

Résumé

Le nettoyage laser Nd:YAG Q-switched (1064 nm) confère souvent aux surfaces nettoyées un aspect plus jaune que les autres techniques de nettoyage. Cet effet jaune peut conduire à l'obtention de contrastes de couleur inesthétiques si différentes techniques de nettoyage sont utilisées sur un même ensemble architectural, comme c'est le cas par exemple pour le portail des Valois de la basilique Saint-Denis près de Paris. Une des hypothèses émises pour expliquer le phénomène est que le jaunissement laser serait lié à la présence de résidus d'irradiation nanométriques formés par interaction du faisceau laser avec la salissure, en particulier les croûtes noires gypseuses communément observées sur les monuments en pierre. Dans le cadre de cette thèse, une méthodologie analytique multi-échelle allant jusqu'à l'échelle nanométrique a été développée pour observer et caractériser les composés néoformés responsables de la coloration jaune. Des éprouvettes de croûtes modèles à base d'hématite et de croûtes reconstituées à partir de croûte noire naturelle ont été élaborées. La croûte noire naturelle a été caractérisée pour déterminer les composés susceptibles de réagir au faisceau laser et donc de contribuer au jaunissement. Des oxydes de fer (hématite, magnétite, maghémite) et des cendres volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon ont ainsi pu être mis en évidence. La nature chimique et structurale des produits de l'irradiation laser des éprouvettes a ensuite été examinée à l'aide d'un panel de techniques incluant entre autres la microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la diffraction électronique et aux spectroscopies de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) et de perte d'énergie des électrons (EELS). Des nanostructures cristallisées sous forme de nano-sphères et de nano-résidus ont ainsi pu être observées. La caractérisation de la composition chimique à l'échelle nanométrique a permis de révéler la présence de fer dans toutes les nanostructures. Une étude approfondie de la couleur a en outre permis de relier les propriétés colorimétriques du processus de jaunissement à la nature des nano-composés néoformés par irradiation laser. D'autre part, le portail des Valois de la basilique Saint-Denis a été le sujet d'une étude de cas qui est venue compléter la recherche tout en ancrant l'étude dans la réalité du monde de la conservation des monuments historiques. Enfin des essais de remédiation ont démontré les potentialités de l'utilisation d'un rayonnement UV pour atténuer ou ne pas produire de jaunissement. In fine, ce travail a permis de démontrer que le phénomène de jaunissement laser observé à l'échelle *macroscopique* est intimement lié à des transformations de matière à l'échelle *nanométrique*, induites par l'interaction du rayonnement laser avec les oxydes de fer et les cendres volantes présents dans les encrassements.

Mots-clefs

Nettoyage laser, croûte noire, jaunissement, colorimétrie, fer, XAS, MET, EELS

Abstract

Nd:YAG Q-Switched laser cleaning of soiled stone at 1064 nm can sometimes result in yellower appearances than other conventional cleaning techniques. This yellowing effect can lead to unsightly colour contrasts if different cleaning techniques are used on the same architectural complex, as is the case for the Valois Portal of the Saint-Denis basilica near Paris. One argument made to explain the phenomenon is that the laser yellowing is linked to the creation of nano-sized irradiation residues through the laser beam interaction with soiling matter such as black gypseous crusts. In this study, a multi-scale analytical method extending to the nanoscale has been used to observe and characterize the neo-formed compounds accountable for the yellow discoloration. Samples of model crusts containing hematite and reconstituted crusts prepared with natural black crust have been synthesized. The natural black crust has been characterized in order to identify the compounds that may react under the laser beam and thus contribute to the yellowing effect. Iron oxides (hematite, magnetite and maghemite) and aluminosilicate fly-ashes originating from coal combustion have been discovered. The chemical and structural nature of irradiation products has then been investigated by several techniques including in particular transmission electron microscopy (TEM) coupled with electronic diffraction and energy-dispersive X-ray (EDX) and electron energy-loss (EELS) spectroscopies. Iron containing nanostructures crystallized in the form of nano-spheres and nano-residues have been evidenced and characterized. By studying thoroughly the colour, the colorimetric properties of the yellowing process have been linked to the nature of the neo-formed compounds. Furthermore a case study on the Valois Portal has completed the research while setting it within the reality of the conservation world. Finally experiments with UV light have shown the promising potentiality of this tool as a remedy to the yellowing effect. In summary, this study has demonstrated that the yellowing phenomenon observed at the *macroscale* is intimately linked to matter transformations occurring at the *nanoscale*, induced by the interaction between the laser beam and the iron oxides and fly-ashes found in black crusts.

Keywords:

Laser cleaning, black crust, yellowing, colorimetry, iron, XAS, TEM, EELS

Plan d'accès au C2RMF :

