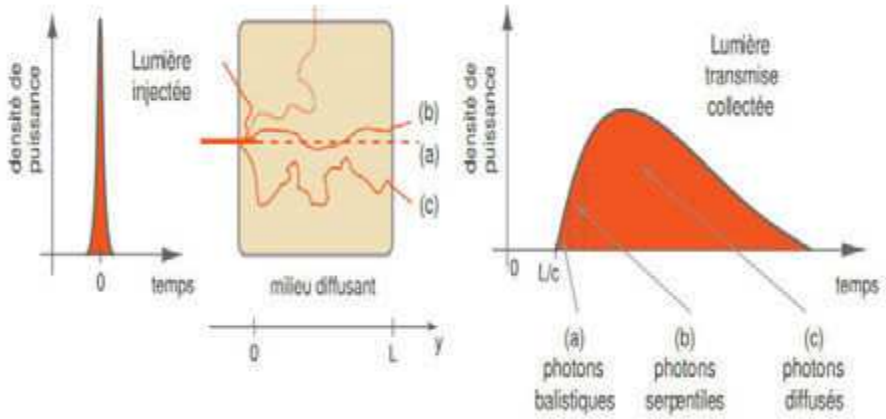


FIGURE 4.1 – Appellations des types de photons se propageant en milieu diffusant

4.1.1 Les photons balistiques

Les photons balistiques se propagent en ligne droite sans interagir avec le milieu supposé homogène. Ils contiennent l'information utile de la cible à observer. Leur nombre subit une diminution exponentielle à chaque traversée de milieu.

Dans notre travail, nous nous intéresserons aux photons balistiques et serpentiles, qui traversent la couche du matériau à étudier en l'occurrence la couche de chaux et les couches de peintures dans notre cas. Ces photons ne subissent pas ou légèrement une déformation de trajectoire, mais nous renseignent sur les couches profondes.

4.1.2 Les photons serpentiles

Les photons serpentiles sont peu diffusés. Autrement dit, ils ont une différence de marche faible par rapport au chemin parcouru par les photons balistiques.

4.1.3 Les photons multi-diffusés

Les photons multi-diffusés constituent la majorité des photons. C'est dans cette catégorie que se classent les photons rétro-diffusés.

Dans notre travail, nous nous intéresserons aux photons balistiques et serpentiles, qui traversent deux fois en un aller-retour la couche de chaux ou des couches de peintures. Ces photons ne subissent pas ou légèrement une déformation de trajectoire, mais nous renseignent sur les couches profondes sur lesquelles ils se réfléchissent.

Cette classification des photons montre la difficulté d'un système d'imagerie pour être performant en un milieu diffusant. Pour tirer profit de l'information portée par les photons balistiques et d'autre part pour éliminer les photons rétro-diffusés responsables du bruit lumineux, une solution envisageable pour faire de l'imagerie à travers un milieu diffusant consiste à sélectionner dans le temps uniquement les photons balistiques, et éliminer complètement les photons diffusés et rétro-diffusés pendant la prise de vue.

4.2 Rétrodiffusion dans un bicouche (chaux-peinture)

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique arrive sur la surface d'un matériau, une partie est réfléchie (*Figure* 4.2). On sait que la réflexion dépend largement des propriétés de la lumière, comme sa longueur d'onde ou son intensité, et des propriétés du milieu de

propagation et du milieu sur lequel le faisceau arrive. Il existe deux types de réflexion, diffuse et spéculaire. Dès que la taille des défauts de l'interface est inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde, l'interface tend à devenir parfaitement réfléchissante, par contre la réflexion diffuse intervient sur des surfaces irrégulières (la couche de chaux dans notre cas d'étude). Une partie est absorbée et modifie l'énergie interne du matériau, elle produit de la chaleur qui sera réémise sous forme de rayonnement à une grande longueur d'onde (infrarouge).

Une autre partie peut éventuellement être transmise à travers le matériau, dans notre cas d'étude une couche de chaux. On envoie une impulsion de N photons sur la couche de chaux, une proportion très importante est diffusée par la chaux et par exemple 10^{-4} des photons atteignent sans être diffusés la couche de peinture, la moitié sont réfléchis et le processus inverse se produit et $\frac{1}{2}\left(10^{-4}\right)^2 N$ arriveront vers l'observateur sans avoir été diffusés. -

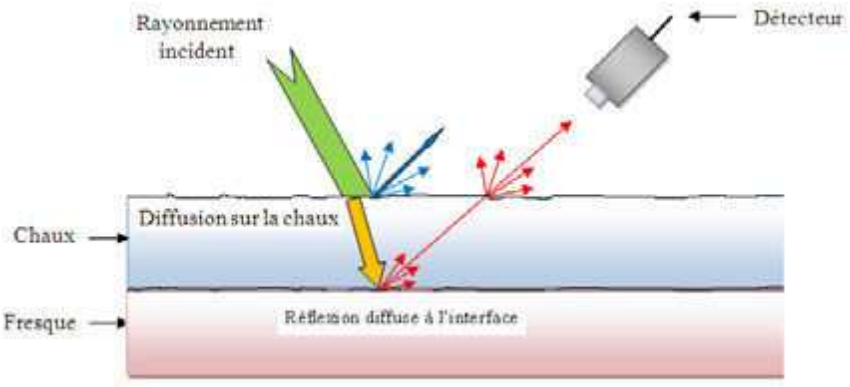


FIGURE 4.2 – Schéma de suivi de photons balistiques

On peut exprimer la proportion de photons balistiques par rapport aux photons incidents par la formule suivante :

$$\frac{N_D}{N_i} = \tau^2 chaux \left(\frac{\Omega_1}{2\pi}\frac{\Omega_2}{2\pi}\frac{\Omega_3}{2\pi}\right)\left(\tau_{air-chaux} \times \tau_{chaux-air}\right)\rho_{peinture} \tag{4.1}$$

D'où

N_D : nombre de photons reçus par détecteur

N_i : nombre de photons incidents

τ_{chaux} : coefficient de transmission de la chaux

$\frac{\Omega_1}{2\pi}, \frac{\Omega_2}{2\pi}, \frac{\Omega_3}{2\pi}$: coefficients qui représentent la transmission diffuses à chaque interface

$\tau_{air-chaux}$: transmission spéculaire interface air-chaux

$\tau_{chaux-air}$: transmission spéculaire interface chaux-air

$\rho_{peinture}$: réflectivité spéculaire de la couche de peinture

4.3 Caméra à balayage de fente couplée à un laser picoseconde

Les photons balistiques sont depuis plusieurs années utilisés avec des résolutions spatiales supérieures à quelques décimètres pour observer des formes cachées par la végétation ; individus, véhicules, ou structures tels que les anciens camps romains.

Au cours des dernières années [63], l'emploi de cameras à balayage de fente a permis d'étudier l'évolution temporelle des signaux lumineux avec une résolution à l'échelle de quelques picosecondes à quelques femtosecondes[64] [65].

Parallèlement l'apparition de lasers impulsionnels picosecondes et femtosecondes à permis de disposer de sources de plus en plus brèves. La conjugaison de ces deux matériels permet d'analyser la rétrodiffusion de photons balistiques sur des distances inférieures au millimètre ce qui correspond à notre problème sur les masquages de fresques ou de peintures.

4.3.1 Caméra STREAK ou caméra à balayage de fente

Nous avons utilisé dans ce travail une caméra STREAK équipée d'une photo-cathode $S25$ dont la courbe de réponse est présentée sur la *Figure* (4.3). Cette photo-cathode est bien adaptée à notre domaine spectral.[66].

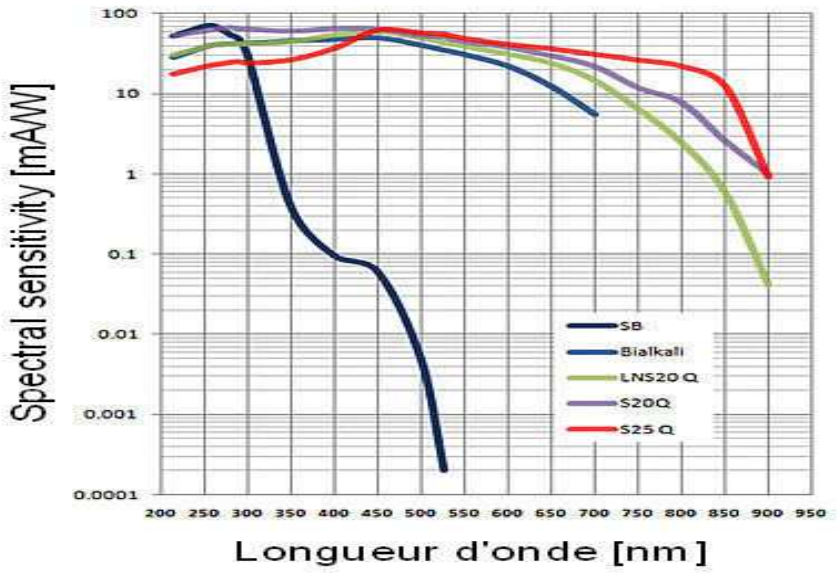


FIGURE 4.3 – Réponse spectrale de différentes barrettes de détecteurs de la photo-cathode de la caméra STREAK

4.3.2 Principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente

La *Figure* (4.4) décrit le fonctionnement d'une caméra à balayage de fente appelée aussi camera Streak. La lumière entre par une fente et passe à travers un système de lentilles qui crée une image de la fente sur une photo-cathode. Celle-ci émet des électrons qui sont accélérés par la grille d'extraction. Ils sont ensuite déviés par le système de déflexion et arrivent sur un écran phosphorescent apès avoir traversé une plaque à micro-canaux. La plaque à micro-canaux multiplie le nombre d'électrons incidents par un facteur d'environ10^4 afin d'amplifier l'intensité de la tache lumineuse sur l'écran de phosphore. Une caméra *CCD* accolée à l'écran digitalise l'image obtenue afin de pouvoir la traiter numériquement.

L'élément essentiel de ce type de caméras est le système de déflexion puisque c'est lui qui transforme l'information temporelle contenue dans l'impulsion lumineuse en une répartition spatiale sur l'écran.

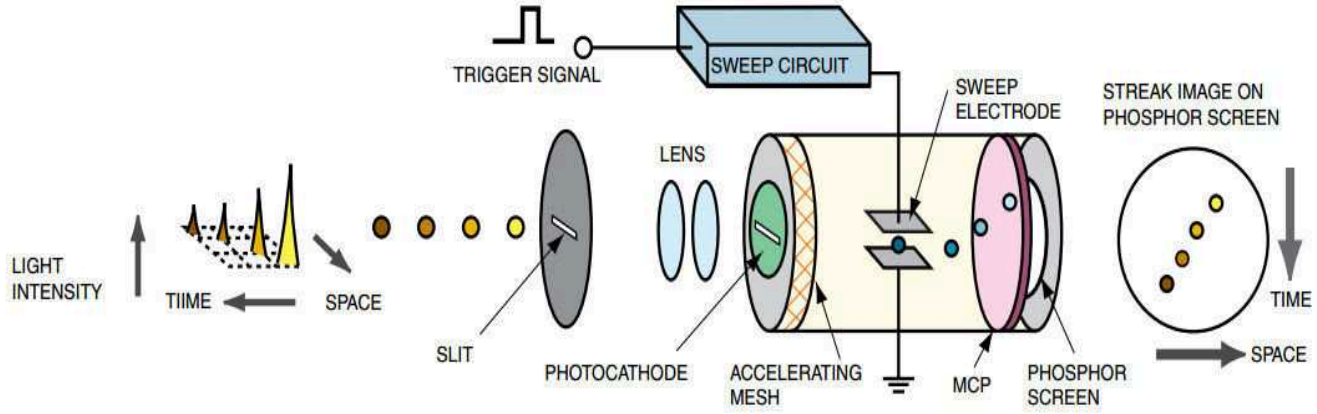


FIGURE 4.4 – Principe de fonctionnement d'une camera à balayage de fente

L'intervalle de temps séparant deux signaux lumineux est ainsi transformé en un espace sur l'écran phosphorescent (*Figure* 4.5).

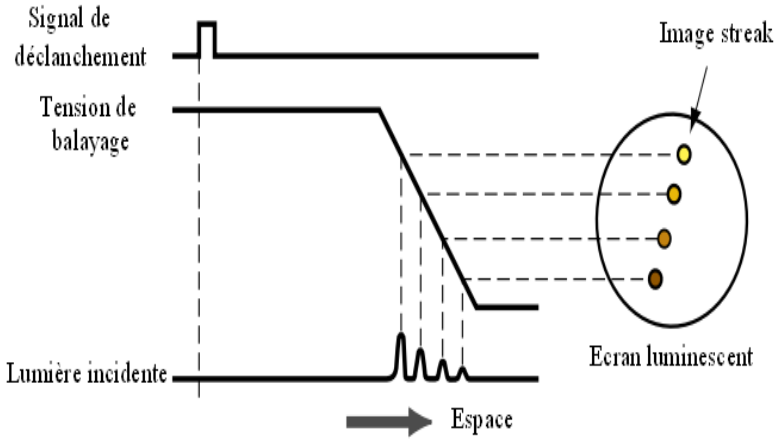


FIGURE 4.5 – Déviation des électrons par la rampe de balayage et résultat sur l'écran

4.3.3 La résolution temporelle

Il s'agit de la limite de résolution qui établit une distinction entre deux évènements consécutifs dans le temps. C'est la largeur à mi-hauteur (LMH) de l'intensité de l'image streak , qui dépend de l'impulsion de la lumière incidente (*Figure* 4.6).

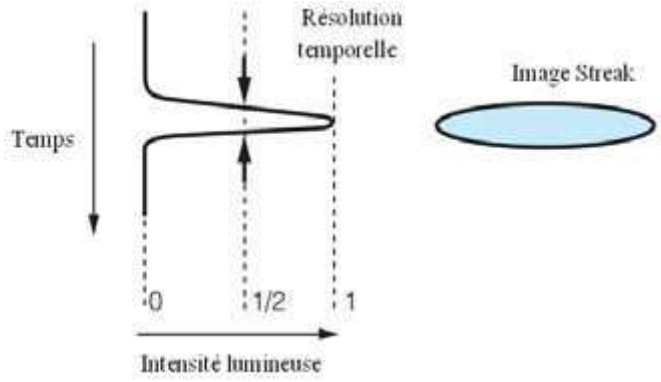


FIGURE 4.6 – Résolution temporelle

4.3.4 La résolution spatiale

La résolution spatiale du couple laser impulsionnel et caméra streak que nous avons utilisée est limitée par la durée des impulsions qui est de$30\,ps = \tau$, ceci correspond à une profondeur x traversée avant rétrodiffusion telle que :

$$\tau = \frac{2xn}{C_0} \Rightarrow x = \frac{C_0\tau}{2n} \tag{4.2}$$

Si l'indice n est de l'ordre de 1.5, la profondeur est : $x = 3\,mm$.

Cette distance est supérieure d'un facteur 10 à celle qui correspond au matériel (laser) dont nous disposons. Pour montrer la faisabilité de l'étude en utilisant notre matériel nous avons utilisé une plaque de verre d'épaisseur supérieure à $3\,mm$ afin de réaliser une différence de marche supérieure à $30\,ps$.

4.4 Description des échantillons

Nous avons utilisé deux types d'échantillons dans ce chapitre pour l'étude de faisabilité de l'application des photons balistiques pour le diagnostic de peintures masquées par un badigeon (fine couche de chaux dans notre cas). Le premier échantillon, montré sur la *Figure* (4.7), représente un motif sous forme d'une croix de couleur rouge (peinture à base de vermillon) sur un fond de couleur verte (peinture à base de malachite). Les peintures sont appliquées sur la face arrière d'une plaque de verre de $10\,mm$ d'épaisseur. Nous rappelons que les peintures utilisées ici sont les mêmes que celles étudiées précédemment.



FIGURE 4.7 – Motif croix sur un fond vert

Le deuxième échantillon est montré sur la *Figure* (4.8). Les peintures à base d'huile de lin sont disposées sous forme de bandes, appliquées sur une face d'une plaque de verre de 10 mm d'épaisseur, et sur l'autre face, nous avons appliqué la couche de chaux.



FIGURE 4.8 – Photographie face avant, échantillons de peintures appliqués sur la plaque de verre de 10 mm d'épaisseur

4.4.1 Caractéristiques techniques de la densité optique

Dans le but d'étudier la faisabilité de l'utilisation des photons balistiques rétro-diffusés sur les couches de peinture, nous avons simulé l'absorption des couches masquantes en utilisant dans un premier temps des filtres à densité optiques neutres (Thorlabs), dont les caractéristiques techniques sont présentées sur la *Figure* (4.9) . Ce sont des filtres qui atténuent la lumière incidente sans modifier sensiblement la composition spectrale.

Un filtre à densité optique est caractérisé par son facteur de transmission (ou transmittance) τ, ou sa densité optique D, donnée par l'équation (4.3)

$$OD = log\left(\frac{1}{\tau}\right) \tag{4.3}$$

Avec : τ est la transmission du filtre à une longueur d'onde λ donnée.

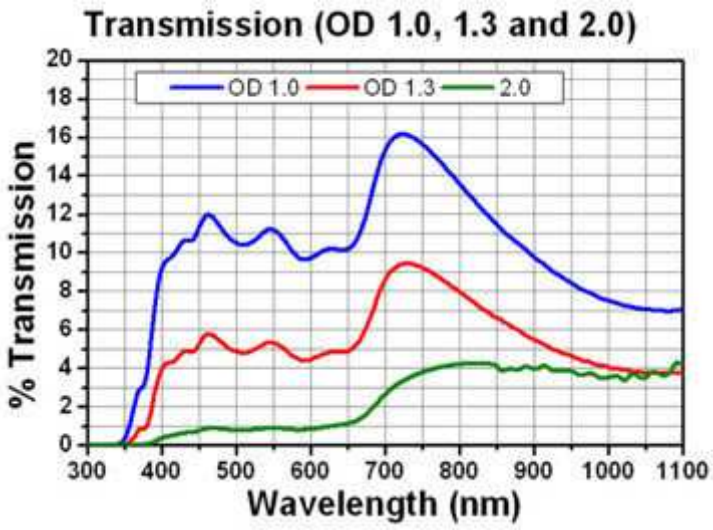


FIGURE 4.9 – Transmission de quelques filtres à densité optiques neutres en fonction de la longueur d'onde

4.5 Schéma du dispositif expérimental

Le schéma du montage expérimental est montré sur la *Figure* (4.10). Un diaphragme est placé en sortie du laser afin de purifier le faisceau. Le signal rétro-diffusé est collecté par la caméra Streak placée en aval d'une lentille convergente de distance focale de $125\,mm$.

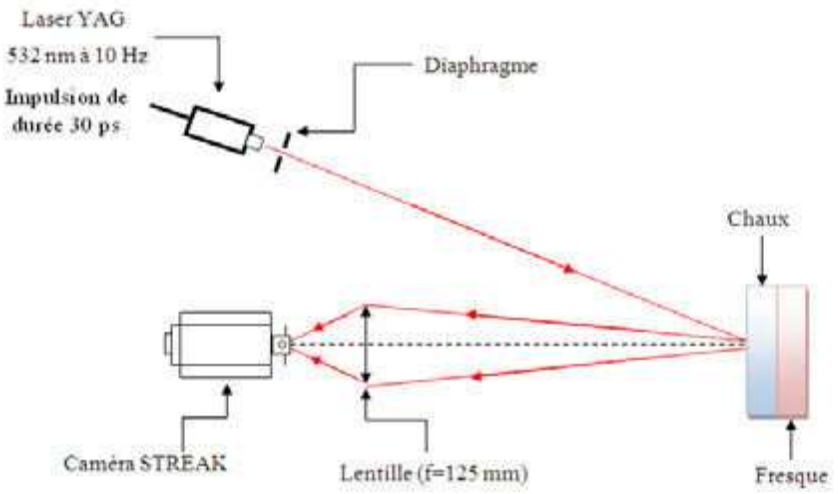


FIGURE 4.10 – Schéma du montage expérimental

4.6 Protocole expérimental

Le dispositif expérimental *Figure* (4.10) montre le banc d'essai que nous avons mis en place. Des impulsions laser d'une durée de $30\,ps$ à la fréquence de $10\,Hz$ sont délivrées par un laser $PL\,2250\,ESKPLA$ (YAG). Nous avons choisi d'utiliser un doubleur optique pour travailler dans le bleu-vert qui est une longueur d'onde du spectre visible, c'est à dire du spectre intéressant des peintures. Un diaphragme est placé en sortie du laser afin de purifier le faisceau. L'échantillon de la *Figure* (4.8) est monté sur un cavalier à déplacement réglable (vertical et horizontal) dans le but de faire un balayage de zone de l'échantillon que nous allons inspecter.

Pour le premier essai, qui a consisté à faire passer le faisceau laser à travers une densité optique neutre dont les caractéristiques sont montrées sur la *Figure* (4.9), nous avons placé la densité optique complètement collée sur la face opposée aux peintures à analyser (*Figure* 4.11).

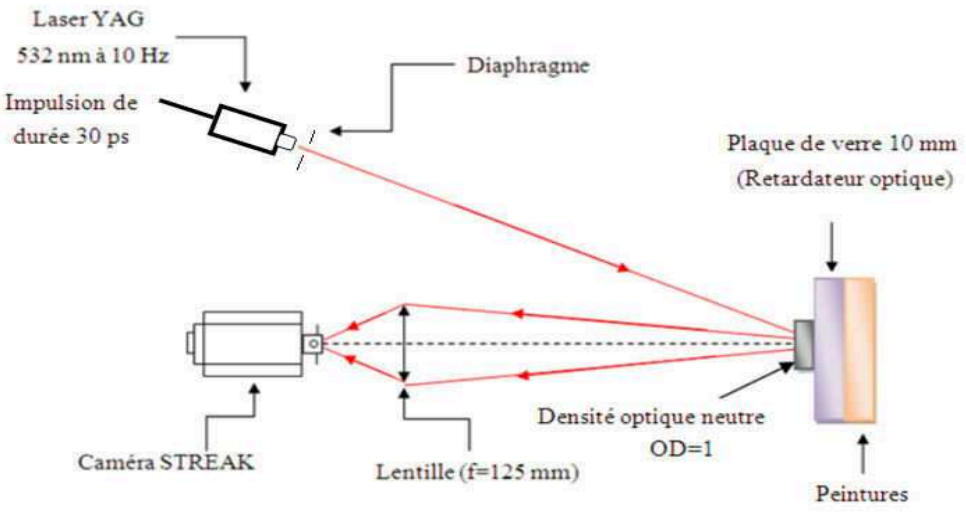


FIGURE 4.11 – Schéma du montage expérimental, simulation d'un masquage par une densité optique neutre

Pour pouvoir extraire le maximum d'information sur les deux types de peintures que nous avons utilisées, un balayage sur toute la zone de l'échantillon qui nous intéresse a été fait. Pour cela, nous avons déplacé l'échantillon à l'aide du cavalier d'une distance de $5\,mm$ et à chaque déplacement nous faisons une acquisition avec la caméra Streak. Nous avons enregistré 20 séquences (images visualisées par la caméra et intensité du signal en fonction du temps de balayage de la caméra) sur chaque ligne horizontale, les images sont enregistrées sur la mémoire de l'ordinateur sous forme de matrices pour faciliter leurs traitement. La *Figure* (4.12) monte le trajet du faisceau laser sur la surface de l'échantillon.

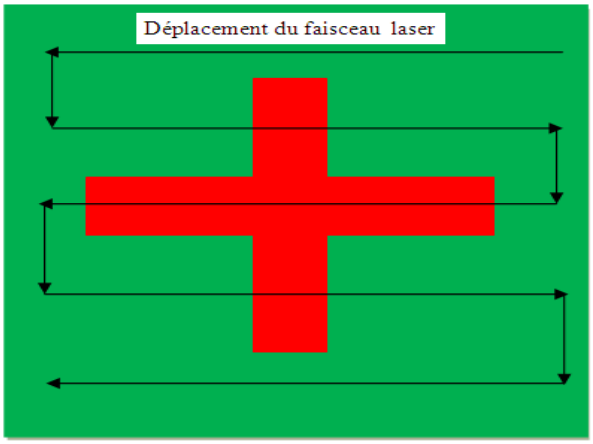


FIGURE 4.12 – Balayage de la surface de l'échantillon par le laser

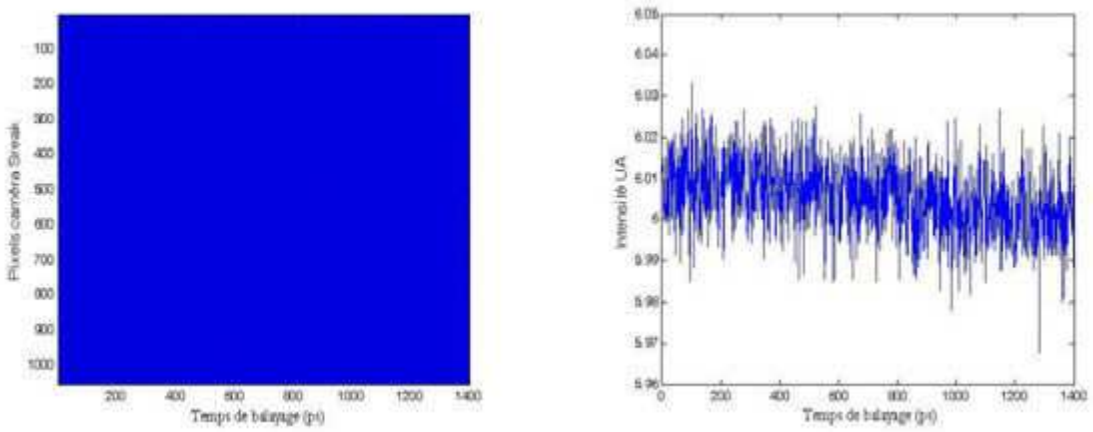
4.7 Traitement des résultats

Le traitement des images est une discipline qui fait intervenir l'informatique et les lois mathématiques appliquées, qui étudie les images numériques et leurs transformations, afin d'améliorer leur qualité ou d'extraire les informations recherchées. Une image numérique est définie comme un signal fini bidimensionnel échantillonné à valeurs quantifiées dans un certain espace de couleurs. Elle est constituée de points appelés pixels. Autrement dit, c'est une matrice $M \times N$ de valeurs entières prises sur un intervalle borné $[0, N_g]$ où N_g est la valeur maximale du niveau de gris.

4.7.1 Analyse et traitement de résultats

Mesure du bruit de fond

Avant l'analyse des échantillons, nous avons pris une image du bruit de fond

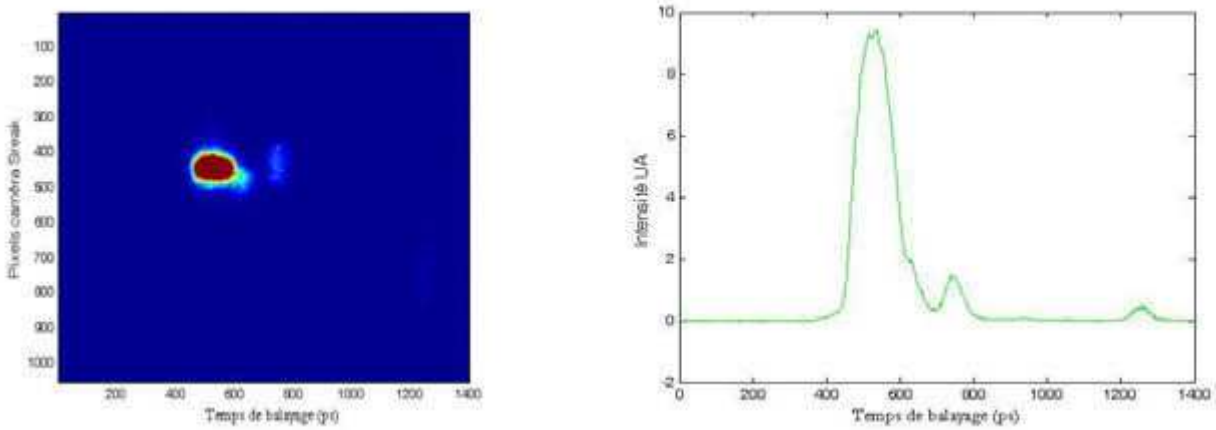


(a) (b)

FIGURE 4.13 – Image et signal du bruit de fond sur un pixel

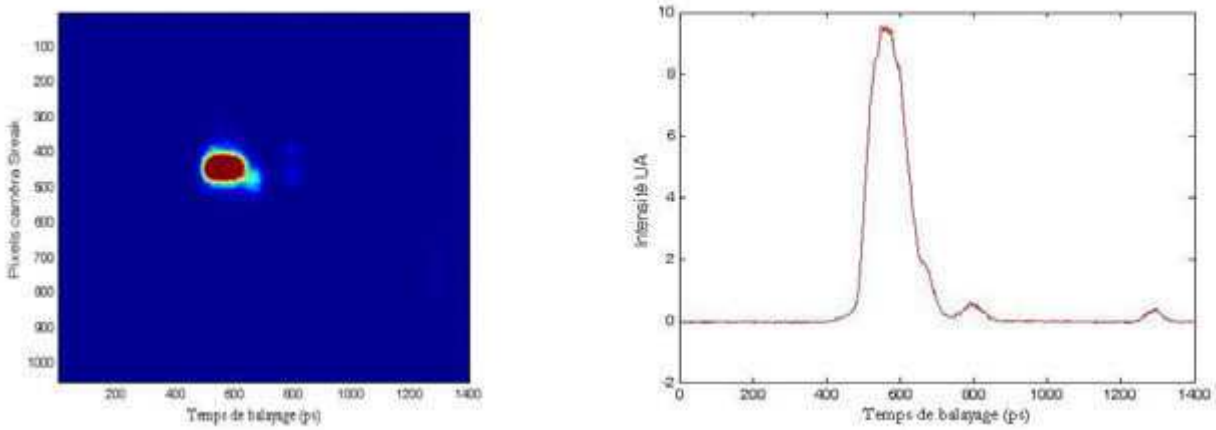
Le bruit de fond est négligeable ($0.03\,UA$) par rapport aux signaux obtenus par la suite.

Nous présentons ici quelques exemples de résultats obtenus avec la caméra Streak.



(a) (b)

FIGURE 4.14 – Image et signal rétro-diffusés sur une couche de malachite



(a) (b)

FIGURE 4.15 – Image et signal rétro-diffusés sur la couche de vermillon

Les *figures* (4.14) et (4.15) représentent l'intensité du rayonnement enregistrée par la caméra Streak. Sur l'axe des abscisses est porté le temps de balayage de la caméra en picosecondes, et sur l'axe des ordonnées l'intensité du signal rétro-diffusé en unités arbitraires.

Le premier pic sur chaque figure est l'intensité des photons rétro-diffusés sur la première surface, en l'occurrence la densité optique, le deuxième est la rétrodiffusion sur l'interface des peintures (couche de malachite et vermillon).

Le troisième pic situé vers $t = 1300\,ps$, présente la réflexion sur le porte échantillon.

Le retard temporel de $200\,ps$ entre les deux pics est le temps que mettent les photons pour faire le trajet aller-retour.

La vitesse de lumière dans le vide est $C_0 = 3.10^8\, m.s^{-1}$, et l'impulsion du laser que nous avons utilisé est de $30\, ps$, donc on peut retrouver l'épaisseur de la couche par (4.4).

$$E_P = \frac{C_0 \times \Delta t}{n} \tag{4.4}$$

avec

$n = 1.5$ indice de réfraction du verre

Δt : distance entre les deux pics

C_0 : vitesse de la lumière dans le vide

Dans les deux cas (malachite et vermillon), nous retrouverons bien $E_P = 3\, cm$, qui correspond au double la distance que nous avons mesurée entre la surface de la densité optique et celle des peintures.

Pour bien voir la différence entre les deux peintures, nous avons superposé deux courbes d'intensité enregistrées par la caméra Streak

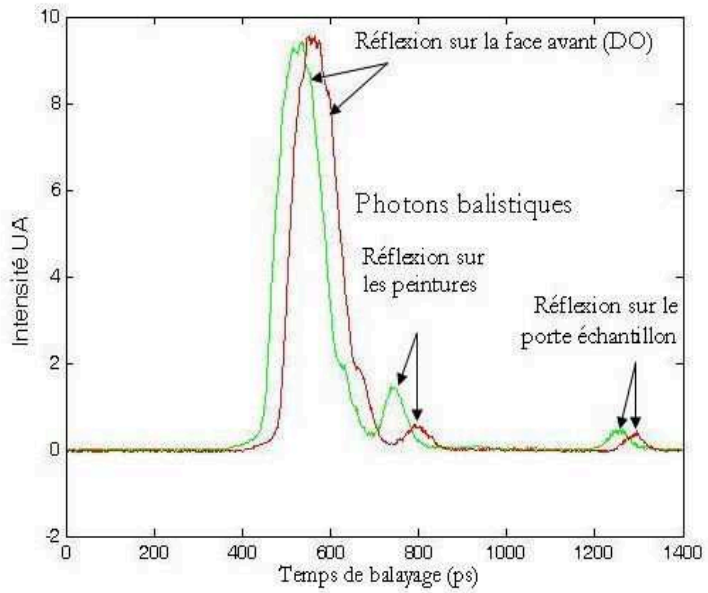


FIGURE 4.16 – Comparaison entre les deux peintures

La *Figure* (4.16) montre l'intensité du signal réémis par les deux peintures. Les courbes rouge et verte représentent respectivement l'intensité des photons balistiques rétro-diffusés sur la couche de vermillon et sur la couche de malachite. On note que nous avons utilisé un laser dont la longueur d'onde est $\lambda = 532\, nm$ c'est à dire dans le bleu-vert, c'est pour

cette raison qu'on remarque une grande différence entre l'intensité des signaux enregistrés par la caméra Streak qui sont bien sûr mieux réfléchis dans le vert. On distingue bien les deux peintures.

4.7.2 Reconstitution de l'image de l'échantillon numériquement

Afin de reconstituer l'image de l'échantillon à partir des résultats obtenus avec le balayage de sa surface, nous avons implémenté un algorithme sous Matlab (*Figure* 4.17), qui consiste à traiter les images obtenues par la caméra Streak une par une. Pour cela, nous avons d'abord filtré toutes les images en supprimant le bruit de fond (*Figure* 4.13) par soustraction . Ensuite, nous avons sélectionné sur chaque image la zone où apparaissent les deux tâches lumineuses. Nous avons moyenné tous les pixels de la zone, ensuite un seuillage de chaque image a été fait. On refait l'opération sur toutes les images et on reporte les valeurs maximales des intensités dans une matrice de dimension 9×6. La *Figure* (4.23*c*) montre l'image de l'échantillon reconstituée. On peut voir la différence d'intensité entre chaque pixel et on peut bien distinguer les deux peintures et la croix au centre de l'image.

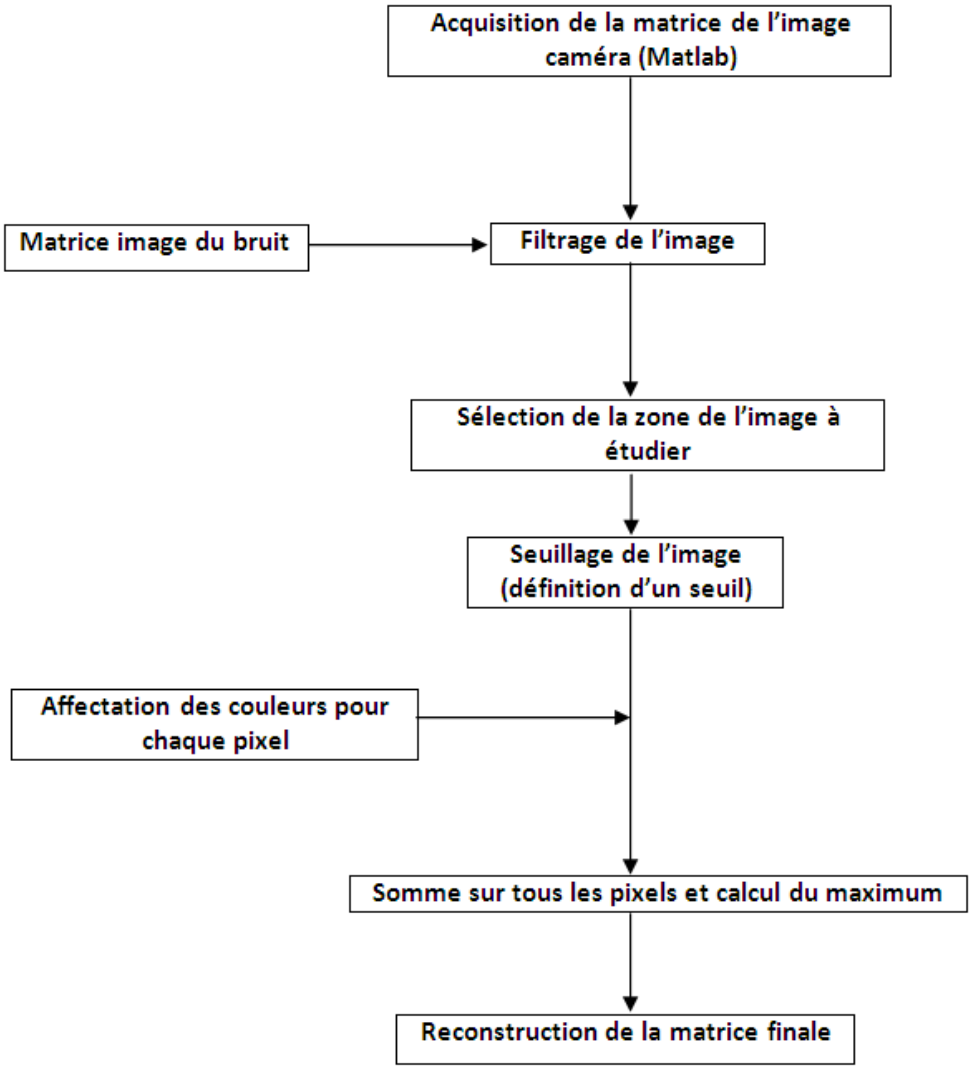


FIGURE 4.17 – Algorithme pour le traitement d'image

4.7.3 Résultats - peintures masquées par une couche

Après avoir montré dans la section (4.7.1) que nous pouvions utiliser les photons balistiques rétro-diffusés pour l'analyse des couche de peinture à travers une densité optique neutre. nous détectons une couche de peinture à travers une fine couche de chaux appliquée sur l'autre face d'une plaque de verre. Ce montage artificiel est dû au fait que les impulsions du laser dont nous disposions sont relativement longues (environ $30\,ps$). Il aurait fallu disposer d'un laser donnant des impulsions inférieures à :

$$\triangle t = \frac{2.n.e}{C_0} \tag{4.5}$$

$$\triangle t = \frac{2 \times 1.5 \times 500.10^{-6}}{3.10^8} \tag{4.6}$$

$$\Delta t = 5\,ps \tag{4.7}$$

Avec :

n indice de réfraction du matériau

e épaisseur du matériau

c_0 célérité de la lumière dans le vide

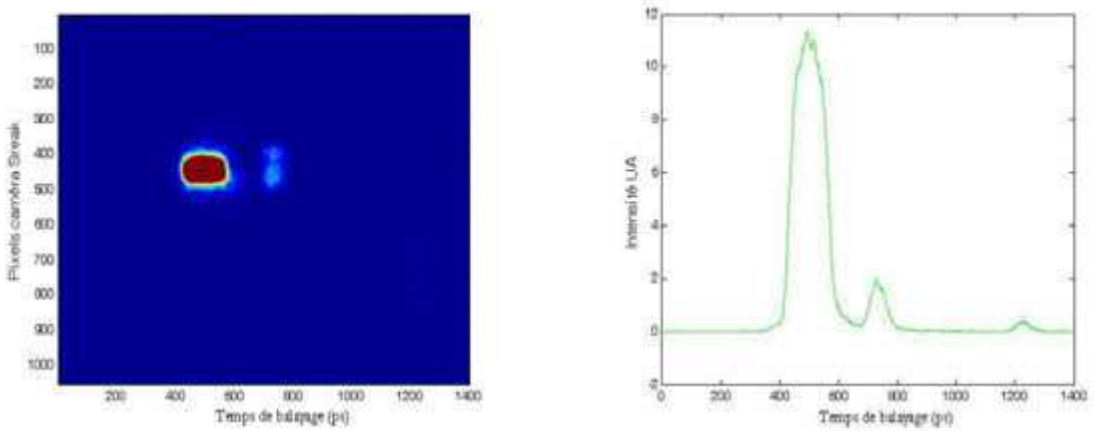
La plaque de verre permet d'ajouter un retard de :

$$\Delta t = \frac{2 \times 1.5 \times 5.10^{-3}}{3.10^8} = 5.10^{-11} = 50\,ps$$

Ceci permet donc de séparer temporellement l'impulsion se réfléchissant sur la surface extérieure de celle se réfléchissant sur la couche picturale.

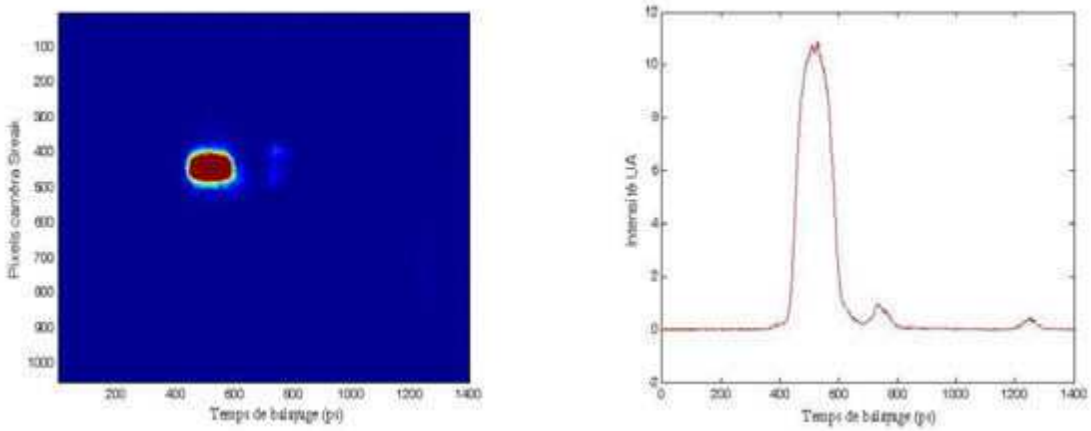
4.7.3.1 Comparaison sur différents pigments masqués

Nous avons étudié la réponse sur différents pigments masqués.



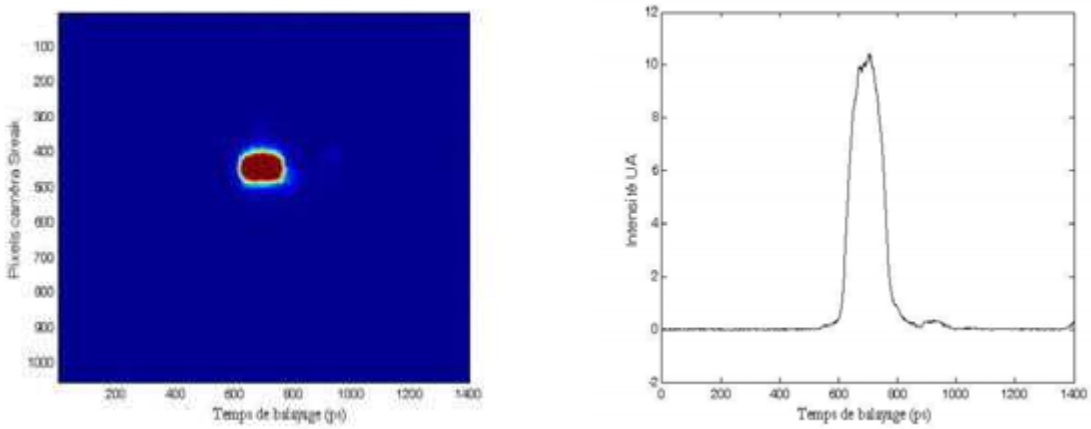
(a) (b)

FIGURE 4.18 – Image et signal rétro-diffusés sur la malachite masquée par de la chaux



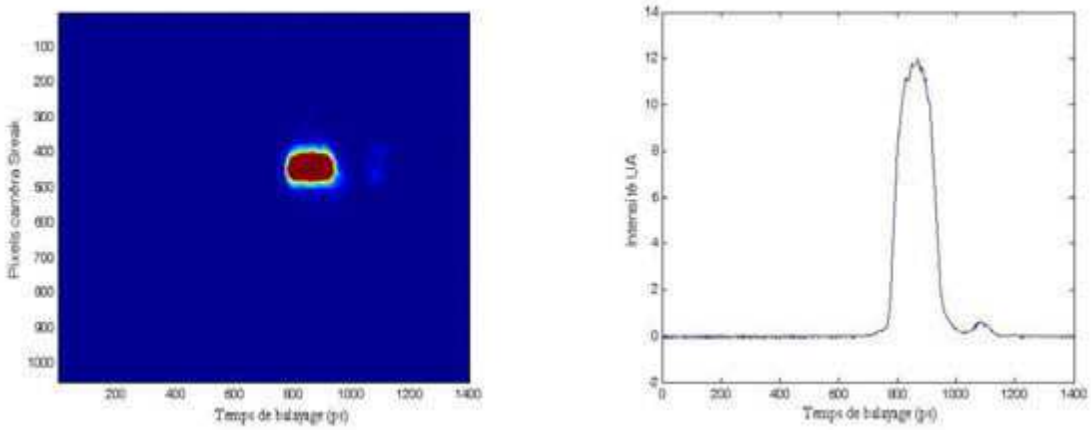
(a) (b)

FIGURE 4.19 – Image et signal rétro-diffusés sur du vermillon masqué par la chaux



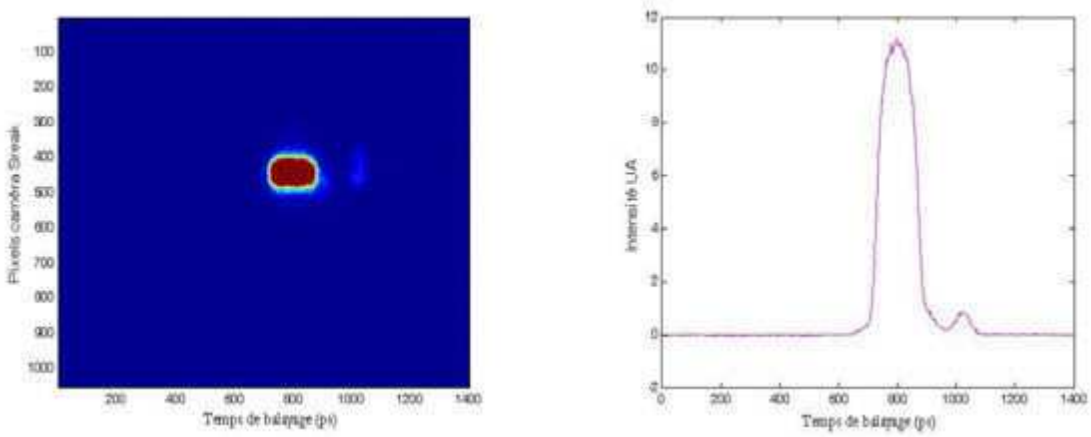
(a) (b)

FIGURE 4.20 – Image et signal rétro-diffusés sur du noir de carbone masqué par la chaux



(a) (b)

FIGURE 4.21 – Image et signal rétro-diffusés sur l'ocre jaune masqué par la chaux



(a) (b)

FIGURE 4.22 – Image et signal rétro-diffusés sur l'ocre rouge masqué par la chaux

4.7.3.2 Restitution d'un motif masqué

Nous avons recouvert d'une couche de chaux une image de 54 pixels rouges et verts disposés en forme de croix et nous avons retrouvé (*Figure* 4.23*a*) le dessin masqué.



(a) Image peinture croix (b) Croix masquée par une couche de chaux (c) Image croix reconstituée

FIGURE 4.23 – Reconstitution du motif masqué

4.7.4 Discussion des résultats

Les résultats obtenus en rétrodiffusion sur les différentes couches de peinture appliquées sur une plaque de verre, montrent qu'on peut retrouver les couches de peintures ainsi que l'épaisseur de la plaque de verre. On note que le retard entre les deux pics enregistrés par la caméra Streak est d'environ $200\,ps$, et en prenant en compte l'indice de réfraction du verre qui est 1.5, on retrouve l'épaisseur de $10\,mm$ verre c'est à la profondeur à laquelle se retrouvent les couches de peinture.

Les photons incidents du laser frappent la surface transparente du verre, la plupart des photons traversent l'épaisseur sans subir une diffusion. Arrivés sur la couche de peinture, une partie des photons est transmise, et une autre partie est diffusée dans toutes les directions. Parmi ces photons certains ne subissent pas de déformation de trajectoire (photons balistiques), et d'autres très légèrement (photons serpentiles), ces photons sont collectés par la caméra Streak dont la résolution temporelle est de $2\,ps$.

4.7.4.1 Interprétation des résultats

Afin de mettre en évidence les différentes couches de peinture masquées par une couche de chaux, le cas d'une d'une peinture murale recouverte par un badigeon (chaux, plâtre ou superposition de plusieurs couche de peintures), nous avons procédé de la même manière qu'à la section précédente. Nous avons éclairé la surface de l'échantillon avec une impulsion laser d'une durée de $30\,ps$ et de longueur d'onde $532\,nm$. Nous remarquons sur les images données par la caméra Streak, l'apparition de deux spots lumineux qui correspondent respectivement aux photons réémis à la surface de la couche de chaux et sur la la couche

de peinture considérée.

Nous notons que les deux pics du signal enregistrés par la caméra sont espacés approximativement de $100\,ps$, qui correspond au temps que mettent les photons pour faire un aller-retour entre la surface de l'échantillon (couche de chaux) et la couche de peinture étudiée. Nous prenons en compte aussi dans ces mesures la valeur de l'indice de réfraction du verre qui est de 1.5.

La *Figure* (4.20), montre que le signal réémis par la couche de noir de carbone est très faible, ce qui s'explique par une absorption très importante. Le nombre de photons balistiques réémis par la peinture est quasiment nul.

Nous remarquons que sur toutes les images obtenues, l'intensité du premier spot est intense, cela est dû à l'état de surface de la couche de chaux qui n'est pas complètement lisse, elle présente une rugosité ainsi qu'une semi-transparence.

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

Dans ce mémoire de thèse, nous avons présenté une étude portant sur la visualisation de peintures murales masquées par une couche de chaux ou de peintures avec des repeints.

Nous avons proposé trois nouvelles méthodes dans ce travail, le but que nous nous étions fixé n'a pas été d'approfondir une nouvelle méthode mais de montrer dans des cas simples la faisabilité de ces trois méthodes que nous pensons être originales.

Deux de ces méthodes sont basées sur l'observation dans l'infrarouge lointain des gradients de température dans les différentes couches, l'une est une méthode active en créant un échauffement des couches l'autre une méthode passive.

La troisième méthode proposée est basée sur la différence de temps que mettent des photons pour se réfléchir directement sur la surface à détecter derrière l'opacifiant par rapport au temps mis par les photons rétrodiffusés dans la couche de masquage. Cette technique a été appliquée sur des volumes de dimensions métriques ou décimétriques par exemple dans les brouillards, des forêts pour détecter des individus ou des structures masquées par la végétation mais pas à notre connaissance dans des dimensions submillimétriques.

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'état de l'art des méthodes de diagnostic de peintures murales. Nous avons présenté dans une première partie les différentes techniques picturales à travers l'histoire ainsi que les matériaux constitutifs des peintures murales. Dans la seconde partie du premier chapitre, nous avons fait une synthèse des méthodes d'imagerie non-invasives appliquées à l'étude des peintures murales (fresques, mosaïques...) masquées par un badigeon (chaux, plâtre ou superposition de plusieurs couches de peintures).

Le deuxième chapitre introduit les différentes notions et lois qui régissent le rayonne-

ment thermique qui ont été utilisées le long de ce travail de recherche.

Dans le troisième chapitre, nous avons comparé deux méthodes d'excitation des couches profondes. La première méthode bien connue consiste à chauffer l'échantillon (peinture masquée par une couche de chaux) en surface par une onde thermique de préférence pulsée. La diffusion de chaleur dans le matériau ainsi que la réémission se fait par conduction thermique. Cette première étude nous a donné un point de référence pour montrer l'apport de la méthode que nous allons proposer dans un esprit voisin mais dans un autre domaine de longueurs d'onde. La deuxième méthode que nous proposons consiste à exciter l'échantillon optiquement avec des infrarouges lointains ($\lambda > 2\,\mu m$). Cette méthode présente une bien meilleure sensibilité que la première méthode classique cette idée de filtrer les courtes longueurs d'onde est originale. Elle permet d'apporter plus d'énergie à la profondeur de la surface de la fresque et aussi que l'instrument de mesure, c'est-à-dire une caméra infrarouge ne soit pas éblouie par le rayonnement réfléchi sur la surface extérieure de l'opacifiant. Nous avons complété cette étude analytique par une modélisation par éléments finis où nous avons simulé en fonction du temps et de la profondeur des couches de peintures la propagation de chaleur dans un matériau multicouches soumis à un flux de chaleur. Cette simulation montre que suivant les caractéristiques thermophysiques des différents matériaux utilisés pour la réalisation des peintures murales, la propagation de chaleur est différente et conduit à des champs de température en surface de l'échantillon qui mettent en évidence les différents motifs masqués par une couche de chaux.

L'étude expérimentale de la transmission par spectrométrie à transformée de Fourier des peintures appliquées sur un support en polyéthylène montre que l'infrarouge moyen ($1\mu m - 10\mu m$) présente beaucoup moins d'intérêt que l'infrarouge lointain ($\lambda > 20\,\mu m$) et en atmosphère sèche où les opacifiants deviennent semi-transparents. Cette étude est certainement intéressante lors de l'étude de plusieurs couches de peintures superposées, ou pour lire des textes en rouleaux ou des pages collées. Nous avons aussi montré que les spectres dans l'infrarouge lointain permettent d'identifier des groupements fonctionnels, c'est-à-dire d'identifier la nature chimiques de la couche masquée (vermillon, malachite etc...).

Nous avons donc développé cette méthode thermographique active pour le diagnostic de peintures masquées par une couche de chaux, elle consiste à éclairer l'échantillon de peinture masqué par un corps noir porté à $1600\,°C$, en filtrant les courtes longueurs d'onde par un filtre passe haut en polyéthylène. La couche de chaux devient alors semi-

transparente à partir de $\lambda = 20\,\mu m$. La visualisation du champ de température réémis à la surface de l'échantillon par la caméra infrarouge laisse apparaitre les motifs masqués par une couche de chaux. Après traitement d'image, nous avons pu tracer les contours de l'image obtenue et identifier les motifs masqués. Nous avons montré dans cette étude la faisabilité de l'utilisation de l'infrarouge lointain en mode actif pour révéler des scènes masquées par un badigeon.

La dernière partie du troisième chapitre a été consacrée à une méthode passive : la mesure directe de l'émission de rayonnement dans l'infrarouge lointain de peintures masquées et non masquées. Le choix de cette méthode se justifie par le fait que les mesures sont moins sensibles à l'état de surface des échantillons et que cette méthode correspond directement au phénomène physique de transfert de chaleur par rayonnement. Nous avons montré que le contraste des émissions des différents pigments étudiés est plus important en supprimant complètement l'influence de l'ambiance que nous avons obtenue, en plaçant les échantillons dans une enceinte sous vide refroidie à $77\,K$ mais que nous avions cependant un contraste de quelque % entre différentes couleurs si l'observation est faite avec un environnement à une température différente de quelques degrés par rapport à la température ambiante (par exemple mur à 15°C, ambiance à 20 °C).

Dans le dernier chapitre nous avons développé une troisième méthode de mesure utilisant une nouvelle technique de visualisation de couches profondes. Elle est basée sur l'utilisation de photons balistiques. L'utilisation d'un laser picoseconde couplé à une caméra à balayage de fente STREAK de résolution spatiale de 2 picosecondes, a montré qu'à travers la mesure du temps de vol des photons balistiques rétrodiffusés, nous avons pu retrouver les formes et les couleurs d'un dessin. Nous disposons d'un laser donnant des impulsions d'une durée de 30 picoseconde ce qui équivaut à un trajet optique dans le verre de $6\,mm$.

Table des figures

1.1 Structure d'une argile 21
1.2 Cycle de la chaux 22
1.3 Les grains de lin 24
1.4 La Cène, fresque de Léonard de Vinci (1452 – 1519) 28
1.5 Coupe stratigraphique d'une fresque 29
1.6 La conversion de Saint Augustin (détrempe, peinture sur bois) Nicolo di Pietro – Paris, musée du Louvre 31
1.7 Dispositif de mesure en thermographie infrarouge passive 33
1.8 Exemple d'image d'analyse thermique, prise le jour 34
1.9 Représentation schématique du montage expérimental utilisé en thermographie infrarouge pulsée [32] 36
1.10 Illustration des enregistrements effectués en PT [34] 37
1.11 Température de surface du matériau sain, du matériau altéré et différence de température entre les deux zones avec localisation du contraste maximum 37
1.12 Représentation en domaine temporel et fréquentiel d'une stimulation thermique réelle simplifiée 38
1.13 Schéma du montage expérimental utilisé en thermographie modulée 40
1.14 Observation sur un manteau végétal 44
1.15 Relief du terrain observer 44
1.16 Fossés d'un camp romain 45
1.17 Caractérisation d'une tumeur dans un sein 46

2.1 Isotherme et gradient thermique 49
2.2 Spectre électromagnétique 52
2.3 Définition de l'angle solide 53

2.4 Vue d'une coupe d'un corps noir de laboratoire 55
2.5 Surface absorbante parfaite 55
2.6 Distribution de la luminance d'un corps noir en fonction de la longueur pour différentes température (loi de Planck) 57
2.7 Approximation de la loi de Planck 58
2.8 Répartition du rayonnement incident sur une surface réelle 59
2.9 Émissivité totale directionnelle de quelques diélectriques en fonction de la direction 61
2.10 Les détecteurs thermiques 63
2.11 Détectivité spectrale spécifique de détecteurs IR 66

3.1 Méthode classique 69
3.2 Transmission de la chaleur par conduction thermique 71
3.3 Sensibilité de la méthode par conduction à une couche située à $x = 100\,\mu m$ et $x = 500\,\mu m$ 77
3.4 Sensibilité de la méthode conjuguant absorption dans l'infrarouge lointain et réémission par conduction thermique pour une couche à $x = 100\mu m$ et $x = 1000\mu m$ et $k = 1300 m^{-1}$ 79
3.5 Rapport des efficacités des deux méthodes en fonction de la diffusivité thermique et de la fréquence d'excitation pour $x_0 = 100\,\mu m$ et $x_0 = 500\,\mu m$ 80
3.6 Dimensions géométriques en m de l'échantillon étudié 82
3.7 Maillage tétraédrique de l'échantillon 83
3.8 Résultat obtenu à $t = 10\,s$ 83
3.9 Profil de température en fonction de la position pour différents instants . . 84
3.10 Profil de température en profondeur 85
3.11 Profil de température, coupe verticale : chaux / béton 86
3.12 Profil de température, coupe verticale : ocre jaune 87
3.13 Profil de température, coupe verticale : ocre rouge 87
3.14 Profil de température, coupe verticale : noir de carbone 88
3.15 Profil de température, coupe verticale : vermillon 88
3.16 Transmission d'une plaque de polyéthylène de $1\,mm$ d'épaisseur 89
3.17 Interféromètre de Michelson 93
3.18 Schéma et photo du bolomètre 94

3.19 Peintures appliquées sur un substrat de polyéthylène 95
3.20 Transmission de la chaux dans l'infrarouge lointain 96
3.21 Transmission de la malachite 97
3.22 Transmission du vermillon 97
3.23 Transmission du noir de carbone 98
3.24 Transmission de l'ocre rouge 98
3.25 Transmission de l'ocre jaune 99
3.26 Générateur DOMNICK HUNTER 100
3.27 Photo du spectromètre à transformée de Fourier sous atmosphère contrôlée 100
3.28 Schéma du principe de fonctionnement de l'atmosphère contrôlée 101
3.29 Transmission de peintures dans l'infrarouge lointain $\lambda > 20\mu m$ 102
3.30 Principe de la sphère intégrante 103
3.31 Peintures appliquées sur des lames de microscope 103
3.32 Transmission des couches de peintures 104
3.33 Réflexion des couches de peinture 104
3.34 Absorption des couches de peintures 105
3.35 Spectre de transmission de l'huile de lin 106
3.36 Photo des échantillons de peinture masqués et non masqués 107
3.37 Schéma du montage pour la mesure d'émissivité totale 108
3.38 Photo et schéma de l'enceinte sous vide 109
3.39 Signaux enregistrés par la détection synchrone 111
3.40 Signaux enregistrés par la détection synchrone 111
3.41 Émissivité totale des peintures non masquées 114
3.42 Émissivité totale des peintures masquées 115
3.43 Filtre passe bande 116
3.44 Montage adapté à la mesure sur site 117
3.45 Schéma adaptable à la mesure sur site 118
3.46 Schéma du principe de fonctionnement de la caméra infrarouge 120
3.47 La luminance reçue par la caméra infrarouge 121
3.48 Caméra infrarouge CEDIP-ORION 122
3.49 Représentation d'une coupe stratigraphique de l'échantillon 122
3.50 Schéma du dispositif expérimental 123
3.51 Échantillon avec motifs métalliques masqués 124

3.52 Thermogramme obtenu par la caméra infrarouge 124
3.53 Échantillon de peinture réalisé au laboratoire : images dans le visible . . . 125
3.54 Analyse des échantillons dans le proche infrarouge, sans filtrage en longueur d'onde 125
3.55 Révélation du motif masqué par une couche de chaux 126
3.56 Intensité lumineuse à la surface de l'échantillon 127

4.1 Appellations des types de photons se propageant en milieu diffusant . . . 129
4.2 Schéma de suivi de photons balistiques 131
4.3 Réponse spectrale de différentes barrettes de détecteurs de la photo-cathode de la caméra STREAK 133
4.4 Principe de fonctionnement d'une camera à balayage de fente 134
4.5 Déviation des électrons par la rampe de balayage et résultat sur l'écran . . 134
4.6 Résolution temporelle 135
4.7 Motif croix sur un fond vert 136
4.8 Photographie face avant, échantillons de peintures appliqués sur la plaque de verre de 10 mm d'épaisseur 136
4.9 Transmission de quelques filtres à densité optiques neutres en fonction de la longueur d'onde 137
4.10 Schéma du montage expérimental 138
4.11 Schéma du montage expérimental, simulation d'un masquage par une densité optique neutre 139
4.12 Balayage de la surface de l'échantillon par le laser 139
4.13 Image et signal du bruit de fond sur un pixel 140
4.14 Image et signal rétro-diffusés sur une couche de malachite 141
4.15 Image et signal rétro-diffusés sur la couche de vermillon 141
4.16 Comparaison entre les deux peintures 142
4.17 Algorithme pour le traitement d'image 144
4.18 Image et signal rétro-diffusés sur la malachite masquée par de la chaux . . 145
4.19 Image et signal rétro-diffusés sur du vermillon masqué par la chaux 146
4.20 Image et signal rétro-diffusés sur du noir de carbone masqué par la chaux 146
4.21 Image et signal rétro-diffusés sur l'ocre jaune masqué par la chaux 147
4.22 Image et signal rétro-diffusés sur l'ocre rouge masqué par la chaux 147

4.23 Reconstitution du motif masqué 148

5.1 Photo de l'amplificateur à détection synchrone 169

5.2 Caractéristiques techniques du laser PL 2250 169

Liste des tableaux

1.1 Produits de décomposition thermique du gypse 21

3.1 Propriétés thermophysiques des matériaux 81
3.2 Composition des différents pigments étudiés 95
3.3 Émissivité des peintures 112
3.4 Facteur de transmission de la chaux sur chaque peinture 113

Bibliographie

[1] J.-L. Coutaz, F. Garet, G. Gaborit, and L. Duvillaret, "Potentialite des ondes terahertz en imagerie," *REE*, vol. 9, 2007.

[2] J.Clottes, *La grotte Chauvet : l'art des origines*, ser. Arts rupestres. Ed. du Seuil, 2001.

[3] G.Jardin, "Aux sources de la peinture aborigene, australie," *Musee du quai Branly*, 2013.

[4] D.Legrand, "Histoire de l'art, chronologie," *Dicohist*, p. 587, 2007.

[5] J. S.W.GELL, *Vues des ruines de Pompei*. Firmin Didot, Paris, 1827.

[6] L. M. P. Mora and P. Philippot, *La conservation des peintures murales*. Compositori, 1977.

[7] M.Serullaz, "Les peintures murales de delacroix," *les Ed du Temps*, p. 612, 1963.

[8] B. Alix and A. Claudine, "Techniques de preparation des parois dans la peinture murale romaine," *Mélanges de l'Ecole fran çaise de Rome. Antiquite*, vol. 84, no. 2, pp. 935–1070, 1972.

[9] A.Vatan, *Manuel de sédimentologie*. Edition Technip, Paris, 1967.

[10] V. Rene, *Batir, Manuel de la construction*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.

[11] C. LEMAITRE, *Mise en oeuvre et emploi des materiaux de construction*. Edition EYROLLES, 2012.

[12] C. national de la recherche scientifique (France). Departement des sciences de l'homme et de la societe, *Pigments et colorants de l'Antiquite et du Moyen Age : teinture, peinture, enluminure, etudes historiques et physico-chimiques*. Editions du Centre national de la recherche scientifique, 1990.

[13] W. H. Perkin, *Specification of deying patent office*. Great seal patent office, 1856.

[14] M. E. Chevreul and R. H. Digeon, *Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels.* University of Chicago, 1888.

[15] A. Fasani, *Éléments de peinture murale : pour une technique rationelle de la peinture.* Bordas, 1951.

[16] D.Pyle and E.Pearce, *Le livre des couleurs a l'huile, un outil complet au service des peintres.* Winsor et Neuton, 2002.

[17] M. S.Colinart, *La matiere picturale : Fresque et peinture murale.* Centro Universitario Europeo i beni culturali, 2001, vol. 6.

[18] M. D. Saulcy, *Peinture a fresque du XIV siecle, existant a la citadelle de METZ.* Extrait des memoire de l'Academie royale de Metz, 1834-1835.

[19] J. Coindet, *Histoire de la peinture en Italie.* H. Loones, 1873.

[20] C. Roger-Marx, *Histoire de l'aquarelle.* Priester freres, 1950.

[21] B. Mark, "The "cries" of london by paul sandby and thomas rowlandson," *Print Quarterly*, vol. 20, no. 1, pp. pp. 34–61, 2003.

[22] G. Smith, T. Girtin, P. Bower, A. Lyles, and S. Morris, *Thomas Girtin : the art of watercolour.* Tate, 2002.

[23] T.Canstantin, "La peinture a tempera sur bois, technique et materiaux tradionnels," 2012.

[24] C. Daffara, D. Ambrosini, L. Pezzati, and D. Paoletti, "Thermal quasi-reflectography : a new imaging tool in art conservation," *Opt. Express*, vol. 20, no. 13, pp. 14 746–14 753, Jun 2012.

[25] Y. Tsubokawa, J. Mizukami, T. Izaki, and K. Hayano, "Study on thermographic inspection of be-bonded layer of airport flexible pavement," *FAA WORLDWIDE AIRPORT TECHNOLOGY TRANSFER CONFERENCE, New Jersey, USA*, 2007.

[26] M. Celaya, S. Nazarian, C. Rao, and H. V. Quintus, "Delamination detection of hma airport pavements with ndt devices," *FAA WORLDWIDE AIRPORT TECHNOLOGY TRANSFER CONFERENCE, New Jersey, USA*, 2010.

[27] A. Gleiter, C. Spiebberger, and G. Busse, "Lockin thermography with optical or ultrasound excitation," *Journal of mechanical engineering*, pp. 619–924, 2010.

[28] C. Ostrowski, "Auscultation des ouvrages en béton par thermographie infrarouge active et passive," p. 171, 2005.

[29] T. Du, "Thermographie infrarouge active par induction électromagnétique application à l'auscultation déléments en béton renforcé," p. 222, 2010.

[30] M. E. J.L. Bodnar, "Wear crack characterization by photothermal radiometry," *Science direct*, pp. 54 –59, 1996.

[31] S. Marinetti, Y. A. Plotnikov, W. P. Winfree, and A. Braggiotti, "Pulse phase thermography for defect detection and visualization," *Proc. SPIE*, vol. 3586, pp. 230–238, 1999.

[32] W. B. Larbi, C. Ibarra-Castanedo, M. Klein, A. Bendada, and X. Maldague, "Experimental comparison of lock-in and pulsed thermography for the nondestructive evaluation of aerospace materials," *6th International Workshop advances in signal Processing for Non Destructive Evaluation of Materials, London, Québec*, 2009.

[33] X. Maldague, *Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing.* Wiley, 2001.

[34] J.-P. Couturier, "Analyse fréquentielle de la thermographie de phase pulsée," 2007.

[35] C. Maierhofer, A. Brink, and M. Röllig, "Detection of shallow voids in concrete structures with impulse thermography and radar," *NDT and E International*, vol. 36, no. 4, pp. 257–263, 2003.

[36] N. Avdelidis, A. Moropoulou, and P. Theoulakis, "Detection of water deposits and movement in porous materials by infrared imaging," *Infrared Physics and Technology*, vol. 44, no. 3, pp. 183–190, 2003.

[37] P. Cielo, X. Maldague, A. A. Deom, and R. Lemark, "Thermographie non-destructive evaluation of industrial materials and structures," *Materials evaluation*, vol. 45, no. 4, pp. 452–460, 1987.

[38] J. Allport and J. Mchugh, "Quantitative evaluation of transient video thermography," *Review of progress in quantitative non-destructive evaluation*, vol. 7A, pp. 253–262, 1987.

[39] G. Busse, D. Wu, and w. Karpen, "Thermal wave imaging with phase sensitive modulated thermography," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 8, pp. 3962–3965, 1992.

[40] C. Meola, R. D. Maio, N. Roberti, and G. M. Carlomagno, "Application of infrared thermography and geophysical methods for defect detection in architectural structures," *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, no. 6, pp. 875–892, 2005.

[41] J. Caumes, A.Younus, and S. Salort, "Terahertz tomographic imaging of xviiith dynasty egyptian sealed pottery," *Appl. Opt.*, vol. 50, no. 20, pp. 3604–3608, Jul 2011.

[42] C. Pradere, J. Caumes, and J. Toutain, "Absolute self-calibrated room-temperature terahertz powermeter," *Appl. Opt.*, vol. 52, no. 11, pp. 2320–2324, 2013.

[43] J.Selb and B. Forget, "Imager dans la profondeur des tissus," *Quanta et photons*, pp. 152–158, 2002.

[44] S. Mordon, J. Devoisselle, and V. Maunoury, "In vivo ph measurement and imaging of tumor tissue using a ph-sensitive fluorescent probe (5,6-carboxyfluorescein) : instrumental and experimental studies," *Photochem Photobiol*, vol. 60, p. 177, 1997.

[45] J. Fourier, *Theorie analytique de la chaleur.* Firmin Didot, 1822.

[46] C. Pietras, "Développement d'un radiomètre infrarouge thermique multicanal : Quantification du prototype large champs climat," pp. 89–97, 1997.

[47] S. Mattei, "Rayonnement thermique des matériaux opaques," *Technique de l'ingénieur*, vol. Dossier BE 8210, 2005.

[48] C. D. . Walcott, *Biographical memoir of Samuel Pierpont Langley.* National academy of sceince. City of WASHINGTON, 1912.

[49] D. Pajani and L. Audaire, "Thermographie- technologie et applications," *Technique de l'ingénieur*, vol. Dossier R2741, 2013.

[50] W. J. Parker, C. B. R J. Jenkins, and G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *Journal of Applied Physics*, p. 32, 1984.

[51] P. HERVE and N. RAMBURE, "Caractérisation spectrale par émission et transmission de revetement dans l'infrarouge lointain. application à l'analyse de tableaux," vol. Huitième colloque international francophone, 2007.

[52] R. A. MILLIKAN, *Biographical memoir of Albert Abraham Michelson.* National academy of science, 1938.

[53] D. Hunter, "Co2-removing pure air generator," 2010.

[54] J.Orton, *Semiconductors and the Information Revolution.* Academic Press of Elsevier, 2009.

[55] D. PAJANI, *La thermographie du batiment, Principes et application du diagnostic thermographique.* Edition Eyrolles, 2010.

[56] J. M. Utterback, "Developping technology : The eastman," *The McKINSEY QUARTERLY*, no. 1, pp. 231–144, 1995.

[57] P. Castellini, E. Esposito, N. Paone, and E. P. Tomasini, "Non-invasive measurements of damage of frescoes paintings and icon by laser scanning vibrometer : experimental results on artificial samples and real works of art," *Measurement*, vol. 28, pp. 33 – 45, 2000.

[58] B. F. Miller, "The feasibility of using thermography to detect subsurface voids in painted wooden panels," *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 16, no. 2, 1977.

[59] G. Reille-Taillefert, *Conservation restauration des peintures murales de l'Antiquite á nos jours.* Edition Eyrolles, 2010.

[60] E.Grinzato, C. Bressan, S. Marinetti, P. G. Bison, and C. Bonacina, "Monitoring of the scrovegni chapel by ir thermography : Giotto at infrared," *Infrared Physics and Technology*, vol. 43, pp. 165 – 169, 2002.

[61] J. Bodnar, J. Candore, J. Nicolas, G. Szatanik, V. Detalle, and J. Vallet, "Stimulated infrared thermography applied to help restoring mural paintings," *NDT and E International*, vol. 49, pp. 40 – 46, 2012.

[62] E. Belin, "Utilisation de nouvelles techniques d'imageries pour la vision dans les milieux diffusants," *Université d'Anger*, 2008.

[63] C. C. William and J. K. Kenneth, "Detection of ultrafast phenomena with streak cameras and pmts," pp. 154–165, 2001.

[64] P. Geist, F. Heisel, A. Martz, and J. A. Miehe, "Camera a balayage de fente et metrologie picoseconde des impulsions de lasers fonctionnant a des taux de repetitions eleves," *Revue de physique*, p. 619, 184.

[65] S. L. .Shapiro, *Ultrashort Lignt Pulses, Picosecond techniques and applications.* Springer-Verlog, Berlin Heidelberg GmbH, 1997, vol. 18.

[66] Optronics, "Streak camera system sc-10," 2013.

Annexes

La détection synchrone

La détection synchrone est une opération mathématique qui permet d'extraire du bruit un signal si on a une référence avec la production de ce signal.

Posons :

$x(t) = Acos(2\pi f_0 t)$ signal sinusoïdal, dont on cherche l'amplitude A et la phase par rapport à la référence.

$r(t) = Rcos(2\pi f_0 t + \varphi)$ le signal de référence où (φ)est le terme de déphasage. Par un réglage convenable automatique ou normal, on peut déphaser de φ cette référence.

$b(t)$ le bruit qui est de nature aléatoire.

On cherche A et φ, R est connu, f_0 peut éventuellement varier dans le temps.

La méthode consiste à effectuer le produit du signal reçu $y(t) = x(t) + b(t)$ par la référence $r(t)$:

$$z(t) = x(t)\,r(t) + b(t)\,r(t) \tag{5.1}$$

$$z(t) = AR.cos^2(2\pi f_0 t) + R.b(t)\,cos2\pi f_0 t \tag{5.2}$$

$$z(t) = \frac{AR}{2} + \frac{AR}{2}cos4\pi f_0 + Rb(t)\,cos2\pi f_0 t \tag{5.3}$$

En intégrant sur une constante de temps τ : $\frac{1}{\tau}\int_0^\tau z(t)\,dt \Longrightarrow \frac{AR}{2}$

Le signal de sortie est ensuite filtré par un passe bas pour ne récupérer que la composante continue du capteur, c'est à dire l'amplitude du signal recherché.

En pratique, l'utilisation d'une détection synchrone permet d'extraire couramment un rapport signal sur bruit pouvant atteindre 1/100 000 en travaillant sur une bande très étroite centrée sur la référence fréquentielle.

La référence est crée par un modulateur, dans notre cas une pale, et le signal donné par la détection synchrone est proportionnel à la différence entre le rayonnement émis par

l'échantillon et le rayonnement émis par la pale.



FIGURE 5.1 – Photo de l'amplificateur à détection synchrone

Caractéristiques techniques du laser PL 2250 ESKPLA

Nous avons utilisé un laser(YVO_4/YAG), qui peut émettre des radiations de plusieurs longueurs d'ondes :

- Radiation fondamentale :1064 nm
- Deuxième harmonique, avec un doubleur optique : 532 nm longueur d'onde que nous choisissons d'utiliser
- Troisième harmonique, avec un tripleur optique :355 nm



(a)

Longueur d'onde, (nm)	1064 /532 /355
Durée de l'impulsion, (ps)	30
Energie des impulsions (mJ): • 1064 nm • 532 nm • 355 nm	 50 25 15
Fréquence des impulsions (Hz)	10

(b)

FIGURE 5.2 – Caractéristiques techniques du laser PL 2250

Résumé

Cette thèse porte sur le diagnostic de peintures murales masquées par une couche de chaux ou de peintures avec des repeints.

Trois méthodes originales sont présentées et le principe validé expérimentalement.

D'abord une nouvelle méthode d'excitation de couches profondes par le rayonnement infrarouge lointain $\lambda > 20\,\mu m$, qui présente une meilleure efficacité par rapport à la méthode classique d'excitation par conduction thermique. Le fait de filtrer les courtes longueurs d'onde élimine l'échauffement en surface du matériau. La semi-transparence de la couche de chaux dans l'infrarouge lointain permet d'éclairer directement les couches de peintures et d'obtenir des thermogrammes révélant les motifs masqués.

Nous avons aussi étudié la transmission des couches de peintures dans l'infrarouge lointain par spectrométrie à transformée de Fourier. Les peintures présentent vers $30\,\mu m$ dans l'infrarouge lointain des zones d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels. Aussi la mesure directe de l'emission totale dans l'infrarouge lointain à température ambiante de peintures permet leur identification. Nous avons conçu un système qui pourrait être déplacé sur le terrain.

Nous avons enfin introduit une nouvelle approche pour le diagnostic des peintures murales masquées par une couche de chaux basée sur la mesure du temps de vol des photons balistiques rétrodiffusés collectés par une caméra à balayage de fente d'une résolution de $2\,ps$.

Mots clés

Infrarouge lointain, thermographie infrarouge, peinture murales, spectrométrie à transformée de Fourier, photons balistiques.

Abstract

This study deals with the diagnosis of hidden paintings by a layer of lime or another paintings.

Three original methods are presented and experimentally validated the principle. First, a new excitation method of the deeper layers based on far infrared radiation $\lambda > 20\,\mu m$, which has a higher efficiency compared to the conventional method of thermal conduction excitement. The fact that the filter removes short wavelength in the heating surface of the material. The semi-transparent layer of lime in the far infrared can illuminate layers of paint directly and get thermograms revealing hidden patterns.

We also studied the transmission of the layers of paint in the far infrared by Fourier transform spectroscopy. The painting present in the far infrared $\lambda > 30\,\mu m$ areas obsorption witch caracteristic of functional groups. Also the measurement of total emission in the far infrared at room temperature allows their identification.

Finally, we introduced a new approach for diagnosing murals hidden by a layer of lime based on measuring the time of flight of photons backscattered ballistic collected by a streak camera with a resolution of $2\,ps$.

Keywords

Far infrared, infrared thermography, wall paintings, Fourier transform spectroscopy, ballistic photons.