

Pigments historiques sous rayonnement laser (IR, VIS et UV)

Marie Chappé, Jens Hildenhagen, Klaus Dickmann et Michael Bredol

Summary Laser irradiation of historic pigments at IR-, VIS- and UV wavelengths

The possibility to use laser radiation to clean historical objects has been established for several years. A complex case and widely met problem are polychromes. They react (chemically as also physically) very sensitive towards laser radiation. In this study the reaction of pigments was investigated in dependency on the incident wavelength (Nd:YAG, $\lambda = 1\,064, 532, 355$ and 266 nm) and energy density. The chemical and also the physical interactions were investigated. In this work, the following analytical methods were used: differential thermal analysis (DTA), colour measurements (CIE-L*a*b*), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). It turned out that the colour change of the pigments can have different origins: they can for instance be induced by laser induced oxidation, reduction or phase changing. Most of the pigments show reactions at very low energy densities ($H < 100$ mJ.cm⁻²). Overall the fundamental wavelength of the Nd:YAG-laser ($\lambda = 1\,064$ nm) proved to be most suitable, whereas $\lambda = 355$ nm shows most influence on the colour change.

Mots-clés

Pigment, laser Nd:YAG, décoloration, réactions chimiques et physiques, objets d'art.

Key-words

Pigment, Nd:YAG-laser, colour change, chemical and physical reactions, historical objects.

Depuis quelques années, il est acquis que l'utilisation du laser pour le nettoyage des objets d'art ou historiques apporte de nombreux avantages. Un cas complexe et répandu pose cependant problème : la polychromie réagit très sensiblement sous rayonnement laser et peut subir un changement de couleur provoqué par des réactions chimiques ou physiques. L'étude présentée ci-après traite de ce problème.

But de la recherche

Lors de l'application de la technique de nettoyage par le laser sur des sculptures, des décolorations ont été observées dans les polychromies [1-10]. Dans plusieurs travaux, ces changements de couleur ont été étudiés. Cependant, la plupart ne se sont intéressés qu'à la longueur d'onde de base du Nd:YAG. J. Nimmrichter a mené trois études sur le thème [11-12] : différents pigments appliqués à l'aide de plusieurs liants sur du calcaire, un échantillonnage vieux de 30 ans et sept peintures sous une couche de saleté ont été testés sous les rayonnements du laser Nd:YAG ($\lambda = 1\,064$ nm). Les résultats ont montré que le changement de la couleur augmente avec la densité d'énergie appliquée et qu'à partir de « 500 unités » (100 unités = 57 mJ), tous les pigments ont changé de couleur. L. Shekede a observé l'influence des rayonnements laser ($\lambda = 1\,064$ nm) sur des peintures murales [13-14]. Il en ressort qu'un changement de couleur a été induit pour tous les pigments irradiés ($H = 0,59$ et $0,43$ J.cm⁻²). R. Fuchs a analysé les causes chimiques et physiques possibles induites par le laser [15]. Quelques pigments se sont obscurcis lors du traitement par le laser Nd:YAG en raison de changement de phases cristallines, ou de réactions chimiques ou physiques. Pour une étude systématique de l'interaction entre le rayonnement du laser Nd:YAG et de différents pigments, R. Sobott a mené une série de tests sur des échantillons de pigments appliqués sur

un carton à l'aide de cinq liants différents [16-17]. La plupart des pigments se sont soit obscurcis, soit éclaircis sous l'influence des radiations. Les réactions provoquant ces changements de couleur ont été identifiées comme des changements de phases cristallines ou des réactions de dissociation thermique. Il a été de plus observé que les pigments humidifiés peuvent être partiellement nettoyés sans changement de couleur. Dans une étude de P. Pouli *et al.*, quatre des pigments moyenâgeux les plus importants ont été traités (Nd:YAG, $\lambda = 1\,064$ nm), étudiés et analysés [18]. Sous rayonnements ($H = 300$ mJ.cm⁻²), les pigments sont devenus gris, voire noirs, deux d'entre eux ont retrouvé leur couleur d'origine après quelques jours. Les analyses ont montré qu'une réduction a eu lieu lors de la radiation. J. Hildenhagen *et al.* ont testé 48 pigments mélangés à différents liants et appliqués sur un carton, à l'aide du laser excimer ($\lambda = 248$ nm) [19]. Pour tous les échantillons, une réaction induite par le laser excimer a été détectée ($H = 35$ jusqu'à 375 J.m⁻² ; pour 90 % des échantillons, une densité d'énergie à partir de $H = 5$ J.m⁻² provoque un changement de couleur).

Dans l'étude présentée ici, nous avons observé les changements possibles de couleur de 11 pigments purs (i.e. sans liant ni solvant) en utilisant pour la première fois les 4 longueurs d'onde du laser Nd:YAG ($\lambda = 1\,064, 532, 355$ et 266 nm). Les réactions chimiques et physiques conduisant à une décoloration ont été analysées.

Partie expérimentale

Préparation des échantillons

Tous les pigments historiques que nous avons utilisés sont disponibles commercialement sous forme de poudre (tableau I) [20]. Or le rayon laser éjecterait la poudre qui ne

Tableau I - Liste des pigments utilisés et de leurs compositions chimiques.

Nom	Composition chimique	Couleur	Période d'utilisation
Blanc de plomb	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	blanc	depuis l'Antiquité jusqu'au XIX ^e
Blanc de zinc	ZnO	blanc	depuis le XVIII ^e
Terre de Sienne	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	jaune	depuis l'Antiquité
Jaune de Naples (imité)	BiVO_4	jaune	remplacement moderne de $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$
Vermillon	HgS	rouge	depuis l'Antiquité
Minium	Pb_3O_4	rouge	depuis l'Antiquité
Laque de Garance	sel basé sur l'alizarine	rouge	depuis l'Antiquité jusqu'au XIX ^e
Oxyde vert de chrome	Cr_2O_3	vert	depuis le XIX ^e
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	vert	depuis l'Antiquité
Bleu de cobalt	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	bleu	depuis le XVIII ^e
Bleu outremer	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$	bleu	depuis l'Antiquité

serait plus en quantité analysable. Nous avons donc opté pour l'utilisation de pilules de 13 mm de diamètre et environ 5 mm de largeur, obtenues en pressant les pigments à l'aide d'une presse spéciale (entre 7 et 15 tonnes). L'avantage de cette méthode est que ces pilules, qui resteront stables sous le rayonnement, ne contiennent que les pigments purs. Les réactions provoquées sous rayonnement laser par des liants ou autres produits chimiques sont ainsi évitées.

Dispositif laser

Pour l'irradiation des pigments, un laser de type Nd:YAG de la société française Thomson-CSF Laser, modèle SAGA 220/10 a été utilisé (figure 1). Ce laser est un laser à

impulsion « Q-switched » générant de hautes fréquences harmoniques de 2ω , 3ω , 4ω en dehors de la longueur d'onde fondamentale utilisant des cristaux optiques non linéaires. La cadence de répétition est ajustable entre 1 et 10 Hz. Une impulsion seule est également possible. Chaque impulsion dure de 6 à 8 ns. La puissance moyenne du laser à 1 064 nm est de 15 W. Différents cristaux KDP sont placés à l'extérieur du résonateur pour générer les modes de hautes fréquences mentionnés ci-dessus. Une description plus détaillée du dispositif, incluant les données techniques, est présentée dans la référence [21].



Figure 1 - Laser Nd:YAG (type SAGA 220/10) avec quatre longueurs d'onde, utilisé dans l'étude des décolorations des pigments historiques sous rayonnement laser.

Traitement des échantillons

Pour chaque longueur d'onde, les pilules de pigments sont traitées successivement. En commençant par la densité d'énergie la plus faible, on augmente lentement soit jusqu'à atteindre la densité d'énergie la plus élevée possible, soit

jusqu'à ce que la décoloration soit constante. Chaque pilule a été irradiée dix secondes par longueur d'onde et pour chaque densité d'énergie, à une cadence de répétition de 10 Hz.

Méthodes d'analyse

Un spectre de réflexion a été relevé pour chaque pigment avant le traitement par laser, afin d'obtenir un ordre de grandeur du coefficient d'absorption pour les longueurs d'onde utilisées. En raison de l'influence critique qu'a la chaleur lors de l'irradiation, nous avons également procédé à l'enregistrement pour chaque pigment d'une analyse thermo-différentielle (DTA), avant irradiation. Les méthodes suivantes ont été réalisées avant et après le traitement par laser : la mesure de la couleur est l'un des paramètres les plus importants de notre étude. Tout d'abord, nous voulons définir précisément la couleur de nos pigments mais aussi pouvoir calculer précisément le changement de couleur. Pour ce faire, nous avons utilisé le système CIE- $L^*a^*b^*$ [22]. Par l'intermédiaire de la diffraction de rayons X, nous avons étudié les phases cristallines, mais aussi la composition chimique des pigments. Enfin, la

microanalyse EDX nous a permis de définir la distribution des éléments sur une échelle microscopique.

Résultats

Après analyses, nous pouvons donner les explications suivantes quant à la décoloration des pigments observés, indépendamment de la longueur d'onde appliquée :

Carbonates basiques

Il s'agit du blanc de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) et de la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Le blanc de plomb est un pigment blanc. Sous irradiation laser par les 4 longueurs d'onde, il devient tout d'abord gris, puis noir. Les changements de couleur se produisent à de très basses densités d'énergie et sont plus importantes à 266 et 355 nm (figure 2). Après le traitement, on peut observer dans les jours suivants que le pigment irradié retrouve partiellement sa couleur originale dans des conditions normales d'air et de température.

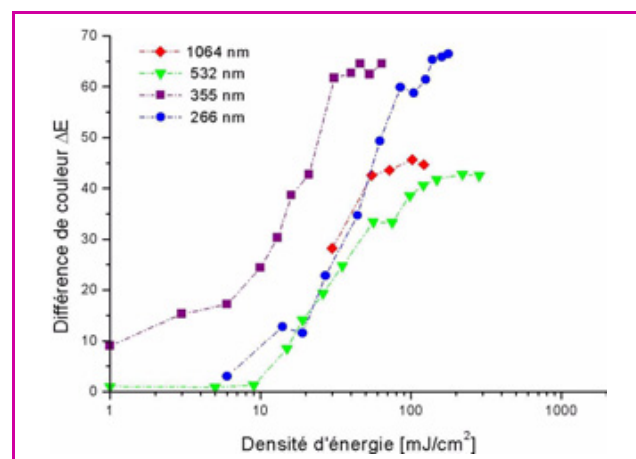


Figure 2 - Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie sur la modification de couleur du blanc de plomb.

Glossaire

Méthodes d'analyse mises en œuvre

Analyse thermo-différentielle (DTA)

Mesure de couleur (CIE-L*a*b*)

Diffraction de rayons X (XRD)

Microanalyse électronique (EDX)

Densité d'énergie

Quantité d'énergie (J) appliquée à une unité de volume (m³) ou de surface (m²). Dans le cas du laser, la densité d'énergie (J.m⁻²) correspond à l'énergie du rayonnement lumineux appliquée à la surface du spot.

Laser

De l'anglais « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation », traduit par « amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement ». Il s'agit d'un générateur et amplificateur d'ondes électromagnétiques cohérentes, dans le domaine spectral de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge. Le rayon lumineux est monochromatique et n'est pas projeté dans toutes les directions mais réuni en un faisceau, ce qui permet une focalisation très précise avec un haut débit. Le laser est utilisé dans de nombreux domaines : traitement de surface, médecine, transfert d'information, analyses chimiques, soudage etc. Dans celui de la restauration d'art, il est surtout employé pour provoquer un nettoyage photochimique ou photo-thermique, pour éliminer une couche (pollution, corrosion, saleté, etc.) ou un glacis non désirés.

Laser Nd:YAG

Laser dit « à solide », dont le faisceau lumineux est produit par un cristal YAG (Yttrium Aluminium Grenat) doté de néodyme. Ce laser est le plus utilisé dans la restauration d'art et produit la longueur d'onde de 1 064 nm (IR). Certains de ces lasers permettent également les longueurs d'onde de 532 (VIS), 355 (VIS) et 266 nm (UV).

Modification de couleur

Une couleur est définie par sa teinte, son niveau de saturation et sa clarté (ou luminance), et peut être

exprimée par exemple dans le système CIE-L*a*b* dont les coordonnées sont mesurables à l'aide d'un spectromètre. Une modification de la couleur s'exprime alors par la différence entre les coordonnées de cette couleur dans le système.

Peinture

Une peinture est un mélange de deux composés. La couleur est atteinte grâce à un colorant ou un pigment ; la consistance liquide, puis solidifiée au séchage, est atteinte grâce à un liant (pouvant être accompagné de charge, diluant ou siccatif). En mélangeant ces deux composés, on obtient une solution, émulsion ou dispersion liquide colorée, qui se laisse facilement étendre. Après séchage, la peinture sera soit sous forme de couche solide fixée à un substrat, soit aura teinté chimiquement le substrat (cf. teinture textile). La peinture était et est parfois toujours mélangée par l'artiste peintre lui-même, chacun ayant sa propre recette pour chaque couleur, en fonction de son expérience, ses connaissances ou de son environnement.

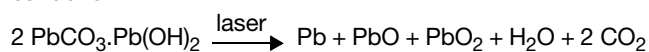
Pigment

Substance colorante insoluble qui, après séchage du liant, se trouve à la surface du support, au contraire des colorants, substances colorantes solubles qui colorent chimiquement en se fixant aux support. Les pigments sont de petits cristaux, dont la taille définit l'intensité de la couleur. La teinte est définie par l'absorption de la lumière. Un ou plusieurs pigments mélangés à un liant constituent la peinture.

Les pigments se partagent en 4 familles : pigments minéraux naturels (le vermillon ou la malachite dont on trouve les cristaux dans la nature...), organiques naturels (le safran tiré de la fleur de safran, l'indigo tiré des feuilles de la plante indigo...), minéraux artificiels (minium, blanc de plomb, bleu outremer...), organiques artificiels (l'alizarine indispensable pour la laque de Garance...).

Quant à la malachite (verte), elle devient noire sous rayonnement laser de densités d'énergie croissantes. La *figure 3* montre cette décoloration pour $\lambda = 266$ nm. Le seuil a été estimé à 19 mJ.cm^{-2} . Un comportement similaire a été observé pour 532 et 355 nm. $\lambda = 1 064$ nm se trouve être une exception : le seuil de décoloration a été mesuré à 120 mJ.cm^{-2} .

L'analyse par diffraction de rayons X (XRD) du blanc de plomb après irradiation prouve la présence de plomb et d'oxydes de plomb (PbO et PbO₂). Bien que l'analyse par EDX n'apporte rien de plus puisqu'il n'y a eu ni apport ni disparition d'éléments, la présence de plomb pur est démontrée par la prise de vue SEM représentant la forme caractéristique sphérique du plomb (*figure 4*). La réaction responsable du changement de couleur du blanc de plomb est donc :



Il s'agit d'une dissociation thermique, confirmée par l'analyse DTA pronostiquant une dissociation produisant du PbO à partir de 220 °C. La couleur grise serait donc due au plomb (gris foncé), PbO (jaune) et PbO₂ (noir), mélangés au blanc de plomb n'ayant pas réagi. Le regain de couleur observé peut ainsi être expliqué par une réaction de Pb à l'air produisant du PbO et du Pb(OH)₂ qui, en contact avec le CO₂ ambiant, reproduisent du blanc de plomb.

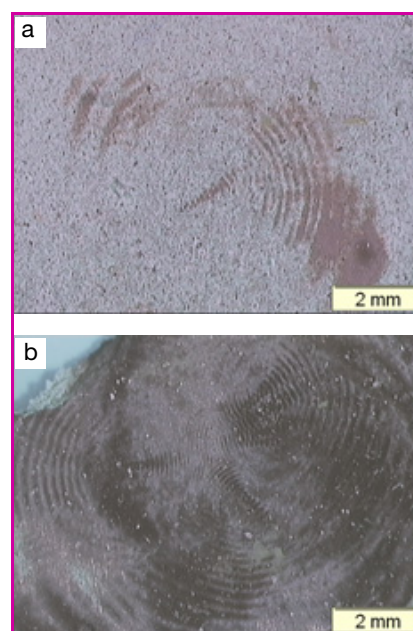


Figure 3 - Malachite après irradiation laser sous $\lambda = 266$ nm.
a) $H = 19 \text{ mJ.cm}^{-2}$; b) $H = 177 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

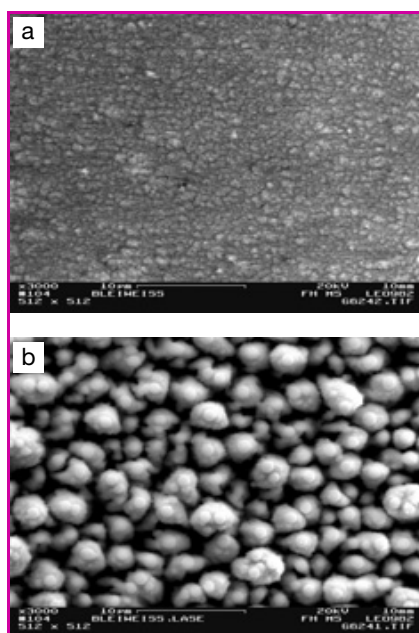
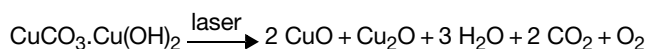


Figure 4 - Image SEM du blanc de plomb avant et après irradiation (x 3 000). La présence du plomb pur est reconnaissable à sa forme sphérique typique. a) avant irradiation ; b) après irradiation.

L'analyse de la malachite par XRD montre la présence de CuO et de Cu₂O, tandis que l'EDX indique une diminution du taux d'oxygène et une augmentation de celui de cuivre. Ce qui tend à dire que la réaction provocatrice de la décoloration est une réduction :



Cela correspond de nouveau à l'analyse DTA prévoyant la dissociation thermique de la malachite en CuO (300 °C), lui-même oxydé dans une 2^e étape en Cu₂O (1 000 °C).

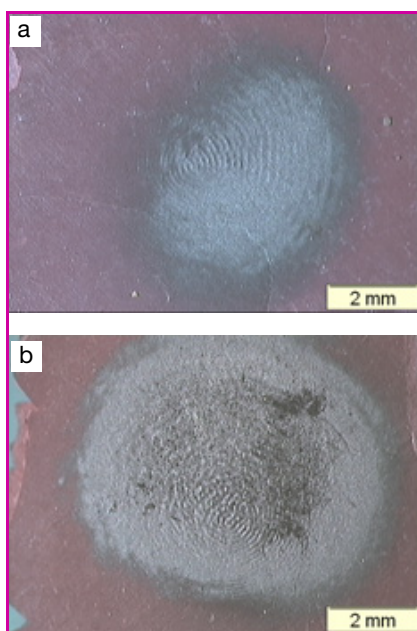


Figure 5 - Vermillon après irradiation sous $\lambda = 355 \text{ nm}$. a) $H = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$; b) $H = 40 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Sulfure

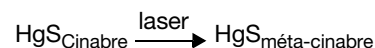
L'unique sulfure que nous ayons observé est le vermillon, sulfure de mercure (HgS). La décoloration du vermillon (de rouge à noir) commence avec une densité d'énergie inférieure à 1 mJ.cm^{-2} , comme le montre la figure 5 avec l'exemple de $\lambda = 355 \text{ nm}$. Le vermillon n'est donc pas un pigment traitable par laser (tableau II).

L'analyse de l'échantillon après irradiation montre par XRD un changement de phase, de la forme hexagonale (rouge) à la forme cubique (noire, brillance métallique). L'EDX ne montre aucun changement, ce qui signifie que les éléments se trouvent toujours dans un même

Tableau II - Seuil de décoloration des différents pigments, en mJ.cm^{-2} . « impropre » désigne un pigment subissant une décoloration en-dessous de $H = 40 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Pigment	266 nm	355 nm	532 nm	1 064 nm
Blanc de plomb	impropre	impropre	impropre	impropre
Blanc de zinc	100	60	170	220
Terre de Sienne	impropre	impropre	< 75	100
Jaune de Naples imité	impropre	impropre	impropre	impropre
Vermillon	impropre	impropre	impropre	impropre
Minium	impropre	impropre	impropre	100
Laque de Garance	impropre	impropre	impropre	200
Oxyde vert de chrome	62	64	75	173
Malachite	impropre	impropre	impropre	125
Bleu de cobalt	100	130	400	600
Bleu outremer	139	129	179	750

rapport, pouvant correspondre à un changement de phase. Par conséquent, la réaction physique provoquant la décoloration du vermillon est la suivante :



Cette réaction ne correspond nullement à celle prévue par la DTA. Ce n'est donc pas une réaction thermique, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'une réaction photochimique.

Aluminosilicate

Le bleu d'outremer ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$) est le seul aluminosilicate que nous avons étudié. Il s'est trouvé que ce pigment est également très stable : il ne montre aucune modification de couleur en-dessous des densités d'énergie $H = 130\text{-}180 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 266, 355$ et 532 nm et $H = 750 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 1 064 \text{ nm}$. Au-dessus de ces seuils, le bleu devient tout d'abord bleu foncé, puis jaune et enfin blanc (figure 6).

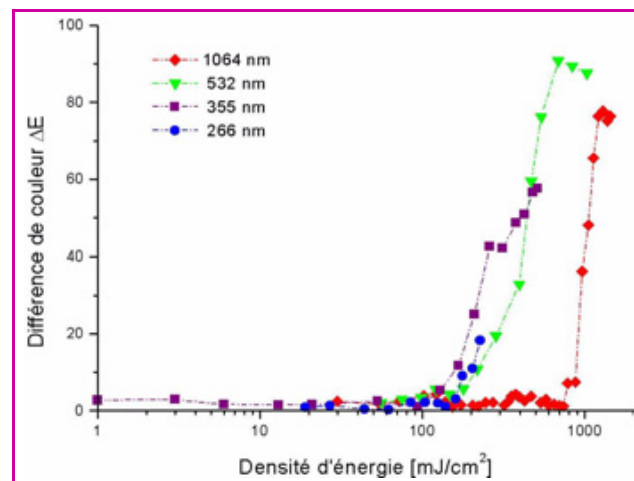


Figure 6 - Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie sur la modification de couleur du bleu outremer.

L'analyse par XRD du bleu d'outremer n'a pas pu démontrer de changement au niveau cristallin. Par contre, l'analyse EDX a permis de prouver une diminution du taux de soufre dans

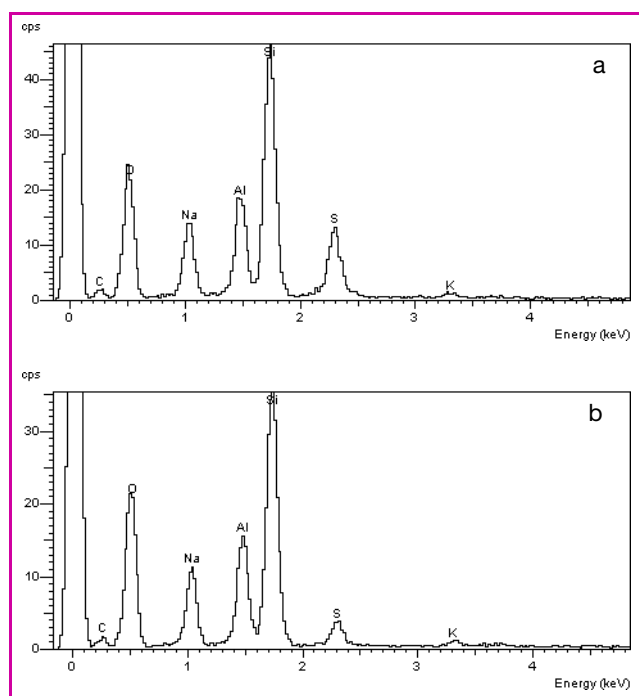


Figure 7 - Microanalyse électronique (EDX) du bleu outremer. a) avant irradiation ; b) après irradiation : une partie du soufre a disparu.

l'échantillon après irradiation (figure 7), ce qui ne peut s'expliquer que par une oxydation induite du soufre en oxyde de soufre (SO_2 ou SO_3) :



Or, la DTA avait prévu qu'en cas d'apport de chaleur, une telle réaction aurait lieu, produisant du SO_2 ou du SO_3 . Il s'agit donc *a priori* d'une réaction thermique d'oxydation.

Oxydes

Quatre oxydes ont été observés et analysés : le blanc de zinc, oxyde de zinc (ZnO), la terre de Sienna, oxyde de fer (Fe_2O_3), le minium, oxyde de plomb (Pb_3O_4) et le bleu de cobalt, oxyde d'aluminium et de cobalt ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Sous irradiation, le blanc de zinc se change en gris-crème, avec des densités d'énergie relativement faibles ($\approx 100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Sous irradiation avec 355 nm, la densité d'énergie de la modification de couleur est la plus faible, tandis qu'avec 1 064 nm, le seuil de changement est le plus élevé ($220 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Après une semaine, la décoloration s'atténue et l'échantillon retrouve en partie sa couleur originale.

Sous irradiation par les 4 longueurs d'onde, la terre de Sienna passe de brun à gris foncé puis noir. Le seuil de décoloration se situe pour 266 nm dans les densités d'énergie les plus faibles, et pour 1 064 nm dans les plus élevées. Les changements les plus importants ont été observés sous 532 nm.

Le minium (rouge-orange) réagit quant-à-lui par étape aux radiations laser. Dans le cas des 4 longueurs d'onde appliquées, il devient gris métallique dans un premier temps, puis, irradié avec des densités d'énergie croissantes, il redevient orange, cependant d'un ton différent à l'original, comme présenté figure 8, à une longueur d'onde de 532 nm.

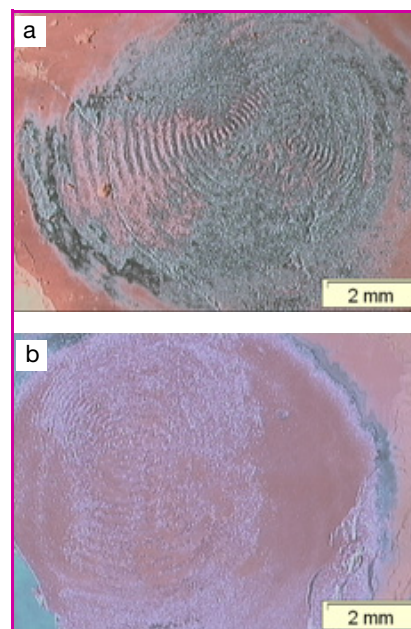
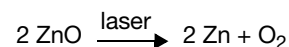


Figure 8 - Minium après irradiation sous $\lambda = 532 \text{ nm}$. a) $H = 148 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$; b) $H = 838 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Avec une longueur d'onde de 355 nm, le changement de couleur commence pour des densités d'énergie inférieure à $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Avec 1 064 nm, ce seuil se situe vers $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Après une semaine d'exposition à des conditions naturelles d'air et de température, le pigment irradié tend à retrouver sa couleur originale (mais plus foncée).

Enfin, le bleu de cobalt s'est trouvé être le pigment le plus stable sous irradiation laser. Bleu, il devient avec des densités d'énergie croissantes tout d'abord gris-jaune, puis gris foncé, et enfin noir. Le seuil de changement de couleur se situe vers $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 266 et 355 nm, et environ $500 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 532 et 1 064 nm.

Les analyses XRD du blanc de zinc n'ont pu apporter d'explication quant à la réaction responsable du changement de couleur sous irradiation laser. Cependant, l'analyse EDX a mis en évidence une baisse du taux d'oxygène, ce qui implique qu'une réduction a eu lieu lors du traitement :



La couleur gris-crème serait donc due à la présence de zinc pur (gris) mélangé à l'oxyde de zinc n'ayant pas encore réagi. Le regain de couleur observé dans les semaines suivantes correspond alors à la ré-oxydation du zinc en ZnO . L'analyse DTA démontre que le blanc de zinc reste stable (aucune réaction endotherme ou exotherme) entre 0 et 1 360 °C (tableau III). Le spectre de réflexion relevé avant irradiation montre un bon coefficient de réflexion au-deçà de 400 nm, mais un coefficient d'absorption élevé entre 300 et 400 nm (VIS) (figure 9). En effet, nous avons vu que le blanc de zinc est bien plus sensible aux rayons laser dans le domaine du visible (355 nm) que de l'infrarouge (1 064 nm). La réduction de ZnO sous radiation laser serait donc provoquée photochimiquement et non thermiquement.

La terre de Sienna est un matériau amorphe, ne permettant pas une analyse XRD exploitable. Par contre, l'analyse EDX a pu démontrer une diminution du taux d'oxygène après

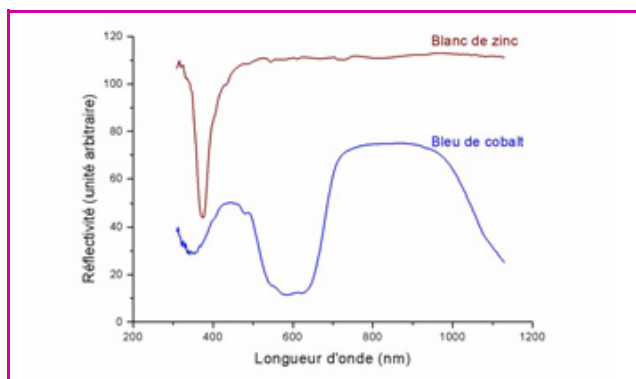
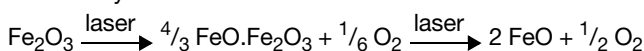


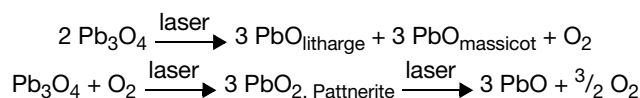
Figure 9 - Spectre de réflexion du blanc de zinc et du bleu de cobalt.

irradiation. Il s'agit donc d'une réduction du trioxyde de fer en monoxyde de fer :

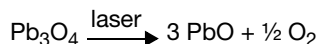


Fe₃O₄ est noir tandis que FeO est gris. L'augmentation progressive de Fe₃O₄ puis de FeO dans l'échantillon brun provoque un assombrissement progressif de la couleur jusqu'au noir. L'analyse DTA réalisée avant irradiation a prouvé qu'une réduction de Fe₃O₄ en FeO en monoxyde de fer a lieu dès 370 °C (figure 10). Le spectre de réflexion laisse présager quant-à-lui une influence du rayon laser plus importante sous 355 nm que sous 1 064 et 532 nm. Or, c'est sous λ = 532 nm que l'influence a été la plus importante. Il semblerait donc que la terre de Sienna doit sa décoloration sous rayonnement laser à une réduction provoquée thermiquement.

Le minium réagit par étape aux radiations laser. L'analyse EDX montre une diminution du taux d'oxygène en fonction de celui du plomb entre l'échantillon avant et après irradiation. Cette diminution est plus importante sur l'échantillon orange que sur le gris. L'analyse XRD réalisée avant irradiation, puis sur l'échantillon irradié gris, et enfin sur l'échantillon irradié orange a prouvé la présence de dioxyde de plomb dans la phase grise (PbO₂, pattnerite) et de monoxyde de plomb dans la phase orange (PbO, litharge et massicot). La réaction de décoloration (de rouge à gris puis de nouveau rouge) aurait donc bien lieu en deux parties distinctes :



Ce qui se résume par la réaction suivante :



Cette réaction finale a bien été prévue par l'analyse DTA, aux environs de 570 °C. Cependant, l'oxydation du minium en PbO₂ n'a pas été relevée par cette analyse. Il ne s'agit donc vraisemblablement pas d'une réaction thermique. Par contre, le spectre de réflexion laisse prévoir une plus forte sensibilité du minium aux rayonnements situés entre 350 et 550 nm que ceux de l'infrarouge. Or, nos échantillons ont effectivement réagi de façon bien plus importante sous l'influence du rayonnement de 355 nm. Il semblerait donc que cette réaction soit de nature photochimique. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de discerner si la réduction produisant du PbO est de nature photochimique ou thermique.

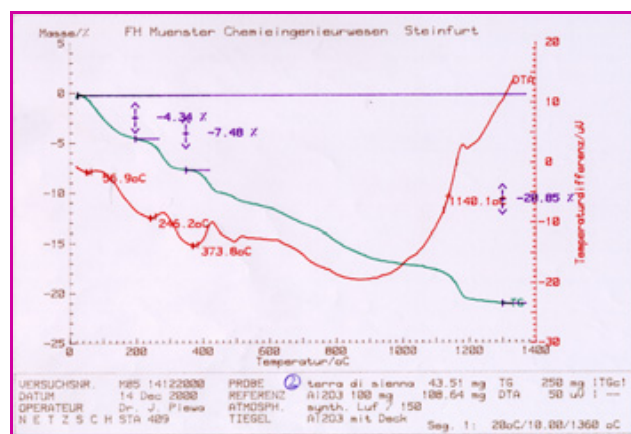
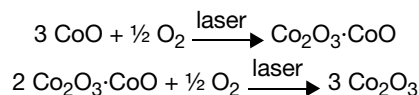


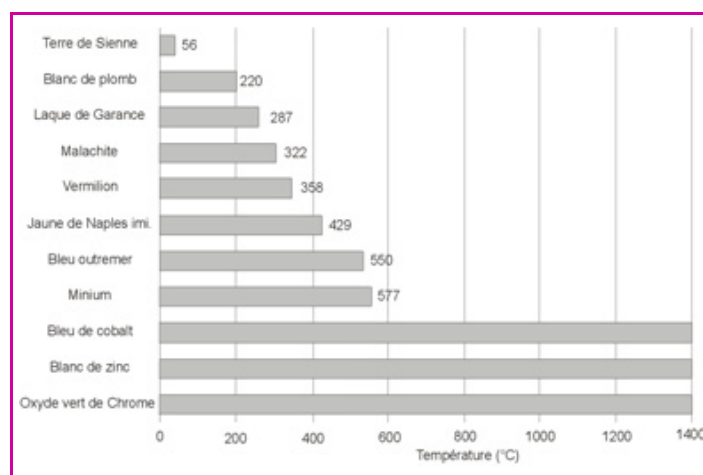
Figure 10 - Analyse thermodifférentielle (DTA) de la terre de Sienna.

L'analyse XRD du bleu de cobalt n'a pu apporter de précisions, l'échantillon étant un matériau trop amorphe pour réfléchir correctement les rayons X. L'analyse EDX montre une légère augmentation de la proportion d'oxygène. La formule théorique du bleu de cobalt est CoO·Al₂O₃. Puisque Al₂O₃ est un composé connu pour sa stabilité, nous pensons que la décoloration est due à une réaction du CoO. Une possibilité serait par conséquent une oxydation de CoO comme suit :



Suite à l'analyse DTA (tableau III), il est certain que le bleu de cobalt ne réagit pas sous l'effet de la chaleur, puisque aucune réaction endotherme ou exotherme n'a été enregistrée entre 0 et 1 360 °C. Il ne peut donc pas s'agir d'une réaction thermique. Le spectre de réflexion relève une forte réflectivité entre 400 et 550 nm et au-dessus de 650 nm (figure 9), ce qui correspond à nos résultats pratiques, puisque le bleu de cobalt a réagi sensiblement aux longueurs d'onde de 266 et 355 nm, mais beaucoup moins pour les longueurs d'onde de 532 et 1 064 nm. Il semblerait donc que le bleu de cobalt doive sa décoloration à une réaction photochimique agissant sur CoO.

Tableau III - Première température de réaction (DTA).



Conclusion

Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie

Les pigments étudiés réagissent tous différemment aux longueurs d'onde et densités d'énergie utilisées. Le *tableau II* donne pour chaque pigment un aperçu des seuils à partir desquels une modification de couleur a été observée. Dans le cas des pigments ayant réagi sous irradiation laser à une densité d'énergie inférieure à 40 mJ.cm^{-2} , le terme « impropre » figure pour signifier que ces pigments sont trop sensibles aux rayonnements pour pouvoir être traités par le laser Nd:YAG. Sur la base de cette définition, on peut conclure que seuls le blanc de zinc, le bleu de cobalt et le bleu outremer sont traitables par rayonnement laser. La terre de Sienna n'est traitable qu'à 532 et 1 064 nm, le minium et la malachite ne le sont qu'à 1 064 nm. Le blanc de plomb et le vermillon ne peuvent en aucun cas subir de rayonnement laser du Nd:YAG.

Les pilules de pigments testés ont montré que 1 064 nm serait la longueur d'onde la mieux adaptée concernant le nettoyage de polychromie contenant ces pigments historiques. A cette longueur d'onde, six des huit pigments ont réagi et subi une modification de leur couleur au-dessus de 100 mJ.cm^{-2} .

Perspective et commentaires pour les restaurateurs

Nos recherches concernant l'utilisation du laser sur 8 pigments historiques à 4 longueurs d'onde différentes ont montré que les seuils de décoloration les plus élevés

apparaissent pour 1 064 nm. A l'opposé, les plus fortes sensibilités (c'est-à-dire les seuils les plus faibles), descendant jusqu'à $H < 1 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ont été obtenues pour 266 et 355 nm. Dans la plupart des cas, une réaction chimique due à la chaleur induite par le laser a été confirmée par différentes analyses chimiques. Dans certains cas, pour 266 et 355 nm, un processus photochimique dû à l'énergie élevée des photons a été proposé pour expliquer les résultats analytiques.

Pour une application pratique, il faut souligner que nous n'avons utilisé que des pigments purs. Un processus d'interaction avec les rayonnements laser peut être également influencé par le liant utilisé. Cependant, la prise en compte de l'influence de produits ajoutés était trop complexe pour être intégrée dans cette étude. Malgré cela, les résultats montrent que le nettoyage d'œuvres d'art avec polychromie est critique : pendant l'ablation par le laser des couches non désirées, la densité d'énergie utilisée doit se trouver en-dessous du seuil de décoloration du pigment, puisque la couche à enlever se situe en contact de la surface du pigment. Dans le cas d'une ablation d'une couche (vernis, cire...), dont le seuil d'ablation est inférieur à ceux de décoloration des pigments, le nettoyage au laser devient critique. Pour tous les autres cas, de manière à protéger les polychromies, seule une diminution de la dite couche est possible ou bien, lors d'un nettoyage total au laser, la densité d'énergie doit être réduite à l'approche de la surface de polychromie.

Références

- [1] Cooper M., *Laser cleaning in conservation - An introduction*, Butterworth-Heinemann, 1998.

Glossaire des pigments

Blanc de plomb (carbonate de plomb basique), pigment blanc contenant du plomb et par conséquent toxique, il est interdit de nos jours sauf pour des travaux d'apprêt ou de restauration. Également connu sous les noms de blanc perle et blanc d'argent, il est enregistré sous le numéro (Color Index Number) PW1. Il s'agit d'un des plus anciens pigments artificiels. Il a été le pigment blanc de la peinture à l'huile et à la détrempe de l'Antiquité jusqu'au XIX^e siècle.

Blanc de zinc (oxyde de zinc)

Également connu sous les noms de blanc chinois et blanc permanent, il correspond au numéro PW4. Au Moyen-Âge, il avait pour noms cadmea et porerpholix. Les alchimistes l'ont appelé Nix Alba. En 1782, il est devenu l'ersatz du blanc de plomb grâce à Courtois. A partir de 1840, le blanc de zinc est fabriqué industriellement et commercialisé pour la peinture à l'huile et à l'eau.

Terre de Sienna (oxyde de fer)

C'est un pigment naturel jaune brun qui a été brûlé afin d'en séparer l'eau. Il est très probablement connu depuis la Préhistoire et est encore très utilisé de nos jours, sous le numéro PBr7.

Vermillon (sulfure de mercure)

Contenant du mercure, le vermillon est un pigment très toxique, cependant utilisé depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours. Il s'agit d'un pigment rouge naturel ou artificiel. Sa production industrielle a commencé en 1778 en Europe. Il est aussi connu sous les noms de minium (en latin) et cinabre et correspond au numéro PR106.

Minium (oxyde de plomb)

De couleur orange à rouge, le minium est, comme le blanc de plomb, un pigment à haute teneur en plomb, donc toxique. Il s'agit d'un pigment artificiel découvert par hasard pendant l'Antiquité et il est rarement utilisé de nos jours. Sa production industrielle a commencé en 1687, en Allemagne.

Malachite (carbonate de cuivre basique)

C'est un pigment vert naturel obtenu par concassage du minéral, peu toxique, apprécié de l'Antiquité au Moyen-Âge comme le plus beau pigment vert. A partir de 1800, il a été remplacé par d'autres pigments verts.

Bleu de cobalt (oxyde de cobalt et aluminium)

L'utilisation de sels de cobalt pour obtenir la couleur bleue est connue en Égypte depuis 1500 av. J.C. En Chine, on utilisa le bleu de cobalt entre 600 et 900 av. J.C. pour colorer des objets en terre. En 1775, Leithner le redécouvrit, de même que Gahn et Wenzel en 1777. En 1804, Thenard parvint à en lancer la production industrielle. De nos jours, le bleu de cobalt correspond au numéro PB28.

Bleu outremer (silicate d'aluminium complexe à teneur en sulfure)

Appelé aussi bleu d'azur, il est connu depuis l'Antiquité (premières traces en 3500 av. J.C.) en tant que pigment bleu naturel, obtenu par concassage du lapis-lazuli. Depuis 1826, il peut être produit artificiellement grâce à B. Guimet.

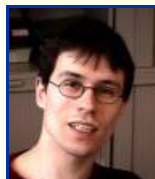
- [2] Klein S., Stratoudaki T., Zafiropulos V., Hildenhagen J., Dickmann K., Lehmkuhl T., *Appl. Phys. A*, **1999**, 69, p. 441.
- [3] Labor für baudenkmalpflege naumburg, Vorversuche zum auftreten von veränderungen an pigmenten in unterschiedlicher bindung auf karton unter einwirkung von laserstrahlen, *Technical report*, DBU Projekt, **1998**.
- [4] Dickmann K., Fekrsanati F., Klein S., Römrlich H., Drewello U., *Laser Magazin*, **1999**, 2, p. 9.
- [5] Dickmann K., Gröninger J., Gerlach K.-H., Cleaning of stained glass and sandstone sculptures with excimer laser radiation, *Lacona II, 2nd int. Conference on lasers in the conservation of artworks*, 22-25 avril **1997**, Liverpool/UK, Book of abstract.
- [6] Klein S., Zafiropulos V., Stratoudaki T., Hildenhagen J., Dickmann K., Lehmkuhl T., Experimental studies on black crusted sandstone cleaning by various UV-wavelengths, *International conference on optics within Life Science OWLS 5th*, Crête, Grèce, **1998**.
- [7] Weeks C., The conservation of the portail de la mère Dieu, Amiens cathedral, France, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 25.
- [8] Zehetner W., The restoration of the « Riesentor », the great western portal at Vienna's St. Stephen's cathedral (a survey), *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 37.
- [9] Zergioti I., Petrakis A., Zafiropulos V., Fotakis C., Fostiridiou A., Doulergidis M., Laser applications in painting conservation, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 57.
- [10] Georgiou S., Zafiropulos V., Anglos D., Balas C., Tornari V., Fotakis C., *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, 127-129, p. 738.
- [11] Krarup T., Nimmrichter J., Laserstrahlen auf polychromen steinoberflächen, *Restaura*, **1998**, 6, p. 404.
- [12] Nimmrichter J., Erfahrungen mit der lasertechnik in der konservierung von steinskulpturen und farbfassungen, *Restauratorenblätter*, 18, p. 107.
- [13] Shekede L., Laser für die reinigung und freilegung von wandmalerei, *Restaura*, **1997**, 3, p. 172.
- [14] Shekede L., Lasers: A preliminary study of their potential for the cleaning and uncovering of wall painting, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 51.
- [15] Fuchs R., Chemische und physikalische veränderungen von farbmitteln durch laserstrahlen während einer reinigung, *Technical report*, Fachhochschule Köln, **2000**.
- [16] Sobott R., Final report DBU-funded projekt « Laserstrahlreinigung von Natursteinoberflächen », *Technical report*, Fraunhofer Institut IWS, **1999**.
- [17] Sobott R., Laboruntersuchungen zur wechselwirkung des lasers mit pigmenten in reinem farbaufstrichen und bei der abtragung von schmutzschichten auf polychromen natursteinoberflächen, *Technical report*, DBU-Projekt, **2001**.
- [18] Pouli P., Emmomy D.C., Madden C.E., Sutherland I., *App. Surf. Sci.*, **2001**, 173, p. 252.
- [19] Hildenhagen J., Leden N. v.d., Dickmann K., Das reaktionsverhalten von pigmenten bei excimer-laserbestrahlung, *Laser Magazin*, **2000**, 5, p. 23.
- [20] Kremer Georg, www.kremer-pigmente.de.
- [21] Hildenhagen J., Dickmann K., Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV (ω , 2ω , 3ω , 4ω) and corresponding application in conservation of various artworks, *Abstract Book LACONA IV*, Paris, **2001**.
- [22] Hunt R.W.G., *Measuring Colour*, Ellis Horwood, Chichester, Grande-Bretagne, **1991**.



M. Chappé

Marie Chappé

est ingénieur en chimie des matériaux, spécialisée dans le nettoyage par laser et les techniques d'analyse des matériaux, au Laserzentrum de l'université des sciences appliquées de Münster*.



J. Hildenhagen

Jens Hildenhagen

est ingénieur en physique, spécialisé dans le nettoyage par laser et la micro-structuration, dans ce même laboratoire*.

Klaus Dickmann

est professeur et docteur en physique. Il dirige le Laserzentrum* depuis 10 ans et enseigne au sein de l'université des sciences appliquées de Münster.



K. Dickmann



M. Bredol

Michael Bredol

est professeur et docteur en chimie. Il dirige le laboratoire de chimie physique et celui des sciences des matériaux appliquées de l'université des sciences appliquées de Münster**.

* Laserzentrum FH Münster (LFM), Université des sciences appliquées de Münster, Département physique, 48565 Steinfurt, Allemagne.
Tél. : + 49-2551-962328. Fax : + 49-2551-962490.
E-mail : chappe@fh-muenster.de

** Laboratoire pour les sciences des matériaux, Université des sciences appliquées de Münster, Département chimie, 48565 Steinfurt, Allemagne.
Tél. : + 49-2551-962225. Fax : + 49-2551-962169.
E-mail : bredol@fh-muenster.de