
Sommaire

Introduction.....	10
--------------------------	-----------

Chapitre I : Le marbre de Carrare et ses mécanismes d'altération

I.1	LE MARBRE, UNE PIERRE NATURELLE.....	18
I.2	L'ALTERATION DU MARBRE	20
I.2.1	<i>Dégradation physique.....</i>	<i>22</i>
I.2.1.1	Altération par chocs thermiques:	22
I.2.1.2	Altération par des sels	25
I.2.1.3	L'humidité	27
I.2.1.4	Le gel – dégel	28
I.2.2	<i>Dégradation chimique</i>	<i>29</i>
I.2.2.1	La dissolution.....	29
I.2.2.2	L'hydrolyse.....	29
I.2.2.3	L'hydratation.....	30
I.2.3	<i>La dégradation biologique.....</i>	<i>31</i>
I.3	LES PARAMETRES ET FACTEURS D'ALTERATION DU MARBRE.....	31
I.3.1	<i>Les propriétés intrinsèques du marbre.....</i>	<i>32</i>
I.3.1.1	La texture.....	32
I.3.1.2	La composition minéralogique	32
I.3.1.3	La porosité.....	33
I.3.1.4	La conductivité hydraulique.....	35
I.3.1.5	Les propriétés thermiques.....	35
I.3.2	<i>Les paramètres environnementaux (facteurs extrinsèques).....</i>	<i>36</i>
I.3.2.1	La température.....	36
I.3.2.2	L'humidité	36
I.3.2.3	Le vent	38
I.4	CONCLUSION	38

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1	MATERIEL.....	40
II.1.1	<i>Marbre vieilli 'naturellement'.....</i>	<i>40</i>
II.1.2	<i>Marbre vieilli 'artificiellement'</i>	<i>43</i>
II.1.2.1	Vieillissement par cristallisation de sels.....	44
II.1.2.2	Vieillissement par chocs thermiques	49
II.2	CARACTERISATION DE L'ALTERATION	52
II.2.1	<i>Comportement capillaire.....</i>	<i>52</i>
II.2.1.1	Capillarité par la méthode de la goutte d'eau.....	52
II.2.1.2	Capillarité par le test de l'éponge	58
II.2.2	<i>Rugosité</i>	<i>60</i>
II.2.3	<i>Résistance au percement.....</i>	<i>63</i>
II.2.4	<i>L'acoustique et la pierre.....</i>	<i>65</i>
II.3	CONCLUSION	71

Chapitre III : Caractérisation par ondes de Volume

III.1 INTERACTION DES ONDES ULTRASONORES AVEC LE MARBRE.....	74
III.1.1 Introduction à l'acoustique ultrasonore.....	75
III.1.1.1 Ondes de volume	76
III.1.1.2 Ondes de surface.....	77
III.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES ONDES DE VOLUME	78
III.3 ESTIMATION DE LA VITESSE ET DE L'ATTENUATION	79
III.3.1 Principe de mesure de la vitesse.....	79
III.3.1.1 Mesure relative des vitesses.....	79
III.3.1.2 Mesure absolue des vitesses.....	80
III.3.1.3 Calcul d'incertitude.....	83
III.3.2 Principe de mesure de l'atténuation	84
III.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	86
III.4.1 Méthode d'écho.....	86
III.4.2 Méthode de transmission	90
III.4.2.1 Plaques naturelles.....	90
III.4.2.2 Plaque altérée artificiellement	92
III.4.2.3 Propriétés physiques et mécaniques.....	95
III.5 ANALYSE TEMPS-FREQUENCE	98
III.5.1 Généralités	98
III.5.2 Plaques vieilles naturellement	98
III.5.3 Plaque vieillie artificiellement.....	101
III.5.3.1 Ondes de compression.....	101
III.5.3.2 Ondes de cisaillement.....	103
III.6 CONCLUSION.....	106

Chapitre IV : Estimation de l'altération du marbre par interaction d'une onde de surface

IV.1 ONDE DE RAYLEIGH	110
IV.1.1 Description de la vibration.....	110
IV.1.2 Equation de Rayleigh	111
IV.2 SYSTEME INSTRUMENTAL	113
IV.3 RESULTATS DES INVESTIGATIONS PAR ONDE DE RAYLEIGH.....	116
IV.3.1 Plaque Saine.....	116
IV.3.2 Echantillons des plinthes de statues du Château de Versailles.....	119
IV.3.3 Plaque vieillie artificiellement.....	122
IV.4 LA TRANSFORMEE DE FOURIER 2D	124
IV.5 TRANSFORMEE DE SLANT-STACK.....	125
IV.5.1 Principe.....	125
IV.5.2 Résultats expérimentaux.....	127
IV.5.2.1 Echantillons étudiés	127
IV.5.2.2 Banc instrumental.....	127
IV.5.2.3 Echantillon intact.....	127
IV.5.2.4 Echantillon vieilli.....	129
IV.6 CONCLUSION.....	133

Conclusion et perspectives.....135

Annexe A137

Annexe B145

Annexe C153

Annexe D165

Références173

Introduction

Le marbre de Carrare occupe une place particulière dans notre patrimoine (Stefanaggi & Vergès-Belmin 2011): la blancheur de certaines de ses variétés, sa translucidité, son homogénéité et sa très faible porosité ont depuis l'antiquité été particulièrement appréciées pour réaliser les sculptures ornant demeures, parcs et jardins. Le Carrare est tellement apprécié que l'on en trouve partout dans le monde, que ce soit en statuaire, en stèles, ou en plaques décoratives de parement. Le Château de Versailles ne déroge pas à la règle (Maral 2011) : son parc comportait encore voici une trentaine d'années 338 sculptures en grande majorité en Carrare, datant de la construction du château, mais 27 d'entre elles ont été mises à l'abri à cause de leur état d'altération préoccupant. Elles ont pour partie été remplacées par des copies en matériau synthétique moulé.

Depuis 2008 la collection de statues du parc fait l'objet d'un suivi sanitaire : chaque œuvre est documentée par des relevés schématiques de constitution et d'altérations dessinés sur photos, et surtout de photographies à divers grossissements. L'objectif de ces dossiers est de constituer un témoin fiable de l'état de la sculpture, afin de les suivre d'année en année. Les pathologies rencontrées sont de quatre types selon la terminologie du glossaire ICOMOS (Vergès-Belmin et al. 2011) : désagrégation granulaire profonde, fissuration, recouvrements (algues, lichens, croûtes noires etc..) et enfin érosion.

Les restaurateurs en charge du suivi sanitaire notent une prévalence très faible de la désagrégation granulaire profonde, qu'ils dénomment sur place «désagrégation» : elle se rencontre sur les statues abritées de la pluie, par exemple sur les nymphes du Bain d'Apollon. Cependant ce type d'altération est peut être sous-estimé, la perte de cohésion interne pouvant être forte malgré un état de surface correct. Cette observation est conforme à la littérature : une statue souffrante de cette pathologie peut atteindre une baisse de résistance mécanique telle qu'elle peut s'effondrer sur elle-même (Will 2011). Ce type d'altération peut être suivi par des mesures de vitesse du son, dont nous préciserons les modalités et les limites au cours de ce manuscrit.

Les fissurations se manifestent soit par de longs linéaments (fissures de talweg) qui suivent les modelés en dépression de la statue, soit par des réseaux centimétriques de fissures (craquellements), soit par des cassures et éclats superficiels. Les fissures sont facilement observables, et ont apparemment pour la plupart une évolution superficielle très lente sur la statuaire du parc, mais les restaurateurs ne parviennent pas à déterminer ni leur profondeur, ni leur approfondissement éventuel au cours du temps. Les seuls cas d'évolution rapide ont été observés sur des éléments réparés dont les goujons ont été scellés avec une résine époxydique (Mertz 2011).

Les croûtes noires gypseuses liées à la pollution atmosphérique soufrée sont discrètes et la plupart ont été éliminées par les campagnes de restaurations récentes. Celles qui ont pu être suivies plusieurs années semblaient en léger recul, probablement en partie en raison d'une teneur en SO₂ bien plus faible aujourd'hui de ce qu'elle était il y a encore 20 ans. Les colonisations algaires, fientes d'oiseaux, poussières soulevées par les véhicules sont omniprésentes. Les grandes Eaux, dont la fréquence s'est accentuée ces dernières années, sont pour leur part plus inquiétante : l'eau projetée contient du sulfate. Ces sulfates proviennent des marnes gypseuses dans lesquelles est creusé le Grand Canal d'où provient l'eau des fontaines. Des analyses isotopiques ont montré que des statues très éloignées des fontaines sujettes aux Grandes eaux sont contaminées par ce soufre (W. Kloppmann et al. 2011).

La désagrégation granulaire superficielle (que les restaurateurs du suivi sanitaire appellent érosion saccharoïde) se manifeste par une perte progressive des grains du marbre (Rolland et al. 2011). Ce type d'altération est probablement lié à une conjugaison de plusieurs facteurs, sans que l'on sache leur part exacte : dissolution simple de la calcite, dissolution préférentielle en périphérie des grains de calcite liée aux transformations en gypse par sulfatation (Bromblet & Vergès-Belmin 1996), anisotropie thermique de la calcite (Sage 1988 ; Winkler 1988), impact mécanique de l'eau de pluie. L'érosion saccharoïde préoccupe particulièrement l'équipe de suivi, car elle affecte une grande majorité de statues de la collection et est très évolutive d'une année sur l'autre d'après les clichés successifs de suivi. La méthode de suivi est cependant assez peu précise, et il manque aux restaurateurs une méthode objective permettant de quantifier l'évolution des pertes de grains.

Ce travail de thèse fait partie intégrante du projet SAMIA (***Stone Ageing Monitoring Imaging by Acoustics***) qui associe des conservateurs, des restaurateurs, des géologues, des acousticiens et des électroniciens de laboratoires impliqués dans le labex Patrima. Le SATIE est également le porteur de la partie acoustique laser de la plateforme laser PATRIMEX. Financé par la Fondation des Sciences du Patrimoine, ce travail s'appuie sur les savoir-faire et moyens expérimentaux des laboratoires GEC (Géosciences et Environnement Cergy) et SATIE (Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie) de l'Université de Cergy-Pontoise, ainsi que sur l'expertise patrimoniale du LRMH (laboratoire de Recherche des Monuments Historiques) du Ministère de la culture. De manière complémentaire l'équipe de conservateurs et restaurateurs du Château de Versailles est directement impliquée dans ce projet.

L'objectif de ce travail est de se focaliser sur le développement de méthodes instrumentales acoustiques pour le suivi de la désagrégation granulaire superficielle. Parmi les méthodes acoustiques de suivi sanitaire des pierres in situ figurent les investigations par percussion et la mesure de la vitesse du son. Le diagnostic de détachements par percussion consiste à réaliser des percussions répétées au doigt ou à l'outil (C. Bläuer et al 2012). Le diagnostic s'effectue par une simple écoute des hauteurs de sons émis par le matériau sollicité. Cette méthode manuelle est efficace sur le terrain, de coût faible et permet de localiser des détachements profonds subparallèles à la surface. Elle n'est cependant pas utilisable sur des surfaces très dégradées, et l'évaluation de la réponse dépend de l'opérateur. Les paramètres globaux mesurés (vitesse et fréquence) sont corrélés au vieillissement des roches par comparaison entre roche saine et altérée (M. R. Ayling et al. 1995 ; Lu & Jackson 1996 ; Liu et al. 1997 ; Ashour 2000; Fais & Casula 2010). La fréquence de résonance, paramètre évalué à l'oreille dans cette méthode est pourtant détectable et quantifiable par des outils physiques mais jusqu'à présent les tentatives de fabrication d'un outil de mesure in situ remplaçant l'oreille humaine ont échoué. De nouveaux travaux de recherche sur ce sujet sont nécessaires, afin entre autres, d'établir des modèles physiques permettant de prévoir les réponses acoustiques en fonction des états d'altération, comme ce qui a été commencé par l'équipe de Siegesmund (Siegesmund et al. 2008). Une modélisation autoriserait en effet le suivi des tous premiers stades de dégradation à l'intérieur des objets analysés, étape indispensable à la prévention de la dégradation.

L'acoustique par transducteurs, utilisant le contact statique de transducteurs émetteur/récepteur posés sur la pierre, est moins stressante pour le matériau. Cette méthode a permis de montrer une forte corrélation entre la vitesse du son dans le matériau et la décohésion des grains. La technique consiste à mesurer le temps de vol des ondes acoustiques, et la distance entre un émetteur et un récepteur (Ahmad et al. 2009). Cette méthode acoustique a été utilisée dans les années 70 sur une partie de la statuaire du Château de Versailles. Elle sert aussi à évaluer l'évolution des états de cohésion avec le temps (Bromblet et al. 2012). Plus récemment, dans le domaine du suivi de fresques, des méthodes acoustiques (20 Hz à 20 kHz) utilisant une génération sans contact par haut-parleur ainsi qu'une détection sans contact par vibrométrie laser ont montré leur efficacité (Garziera et al. 2007). Il apparaît que la compréhension des liens entre l'état de contrainte du matériau, l'atténuation des ondes et leurs interactions avec les défauts de matière, sont susceptibles de modéliser la signature acoustique de l'état de dégradation de la pierre, domaine de recherche porteur dans l'expérimentation acoustique. Les ondes basses fréquences Krauklis récemment mises en évidence en géoacoustique (Fréhner 2009) présentent également un grand potentiel pour caractériser les marbres à l'échelle de la fissure ou d'un réseau de fissures, Ces ondes de Krauklis sont de la famille des ondes Scholte-Stoneley (Martinez et al. 2008), et sont à la source de la réponse acoustique de roches fracturées remplies de fluide. Dans un autre domaine d'applications, elles permettent par exemple la caractérisation de bassins pétroliers excités par des ondes sismiques.

On comprend donc que, dans le cadre de l'étude de la dégradation de statues en marbre de Carrare, il s'avère essentiel de disposer de méthodes d'études de ces phénomènes physiques d'altération à différentes échelles. Méthodes non destructives autorisant l'évaluation directe de paramètres mécaniques, les ondes acoustiques, par leur nature, y sont particulièrement adaptées.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de compléter les méthodes d'investigation mises en place par les restaurateurs chargés du suivi sanitaire. Ces techniques ne sont pas suffisantes pour d'une part évaluer précisément et de façon spatialement résolue la perte de cohésion interne dont on sait qu'elle peut être très forte malgré un état de surface correct, et d'autre part pour mesurer rapidement et précisément des évolutions minimales (mais constantes des états de surface). Cette thèse s'intéresse à l'investigation et la compréhension de l'altération des marbres de la statuaire du parc du Château de Versailles en développant un panel de méthodes acoustiques ultrasonore non destructives permettant l'évaluation des états en surface et en profondeur du

marbre. La méthodologie suivie consiste à caractériser des éléments de marbre sans valeur historique/artistique, vieillis naturellement dans le Parc ou de manière contrôlée par des vieillissements accélérés adaptés en laboratoire. Les propriétés physiques de la pierre seront suivies au cours de leur dégradation, en étudiant les interactions des ondes de volume, de surface avec le matériau.

Pour décrire la démarche, ce manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre décrit le marbre de Carrare, ses mécanismes d'altération ainsi que les paramètres qui contrôlent ces mécanismes. La compréhension de ces mécanismes sera utile par la suite pour la reproduction de l'altération qui touche de plus les statues du Parc du Château de Versailles

Le deuxième chapitre se focalise sur la caractérisation et la compréhension de l'altération du marbre de Carrare de la statuaire du Parc du Château de Versailles. Pour mener à bien cette caractérisation, une collection d'échantillons vieillis naturellement et représentatifs des altérations rencontrées par les restaurateurs sur le terrain est sélectionnée. Pour compléter cette étude, des échantillons vieillis artificiellement ont été préparés en laboratoire selon un protocole de vieillissement artificiel. Pour mener cette étude, des méthodes de caractérisation habituelles dans le domaine patrimonial sont utilisées. Ces techniques ont été complétées par des mesures de temps de vols pour déterminer la vitesse de propagation de l'onde de compression, ces mesures permettant de classer le marbre selon son degré d'altération.

Le troisième chapitre expose, au-delà des méthodes dites classiques dans le domaine patrimonial, l'utilisation de d'autres techniques d'investigation Afin d'étudier l'altération du marbre. En mettant en œuvre de nouveaux systèmes d'investigations, associés à des traitements de signaux dédiés, l'analyse du marbre

peut se faire par d'autres paramètres physiques pertinents que le temps de vol, à savoir les vitesses de propagation, l'atténuation des ondes, ou encore les bandes passantes fréquentielles.

Ce chapitre a pour objectif de décrire différentes méthodes pour déterminer les vitesses de volume (compression V_p et cisaillement V_s) et des propriétés physico-mécaniques de plusieurs échantillons de marbre : sain, vieilli naturellement et artificiellement par des cycles thermiques. Les différentes méthodes acoustiques expérimentales et numériques sont présentées. L'interaction entre les ondes de volume et le marbre est étudiée, et mise en relation avec l'état de dégradation de la pierre. Pour cela, des techniques unidimensionnelles (temporelles) et bidimensionnelles (dites de Temps-Fréquence) sont utilisées.

La quatrième chapitre finalise cette thèse dans l'objectif d'estimer l'altération superficielle de la pierre. Pour répondre à cet enjeu, on s'intéresse dans la première partie de ce chapitre, à la propagation des ondes surfaciques dans un milieu élastique, homogène et isotrope. Les ondes acoustiques guidées sont utilisées dans de nombreuses applications car leurs propriétés dépendent notamment de la géométrie de guide et les conditions aux limites. L'analyse de leur interaction avec une structure permet des mesures d'épaisseur, l'évaluation des constantes élastiques des matériaux et ainsi que la détection et la caractérisation de défauts au sens large (fissures, inclusions, rugosité, contraintes résiduelles, etc.). Dans le but de mieux comprendre l'interaction onde du surface /matériau en épaisseur, on aborde dans la deuxième partie de ce chapitre, une transformée à deux dimensions d'analyse vitesse de phase ω - fréquence ou vitesse de phase ω - temps qui s'appelle la transformée de Slant Stack (SS). Cette dernière est un cas particulier de la transformée intégrale du Radon. Elle se base sur un changement de l'espace vectoriel classique (t, x) à un autre espace vectorielle plus adapté et dans lequel les signaux obtenus sont plus lisibles. C'est une transformée qui vient compléter ainsi l'analyse classique 2D de Fourier.

Une conclusion générale vient pour synthétiser les principaux résultats de ces différentes études et dessine les perspectives de ce travail. Les résultats obtenus dans le cas de l'onde de Rayleigh permet notamment d'envisager des études du comportement non linéaire du marbre d'un côté et de la polarisation de l'onde

Chapitre I Le marbre de Carrare et ses mécanismes d'altération

Sommaire

I.1	LE MARBRE, UNE PIERRE NATURELLE	18
I.2	L'ALTERATION DU MARBRE.....	20
I.2.1	<i>Dégradation physique</i>	22
I.2.1.1	Altération par chocs thermiques:	22
a)	Le coefficient de dilatation thermique	23
b)	Le gradient thermique :	24
I.2.1.2	Altération par des sels.....	25
a)	Pression de cristallisation	26
b)	La pression d'hydratation	27
I.2.1.3	L'humidité	27
I.2.1.4	Le gel – dégel.....	28
a)	La dilatation volumétrique	28
b)	La pression hydraulique	28
c)	La cristallisation.....	28
I.2.2	<i>Dégradation chimique</i>	29
I.2.2.1	La dissolution	29
I.2.2.2	L'hydrolyse	29
I.2.2.3	L'hydratation	30
I.2.3	<i>La dégradation biologique</i>	31
I.3	LES PARAMETRES ET FACTEURS D'ALTERATION DU MARBRE	31
I.3.1	<i>Les propriétés intrinsèques du marbre</i>	32
I.3.1.1	La texture	32
I.3.1.2	La composition minéralogique	32
I.3.1.3	La porosité	33
I.3.1.4	La conductivité hydraulique	35
I.3.1.5	Les propriétés thermiques.....	35
I.3.2	<i>Les paramètres environnementaux (facteurs extrinsèques)</i>	36
I.3.2.1	La température	36
I.3.2.2	L'humidité	36
I.3.2.3	Le vent.....	38
I.4	CONCLUSION	38

Ce premier chapitre a pour objectif de décrire le marbre de Carrare, ses mécanismes d'altération ainsi que les facteurs intrinsèques du matériau et environnementaux qui contrôlent ces mécanismes. La compréhension de ces mécanismes sera utile par la suite pour la reproduction de l'altération qui touche de plus les statues du Parc du Château de Versailles.

En première stade, une définition historique et une scientifique du marbre seront introduire en début de ce chapitre. En deuxième stade, les processus d'altérations et de dégradations des roches seront présentés : on trouve des processus engendrant des dégradations de nature physiques, chimiques et biologiques. Chaque processus se manifeste différemment et il est favorisé par des facteurs différents : Par exemple, la dégradation physique est favorisée par des chocs thermiques, l'existence des sels et la dégradation chimique est favorisée par la combinaison entre l'action des polluants déposés sur la surface de la pierre et d'un microclimat qui déclenche le mécanisme d'altération. En fin, les paramètres influençant le marbre vis-à-vis les différentes sortes de dégradations et l'intensité de ces dernières seront abordés. Ces paramètres se regroupent en deux familles, des paramètres intrinsèques du marbre (la texture, la composition minéralogique, porosité, etc....) et des paramètres environnementaux (la température, l'humidité, le vent, etc....).

I.1 Le marbre, une pierre naturelle

Historiquement, le terme « marbre » est une appellation traditionnelle dérivée du grec marmaros puis du latin marmor qui signifie "pierre brillante". Il décrivait n'importe quelle pierre « lustrable », c'est-à-dire dont la surface pouvait être lustrée au moyen de polissage. Dans ce sens, ce terme n'a pas de définition géologique précise et ne se réfère qu'à la capacité d'une roche à être polie et à refléter la lumière. Il a par conséquent été utilisé pour définir toute pierre polie, ce qui a donné lieu à des problèmes d'identification. (Zúñiga 1994) et (Soler-Huertas 2005) ont abordé ce problème d'identification, en faisant des analyses pétro-physiques sur des statues considérées comme faites de marbre dont les résultats ont prouvé l'utilisation de roches calcaires ou assimilées.

Scientifiquement parlant, le marbre est une roche métamorphique dérivant d'un calcaire ou d'une dolomie sédimentaire ayant été transformée généralement par métamorphisme régional ou plus rarement par métamorphisme de contact. Plus précisément, le métamorphisme désigne l'ensemble des transformations subies par une roche demeurant à l'état solide sous l'effet de modifications des conditions de température, de pression ou de fluide. Ces transformations, qui peuvent être chimiques, minéralogiques, texturales ou encore structurales, conduisent à une réorganisation des éléments dans la roche et à une cristallisation/recristallisation de minéraux (Gohau et al. 1997).

Dans ce processus de transformation de la roche originelle, les structures sédimentaires sont souvent en grande partie effacées. Dans les roches carbonatées, la calcite et/ou la dolomite recristallise en un amas de cristaux engrenés de dimensions millimétriques à centimétriques. Les intercalations argileuses, les minéraux détritiques ou les oxydes minéraux présents dans le carbonate originel donnent alors au marbre diverses colorations (Négroni 2009).

Dans cette étude, nous nous focaliserons sur le marbre de Carrare, puisque c'est la roche la plus utilisée dans la statuaire du parc du château de Versailles. Le marbre de Carrare de qualité statuaire est un marbre blanc très pur, extrait des carrières des Alpes Apuanes sur le territoire de Carrare en Italie (figure I.1). Cette roche est l'un des marbres les plus prisés au monde pour sa blancheur et son veinage peu abondant (il existe plusieurs qualités de marbre de Carrare plus ou moins blanches et plus ou moins veinées).



Figure I-1 : Localisation géographique de la région de Carrare (A) (Jean Pellegrini).

Péetrologiquement, la qualité « statuaire » du marbre de Carrare correspond à une roche hololeucocrate constituée à 99% de calcite, on trouve aussi de la dolomie, de la muscovite, de l'albite, du quartz et de la pyrite. L'analyse chimique, montre que le marbre se compose de plusieurs oxydes dont majoritairement la CaO et le CO₂ [tableau I.1].

Composant	Quantité %
CO_2	44
CaO	54.83
MgO	0.58
Al_2O_3	0.04
SiO_2	0.05
K_2O	0.01
MnO	0.06
Fe_2O_3	0.07

Tableau I-2 : Composition chimique du marbre de Carrare statuaire (Poupel, 2010)

I.2 L'altération du marbre

Hormis les actes de vandalisme volontaire, l'altération subie par les roches est l'ensemble des processus qui résultent de la réaction de la pierre avec son environnement : l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Selby (1993) a donné une définition plus précise : « *Le processus d'altération et de dégradation du sol et des pierres est dû à des processus physiques, chimiques et biologiques.* ». Quand les roches sont utilisées dans des constructions ou des sculptures (figure I-2), Le risque d'endommagement augmente à cause de l'intervention d'autres facteurs (Siegesmund et al. 2000). Ces nouveaux facteurs peuvent inclure le type d'utilisation, la localisation de la pierre dans la construction, l'interaction avec d'autres matériaux et le microclimat. Il convient de signaler que plusieurs processus d'altération interfèrent parfois en même temps, ce qui accélère l'endommagement des pierres (Ruedrich et al. 2002). Par exemple, les variations d'humidité (alternance de cycles humidité-séchage) jouent un rôle essentiel dans les processus d'altération (Acheson 1963; Schlunder 1963; Amoroso & Fassina 1983, Fahey et al. 1984 ;Jerwood et al. 1990). Sans eau, il n'y a ni réaction chimique (pas d'altération chimique), ni transition de phases de sels et du gel (limite l'altération physique), ni de vie biologique (pas d'altération biologique).



Figure I-2 : Dégradation sous la forme de longues fractures sur une croupe de cheval : (nord des bains d'Apollon au Parc de Château de Versailles) (O. Rolland).

Sur le site du Château de Versailles, le marbre de Carrare qui constitue la statuaire du Parc présente plusieurs pathologies. Parmi lesquelles on trouve la désagrégation granulaire qui se manifeste par une perte de cohésion granulaire due à la perte de matière à l'échelle granulaire (Weiss et al. 2002), c'est à dire entre les grains de la calcite (Figure I-3 et I-4). L'Annexe A décrit en détails la façon avec laquelle les minéraux se maintiennent entre eux pour donner plus de cohésion à la roche.

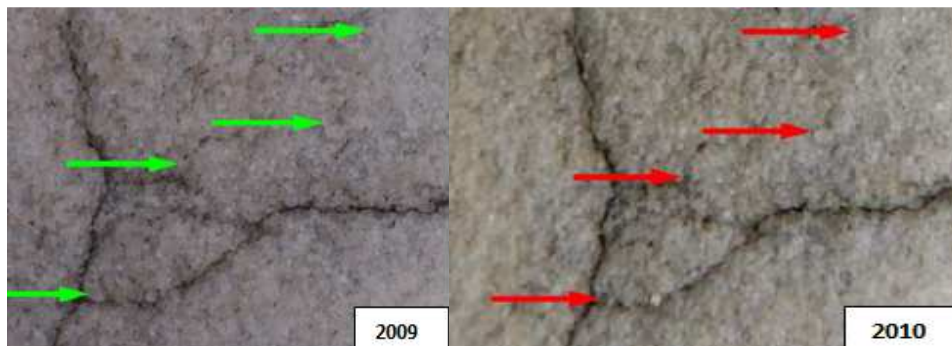


Figure I-3 : Perte de grain d'une année à l'autre sur une statue du Parc de Château de Versailles (O. Rolland)

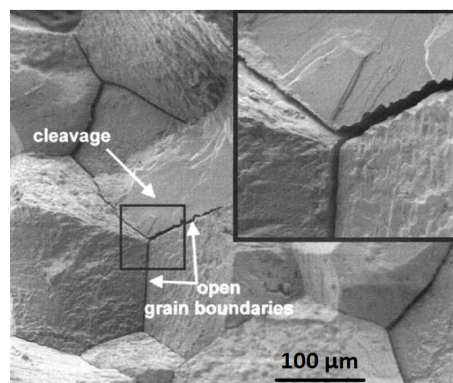


Figure I-4: Décohésion le long de frontières d'un grain de calcite à l'intérieur d'un marbre de Carrare (modifié d'après Weiss et al., 2002).

I.2.1 Dégénération physique

Lorsqu'on parle de dégradation physique, les pathologies les plus représentatives de ce que les restaurateurs trouvent sur le terrain sont : la désagrégation granulaire superficielle ou profonde, la fracturation/fissuration et la desquamation sans changer la composition chimique et minéralogique de la roche. Parmi les facteurs qui endommagent physiquement et mécaniquement le marbre, des travaux antérieurs ont déjà montré que l'on trouve spécialement les chocs thermiques, les sels, les agents climatiques tels que l'humidité et les cycles de gel-dégel (Kessler 1919; Powers & Helmuth 1953; Camuffo 1995 ; Winkler 1997 ; Gimm 1999; Siegesmund et al. 2000).

I.2.1.1 Altération par chocs thermiques:

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs études ont prouvé que le facteur majeur dans le mécanisme de la dégradation et la durabilité du marbre est lié aux variations de la température, ainsi qu'aux caractéristiques thermiques de ses composants minéralogiques (Siegesmund et al. 2000 ; Shushakova et al. 2013). En effet, les oscillations thermiques produisent des dilatations et des contractions au sein des réseaux cristallins, ce qui favorise la décohésion granulaire et une élongation proportionnelle à l'amplitude des variations de la température via le coefficient linéaire de dilatation thermique α qui varie en fonction du minéral et en fonction de l'axe cristallographique du minéral (Kleber et al. 1998):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{(l-l_0)}{l_0} = \alpha \Delta T \quad (1. 1)$$

Avec :

Δl : Élongation (mm)

l_0 : Longueur initial (mm)

l : Longueur final (mm)

α : Coefficient linéaire de la dilatation thermique ($\times 10^{-6}/K$) qui varie en fonction du minéral ;

ΔT : La variation de la température (K).

Les variations de température entraînent des contraintes d'origines thermiques qui peuvent causer la fatigue du matériau et l'apparition de fissures si les contraintes sont supérieures à la résistante de la pierre elle-même. La fatigue thermique provoque une décohésion granulaire structurelle du marbre et une perte de matière (Kessler 1919; Leiss &

Weiss 2000; Ruedrich et al. 2002), des microfissures inter et intra granulaires(Figure I-5). A ce titre, Siegesmund et al. (2000) ont réalisé des cycles de chauffage-refroidissement sur des marbres et ont montré que les échantillons étudiés présentent des changements irréversibles (en longueur en particulier) dès le premier cycle de chauffage. Il est à noter que la dilatation thermique est plus intense lorsqu'elle est associée à des changements simultanés de la température et l'humidité, ce qui engendre un endommagement plus important (Koch & Siegesmund 2004).

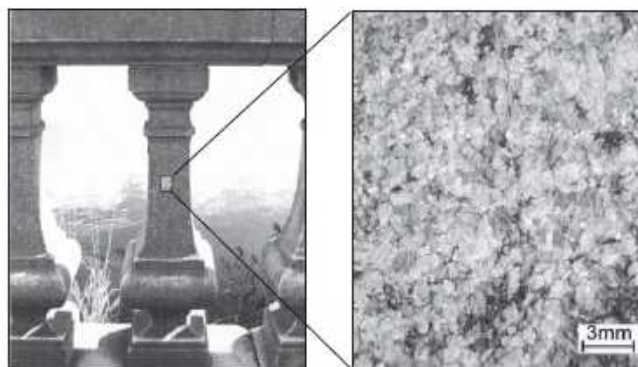


Figure I-5: Fissurations dues aux contraintes thermiques apparues sur le marbre de Marmorpalis en Potsdam, Allemagne(Zeising et al. 2002)

Il y a différents facteurs qui contrôlent le comportement thermique des pierres. Parmi eux, le coefficient de dilatation thermique, le gradient thermique et l'expansion thermique différentielle.

a) Le coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la composition minéralogique de la roche. Les minéraux ont des coefficients de dilatation thermique différents, ce qui cause des comportements différentiels (en dilatation ou en contraction) entre les différents minéraux constitutifs d'une même pierre. Ceci engendre des contraintes mécaniques qui peuvent générer un endommagement si elles dépassent la résistance mécanique de la pierre.

Le coefficient de dilatation thermique des minéraux est un facteur qui joue un rôle majeur dans le processus d'altération des roches et est probablement le plus important en ce qui concerne le marbre. Les minéraux ont des coefficients de dilatation thermique différents impliquant des différences de comportements thermiques de contraction et de dilatation. En effet, le coefficient de dilatation thermique est lié à l'anisotropie des cristaux, c'est-à-dire qu'il diffère d'un axe cristallographique à l'autre (Kleber 1959 ; Kleber et al., 1998 ; Lewin

1990 ; Siegesmund et al. 1993;SIEGESMUND 1996) (Figure I-6). Quand un cristal de calcite est soumis à une augmentation de température, il se dilate parallèlement à son axe cristallographique c et en même temps se contracte perpendiculairement. Au cours du refroidissement, le cristal va subir des déformations inverses, *i.e.* des contractions suivant l'axe c et des dilatations suivant les deux autres axes (Kleber 1959 ; Ruedrich et al. 2002).

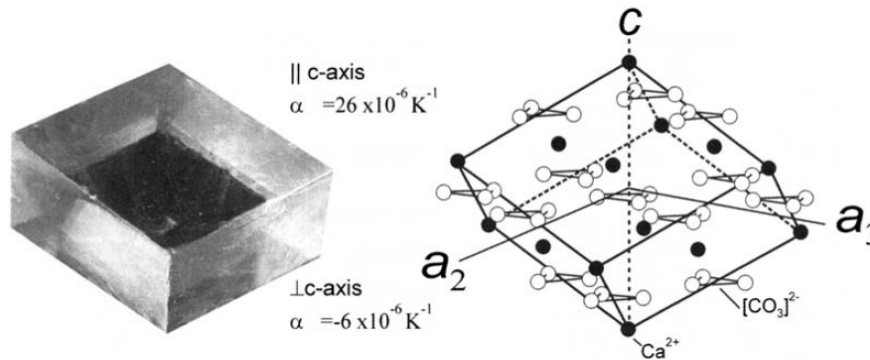


Figure I-6 : Coefficient linéaire de dilatation thermique d'un cristal de la calcite suivant les 3 axes cristallographiques (modifié de Weiss et al 2002).

On comprend donc que le coefficient de dilatation thermique traduit donc l'expansion et la contraction volumétrique. Celles-ci sont variables selon la nature des minéraux composant la roche et sont provoquées par les variations de température. Si la disposition des cristaux est répartie de manière aléatoire, il se crée des tensions internes par différences de direction de dilatation entre les cristaux dont les orientations peuvent être opposées et leurs coefficients de dilatation thermique différents.

Par exemple, certains marbres comme celui de Carrare, peuvent présenter une dilatation dans une direction et une contraction dans celle orthogonale. Sous l'impact d'importantes variations de température entre le jour et la nuit, répétées des milliers de fois, une fatigue du matériau se crée sous la forme d'une décohésion interne et d'un cisaillement entre les cristaux, entraînant l'apparition de fissures etc.

En plus de l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique de la calcite, il y a d'autres facteurs intrinsèques au marbre qui peuvent déterminer son comportement thermique. Parmi eux, on trouve l'orientation préférentielle des minéraux (la microstructure), la taille des grains, et la forme de frontières entre grains (Siegesmund et al., 1993 ; BROCKMEYER 1994; Leiss & Ullemeyer 1999 ; Ondrasina et al 2002).

b) Le gradient thermique :

Les altérations causées par les contraintes thermiques ne sont pas liées seulement aux variations de température à la surface de la roche, mais aussi au gradient de température à l'intérieur du matériau. Ce gradient est contrôlé par la conductivité thermique de la pierre. La conductivité thermique des pierres étant généralement faible, la température n'est pas homogène au sein de la roche quand elle subit des chocs thermiques. Il en résulte un gradient de température possiblement élevé et donc des contraintes thermiques différentielles importantes pouvant causer l'endommagement du matériau (Alomari 2014).

I.2.1.2 Altération par des sels

L'altération par les sels est l'un des mécanismes d'endommagement les plus courant dans les bâtiments historiques et les statues (Winkler 1966, 1970). Ces sels peuvent être d'origine naturelle (sol, minéral...), ou d'origine anthropique (polluants atmosphériques, traitement inapproprié – Neisel 1995). Ils agissent sur les matériaux en cristallisant dans les réseaux poreux ce qui conduit à la génération de contraintes par pression de cristallisation entre les grains et ensuite un endommagement.

Plusieurs scientifiques ont travaillé sur les sels solubles et leurs mécanismes d'endommagement dans les pierres du Patrimoine (e.g. TORRACA 1982 ; Amoroso & Fassina 1983; HAYNES & O'NEILL 1996; Rodriguez-Navarro & Doehne 1999). Quand les sels solubles sont dissous dans l'eau, ils pénètrent dans les pores et les fissures existants dans les pierres. Leur cristallisation augmente le volume des pores et fissures pendant des phénomènes d'évaporation/réhydratation ou de sursaturation/dissolution par expansion volumétrique (Taber 1916; Juston 1918). Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'altération induite par les sels dans les roches (Figure I-7). Parmi eux on trouve: la pression de cristallisation, la pression d'hydratation et l'expansion volumique du cristal (Correns 1949; (La Iglesia et al. 1997); Scherer 1999, 2000 ; (BENAVENTE et al. 1999 ; 2001).

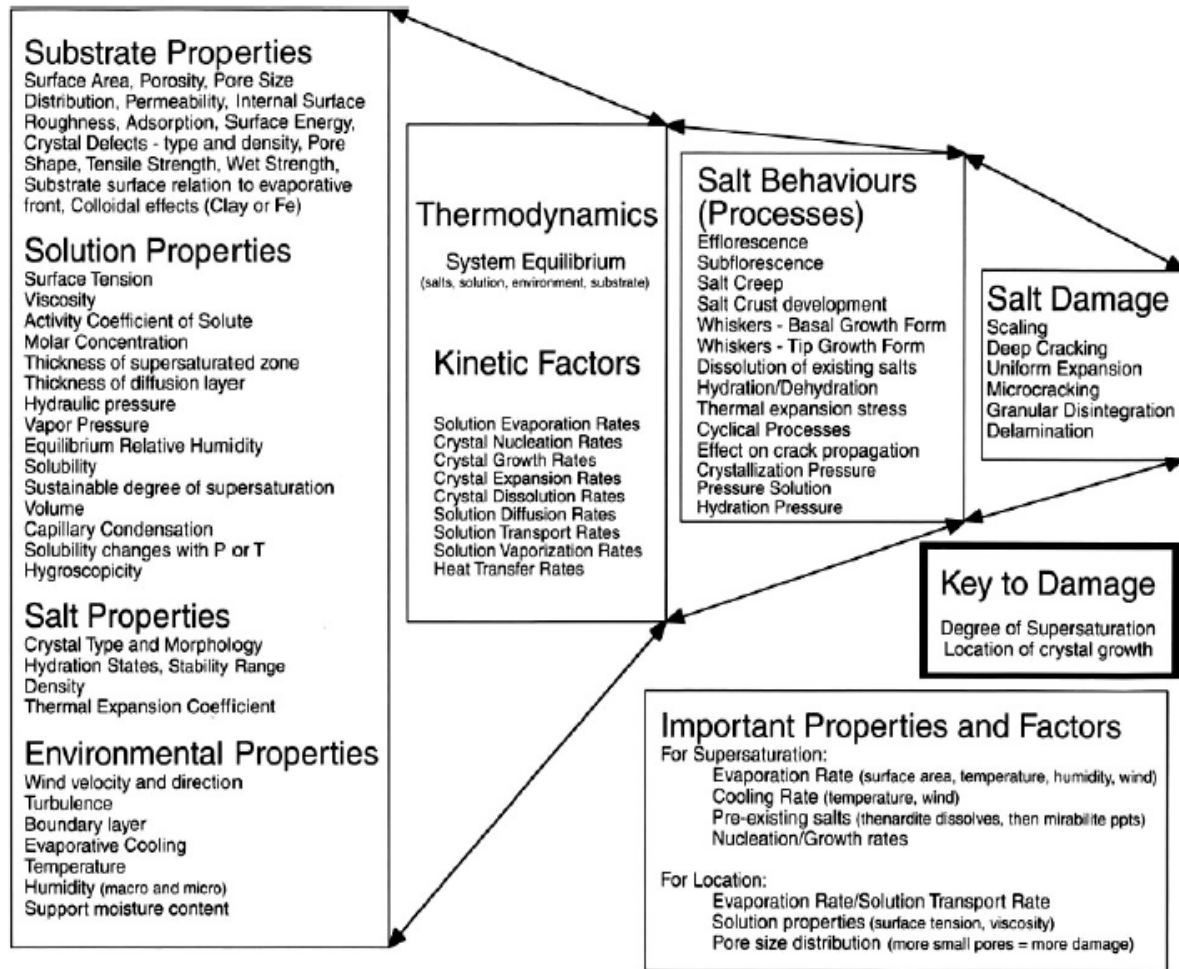


Figure I-7 : Propriétés, facteurs et paramètres des processus de cristallisation de sels (Doehne et al. 2002)

a) **Pression de cristallisation**

Cette pression est exercée quand le volume total de cristaux de sel et la solution saturée est plus grande que le volume de la solution sursaturée, avant la cristallisation de sel. Correns & Steinborn (1939) puis Correns (1949) l'ont calculé, en utilisant l'équation suivante:

$$P = \frac{1}{V_1} \frac{V_1 - V}{\beta_t} + p_1 = \frac{RT}{V_s} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) + p_1 \quad (I, 2)$$

Avec :

- P : Pression hydrostatique de cristallisation (atm) ;
- p_1 : Pression atmosphérique (atm)
- V_1 : Le volume de la solution et les cristaux sous la pression p_1 (L) ;
- V : Le volume de la solution sursaturée sous la pression P (L) ;
- β_t : Coefficient de compressibilité de la solution à T donné (atm^{-1}).
- R : constant de gaz parfait [$\text{L} \cdot \text{atm} / (\text{mol} \cdot \text{K})$]
- T : Température (K) ;
- N : volume molaire du sel solide (L/mol) ;
- $\frac{C}{C_0}$: Taux de saturation

Il faut retenir que l'intensité de cette pression reste faible et ne peut se réaliser que dans des pores partiellement remplis de solution saline (Tsui et al. 2003; Espinosa et al. 2008). Il faut aussi souligner que cette pression de cristallisation est encore un sujet de débat puisque les travaux expérimentaux récents de Desarnaud et al. (2013 ; 2016), sur le KCl semblent montrer l'absence de ce phénomène ou tout du moins sa non généralisation.

b) La pression d'hydratation

La pression d'hydratation décrit la transition des sels dans les phases d'hydratation. En effet, certains sels anhydres peuvent se transformer en hydrates en présence de l'eau. Par exemple, le sulfate du calcium ($CaSO_4$) peut absorber l'humidité et se transformer en gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) avec une dilatation volumique de 42% (Price & Brimblecombe 1994). La thénardite (Na_2SO_4) se transforme en mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) en présence d'eau et dans certaines conditions de température. Cette réaction s'accompagne d'une forte augmentation de volume qui provoque une pression sur les parois de pores de la roche. Selon (Charola 2000), la pression d'hydratation était énoncée par Mortensen (1933), qui a proposé une équation pour la calculer :

$$P = \frac{nRT}{V_h - V_a} \ln \left(\frac{p_w}{p'_w} \right) \quad (I, 3)$$

Avec :

P: pression d'hydratation (atm) ; n : nombre de mole de l'eau acquise lors de l'hydratation

R : constant de gaz parfait (L*atm/mol*K) ;

T : température (K) ;

V_h : volume molaire de l'hydrate (L/mol) ;

V_a : volume molaire du sel anhydre (L/mol) ;

p_w : la pression de l'eau évaporé à T (atm)

p'_w : La pression d'eau évaporée du sel hydraté (atm)

I.2.1.3 L'humidité

Quand la surface des pierres est lavée par la pluie, les pores absorbent l'humidité par capillarité, ce qui favorise la dissolution des carbonates (Esbert et al. 1989; Rodriguez-Navarro & Doehne 1999; Ruiz-Agudo et al. 2011; Urosevic et al. 2010). Ce processus de dissolution, qui est présent dans les pierres carbonatées comme le marbre, contribue à une augmentation de la porosité par dégradation des réseaux cristallins (Bell 1993 ; Chabas &

Jeannette 2001) .

I.2.1.4 Le gel – dégel

Le gel-dégel joue un rôle important dans l'altération et l'endommagement des pierres dans les climats froids. Le processus de gel-dégel a été largement abordé (e.g. Ross et al. 1991; SMITH 1999 ; Setzer 2002 ...). Ces études ont abouti à trois théories décrivant ce processus dans l'ordre de grandeur de variation de volume : la dilatation volumétrique, la pression hydraulique et la cristallisation.

a) La dilatation volumétrique

La dilatation volumétrique est reliée aux caractéristiques propres de l'eau qui se dilate au-dessous de +4°C et cristallise sous forme de glace en dessous de 0°C (Ahmad 2011). Cette dilatation due à la congélation de l'eau dans les pores d'une roche peut générer une pression sur les parois des pores. Quand la force générée atteint la limite de la résistance élastique de la roche, cette dernière peut montrer des signes d'endommagement (fatigue et/ou rupture).

b) La pression hydraulique

En raison de la dilatation volumétrique, les cristaux de glace commencent à prendre du volume et repoussent l'eau à l'état liquide restante dans les pores. Si cette eau est expulsée dans des pores fins à un flux élevé, il y aura une résistance considérable à l'écoulement conduisant à l'élaboration de pression hydraulique (Powers 1945, 1956 ; Powers & Helmuth 1953; Litvan 1980; Ross et al., 1991). Cette théorie est basée sur la loi Darcy, indiquant qu'un flux q est proportionnel à un gradient de pression dP/dx , à la perméabilité du matériau K_p , et est inversement proportionnel à la viscosité du matériau η :

$$q = \frac{K_p}{\eta} * \frac{dP}{dx} \quad (I, 4)$$

c) La cristallisation

La cristallisation est proposée comme un mécanisme pour l'endommagement par gel-dégel. Taber (1929) a constaté que l'endommagement lié aux phénomènes de gel-dégel peut être dû au processus de cristallisation dans lequel un cristal de glace croît dans les pores. Par

conséquent, ce processus créera une pression sur les parois des pores par l'expulsion de l'eau dégelée dans les micropores (Everett 1961; Ross et al. 1991). Cette migration de l'eau est causée par une force d'aspiration générée par la différence de pression dans l'interface eau-glace. Cette différence de pression peut être exprimée sous l'équation suivante (Snethlage 1984) :

$$\Delta p = 2\sigma_{iw} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (I, 5)$$

Avec :

Δp : la différence de pression entre la pression du gel et la pression de l'eau dans les pores [N/m] ;

σ_{iw} : l'énergie libre de l'interface glace-eau ;

r : rayon de pore capillaire (m ou μm) ;

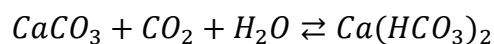
R : rayon de pore large (m ou μm)

I.2.2 Dégradation chimique

La dégradation chimique est l'altération des constituants (ça comprend les minéraux, les phases amorphes, les fossiles qui sont en général eux même minéralisés, la matière organique....) des pierres par des réactions chimiques telles que la dissolution, la gazéification, l'hydratation et l'hydrolyse (Pidwirny 2006a). Camuffo (1995) a montré que ce mécanisme n'est pas lié directement aux concentrations de polluants dans l'air mais c'est le résultat de la combinaison entre l'action des polluants déposés sur la surface et l'existence d'un microclimat déclencheur des processus d'altération.

I.2.2.1 La dissolution

Dans des conditions naturelles, les carbonates réagissent avec le dioxyde de carbone dissous dans l'eau de pluie sous la réaction suivante :



Ce phénomène génère le passage des ions en solution (qui peuvent alors être évacués de la pierre) et provoque une érosion de la surface au fil du temps.

I.2.2.2 L'hydrolyse

L'hydrolyse est la réaction d'altération par l'eau. Elle implique la réaction entre les

molécules constitutives des minéraux et les ions de l'eau (OH⁻ et H⁺), et les résultats de la décomposition de la surface de la roche en formant de nouveaux composés, en augmentant le pH de la solution en cause par la libération des ions d'hydroxyde. L'hydrolyse est particulièrement efficace dans l'altération de silicates communs et minéraux silico-alumineux en raison de leurs surfaces cristallines chargées électriquement.

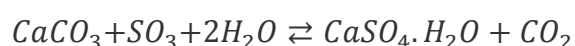
I.2.2.3 L'hydratation

L'hydratation implique la fixation rigide des ions H⁺ et OH⁻ sur un composé mis à réagir. Dans de nombreuses situations, les ions H⁺ et OH⁻ deviennent une partie de la structure cristalline du minéral. L'hydratation permet également l'accélération de réactions décompositionnelles, en élargissant le réseau cristallin qui offrent une plus grande surface de réaction (Pidwirny 2006).

La pollution atmosphérique joue un rôle important dans le mécanisme d'altération chimique (Winkler 1966 ; Amoroso & Fassina 1983; Camuffo et al. 1983). Son rôle se manifeste par la déposition et l'accumulation des agents polluants (NO, CO, CO₂, SO₂...) sur la surface des roches. Ces agents peuvent être activés par des conditions climatiques (Luque et al. 2011) et entrent en réaction chimique avec la calcite. Plusieurs auteurs ont montré que les carbonates de calcium sont sensibles à SO₂ (Beilke & Gravenhorst 1978; Fassina 1994;..).

Le SO₂ existant dans l'air, qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique (combustion des fuels, gaz d'échappements ...). C'est l'agent polluant le plus agressif qui cause la dégradation des pierres. En présence de NO₂, le SO₂ s'oxyde en SO₃ à la surface des pierres à cause du fait que NO₂ joue le rôle d'un catalyseur (JOHANSSON, L.-G, LINDQVIST & MANGIO 1988).

La formation du gypse est une des réactions chimiques fréquentes qui résulte de la pollution atmosphérique, et qui joue un rôle important dans l'altération de pierres. Le gypse se forme quand la calcite entre en réaction avec le trioxyde du sulfate contenu dans l'eau (Gauri. et al. 1973 ; Gauri & Gwinn 1983), selon la réaction suivante :



La compréhension du processus de formation du gypse reste un enjeu important dans la conservation des monuments et la lutte contre les croutes noires qui sont composées en majorité de gypse (Verges-Belmin 1994).

I.2.3 La dégradation biologique

La dégradation biologique ou bio détérioration est due à l'activité d'organismes biologiques comme des mousses, des algues ou des lichens sur la surface des pierres, qui génèrent à la fois des dégradations physiques et chimiques (Sterflinger 2010 ; Zucconi et al. 2012 ; Docampo et al. 2011) (Figure I-8). Ces organismes biologiques poussent à la surface des matériaux quand les conditions climatiques appropriées sont présentes (la nature du substratum est aussi déterminante).

La présence d'organismes biologiques sur la surface des pierres accentue l'humidité dans les pierres, à cause de la rétention de l'eau par ces agents biologiques (Miller et al. 2012). Ceci va permettre d'avoir d'autres types de dégradations, comme le phénomène de gel-dégel. Ainsi l'humidité peut favoriser le processus de la bio-colonisation par l'ajout de nouveaux agents biologiques.



Figure I-8 : Lichens sur des pots à feu en marbre, Portugal, Évora, Cathedral, 2001. Delgado Rodrigues.

I.3 Les paramètres et facteurs d'altération du marbre

Comme on l'a déjà mentionné, le marbre est une pierre ornementale qui est largement utilisée dans le domaine du patrimoine matériel dont les différents biens sont exposés à différentes sortes de dégradations physiques, chimiques et biologiques. Le comportement du marbre vis-à-vis des altérations et l'intensité de ces dernières est dû aux propriétés intrinsèques du matériau. En plus des caractéristiques petrophysiques du marbre, il y a aussi des facteurs liés à l'environnement des monuments qui peuvent jouer un rôle sur l'altération.

I.3.1 Les propriétés intrinsèques du marbre

Parmi les paramètres intrinsèques qui déterminent les propriétés physiques et mécaniques des pierres, on trouve : la composition minéralogique, l'orientation préférentielle des minéraux, la granulométrie, la texture (géométrie des grains, forme des frontières de grains), les propriétés thermiques, la perméabilité et la porosité (Siegesmund et al., 2000, 2002). Dans cette partie l'impact de ces paramètres sur le comportement du marbre au cours de l'altération sera abordé

I.3.1.1 La texture

La texture est une propriété qui décrit la taille, la forme des grains et leur arrangement. La structure de la roche décrit l'organisation géométrique des grains (isotrope/anisotrope, plans, lignes...).

De nombreux travaux ont cherché à établir le lien entre l'altération du marbre et la texture. Ondrasina et al. (2002) ont fait subir des cycles de vieillissements artificiels gel/dégel à trois échantillons de marbre de compositions minéralogiques et de textures différentes (un marbre de carrare (C2 : calcite), marbre de Palissandro (P1 : dolomite) et marbre de Sterzing (St) : calcite + dolomite + muscovite). Ces expériences ont mis en évidence des différences de comportements et de résistances vis-à-vis de la dégradation après quelques cycles. Ils ont conclu que le comportement thermique dépend étroitement de l'orientation préférentielle des axes de la calcite

La texture détermine donc le comportement thermique des échantillons de marbre, la dégradation thermique étant plus importante dans la direction des axes c de la calcite. (Ondrasina et al 2002).

I.3.1.2 La composition minéralogique

Les minéraux qui composent les pierres ont un rôle essentiel. Le marbre de Carrare a une composition minéralogique simple puisqu'il ne contient presque exclusivement que de la calcite (99.5%). L'anisotropie du coefficient de dilatation thermique de la calcite selon les axes cristallographiques favorise la décohésion granulaire (Kleber 1959 ; Sage 1988 ; Shushakova et al. 2013). Shushakova et al. (2013) ont étudié deux marbres de compositions minéralogiques différentes : le premier est un marbre dolomitique constitué de dolomite (carbonate magnésien : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et le deuxième un marbre de Carrare constitué essentiellement de calcite (CaCO_3). Ils ont démontré que le marbre dolomitique résiste mieux

aux dégradations thermiques que le marbre de Carrare : la microfissuration y est moins importante et apparaît à une température plus élevée. Cette différence de durabilité à la sollicitation thermique est interprétée comme résultant de la différence de composition minéralogique.

I.3.1.3 La porosité

La porosité est une propriété fondamentale qui affecte toutes les propriétés physiques et mécaniques des roches. Par exemple, la résistance de la roche et son module d'élasticité diminuent avec l'augmentation de la porosité totale (e.g. Wittmann 1992; Winkler, 1997 ; Siegesmund et al. 2008 ; Shushakova et al. 2013; ...). La porosité favorise les processus d'endommagement des pierres par pénétration des agents des processus d'altération (eau, sels,...).

Le marbre de Carrare statuaire sain se caractérise par une très faible porosité (moins de 1% ; Ruedrich et al. 2002). Ruedrich et al. (2013) ont fait une étude sur la corrélation entre l'état de dégradation du marbre de Carrare d'une part, sa porosité et la vitesse de propagation de l'onde longitudinale d'autre part. Dans cette étude, ils ont utilisé 3 échantillons de marbre de Carrare (Statues de Scholssbruke, Berlin) à différents stades de dégradations : peu altérée (Csl), moyennement altérée (Cme), fortement altérée (Cst) ainsi qu'un échantillon frais (Cfr ; Carrière près de Gioia dans la région de Carrare en Italie). Les caractéristiques pétrographiques et pétro physiques de ces échantillons sont données dans le tableau I-2 et la figure 9.

Sample	Porosity	Deviation	Average pore radius	Pore radii distribution [%]				
				0.001–0.01 μm	0.01–0.1 μm	0.1–1 μm	1–10 μm	>10 μm
Cfr	0.23	0.03	0.028	27.14	52.54	20.32	0.00	0.00
Csl	0.52	0.02	0.046	18.55	58.86	20.17	2.42	0.00
Cme	1.45	0.52	0.378	0.00	6.30	86.12	7.58	0.00
Cst	2.33	0.25	0.923	0.00	5.83	38.68	55.50	0.00

Tableau I-2 : Porosité totale et distribution des entrées de pores des échantillons étudiés par Ruedrich et al. (2013).

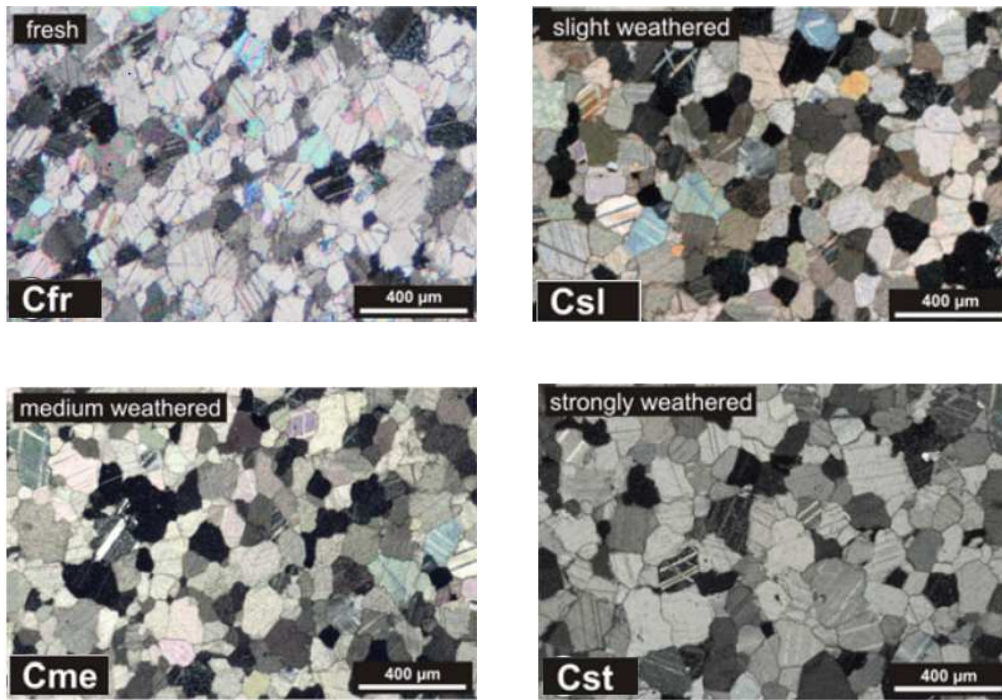


Figure I-9 : Photos microscopiques des marbres étudiés par Ruedrich et al. (2013).

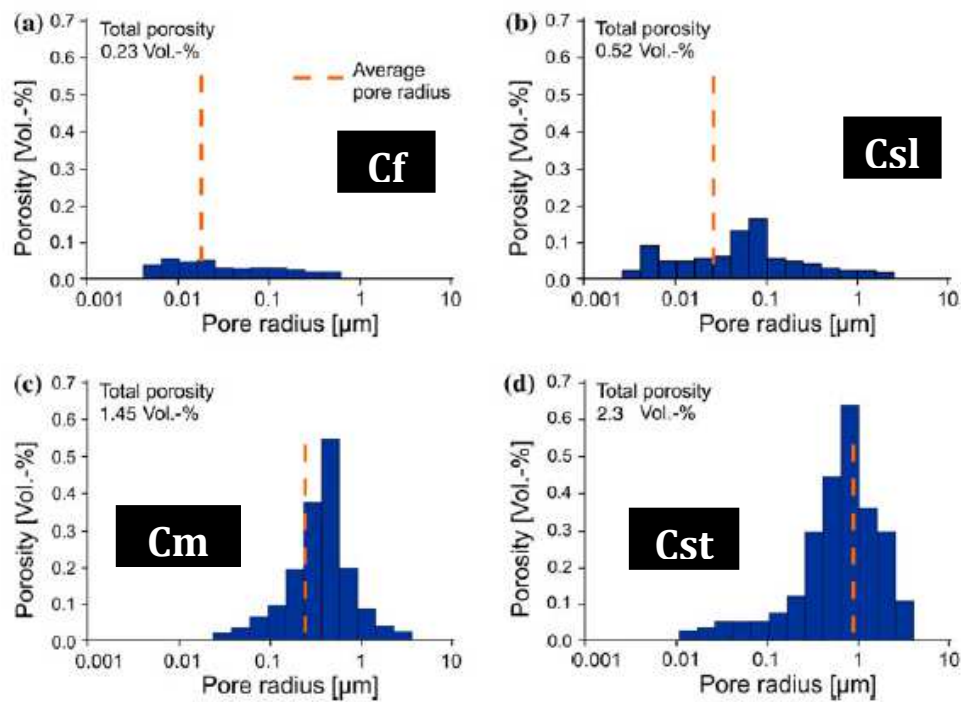


Figure I-10 : Distribution des tailles d'entrée de pores pour les échantillons étudiés : Cfr (a), Csl (b), Cme (c), Cst (d). (Ruedrich et al 2013).

Ruedrich et al. (2013) constatent une augmentation de la porosité et une augmentation de la taille des pores avec l'altération (distribution des tailles d'entrée de pores devenant progressivement Gaussienne) (Figure I-10).

Ils notent également une baisse des propriétés de résistance mécanique (compression) et des vitesses acoustiques avec l'augmentation de la porosité, et donc le degré d'altération. (Figure I-11).

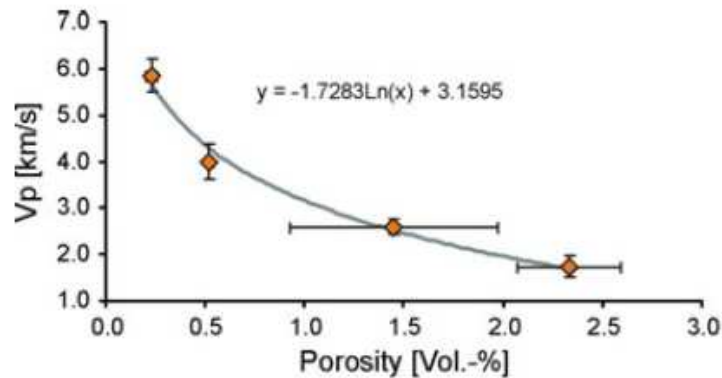


Figure I-11 : relation entre vitesse de compression et porosité du marbre

I.3.1.4 La conductivité hydraulique

Les pierres avec une faible conductivité hydraulique sont moins sensibles aux altérations par sels. Ainsi, les pierres avec une forte capacité de rétention d'eau résistent mieux aux attaques de sels. Elles résistent grâce à leur état humide, ce qui empêche l'initiation de la cristallisation de sels par effet de dilution (Alomari 2014).

I.3.1.5 Les propriétés thermiques

Parmi les facteurs responsables des variations de température dans les pierres, on trouve le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et le pouvoir réfléchissant de la surface (dépend du coefficient de réflexion).

La conductivité thermique représente la capacité à transmettre la chaleur à l'intérieur du matériau. Plus la pierre a une conductivité thermique élevée, moins il y a de différence de température entre la surface et l'intérieur de la roche. De fait, elle résiste mieux aux endommagements liés au gradient thermique.

Le pouvoir réfléchissant des pierres impacte la quantité et la vitesse avec laquelle la température issue du rayonnement solaire est captée et ensuite absorbée. Le pouvoir

réfléchissant est une propriété qui contrôle la quantité et la vitesse d'absorption des rayons solaires par la surface de la roche.

I.3.2 Les paramètres environnementaux (facteurs extrinsèques)

Le rôle des paramètres environnementaux dans l'altération des roches a fait l'objet de nombreuses études (e.g. Torfs et al. 1996). Les facteurs extrinsèques sont liés aux conditions climatiques dans lesquelles les pierres se trouvent. Ces facteurs provoquent des dégradations de différents types, depuis des micro-modifications des propriétés physiques de la roche (processus d'altération physique) aux modifications sévères de texture et de composition minéralogique (processus d'altération chimique).

Parmi les facteurs climatiques qui favorisent la dégradation des pierres de patrimoine, il y a l'humidité relative, la température, le vent et l'eau. Il y a une corrélation entre ces paramètres et la dégradation physique et chimique d'une façon directe ou indirecte (Alomari 2014). Par exemple, les variations de température et d'humidité causent un endommagement direct (cycles chauds froids) ou indirect (transport des sels solubles dans les pores de la roche) (Camuffo & Sturaro 2001)

I.3.2.1 La température

Les variations de la température (e.g nocturne/diurne) peuvent jouer un rôle important dans le processus d'altération physique, par le biais de cycles chauds/froids. Dans les zones froides, les oscillations thermiques autour de 0.0°C contribuent à la dégradation par l'effet du gel de l'eau dans les pores (Holmes 1965). Dans les zones de climat sec ou semi-sec, des fissures ou de la décohésion granulaire peuvent apparaître quand les contraintes thermiques de contractions et expansions dépassent la limite d'élasticité de la pierre (Kocher 2004).

I.3.2.2 L'humidité

La présence d'eau est déterminante dans l'apparition de la plupart des altérations. L'eau mobilise et transfère les sels solubles à l'intérieur du réseau poreux, gèle, dissout les minéraux, favorise l'implantation et l'activité des organismes vivants, modifie les propriétés mécaniques

(Watt & Colston 2000). Dans une maçonnerie ou dans une œuvre sculptée, l'eau peut avoir plusieurs origines et engendrer des altérations dans des zones très différentes.

Le rôle de l'eau météorique (pluie, ruissellement) en fonction de l'exposition est remarquable lorsque l'on examine la distribution des dégradations sur une façade ou une statue. Il est facile de montrer que le cheminement des eaux détermine la nature et l'intensité des altérations superficielles. Ainsi, dans les grandes villes et les banlieues où la pollution atmosphérique liée au trafic automobile, aux industries et aux installations de chauffage est importante, on distingue 2 grandes zones sur un parement ou une sculpture (Amoroso et al, 1983 ; Fassina 1994 ; Fassina et al. 2001).

- Les zones blanches sont celles qui sont exposées aux ruissellements et/ou aux pluies battantes. La pierre est plus ou moins attaquée par les eaux qui dissolvent ses constituants les plus solubles, dont la calcite (0.02 gramme par litre). Aucun dépôt ne peut se fixer sur ces surfaces qui sont en quelque sorte lavées par les pluies.

- Les zones noires correspondent aux zones abritées des pluies et des ruissellements. Elles ne sont pas lessivées par les eaux, mais la vapeur d'eau des brumes et brouillards ou les eaux de condensation peuvent mouiller épisodiquement la pierre.

La pluie est la source la plus importante pour l'existence d'eau dans les roches. Elle améliore tous les processus d'altération liés à l'eau. Elle agit essentiellement sur le transfert des polluants de l'atmosphère à la surface des roches. En plus, elle peut accélérer la dissolution des composantes des roches ce qui génère l'érosion.

En général, il y a trois façons au travers desquelles la pluie participe à la dégradation des roches par le biais du pH des eaux pluviales qui joue un rôle important dans la solubilité des substances (Ollier 1984 ; Steiger et al. 2011) :

- La pluie n'est pas affectée par la pollution atmosphérique. Dans ce cas, la pluie a un pH de 5.6 environ.
- La pluie entre en réaction chimique avec les polluants atmosphériques tels SO_2 et NO_x . Dans ce cas, les pluies deviennent acides et causent des sévères endommagements aux pierres en générant des croûtes de gypses sur les surfaces (Bromblet 2010).

-La pluie affecte des surfaces déjà polluées par les particules atmosphériques qui se fixent sur les surfaces et sont cimentées par des cristallisations de sels.

I.3.2.3 Le vent

Le vent affecte le processus d'altération par l'accélération de l'évaporation de l'humidité à la surface des roches. Le vent, par conséquent, améliore la cinétique de cristallisation des sels par exemple et les processus d'érosion qui y sont associés (Rodriguez-Navarro et al. 1999). Il joue aussi un rôle dans le transport de particules abrasives et polluantes. (Whipkey et al. 2000).

I.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer combien la compréhension de l'altération de la pierre reste complexe due à la variété des mécanismes de dégradation et la façon avec laquelle ils réagissent (simultanément ou non) mais également en raison des nombreux paramètres qui influencent les processus d'altération : les conditions environnementales du milieu (humidité, pluie, vent, température, pollution, etc.) et les propriétés intrinsèques de la pierre (physique, mécanique, etc.).

Dans le but de mieux appréhender et quantifier l'altération du marbre, sa caractérisation sera utile et nécessaire. Dans le chapitre qui suit, une présentation des techniques utilisées dans le domaine du patrimoine pour quantifier le stade de dégradations des pierres. Ces techniques vont être séparées en deux familles : des techniques dites classiques et autres acoustiques.

Chapitre II **Matériel et méthodes**

Sommaire

II.1	MATERIEL	40
II.1.1	<i>Marbre vieilli 'naturellement'</i>	40
II.1.2	<i>Marbre vieilli 'artificiellement'</i>	43
II.1.2.1	Vieillissement par cristallisation de sels	44
a)	Les sulfates de sodium : le système $H_2O-Na_2SO_4$	45
b)	Matériel :	46
c)	Protocole expérimental	47
II.1.2.2	Vieillissement par chocs thermiques	49
II.2	CARACTERISATION DE L'ALTERATION	52
II.2.1	<i>Comportement capillaire</i>	52
II.2.1.1	Capillarité par la méthode de la goutte d'eau	52
d)	En surface exposée du matériau	53
e)	En épaisseur du matériau	57
II.2.1.2	Capillarité par le test de l'éponge	58
II.2.2	<i>Rugosité</i>	60
II.2.3	<i>Résistance au percement</i>	63
II.2.4	<i>L'acoustique et la pierre</i>	65
II.3	CONCLUSION	71

Dans le but de mieux comprendre l'altération du marbre de Carrare de la statuaire du Parc du Château de Versailles, une caractérisation du marbre est nécessaire. Pour mener à bien cette caractérisation, une collection d'échantillons vieillis naturellement et représentatifs des altérations rencontrées par les restaurateurs sur le terrain est sélectionnée.

En premier temps, pour compléter cette étude, des échantillons vieillis artificiellement ont été préparés en laboratoire : deux méthodes de vieillissement utilisées dans le monde du patrimoine, la première consiste sur des chocs thermiques et la deuxième sur des attaques salines. Une description détaillée de ces deux protocoles sera abordée en plus des différents types de dégradations provoquées par chaque méthode.

En deuxième temps, une étude descriptive et caractérisant du marbre est menée. Lors de cette étude, des méthodes de caractérisation habituelles dans le domaine patrimonial sont utilisées telles que: des tests de capillarité, rugosité et la résistance au percement. Ces techniques ont été complétées par des mesures de temps de vols pour déterminer la vitesse de propagation de l'onde de compression, ces mesures permettant de classifier le marbre selon son degré d'altération.

II.1 Matériel

II.1.1 Marbre vieilli 'naturellement'

Des discussions menées avec les spécialistes des statues en marbre du Parc du château de Versailles (Sébastien Forst - Atelier de Sculpture, Olivier Rolland – restaurateur) ont permis de discerner l'importance de faire des mesures préliminaires sur des échantillons naturellement vieillis. Dans ce but, trois échantillons (A, B et C) de plinthes de piédestaux de statues vieillis naturellement dans le parc de Château de Versailles ont été sélectionnés. Ce sont des échantillons de forme géométrique simple et sans valeur historique/artistique (Figure II-1). Ces éprouvettes de marbre de type Carrare pourront servir de référence pour la réalisation d'éprouvettes vieillies artificiellement. Leur provenance exacte n'a pas pu être établie avec exactitude (statue, position géographique dans le parc, orientation), mais il est certain qu'elles proviennent du parc et qu'elles ont subi les mêmes

conditions d'exposition que les sculptures. Elles sont restées exposées pendant une très longue durée (2 à 3 siècles). De la même manière nous ne disposons d'aucune information sur leur exposition par rapport aux aléas climatiques et n'avons aucune certitude que ces trois plaques aient été exposées de la manière aux différents facteurs d'altération.



Figure II-1: Les échantillons de plinthes de piédestaux de statues vieilles naturellement dans le parc de Château de Versailles A, B et C

Le point commun de ces trois échantillons et qui a également motivé leur choix, est la présence d'une pathologie commune qui est appelée « érosion saccharoïde » par les restaurateurs du suivi sanitaire des marbres du château à différents stades. L'échantillon A est présente une érosion saccharoïde avancée, B intermédiaire et C débutante (Figure II-2). L'équipe du suivi sanitaire suppose qu'au début de l'exposition aux intempéries, la perte de matière due à la pluie était très lente, par dissolution de la calcite à la surface du marbre. Les phénomènes de « décohésion inter-granulaire » facilitant la progression de la dissolution entre les grains du marbre, la surface est devenue de plus en plus granuleuse jusqu'à atteindre le stade « saccharoïde » : le marbre ressemble alors à un morceau de sucre cristallisé; la perte de matière devient nettement plus rapide car elle n'est plus due à la seule dissolution mais surtout à la perte de grains solides détachés par la dissolution et peut-être d'autres causes. Cette altération est toujours très active sur les parties exposées de la plus grande partie des marbres du Parc. La surface est la zone la plus précieuse des sculptures puisqu'elle est la partie visible de l'œuvre. Afin de limiter ce phénomène, diverses protections sont utilisées ou en cours d'essai actuellement : houssage hivernal de toutes les sculptures, essais de protection par badigeons pour quelques dizaines d'œuvres, par hydrofuge pénétrant ou par hydrofuge pelliculaire pour quelques œuvres, essais d'hydroxyapatite en cours sur éprouvette.

Cette érosion saccharoïde semble se combiner fréquemment avec un bio-creusement dû à des lichens incrustants. Toutefois ces lichens ont pratiquement disparu depuis la mise en place d'un programme d'entretien au début de ce siècle. Pour preuve de la difficulté de prendre en compte le problème dans toute sa complexité, les restaurateurs du suivi sanitaire des marbres du château redoutent d'ailleurs que l'effet tensioactif du produit biocide ne facilite l'érosion par l'eau (Rolland 2013).

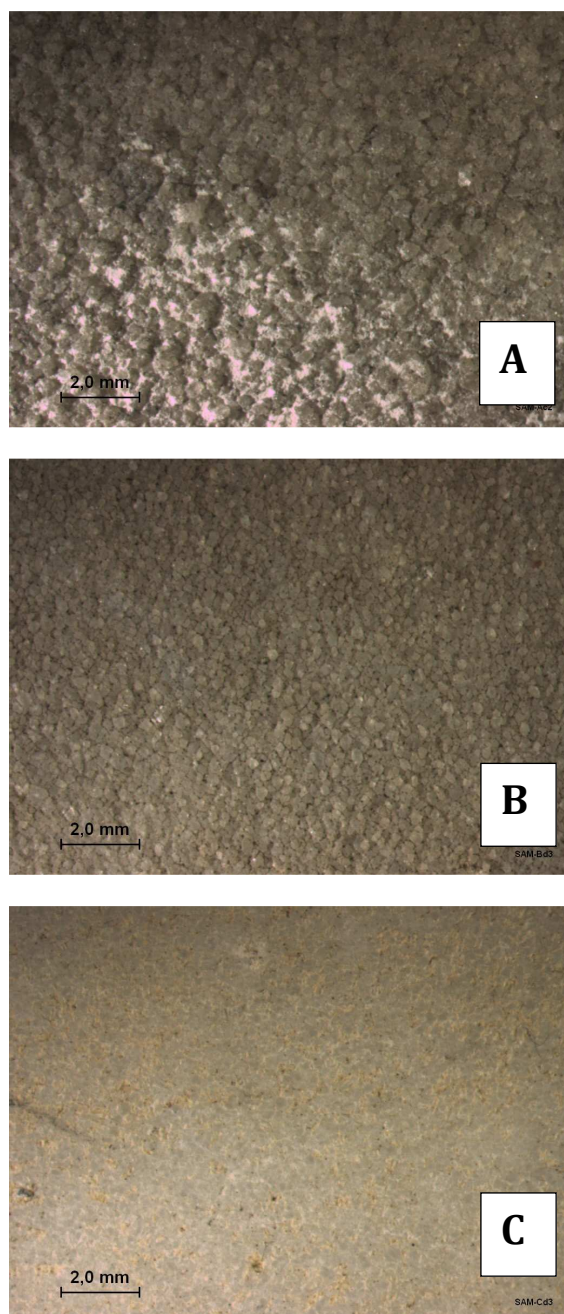


Figure II-2: Image macroscopique de la surface des échantillons A, B et C (Véronique Verges-Belmin, 2014)

II.1.2 Marbre vieilli ‘artificiellement’

Bien entendu, pour pouvoir étudier l’altération superficielle de cette roche, les trois seuls échantillons naturels ne peuvent suffire. Il faut donc compléter la collection en altérant des blocs de marbre de manière accélérée et contrôlée afin de reproduire les pathologies concernées. Un choix dans le protocole de vieillissement doit être effectué.

Plusieurs scientifiques ont étudié la relation entre la structure poreuse, l’état de fatigue du marbre et les modifications structurales éventuellement entraînées par des cycles de vieillissement artificiel (Rossi-Doria & Tabasso 1976 ; Mac Mahon et al. 1992 ; Lu & Jackson 1996 ; Weiss et al. 2000 ; Rodrigues Delgado et al. 2007 ; Siegesmund et al. 2008 ; ...). Trois grandes familles de test existent classiquement en matière de vieillissement artificiel : des cycles de chauffage/refroidissement (sollicitations thermiques en conditions sèches), des cycles gel/dégel et des cycles d’attaque saline. La mise au point d’un processus de vieillissement artificiel est une étape importante dans le domaine de la conservation des pierres ornementales car essentielle pour la compréhension des processus d’altérations. Cependant, ils ne peuvent pas remplacer des tests in situ à cause de la difficulté de reproduire en laboratoire les conditions existantes in situ. Cette impossibilité vient du fait que les conditions environnementales et les autres facteurs externes manquent d’une caractérisation adéquate, et sont donc mal connus. Il y a aussi le fait que les surfaces exposées ont subi une évolution qui les a plus ou moins transformées en profondeur, les laissant dans des conditions de surface non reproductibles sur des échantillons sains en laboratoire (Rodrigues Delgado et al. 2007). En tenant compte des données microclimatiques du Château de Versailles, on considère que le vieillissement par gel/dégel a un effet minime. Pour cette raison, le choix a été fait de focaliser l’étude sur des protocoles de vieillissement par des sels et des cycles chaud/froid. L’objectif de ces tests était de reproduire l’aspect granuleux observé à la surface des statues du parc du Château de Versailles.

Dans la nature, les processus d’altération thermique et par les sels se font simultanément (Verges-Belmin 1994) selon la séquence suivante :

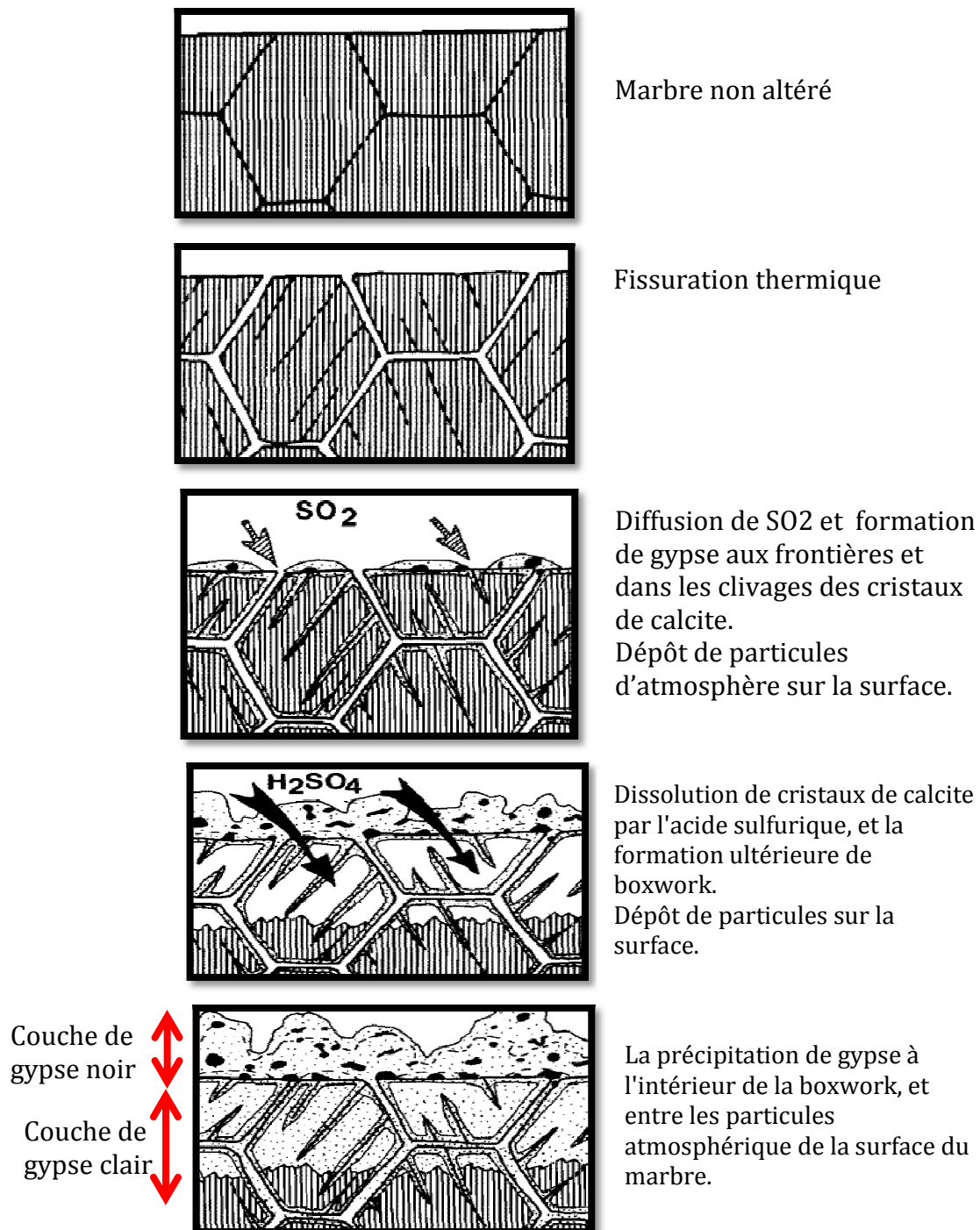


Figure II-3 : Processus de formation du gypse clair et noir (Verges-Belmin, 1994)

II.1.2.1 Vieillessement par cristallisation de sels

La cristallisation de sels provoque des dommages à cause de la force de cristallisation associée à une augmentation de volume des cristaux. Ce phénomène qui peut prendre place en subsurface engendre un détachement des couches surfaciques (Rodrigues Delgado et al. 2007).

La dégradation par les sels est un des mécanismes majeurs qui affectent les matériaux poreux de notre patrimoine. Elle se manifeste à travers un phénomène d'efflorescence quand la cristallisation de sel se fait en surface, ou des phénomènes du sous efflorescence et desquamation quand la cristallisation se fait dans les pores proches de la surface.

Une solution saline de sulfates de sodium est utilisée dans cette partie pour altérer nos échantillons. Le choix du sulfate du sodium se justifie à plusieurs titres (e.g. Denecker 2014). Ce sont les sels considérés comme les plus destructeurs des matériaux poreux. Pour cette raison, ils sont très souvent utilisés dans des protocoles de vieillissement artificiel car ils permettent d'obtenir des résultats rapidement. Par ailleurs, les processus de cristallisation de ces sels dans les conditions environnementales restent mal connus.

a) Les sulfates de sodium : le système H₂O-Na₂SO₄

Dans des conditions environnementales "normales", les sulfates de sodium comprennent 2 phases stables :

- ✓ une phase anhydre (sans eau - la thénardite Na₂SO₄)
- ✓ une phase décahydratée (avec 10 molécules d'H₂O - la mirabilite Na₂SO₄-10H₂O).

L'effet destructif des sulfates de sodium est généralement attribué à la mirabilite plutôt qu'à la thénardite. Le rôle des autres phases n'est en général pas considéré, en particulier celui de l'heptahydrate. Bien que connue depuis le milieu du XIX^e siècle, cette phase a été négligée dans pratiquement la totalité des travaux de ces 30 dernières années portant sur l'altération saline. Depuis 2008, elle fait l'objet de nombreuses publications. (e.g. Rijniers et al. 2005 ; Genkinger & Putnis. 2007 ; Espinosa-Marzal & Scherer 2008 ; Hamilton et al. 2008; Hall & Hamilton 2008; Derluyn et al. 2011 ; Saidov et al. 2012, 2013 ; Denecker et al., 2014). Les relations entre la mirabilite et l'heptahydrate sont encore mal comprises mais il semble que l'heptahydrate soit un précurseur de la mirabilite et la communauté s'interroge sur son impact au cours des processus d'altération géochimiques et planétaires (figure II-3).

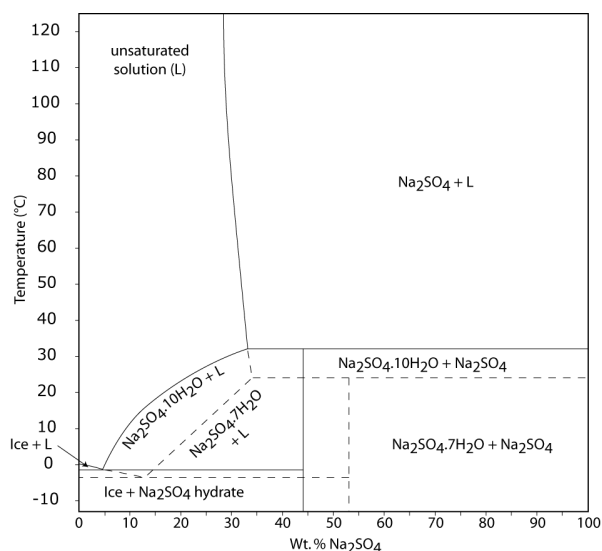


Figure II-3 : le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$

Nous réalisons des tests de vieillissement accéléré dans des conditions de températures favorables à la formation de l'heptahydrate (à 20°C i.e. $<$ à la température limite de métastabilité de l'heptahydrate) et d'autres défavorables à l'heptahydrate mais favorables à la mirabilite (30°C i.e. $>$ à $T_{\text{lim}} \text{ heptahydrate}$ et $<$ à $T_{\text{lim}} \text{ thénardite}$).

b) Matériel :

Des échantillons de dimension $10 \times 10 \times 3$ cm du marbre de carrare du Château de Versailles étaient préparés à partir d'un bloc qui ne présente aucune dégradations (fissurations, désagrégation saccharoïde) sans connaître sa géolocalisation avec précision dans le parc (Figure II-4)



Figure II-4 : le bloc de marbre et les échantillons de marbre découpés (BILUSTYAK).

Avant de l'utilisation des échantillons, plusieurs cycles de lavage séchage étaient effectués. L'eau déminéralisée est utilisée lors du lavage pendant une heure à température

ambiante, pour enlever tous les restes de matières ou de poussière déposé sur l'échantillon soit en surface ou dans ses pores. Pour le séchage, l'échantillon est mis dans une étuve à 105°C pendant 16 heures.

Les solutions de sulfate de sodium préparées avaient une concentration de 30% en poids de Na₂SO₄ (30% de sels et 70% d'eau déminéralisée). Ces solutions ont été stockées dans une étuve à 55°C.

c) Protocole expérimental

D'autres protocoles complémentaires d'altération par des sels ont été effectués en modifiant soit la concentration de Na₂SO₄, soit le temps de l'application de la solution saline sur l'échantillon ou la position de l'échantillon dans les étuves. Tous engendrent des dégradations loin de celles rencontrées dans la statuaire du Parc de Château de Versailles (Annexe A).

Le protocole d'altération (Figure II-5) par les sels, que nous avons retenu peut être décrit en plusieurs étapes :

- La solution saline est préparée à partir de sulfate du sodium dissous dans l'eau déminéralisée à 55°C. Une concentration de 30% en masse de Na₂SO₄ est utilisée.
- Un pré-traitement thermique des échantillons est mise en œuvre. Il consiste à chauffer les échantillons à 300°C pendant 5min, puis les laisser refroidir à l'air ambiant jusqu'à l'équilibre thermique (T_{amb}). Cette étape, qui est répétée 3 fois, doit contribuer à créer des fissures, par chocs thermiques, par lesquelles qui vont faciliter une pénétration de la solution saline dans matériau.
- On place l'échantillon dans un récipient contenant 5 mm de solution saline dans une étuve à 50° C pendant 2 heures afin de permettre une imbibition capillaire des échantillons.
- On place l'échantillon dans une étuve à 5°C pendant 2 heures. A cette température va cristalliser un hydrate de sulfate de sodium, (phase hydratée métastable ; Na₂SO₄-7H₂O ; (Derluyn et al. 2011); Saidov 2012 ; Saidov et al. 2012, 2013; Denecker et al. 2014).

- On met l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant 4 heures pour évaporer de la solution saline emmagasinée dans les fissures et les pores et déshydrater l'heptahydrate en thénardite Na_2SO_4 .

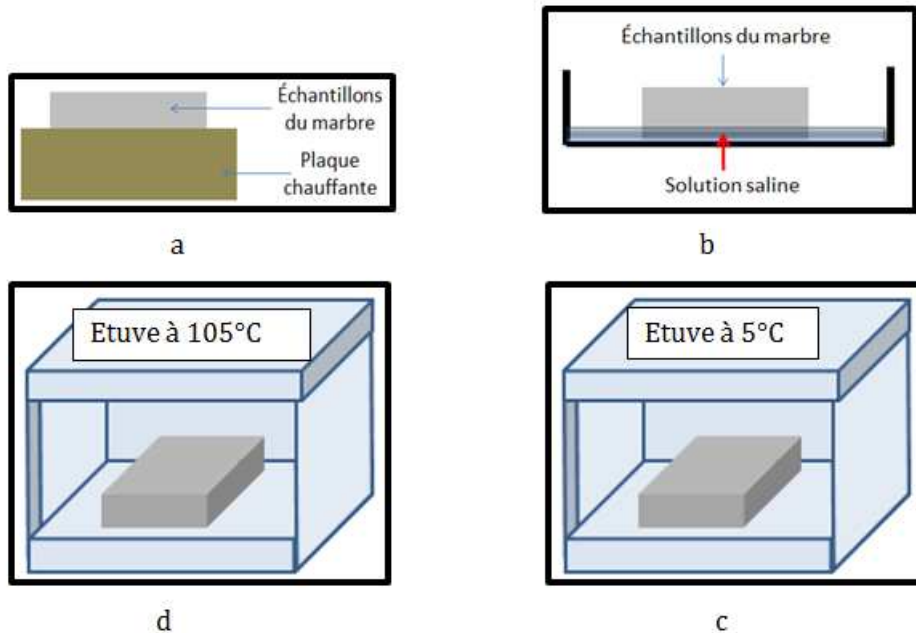
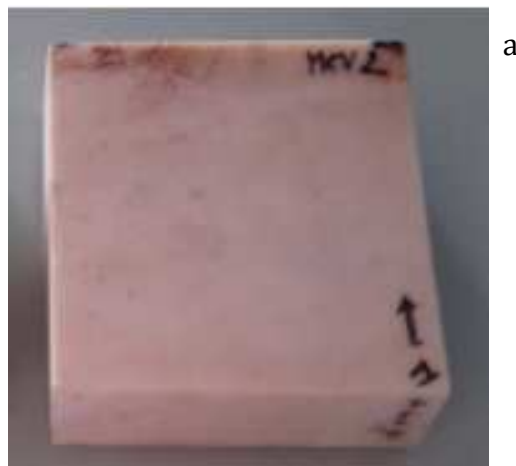


Figure II-5 : Principe du protocole de vieillissement par les sulfates de sodium utilisé dans cette étude. A : pré-traitement thermique ; B : imbibition capillaire dans une solution à 30% en masse de Na_2SO_4 à 55°C ; C : Mise à l'étuve à 5°C pour la cristallisation de sel anhydre ; D : Mise à l'étuve à 105°C pour séchage de l'échantillon.

Comme nous pouvons le remarquer (Figure II-6), l'échantillon est très fracturé et très altéré après 10 cycles. On constate plusieurs types d'endommagements : gonflements, fracturation, changement de couleur sur la face prétraité thermiquement et perte de matière.



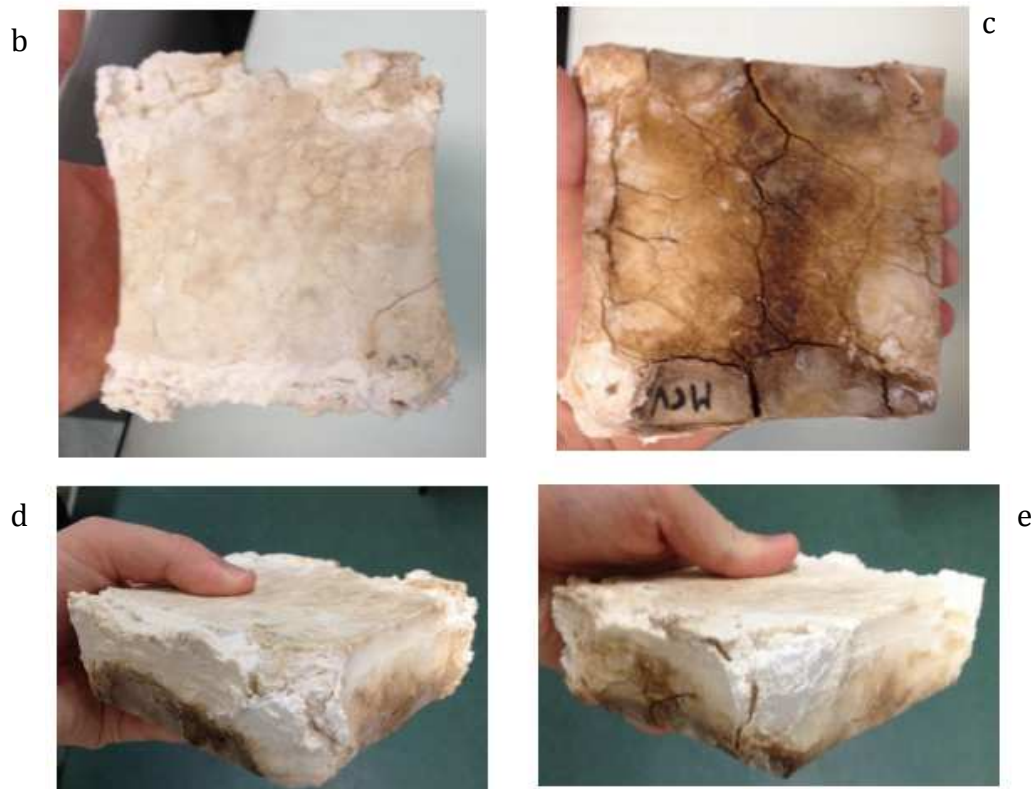


Figure II-6 : Echantillon sain (a) et plusieurs vues de l'échantillon après altération par le sel: (b) en haut à gauche la face (celle que l'on exposait aux sels), (c) en haut à droite la face (celle qui se retrouvait vers le bas dans les étuves 5°C et 105°C), (d et e) les deux photos du bas montrent les côtés de l'échantillon (Bilustyak)

II.1.2.2 Vieillissement par chocs thermiques

Le processus de choc thermique est l'un des plus importants processus de vieillissement artificiel du marbre à cause de la faible porosité de celui-ci, de sa sensibilité aux variations de température (Figure II-7) ainsi que de l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique de la calcite (Siegesmund et al. 2008 ; Ruedrich et al. 2011). Le réchauffement et le refroidissement pour des roches anisotropes peut introduire des contraintes importantes générant des fissurations (Koch & Siegesmund 2004 ; Weiss et al. 2004 ; De Bresser et al. 2005 ; Shushakova, Fuller & Siegesmund 2013). En général, les premiers stades des chocs thermiques subis par le marbre sont caractérisés par une perte progressive de grains et une décohésion des grains entre eux. Cela résulte du fait de l'augmentation de la porosité et par conséquent d'une perte de résistance (Weiss et al 2000).

Des changements de déformation résiduelle et des fissurations à cause de variations de températures ont été aperçus sur des échantillons de marbre ayant subi des chocs thermiques

(Lu & Jackson 1996 ; Leiss & Weiss 2000 ; Siegesmung et al. 2000 ; De Bresser et al. 2005 ; Rodríguez-Gordillo & Sáez-Pérez 2006; Kahraman et al. 2007 ; Spagnoli et al. 2011 ; Rybacki et al. 2013 ; Shushakova et al. 2013). Ainsi, on peut observer des baisses du Module d'élasticité (Young, compressibilité,...) et des vitesses de propagation d'ondes acoustiques entre un échantillon sain et un échantillon dégradé (e.g. Siegesmund et al. 1993 ; Liu et al. 1997 ; Christaras 2009 ; Yagiz 2011 ; Ruedrich et al. 2013). L'intensité de vieillissement artificiel génère un degré d'altération différent, qui passe d'une désintégration superficielle à une perte complète de la cohésion granulaire.

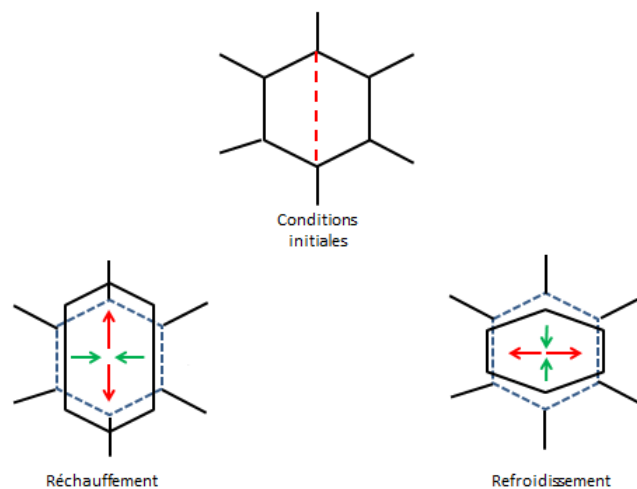


Figure II-7: Comportement d'un grain de calcite lors du cycle chaud/froid

Les échantillons utilisés dans ce protocole sont du marbre blanc ordinaire qu'on trouve dans le commerce. Les échantillons ont été coupés sous forme de parallélépipèdes rectangles de dimensions (10*10*3 cm). Le cycle chauffage/ refroidissement mis en place dans des conditions de température et de pression ambiantes est le suivant (Figure II-8) :

- Une heure sur une plaque chauffante en céramique préalablement chauffée à 100°C,
- La face de l'échantillon exposée à la sollicitation thermique est ensuite posée sur un lit de glaçons pendant une demi-heure,
- Séchage de l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant 6 heures,

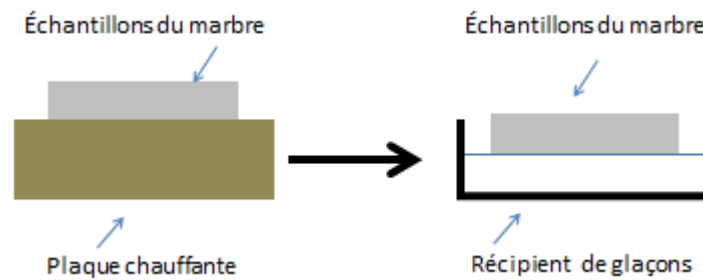


Figure II-8: principe d'un cycle chaud/froid

Ce cycle était répété 25 fois. On a observé sur l'échantillon un changement de couleurs et l'apparition de fissures sur la surface exposée aux chocs thermiques, mais pas de perte de grains. Afin d'accélérer le mécanisme d'endommagement, nous avons modifié la température d'exposition. Ainsi, on a appliqué par la suite sur le même échantillon, le même protocole mais successivement avec une température de 200°C et 300°C pendant 25 cycles chacun. A l'issue de ces deux protocoles nous n'avons obtenu aucun aspect saccharoïde. Enfin, une série de 25 cycles à 400°C a été appliquée. A la fin de cette dernière, on a observé une perte de grains avec un aspect rugueux généralisé en surface. Au final, l'échantillon a subi 100 cycles d'altérations. (Figure II-9).



Figure II-9 : Echantillon sain (à gauche) et après altération (à droite)

Comparativement à l'altération par des sels, l'altération par chocs thermique donne des résultats plus prometteurs et plus proche de l'altération recherchée. En effet, en plus de la perte de grains, on observe l'apparition d'un aspect granulaire comparable à celui trouvé sur les plaques altérées naturellement.

II.2 Caractérisation de l'altération

Dans cette partie, des techniques de mesures et de quantification d'altération répandues dans le suivi des pierres de patrimoine sont utilisées sur les échantillons A, B et C décrites en début de ce chapitre, ainsi que sur un échantillon sain et qui par la suite a subi le protocole de vieillissement par chocs thermiques décrit auparavant (Tableau II-1).

	Marbre vieilli naturellement			Marbre vieilli artificiellement			
Echantillons	A	B	C	D_0	D_10	D_25	D_100
Dimension (mm)	595*113*55	804*122*45	815*127*30	100*100*30	100*100*30	100*100*30	100*100*30
Roche	Marbre de Carrare statuaire	Marbre de Carrare statuaire	Marbre de Carrare statuaire	Marbre ordinaire	Marbre ordinaire	Marbre ordinaire	Marbre ordinaire
Etat	désintégration granulaire en stade avancé	désintégration granulaire en stade intermédiaire	Début désintégration granulaire	Marbre ordinaire sain	D_0 après qu'il a subi 10 cycles chaud/froid à 100 °C	D_0 après qu'il a subi 25 cycles chaud/froid à 100 °C	D_0 après qu'il a subi le protocole avec les 100 cycles décrits auparavant

Tableau II-1: Echantillons utilisés dans cette section

II.2.1 Comportement capillaire

II.2.1.1 Capillarité par la méthode de la goutte d'eau

L'objectif est ici d'essayer de quantifier l'altération du marbre par l'estimation de la capillarité de la structure. Ainsi, un test est mis en œuvre pour déterminer si une pierre est hydrofuge ou non (Böhm 2007) en déterminant le temps d'absorption, le comportement de l'étalement et/ou l'absorption d'une goutte d'eau déposée à la surface d'un matériau .

Pour établir ce test, il faut (Figure II-10):

- Un chronomètre pour compter le temps d'absorption.
- De l'eau déminéralisée.
- Une micropipette (Eppendorf) avec un volume de goutte de 5 µl.



Figure II-10 : Matériel nécessaire pour la mesure de capillarité par la méthode de la goutte d'eau

Une goutte d'eau est appliquée minutieusement sur la surface à tester. L'évolution de cette goutte est observée en fonction du temps. Selon Christine Bläuer et al. (2012), les différents comportements observables sont les suivants :

- la goutte a une forme sphérique parfaite sur une surface horizontale et ne peut pas être appliquée sur une surface verticale car elle tombe immédiatement : l'échantillon est parfaitement hydrofuge.
- la goutte forme une calotte sphérique avec un angle de contact de 90° ou plus : l'échantillon est hydrofuge.
- la goutte pénètre dans le matériau formant une tache humide de diamètre un peu plus grand par rapport au diamètre initial de la goutte : l'échantillon est poreux et capillaire.
- la goutte pénètre rapidement dans le matériau et forme une tache humide d'un diamètre beaucoup plus grand que celui de la goutte initiale: la surface supérieure n'est plus hydrofuge mais les couches internes le restent.
- la goutte s'étale sur la surface sans qu'elle y pénètre : l'échantillon est mouillable mais imperméable.

d) En surface exposée du matériau

Le test de la goutte d'eau est réalisé sur la face altérée de chaque échantillon vieilli soit naturellement, soit artificiellement. Après chaque application de goutte, on met l'échantillon dans une étuve à 50°C pour séchage pendant 5 min. Un maillage (Figure II-11) est mis en place pour chaque échantillon pour une quarantaine de zones (ce maillage était choisi d'une façon arbitraire, en essayant d'avoir le plus possible une cartographie compléter sur la surface de l'échantillon) et ensuite le temps d'absorption pour chaque zone est mesuré.

J			●		●	●			●	
I	●			●						
H	●	●	●				●	●		
G					●				●	
F			●	●	●	●	●	●		●
E		●		●	●	●		●		●
D	●						●			●
C	●		●			●			●	
B		●		●						
A	●		●			●	●			●
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Figure II-11 : Illustration de maillage pour la mesure de temps d'absorption de goutte d'eau en surface 10*10cm

On a observé une différence du comportement de la goutte d'eau au contact de la surface d'un échantillon à l'autre (Figure II-12). Concernant l'échantillon A, on constate un étalement rapide sur la surface de l'échantillon puis une évaporation. Au contraire, pour l'échantillon sain D_0, la goutte garde sa forme sphérique jusqu'à son absorption vers le bas. Les deux échantillons altérés artificiellement D_25 et D_100 voient la goutte s'étaler un peu et ensuite être absorbée complètement.

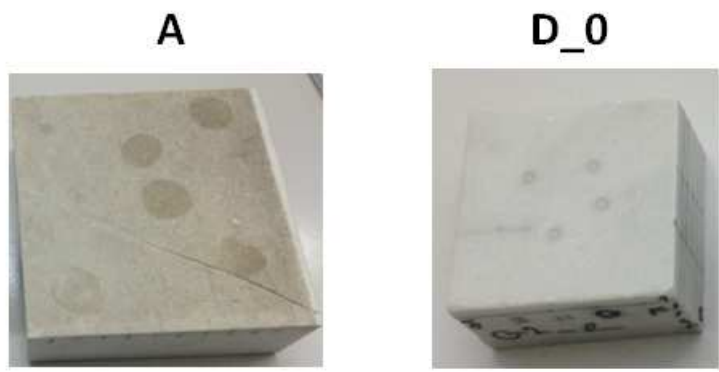


Figure II-12: Comportement de la goutte d'eau à la surface des échantillons A et D_0

Les différents temps d'absorption pour les échantillons A, D_0, D_25 et D_100 sont résumés sur la Figure II-13.



J					57				4	
I	200		143	126		15	39			
H	19	54	25					9	25	20
G					30	9			5	
F			40		58		5	15		19
E		21		10	23			9		5
D										44
C	13		53			15				
B	44	33		10			14			
A	41		22	6		35	11			28
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

A



J			1826		2019	2163			2054	
I	2257			2045						
H	1560	2023	1860				1730	1399		
G					2136				1803	
F			1985	2120	2560	2395	2250	2090		1674
E		2400		2143	2090	2214		2460		2204
D	1920						2395			2270
C	1380		1010			2177			1654	
B		1800		1720						
A	931		2030			2273	2188			2155
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

D_0



J			150		148	95			55	
I	220			92						
H	257	44	78				355	400		
G					17				161	
F			13	17	168	448	215	90		270
E		40		24	33	290		50		235
D	64						56			45
C	90		33			254			46	
B		69		29						
A	170		75			120	215			140
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

D_25



J			67		34	33			69	
I	17			37						
H	21	39	41				39	32		
G					20				58	
F			28	27	30	56	30	178		47
E		26		24	18	33		57		20
D	28						138			27
C	52		135			27			40	
B		52		40						
A	119		45			28	36			29
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

D_100

Figure II-13 : temps d'absorption (en secondes) de la goutte d'eau à la surface des différents échantillons.

Pour une meilleure lisibilité des données cartographiées du temps d'absorption, ces résultats ont été tracés dans des histogrammes présentés sur la Figure II-14.

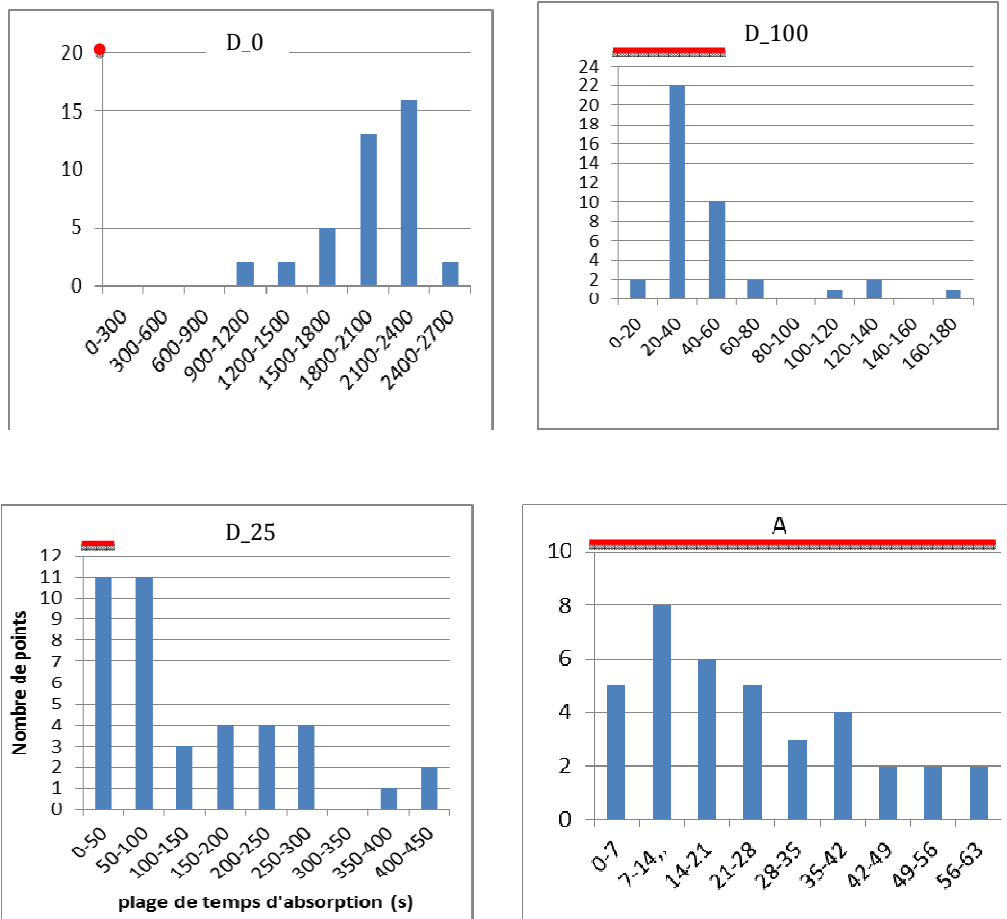


Figure II-14 : Nombre de points en fonction de plages du temps d'absorption de goutte d'eau en surface en s

Cette figure donne une vue statistique sur le nombre de points de mesure en fonction de la plage du temps d'absorption. Elle montre clairement que le temps d'absorption est lié à l'état de la surface, plus la surface est altérée, plus le temps est faible. C'est une façon de comparer des échantillons de différents stades de dégradation. Ce qu'est le cas entre les échantillons D_0, D_25 et D_100 qui représentent des stades d'altérations différents du même échantillon (figure II-14). D'un côté, pour l'échantillon sain D_0, la grande majorité des zones ont un temps d'absorption entre 1500 s et 2400s. De l'autre côté, les deux échantillons D_25 et D_100 ont des temps d'absorption faible pour la grande majorité des points de mesures (entre 0 et 100 s et entre 0 et 40s respectivement).

Entre les deux échantillons les plus altérés, naturellement « A » et artificiellement « D_100 », le temps d'absorption est plus important pour D_100 que pour A. Cela est dû à un aspect granuleux de la surface et des couches intérieures : pour l'échantillon A, la goutte s'étale très rapidement sur une zone très large avant de disparaître. Pour l'échantillon D_100, la goutte s'étale sur une zone un peu large qu'avant de s'aspirer.

Ce suivi du comportement de la goutte au contact de la surface est intéressant pour avoir

une idée sur l'état du matériau dans les couches sous-jacentes. Hélas, ces tests ne permettent pas de quantifier l'épaisseur de cette « première couche ».

e) En épaisseur du matériau

Afin d'avoir une information sur le comportement capillaire des différentes couches du marbre, le même type de test est réalisé cette fois en épaisseur des échantillons. Une goutte est ainsi appliquée en quatre points dans le sens de l'épaisseur du marbre. Pour chaque épaisseur, le temps d'absorption est mesuré 12 fois (3 mesures par face). Ensuite la moyenne de ces mesures est calculée. Les résultats sont résumés sur la Figure II-15.

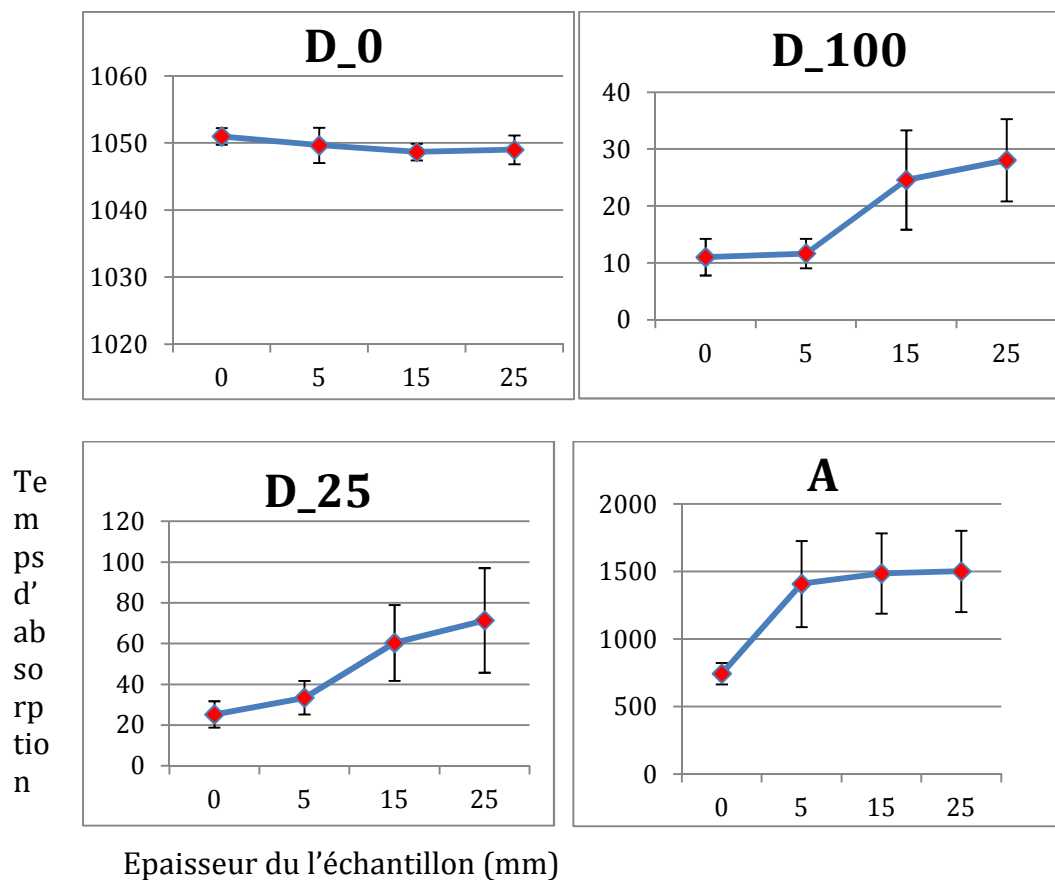


Figure II-15 : Evolution du temps d'absorption de goutte d'eau (s) en fonction de l'épaisseur des échantillons (mm).

Pour la plaque saine D_0, on observe un temps d'absorption d'environ 1050 s constant dans l'épaisseur. Concernant les deux échantillons vieilliss artificiellement, ils présentent le même comportement : plus on s'éloigne de la surface plus le temps d'absorption augmente, avec des valeurs plus faibles pour D_100 que pour D_25. En plus, on peut constater aussi que les deux courbes présentent trois pentes différentes correspondant à trois états de matériau

différent, donc trois stades de dégradation. L'échantillon A présente un comportement différent des deux échantillons altérés D_25 et D_100 : une stabilisation du temps d'absorption qui reste élevé est visible en profondeur du matériau même sur la zone des premiers 5 mm, ce qui confirme les observations des restaurateurs du Parc du Château de Versailles concernant le fait que l'altération du marbre est principalement superficielle.

II.2.1.2 Capillarité par le test de l'éponge

Une seconde méthode d'estimation de la capillarité souvent utilisée est le test à l'éponge. Le test de l'éponge a été développé par Tiano et Pardini (2004). Le test consiste à poser une éponge humide positionnée dans une boîte de contact circulaire sur la surface de l'échantillon pendant un temps donné. (Figure II-16). Le diamètre de l'éponge correspond au diamètre intérieur de la base tandis que sa hauteur excède celui de la base. La mise en œuvre du test se décompose en différents étapes :

- On humidifie l'éponge et on la replace dans la boîte fermée. On pèse l'ensemble.
- Le couvercle est retiré, on presse manuellement l'éponge sur la surface de l'échantillon jusqu'à ce que le bord de la base touche l'échantillon.
- On laisse l'éponge et l'échantillon en contact pendant 120s
- On remet le couvercle sur la boîte, et on pèse à nouveau l'ensemble.

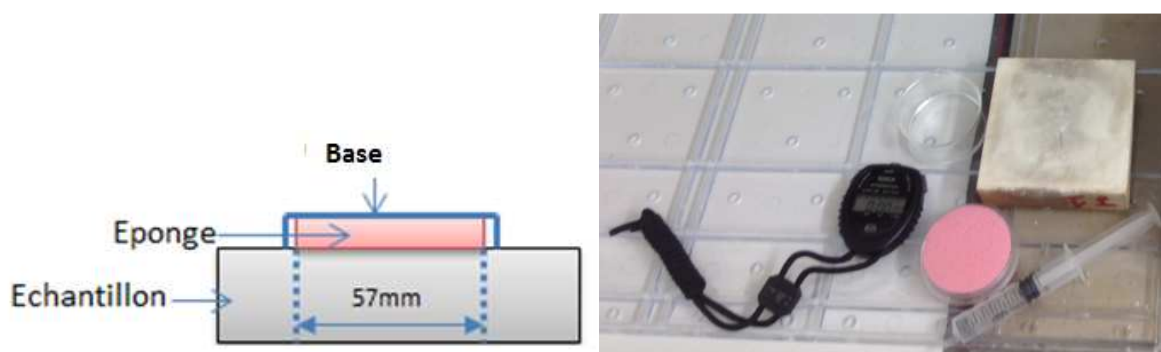


Figure II-16 : Matériel nécessaire et principe pour le test de l'éponge

Le coefficient d'absorption d'eau est calculé selon l'équation :

$$Wa (g/s * cm^2) = \frac{\Delta m}{A.t} = \frac{m_f - m_i}{A.t} \quad (2. 1)$$

Avec :

m_i : Poids d'éponge après l'ajout de 4ml d'eau en g
 m_f : Poids de l'éponge mouillée après sa disposition sur un échantillon de marbre en g
 Δm : la différence de *masse* en g
 t : temps de contact de l'éponge et l'échantillon qui égale dans ce cas à 120s
 A : surface de contact de l'éponge : (0.002376 m²)
 Wa : le coefficient d'absorption en g/s * cm²

Ce test met en jeu à la fois les propriétés d'absorption de la surface et de la subsurface du substrat. Plus le coefficient Wa est élevé, plus l'absorption et la capillarité de la roche sont élevées.

Le tableau II-2 présente les résultats obtenus pour les échantillons vieilliss naturellement (A, B et C), sain (D_0), et vieilliss artificiellement (D_10, D_25 et D_100).

D'une part, pour les échantillons vieilliss artificiellement, on constate une augmentation de la valeur de Wa avec le stade d'altération, allant de 0,14 g.s⁻¹.cm⁻² pour l'échantillon sain D_0 à 3,57 g.s⁻¹.cm⁻² pour l'échantillon la plus altéré artificiellement D_100, cela confirme que l'échantillon D_100 contient plus de fissuration en surface et en volume sous la forme de cavité. D'autre part, pour les échantillons vieilliss naturellement, on constate la même croissance de la valeur du coefficient Wa selon l'augmentation de la dégradation. Cependant, ces valeurs restent faibles par rapport à celles des échantillons altérés artificiellement. On peut en déduire que l'altération accélérée endommage fortement la subsurface en plus de la surface alors que l'endommagement naturel reste exclusivement surfacique. Cette hypothèse est confirmée par le comportement de la tache mouillée provoquée par l'éponge au contact de la surface du matériau. En effet, pour les échantillons vieilliss naturellement, la zone humide s'étend largement au-delà du périmètre de l'éponge tandis que pour les échantillons D_0, D_10, D_25 et D_100, la tache humide s'étend un peu pour D_100, D_25, D_10, et quasiment pas pour D_0 jusqu'à évaporation ou aspiration totale.

En plus de ces observations, on a observé que l'échantillon D_10 a le coefficient d'absorption le plus proche de l'échantillon A. Cela nous permet de penser que l'échantillon D_10 présente un aspect surfacique granuleux sans que les couches internes soient impactées par le vieillissement.

Echantillon	A	B	C	D_0	D_10	D_25	D_100
m_{int} (g)	12,07	12.06	12.07	12.18	12.1	12.08	12.03
m_{inter} (g)	16,49	16.47	16.45	15.84	15.95	16.02	16.25
m_f (g)	16.37	16.39	16.41	15.80	16.06	15.74	15.23
Δ_m (g)	00.12	0.08	0.04	00.04	0.11	00.28	01.02
Wa (g/m ² .s)	0.4	0.28	0.14	0.14	0.38	0.98	3.57

Tableau II-2 : Coefficient d'absorption par test de l'éponge

II.2.2 Rugosité

En complément de la capillarité, la détermination de la rugosité est de toute première importance puisque que cette grandeur, très relative, représente l'écart de hauteur d'une surface par rapport à sa forme générale. Le suivi de cette propriété de surface doit pouvoir donner des informations intéressantes dans l'estimation de l'altération de surface.

Dans la norme ISO 4287, on trouve plusieurs paramètres informant sur la rugosité. Le choix d'un paramètre reste difficile et dépend empiriquement du besoin (Figure II.17). Dans le domaine patrimonial, on se limite historiquement à mesurer R_a qui représente la moyenne arithmétique d'un profil de l'échantillon.

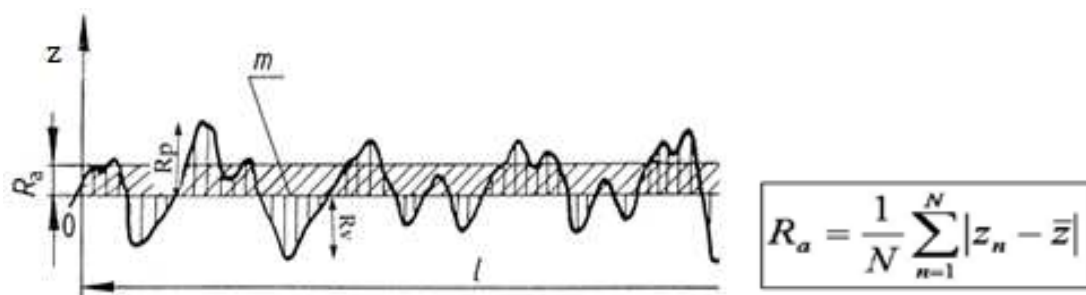


Figure II-17 : Paramètres caractéristiques de la rugosité (LRMH)

Pour mesurer la rugosité, il y a deux familles d'instruments : les rugosimètres à contact et les stations de mesure sous microscope optique. Les rugosimètres à contact souffrent d'une limitation évidente : la nécessité de venir en contact avec la pièce à travers un stylet mécanique pour effectuer un balayage de la surface. Cela peut être problématique dans le cas de matériaux avec des surfaces fragiles. Les stations sous microscope optique présentent l'avantage d'estimer la rugosité à distance de la surface de l'échantillon. En effet, la plupart des systèmes optiques utilisés dans les rugosimètres fonctionne selon le principe de la reconstruction du relief par analyse du front d'onde (figure II-18). Cela consiste à mesurer l'énergie réfléchie par une analyse de la déformation des rayons réfléchis.

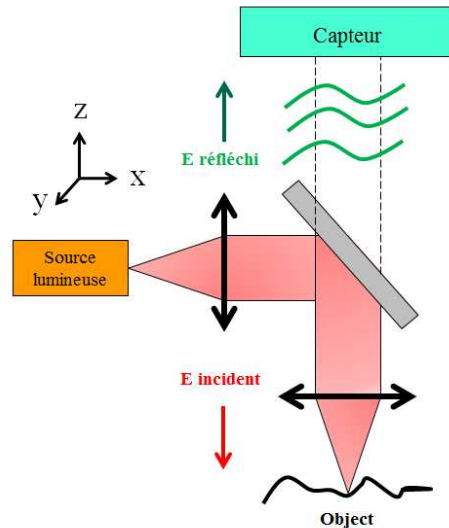


Figure II-18 : Principe de l'analyse de front d'onde

Pour cette étude, deux systèmes ont été utilisés (Figure II-19) : le premier est le système Surphase (de l'entreprise Phaseview), situé au LRMH à Champs-sur-marne, le deuxième système est le TMS 500 (de l'entreprise Polytec) situé dans la plateforme technologique LaserInnov dans les locaux de l'université de Cergy-Pontoise à Neuville.



Figure II-19 : Système Surphase (a) et le système TMS 500 (b)

Les résultats obtenus pour les deux échantillons A et D_0 sont affichés dans la figure II-19 pour le TMS 500 et dans la figure II-20 pour le système Surphase. Dans les deux cas, on peut vraiment distinguer l'aspect rugueux ou lisse de la surface.

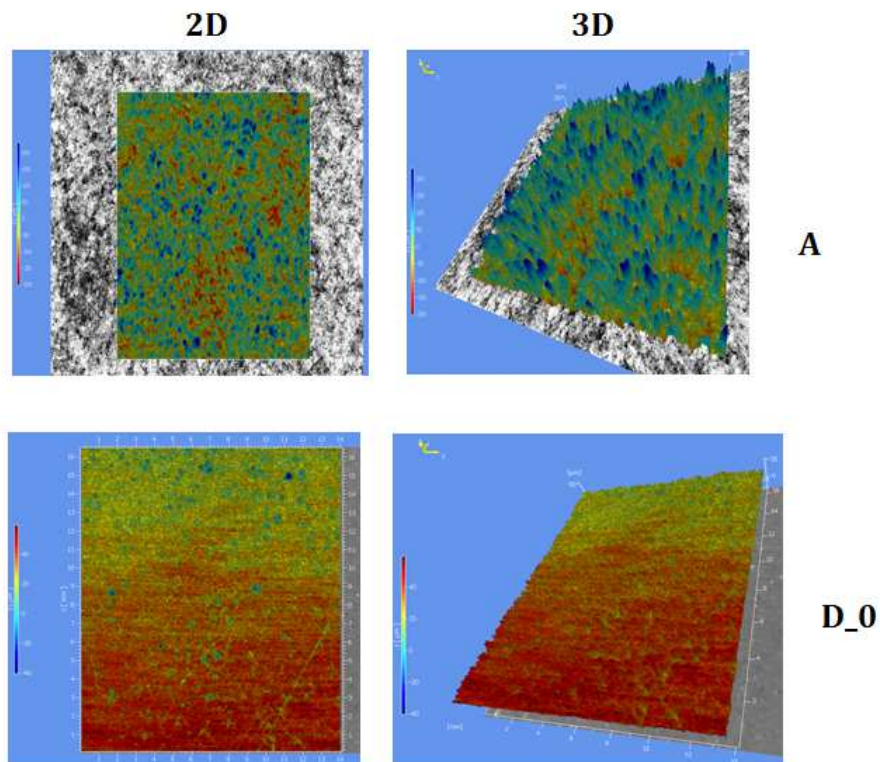


Figure II-19 : Aperçu 2D et 3D de la rugosité de l'échantillon A et D_0 en utilisant le TMS 500

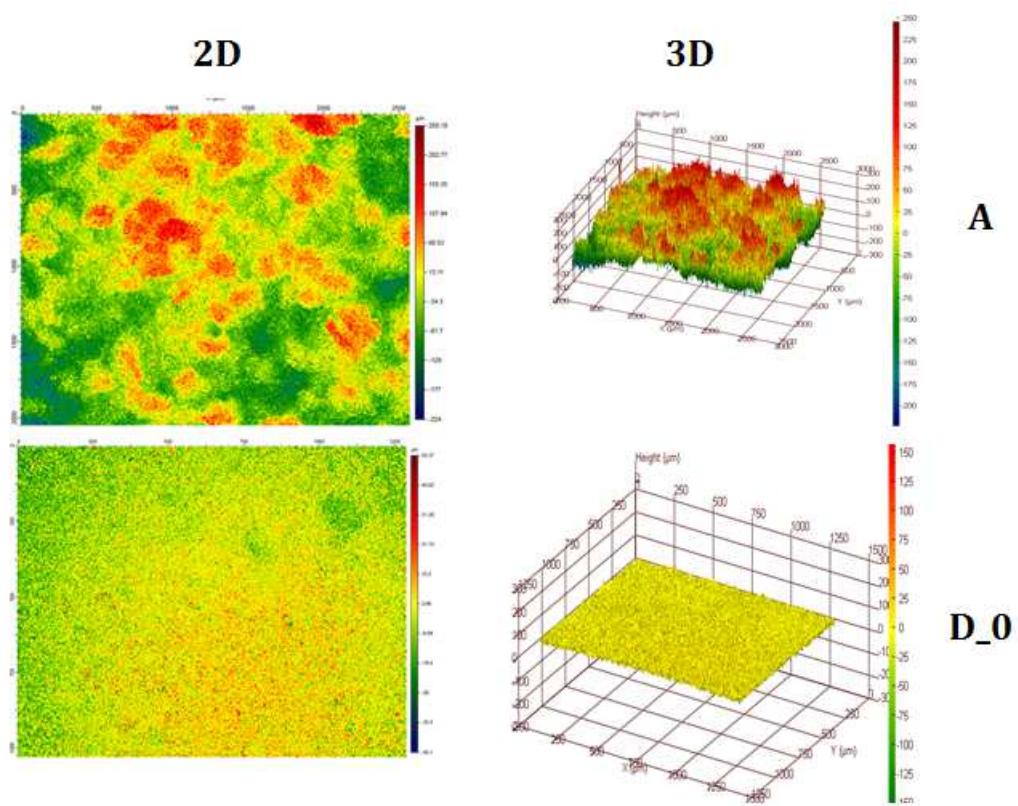


Figure II-20 : Aperçu 2D et 3D de la rugosité de l'échantillon A et D_0 en utilisant le système Surphase

Le tableau II-3 regroupe les paramètres caractéristiques de la rugosité mesurés par les deux systèmes instrumentaux pour les différents échantillons. Il montre qu'il y a une corrélation entre les coefficients Ra et le stade de dégradation dans le cas d'une comparaison entre des échantillons à différents stade d'altération, A et C d'un côté et D_0 et D_100 d'un autre côté. Par comparaison des valeurs entre les échantillons A et D_100, on conclut que l'altération artificielle engendre une dégradation de surface avec un aspect rugueux moindre par rapport aux échantillons altérés naturellement.

Concernant les deux technologies, on observe que le TMS donne des résultats plus cohérents entre les échantillons A et D_100, cela peut être dû à longueur d'onde plus élevée.

Ces observations, nous permettent de dire que l'intérêt de la rugosité reste limité par le fait qu'il ne nous donne pas d'informations sur l'état de subsurface.

	Echantillons naturels		Echantillons artificiels	
	A	C	D_0	D_100
Surphase	31.33	19.41	5.13	19.5
TMS 500	28.93	14.8	3.02	25.07

Tableau II-3 : Coefficients de rugosité Ra (μm)

II.2.3 Résistance au percement

La résistance au percement est une technique destructive qui peut être utilisée in situ et en laboratoire pour évaluer l'état d'altération des pierres en profondeur avec l'intention d'évaluer les performances des traitements de consolidation appliqués sur les monuments.

La machine utilisée (Figure II-21) est une machine DRMS (Drilling Resistance Measurement System), qui a été développée au début des années 2000 dans un projet de recherche européen (Hardrock) et produit par SINT Technologie (Italie). Elle nous permet de mesurer la force nécessaire pour percer une pierre à une vitesse de rotation et taux de pénétration fixes.



Figure II-21 : Dispositif expérimental pour le test de la résistance au percement.

Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure II-22.

Quand le matériau est sain, sa résistance au percement est constante et sa valeur est maximale : c'est le cas de l'échantillon D_0. Au contraire, plus la dégradation est profonde, plus le profil de la résistance au percement baisse. Ainsi, si on analyse la réponse de l'échantillon D_25, la résistance évolue en jusqu'à 3 mm pour devenir ensuite homogène. L'échantillon D_100 présente quant à lui un profil non uniforme avec trois zones différentes. Ces comportements suggèrent que les échantillons ont une altération différente suivant la profondeur. L'échantillon A, qui est altéré naturellement, présente un comportement différent de ce qui est attendu : sa résistance augmente jusqu'à 2 mm de profondeur puis commence à avoir une forme concave avant de se stabiliser à partir de 13 mm de profondeur. Ce profil de concavité pourrait être dû à l'existence d'un matériau de consolidation appliqué auparavant.

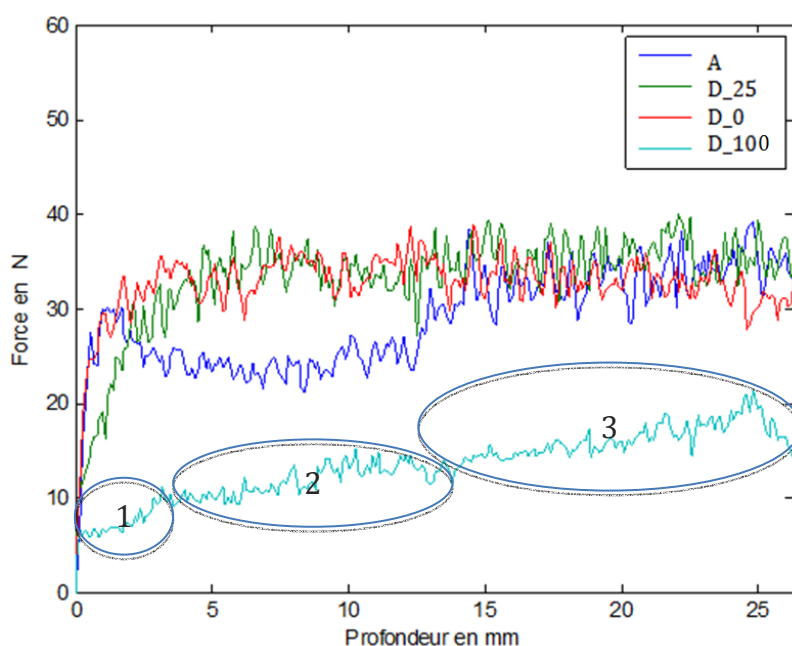


Figure II-22 : Résistance au percement pour les échantillons A, D_0, D_25 et D_100

Même s'il est invasif, le test de percement reste un bon outil pour le suivi de pierres sans valeurs ornementale et historique en laboratoire et in situ.

Cependant, tous ces tests dites classiques présentent des inconvénients et des avantages :

- + Pas couteux en temps,
- + Simples à mettre en place dans la majorité,
- + Traitement lourd des données est non nécessaire
- Destructif
- Le volume du matériau est non accessible.

En plus de ces tests présentés dans ce chapitre, il y en a plusieurs de natures destructives ou non utilisés pour caractériser les matériaux du patrimoine par les scientifiques. Parmi ceux-ci, on trouve la mesure de porosité, de colorimétrie, des tests hydriques et des tests de traction.

Cependant, dans l'objectif de comprendre les phénomènes d'altération du marbre sans endommager les œuvres, la suite de ce travail se focalisera sur des méthodes de contrôle non destructif (CND). Parmi les techniques possibles, celles basées sur l'analyse de la propagation d'ondes ultrasonores permettent de caractériser les matériaux sans les dégrader. On comprend ici leur intérêt dans le domaine du patrimoine historique. Dans la section suivante, une présentation des ondes ultrasonores, leurs interactions avec le matériau ainsi que les paramètres physiques qu'on peut extraire seront présentés.

II.2.4 L'acoustique et la pierre

Plusieurs scientifiques ont travaillé sur la relation entre les propriétés du marbre, son état, son endommagement et les vitesses des ondes longitudinales (P) et de cisaillement (S) (e.g. Christaras 1997 ; Brannanti & Bozzi 2001; Yamanaka et al. 2004; Siegesmund et al. 1993, 2008 ; Moragues et al. 2007; Sebastián et al. 2008 ; Panzera et al. 2011 ; Ruedrich et al. 2011 ; Yagiz 2011 ;...). La plupart des études effectuées auparavant, ont permis deux constations intéressantes :

- la vitesse des ultrasons est étroitement liée aux propriétés dynamiques des roches,
- l'existence de facteurs qui influencent l'atténuation et la vitesse des ondes ultrasonores dans les roches. Ces facteurs sont : la taille et la forme des grains, la composition minéralogique, la densité volumique, les propriétés élastiques, la

porosité et l'anisotropie de la roche (Kahraman et al. 2007).

Au-delà des propriétés mécaniques intrinsèques au matériau, les vitesses de propagation sont influencées, par l'état ou le stade d'altération. Dans la littérature, pour un marbre de Carrare sain, la vitesse longitudinale est de : $5000\text{m/s} < V_p < 6500\text{m/s}$ (Köhler 1991) et la vitesse transversale est : $2710\text{m/s} < V_s < 3190\text{m/s}$ (Gebrande 1982).

Classe d'endommagement	$V_p[\text{m/s}]$	Etat du matériau	Porosité $\phi[\%]$
Classe 0	>5000	frais	<0.5
Classe 1	3000-5000	poreux	0.5-1.3
Classe 2	2000-3000	Désintégration granulaire	1.3-3.0
Classe 3	1500-2000	fragile	3-5.3
Classe 4	<1500	croulant	>5

Tableau II-4: Classification d'endommagement en fonction de V_p . Köhler(1991).

Köhler (1991) a montré que la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le marbre de Carrare peut baisser de 5000-6000 m/s jusqu'à 1000m/s lorsqu'il est altéré. Il a établi une classification empirique, faisant encore référence aujourd'hui, liant l'état d'endommagement et V_p d'une part, et une corrélation entre la porosité ϕ et V_p d'autre part (Tableau II-4). Les études de Siegesmund et al. (1993), Dürrast et Siegesmund (1999) et Zeisig et al. (2002) ont conclu qu'une meilleure compréhension et interprétation de la relation entre V_p et l'état d'endommagement, nécessite une bonne connaissance des propriétés pétrophysiques et microstructurales de la roche.

Par la suite, Christaras (1997, 2009) a utilisé la vitesse des ondes de compression pour estimer la profondeur d'une fissuration dans un bloc de marbre. Le principe est basé sur la technique de transmission acoustique indirecte avec le récepteur placé sur plusieurs positions séparées d'un pas fixe (figure II-23). Ensuite, le temps de vol est tracé en fonction de la distance entre les transducteurs: un changement de la pente de cette courbe montre un changement de l'état d'endommagement du matériau, permettant d'accéder à une caractéristique de chaque couche constituant la roche.

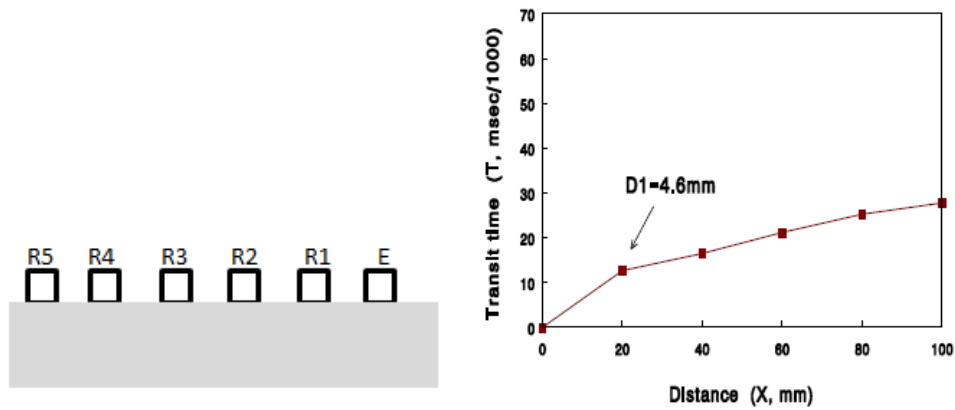


Figure II-23 : Estimation de la profondeur d'altération d'un marbre de 'Kapnikarea Church' en Grèce (Christaras, 1997)

Ensuite, ils ont pu estimer la profondeur de la fissuration, suivant l'équation :

$$D = \frac{x}{2} \sqrt{\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2}} \quad (2.8)$$

Avec :

- V_1 : Vitesse dans la zone saine (km/s)
- V_2 : Vitesse dans la zone altérée (km/s)
- x : la distance où la pente a changé (mm)
- D : l'épaisseur de la couche altérée (mm)

Ruedrich et al. (2013) ont établi un lien entre la vitesse de propagation et des paramètres physiques et mécaniques au sein d'un marbre de Carrare à différents stades d'altération. Ils sont arrivés à plusieurs constatations intéressantes :

- diminution de la vitesse longitudinale avec l'augmentation de la porosité.
- diminution de la vitesse longitudinale avec une dégradation de propriétés mécaniques (résistance à la compression, résistance à la traction et module d'Young) (Figure II-24).

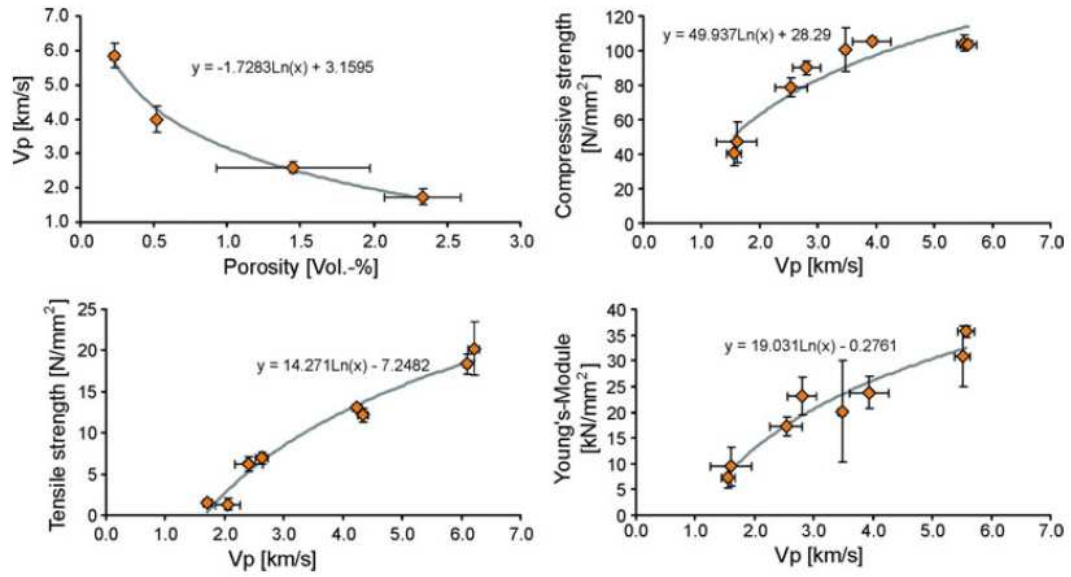


Figure II-24 : Corrélation entre les propriétés élastiques et les propriétés petrophysiques et mécaniques (Ruedich et al., 2013)

Au-delà de ces utilisations, l'acoustique est jusqu'à présent utilisée majoritairement pour extraire le temps de vol et calculer ensuite la vitesse. Cette dernière permet d'estimer grossièrement l'évolution de l'état d'endommagement du matériau.

Dans cette étude, pour mesurer la vitesse longitudinale, l'Ultrasonic tester'' (modèle AU 2000) de fréquence centrale 60Khz a été utilisé (Figure II-25). Cet appareil permet de mesurer le temps de vol (t_{vol}) en s d'une onde ultrasonore qui se propage le long d'une distance L en m. Par la suite, la vitesse longitudinale V_p est calculée suivant l'équation ;

$$V_p = \frac{L}{t_{vol}} \quad (2.9)$$



Figure II-25 : Appareil ultrasonique AU 2000

Les échantillons A, B et C présentés au début de ce chapitre (*Figure II-2*) qui présentent trois stades de dégradation naturelle sont étudiés.

Le temps de vol est mesuré avec la méthode directe (*Figure II-30*), décrite précédemment. L'échantillon est mesuré dans les deux directions y et x. Pour la direction y, plusieurs mesures ont été effectuées pour plusieurs positions du couple émetteur-récepteur le long des échantillons (*Figure II-26 et II-27*).



Figure II-26: La méthode directe

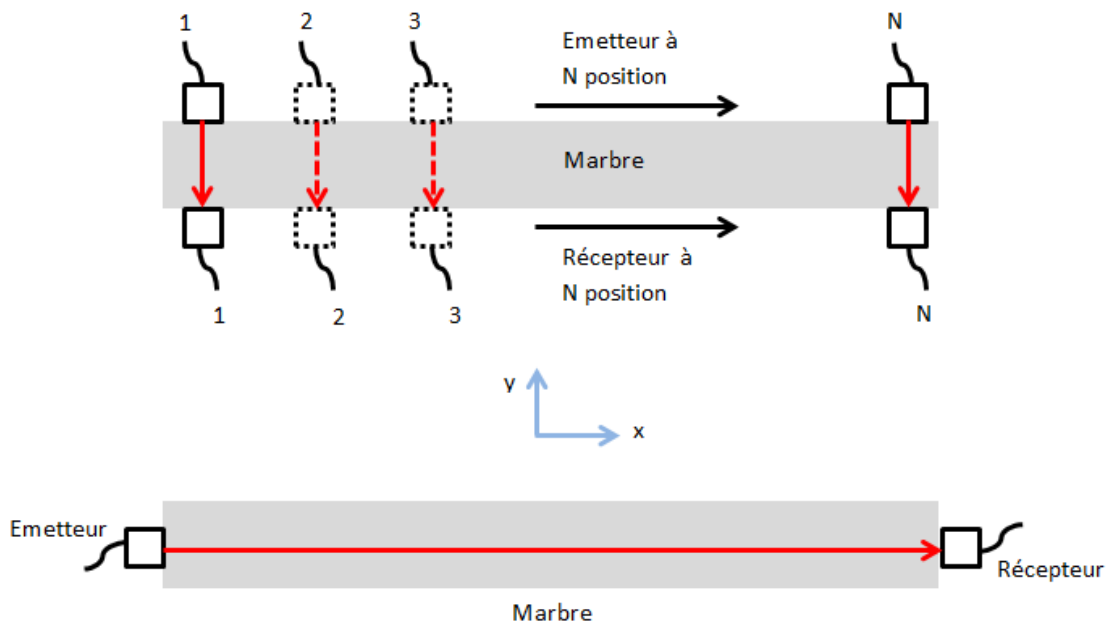


Figure II-27 : Illustration de la procédure de mesure du temps de vol

Le temps de vol est mesuré pour les trois échantillons, ce qui nous permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde longitudinale V_p (Tableau II-5).

C			B			A		
$y(mm)$	$t_{vol}(\mu s)$	$V_p(m/s)$	$y(mm)$	$t_{vol}(\mu s)$	$V_p(m/s)$	$y(mm)$	$t_{vol}(\mu s)$	$V_p(m/s)$
127,85	25,8	4955,42	122,9	24	5120,83	113,85	24,5	4646,94
127,7	26,6	4800,75	123,3	24,6	5012,19	113,9	25,4	4484,25
127,6	25,6	4984,37	123,3	24,8	4971,77	113,9	24,5	4648,98
127,5	25,2	5059,52	122,95	23	5345,65	113,7	24,6	4621,95
127,55	25,2	5061,51	122,9	23,6	5207,62	113	24,2	4669,42
127,65	24,6	5189,02	122,95	24	5122,91	112,45	25,6	4392,58
127,55	26,4	4831,44	123,2	24,2	5090,91	112,65	25,6	4400,39
127,55	25,2	5061,51	123,3	24,2	5095,04	112,7	24,65	4572,01
127,8	24,6	5195,122	123,4	25,2	4896,82	112,8	25	4512,00
127,7	26,6	4800,752	123,2	25	4928,00	112,7	26,7	4220,97
127,7	27,2	4694,85	123,3	25,6	4816,41	113,1	26	4350
127,8	26,4	4840,91	123,05	25,4	4844,49	113,55	24,8	4578,63
127,8	25,8	4953,49	122,85	26,4	4653,41			
127,9	26	4919,23	123,25	24,5	5030,61			
127,85	26	4917,31	123	26,4	4659,09			
			122,8	25,8	4759,69			

Tableau II-5 : Temps de vol et Vitesse de l'onde longitudinale pour les échantillons A, B et C suivant l'axe y

Les mesures de la vitesse longitudinale à l'aide de temps de vol (Tableau II-5) pour les trois échantillons (A, B et C) confirment les observations faites par les restaurateurs du Parc de Château de Versailles concernant le degré de l'altération. Cette conclusion est confirmée avec la mesure de V_p selon l'axe x. Celle-ci est décroissante avec l'augmentation du degré d'altération : $V_{p_x_C} = 5397,35m/s$, $V_{p_x_B} = 5078,96m/s$ et $V_{p_x_A} = 4092,16m/s$.

D'une part, selon l'axe y, on constate clairement que la vitesse est plus faible pour l'échantillon A que pour les échantillons B et C. D'autre part, la distinction est plus difficile entre l'échantillon B et C. (Figure II-28).

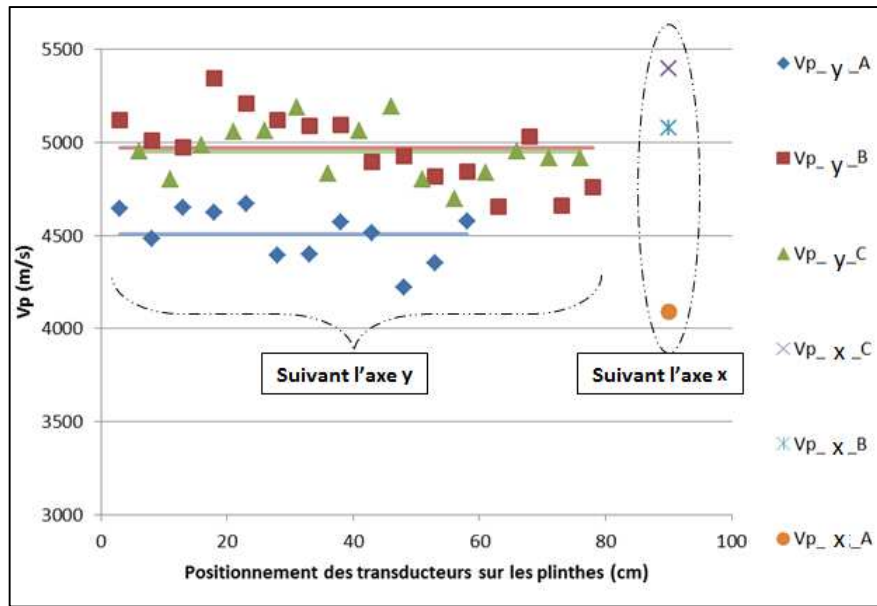


Figure II-28: Vitesses longitudinales dans les échantillons A, B et C

Ce type de mesure est simple et facilement applicable in situ et il donne une vue macroscopique de l'altération. Néanmoins, les résultats sont difficilement exploitables dans la comparaison des échantillons de degré d'altération proche, il ne donne pas d'informations sur l'évolution de l'atténuation, fréquence, ni sur l'évolution de la dégradation dans l'épaisseur. On comprend ici tout l'enjeu qu'il y a à développer de nouvelles méthodes d'investigations acoustiques pour déterminer ces paramètres physiques permettant d'extraire ces informations.

II.3 Conclusion

La caractérisation des échantillons vieilliss naturellement et artificiellement permet de faire une distinction et une classification du marbre selon son état de dégradation. Les techniques dites classiques (tests de capillarité, rugosité et la résistance au percement) utilisées dans ce chapitre ont montré leurs efficacités dans la caractérisation des échantillons. Néanmoins, le manque de résolution spatiale, le non possibilité d'accéder aux caractéristiques des couches internes et l'aspect destructif de quelques-unes de ces techniques, restent des inconvénients.

L'utilisation du temps de vol pour estimer la vitesse de propagation de l'onde de compression, nous a permis de confirmer la corrélation entre l'état de de dégradation et la vitesse longitudinale, plus la pierre est dégradée plus que sa vitesse de compression est faible par rapport une pierre moins dégradée. Ce type de mesure, nous permet pas d'accéder à plus

d'informations (fréquences, amplitude, bande passante...) pour classifier les pierres. Le prochain chapitre va aborder plus en détail ces paramètres acoustiques qui vont nous permettre d'affiner plus les caractéristiques des pierres.

Chapitre III **Caractérisation par ondes de Volume**

Sommaire

III.1	INTERACTION DES ONDES ULTRASONORES AVEC LE MARBRE.....	74
III.1.1	<i>Introduction à l'acoustique ultrasonore</i>	75
III.1.1.1	Ondes de volume.....	76
III.1.1.2	Ondes de surface	77
III.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES ONDES DE VOLUME	78
III.3	ESTIMATION DE LA VITESSE ET DE L'ATTENUATION.....	79
III.3.1	<i>Principe de mesure de la vitesse</i>	79
III.3.1.1	Mesure relative des vitesses.....	79
III.3.1.2	Mesure absolue des vitesses	80
a)	Calcul du temps de retard simple	80
b)	Calcul du temps de retard par intercorrélation.....	81
c)	Calcul de la vitesse de phase à partir du rapport des spectres	82
III.3.1.3	Calcul d'incertitude.....	83
a)	Compensation sur le temps de vol	83
b)	L'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon.....	84
III.3.2	<i>Principe de mesure de l'atténuation</i>	84
III.4	RESULTATS EXPERIMENTAUX	86
III.4.1	<i>Méthode d'écho</i>	86
III.4.2	<i>Méthode de transmission</i>	90
III.4.2.1	Plaques naturelles	90
III.4.2.2	Plaque altérée artificiellement.....	92
a)	Compression.....	93
b)	Cisaillement.....	94
III.4.2.3	Propriétés physiques et mécaniques	95
III.5	ANALYSE TEMPS-FREQUENCE.....	98
III.5.1	<i>Généralités</i>	98
III.5.2	<i>Plaques vieilles naturellement</i>	98
III.5.3	<i>Plaque vieillie artificiellement</i>	101
III.5.3.1	Ondes de compression	101
III.5.3.2	Ondes de cisaillement.....	103
III.6	CONCLUSION	106

Afin d'étudier l'altération du marbre, on a vu au chapitre précédent que les méthodes classiques, dans le domaine patrimonial, pouvaient permettre d'extraire des données intéressantes sur le stade de dégradation de la pierre mais insuffisantes pour une meilleure compréhension de l'évolution de la dégradation au sein du matériau. Cependant d'un point de vue acoustique, les paramètres porteurs d'information ne sont pas seulement les temps de vol des ondes à travers le matériau.

En mettant en œuvre de nouveaux systèmes d'investigations, associés à des traitements de signaux dédiés, l'analyse du marbre peut se faire par d'autres paramètres physiques pertinents, à savoir les vitesses de propagation, l'atténuation des ondes, ou encore les bandes passantes fréquentielles. Ce chapitre a pour objectif de décrire différentes méthodes pour déterminer les vitesses de volume (compression V_L et cisaillement V_T) et des propriétés physico-mécaniques de plusieurs échantillons de marbre : sain, vieilli naturellement et artificiellement par des cycles de vieillissement thermiques. Les différentes méthodes acoustiques expérimentales et numériques sont présentées. L'interaction entre les ondes de volume et le marbre est étudiée, et mise en relation avec l'état de dégradation de la pierre. Pour cela, des techniques unidimensionnelles (temporelles) et bidimensionnelles (dites de Temps-Fréquence) sont utilisées.

III.1 Interaction des ondes ultrasonores avec le marbre

Le but du contrôle non destructif (CND) est de déterminer des propriétés physiques caractéristiques des matériaux sans toucher à leur intégrité. Pour le marbre plusieurs études ont été déjà réalisées auparavant (e.g. Christaras 1997; Brarnanti & Bozzi 2001; Ruedrich et al. 2011,...), pour déterminer ses propriétés qui sont en corrélation avec l'état d'intégrité et le niveau de dégradation du marbre.

Parmi les méthodes non destructives utilisées dans la caractérisation des pierres, on trouve des méthodes optiques (profilométrie, interférométrie et thermographie IR...), et des méthodes acoustiques (ultrasons, spectroscopie...). Dans ce travail, on va s'intéresser spécifiquement aux méthodes ultrasonores.

III.1.1 Introduction à l'acoustique ultrasonore

Le domaine fréquentiel des ultrasons s'étend de la limite des fréquences audibles (20Hz) jusqu'aux fréquences d'agitation thermique des molécules (10^{13} Hz). Ce domaine de fréquence est très large et les longueurs d'ondes associées vont du décimètre au nanomètre (Figure II-24). Induisant une grande diversité des applications des ultrasons. Une onde ultrasonore est une perturbation mécanique qui se propage dans les fluides et les solides.

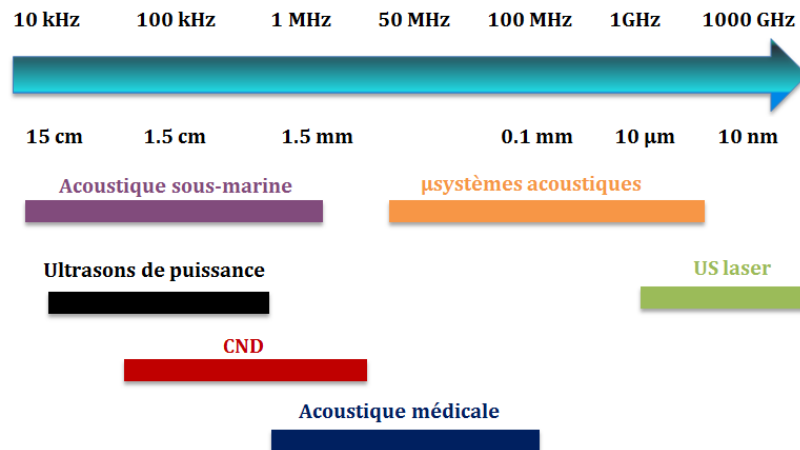


Figure III-1 : Principales applications des ultrasons en fonction des fréquences et de leurs longueurs d'onde (livre blanc de l'acoustique en France 2010)

Les ondes ultrasonores sont caractérisées par leur fréquence (f) et leur longueur d'onde (λ). Leur produit est la vitesse de phase selon l'équation suivante:

$$V = f * \lambda \quad (3.1)$$

où V est la vitesse de phase de l'onde (m/s), f la fréquence (Hz), et λ la longueur d'onde m.

Mamillan (1958) est le premier à avoir utilisé les ultrasons pour des tests d'investigation sur les pierres de bâtiments. Depuis, leur utilisation s'est élargie à la caractérisation des pierres ornementales du patrimoine.

Les mesures ultrasonores classiquement effectuées dans le domaine patrimonial consistent le plus souvent à mesurer l'intensité et le temps de vol. Ce dernier permet de calculer la vitesse de propagation des ondes traversant un matériau entre un émetteur et un récepteur. Différents travaux ont déjà montré la corrélation existante entre la vitesse de propagation et le stade d'endommagement (Ayling et al. 1995 ; Rasolofosaon et al. 1997 ; Weiss et al. 2000 ; Kahraman et al. 2007 ; Yagiz 2011 ; Kurtulus et al. 2012 ; ...).

Pour une meilleure adaptation à l'application recherchée, la méthode de transmission

ultrasonore (Birch 1960) peut être modifiée par le changement du positionnement du récepteur par rapport à l'émetteur (Figure III-1).

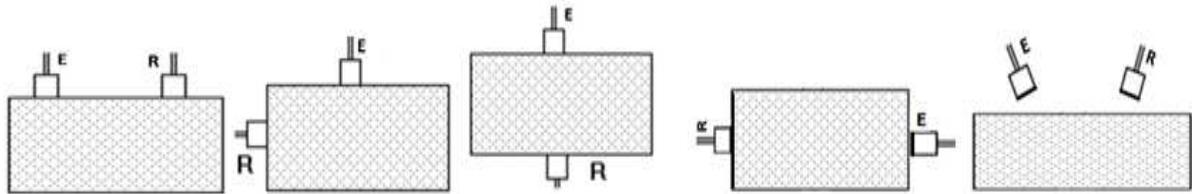


Figure III-2: Les différentes configurations de mesures ultrasons E : émetteur, R : récepteur

In situ, la configuration la plus adaptée est la configuration indirecte (méthode de surface : les 2 deux transducteurs sur la même surface) qui dépend de la technique de « pulse écho » car les œuvres ne sont généralement accessibles que d'un côté. C'est cette configuration qui a été utilisée pour déterminer la profondeur des fissurations dans des matériaux des monuments historiques (Christaras 2009).

Dans le volume de solides élastiques infinis, deux types d'ondes de volume s'y propagent : les ondes longitudinales et les ondes de cisaillement. Cependant les milieux étudiés ayant toujours une interface, d'autres ondes liées à l'interface peuvent s'y propager : les ondes de surface. Si les principales informations concernant ces ondes sont abordées ci-dessous, les détails seront donnés dans le chapitre suivant.

III.1.1.1 Ondes de volume

Les ondes de volumes sont des ondes qui se propagent dans un milieu infini (ou pouvant être considéré comme infini). On distingue 2 types d'ondes (Figure III-3) :

- Ondes de compression, ou ondes P : Pour ces ondes, le déplacement des particules est parallèle (longitudinal) à la direction de propagation de l'onde.
- Ondes de cisaillement, ou ondes S : Le déplacement des particules est orthogonal (transversal) à la direction de propagation de l'onde.

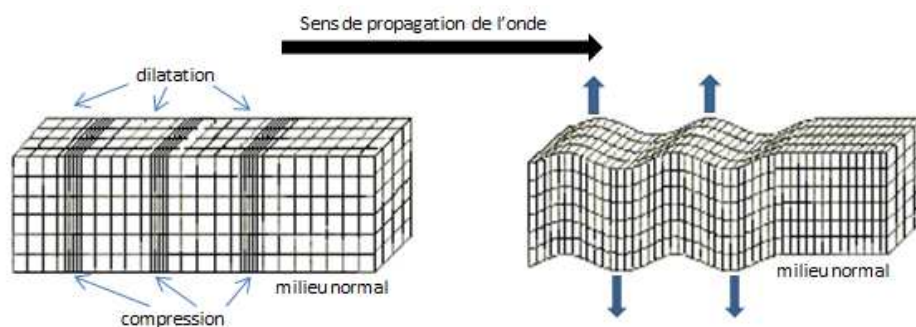


Figure III-3 Propagation des ondes P et S

Pour l'objectif de ce travail, l'intérêt de ces deux ondes est qu'elles sont facilement mesurables et, surtout, qu'elles sont liées au module dynamique d'élasticité (E_{dyn}), de compressibilité K et au coefficient de Poisson ν (Rentsch & Krompholz 1961). Les équations suivantes montrent la relation entre E_{dyn} , ν , V_P , V_S , K et la densité ρ .

$$E_{dyn} = \rho V_P^2 (1 - \nu) \frac{1-2\nu}{1-\nu} = 2\rho V_S^2 (1 + \nu) \quad (3.2)$$

$$\nu = \frac{V_P^2 - 2V_S^2}{2(V_P^2 - V_S^2)} \quad (3.3)$$

$$K = \rho V_S^2 \quad (3.4)$$

III.1.1.2 Ondes de surface

Les ondes de surface affectent seulement le voisinage de la surface du matériau étudié. Parmi ces ondes, on trouve celle de Rayleigh (Rayleigh 1887) qui se propage à la surface d'un milieu isotrope semi-infini dont l'interface est libre. (Figure III.3),

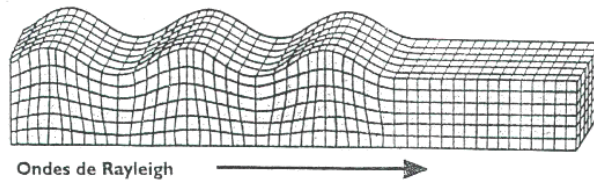


Figure III-3: Propagation de l'onde de Rayleigh

Viktorov (1965) a donné une approximation de la vitesse de Rayleigh V_R en fonction de la vitesse de cisaillement V_S et le coefficient de poisson ν :

$$V_R = \frac{1.12\nu + 0.87}{1 + \nu} V_T \quad (3.5)$$

Pour une valeur de ν "réaliste" ($0,22 < \nu < 0,4$), cette relation conduit à :

$$0.9V_T < V_R < 0.94 V_T \quad (3.6)$$

La vitesse des ondes de Rayleigh est donc très proche, légèrement inférieure, de celle des ondes S. Or, la vitesse de cisaillement est un paramètre très souvent délicat à déterminer car

les ondes S sont difficiles à générer et à identifier. Cette relation entre V_R et V_T peut être mise à profit pour l'évaluation des caractéristiques de cisaillement du milieu.

III.2 Dispositif expérimental pour l'étude de la propagation des ondes de volume

Dans toutes les expériences que nous allons mener dans cette partie, le dispositif expérimental se résume à deux configurations. Soit l'échantillon étudié est positionné entre les deux transducteurs (Emetteur /Récepteur) dans le cas de la technique de transmission (Figure III-4 (a)), soit un seul transducteur est mis en contact jouant le rôle d'émetteur et de récepteur dans le cas de la technique d'écho (Figure III-4 (b)).

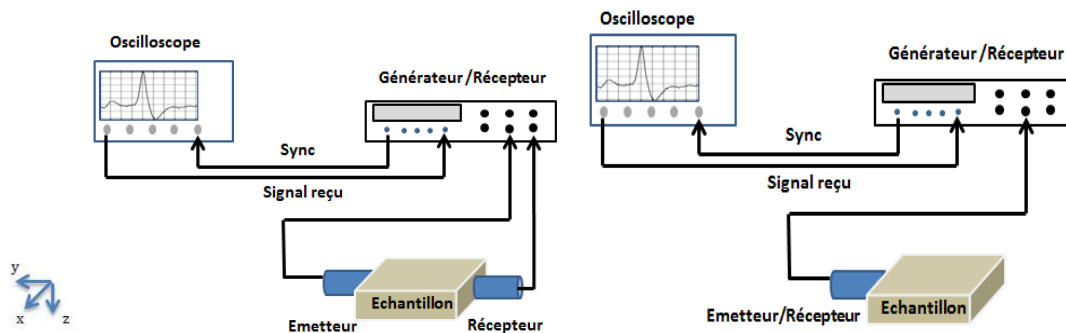


Figure III-4: Dispositif expérimental pour générer et détecter une onde de volume par la technique de transmission(a), par la technique d'écho (b)

En ce qui concerne l'émission, on utilise un générateur d'impulsion électrique (modèle DPR 300 Pulser/Receiver de la marque Sofranel) dont l'amplitude crête est réglable de 100 à 900V, de gain compris entre -13 dB et 66 dB et d'une bande passante de 35MHz et 50MHz. L'impulsion électrique est envoyée à un transducteur émetteur (de fréquence centrale 1 MHz ou 0,5 MHz) qui la convertit en impulsion mécanique ultrasonore. Deux types de transducteurs peuvent être utilisés selon que l'on souhaite étudier la propagation d'onde de compression ou de cisaillement. Afin d'assurer une bonne continuité de l'information entre les transducteurs et la surface de l'échantillon, un couplant de la marque Sofranel est utilisé. Celui-ci permet de minimiser la rupture d'impédance acoustique entre le transducteur et le marbre et d'assurer un couplage mécanique optimum.

La réception des ondes acoustiques est assurée par un transducteur identique au transducteur émetteur est utilisé. Il convertit les signaux ultrasonores en signaux électriques.

Un oscilloscope numérique (modèle LeCroy WaveSurfer 24Xs-A) réalise l'acquisition des signaux électriques. Cet appareil de mesure permet l'enregistrement et la visualisation des différents signaux électriques à analyser, à savoir le signal de l'onde émise (référence) et le signal caractéristique produit par la vibration de la surface, signature acoustique de l'échantillon. Il possède une fréquence d'échantillonnage pouvant aller jusqu'à 2,5GS/s, une bande passante de 200MHz et une résolution verticale de 8-bits.

Via le réseau local, le système instrumental est piloté pour un ordinateur, qui permet le stockage des signaux mesurés (format .dat ou .txt) en vue de leur traitement.

III.3 Estimation de la vitesse et de l'atténuation

III.3.1 Principe de mesure de la vitesse

Cette partie a pour objectif de rappeler les différentes techniques d'estimation du temps de vol, permettant de déterminer la vitesse de propagation des ondes. Selon la procédure de la mesure de ce temps, on accédera à la vitesse de phase ou à la vitesse de groupe (Ploix 2006)

- La vitesse de phase est la distance parcourue par unité de temps, par un point de phase constante de la surface d'onde (par exemple un maximum ou un minimum).
- La vitesse de groupe est la vitesse de propagation de l'enveloppe du train d'onde.

Ces deux vitesses se confondent dans le cas d'un milieu non dispersif, alors qu'elles sont distinctes dans le cas d'un milieu dispersif. Cette dispersion se traduit par une variation de la vitesse de phase des ondes ultrasonores en fonction de la fréquence, a généralement pour effet un changement de la forme d'ondes avec la distance.

Pour mesurer les vitesses de groupe ou de phase, on peut procéder par pointe du signal temporel, par intercorrélation ou par interspectre.

III.3.1.1 Mesure relative des vitesses

La figure III-5 montre à un signal typique d'une onde de compression se propageant dans un bloc de marbre sur une distance $L=10\text{cm}$. Nous pouvons estimer

approximativement la vitesse de l'onde de compression, à l'aide du temps de vol t_{vol} lié au front d'arrivée et la distance L parcourue par l'onde entre l'émetteur et le récepteur. A cause de la faible amplitude et de l'existence de bruit parasite, une détermination précise de t_{vol} est difficile, ce qui induit une difficulté pour déterminer la vitesse $V_{vol} = L/t_{vol}$. En revanche, le temps d'arrivée d'un pic (maximum ou minimum) t_{pic} est plus aisé à mesurer. Si on ne s'intéresse qu'à la variation relative de la vitesse d'onde, $V_{pic} = L/t_{pic}$ fournit une méthode de mesure relative, qui présente l'inconvénient de dépendre fortement de la forme d'onde.

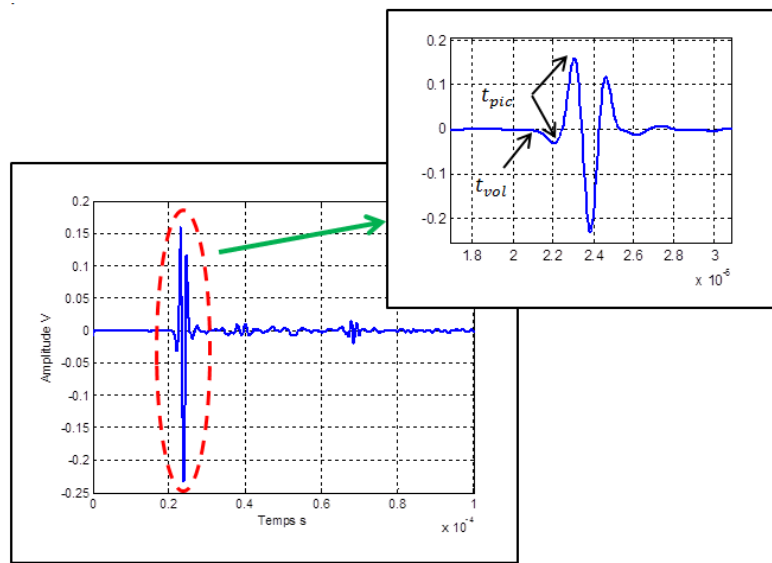


Figure III-5 : t_{vol} et t_{pic} d'une onde de compression traversant un bloque du marbre sain sur une distance de 10cm

Cette technique peut suffire dans bien des cas, mais elle n'est pas satisfaisante pour l'étude qui est menée ici. La mesure absolue des vitesses doit être mise en œuvre.

III.3.1.2 Mesure absolue des vitesses

a) Calcul du temps de retard simple

Afin de s'affranchir de la difficulté de définir la référence $t = 0$, nous cherchons à déterminer la vitesse des ondes par des méthodes dites absolues. Nous pouvons mesurer directement la différence du temps de propagation entre deux signaux parcourant deux distances différentes (Figure IV-3). Puis nous déterminons précisément la vitesse d'onde par $V = \Delta L / \Delta t$ à l'aide du retard Δt entre ces deux signaux.

Cette méthode revient donc à estimer le retard du groupe Δt_g entre deux ondes $S1(t)$ et $S2(t)$ (correspond respectivement aux distance de parcours $L1$ et $L2$). Ce retard peut être estimé par une simple différence entre le temps de vol du premier pic (Figure III-6) :

$$\Delta t_g \approx t_{pic}^{L2} - t_{pic}^{L1} \quad (3.7)$$

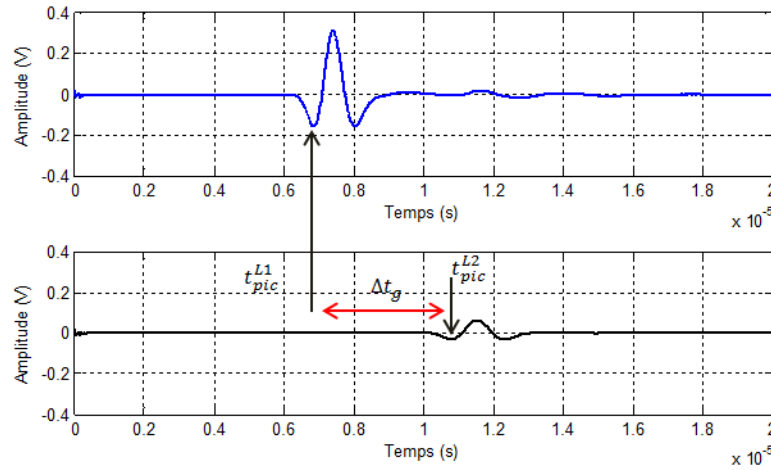


Figure III-6 : Retard de groupe Δt_g d'une onde de compression entre deux positions $L1=3cm$ et $L2=5cm$

Cependant, l'estimation des temps d'arrivée des ondes est directement liée à la précision avec laquelle on détermine les pics.

b) Calcul du temps de retard par intercorrélation

Une des techniques les plus fiables pour mesurer la vitesse des ultrasons consiste à calculer le décalage temporel de propagation entre les deux signaux considérés, en les comparant de façon globale afin de limiter les faibles effets de la dispersion. Ainsi, comme l'illustre la figure III-7, alors que le premier signal parcourt la distance L_1 pendant un temps t_1 à la vitesse V , le second signal parcourt avec la même vitesse, la distance L_2 en un temps t_2 . Le décalage temporel Δt est le retard de propagation correspondant à la distance parcourue pour aller de la position initiale $x = L_1$ à la position distante de $L_2 - L_1$, soit :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{L_2}{V} - \frac{L_1}{V} = \frac{L_2 - L_1}{V} \quad (3.8)$$

Pour déterminer plus précisément cet écart temporel Δt entre deux signaux, supposés de formes comparables, la technique d'intercorrélation est couramment utilisée. Rappelons que

la fonction d'intercorrélation C_{xy} entre les deux signaux réels $x(t)$ et $y(t)$ est définie par :

$$C_{xy}(\tau) = \int x(\tau)y(t + \tau)d\tau \quad (3.9)$$

La figure III-7 présente la fonction d'intercorrélation $C_{xy}(\tau)$ entre $S1(t)$ et $S2(t)$. Le retard τ_{max} correspond à la position du maximum de l'intercorrélation $C_{xy}(\tau)$; il fournit le temps de groupe $\Delta t_g = \tau_{max}$ et ainsi la vitesse de groupe de l'onde :

$$V_g = \Delta L / \Delta t_g. \quad (3.10)$$

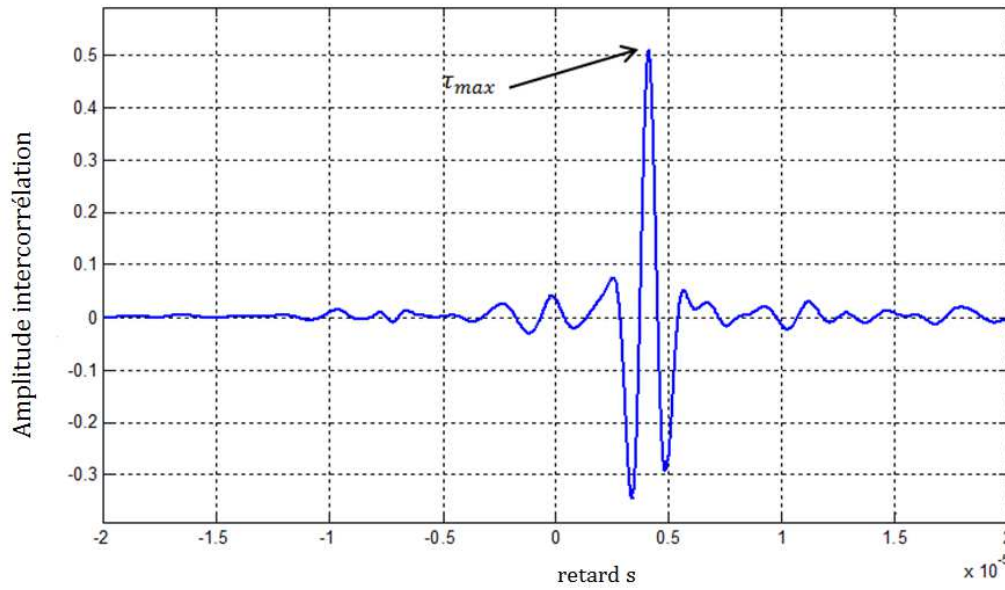


Figure III -7 : Fonction d'intercorrélation et son retard de groupe entre deux ondes de compression pour deux positions $L1=3cm$ et $L2=5cm$.

On voit ici clairement tout l'intérêt de cette méthode pour affiner l'estimation de la vitesse de propagation des ondes dans le marbre.

c) Calcul de la vitesse de phase à partir du rapport des spectres

Une autre technique de mesure de la vitesse de propagation consiste à comparer les spectres de phase des signaux $x(t)$ et $y(t)$ pour en déduire la valeur de la vitesse de phase en fonction de la fréquence.

Pour les ondes mesurées à deux distances $x = L1$ et $L2 (>L1)$, la différence de phase entre les deux signaux est $\Delta\varphi = k(L2 - L1) = \omega(L2 - L1)/V_{phi}$, d'où la vitesse de phase est donnée par :

$$V_{\varphi} = \omega \frac{\Delta L}{\Delta \varphi} = \frac{\omega(L_2 - L_1)}{\varphi_{L_2} - \varphi_{L_1}} \quad (3.11)$$

III.3.1.3 Calcul d'incertitude

Bien entendu, en vue de faire une analyse à la fois qualitative et quantitative de ces paramètres physiques, le degré de confiance sur les valeurs obtenues a été vérifié. Pour cela, l'incertitude de la mesure a été calculée en répercutant les incertitudes des différents termes intervenant dans l'estimation de la variable recherchée. Ainsi, pour estimer la vitesse de propagation, il faut faire appel à l'incertitude de mesure sur le temps de vol et la distance parcourue selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.12)$$

a) Compensation sur le temps de vol

L'incertitude sur le temps de vol est liée au transducteur en lui-même. L'établissement de cette incertitude est réalisé à partir d'une mesure de temps de vol à vide, c'est-à-dire quand les deux transducteurs (émetteur et récepteur) sont en contact sans échantillon entre eux (*Figure III-8*). Cette mesure a été effectuée tous les transducteurs utilisés lors de ces travaux.

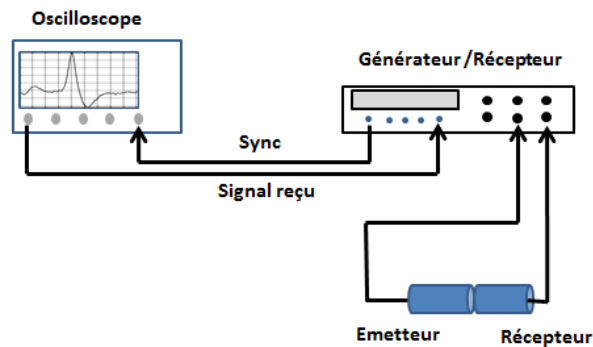


Figure III-8 : Mesure à vide pour calculer l'incertitude temporelle

Les différentes incertitudes temporelles pour les quatre paires de transducteurs sont résumées dans le Tableau III-1.

$\Delta t_{c_1} (\mu s)$	$\Delta t_{c_{0.5}} (\mu s)$	$\Delta t_{cs_1} (\mu s)$	$\Delta t_{cs_{0.5}} (\mu s)$
0,2	0,3	0,2	0,4

Tableau III-1 : Incertitudes temporelles des transducteurs utilisés en μs (c_1 : compression 1 MHz; $c_{0.5}$: compression 0,5 MHz; cs_1 : Cisaillement 1 MHz; $cs_{0.5}$: cisaillement 0,5 MHz)

b) L'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse. On peut donc estimer la précision de cette mesure à de $5 \cdot 10^{-5}$ m près.

III.3.2 Principe de mesure de l'atténuation

Une onde ultrasonore peut perdre de l'énergie lors de sa propagation dans un milieu. Cette observation expérimentale constitue une caractéristique importante de la propagation. Dans un matériau homogène et à faces parallèles par exemple, on observe cette perte d'énergie en enregistrant les échos successifs. En négligeant les effets de la diffraction du faisceau, l'enveloppe d'une séquence d'échos présente alors une décroissance exponentielle (Figure III-9) de l'amplitude de la forme $\exp(-\alpha x)$, où α est le coefficient d'atténuation de l'onde (Goebbels 1980).

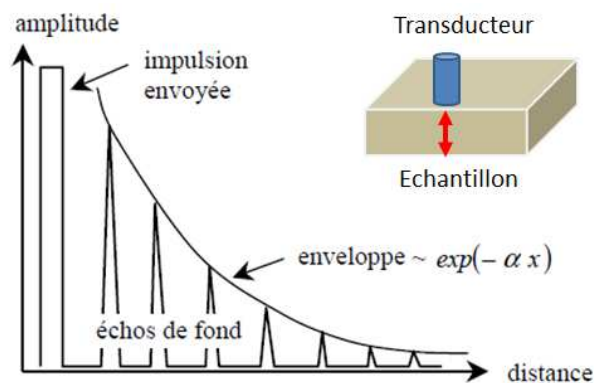


Figure III-9 : Décroissance exponentielle des échos en négligeant la diffraction (modifié d'après Goebbels 1980)

L'atténuation intrinsèque désigne la perte d'énergie due exclusivement aux interactions entre la microstructure du milieu et l'onde. Elle ne dépend ni de la géométrie de la pièce, ni de la méthode et de la configuration de mesure. Autrement dit, tous les autres phénomènes extérieurs ne peuvent être assimilés à l'atténuation intrinsèque du milieu traversé. Ces phénomènes peuvent être la réflexion/transmission aux interfaces entre l'échantillon et le milieu extérieur, ou encore la divergence du faisceau, propre à la propagation de tout faisceau de section limitée. L'atténuation intrinsèque est causée par deux catégories de phénomènes, l'absorption et la diffusion.

Les méthodes de caractérisation sont nombreuses. Celles utilisées pour mesurer

l'atténuation ultrasonore peuvent être regroupées en trois catégories principales : les mesures au contact, les mesures sans contact et les mesures en immersion. Ces dernières sont exclues dans le domaine applicatif qui concerne ce travail.

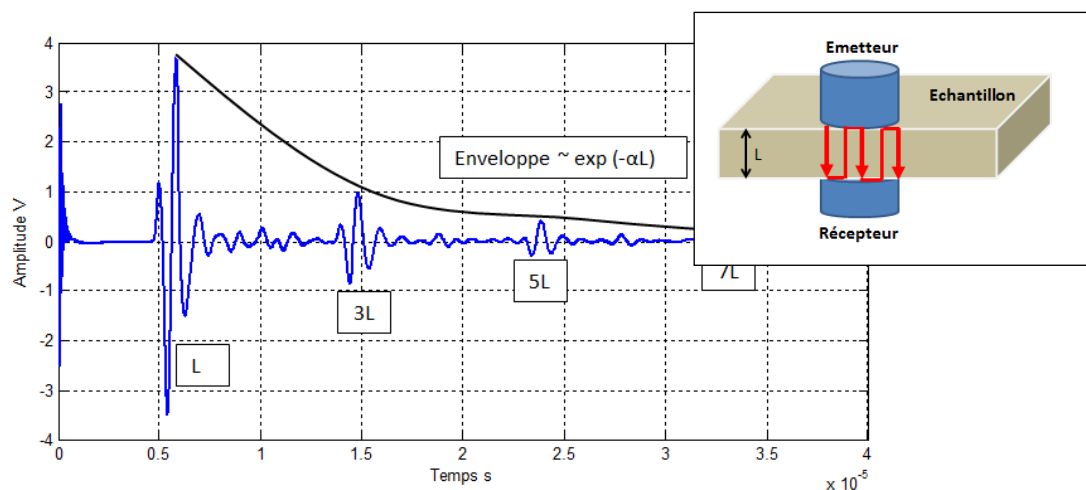


Figure III-10 : Principe de la mesure au contact, en mode transmission d'un échantillon de marbre d'épaisseur $L=2,5\text{cm}$

Dans ces travaux, on aborde l'interaction entre onde et matériau selon l'état de dégradation, ce qui implique d'aborder la notion de l'atténuation en fonction du stade de dégradation et le changement concernant l'amplitude des signaux et non en fonction de la distance parcourue. A titre d'exemple, la Figure III-11 nous montre l'évolution de l'amplitude du signal d'une onde de compression en fonction des cycles de vieillissement artificiels subis par l'échantillon. Cette variation d'amplitude doit maintenant être corrélée aux modifications du matériau.

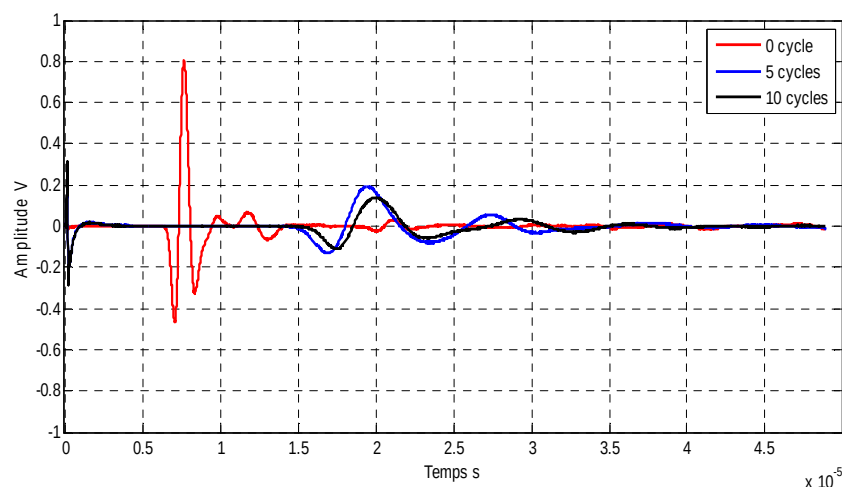


Figure III-11 : Atténuation d'une onde de compression sur une distance $L=3\text{cm}$ en fonction de cycles de vieillissement artificiel

III.4 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, cinq échantillons ont été préparés. Il s'agit de blocs de marbre de forme rectangulaire qui présente différents stades de dégradation, dont le tableau suivant redonne la description détaillée.

Echantillon	Origine	Dimension en mm (x, y, z) ± 0.05	Stade de dégradation
A	Marbre de Carrare blanc fourni par le Château de Versailles	55,12 x 81,42 x 41,35	Désagrégation saccharoïde surfactive avancée
B	Marbre de Carrare blanc fourni par le Château de Versailles	58,23 x 68,42 x 28,12	Désagrégation saccharoïde surfactive peu avancée
C	Marbre de Carrare blanc fourni par le Château de Versailles	63,51 x 03,04 x 26,39	Début de désagrégation saccharoïde surfactive
D	Marbre blanc ordinaire sain	47,68 x 99,51 x 29,91	sain

Tableau III-2 : Description des échantillons utilisés dans cette étude

III.4.1 Méthode d'écho

Des transducteurs de 1 MHz et 0,5 MHz sont utilisés pour effectuer des mesures de propagation d'ondes acoustiques de cisaillement et de compression par la méthode écho dans les deux plan (xy) correspondant à la surface à l'air libre (pour les plaques vieilles naturellement) et dans le plan (xz) correspondant à l'épaisseur de l'échantillon.

En considérant les marbres vieillis naturellement, fournis par le Château de Versailles, les deux figures III-12 et III-13 montrent successivement les résultats obtenus pour les deux échantillons C et B. Pour l'échantillon A qui représente une dégradation saccharoïde avancée, les signaux obtenus étaient inexploitable car trop bruités à cause du stade avancé de l'altération.

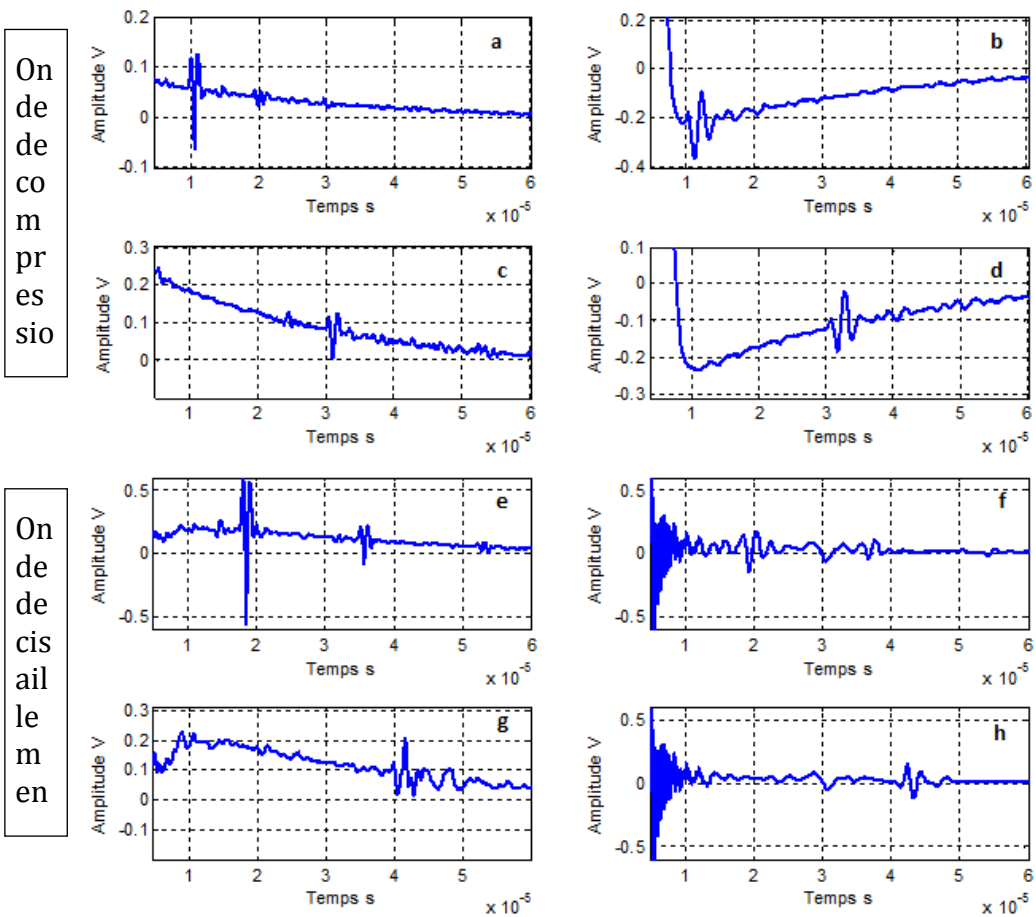


Figure III-12 : Ondes de compression traversant le bloc C : (a) 1MHz dans le plan (xz), (b) 0.5MHz dans le plan (xz), (c) 1MHz dans le plan (xy), (d) 0.5MHz dans le plan (xy). De cisaillement : (e) 1MHz dans le plan (xz), (f) 0.5MHz dans le plan (xz), (g) 1MHz dans le plan (xy), (h) 0.5MHz dans le plan (xy).

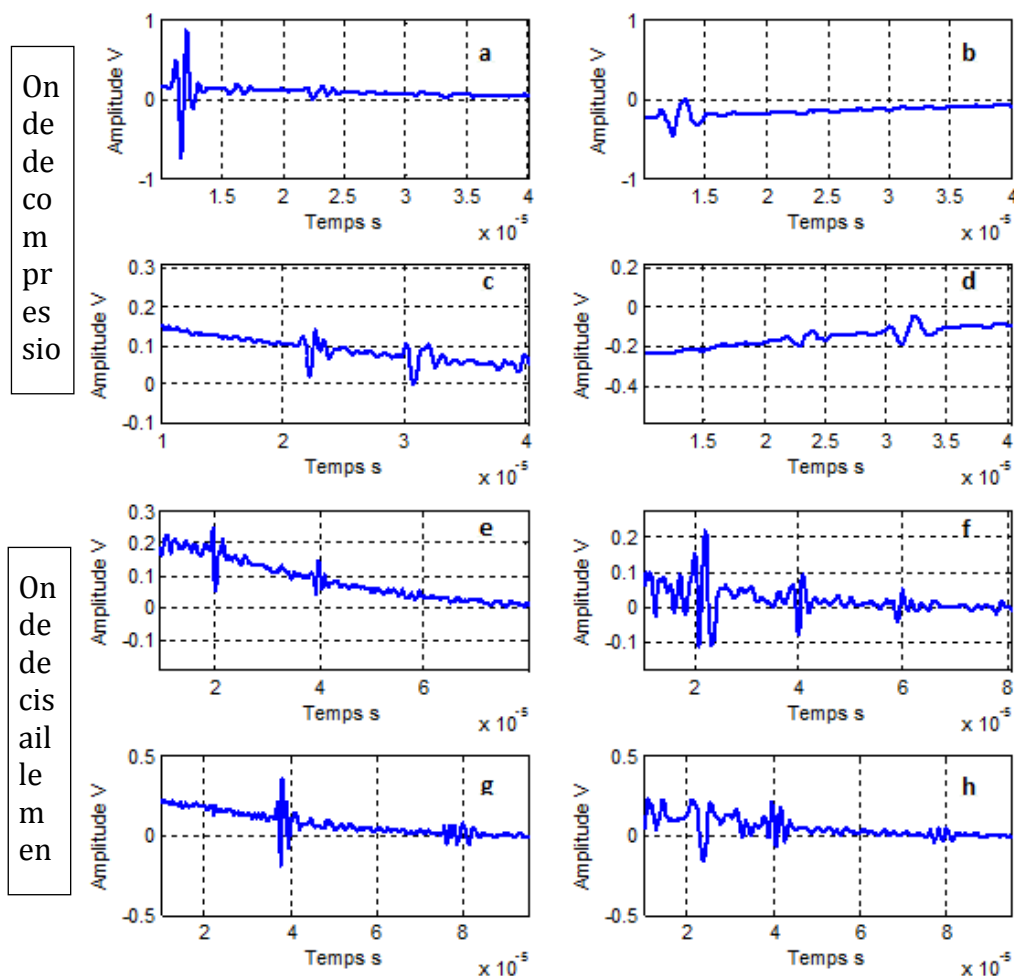


Figure III-13 : Ondes de volume traversant le bloc B de compression : (a) 1MHz dans le plan (xz), (b) 0.5MHz dans le plan (xz), (c) 1MHz dans le plan (xy), (d) 0.5MHz dans le plan (xy). De cisaillement : (e) 1MHz dans le plan (xz), (f) 0.5MHz dans le plan (xz), (g) 1MHz dans le plan (xy), (h) 0.5MHz dans le plan (xy).

A partir des figures III-12 et III-13, on confirme que l'onde de cisaillement semble plus sensible à la dégradation que l'onde de compression. Comme elle plus tard, elle s'atténue plus.

En ce qui concerne les vitesses de compression et de cisaillement, on observe que les valeurs sont moins élevées pour B que pour C, ce qui est cohérent avec leurs stades de dégradations respectives (Tableau III-3). On constate aussi une homogénéité de la vitesse de cisaillement dans les deux plans (xy) et (xz) (figure III-4), et une grande différence pour la vitesse de compression entre sa valeur dans le plan (xz) et (xy). Cette différence peut s'expliquer soit par la coplanarité de l'axe cristallographique c et le plan (xz) ou par l'existence du veinage dans le plan (xz). Néanmoins, la première hypothèse reste la plus privilégiée en tenant compte de la qualité statuaire du marbre de Carrare utilisé dans les statues de Château de Versailles.

Onde	Compression				Cisaillement			
Plan	xy		xz		xy		xz	
Fréquence MHz	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
V(m/s)	4213	4168	5377	5337	3174	3161	3028	3028
Plaque C	±	±	±	±	±	±	±	±
	31,3	40,3	119,9	174,8	18,4	33,9	40,6	75,4
V(m/s)	3870	3883	5222	5174	3174	2949	2922	2862
Plaque B	±	±	±	±	±	±	±	±
	29,1	42,2	105,9	151,6	20,1	32,4	35,5	63,2

Tableau III-3: Vitesse de compression et de cisaillement des deux échantillons C et B.

En ce qui concerne le marbre artificiellement altéré par les cycles thermiques, les mesures de vitesse de l'échantillon D montrent que celui-ci est de moindre qualité que le marbre utilisé au Château du Versailles (Figure III-14), car les vitesses sont du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon C (Tableau III-4).

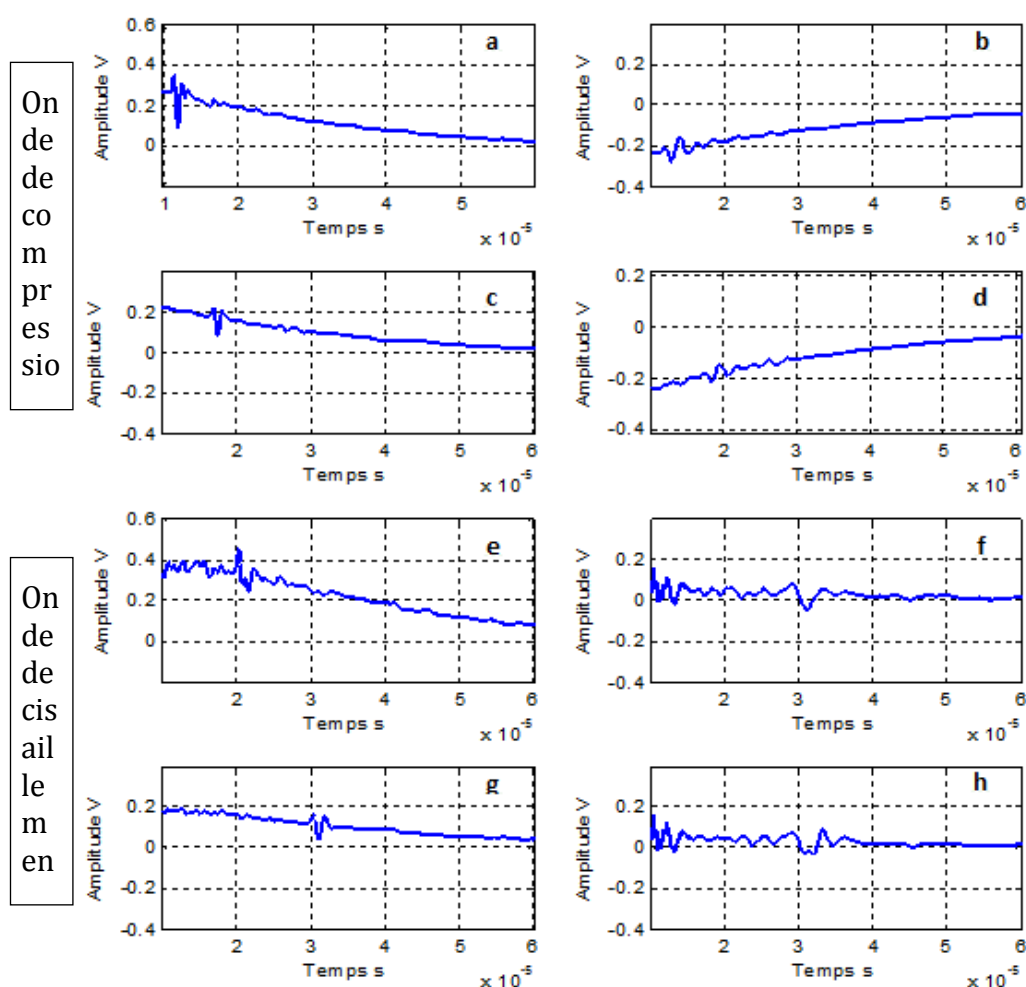


Figure III-14 : Ondes de volume traversant le bloc D de compression : (a) 1MHz dans le plan (xz), (b) 0.5MHz dans le plan (xz), (c) 1MHz dans le plan (xy), (d) 0.5MHz dans le plan (xy). De cisaillement : (e) 1MHz dans le plan (xz), (f) 0.5MHz dans le plan (xz), (g) 1MHz dans le plan (xy), (h) 0.5MHz dans le plan (xy).

Onde	Compression				Cisaillement			
Plan	xy		xz		xy		xz	
Fréquence MHz	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
T_vol (µs)	16,5	16,8	10,8	10,9	29,5	29,1	19,3	
	±	±	±	±	±	±	±	
	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	
V (m/s)	5781	5678	5537	5486	3234	3278	3098	
	±	±	±	±	±	±	±	
	76,1	107,3	111,8	160,2	25,3	48,5	37,3	

Tableau III-4: Temps de vol et vitesse de compression et de cisaillement pour l'échantillon D.

La méthode d'écho, présente d'un côté une facilité d'application in situ (dans le cas où les échantillons sont accessibles seulement d'un côté), mais a l'inconvénient de fournir des signaux bruités et non exploitable à des stades d'altération peu élevé. Pour surmonter cet inconvénient, on va utiliser par la suite la méthode de transmission.

III.4.2 Méthode de transmission

Pour dépasser les problématiques d'atténuation des signaux dans les cas où le matériau est trop altéré, qui se trouvent donc inexploitable par la technique d'écho, l'utilisation de la méthode de transmission (quand c'est possible) reste plus avantageuse grâce à la distance parcourue par l'onde qui est de moitié par rapport à celle utilisée dans la technique d'écho.

III.4.2.1 Plaques naturelles

Les signaux obtenus par la technique de transmission sont moins bruités que ceux obtenus par la technique précédente, d'où la facilité d'extraire le temps de vol de l'onde et ensuite sa vitesse. Les deux figures III-15 et 16 montrent les signaux de compression et de cisaillement respectivement traversant la plaque C.

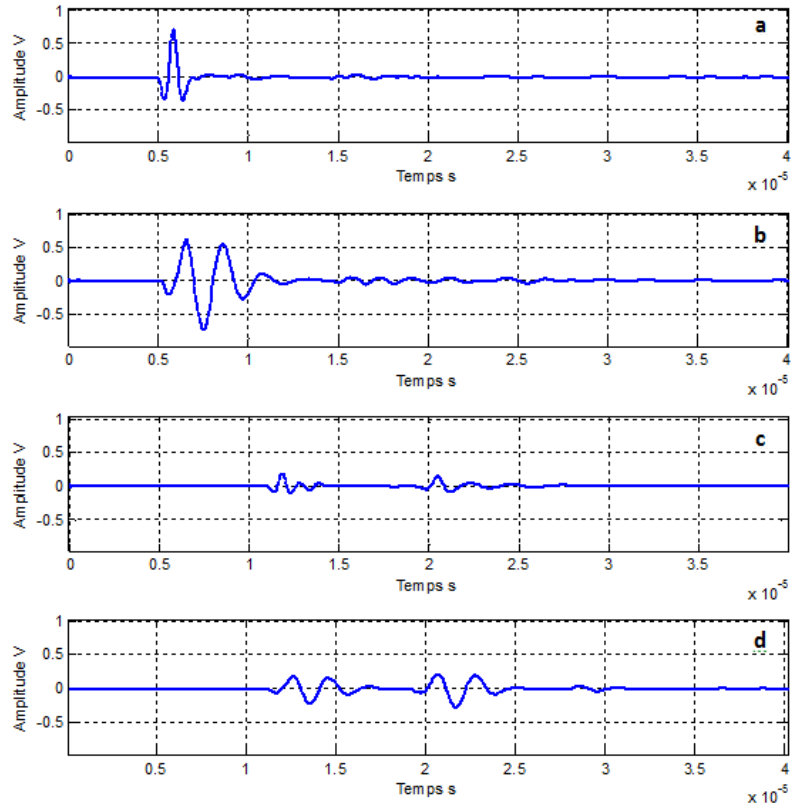


Figure III-15 : Ondes de compression traversant le bloc C : (a) 1MHz dans le plan (xz), (b) 0.5MHz dans le plan (xz), (c) 1MHz dans le plan (xy), (d) 0.5MHz dans le plan (xy)

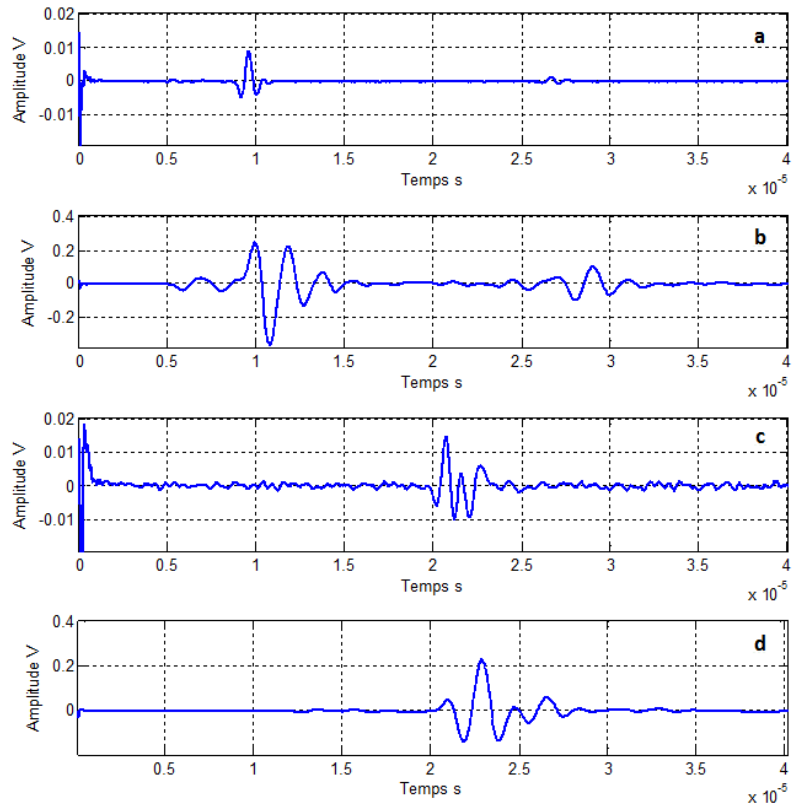


Figure III-16 : Ondes de cisaillement traversant le bloc C : (a) 1MHz dans le plan (xz), (b) 0.5MHz dans le plan (xz), (c) 1MHz dans le plan (xy), (d) 0.5MHz dans le plan (xy)

Les résultats obtenus concernant les trois échantillons A, B et C confirment les hypothèses faites à l'œil nu concernant le degré de dégradation. Ainsi, les vitesses sont d'ordre décroissant de l'échantillon C, B et A (Tableau III-5), c'est-à-dire de l'échantillon sain au plus altéré.

On peut constater aussi (Tableau III-5) :

- Pour toutes les combinaisons (échantillon, plan et transducteur utilisé), la vitesse de compression (longueur d'onde en compression) est supérieure à celle de cisaillement (longueur d'onde en cisaillement)
- Les vitesses (longueurs d'ondes) sont supérieures dans le plan (xy) par rapport au plan (xz).
- La longueur d'onde diminue avec l'augmentation du stade d'altération.

Onde		Compression				Cisaillement			
Plan		xy		xz		xy		xz	
Fréquence MHz		1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
Plaque C	V(m/s)	5721 ± 107,60	5670 ± 156,35	5375 ± 229,61	5164 ± 313,61	3240 ± 35,61	3175 ± 66,01	2993 ± 73,71	3062 ± 148,27
	λ (mm)	5.7	11.3	5.3	10.3	3.2	6.3	3.1	6.1
Plaque B	V(m/s)	5442 ± 106,39	5402 ± 157,25	5032 ± 188,64	5032 ± 278,51	3182 ± 37,51	3113 ± 69,28	2875 ± 63,78	2818 ± 17,72
	λ (mm)	5.4	10.8	5	10	3.1	6.2	2.8	5.6
Plaque A	V(m/s)	5097 ± 117,52	5167 ± 173,76	4808 ± 117,63	4352 ± 142,71	3012 ± 35,65	N.C	2720 ± 39,08	2568 ± 66,91
	λ (mm)	5.1	10.2	4.8	8.6	3	N.C	2.7	5

Tableau III-5: Vitesses de compression et de cisaillement des trois échantillons A, B et C.

III.4.2.2 Plaque altérée artificiellement

Pour une meilleure compréhension de l'évolution de la vitesse en fonction de l'état d'altération, des séries de mesures d'ondes de compression et de cisaillement ont été effectués sur un nouvel échantillon (noté E : l'échantillon D qu'a subi une altération accélérée) au cours des cycles de vieillissement artificiel.

a) *Compression*

Des mesures de vitesse de compression à partir du temps de vol sont effectuées, en utilisant les deux transducteurs de 1 et 0,5 MHz. Ces mesures montrent une évolution décroissante de l'amplitude et du temps de vol avec le nombre de cycles de vieillissement appliqué sur l'échantillon. On a pu constater une atténuation beaucoup plus marquée au passage de 5 à 10 cycles d'altération. Cela confirme que l'altération de la surface et en interne au marbre n'est pas linéaire en fonction du nombre de cycle, et qu'une étape charnière dans le processus d'endommagement se produit entre les cycles 5 et 10.

A partir des signaux temporels, on peut extraire le temps de vol qui croît avec l'augmentation du nombre de cycles de vieillissement (Tableau III-6). Par la suite, ce temps vol est utilisé dans le calcul de la vitesse (Tableau III-7).

	0 cycle	5 cycles	10 cycles	15 cycles	20 cycles	25 cycles	30 cycles
t_{vol} (s) 1 MHz	6,4±0,2	8,9±0,2	9,0±0,2	9,8±0,2	11,4±0,2	10,5±0,2	19,4±0,2
t_{vol} (s) 0,5 MHz	6,6±0,3	8,9±0,3	9,2±0,3	10,4±0,3	11,2±0,3	10,8±0,3	18,1±0,3

Tableau III-6: Temps de vol de l'onde de compression en fonction du nombre de cycles d'altération

	0 cycle	5 cycles	10 cycles	15 cycles	20 cycles	25 cycles	30 cycles
V_p (m.s⁻¹) 1 MHz	4845 ± 159,23	3484 ± 83,92	3445 ± 82,12	3164 ± 69,68	2720 ± 52,11	2953 ± 61,01	1598 ± 19,06
V_p (m.s⁻¹) 0,5 MHz	4698 ± 221,14	3484 ± 123,06	3370 ± 115,35	2981 ± 90,82	2768 ± 78,63	2871 ± 84,39	1713 ± 31,16

Tableau III-7: Vitesse de compression en fonction du nombre de cycles d'altération

La figure III-17 montre l'évolution de la vitesse de compression en fonction de cycles d'altération.

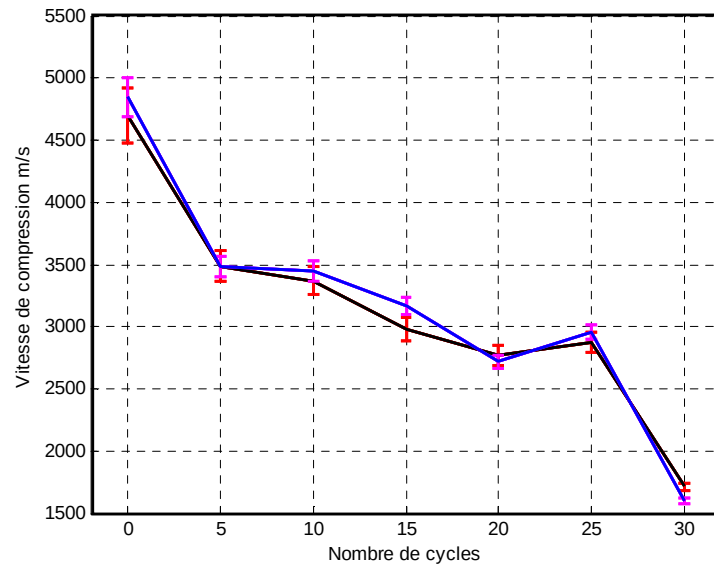


Figure III-17 Vitesse de compression en fonction de cycles d'altération en utilisant un transducteur de : 0.5MHz noir, 1MHz bleu

b) Cisaillement

Les mesures de vitesse de cisaillement, en utilisant 2 transducteurs de 1 et 0.5Mhz, étaient effectuées. Elles montrent la même constatation que pour les ondes de compression, à savoir une augmentation de l'atténuation ainsi du temps de vol avec le nombre de cycles de vieillissement appliqué sur l'échantillon. A noter cette fois que les ondes de cisaillement sont très fortement impactées par le passage de 0 à 5 cycles.

De la même manière que précédemment, on peut extraire, à partir des signaux temporels, le temps de vol qui augmente en fonction du nombre de cycles de vieillissement (Tableau III-8), ainsi que la vitesse de propagation (Tableau III-9).

	0 cycle	5 cycles	10 cycles	15 cycles	20 cycles	25 cycles	30 cycles
t_{vol} (s) 1 MHz	10.9±0.2	13.5±0.2	13.8±0.2	16.2±0.2	17.3±0.2	18.2±0.2	24.1±0.2
t_{vol} (s) 0,5 MHz	9.2±0.4	10.8±0.4	11.1±0.4	12.2±0.4	17.2±0.4	18.5±0.4	33.8±0.4

Tableau III-8: Temps de vol de l'onde de cisaillement en fonction du nombre de cycles d'altération

	0 cycle	5 cycles	10 cycles	15 cycles	20 cycles	25 cycles	30 cycles
V_s (m.s⁻¹) 1 MHz	2844,95 ± 56,79	2297,04 ± 37,73	2247,10 ± 36,19	1914,19 ± 26,72	1792,48 ± 23,61	1703,85 ± 21,47	1286,72 ± 12,57
V_s (m.s⁻¹) 0,5 MHz	3370,65 ± 151,98	2871,29 ± 110,97	2793,69 ± 105,18	2521,13 ± 86,05	1802,90 ± 44,83	1676,21 ± 38,94	917,45 ± 12,34

Tableau III-9: Vitesse de cisaillement en fonction du nombre de cycles d'altération

La figure III-18 montre l'évolution de la vitesse de compression en fonction de cycles d'altération.

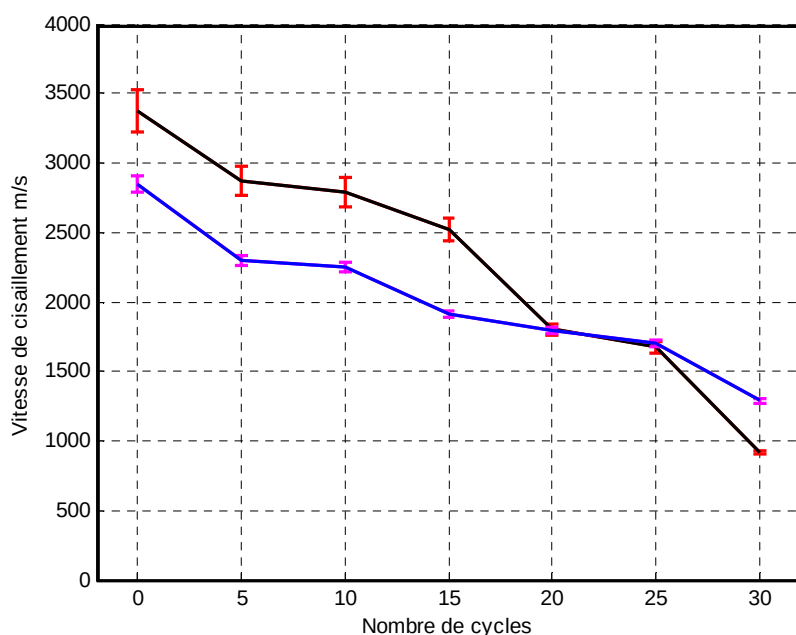


Figure III-18 : Vitesse de cisaillement en fonction de cycles d'altération en utilisant un transducteur de : 0,5 MHz noir, 1 MHz bleu

III.4.2.3 Propriétés physiques et mécaniques

L'évolution de paramètres physiques tels que les module d'élasticité, de compressibilité, de poisson et l'atténuation dans la plaque D au long du processus de l'altération artificielle.

Le calcul de ces propriétés nécessite en premier de suivre l'évolution de la masse et de la masse volumique de l'échantillon. Le tableau III -10 montre l'évolution de ces deux paramètres.

Nb de cycle	0	5	10	15	20	25	30
Masse (g)	408,65 ± 0,01	406,21 ± 0,01	405,71 ± 0,01	402,34 ± 0,01	401,05 ± 0,01	399,64 ± 0,01	399,19 ± 0,01
Masse volumique (kg/m ³)	2777 ± 8,85	2760 ± 8,81	2757 ± 8,79	2734 ± 8,71	2725 ± 8,69	2716 ± 8,66	2713 ± 8,65

Tableau III-10: Vitesse de cisaillement en fonction du nombre de cycles d'altération

Entre l'état sain et après 30 cycles, la masse volumique passe de 2777 kg.m⁻³ à 2713kg.m⁻³. Cette perte de masse peut être due à une perte de grain, perte de résidus existants

dans les pores ou les deux processus.

L'évolution de module de Young (comme défini à l'Equ. II.3 du chapitre 2), nous montre une baisse significative allant de 60 GPa pour l'état sain à 9 GPa après 30 cycles (Figure III-19).

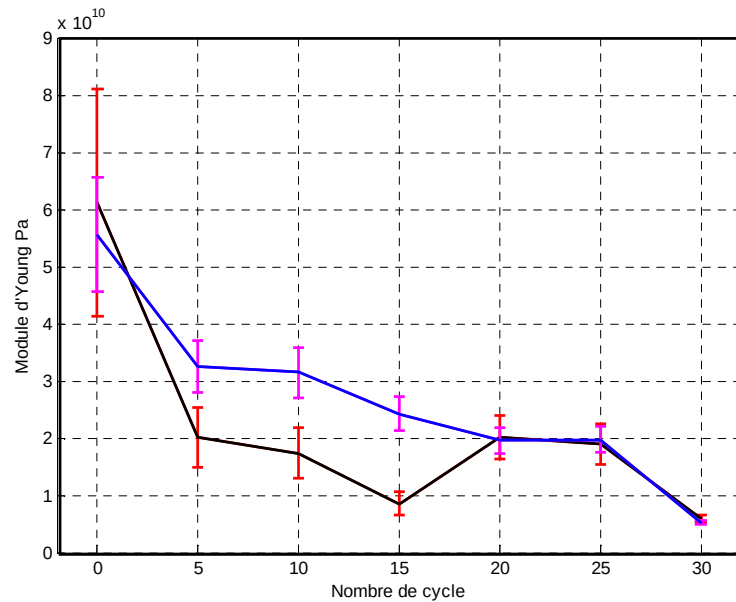


Figure III-19: Module d'élasticité de l'échantillon vieilli artificiellement en fonction de nombre de cycles d'altération en utilisant un transducteur de : 0,5 MHz (noir) et 1 MHz (bleu)

La Figure III-20, nous montre l'évolution de module de compressibilité (comme défini à l'Equ. II. 5 du chapitre 2). Ce dernier évolue d'une façon décroissante de l'échantillon sain à l'altéré.

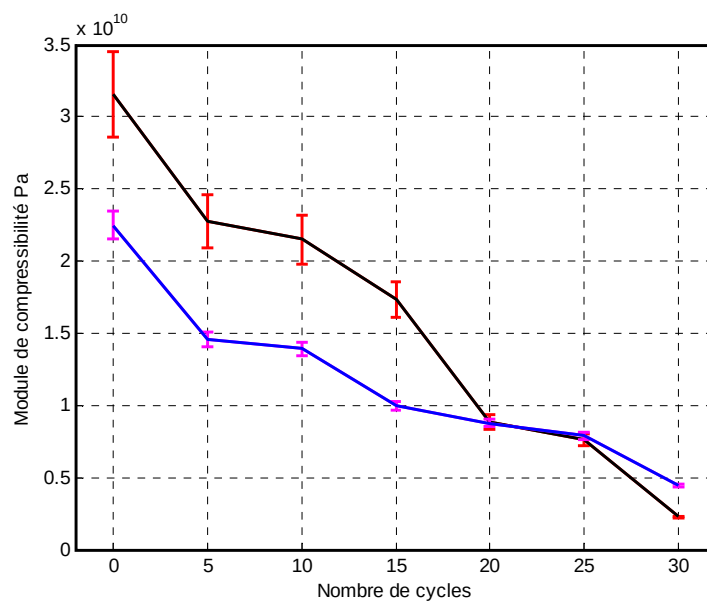


Figure III-20 : Module de compressibilité en utilisant un transducteur de : 0,5 MHz (en noir) et 1 MHz (en bleu)

L'atténuation aussi évolue en fonction de l'état de dégradation. Néanmoins son évolution n'est pas identique entre les ondes de compression et cisaillement. Pour les ondes de cisaillement, une significative baisse d'amplitude lors des 5 premiers cycles est rencontrée puis une perte plus stable au-delà de là (Figure III-21 et 22)

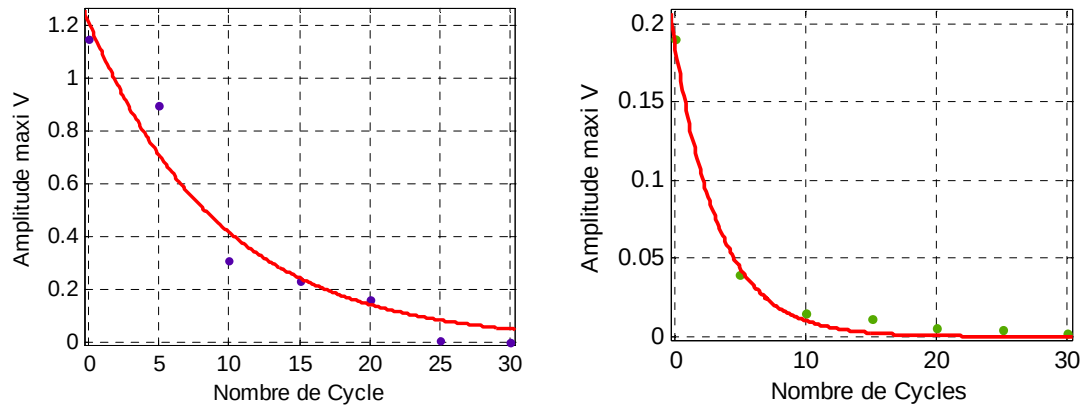


Figure III-21 : Atténuation en fonction du nombre de cycle, en utilisant des transducteurs de 1Mhz : compression (à gauche), cisaillement (à droite)

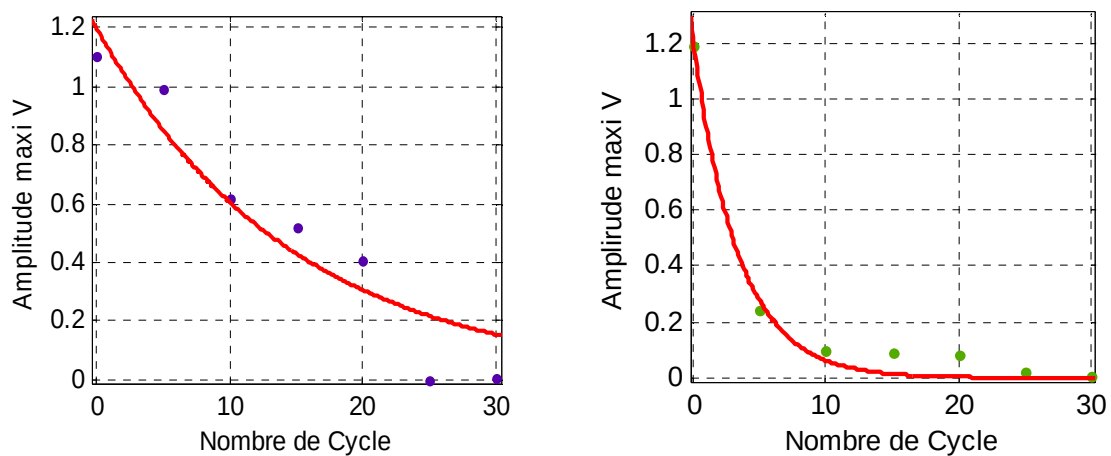


Figure III-22 : Atténuation en fonction du nombre de cycle, en utilisant des transducteurs de 0.5Mhz : compression (a), cisaillement (b)

III.5 Analyse Temps-Fréquence

III.5.1 Généralités

La transformée de Gabor (Gabor 1946) est la première représentation temps-fréquence à avoir été mise en œuvre. Cette transformée est nommée ainsi d'après Dennis Gabor, qui a reçu le prix Nobel de physique de 1971 pour son invention et le développement de la méthode holographique. Elle est basée sur une fenêtre de forme gaussienne de largeur donnée et pour laquelle D. Gabor a montré une localisation temporelle et fréquentielle optimale.

Dans ces travaux, on utilise des signaux à une dimension, les deux principaux domaines de caractérisation de ces signaux sont le domaine temporel et le domaine fréquentiel. Les méthodes d'analyse temps-fréquence permettent la localisation de fréquences dans le temps (Daubechies 1990). On se contentera de la transformée de Gabor 1D comme la méthode d'analyse temps-fréquence et dont son extension à plusieurs dimensions a été démontrée comme étant robuste et efficace (Martinez 1998 ; Goossens 2007 ; Askari & Ferguson 2012 ;

L'étude de la réponse impulsionnelle d'un échantillon est très avantageuse car elle permet l'étude de cette réponse mécanique dans une large bande de fréquences en une seule acquisition. Couplées à une analyse de Gabor, ces mesures permettent de localiser les ondes acoustiques et d'estimer leurs paramètres, longueur d'onde, fréquence (Martinez et al. 2006).

Pour plus de détails, l'annexe B explique en fin de manuscrit la théorie et la mise en œuvre de cette transformée de Gabor.

III.5.2 Plaques vieillies naturellement

Dans cette partie la transformée de Gabor 1D est appliquée sur les trois échantillons vieillies naturellement A, B et C pour des ondes de compression et de cisaillement dans le plan (xz) avec les deux transducteurs à 1 MHz et 0,5 MHz.

Comme précédemment avec d'autres méthodes, les variations sont infimes entre les deux échantillons B et C. La transformée de Gabor 1D donne des résultats quasi-identiques pour la fréquence centrale transmise et la bande passante, ce qui confirme que les stades d'altération sont proches

La transformée de Gabor 1D de l'échantillon A donne des résultats différents, surtout pour l'onde de compression en utilisant le transducteur 1 MHz. Sa fréquence centrale transmise est de 0,45 MHz, ce qui est plus petit par rapport à celles des échantillons B et C dont la fréquence centrale est de 0,82 MHz pour C et 0,85 pour B. On constate aussi une variation de la bande passante entre l'échantillon A et les deux autres échantillons B et C ; une bande passante de 0,25 MHz - 1,4 MHz pour C, une bande passante de 0,38 MHz - 1,4 MHz pour B et une bande passante de 0,3 MHz - 0,6 MHz pour A (Figure III-23).

Ces variations en fréquence centrale transmise et en bande passante représentent une information majeure, pour le suivi de l'altération des pierres. Plus le marbre est altéré, plus l'apparition des fissurations et de cavité apparaissent. Dans ce cas, le matériau se comporte comme un filtre passe bas :

- laissant passer les basses fréquences et donc les grandes longueurs d'onde,
- supprimant les hautes fréquences, *ie* les petites longueurs d'ondes.

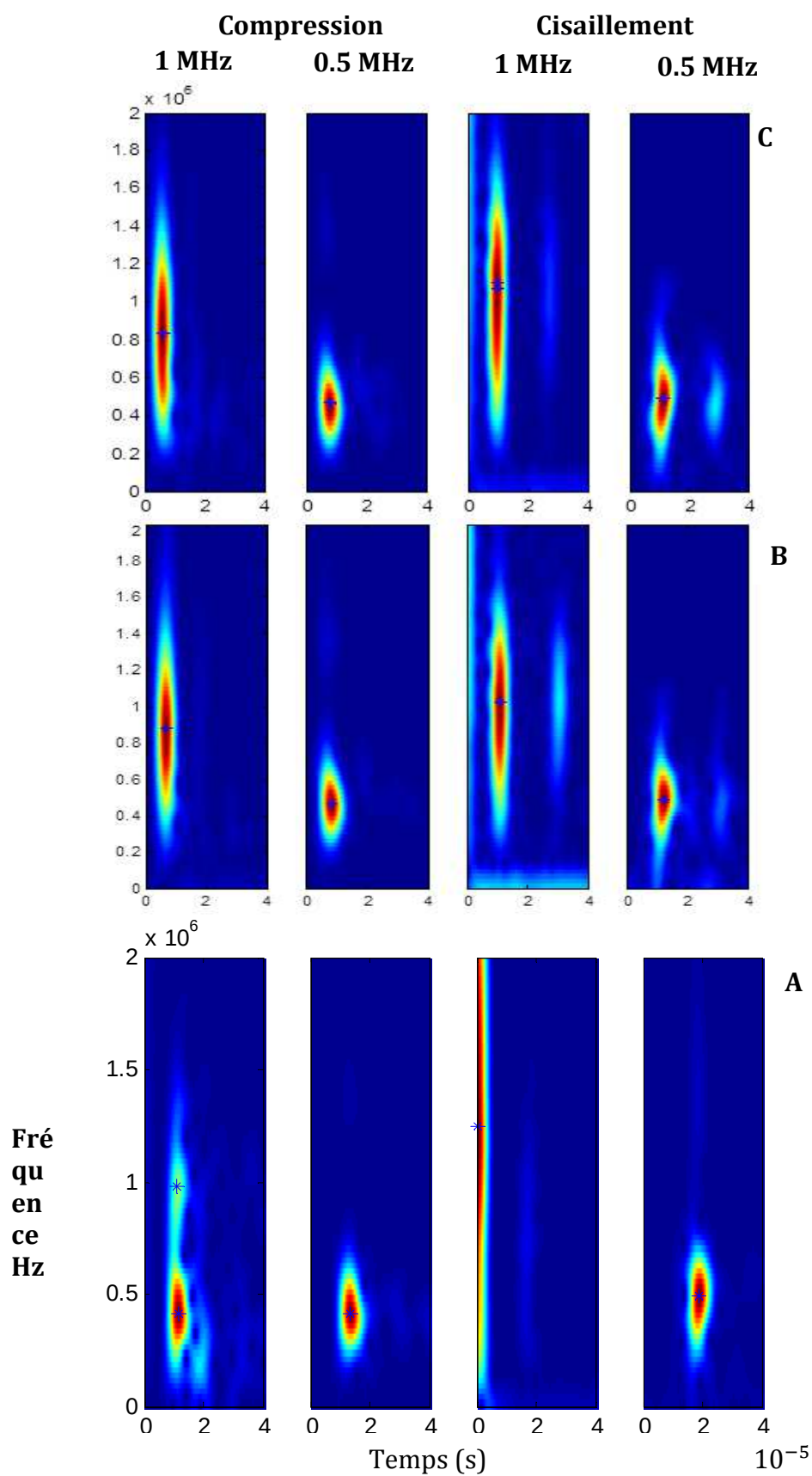


Figure III-23 : Représentation Temps-Fréquence pour les blocs vieillis naturellement : l'échantillon C, l'échantillon B et l'échantillon A

III.5.3 Plaque vieillie artificiellement

Dans cette partie la transformée de Gabor 1D est appliquée sur l'échantillon vieilli artificiellement pour des signaux de compression et de cisaillement dans le plan (xz) avec les deux transducteurs à 1 MHz et 0,5 MHz.

III.5.3.1 Ondes de compression

Les deux figures III-24 et 25, montre une variation des composantes temporelle et fréquentielle des ondes de compression entre un état sain et après 20 cycles de dégradation. L'altération du matériau s'accompagne par une augmentation du temps de vol, une baisse de fréquence centrale transmise ainsi que d'une modification de la bande passante fréquentielle.

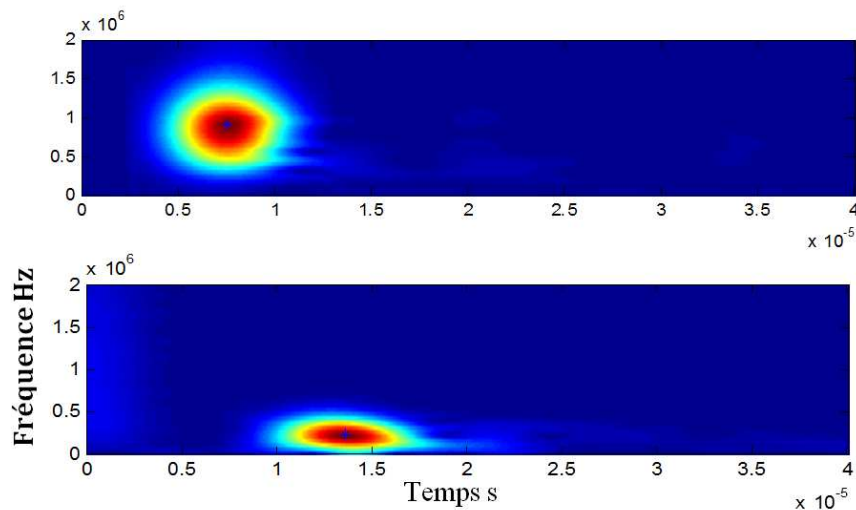


Figure III-24 : Représentation Temps-Fréquence des ondes de compression (1 MHz) : échantillon sain (haut) et altéré (après 20 cycles d'altération)

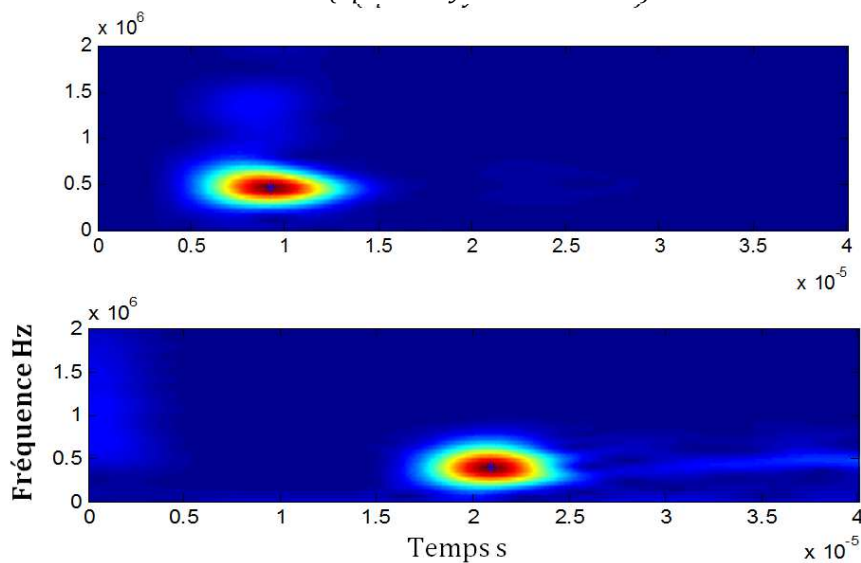


Figure III-25: Représentation Temps-Fréquence des ondes de compression (0,5 MHz) : échantillon sain (haut) et altéré (après 20cycle d'altération).

Le tableau III-11 et la figure IV-26 montre la variation du temps de vol et de la fréquence

Nombre de cycle de vieillissement	$t_{max} (s) \times 10^{-6}$		$f_{max} (MHz)$	
	1 MHz	0,5 MHz	1 MHz	0,5 MHz
0	7,593	9,253	0,903	0,464
5	10,51	11,75	0,732	0,453
10	10,53	12,29	0,635	0,442
15	12,81	14,03	0,537	0,439
20	13,95	15,03	0,537	0,437
25	14,09	14,99	0,219	0,293
30	21,59	20,91	0,201	0,271

Tableau III-11: Temps de vol et fréquence centrale transmise dans l'échantillon au long de cycles d'altération à partir de l'analyse de Gabor (onde de compression)

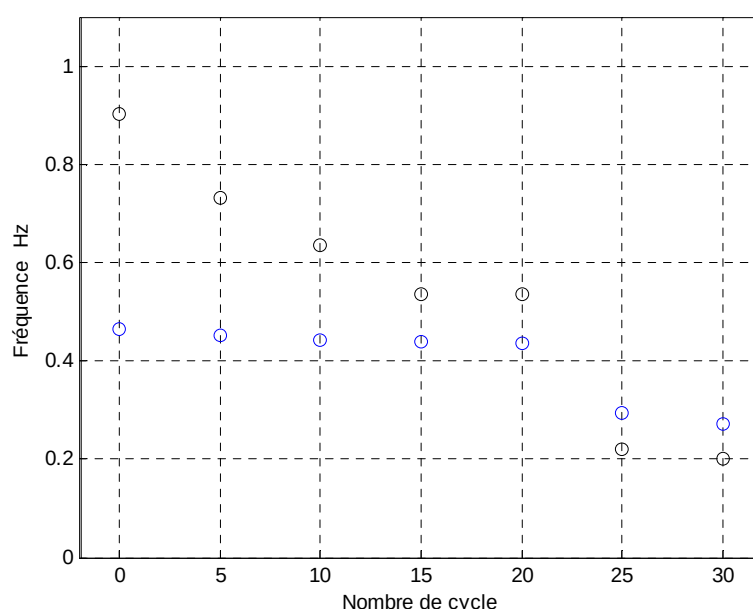


Figure III-26: Fréquence centrale transmise de l'onde de compression en fonction du nombre de cycles d'altération en utilisant un transducteur de : 0,5 MHz (cercle bleu) et 1 MHz (cercle noir)

On observe que l'onde à 1MHz est impactée en fréquence dès le début de l'altération alors que celle à 0,5 MHz ne voit des modifications en fréquence qu'à partir de 25 cycles. A partir de là, elle suit les variations de l'onde générée par le transducteur 1MH. Des calculs de longueur d'ondes montrent que : l'onde propage avec une longueur d'onde qui passe de 7.2 mm à 4.8 mm pour 0.5 MHz et de 4.5 mm à 4.2 mm pour 1MHz entre 0 et 20 cycles.

Le temps de vol extrait à partir de l'analyse de Gabor, nous permet ainsi de calculer la vitesse de transmission (figure III-27). On constate la même évolution décroissante de la vitesse de compression en fonction du nombre de cycles d'altération.

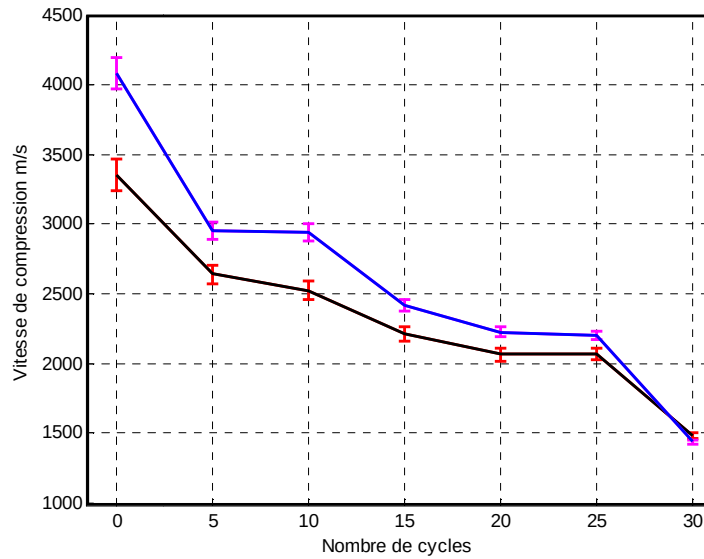


Figure III-27 : Vitesse de compression du bloc D à partir de l'analyse de Gabor : 0,5 MHz (noir) et 1 MHz (bleu)

III.5.3.2 Ondes de cisaillement

Les variations des composantes temporelle et fréquentielle des ondes de cisaillement sont reportées sur les figures III-28 et 29 pour un échantillon sain et après sa dégradation par quelques cycles thermiques. De nouveau, l'altération du matériau s'accompagne par une augmentation du temps de vol, une baisse de fréquence centrale transmise ainsi que d'une modification de la bande passante fréquentielle. On peut aussi observer une forte atténuation de l'onde de cisaillement par rapport à celle de compression.

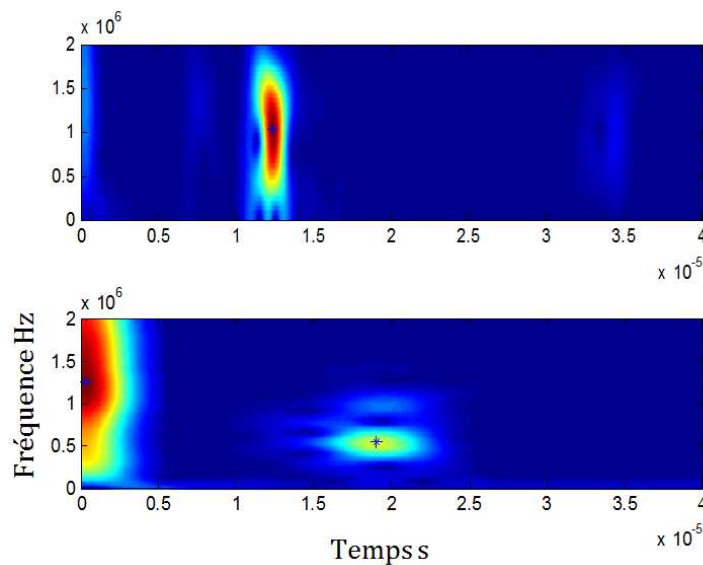


Figure III-28: Représentation Temps-Fréquence des ondes de cisaillement (1 MHz) : état sain (haut) état altéré par 20 cycles thermiques (bloc E)

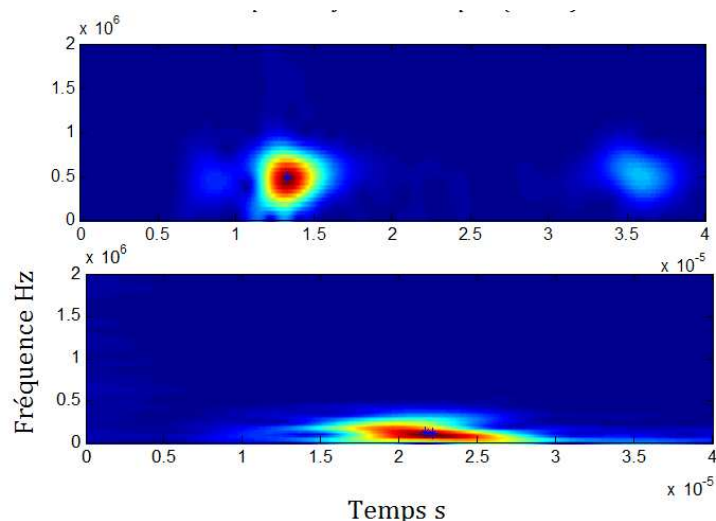


Figure III-29: Représentation Temps-Fréquence des ondes de cisaillement (0,5 MHz) : état sain (haut) état altéré par 25 cycles thermiques (bloc E)

Le tableau III-12 et la figure III-30 montrent la variation du temps de vol et la fréquence extraits de ces mesures. On peut noter l'impossibilité d'avoir un signal exploitable, en utilisant le transducteur 1 MHz à partir de 20 cycles d'altération. On constate une baisse significative de la fréquence centrale transmise en utilisant le transducteur de 1 MHz. Pour le transducteur 0,5 MHz, on constate une stabilisation de la fréquence entre 0 et 20 cycles autour de 0,49 MHz, et une chute jusqu'à 0,113 MHz. Dans 25 cycles.

Nombre de cycle de vieillissement	$t_{max} (s) \times 10^{-6}$		$f_{max} (MHz)$	
	1MHz	0,5MHz	1MHz	0.5MHz
0	12,33	13,31	1,01	0,488
5	15,71	12,03	0,7	0,488
10	15,89	15,75	0,635	0,478
15	17,91	18,37	0,621	0,476
20	19,05	19,81	0,537	0,471
25		21,81		0,113

Tableau III-12: Temps de vol et fréquence centrale transmise dans l'échantillon au long de cycles d'altération à partir de l'analyse de Gabor (Cisaillement)

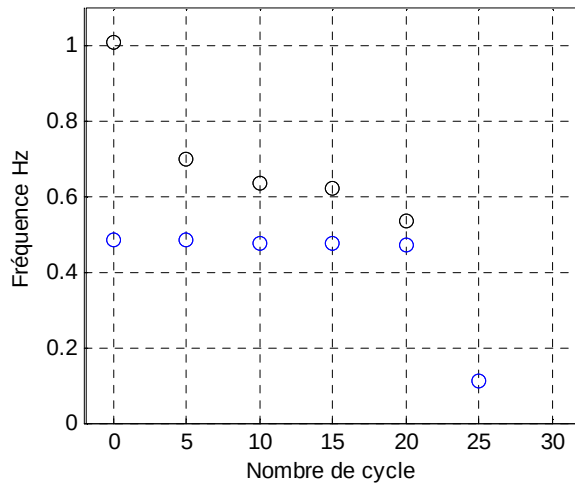


Figure III-30 : Fréquence centrale transmise de l'onde de cisaillement en fonction du nombre de cycles d'altération: 0,5 MHz (cercle bleu) et 1 MHz (cercle noir)

On observe que l'onde à 1MHz est impactée en fréquence dès le début de l'altération alors que celle à 0,5 MHz ne voit des modifications en fréquence qu'à partir de 20 cycles. Des calculs de longueur d'ondes montrent que : l'onde se propage avec une longueur d'onde qui passe de 6 mm à 3.4 mm pour 0.5 MHz et de 3.2 mm à 3 mm pour 1MHz entre 0 et 20 cycles.

Le temps de vol mesuré à partir de l'analyse de Gabor, nous permet ainsi de calculer la vitesse de transmission (figure III-31). On constate de la même façon qu'auparavant, une diminution de la vitesse avec l'augmentation du nombre de cycles d'altération.

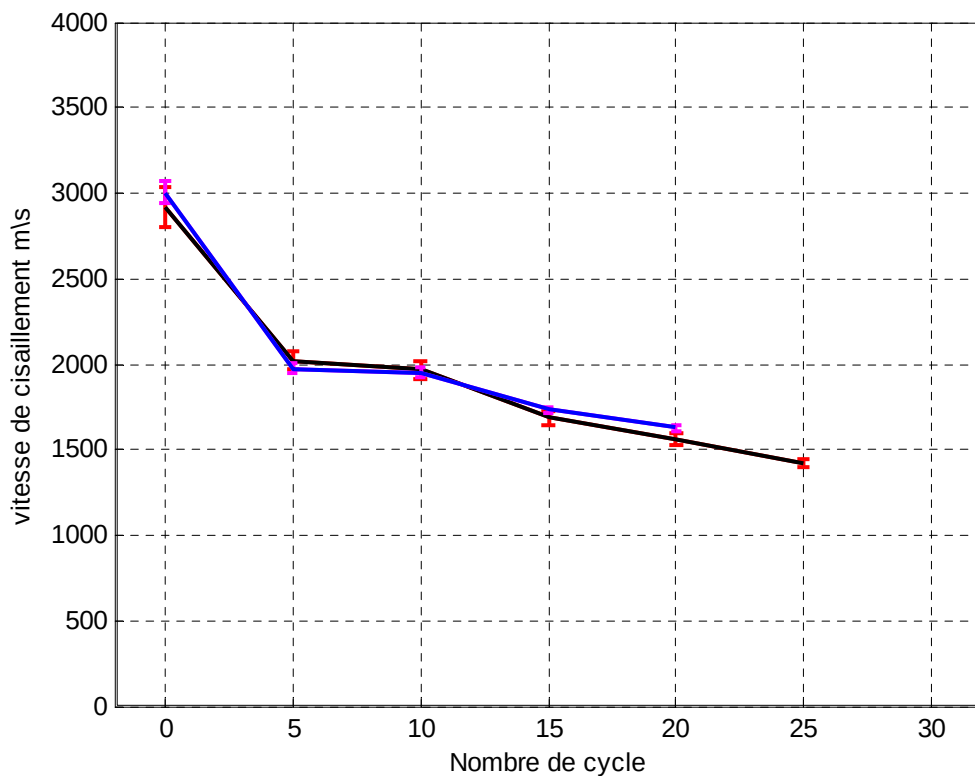


Figure III -31 : Vitesse de cisaillement du bloc D à partir de l'analyse de Gabor : 0,5 MHz (noir) /1 MHz (bleu)

III.6 Conclusion

Dans le cadre du vieillissement du marbre, ce chapitre montre que les ondes de volume (Compression et cisaillement) sont sensibles à l'évolution de l'état du matériau. En particulier, les variations de vitesses des ondes au cours de ce vieillissement nous permettent suivre les propriétés mécaniques et physiques du marbre. Nos expériences ont montré l'évolution de la longueur d'onde caractéristique en fonction du niveau d'altération.

Ainsi l'utilisation de transducteurs basse fréquence sera plus utile pour étudier le comportement de l'onde de cisaillement, car ce dernier est plus sensible aux fissurations et la perte de grains. L'étude du temps de vol en fonction des cycles d'altération nous a permis de confirmer l'existence d'une corrélation entre les vitesses de propagation d'ondes de volumes et le stade de dégradation du matériau. Cette corrélation entre la baisse de la vitesse de propagation et l'augmentation du niveau d'altération, nous a permis de suivre l'évolution des paramètres physiques en fonction de cycles d'altération ainsi que l'atténuation des signaux.

A delà des résultats obtenus par l'analyse temporelle des signaux, une analyse

fréquentielle vient le compléter. L'analyse de Gabor, vient compléter le suivi temporel, en se focalisant sur les fréquences transmises et les changements de la bande passante.

Néanmoins, l'utilisation seule des ondes de volume ne répondent pas entièrement à la compréhension de l'interaction onde/ matériau au niveau de la surface. C'est dans ce but que dans le chapitre suivant l'utilisation des ondes de surface sera abordée.

Chapitre IV Estimation de l'altération du marbre par interaction d'une onde de surface

Sommaire

IV.1	ONDE DE RAYLEIGH.....	110
IV.1.1	<i>Description de la vibration.....</i>	110
IV.1.2	<i>Equation de Rayleigh.....</i>	111
IV.2	SYSTEME INSTRUMENTAL	113
IV.3	RESULTATS DES INVESTIGATIONS PAR ONDE DE RAYLEIGH.....	116
IV.3.1	<i>Plaque Saine.....</i>	116
IV.3.2	<i>Echantillons des plinthes de statues du Château de Versailles.....</i>	119
IV.3.3	<i>Plaque vieillie artificiellement.....</i>	122
IV.4	LA TRANSFORMEE DE FOURIER 2D	124
IV.5	TRANSFORMEE DE SLANT-STACK.....	125
IV.5.1	<i>Principe.....</i>	125
IV.5.2	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	127
IV.5.2.1	Echantillons étudiés	127
IV.5.2.2	Banc instrumental	127
IV.5.2.3	Echantillon intact.....	127
IV.5.2.4	Echantillon vieilli	129
IV.6	CONCLUSION	133

On a vu dans le chapitre précédent comment les ondes de volume pouvaient renseigner sur l'état d'intégrité du marbre. Cependant, dans l'objectif d'estimer l'altération superficielle de la pierre, de nouvelles méthodes doivent être développées. Pour répondre à cet enjeu, on s'intéresse dans la première partie de ce chapitre, à la propagation des ondes surfaciques dans un milieu élastique, homogène et isotrope. Les ondes acoustiques guidées sont utilisées dans de nombreuses applications car leurs propriétés dépendent notamment de la géométrie de guide et les conditions aux limites. L'analyse de leur interaction avec une structure permet des mesures d'épaisseur, l'évaluation des constantes élastiques des matériaux et ainsi que la détection et la caractérisation de défauts au sens large (fissures, inclusions, rugosité, contraintes résiduelles,...). Dans le but de mieux comprendre l'interaction onde du surface /matériau en épaisseur, on aborde dans la deuxième partie de ce chapitre, une transformée à deux dimensions d'analyse vitesse de phase –fréquence ou vitesse de phase –temps qui s'appelle la transformée de Slant Stack (SS). Cette dernière est un cas particulier de la transformée intégrale du Radon. Elle se base sur un changement de l'espace vectoriel classique (t, x) à un autre espace vectoriel plus adapté et dans lequel les signaux obtenus sont plus lisibles. C'est une transformée qui vient compléter ainsi l'analyse classique 2D de Fourier.

IV.1 Onde de Rayleigh

IV.1.1 Description de la vibration

Les tests non destructifs utilisant des ondes de Rayleigh ont été souvent utilisés dans plusieurs domaines tels que l'ingénierie, les infrastructures et les objets archéologiques (Sun et al. 2007 ; Lin 2014).

Du fait que les œuvres ne sont généralement accessibles que d'un côté, la configuration de mesure la plus adaptée à une campagne in situ est la configuration indirecte (méthode de surface : les 2 deux transducteurs sur la même surface) qui dépend de la technique de « pulse écho ». Dans des travaux faisant références (Christaras 1997), cette configuration a été utilisée pour déterminer la profondeur des fissures dans des matériaux des monuments

historiques

Si on considère l'onde de Rayleigh (Figure IV.1), l'énergie acoustique se concentre principalement à la surface de l'échantillon dans une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde. Cette onde est généralement polarisée dans le plan sagittal, constituée de composantes longitudinale et transversale (déphasées de $\pi/2$). Le passage de l'onde provoque ainsi un mouvement elliptique des particules et une ondulation de la surface sur une petite épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde (Royer & Dieulesaint 1996). L'amplitude du mouvement diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Lorsqu'un fluide prend la place du vide, ces ondes prennent le nom d'ondes de Rayleigh généralisées" ou "leaky Rayleigh waves" en anglais car elles se propagent atténuées en rayonnant de l'énergie dans le fluide. Ces ondes peuvent être utilisées en contrôle non destructif pour détecter des fissures au voisinage d'une interface. L'onde de Rayleigh est non dispersive en milieu homogène.

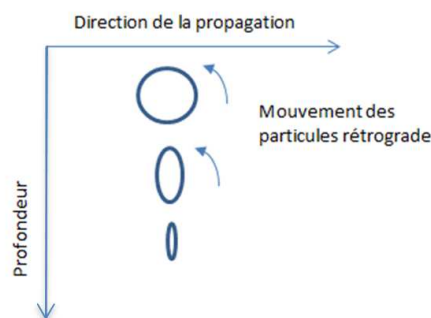


Figure IV-1: Mouvement elliptique l'onde de Rayleigh

IV.1.2 Equation de Rayleigh

On considère un espace semi-infini (Figure IV.2). Le solide est situé en $z > 0$ avec un déplacement et une contrainte de valeurs finis pour $z \rightarrow +\infty$. Le vide est situé dans le demi-espace $z < 0$.

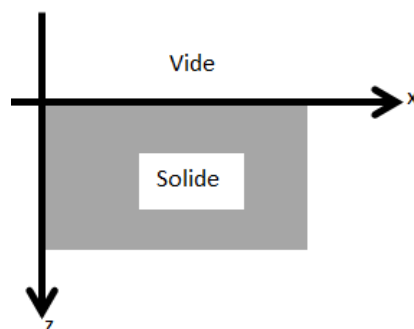


Figure IV-2 : Configuration espace semi infini



Comme indiqué dans l'Annexe traitant de la théorie des champs vibratoires (située en fin de manuscrit), on peut décomposer le champ vibratoire tridimensionnel (x, y, z) au moyen d'un potentiel vecteur ψ et d'un potentiel scalaire φ . Cette décomposition peut être écrite sous la forme :

$$u = \nabla \varphi + \nabla \wedge \psi \quad (4.1)$$

En utilisant la loi de Hooke, on peut découpler le problème vibratoire en deux équations d'onde distinctes :

$$\Delta \varphi = \frac{1}{v_L^2} \ddot{\varphi} \quad (4.2)$$

$$\Delta \psi = \frac{1}{v_T^2} \ddot{\psi} \quad (4.3)$$

L'équation (4.2) montre que la vitesse longitudinale v_L est liée au potentiel scalaire φ , tandis que l'équation (4.3) montre que la vitesse transversale v_T est liée au potentiel vectoriel ψ .

Ces deux équations différentielles admettent des solutions de la forme :

$$\varphi(k, \omega, z) = \varphi_1 e^{-p_L z} + \varphi_2 e^{p_L z} \quad (4.4)$$

$$\psi(k, \omega, z) = \psi_1 e^{-p_T z} + \psi_2 e^{p_T z} \quad (4.5)$$

Dans ces relations, on a posé les notations :

$$p_L = k - \frac{\omega^2}{v_L^2} \quad \text{et} \quad p_T = k - \frac{\omega^2}{v_T^2} \quad (4.6)$$

avec ω la fréquence angulaire, k le nombre d'onde.

φ_1, φ_2 d'une part et ψ_1, ψ_2 d'autre part, sont des constantes d'intégration déterminées par les conditions à l'interface solide-vide :

$$\sigma_{zz}(k, \omega, z = 0) = 0 \quad (4.7)$$

$$\sigma_{xz}(k, \omega, z = 0) = 0 \quad (4.8)$$

L'implantation de ces deux conditions permet alors d'obtenir un système d'équation que l'on peut résumer sous la forme matricielle suivante :

$$R. \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \psi_1 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

où

$$R = \begin{pmatrix} k^2 + p_T^2 & -2ikp_T \\ 2ikp_L & k^2 + p_T^2 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

R est appelée la matrice de Rayleigh.

Dans l'objectif d'avoir des solutions non triviales pour ce système d'équations, le déterminant de cette matrice R doit être nul. Après simplification de ce déterminant, on obtient la relation suivante :

$$k^4 + 2k^2 p_T^2 + p_T^4 - 4k^2 p_L p_T = 0 \quad (4.11)$$

En introduisant la vitesse v_R de l'onde de Rayleigh:

$$\frac{\omega}{k} \equiv v_R \quad (4.12)$$

L'équation (4.11) peut s'écrire :

$$v_R^4 - 4v_R^2 v_T^2 - 4v_T^4 \sqrt{1 - \frac{v_R^2}{v_T^2}} \sqrt{1 - \frac{v_R^2}{v_L^2}} + 4v_T^4 = 0 \quad (4.13)$$

Cette relation, appelée équation de Rayleigh, n'admet pas de solution analytique pour l'inconnue v_R mais peut se résoudre numériquement. La solution dépend uniquement des deux vitesses v_L et v_T . On voit clairement que la vitesse v_R ne dépend pas de la fréquence f : l'onde de Rayleigh est donc non dispersive. La vitesse des ondes de Rayleigh est très proche, et légèrement inférieure, de celle des ondes de cisaillement.

IV.2 Système instrumental

Un banc instrumental laser permet de réaliser des mesures ponctuelles sans contact et a pour but de suivre la propagation des ondes afin de réaliser un contrôle non destructif de matériaux.

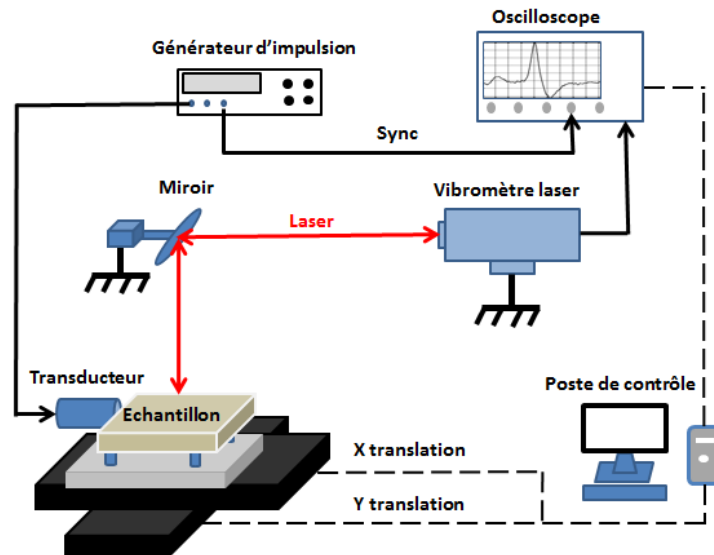


Figure IV-3 : Banc expérimental laser 1D

Ce banc de mesure est constitué classiquement d'une partie excitation, d'une partie détection, et d'une partie acquisition et contrôle. L'excitation des ondes se fait de la même manière que dans le chapitre précédent à l'aide d'un générateur de tension et de transducteurs de cisaillement de 0,5 MHz ou 1 MHz de fréquence centrale.

Les ondes ultrasonores ainsi générées à la surface du marbre sont détectées par un vibromètre laser fonctionnant sur le principe de l'interférométrie. Ce système monopoint (Polytec OFV-505) est de classe 2, sa puissance est $< 1\text{mW}$ et sa longueur d'onde de 632nm. Il est associé à un démodulateur haute-fréquence (Polytec OFV-2570) autorisant des mesures de vibrations dans la gamme 30kHz - 24MHz. Cet appareil de mesure optique permet de mesurer des vibrations de l'ordre du nanomètre. Avec la lentille longue focale, la taille typique du spot laser est de $18\text{ }\mu\text{m}$ à une distance de 500 mm et de $62\text{ }\mu\text{m}$ à 1000 mm.

Le signal démodulé est transmis à l'oscilloscope numérique.

Un système de translations micrométriques motorisées (modèle Newport ILS 150 CCL) permet de déplacer l'échantillon afin de réaliser une cartographie de la surface. La gamme de mouvement peut aller jusqu'à 150mm, le mouvement incrémental minimum est de $1\text{ }\mu\text{m}$ et la vitesse maximum est de 50mm/s. En outre, nous disposons d'un contrôleur universel pour 1 à 3 axes (modèle Newport ESP 300) qui permet de gérer le positionnement des platines et la vitesse de leurs déplacements.

L'ensemble est contrôlé par un ordinateur, permettant aussi l'acquisition du signal en vue d'analyser les caractéristiques du signal (amplitudes, fréquences, spectre, etc.). L'interface

graphique de pilotage du banc est réalisée sous le logiciel Matlab en utilisant les boîtes à outils «Instrument Control Toolbox» et GUIDE (GUI Development Environment). Elle pilote à la fois l'acquisition des signaux et les déplacements sur deux axes X et Y. Elle comporte une zone de paramètres et une autre zone d'affichage de l'oscilloscope. La zone de paramètres regroupe les éléments configurant des conditions expérimentales (le nombre de moyennage, l'adresse IP, la base de temps, la base d'espace, ...). La zone d'affichage de l'oscilloscope montre les signaux transférés depuis l'oscilloscope.

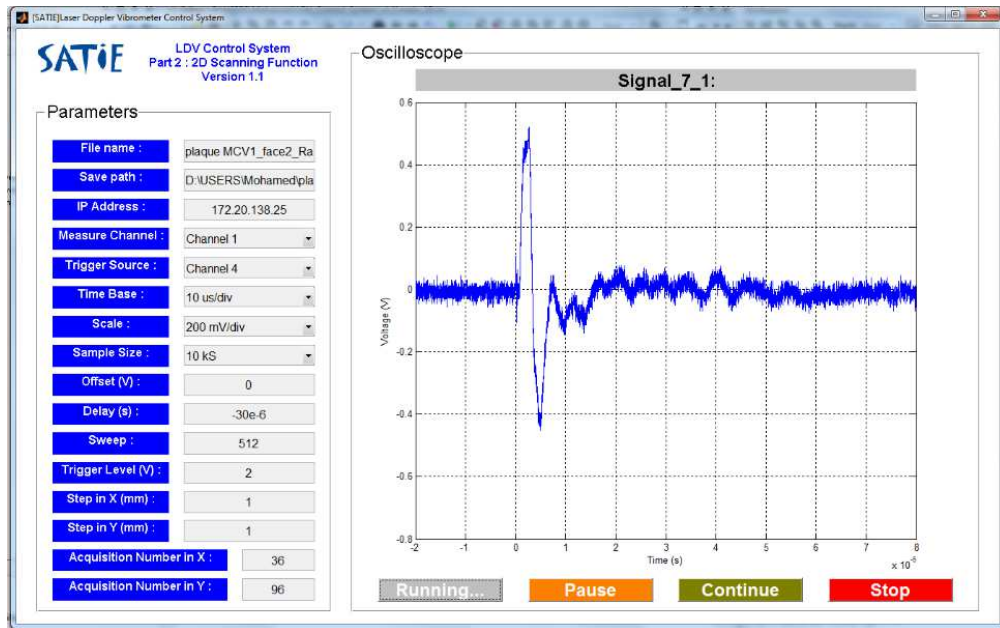


Figure IV-4: Interface graphique de la manipulation du banc de mesure suivant l'axe Y.

Au cours de ce chapitre, les études sont effectuées sur les surfaces, altérées ou non, symbolisées par le plan (xy) mais aussi dans l'épaisseur des échantillons, symbolisée par le plan (xz) (Figure IV-5).

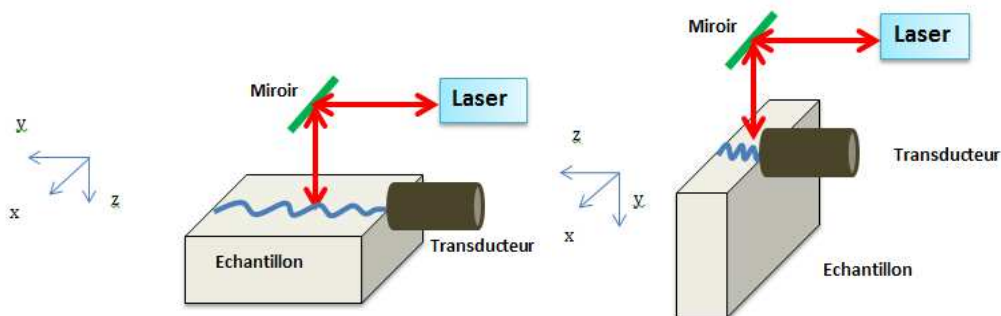


Figure IV-5 : Scan en surface de l'échantillon (plan xy) et en épaisseur (plan xz)

Le tableau IV-1 donne deux valeurs de vitesse de Rayleigh dans le cas d'un échantillon du marbre blanc ordinaire : l'une obtenue d'une façon expérimentale et l'autre en résolvant numériquement l'équation IV-13.

v_L (m/s)	v_T (m/s)	v_R Experimentale (m/s)	v_R Numérique (m/s)
5128.2	3125	2850	2849.4

Tableau IV-1 : Vitesse de Rayleigh expérimentale et numérique

IV.3 Résultats des investigations par onde de Rayleigh

Dans cette partie, quelques exemples de la propagation de l'onde de Rayleigh dans des échantillons à différents stades d'altérations sont présentés (échantillons A, B, C, D_0 et D_100).

IV.3.1 Plaque Saine

Pour une génération de l'onde avec le transducteur de fréquence centrale 500 kHz, les figures suivantes montrent la propagation du front d'onde plane en surface (Fig. IV-6) et en épaisseur (Fig. IV-7) à plusieurs instants. L'état sain du matériau permet une propagation avec peu d'atténuation, impliquant une réflexion de l'onde sur le bord de l'échantillon, pour $t = 38 \mu s$ en surface et $t = 32 \mu s$ en épaisseur.

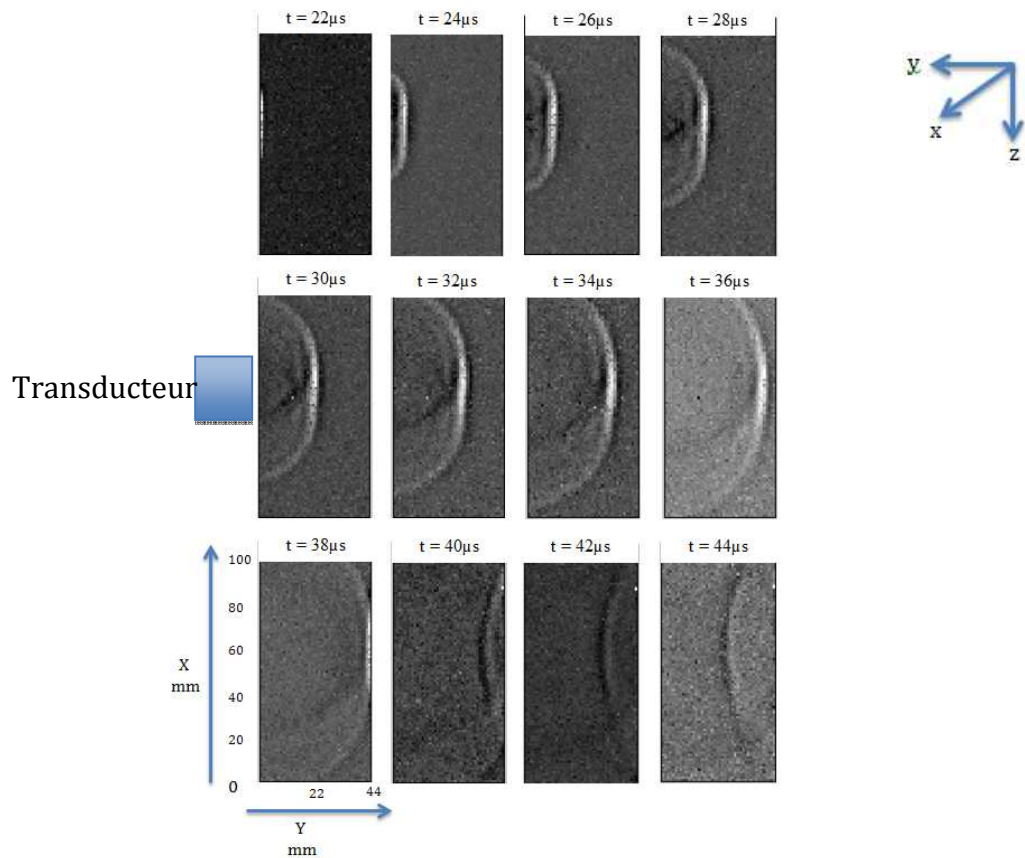


Figure IV-6 : Propagation de front d'onde de Rayleigh en surface, dans le plan (xy) de l'échantillon sain, générée par un transducteur de 500 kHz

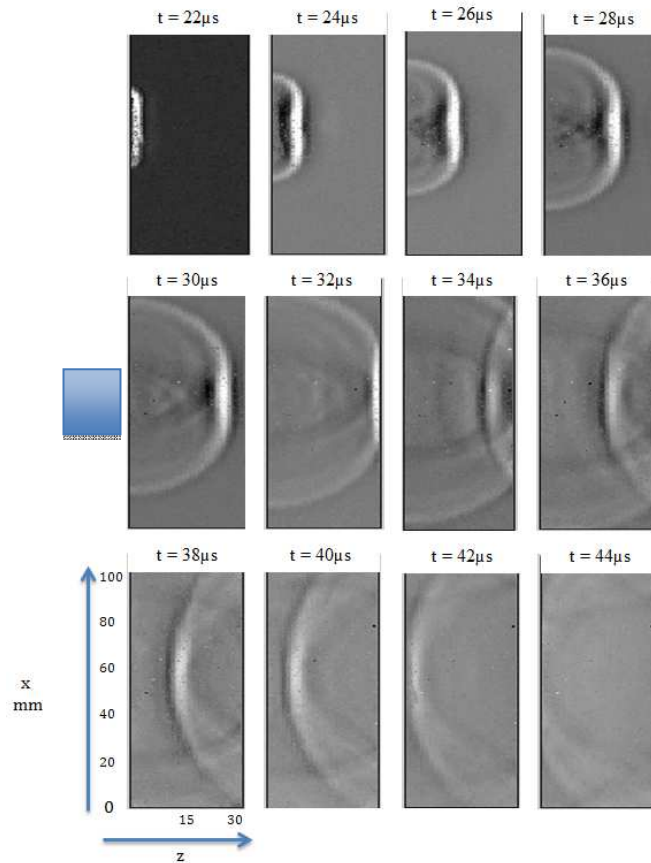


Figure IV-9 : Propagation de front d'onde de Rayleigh dans l'épaisseur, dans le plan (xz) de l'échantillon sain, générée par un transducteur de 500 kHz

Pour extraire les vitesses de propagation, on suit la propagation des vibrations en fonction du temps et d'une coordonnée de l'espace. La figure (IV-10) montre la propagation des vibrations de l'onde de Rayleigh en fonction du temps et des coordonnées spatiales x y pour la surface et z pour l'épaisseur. Ces figures montrent le phénomène de réflexion quand l'onde arrive à la limite de l'échantillon.

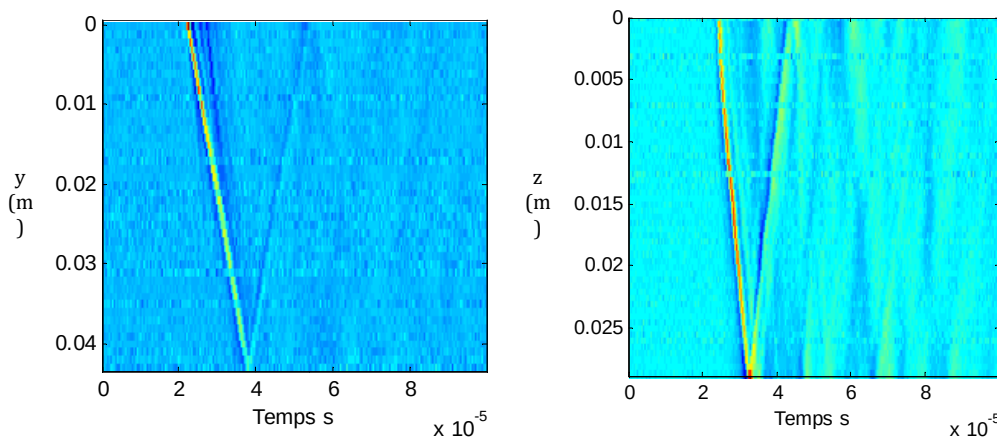


Figure IV-8 : propagation de vibrations à un $x=4.8\text{cm}$ en utilisant un transducteur 500KHz, (à gauche) en surface (dans le plan xy) et (à droite) dans l'épaisseur (le plan xz)

A partir de la figure IV-8 ; on trouve une vitesse de Rayleigh égale à $2873,4\text{ m/s}$ à la surface et à $2910,7\text{ m/s}$ en épaisseur, pour l'échantillon sain.

Des mesures identiques ont été effectuées en utilisant le transducteur de cisaillement de 1 MHz . La figure IV-9 montre la propagation de la vibration de Rayleigh dans l'épaisseur à $x = 4.8\text{ cm}$. On trouve une vitesse de $2780,3\text{ m/s}$

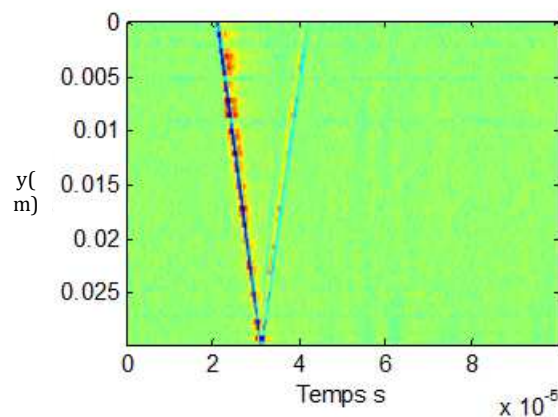


Figure IV-9 : Propagation de vibrations à un $x = 4,8\text{ cm}$ en utilisant le transducteur 1 MHz , dans le plan xz

IV.3.2 Echantillons des plinthes de statues du Château de Versailles

Des mesures de la vitesse de Rayleigh ont été effectuées sur les échantillons A, B et C, fournis par le Château de Versailles. La nature trop rugueuse de la surface des échantillons, surtout pour le B et le C rend cette tâche plus compliquée.

La figure IV-10, montre la propagation du front d'onde pour l'échantillon C, la moins dégradée en surface (plan xy). A cause de l'aspect granuleux de la surface, le retour lumineux du laser est moins bon, ce qui implique un bruit important dans les images.

De plus, l'altération intrinsèque de la matière fait que l'onde s'atténue plus rapidement. Cet aspect est confirmé par la figure IV-11. L'atténuation est telle qu'on ne peut plus suivre l'onde réfléchiée. On peut néanmoins déterminer la vitesse de l'onde de Rayleigh $v_R = 3015,5 \text{ m/s}$ pour l'échantillon C.

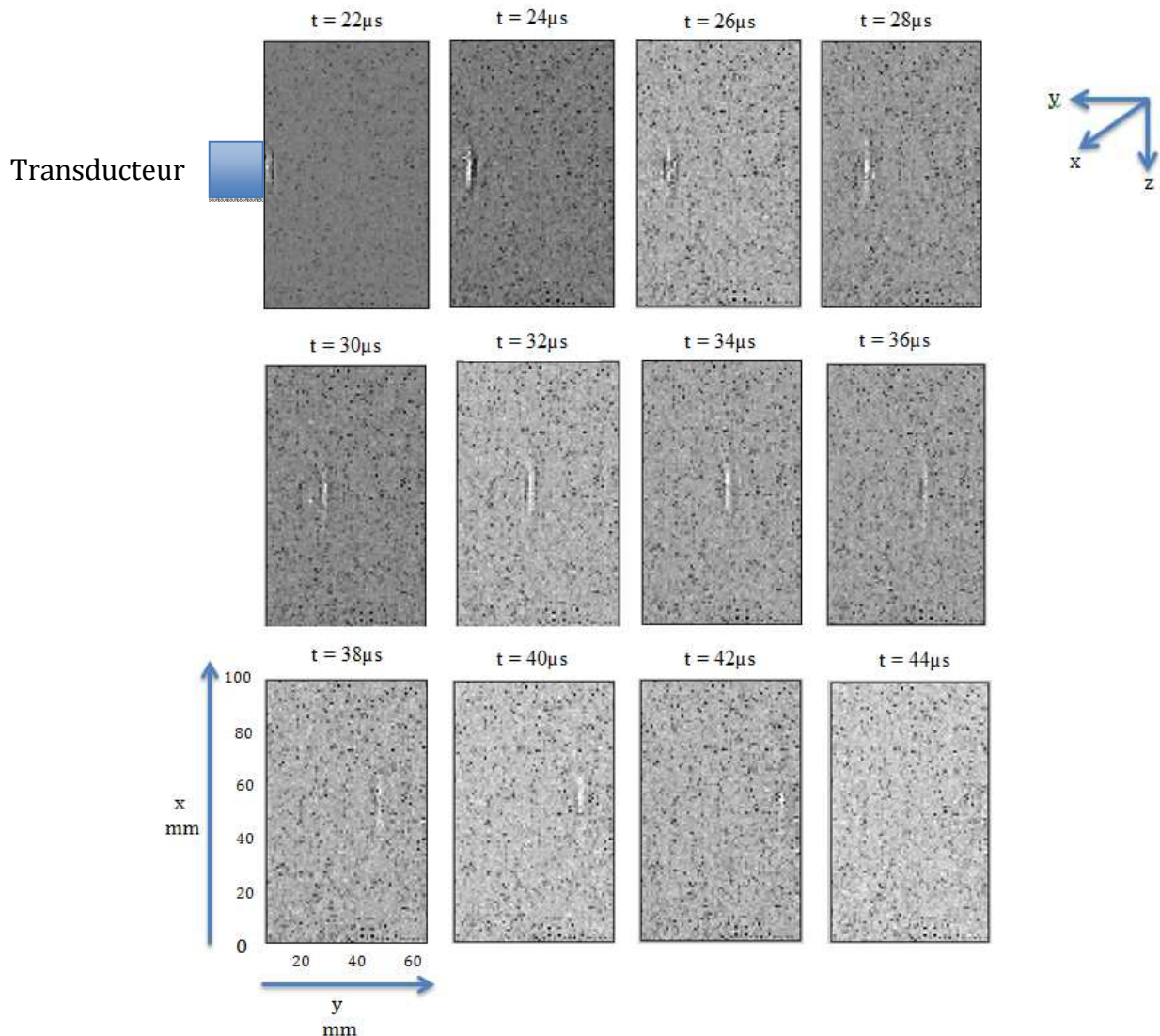


Figure IV-10 : Propagation de front d'onde de Rayleigh à la surface, dans le plan (xy), de l'échantillon C (transducteur de 1 MHz)

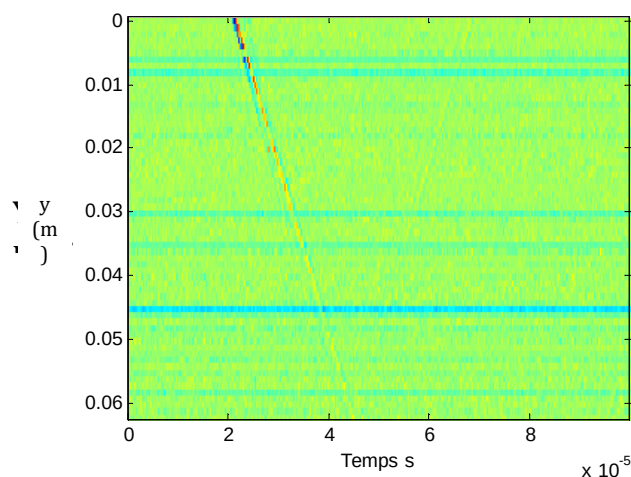


Figure IV-11 : Propagation de vibrations à un $x=5\text{cm}$ en utilisant un transducteur 1 MHz, dans le plan xy

Pour les deux plaques les plus altérées (A et B), le scan de la surface donne des résultats inexploitable à cause de l'aspect de surface trop granuleux qui ne permet pas une bonne réflexion et par conséquent un bon retour du faisceau lumineux comme le montre la figure IV-12 pour l'échantillon B.

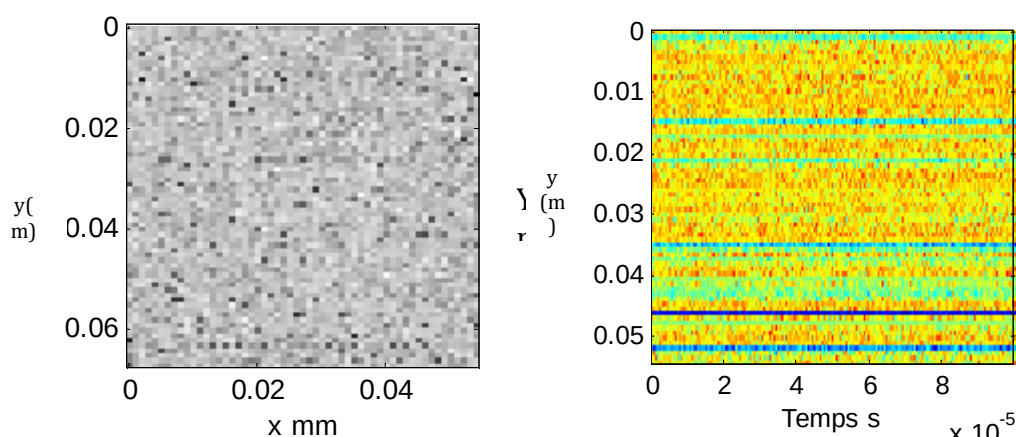


Figure IV-12 : Front d'onde de Rayleigh en surface de l'échantillon, dans le plan (xy) , générée par un transducteur de 1MHz (a) E à $t=36\mu\text{s}$, (b) à $x=3.4\text{cm}$

Pour résoudre ce problème, un film de PVDF (Polyvinylidene fluoride) est utilisé pour améliorer la réflectivité de la surface rugueuse des échantillons A et B. La figure IV-13 montre les signaux obtenus pour les deux plaques A et B, comparativement à la figure IV-12 pour l'échantillon B.

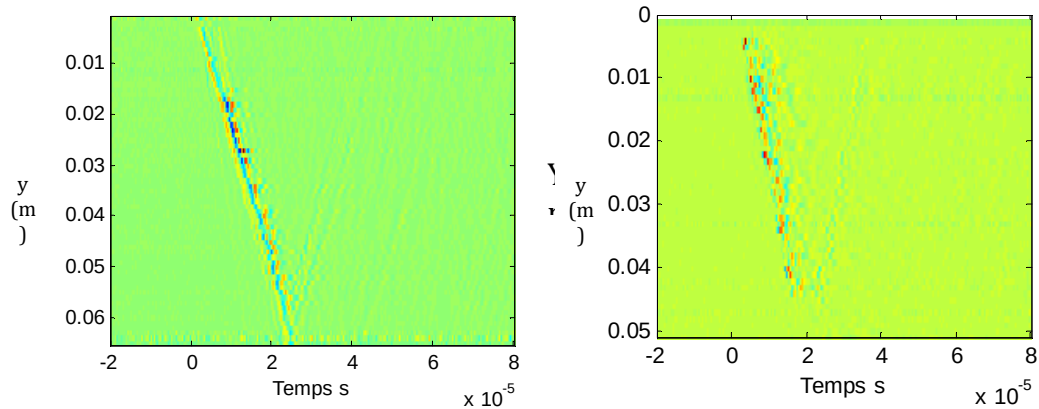
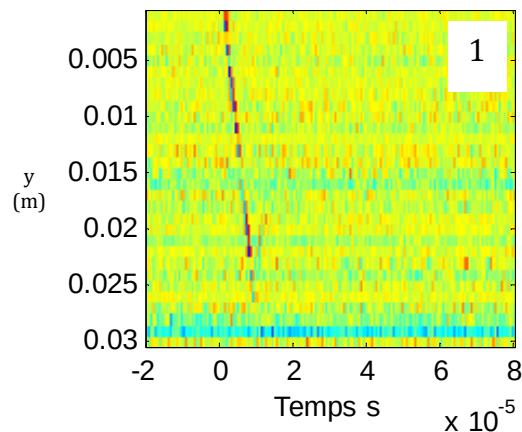


Figure IV-13 : Propagation de l'onde de Rayleigh à la surface altérée couverte d'un film de PVDF (transducteur 1 MHz) pour l'échantillon B (à gauche) et pour l'échantillon A (à droite)

A partir de la propagation spatio-temporelle des vibrations, on peut extraire la vitesse de Rayleigh. On trouve ainsi une vitesse de 2930 m/s pour l'échantillon B, et de 2782,1 m/s pour l'échantillon A.

Des mesures identiques ont été réalisées en épaisseur (sur une coupe des échantillons) pour les trois échantillons A, B et C. Sur ces échantillons, on a observé une particularité expérimentale : à l'impact du spot laser sur l'échantillon, ce dernier traverse le matériau. Un phénomène de diffusion apparaît, en raison de la blancheur parfaite du cœur du marbre et sa transparence. Cette diffusion génère une perte importante du signal. Les figures (IV-13 et 14) illustrent quelques résultats de vibrations en épaisseur.



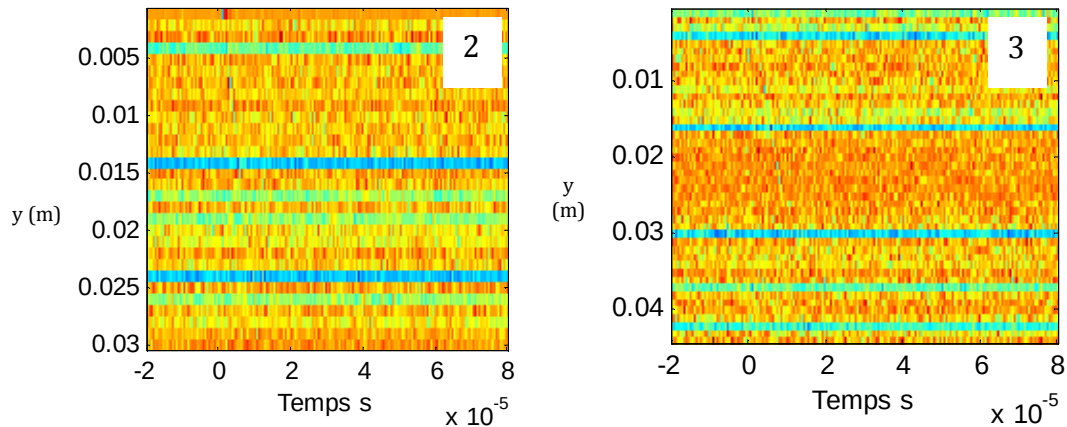


Figure IV-13 : Propagation de vibrations de l'onde de Rayleigh en utilisant un transducteur 1 MHz en épaisseur plan (xz) de l'échantillon C (1), l'échantillon B (2) et l'échantillon A (3)

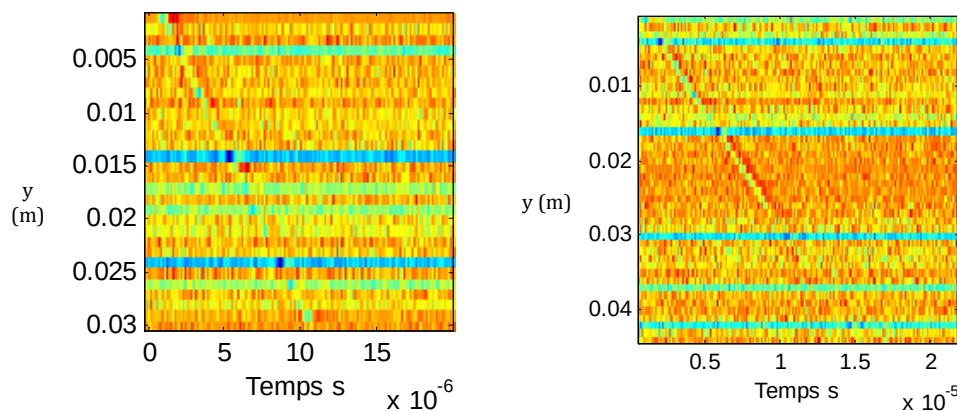


Figure IV-14 : Agrandissement des images de la Propagation de vibrations de l'onde de Rayleigh en utilisant un transducteur 1 MHz en épaisseur plan (xz) de l'échantillon B (à gauche) et l'échantillon A (à droite).

Pour C, on trouve une vitesse égale à 2864,7 m/s, pour B on trouve 2702,2 et pour A, on trouve 2532,3 m/s.

Les valeurs de vitesses Rayleigh obtenues expérimentalement montrent une corrélation avec l'état de matériau en surface ou en coupe. Grâce à sa sensibilité aux variations même infimes de l'état du matériau par rapport aux vitesses longitudinales et de cisaillement, l'onde de Rayleigh reste un outil efficace pour déterminer l'évolution de l'altération en surface comme en couche sub-surfacique.

Des résultats identiques étaient obtenus avec l'utilisation du transducteur 0.5MHz.

IV.3.3 Plaque vieillie artificiellement

Le même processus expérimental est appliqué sur l'échantillon sain utilisé auparavant, qui a été vieilli artificiellement, en subissant 30 cycles de sollicitations thermiques chaud/froid à 100°C. Malgré les signaux extrêmement bruités, ces résultats montrent une atténuation importante. Au bout de 26 μ s, l'onde est complètement atténuée (fig. IV-15).

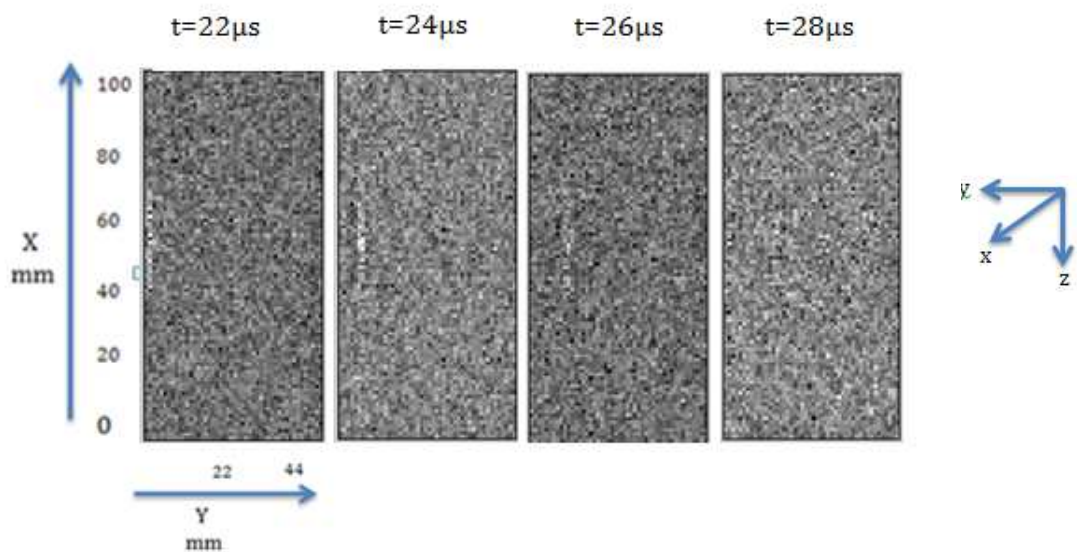


Figure IV-15 : Propagation de front d'onde de Rayleigh dans le plan (xy) de l'échantillon vieilli artificiellement générée par un transducteur de 0,5 MHz

La figure IV-16 montre la propagation de vibrations en espace-temps dans le plan xy et xz. L'atténuation est tellement importante que l'onde n'atteint pas le bord de la plaque. La vitesse de Rayleigh obtenue est à l'ordre de 850 ± 20 m/s.

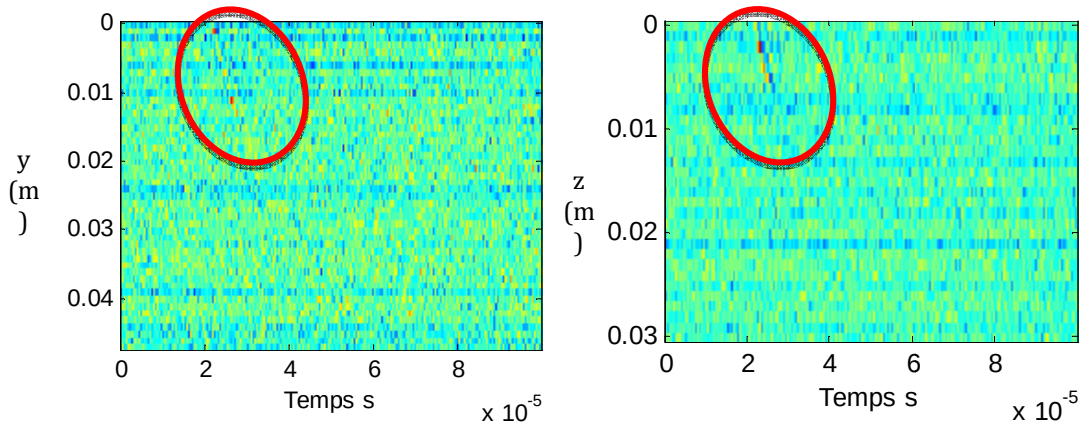


Figure IV-16 : Propagation de vibrations de l'onde de Rayleigh de l'échantillon vieilli artificiellement (transducteur de 0,5 MHz) dans le xy (à gauche) et dans le plan xz (à droite)

On constate une importante baisse de la vitesse de Rayleigh pour l'échantillon altéré au laboratoire par rapport à ceux vieillis naturellement.

IV.4 La transformée de Fourier 2D

Une autre approche de caractérisation des échantillons utilise l'extraction des informations dans le domaine fréquentiel. Dans ce cas, la mise en œuvre de la transformée de Fourier 2D permet de représenter le signal dans l'espace vecteur d'onde- fréquence (k, f). L'intérêt de cette représentation est d'avoir une estimation de la bande passante fréquentielle, de la fréquence centrale transmise, en plus de la vitesse de propagation.

La figure IV-17, montre des résultats obtenus par la FFT2D d'un échantillon sain et un altéré artificiellement. On constate une variation importante de la bande passante fréquentielle : pour l'échantillon sain l'onde est observée dans l'intervalle 10kHz- 900kHz avec une vitesse de propagation de 2850m/s. Dans le cas de l'échantillon altéré l'onde de Rayleigh est observée uniquement en dessous de 200kHz avec une vitesse de propagation cinq fois plus faible que celle de l'échantillon sain avec une valeur de 600m/s.

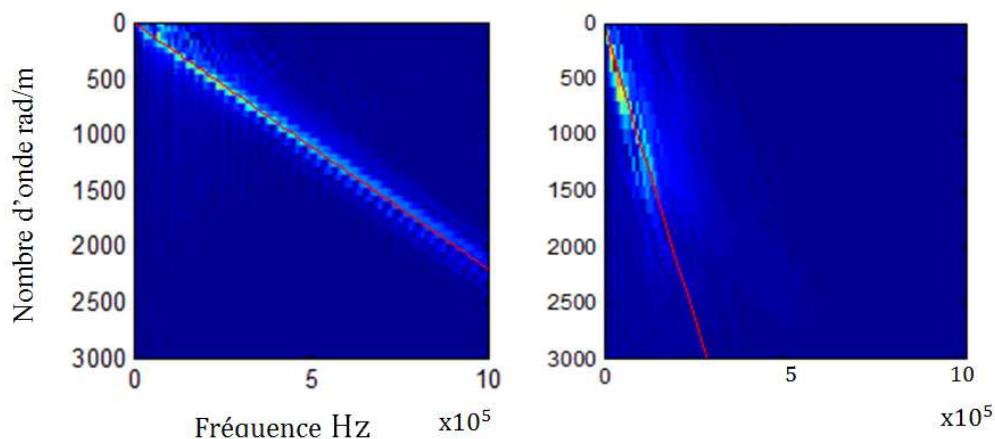


Figure IV-17 : FFT2D de la vibration de l'onde de Rayleigh dans un échantillon sain (à gauche) et altéré (à droite), la ligne rouge est l'estimation de la vitesse de Rayleigh

Jusqu'à présent avec l'utilisation d'un traitement du signal classique de l'onde de Rayleigh, on peut suivre l'évolution de l'altération en étudiant des variations temporelles ou fréquentielles de la propagation de l'onde. Cela reste intéressant dans une comparaison entre plusieurs échantillons à des stades d'altération différents, mais insuffisant dans le suivi du gradient de la vitesse dans l'épaisseur du matériau, dans le cas d'altération non homogène. Pour répondre à ce besoin primordial, l'utilisation d'une nouvelle transformée 2D qui s'appelle Slant-Stack sera abordée dans la section qui suit.

IV.5 Transformée de Slant-Stack

IV.5.1 Principe

Dans le domaine sismique, la transformée de Radon (TR) est assez répandue pour l'analyse de données, que ce soit pour le traitement des signaux ou pour la modélisation des profils (Dietrich & Pascal 1987). Historiquement, l'interprétation de ce type de données était obtenu dans le domaine de coordonnées temps-espace (t,x) (TANG et al. 1984). Toutefois, d'autres domaines de coordonnées sont apparus (Mcmechan 1983). L'idée originale a été introduite par Radon en 1917. Deans (1983) l'a défini comme une transformée qui donne « *la possibilité de reconstruction d'images (fonction réelle à deux variables) à l'aide de la totalité de ses projections selon des droites concurrentes* ».

L'intérêt de la transformée TR dans la prise en compte des phénomènes de réflexion d'ondes a été démontré pour la première fois par Schultz (Schultz 1976; Schultz & Claerbout 1978). Cette transformée permet une représentation plane dans l'espace (τ, p) qui correspond à temps d'interception τ , paramètre de rai p (Stoffa & Buhl 1979). Par la suite, plusieurs scientifiques ont examiné l'utilisation de la transformée TR en géophysique (Phinney et al. 1981 ; Durrani & Bisset 1984). Chapman (1978 ; 1981)) a développé son utilisation dans le cas de coordonnées cylindriques et sphériques. La relation entre la transformée TR et la décomposition d'ondes a été établi par STOFFA et al. 1981 ; Kostov 1990, Zhou & Greenhalgh 1994).

La transformée de Slant-Stack (SS) n'est qu'un cas particulier de la transformée de (τ, p) , qui a été mise au point pour résoudre le problème de la séparation d'ondes primaires aux multiples réflexions. Cette transformée de Slant Stack est assez classique dans les traitements de signaux du domaine de la géophysique pour améliorer l'analyse de la réflexion et la réfraction (McMechan & Yedlin 1981). Plus récemment, elle a été appliquée pour l'estimation de la dispersion des ondes de surface (Rayleigh et Love) dans des applications en contrôle non destructif (Soltani et al. 2013 ; Ambrozinski et al. 2014).

Si les détails de la théorie de la transformée de Slant-Stack sont donnés dans l'Annexe D de ce manuscrit, considérons tout de même ici une source de vibration (émetteur) et une série

de récepteurs distribués sur la surface de l'échantillon et espacés d'une distance d (Fig IV.18).

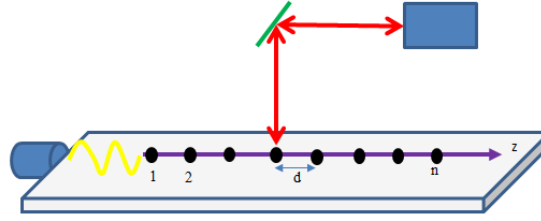


Figure IV-18: Réseau linéaire de détection de l'onde acoustique

Le déplacement normal à la surface pour le $n^{\text{ème}}$ récepteur peut s'écrire sous la forme :

$$y(t, x_n) = s\left(t - \frac{x_n}{V_{ph}}\right) \quad (4.16)$$

La transformée de SS est un estimateur intéressant si l'on dispose de peu d'échantillons spatiaux (Ambrozinski et al, 2014). Elle consiste à sommer les amplitudes des signaux de n récepteurs dans le domaine spatial par la relation :

$$SS(t, V_{ph}) = \sum_{i=1}^n s\left(t - \frac{x_n}{V_{ph}}\right) \quad (4.17)$$

Cette analyse des signaux permet donc de réaliser une représentation dans le plan Vitesse de Phase-Retard $SS(V_{ph}, t)$ de $y(t, x)$ qui autorise la lecture directe de la vitesse de phase de l'onde. Pour le cas de signaux simulés (propagation d'une onde de Rayleigh $V_{ph}=1000\text{m.s}^{-1}$, la figure ci-dessous montre les images typiques dans le domaine temporel ainsi que dans le domaine fréquentiel. Le cas représenté est celui du signal reçu par 10 récepteurs (positionnement pas par de 2,5 mm) pour une onde de Rayleigh simulée sur une durée de $140\mu\text{s}$ dans une plaque de 2,5 cm de long.

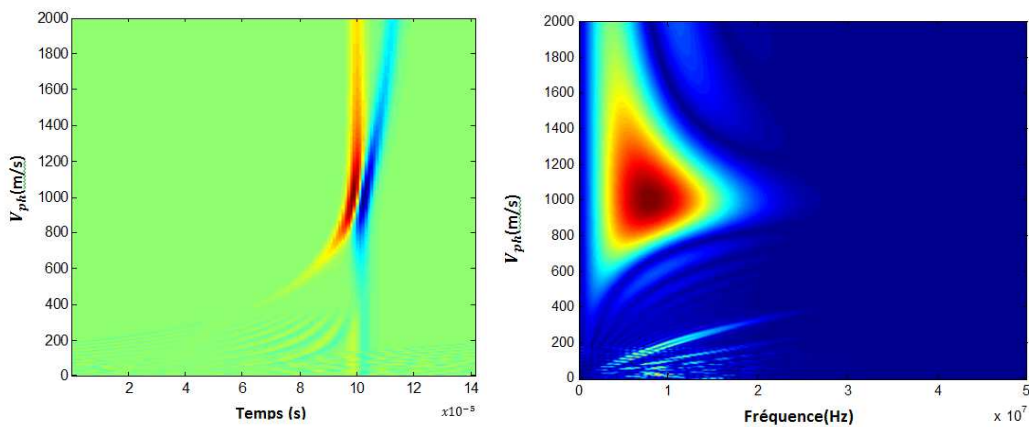


Figure IV-19: Transformée de Slant Stack de signaux simulés (pour $n=10$) dans le domaine temporel (à gauche) et fréquentiel (à droite).

IV.5.2 Résultats expérimentaux

IV.5.2.1 Echantillons étudiés

Une étude a été effectuée au moyen de la transformée de Slant Stack pour le suivi de la dégradation des marbres de Carrare. Le marbre examiné provient comme précédemment de la statuaire du Parc du Château de Versailles. Les échantillons ont été coupés en parallélépipèdes rectangle de dimensions ($10*10*3\text{ cm}^3$). Deux échantillons ont été préparés.

Un échantillon est conservé intact (D_0) tandis que le deuxième (D_100) subit le cycle de vieillissement artificiel vu dans le chapitre II. L'échantillon D_100 a été chauffé à des températures différentes (100, 200, 300 et 400°C) successivement pendant 25 cycles chacune.

IV.5.2.2 Banc instrumental

Le banc de mesures de vibrométrie laser est identique au précédent (Fig. IV-20).

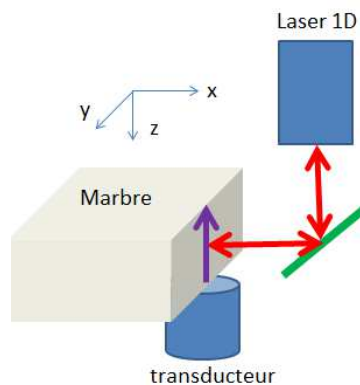


Figure IV-20: Dispositif expérimental

L'épaisseur des échantillons est scannée selon une ligne de 3 cm de long, avec un pas spatial $d=0,02\text{ mm}$. Cette distance entre deux positions successives du spot laser correspond à celle entre deux « récepteurs ».

IV.5.2.3 Echantillon intact

On visualise sur la figure (Fig. IV-21) l'onde de Rayleigh qui se propage le long de l'épaisseur de l'échantillon sain A. Elle se réfléchit quand elle atteint le bord de la plaque.

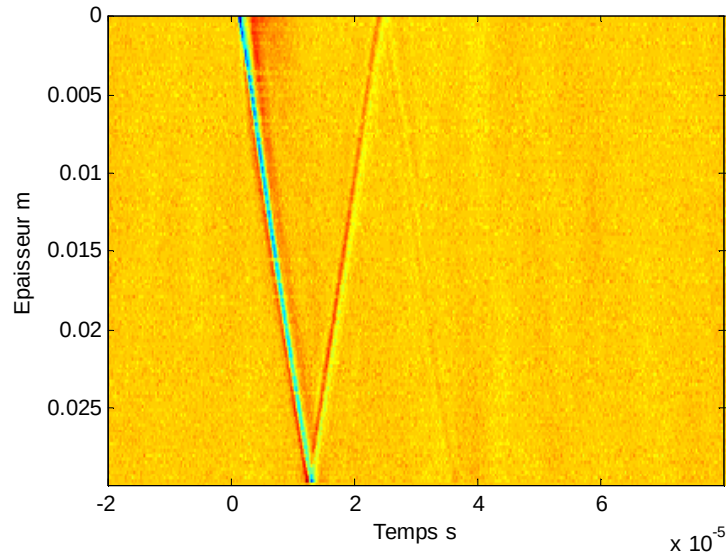


Figure IV-21: Vibrations de l'onde de Rayleigh dans l'échantillon non dégradé

En utilisant la transformée de Slant Stack dans le domaine temporel ou fréquentiel, (Figure IV-22 et Figure IV-23) on extrait la vitesse de Rayleigh de l'échantillon sain, égale à 2700m/s.

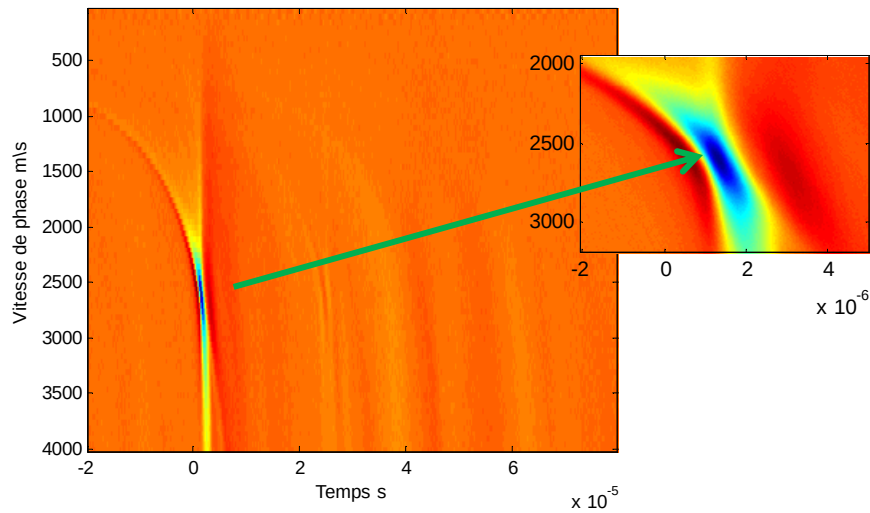


Figure IV-22: La transformée de Slant Stack dans le domaine temporel (échantillon sain)

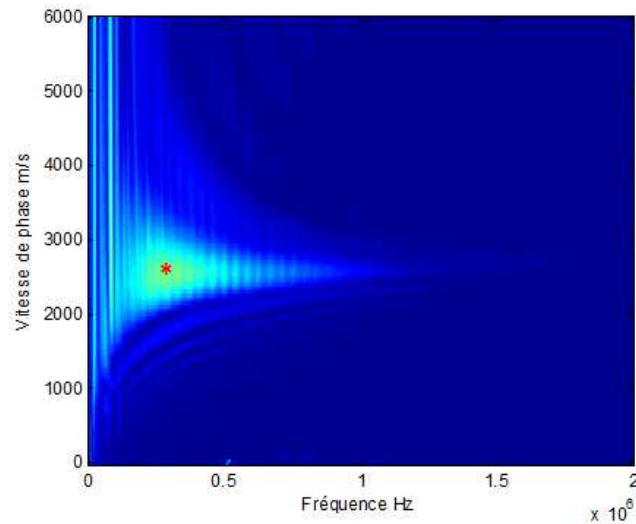


Figure IV-23: La transformée de Slant Stack dans le domaine fréquentiel de (échantillon sain)

On utilisant un traitement à base de Transformée de Fourier 2D (Figure IV-24), on peut obtenir la vitesse de Rayleigh égale à 2700m/s, représentée par la pente rouge.

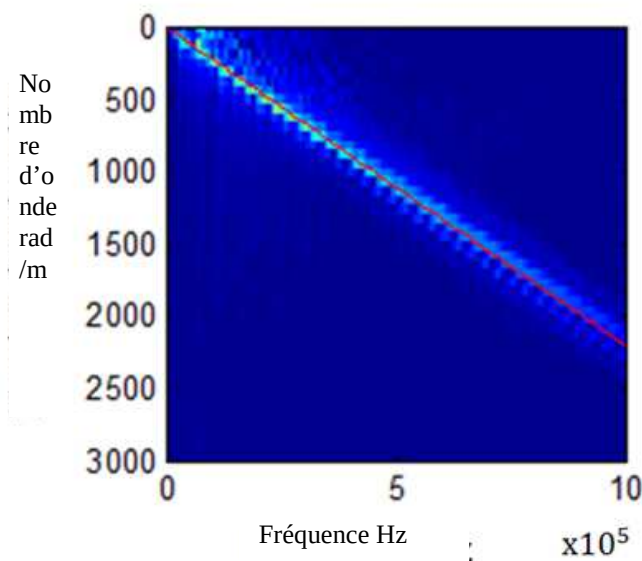


Figure IV-24: Représentation (k, f) et l'asymptote de vitesse de Rayleigh expérimentale (ligne rouge)

IV.5.2.4 Echantillon vieilli

Dans l'échantillon altéré, l'onde de Rayleigh est tellement atténuée qu'elle ne peut se réfléchir sur le bord de la plaque (Fig. IV-25). Un comportement dispersif de l'onde de Rayleigh apparaît également et on peut distinguer trois zones avec trois différentes pentes correspondant a priori à des vitesses différentes, ce qui suggère un degré d'altération non homogène dans la profondeur de l'échantillon.

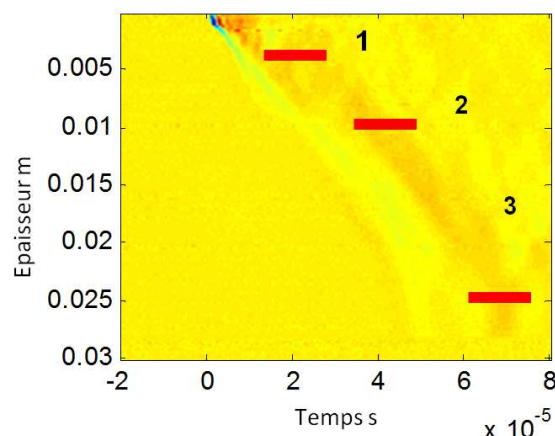


Figure IV-25: Vibrations de l'onde de Rayleigh (échantillon altéré)

La figure IV-26 représente l'analyse de Slant Stack correspondante dans le domaine temporel. Cette figure montre l'existence de trois profils différents dans la représentation SS, ce qui peut signifier une existence d'une altération différentielle dans l'épaisseur avec une difficulté d'extraire une valeur exacte de la vitesse de phase. Si on peut clairement distinguer une couche avec une vitesse caractéristique de 500 m.s^{-1} , on remarque assez nettement une seconde couche caractérisée par une vitesse d'environ 800 m.s^{-1} . La troisième couche est plus difficile à estimer, aux environs de $1200 - 1500 \text{ m.s}^{-1}$.

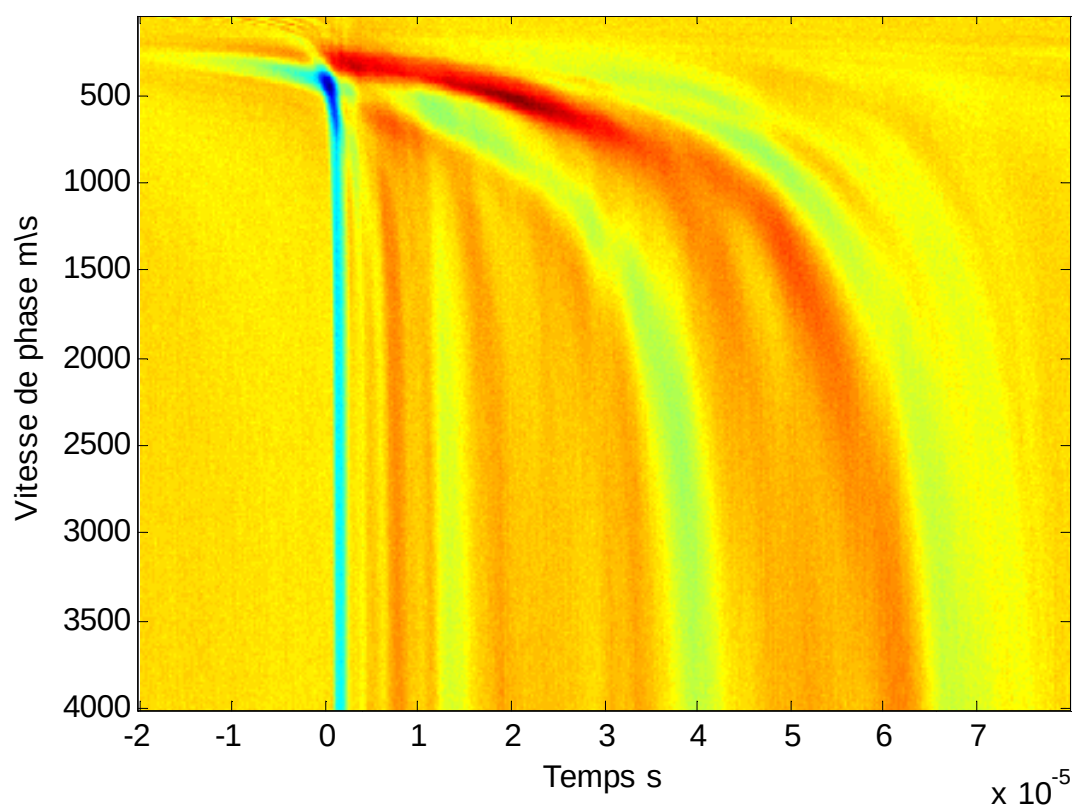


Figure IV-26 : La transformée de Slant Stack dans le domaine temporel (échantillon altéré)

La figure (IV-27) représente l'analyse de Slant Stack correspondante dans le domaine fréquentiel. On observe un changement sur la bande passante fréquentielle qui rétrécit par rapport à l'échantillon sain. Une fois de plus, la première couche est visible avec une vitesse de 500 m.s^{-1} . On peut aussi estimer l'intervalle de la vitesse sans pouvoir la déterminer avec plus de précision.

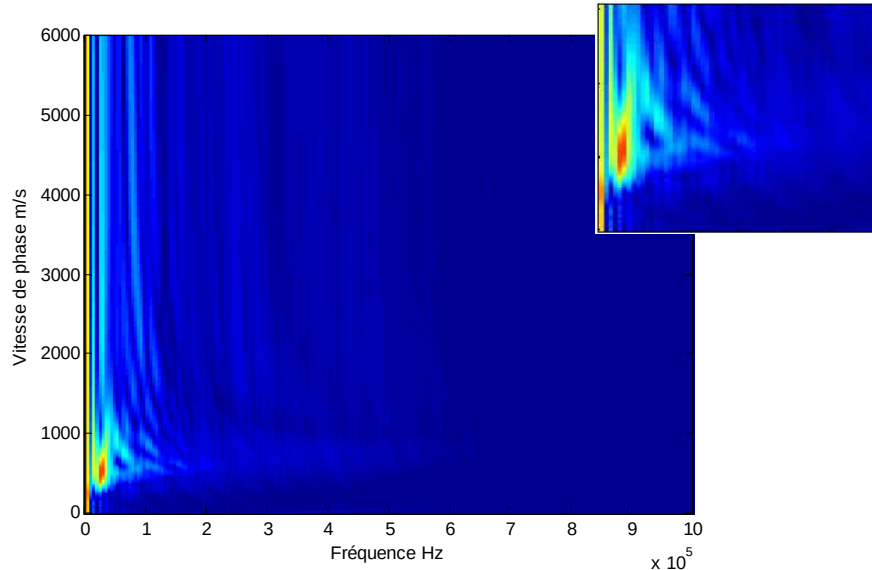


Figure IV-27: La transformée de Slant Stack dans le domaine fréquentiel de l'échantillon altéré

Afin de gagner en précision, les trois zones sont représentées de manière séparées sur les figures suivantes.

La figure (IV-28) confirme l'hypothèse de la non-homogénéité de l'épaisseur d'altération provoquée par le protocole de vieillissement artificiel. Le phénomène de réflexion de l'onde au bord de la zone étudiée est plus présent dans la zone 3 (Fig IV-28.c). Ceci est compréhensible puisque cette zone 3 est la moins altérée car située dans le cœur du matériau, la zone 1 (Fig. IV-28.a) étant celle qui a subi directement les chocs thermiques.

Ces différents comportements vibratoires sont aussi confirmés par l'analyse des signaux via la transformée de Slant Stack (Fig. IV-29). En effet, les vitesses de propagation de l'onde de Rayleigh peuvent être extraites : 500 m.s^{-1} pour la zone a, 800 m.s^{-1} pour la zone b, et 1400 m.s^{-1} pour la zone c.

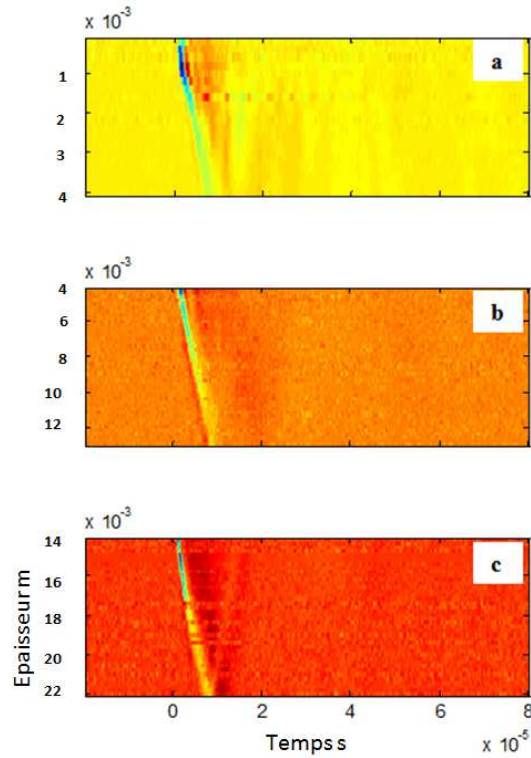


Figure IV-28: Propagation de l'onde de Rayleigh dans les 3 zones de l'échantillon altéré: zone 1(a), zone 2(b) et zone 3(c)

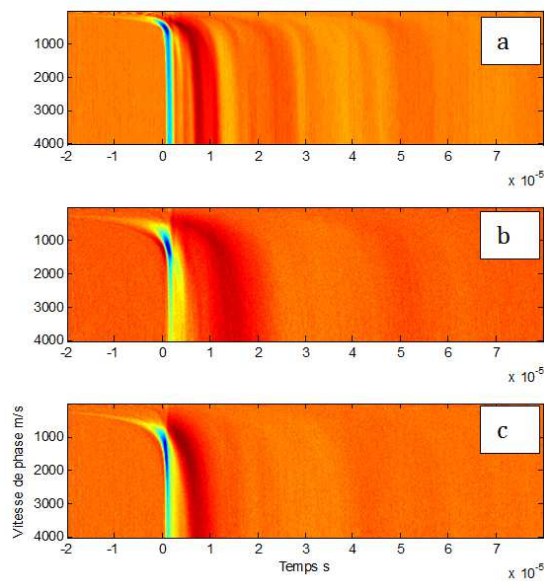


Figure IV-29: La transformée Slant Stack dans le domaine temporel des 3 zones de l'échantillon altéré :zone 1 (a), zone 2(b) et zone 3(c)

Dans le domaine fréquentiel, l'analyse de Slant-Stack permet d'observer la variation de la bande passante (Fig. IV-30b et IV- 30c) entre les zones 2 et 3 pour la plaque altérée : la fréquence centrale de 180kHz pour la zone la moins altérée chute à 100kHz pour la zone la plus altérée. Le calcul de la longueur d'onde nous donne des résultats cohérents avec

l'épaisseur dans laquelle l'onde se propage. Pour la couche c, on trouve une longueur d'onde égale à 7.8 mm ; pour la couche b, la longueur d'onde est égale à 10 mm.

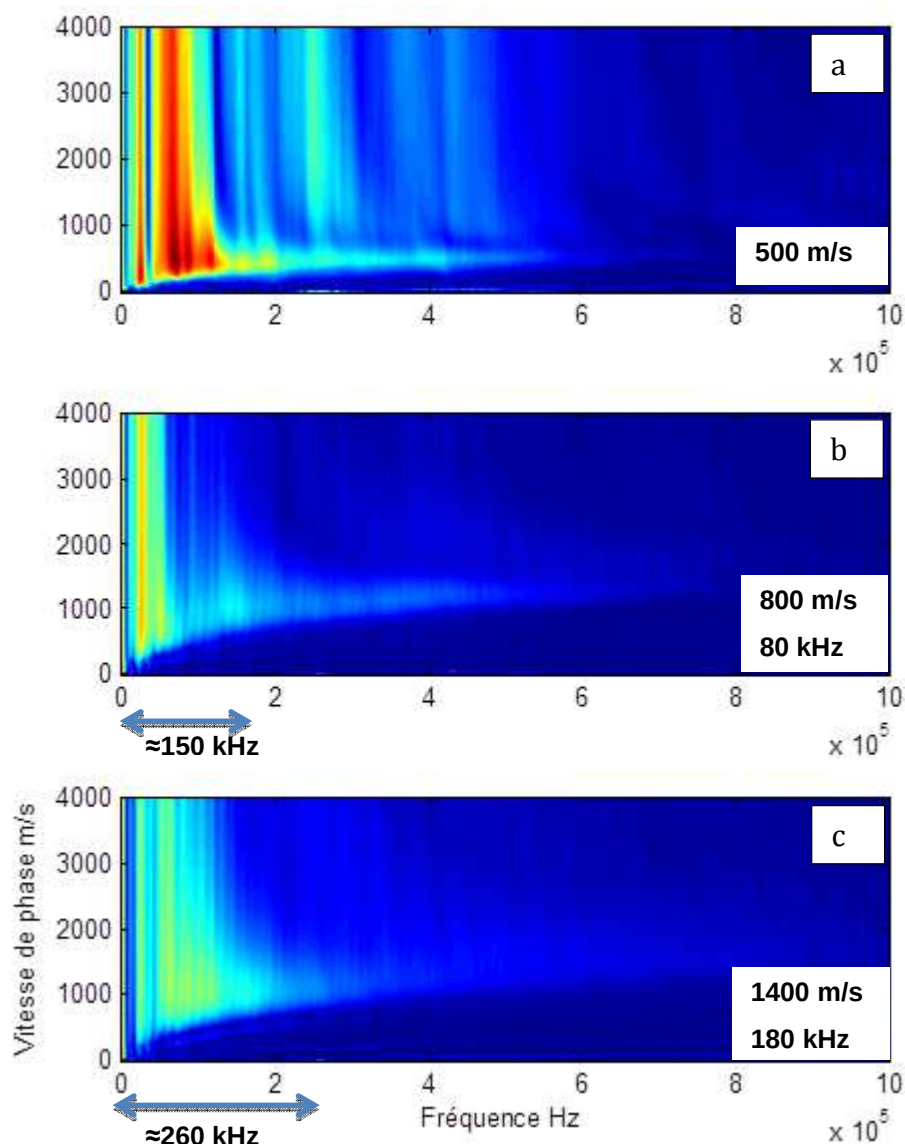


Figure IV-30: La transformée Slant Stack dans le domaine fréquentiel des 3 zones de l'échantillon altéré : zone 1 (a), zone 2(b) et zone 3(c)

Pour la couche surfacique (zone a), la plus altérée, l'atténuation des vibrations ne nous permet pas pour l'instant d'extraire d'information exploitable concernant la bande passante et la fréquence centrale transmise.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a abordé l'utilisation de l'onde de Rayleigh qui est une onde de

surface. La sensibilité de cette onde aux petites variations de l'état de la surface est une propriété intéressante. Dans le domaine temporel, on a observé une baisse de la vitesse de Rayleigh d'un marbre sain à un marbre altéré. On peut ajouter à cette baisse de vitesse une chute de la fréquence centrale de l'onde.

Pour compléter cette étude, l'utilisation la transformée de Slant Stack couplée à la propagation de l'onde de Rayleigh sur la tranche des échantillons vieillis nous a permis de déterminer les épaisseurs caractéristiques des zones atteintes par le vieillissement artificiel ainsi que leurs propriétés mécaniques. Cette méthode présente un intérêt dans l'étude de l'état de surface des statues de la statuaire du parc du Château de Versailles, car elle permet ainsi d'estimer le profil d'altération dans le marbre.

Conclusions et perspectives

La valeur historique et culturelle des statues constituant le statuaire du parc de Châteaux de Versailles peut rendre difficile leur suivi et leur contrôle par les restaurateurs. En effet, les techniques existantes dites classiques utilisées par les restaurateurs du château de Versailles sont souvent destructives. Ces techniques classiques ne permettent par ailleurs pas un suivi de l'état du matériel dans son volume. Les présents travaux proposent l'utilisation des ondes ultrasonores par nature non invasives afin de compléter les méthodes classiques.

L'altération du marbre a également été un point important des présents travaux. En effet, pour une meilleure compréhension du processus d'altération du marbre, des protocoles de vieillissements ont été mis en place. Ces derniers sont classés en deux familles : vieillissement par sels et vieillissement par chocs thermiques. Un suivi des résultats expérimentaux du vieillissement a permis de valider que les chocs thermiques sont les plus adaptés pour reproduire l'aspect granuleux de la surface rencontrée dans les statues du statuaire du parc de châteaux de Versailles. Cette altération connue sous le nom de désagrégation saccharoïde, se manifeste par une décohésion de grains, qui se succède par une perte superficielle de la matière au niveau de quelques millimètres.

Dans ce cadre et pour connaître l'interaction onde/ matériau suivant l'évolution du degré d'altération, des mesures à l'aide d'ondes de volume ont été effectuées. Ces dernières ont montré une sensibilité des ondes de compression et de cisaillement à l'évolution de l'état du matériau. Les variations de vitesses nous ont permis de faire un suivi de propriétés mécaniques des marbres. L'étude du temps de vol en fonction de cycles d'altération nous a permis de confirmer l'existence d'une corrélation entre les vitesses de propagation d'ondes de volumes et le stade de dégradation du matériau. Cette corrélation entre la baisse de la vitesse de propagation et l'augmentation du niveau d'altération, nous a permis de suivre l'évolution des paramètres physiques en fonction de cycles d'altération ainsi que l'atténuation des signaux. L'atténuation de l'onde de

cisaillement est plus importante que celle de l'onde de compression, donc l'utilisation de transducteur à basse fréquence sera plus judicieuse, car ce dernier est plus sensible aux fissurations et la perte de grains. L'analyse dans le domaine fréquentiel vient compléter l'étude temporelle, en se focalisant sur les variations de la composante fréquentielle transmise ainsi la bande passante.

L'utilisation des ondes de volume reste intéressante dans le cas d'une comparaison entre échantillons. L'utilisation d'une onde de surface analysée par la transformée de Slant Stack nous a permis de déterminer dans un échantillon vieilli artificiellement l'épaisseur de chaque couche de degré de dégradation différent. Cette méthode présente un intérêt dans l'étude de l'état de surface des statues de la statuaire du parc du Château de Versailles.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Il faut, dans un premier temps, poursuivre l'exploitation des ondes de volume et plus précisément des ondes de cisaillement à des fréquences plus faibles que celles utilisées dans ce travail (< 150 KHz).

L'exploitation détaillée des propriétés de l'onde de Rayleigh telles que sa polarisation (l'ellipticité) pourraient également apporter des informations complémentaires. Cette dernière est étroitement liée avec les contraintes de déformation. Des résultats de tests « de prise en main » du vibromètre laser 3D (PSV-500 de la société Polytec) sont encourageants. Une étude théorique plus poussée doit donc être menée sur ce point précis.

L'amélioration du modèle numérique utilisé pour la transformée de Slant Stack sera intéressante pour une meilleure distinction entre couches de différent stade de dégradation.

Les techniques acoustiques présentées dans ce manuscrit répondent en partie aux besoins des restaurateurs du Châteaux de Versailles et permettent d'envisager leur implémentation sur un appareil utilisable in situ.

Annexe A Vieillissement par sels

Sommaire

I.1	PROTOCOLES DE VIEILLISSEMENTS SALINES	138
I.1.1	<i>Principe</i>	138
I.1.2	<i>Protocole 2 :</i>	138
I.1.3	<i>Protocole 3:</i>	139
I.1.4	<i>Protocole 4:</i>	139
I.2	RESULTATS	140
I.2.1	<i>Protocole 2</i>	140
I.2.2	<i>Protocole 3</i>	142
I.2.3	<i>Protocole 4</i>	143

I.1 Protocoles de vieillissements salines

I.1.1 Principe

En plus du protocole 1, cité en chapitre 2, d'autres protocoles étaient mis en place avec des différents concentrations de sels.

Les protocoles 2 et 3 ont chacun deux échantillons, un échantillon à qui on a appliqué un prétraitement thermique, ce qui nous permettra de déterminer si le prétraitement thermique est nécessaire. Le protocole 4v n'a qu'un seul échantillon (nous avons montré que le prétraitement thermique n'est pas nécessaire).

I.1.2 Protocole 2 :

Prétraitement thermique :

Placer l'échantillon sur la plaque chauffante à 300°C pendant 5 minutes, puis le placer à l'étuve 5°C jusqu'à ce qu'il soit redevenu à température ambiante. Faire ce cycle 3 fois.

Attaque saline :

Faire imbiber le coté de l'échantillon que l'on souhaite altéré dans 5 mm de solution saline (30% de Na₂SO₄ 70% d'eau déminéralisée) pendant 15 minutes à l'étuve 35°C.

Placer l'échantillon à la verticale dans l'étuve 5°C pendant 1 heure.

Placer l'échantillon dans l'étuve à 105°C pendant au moins 1 heure dans la même position que l'étape précédente.

Peser l'échantillon.

Recommencer le cycle jusqu'à observer une perte de masse.

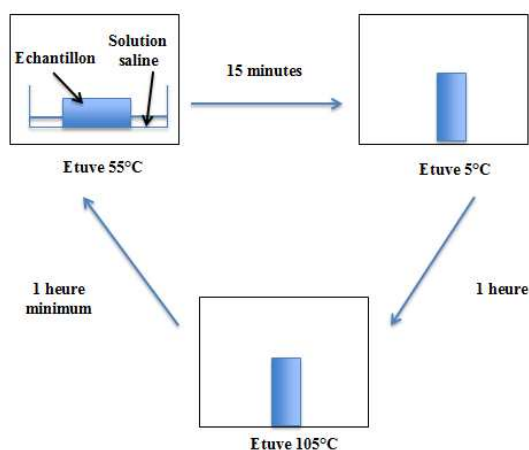


Figure 1: Illustration du protocole 2

I.1.3 Protocole 3:

Prétraitement thermique :

Placer l'échantillon sur la plaque chauffante à 250°C pendant 5 minutes, puis le laisser reposer jusqu'à ce que l'échantillon redevienne à température ambiante. Faire ce cycle 3 fois..

Attaque saline:

Vaporiser le coté de l'échantillon (placé à la verticale) que l'on souhaite altéré, avec la solution saline (5% de Na_2SO_4 70% d'eau déminéralisée) à température ambiante pendant 20 minutes en vaporisant de la solution toute les 2 minutes.

Peser l'échantillon.

Laisser reposer l'échantillon dans la même position à température ambiante pendant 1 heure.

Peser l'échantillon.

Placer l'échantillon dans l'étuve à 105°C (ou 130°C) pendant au moins 1 heure dans la même position que l'étape précédente.

Peser l'échantillon.

Recommencer le cycle jusqu'à observer une perte de masse.

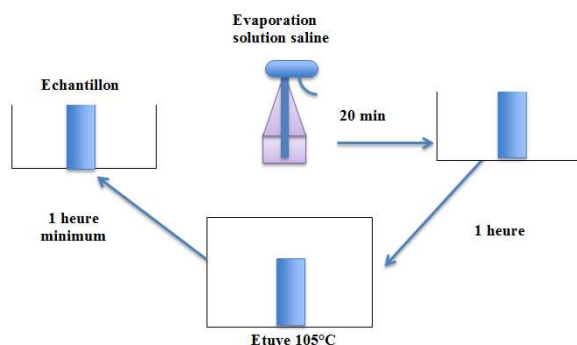


Figure 2: Illustration du protocole 3

I.1.4 Protocole 4:

Dans ce protocole, on n'utilise pas de prétraitement thermique.

Attaque saline :

Vaporiser le coté de l'échantillon (placé à la verticale) que l'on souhaite altéré, avec la solution saline (saturé en CaSO_4 70% d'eau déminéralisée) à température ambiante pendant 15 minutes en vaporisant de la solution toute les 1 minutes 30 secondes.

Peser l'échantillon.

Placer l'échantillon dans l'étuve à 130°C pendant au moins 1 heure dans la même position que l'étape précédente.

Peser l'échantillon.

Recommencer le cycle jusqu'à observer une perte de masse.

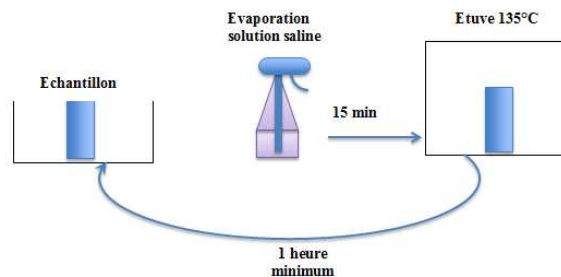


Figure 3: Illustration du protocole 4

I.2 Résultats

I.2.1 Protocole 2

Les résultats pour le protocole 2 des deux échantillons (une avec prétraitement thermique et l'autre sans prétraitement thermique) sont présentés dans la figure 4.

Comme le montre la figure 4, l'allure des deux courbes est identique, ce qui nous permet de dire que le prétraitement thermique n'est pas nécessaire. Comme nous pouvons le remarquer sur le graphique (figure 4), à partir du cycle 12, nous enregistrons une perte de masse, c'est pourquoi nous avons arrêté le protocole..

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5 l'échantillon qu'a subi le prétraitement thermique est fracturé (en haut à gauche) et nous pouvons remarquer des tâches marron sur la face opposée à la face 1 et sur les côtés de l'échantillon. La figure 6 montre que l'échantillon sans prétraitement thermique est fracturé (en haut à gauche), en revanche nous n'apercevons pas de tâches marron. Nous pouvons alors conclure que, bien que le prétraitement thermique n'ait pas d'incidence sur la prise de masse, il pourrait en avoir sur l'endommagement de l'échantillon.

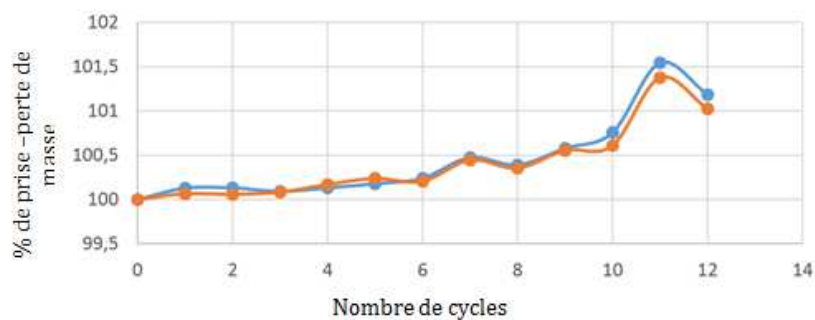


Figure 4 : Graphique montrant l'évolution de la masse des échantillons en fonction du nombre de cycle lors du protocole 2 : Avec prétraitement thermique (bleu) et sans prétraitement thermique (orang)



Figure 5 : Photos de l'échantillon avec prétraitement thermique, en haut à gauche la face 1 (celle que l'on exposait aux sels), en haut à droite la face opposée à la face 1, les deux photos du bas montrent les côtés de l'échantillon (S. BILUSTYAK)



Figure 6 : Photos de l'échantillon sans prétraitement thermique, en haut à gauche la face 1 (celle que l'on exposait aux sels), en haut à droite la face opposée à la face 1, les deux photos du bas montrent les côtés de l'échantillon. La face 2 (la face qui était vers le bas lors de la position à la verticale de l'échantillon est visible en bas à droite). (Photos BILUSTYAK)

Nous remarquons que les échantillons présentent une légère flexuration. Cette flexuration semble liée à une augmentation de volume de la face exposée par rapport à la face non exposée. La cristallisation de sels dans la partie exposée provoque une « dilatation » de cette zone qui va mettre la face non exposée en compression. Il résulte de cette différence de comportement une flexuration de l'échantillon. De plus nous pouvons remarquer qu'une fissure apparaît verticalement sur l'échantillon de gauche. Cette fissure pourrait être due à la flexuration observée.

D'une règle générale, nous dirons que l'utilisation d'une solution de sulfate de sodium à 30% en masse de Na_2SO_4 est bien trop endommageante et que nous obtenons des dégâts beaucoup plus importants que ceux escomptés. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une solution avec une concentration plus faible dans le protocole 3.

I.2.2 Protocole 3

Les résultats pour le protocole 2 des deux échantillons (une avec prétraitement thermique et l'autre sans prétraitement thermique) sont présentés dans la figure 7 sous la forme de courbes de suivi de masse.



Figure 7 : Graphique montrant l'évolution de la masse des échantillons en fonction du nombre de cycle lors du protocole 3 : Avec prétraitement thermique (bleu) et sans prétraitement thermique (orange).

Nous remarquons que lors des cycles 12 et 13 nous enregistrons une forte prise de masse (comparée au début du protocole). Or ces cycles correspondent à une modification du temps de séchage (130° pendant 30 mn au lieu de 105°C pendant 1H). Ce changement a été motivé par un souci logistique (couplage des protocoles 3 et 4 pour les températures de séchage en raison d'une mutualisation de l'étuve).

I.2.3 Protocole 4

Pour ce protocole, une solution de $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ saturée en sulfate de calcium CaSO_4 a été préparée. Les sulfates de calcium ont pour propriétés d'être très peu solubles. Ce sont les deuxièmes sels les plus courants dans la nature, après les sulfates de sodium. Pour ce protocole, l'échantillon n'a pas subi de prétraitement thermique. La figure 8 présente les résultats du suivi de masse.

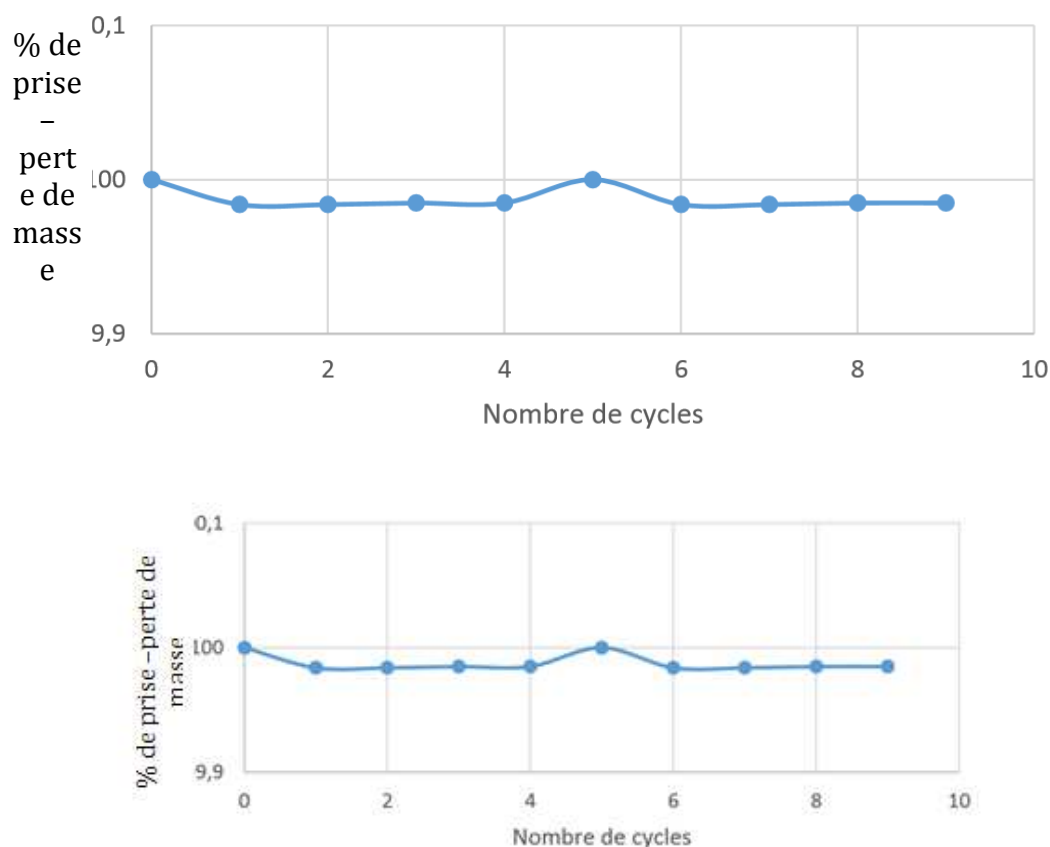


Figure 8 : Graphique montrant l'évolution de la masse de l'échantillon étudié en fonction du nombre de cycle lors du protocole 4.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 8, la variation de masse sur l'échantillon est très faible.

Annexe B La transformée de Gabor

Sommaire

I.1	PRINCIPE	146
I.1.1	<i>Choix de la longueur de fenêtre utilisée</i>	<i>146</i>
I.1.2	<i>Choix de la fenêtre de pondération</i>	<i>148</i>
I.1.3	<i>Choix du pas temporel.....</i>	<i>149</i>
I.1.4	<i>Choix de la taille de F.F.T. (i.e. pas fréquentiel):.....</i>	<i>149</i>
I.2	LA TRANSFORMEE DE GABOR 1D	149

0.1 Principe

On mesure à un instant t donné les fréquences qui sont présentes dans le signal en évaluant le spectre autour de l'instant t_1 sur une fenêtre temporelle d'une largeur T . On répète ensuite la même opération pour l'instant t_2 suivant en décalant la fenêtre d'un pas $dt = t_2 - t_1$ fixe.

Une image temps-fréquence est constituée à partir un nombre d'analyse. C'est à dire que l'on attribue à un point du plan temps-fréquence une valeur égale à l'amplitude du spectre du signal. On peut extraire de cette image les positions (t, f) maxima et en déduire la vitesse de groupe $V_g(f)$ des ondes observées, selon l'équation suivante :

$$V_g(f) = \frac{d}{t(f)} \quad (1)$$

la F.F.T. a un sens si T n'est pas trop petit, alors que la précision du temps de parcours nécessite T petit. Toute la mesure est affaire de compromis entre ces deux contraintes (Martinez 1998)

Pour une meilleur utilisation d'une transformée Temps Fréquence, il faut prendre en compte les paramètres suivants:

- la durée T de la fenêtre.
- le type de fenêtre de pondération utilisée
- le pas temporel dt entre chaque mesure successive
- la taille de la transformée de Fourier utilisée

0.1.1 Choix de la longueur de fenêtre utilisée

La longueur de la fenêtre utilisée est étroitement liée à deux durées, d'une part à la plus grande période qui sera présente dans le signal (ce qui fixe la valeur minimale de T) et d'autre part à l'intervalle de temps le plus court entre deux occurrences d'une même fréquence (ce qui fixe la valeur maximale de T). Il faudra prendre une fenêtre de longueur toujours très supérieure à la plus grande période observée.

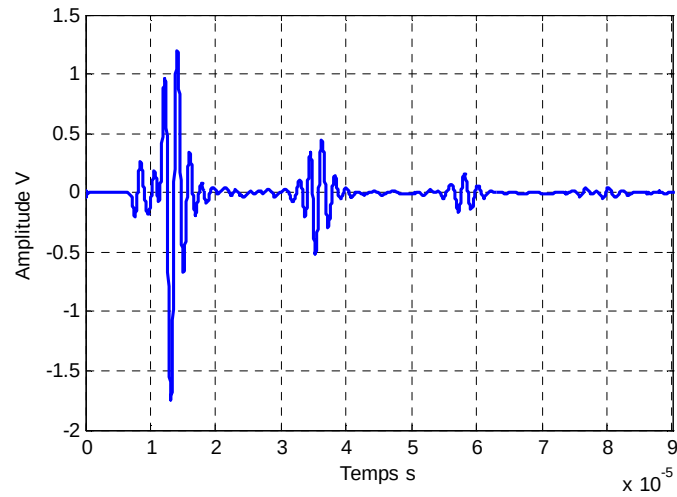


Figure 1 : Signal temporel de cisaillement obtenu sur une épaisseur de 3cm ; en utilisant un transducteur 0.5MHz

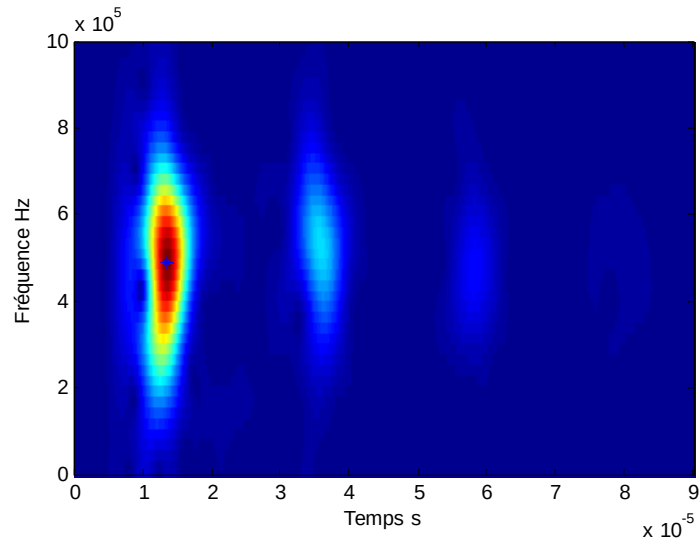


Figure 2 : Analyse T.F d'un Signal temporel de cisaillement obtenu sur une épaisseur de 3cm ; en utilisant un transducteur 0.5MHz avec une fenêtre de longueur 10.25 us

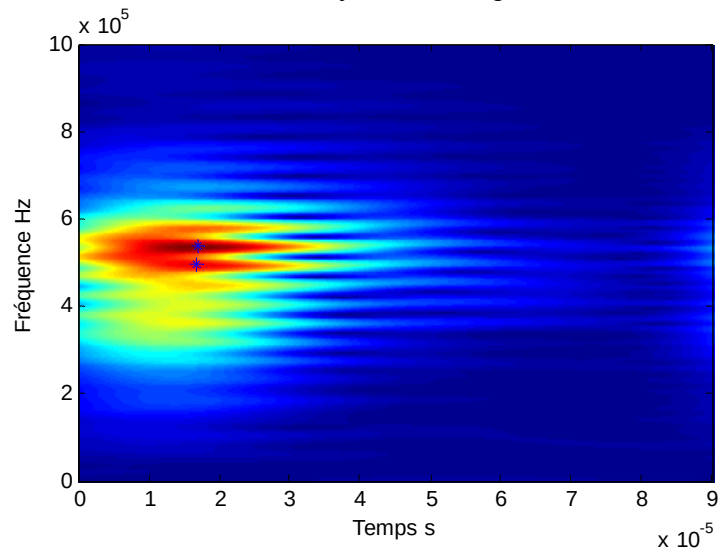


Figure 3 : Analyse T.F d'un Signal temporel de cisaillement obtenu sur une épaisseur de 3cm ; en utilisant un transducteur 0.5MHz avec une fenêtre de longueur 41 us

1.1.2 Choix de la fenêtre de pondération

L'utilisation d'une fenêtre de pondération permet d'éviter les effets de bord de la fenêtre glissante, on multiplie le signal relevé par une fenêtre de pondération. Parmi, les plus utilisées, on trouve :

- fenêtre rectangulaire
- fenêtre de Hanning
- fenêtre de Hamming
- fenêtre de Blackman-Harris
- fenêtre de Kaiser.

Les formes des fenêtres de Blackman-Harris, Hamming et Hanning sont données dans la figure suivante. Elles ont été calculées sur 512 points. On remarque que les valeurs initiale et finale de la fonction de Hamming ne sont pas nulles. Cela ne permettra pas de supprimer totalement le phénomène de Gibbs dû aux discontinuités par troncature. On remarque encore que la fenêtre de Blackman par une 'atténuation' plus importante des bords que la fonction de Hanning atténuera plus les effets dus aux discontinuités de dérivée du signal.

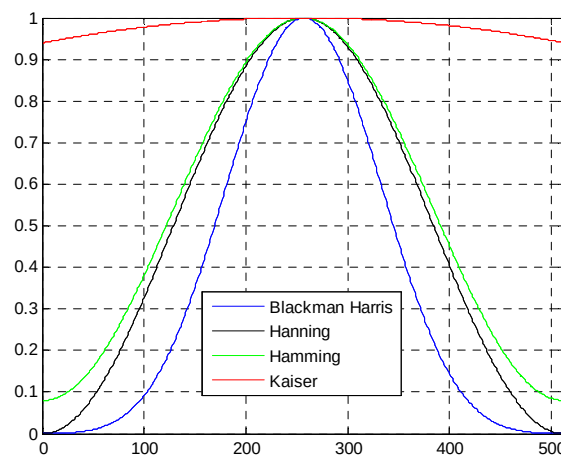


Figure 4 : fenêtrés de pondération

L'intérêt de la fenêtre de Kaiser-Bessel est que pour une longueur fixe, sa largeur à mi-hauteur est paramétrable à l'aide du paramètre β . Sur la suivante, on donne la forme de la fenêtre pour différentes valeurs de β . Tant que β est inférieur à 5, la fenêtre n'est pas intéressante car le phénomène de Gibbs ne peut être considérablement atténué. Pour β proche de 10, on se rapproche de la fenêtre de Blackman-Harris. Cette dernière fenêtre est intéressante car, sans changer le pas fréquentiel, on peut affiner des zones où la fréquence évolue très rapidement alors que le retard de groupe change peu. En général, nous avons utilisé la fenêtre de Blackman-Harris qui est la plus polyvalente.

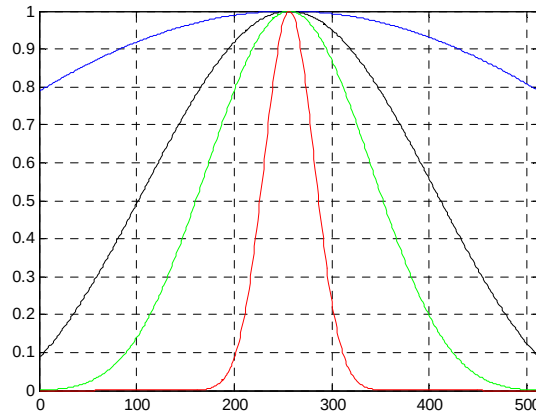


Figure 5 : Fenêtre de Kaiser-Bessel pour différents valeurs de β
 $B=1$ (bleu) ; $B=4$ (noir) ; $B=10$ (vert) ; $B=100$ (rouge)

0.1.3 Choix du pas temporel

Le choix du pas temporel fixe la taille temporelle de la représentation temps-fréquence. Le pas le plus petit est limité par la taille de la mémoire vive maximale disponible sur l'ordinateur. Le pas le plus grand est celui qui ne nous fait pas perdre d'information dans le signal.

0.1.4 Choix de la taille de F.F.T. (i.e. pas fréquentiel):

Le choix de la taille de F.F.T. revient à compléter les portions successives de signal par des zéros.

0.2 La transformée de Gabor 1D

On considère un signal $S(t)$ temporel d'une dimension (1D). Ce signal est la somme de trois impulsions $S_1(t)$, $S_2(t)$ et $S_3(t)$

Le tableau montre les caractéristiques des deux signaux utilisés dans la simulation numérique. Le temps de simulation total est 100 μ s.

Signaux	Temps de début (μ s)	Fréquence centrale (MHz)
$S_1(t)$	20	1
$S_2(t)$	50	4
$S_3(t)$	80	1

Tableau 1 : Caractéristiques des trois impulsions simulées, $S_1(t)$, $S_2(t)$ et $S_3(t)$ pour la simulation 1D.

La figure 6 (a) montre le signal 1D dans l'espace temporel qui contient trois impulsions qui apparaissent séquentiellement. Les figures 6 (b, c et d) montrent plus précisément les signaux $S_1(t)$ à l'instant $20\mu s$, $S_2(t)$ à l'instant $50\mu s$ et $S_3(t)$ à l'instant $80\mu s$.

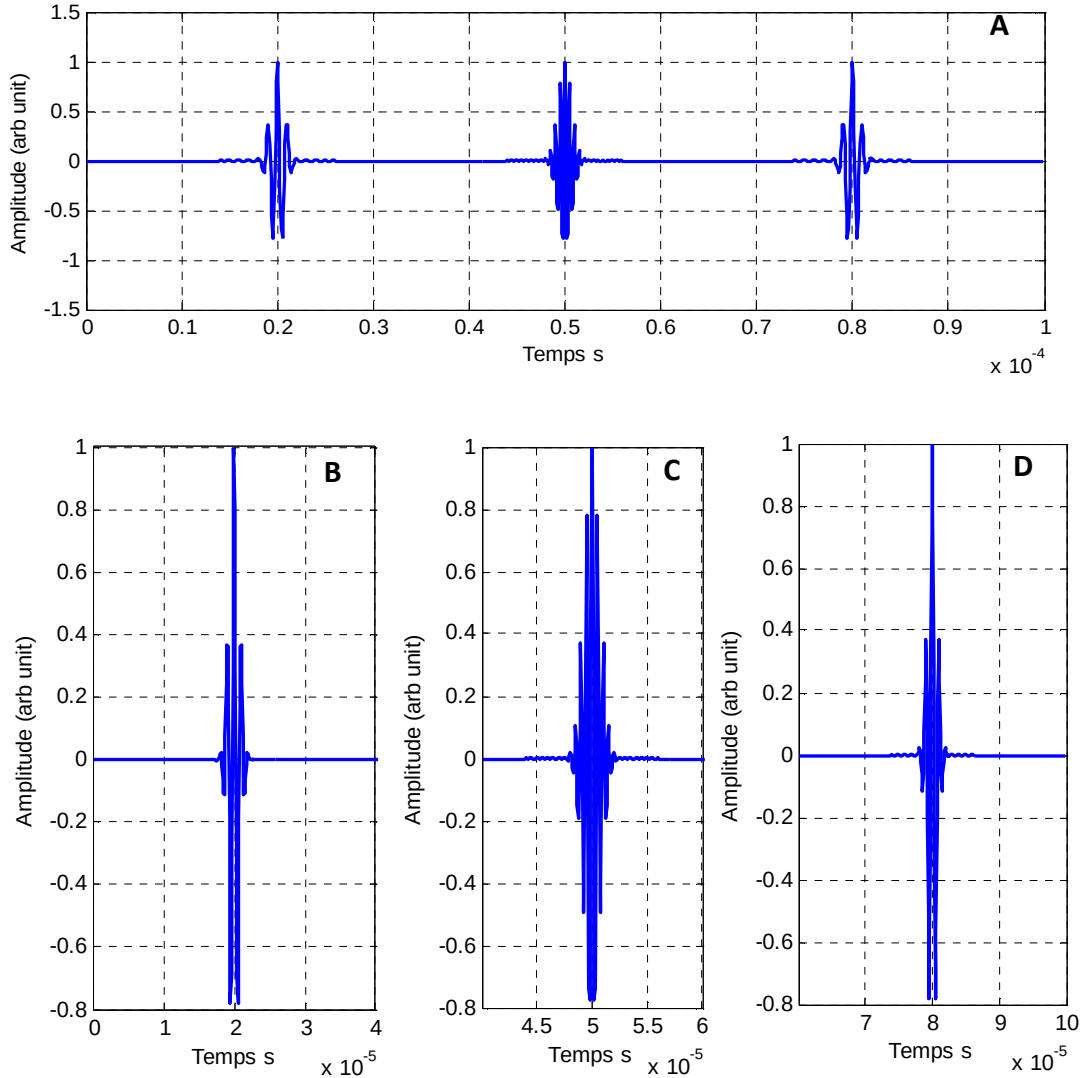


Figure 6 : le signal temporel (a) avec les trois impulsions(b, c et d)

Ensuite, une transformée de Gabor 1D est réalisée avec une fenêtre glissante afin d'identifier les contenus différents des fréquences par rapport au temps (Figure 7(b)). Afin d'éviter tous les effets de bord de la fenêtre temporelle glissante, on multiplie le signal relevé par une fenêtre de pondération de Blackman-Harris de 512 points.

D'une part, la figure 7(a) montre qu'avec l'utilisation d'une simple FFT, on perd l'information liée à l'espace temporel. Les deux signaux $S_1(t)$ et $S_3(t)$ de même fréquence centrale sont confondus à part qu'ils ne contiennent pas la même composante temporelle. De

l'autre part, la figure 7 (a) permet une distinction nette des composantes fréquentielles ainsi leurs ordres d'apparition dans le temps.

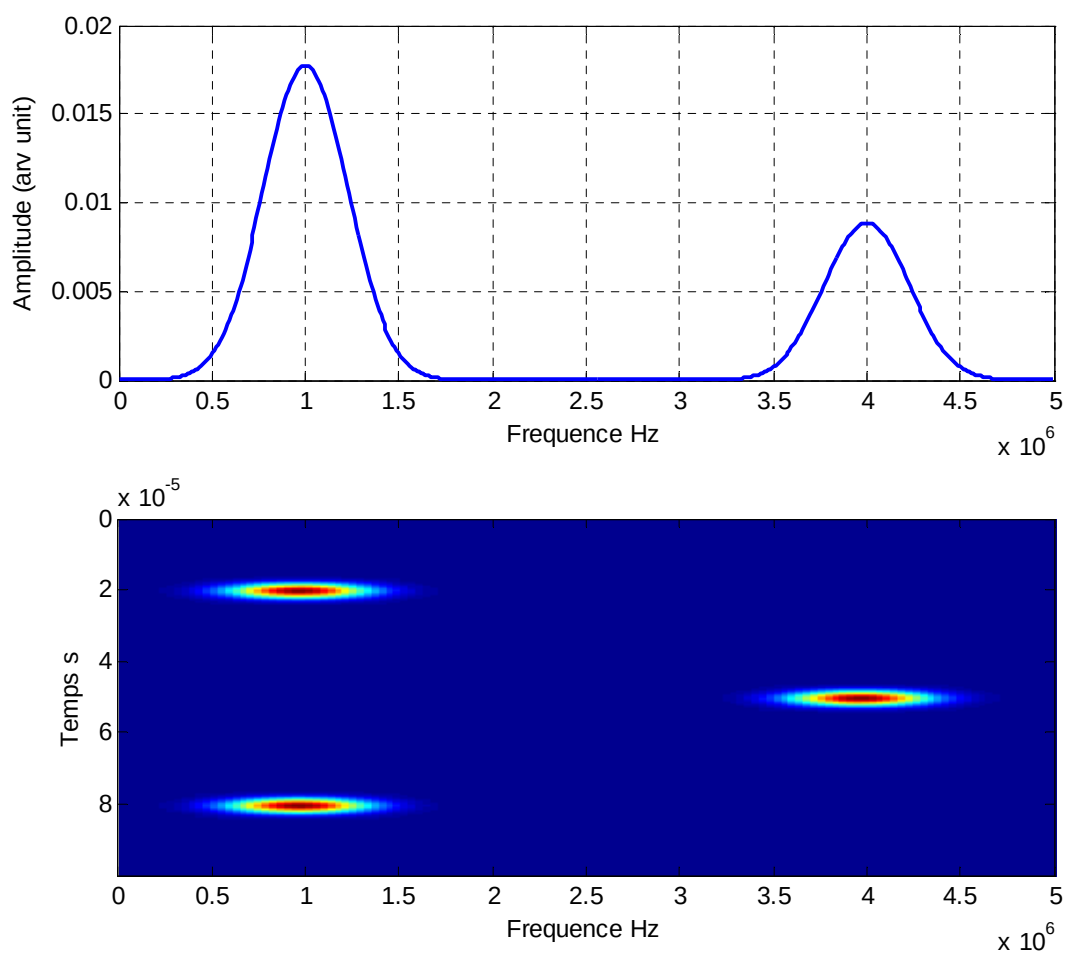


Figure 7 : le signal après l'utilisation de la FFT (a), la transformée de Gabor 1D (b)

Annexe C Théorie des champs vibratoires

Sommaire

I.1	CHAMP VIBRATOIRE.....	154
I.2	TENSEUR DE CONTRAINTES.....	157
I.3	LOI DE HOOKE ET EQUATION D'ONDE.....	158
I.4	SOLUTION DE L'EQUATION D'ONDE.....	159
I.4.1	<i>La décomposition de Helmholtz.....</i>	<i>160</i>
I.4.2	<i>Solution de l'équation d'onde découplée</i>	<i>161</i>

I.1 Champ vibratoire

On pose $\mathbf{u}(M, t)$ le vecteur de déplacement tridimensionnel d'un point M de coordonnées $M(x, y, z)$ en fonction du temps t dans un milieu continu et isotrope. Pour des déplacements infiniment petits, le tenseur de déformation (Basset et al. 2007) lié à $\mathbf{u}(M, t)$ est :

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}) \quad \text{Avec } i, j = x, y, z \quad \text{et} \quad u_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial j} \quad (1)$$

Au passage d'une déformation bidimensionnelle, un élément infinitésimal d'un matériau étudié, de dimensions dx et dy , prend une forme de losange. La représentation géométrique des composantes diagonales et non diagonales de la déformation est illustrée dans la figure IV-2).

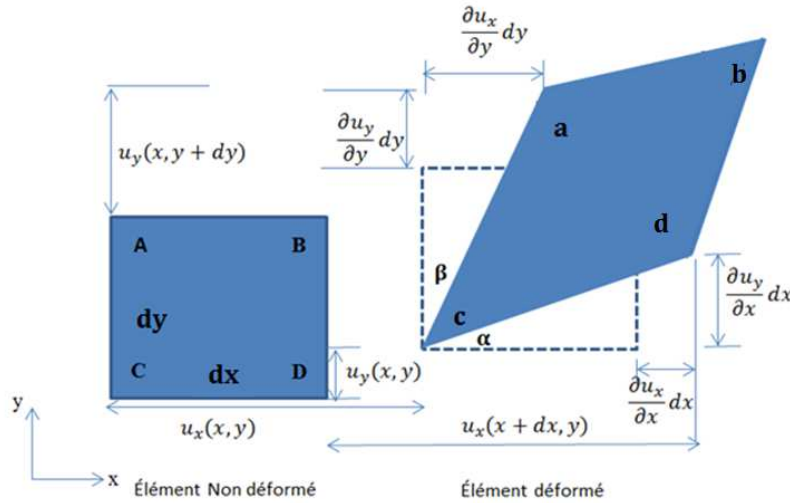


Figure B-1: Déformation 2D en losange d'un élément infinitésimal en coordonnées cartésiennes : position original (à gauche) et position après déformation (à droite)

La déformation d'un objet est définie par le rapport entre l'extension et la longueur originale. Pour un élément infinitésimal, la déformation dans la direction x est :

$$e_{xx} \equiv \frac{\text{extension}}{\text{longueur initiale}} = \frac{|cd| - |CD|}{|CD|} \quad (2)$$

La longueur du segment $[cd]$ est donnée :

$$|cd| = \sqrt{\left(dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx\right)^2 + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} dx\right)^2} = dx \sqrt{1 + 2 \frac{\partial u_x}{\partial x} + \left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2} \quad (3)$$

En utilisant le développement limité $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x + \dots$ pour les déplacements de faible amplitude, la longueur du segment $[cd]$, peut s'écrire :

$$|cd| = dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx \quad (4)$$

La déformation s'écrit ainsi, après une substitution de l'équation (4) dans l'équation (2) de la déformation suivant x :

$$e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad (5)$$

De la même façon, on peut écrire la déformation dans les directions y et z :

$$e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (6)$$

$$e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (7)$$

On peut généraliser la forme des équations (5), (6), et (7) pour obtenir une formulation de la déformation :

$$e_{ii} = u_{ii} \quad (8)$$

La déformation au cisaillement γ_{xy} est définie comme le changement d'angle entre les lignes orthogonales du matériau. D'après la figure (B-1), γ_{xy} est donné par la somme des angles α et β :

$$\gamma_{xy} = \alpha + \beta \quad (9)$$

Avec :

$$\tan \alpha = \frac{\frac{\partial u_y}{\partial x} dx}{dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx} = \frac{\frac{\partial u_y}{\partial x}}{1 + \frac{\partial u_x}{\partial x}} \quad (10)$$

$$\tan \beta = \frac{\frac{\partial u_x}{\partial y} dy}{dy + \frac{\partial u_y}{\partial y} dy} = \frac{\frac{\partial u_x}{\partial y}}{1 + \frac{\partial u_y}{\partial y}} \quad (11)$$

Pour les petits déplacements caractérisés par $\frac{\partial u_x}{\partial x} \ll 1$ et $\frac{\partial u_y}{\partial y} \ll 1$, les équations s'écrivent de la façon suivante :

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (12)$$

et

$$\beta \approx \tan \beta = \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (13)$$

Donc la déformation au cisaillement, peut s'écrire ainsi :

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (14)$$

De la même façon, on peut écrire la déformation au cisaillement dans les directions y et z. Ces trois équations peuvent être décrites sous le formalisme suivant :

$$\gamma_{ij} = u_{i,j} + u_{j,i} \quad (15)$$

avec $i = x, y, z ; j = x, y, z$; et $i \neq j$

A partir des deux équations, (1) et (15), on obtient :

$$e_{ij} \equiv \frac{1}{2} \gamma_{ij} \quad (16)$$

Pour les petites déformations, le tenseur de déformation est un tenseur de 2ème ordre. Il a 9 composantes et on peut l'écrire sous forme matricielle :

$$\bar{\bar{e}} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (17)$$

avec,

$$e_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (18)$$

On constate que $e_{ij} = e_{ji}$ par un simple inter changement d'indice dans l'équation (17). Cela permet de déduire que le tenseur de la déformation est symétrique. Ainsi, on peut écrire le tenseur sous la forme en dessous :

$$e = \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{xz} \\ e_{xy} \\ e_{yz} \end{pmatrix} \quad (19)$$

I.2 Tenseur de contraintes

Dans un élément déformé, le tenseur de contraintes décrit l'action de toutes les forces internes à l'élément lui-même. C'est un tenseur de 2eme ordre avec 9 éléments. Il est lié au tenseur de déformation via la loi d'Hooke.

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Une composante du tenseur des contraintes orienté dans la direction j et agissant sur un plan normal à la direction i, est écrite conventionnellement par σ_{ij} , avec i,j = x,y,z. Cette composante est positive si elle agit dans la direction positive de l'axe des coordonnées, c'est-à-dire si le plan dans lequel elle agit a vecteur normal orienté dans le sens positif de directions des coordonnées.

Le tenseur des contraintes est symétrique en tenant compte l'équilibre d'un parallélépipède et en utilisant de la conservation des moments :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (21)$$

De cette façon, le tenseur des contraintes $\bar{\bar{\sigma}}$ est symétrique, et on peut le réécrire sous la forme d'un vecteur à six-dimensions :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} \quad (22)$$

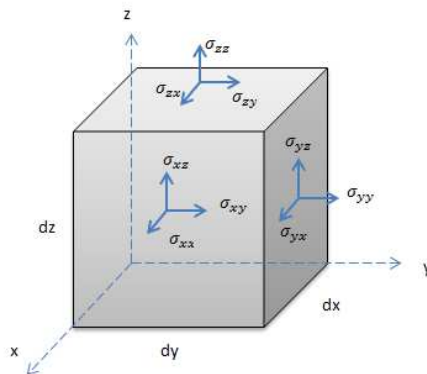


Figure B-2 : Aperçu d'une partie des contraintes exercées sur élément de volume dV

En appliquant le principe fondamental de la dynamique, la force dans la direction y est donnée par :

$$ma_y = \sum F_y \quad (23)$$

avec m la masse du volume élémentaire dV et a_y l'accélération dans la direction y. En développant les différents termes de cette relation, on peut écrire :

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = & \left(\sigma_{yy}(y + dy) - \sigma_{yy}(y) \right) dx dz \\ & + \left(\sigma_{zy}(z + dz) - \sigma_{zy}(z) \right) dy dx \\ & + \left(\sigma_{xy}(x + dx) - \sigma_{xy}(x) \right) dz dy \end{aligned} \quad (24)$$

En divisant par le volume élémentaire $= dx dy dz$, cette équation devient :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = & \frac{\sigma_{yy}(y + dy) - \sigma_{yy}(y)}{dy} \\ & + \frac{\sigma_{zy}(z + dz) - \sigma_{zy}(z)}{dz} \\ & + \frac{\sigma_{xy}(x + dx) - \sigma_{xy}(x)}{dx} \end{aligned} \quad (25)$$

avec ρ la densité volumique du matériau.

Pour des déplacements infiniment petits ($dx \rightarrow 0$, $dy \rightarrow 0$ et $dz \rightarrow 0$), on peut écrire cette relation sous la forme :

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} \quad (26)$$

En utilisant la convention de sommation d'Einstein et en notant $\ddot{u}_i = \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$, on obtient l'équation d'équilibre généraliste :

$$\rho \ddot{u}_i = \sigma_{ij,j} \quad (27)$$

I.3 Loi de Hooke et équation d'onde

L'équation (27) détermine l'évolution du vecteur du déplacement en fonction des contraintes appliquées sur le matériau. La loi de Hooke permet de lier l'expression de la contraintes avec celle de la déformation du matériau, d'où la possibilité d'écrire cette équation

avec uniquement la variable $\mathbf{u}$ (Symon 1971). Les deux tenseurs de contraintes et de déformations sont liés par un tenseur de 4ème ordre :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl} \quad (28)$$

L'équation (28) de la loi de Hooke peut alors s'écrire comme une simple équation avec seulement deux paramètres pour un matériau isotrope :

$$\sigma_{ij} = \rho \left((v_L^2 - 2v_T^2) e_{kk} \delta_{ij} + 2v_T^2 e_{ij} \right) \quad (29)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kirchhoff, v_L et v_T sont respectivement les vitesses de compressions et de cisaillements.

On obtient, par substitution de l'équation (1) dans la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \rho \left((v_L^2 - 2v_T^2) u_{kk} \delta_{ij} + v_T^2 (u_{ij} + u_{ji}) \right) \quad (30)$$

Une combinaison des deux équations (27) et (30), couplée à une dérivation par rapport à la coordonnée j , donne :

$$\ddot{u}_i = (v_L^2 - 2v_T^2) u_{k,kj} \delta_{ij} + v_T^2 (u_{i,jj} + u_{j,ij}) \quad (31)$$

Après simplification, l'équation (31) devient :

$$\ddot{u}_i = (v_L^2 - v_T^2) u_{j,ji} + v_T^2 u_{i,jj} \quad (32)$$

En insérant un opérateur Laplacien (33) dans l'équation (32), on obtient :

$$\Delta X = \nabla^2 X = \nabla(\nabla \cdot X) - \nabla \wedge \nabla \wedge X \quad (33)$$

On obtient la notation vectorielle de l'équation d'onde pour un matériau solide, homogène et isotrope :

$$\ddot{\mathbf{u}} = v_T^2 \Delta \mathbf{u} + (v_L^2 - v_T^2) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (34)$$

I.4 Solution de l'équation d'onde

Après simplification de l'équation (34), on obtient :

$$\ddot{\mathbf{u}} = -v_T^2 \nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{u}) + v_L^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (33)$$

L'équation (35) admet une solution générale de la forme :

$$u = APe^{i(\omega t - k \cdot x)} \quad (34)$$

où A est l'amplitude de l'onde propagée, P le vecteur de polarisation, ω la fréquence angulaire et k le vecteur d'onde. La substitution de cette solution générale dans équation (35) donne la relation suivante :

$$\omega^2 P = v_L^2 k (k \cdot P) + v_T^2 (k \wedge (k \wedge P)) \quad (35)$$

Cette équation admet seulement deux solutions distinctes décrivant deux modes de propagations pour un solide homogène et isotrope.

Le premier mode apparaît quand le vecteur de polarisation est parallèle avec le vecteur d'onde, et le deuxième mode apparaît quand le vecteur de polarisation est de direction perpendiculaire à celle d'onde :

$$k \wedge P = 0 \quad (36)$$

L'utilisation de l'identité (39) :

$$A(B \cdot C) = B \cdot (A \times C) + C(B \cdot A) \quad (37)$$

permet de simplifier l'équation (37) :

$$v_L = \frac{\omega}{|k|} \quad (38)$$

Cette solution est appelée onde longitudinale ou de compression, de vitesse longitudinale v_L .

Le deuxième mode décrit par :

$$k \cdot P = 0 \quad (39)$$

L'utilisation de l'identité (42) :

$$A \wedge (B \wedge C) = B(A \cdot C) - C(A \cdot B) \quad (40)$$

permet de simplifier l'équation (37) :

$$v_T = \frac{\omega}{|k|} \quad (41)$$

Cette solution est appelée onde transversale ou de cisaillement, de vitesse transversale v_T .

I.4.1 La décomposition de Helmholtz

La décomposition de Helmholtz d'un champ vectoriel se base sur la possibilité de

réécrire un champ de vecteur sous la forme d'une divergence ψ et d'un rotationnel φ .

L'équation (34) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$u = \nabla \varphi + \nabla \wedge \psi \quad (42)$$

avec :

$$\nabla \cdot \psi = 0 \quad (43)$$

L'équation de mouvement (31) donne après la substitution de l'équation (4.44) deux équations d'onde séparées :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\nabla \cdot u) = v_L^2 \Delta (\nabla \cdot u) \quad (44)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\nabla \wedge u) = v_T^2 \Delta (\nabla \wedge u) \quad (45)$$

Avec l'utilisation des deux identités vectorielles qui suivent :

$$\nabla \cdot (\nabla \times X) = 0 \quad \text{et} \quad \nabla \wedge \nabla \wedge X = \nabla \cdot (\nabla \cdot X) - \Delta X \quad (46)$$

on obtient les deux équations :

$$\Delta (\ddot{\varphi} - v_L^2 \nabla \varphi) = 0 \quad (47)$$

$$\Delta (\ddot{\psi} - v_T^2 \Delta \psi) = 0 \quad (48)$$

L'utilisation d'un double intégrale avec une constante d'intégrale nulle, permet la disparition de l'opérateur Laplacien. Les deux équations (49) et (50) peuvent alors être simplifier :

$$\Delta \varphi = \frac{1}{v_L^2} \ddot{\varphi} \quad (49)$$

$$\Delta \psi = \frac{1}{v_T^2} \ddot{\psi} \quad (50)$$

L'équation (51) montre que la vitesse longitudinale est liée au potentiel scalaire φ , tandis que l'équation (52) montre que la vitesse transversale est liée au potentiel vectoriel ψ .

I.4.2 Solution de l'équation d'onde découplée

En considérant une configuration en deux dimensions selon la direction x et z, les deux équations (51) et (52) peuvent se simplifier:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{1}{v_L^2} \ddot{\varphi} \quad (51)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v_T^2} \ddot{\psi} \quad (52)$$

En passant dans le domaine de Fourier ($x \rightarrow k$ et $t \rightarrow \omega$), l'équation découplée peut se résoudre par :

$$F(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(k, \omega) e^{-i(\omega t - kx)} dk d\omega \quad (53)$$

et

$$\mathcal{F}(k, \omega) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, t) e^{i(\omega t - kx)} dx dt \quad (54)$$

où ω est la fréquence angulaire, k le nombre d'onde dans la direction x .

La dérivée donne :

$$\frac{\partial F}{\partial x} \leftrightarrow ik\mathcal{F} \quad (55)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} \leftrightarrow -i\omega\mathcal{F} \quad (56)$$

On peut plus simplifier l'équation d'onde dans le cas de potentiels à variables séparées :

$$\varphi(k, \omega, z) = \bar{\varphi}(z) \varphi(k, \omega) \quad (57)$$

$$\psi(k, \omega, z) = \bar{\psi}(z) \psi(k, \omega) \quad (58)$$

où $\bar{\varphi}(z)$ est l'amplitude en z .

Dans ce cas, l'équation d'onde (53) donne le potentiel scalaire φ peut s'écrire sous une forme différentielle de variable z :

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial z^2} = \left(k - \frac{\omega^2}{v_L^2}\right) \bar{\varphi} \quad (59)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial z^2} = p_L^2 \bar{\varphi} \quad (60)$$

De la même façon, on obtient une équation pour le potentiel ψ :

$$\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial z^2} = \left(k - \frac{\omega^2}{v_T^2}\right) \bar{\psi} \quad (61)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial z^2} = p_T^2 \bar{\psi} \quad (62)$$

L'équation différentielle (62) s'appelle l'équation de Helmholtz, et elle admet une sous-solution de la forme (65) :

$$\bar{\varphi}(z) = \varphi_1 e^{-p_L z} + \varphi_2 e^{p_L z} \quad (63)$$

où φ_1 et φ_2 sont deux constantes d'intégration déterminées par les conditions aux frontières :

$$\varphi(k, \omega, z) = \varphi_1 e^{-p_L z} + \varphi_2 e^{p_L z} \quad (64)$$

De la même façon, on peut calculer la solution pour le potentiel ψ :

$$\psi(k, \omega, z) = \psi_1 e^{-p_T z} + \psi_2 e^{p_T z} \quad (65)$$

L'équation (39) en deux dimensions peut se simplifier maintenant :

$$u_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \rightarrow ik\varphi - \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad (66)$$

$$u_z = \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial z} + ik\psi \quad (67)$$

Les composantes de contraintes peuvent se calculées selon l'équation (30) :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \rho \left[v_L^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - 2v_T^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial xz} \right) \right] \\ &= \rho \left[v_L^2 \left(-k^2 \varphi + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - 2v_T^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - ik \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= \rho \left[v_L^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - 2v_T^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial xz} \right) \right] \\ &= \rho \left[v_L^2 \left(-k^2 \varphi + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - 2v_T^2 \left(-k^2 \varphi - ik \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= \rho v_L^2 \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial xz} \right] \\ &= \rho v_L^2 \left[-k^2 \psi - \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (70)$$

Cette étude théorique a permis de montrer l'existence d'une relation de couplage entre les ondes longitudinales et transversales dans un solide. Ce couplage permet de la propagation de nouvel modes de propagation, appelés les ondes guidées.

Annexe D Transformée de Slant Stack

Sommaire

I.1	TRANSFORMEE DE RADON.....	166
I.1.1	Principe.....	166
I.1.2	La transformée τ, p	167
I.2	LA TRANSFORME DE SLANT STACK.....	168
I.2.1	Introduction.....	168
I.2.2	Théorie.....	168
I.2.3	Simulation numérique.....	169
I.2.3.1	Signaux non atténués.....	169
I.2.3.2	Signaux atténués.....	171
I.2.3.3	Signaux bruités.....	172

I.1 Transformée de radon

I.1.1 Principe

La transformé de Radon (TR) est une transformée d'intégral, c'est une sorte d'un opérateur mathématique. Une transformée d'intégral d'une fonction $h(z)$ s'écrit sous la forme :

$$Rh = \int_{z_1}^{z_2} K(z, u)h(z)dz \quad (1)$$

La fonction K est une fonction de deux variables, elle se nomme la fonction de Kernel. Il y a plusieurs transformées d'intégral, le choix dépend de la fonction de Kernel qu'on utilise [Tableau 1].

L'intérêt de ce type de transformée est la possibilité de projection du problème mathématique de son domaine original au domaine ciblé dans les cas où résoudre le problème dans le domaine original est compliqué.

Transformée	Fonction de Kernel associée
Fourier	$e^{-2i\pi ut}$
Fourier sinus	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(ut)$
Fourier cosinus	$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(ut)$
Laplace	e^{-ut}
Hilbert	$\frac{1}{\pi(u-t)}$
Identité	$\delta(u-t)$

Tableau1: Exemples de quelques transformées intégrales

Comme toutes les transformées, la transformées TR a des propriétés telles que la linéarité, la rotation et la translation, etc.

I.1.2 La transformée (τ, p)

La transformée TR peut être définie en plusieurs méthodes. En sismique, la transformée TR permet de passer de l'espace (t, x) à un nouveau espace avec de nouvelles variables (τ, p) . La TR ou la transformée (τ, p) d'un signal $u(t, x)$ est obtenue par l'intégration (Stacking) de la fonction u par rapport à des lignes inclinées en fonction de t et x :

$$R(\tau, p) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(px + \tau, x) dx \quad (2)$$

$R(\tau, p)$ Correspond à une sommation de l'amplitude des signaux le long de la droite définie par les paramètres τ et p .

Avec p est le paramètre de raie ou lenteur horizontale), il est également interprété comme l'inverse de la vitesse apparente de propagation d'une onde plane le long d'une surface horizontale :

$$p = \frac{dt}{dx} \quad (3)$$

τ est une fonction de p , elle est associée à une arrivée d'énergie sismique observée à la distance horizontale x de la source et au temps $t(x)$:

$$\tau(p) = t(x) - px \quad (4)$$

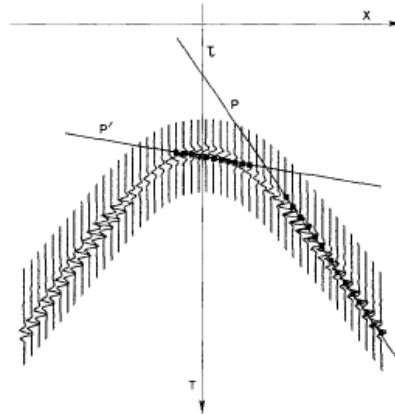


Figure 1: Définition de p et τ (Dietrich & Pascal 1987)

Une description détaillée de la transformée (τ, p) peut se trouver dans les travaux de plusieurs scientifiques (Claerbout 1976), (STOFFA et al. 1981), (BRYSK & MCCOWAN 1986) et (Foster & Mosher 1992). CLAERBOUT (1985) a décrit le passage de l'espace (t, x) à l'espace (τ, p) (figure 2) :

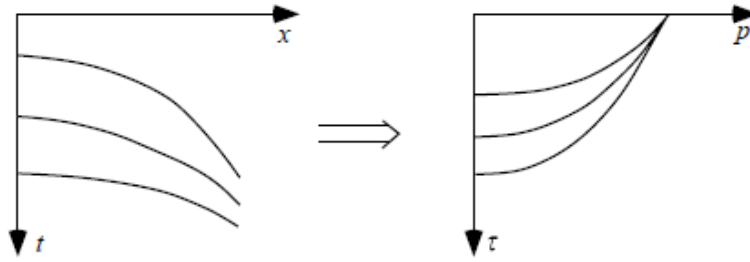


Figure 2: p et τ modifiée après (CLAERBOUT 1985)

I.2 La transformé de Slant Stack

I.2.1 Introduction

L'idée de l'utilisation de la transformée de Slant Stack qu'est un cas particulier de la transformée de (τ, p) est venue pour résoudre le problème de la séparation d'ondes primaires aux multiples réflexions.

La transformé de Slant Stack est une transformé utilisée auparavant dans le domaine de géophysique pour une meilleure analyse de la réflexion et la réfraction (McMechan & Yedlin 1981). Ensuite, elle est appliquée pour l'estimation de la dispersion des ondes de surface (Rayleigh et Love) pour des applications en contrôle non destructif (Soltani et al. 2013 ; Ambrozinski et al. 2014) et l'évaluation des ondes guidés de Lamb (Zhang et al. 2004).

I.2.2 Théorie

On considère une onde plane, harmonique, d'amplitude A , vitesse angulaire w et nombre d'onde k , qui se propage dans un milieu semi infini. Le déplacement $u(t, x)$ qui résulte de la propagation de cette onde est de la forme :

$$U(t, x) = A. \cos (wt - kx) \quad (5)$$

La vitesse de cette onde est liée étroitement à la différence de phase entre deux vibrations mesurées de deux points qui se succèdent. On peut écrire le déplacement ainsi :

$$y(t, x) = A. \cos (w(t - \frac{k}{w}x)) \quad (6)$$

Avec $V_{ph} = \omega/k$ est la vitesse de phase. A mentionner que pour un solide non dispersif, la vitesse de groupe est égale à celui de la phase $V_{gr} = V_{ph} = \omega/k = \lambda f = Cst$. Donc, Pour une onde non dispersive non atténuée, de vitesse de phase V_{ph} , générée par une impulsion, la forme d'onde originelle $s(t)$ est simplement translatée dans l'espace-temps. Un signal $y(t, x)$ reçu par un récepteur à une distance x , peut s'écrire:

$$y(t, x) = s(t) * \delta\left(t - \frac{x}{V_{ph}}\right) = s\left(t - \frac{x}{V_{ph}}\right) \quad (7)$$

Avec $s(t)$ est le déplacement du signal d'excitation.

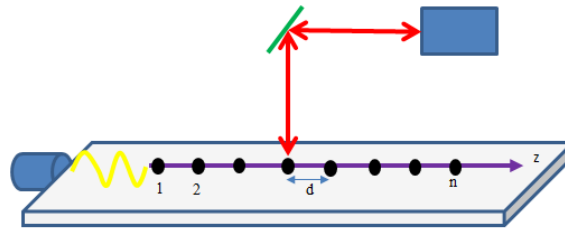


Figure 3: Réseau linéaire de détection de l'onde acoustique

Dans la transformée de Slant Stack, on considère une source de vibration (émetteur) et n récepteurs distribués sur la surface de l'échantillon et espacé d'une distance d entre 2 parmi eux (Fig 3). Donc, le déplacement de la n ème récepteur peut s'écrire sous la forme :

$$y(t, x_n) = s\left(t - \frac{x_n}{V_{ph}}\right) \quad (8)$$

I.2.3 Simulation numérique

I.2.3.1 Signaux non atténués

Les signaux simulés (Fig 4) montrent que la ligne de crête de $y(t, x)$ suit alors une droite de pente V_{ph} . Pour des signaux collectés correspondant à une onde de vitesse inconnue que l'on souhaiterait estimer, la transformée de Slant Stack (SS) est un estimateur intéressant si l'on dispose de peu d'échantillons spatiaux (Ambrozinski et al, 2014).

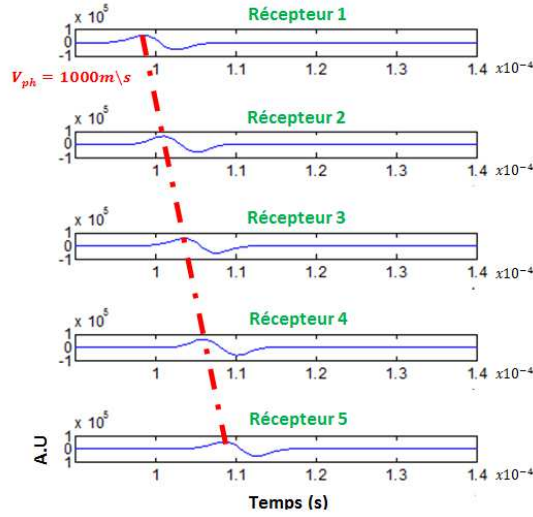


Figure 4: Signaux simulés pour $n=5$

La procédure de Slant Stack SS , consiste à sommer les amplitudes des signaux de n récepteur dans le domaine spatiale :

$$SS(t, x) = \sum_{i=1}^n s(t - \frac{x_n}{V_{ph}}) \quad (9)$$

La transformée SS (Fig. 5a) donne une représentation dans le plan Vitesse de Phase-Retard $SS(V_p, t)$ de $y(t, x)$ qui permet directement de lire la vitesse de phase propagé. Pour la simulation numérique, on a utilisé une plaque de 2.5 cm de la hauteur avec un pas $d=2.5\text{mm}$. Le signal d'excitation était un sinus d'un cycle sur un intervalle temporelle de 140 us avec un $dt=1\text{us}$ maximum pour $V_{ph}=1000\text{m/s}$, la vitesse utilisée pour la simulation et $t=10\mu\text{s}$ correspondant à l'instant du premier échantillon.

La transformée SS dans le domaine fréquentielle donne accès aux courbes de dispersion en fonction de la fréquence (Fig. 5b)

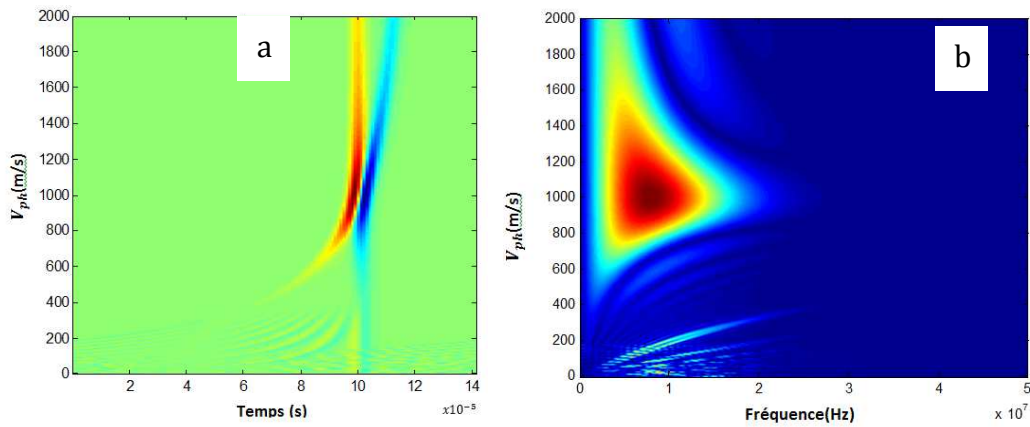


Figure 5: La transformée de Slant Stack des signaux simulés pour $n=10$ dans le domaine temporel(a) et fréquentiel(b).

I.2.3.2 Signaux atténués

En réalité les signaux propagés dans un échantillon du marbre sont atténués et ont un niveau de bruit. Pour simuler l'atténuation, un facteur d'atténuation proportionné à la distance de propagation est ajouté dans le signal propagé (Figure 6) :

$$u_{att}(t, x) = A \cdot \cos(\omega t - kx) * e^{-\alpha x(i)} \quad (10)$$

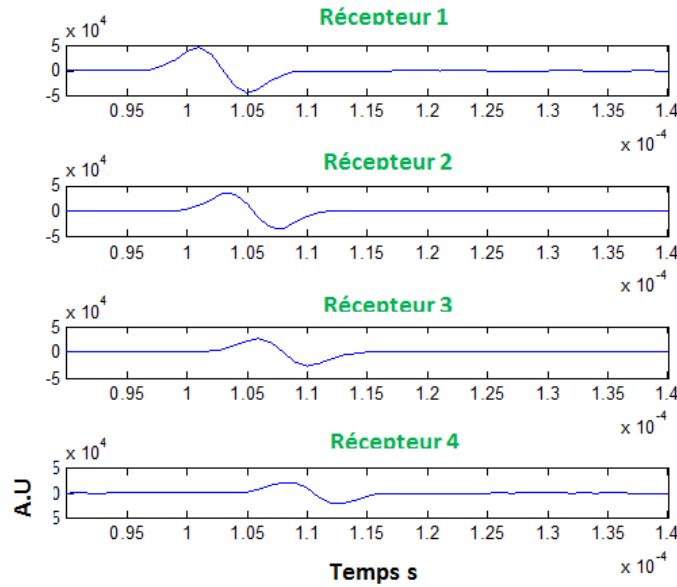


Figure 6: Signaux simulés pour $n=4$ avec un facteur d'atténuation

La transformée SS (Fig. 7a) temporel des signaux simulés atténués montre un changement sur la forme dans l'espace Vitesse de phase –Temps, ce qui génère une difficulté pour extraire la vitesse de phase V_{ph} qui propage. Néanmoins, elle reste lisible sur le domaine fréquentiel (Fig. 7b).

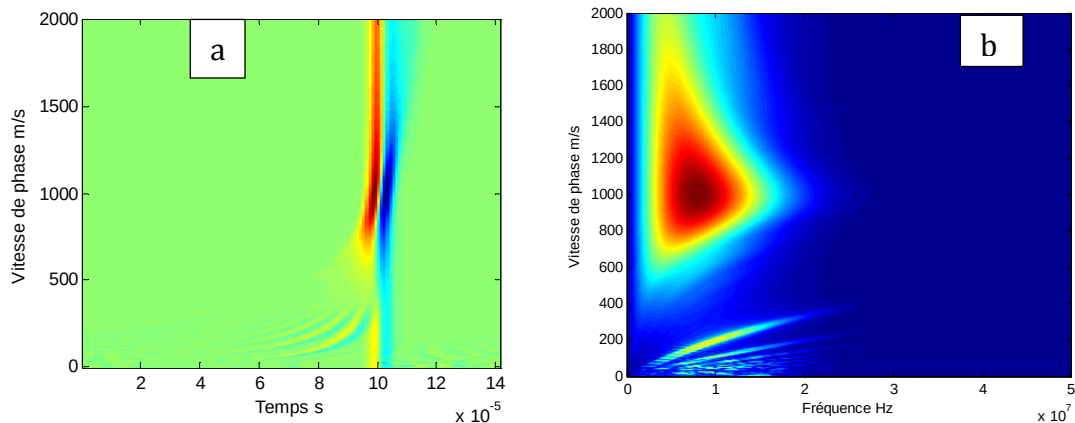


Figure 7: La transformée de Slant Stack des signaux atténués simulés pour $n=10$ dans le domaine temporel(a) et fréquentiel(b).

I.2.3.3 Signaux bruités

Pour simuler un signal bruité, un bruit blanc de différent niveau est ajouté au signal d'excitation :

$$u_{att}(t, x) = A. \cos(\omega t - kx) + B. \text{randn}(n, m) \quad (11)$$

avec B un coefficient de variance de bruit

La transformée donne des résultats exploitable à des niveaux de bruit élevé (figure 8) :

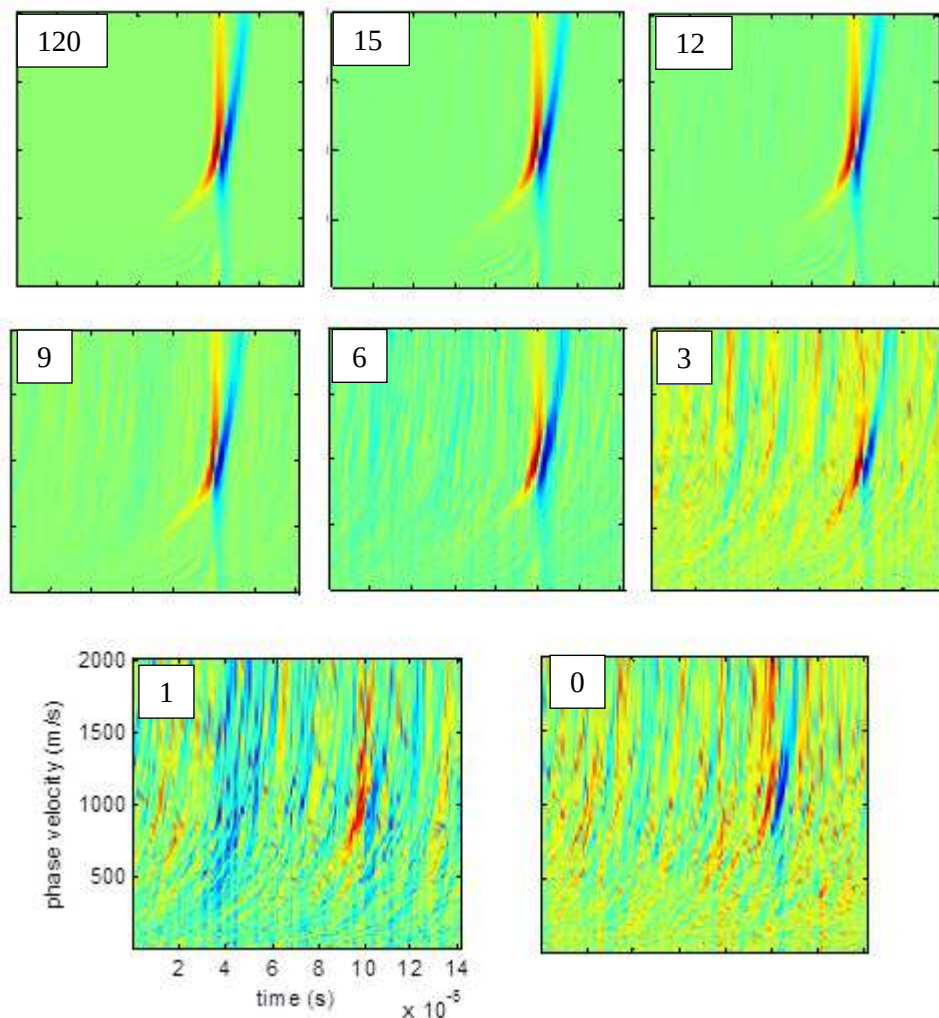


Figure 8: Transformée de Slant Stack temporel d'un signal avec un niveau de bruit qui varie.

Références

- Acheson, D.T., 1963. Vapor pressure of saturated aqueous salt solutionsA. **Humidity and Moisture**, 3, pp.521ï 530.
- Ahmad, A., 2011. Characterization of natural and consolidated stones from Jordan with non-destructive ultrasonic technique and physico-mechanical methods. , p.190. Available at: <https://eldorado.tu-dortmund.de/bitstream/2003/29269/1/Dissertation.pdf>.
- Ahmad, A., Pamplone, M. & Simon, S., 2009. Ultrasonic testing for the investigation and characterization of stone ï a non-destructive and transportable tool. **reviews in Conservation**, pp.43ï 53.
- Alomari, A., 2014. Evaluation des risques d ô altération d ô origine thermo-hydro-mécanique des pierres du patrimoine bâti.
- Ambrozinski, L. et al., 2014. Evaluation of dispersion characteristics of multimodal guided waves using slant stack transform. **NDT and E International**, 68, pp.88ï 97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ndteint.2014.08.006>.
- Amoroso, G.G. & Fassina, V., 1983. **Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation, and protection**, Elsevier
- Ashour, A.S., 2000. Propagation of guided waves in a fluid layer bounded by two viscoelastic transversely isotropic solids. **Journal of Applied Geophysics**, pp.327ï 336.
- Askari, R. & Ferguson, R.J., 2012. Estimation of group velocity using slant stack generalized S transform based method. **Geoconvention 2012 : vision**, (2), pp.1ï 4.
- Ayling, M.R., Meredith, P.G. & Murrell, S.A.F., 1995. Microcracking during triaxial deformation of porous rocks monitored by changes in rock physical properties, I. Elastic-wave propagation measurements on dry rocks. **Tectonophysics**, 245(3ï 4), pp.205ï 221.
- Basset, J. et al., 2007. Introduction à la résistance des matériaux, Beilke, S. & Gravenhorst, G., 1978. Heterogeneous SO₂-oxidation in the droplet phase. **Atmospheric Environment**, 12, pp.231ï 239.
- Bell, F.G., 1993. Durability of carbonate rock as a building stone with comments on its preservation. **Environmental Geology**, 21, pp.187ï 200.
- Benavente, D., Garcia Del Cura, M.A., & et al, 1999. Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallization in porous media of stone. **Journal of Crystal Growth**, 204, pp.168ï 178.
- Benavente, D., Ordonez, S., & al, 2001. Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continous partial immersion method. **Engineering Geology**, 59, pp.313ï 325.
- Birch, F., 1960. The velocities of compressional waves in rocks up to 10 Kilobars. **Geophysics**, 65, pp.1083ï 1102.
- C. Bläuer et al, 2012. Simple field tests in stone conservation. In **12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone**. New York.
- Böhm, B., 2007. Einige einfache Beobachtungen und Untersuchungen am Objekt. , pp.205ï 212.
- Brarnanti, M. & Bozzi, E., 2001. An Ultrasound Based Technique for the Inside Large Sizes Marble or Stone. **International Cultural Heritage Informatics Meeting**.
- De Bresser, J.H.P., Urai, J.L. & Olgaard, D.L., 2005. Effect of water on the strength and microstructure of Carrara marble axially compressed at high temperature. **Journal of Structural Geology**, 27(2), pp.265ï 281.
- Brockmeyer, H.G., 1994. Application of neutron diffraction to measure preferred orientations of geological materials. In **In: BUNGE, H. I, SIEGESMUND, S., SKROTZKI, W. & WEBER, K. (eds) Textures of Geological Materials. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel.**

- Bromblet, P. & Vergès-Belmin, V., 1996. L'élimination des sulfates sur la statuaire de plein air : une habitude discutable. In **Le dessalement des matériaux poreux / 7e Journées d'études de la SFIIC**. Poitiers, pp. 55 à 64.
- Bromblet, P., 2010. Mémento sur les Altérations de la pierre.
- Bromblet, P., Vergès-Belmin, V. & Simon, S., 2012. Ultrasonic Velocity measurements for the long term monitoring of the degradation of marble columns in the cloister of the church of Saint-Trophime in Arles (France). In **Proceedings of the 12th international congress on the deterioration and conservation of stone**.
- Brysk, H. & Mc Cowan, D., 1986. A slant-stack procedure for point-source data. **Geophysics**, 51, pp.1370 à 1386.
- Camuffo, D., Del Monte, M. & Sabbioni, C., 1983. Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. **Water, Air, and Soil Pollution**, 19, pp.351 à 359.
- Camuffo, D., 1995. Physical weathering of stones. **Science of The Total Environment**, 167(1 à 3), pp.1 à 14.
- Camuffo, D. & Sturaro, G., 2001. The climate of Rome and its action on monument decay. **Climate Research**, 16(2), pp.145 à 155.
- Chabas, A. & Jeannette, D., 2001. Weathering of marbles and granites in marine environment: Petrophysical properties and special role of atmospheric salts. **Environmental Geology**, 40, pp.359 à 368.
- Chapman, C.H., 1978. A new method for computing synthetic seismograms. **Geophysics**, 54, pp.481 à 518.
- Chapman, C.H., 1981. Generalized Radon transforms and slant stacks. **Geophysical Journal International**, 66(2), pp.445 à 453.
- Charola, A.E., 2000. Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview. **Journal of the American Institute for Conservation**, 39(3), pp.327 à 343. Available at: <http://dx.doi.org/10.1179/019713600806113176>.
- Chrastaras, B., 1997. Estimation of damage at the surface of stones using non destructive techniques. , pp.121 à 128.
- Chrastaras, B., 2009. P-wave velocity and quality of building materials. **Proc. of the 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Geology and Seismology (GES 2009)**, pp.41 à 46.
- Claerbout, J., 1976. **Fundamentals of Geophysical Data Processing**, McGraw-Hill Book Company.
- Claerbout, J.F., 1985. **Imaging the Earth's Interior**, Blackwell Scientific Publications.
- Correns, C.W. & Steinborn, W., 1939. Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. **Zeitschrift für Kristallographie**, 101, pp.117 à 133.
- Correns, C.W., 1949. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. **Discuss. Faraday Soc.**, 5(0), pp.267 à 271.
- Daubechies, I., 1990. The wavelet transform, time frequency localization and signal analysis. **IEEE Transactions on Information Theory**, 36 (5), pp.961 à 1005.
- Deans, S.R., 1983. The Radon transform and some of its applications.
- Denecker, M. et al., 2014. Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring. **Environmental Earth Sciences**, pp.1 à 11.
- Denecker, M., 2014. **Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale**. Université de Cergy Pontoise.
- Derluyn, H. et al., 2011. Sodium sulfate heptahydrate I : The growth of single crystals. **Journal of Crystal Growth**, 329(1), pp.44 à 51.
- DeSarnaud, J. et al., 2013. Growth and dissolution of crystal under load: New experimental results on kcl. **Crystal Growth and Design**, 13(3), pp.1067 à 1074.
- Desarnaud, J., Bonn, D. & Shahidzadeh, N., 2016. Measurement of the Pressure induced by salt crystallization in confinement. **Nature Publishing Group**, pp.23 à 26. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep30856>.
- Dietrich, M. & Pascal, G., 1987. Utilisation de la transformation de Radon en sismique Utilization of the Radon transform in applied seismology p. **Traitement du Signal**, 4.
- Docampo, S. et al., 2011. Fungal spore content of the atmosphere of the Cave of Nerja (southern Spain): diversity and origin. **The Science of the total environment**, 409(4), pp.835 à 43.
- Doehne, E., Getty, T. & Angeles, L., 2002. Geological Society Special Publication Salt Weathering : A Selective Review. , 205(Flat), pp.51 à 64.

- Durrani, T.S. & Bisset, D., 1984. The Radon transform and its properties. **Geophysics**, 49, pp.1180i 1183.
- Dürrast, H. & Siegesmund, S., 1999. Correlation between rock fabrics and physical properties of carbonates reservoir rocks. **International Journal of Earth Science**, pp.392i 408.
- Esbert, R.M. et al., 1989. Ultrasonic velocity and humidity in monumental stones. In N. S. Baer, C. Sabbioni, & A. I. Sors, eds. **Proceedings of the European Symposium: Science, Technology and European Cultural Heritage**. Bologna, Italy, pp. 597i 600. Available at: Butterworth-Heinemann Ltd, Brussels-Luxembourg.
- Espinosa, R.M., Franke, L. & Deckelmann, G., 2008. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. **Construction and Building Materials**, 22(7), pp.1350i 1367.
- Espinosa-Marzal, R. & Scherer, G., 2008. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. **Environmental Geology**, 56(3-4), pp.y605i 621.
- Everett, D.H., 1961. The thermodynamics of frost damage to porous solids. **Trans. Faraday Soc.**, 57(0), pp.1541i 1551. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9615701541>.
- Fahey, B.D. et al., 1984. An experimental study of the effect of humidity and temperature variations on the granular disintegration of argillaceous carbonate rocks in cold climates. , 16, pp.291i 298.
- Fais, S. & Casula, G., 2010. Application of acoustic techniques in the evaluation of heterogeneous building materials. **NDT & E International**, 43(2), pp.62i 69.
- Fassina, V., 1994. The influence of atmospheric pollution and past treatments on stone weathering mechanisms of Venetian monuments. **European Cultural Heritage Newsletter on Research**, 8(2), pp.23i 35.
- Fassina, V. et al., 2001. The stone decay of monuments in relation to atmospheric environment. **Annali di chimica**, 91(11i 12), p.767ö 774. Available at: <http://europemc.org/abstract/MED/11836954>.
- Frehner, M., 2009. **Numerical modelling of multiscale wave propagation phenomena in fluid-rock sytems**. PhD thesis, ETH Zurich.
- Foster, J.D. & Mosher, C.C., 1992. Suppression of multiples reflection using the Radon transform. **Geophysics**, 57, pp.386i 395.
- Gabor, D., 1946. Theory of communication. **J. Inst. Electr. Eng**, 93(26), pp.429i 457.
- Gauri, K.L. & Gwinn, J.A., 1983. Deterioration of marble in air containing 5-10 ppm SO₂ and NO₂. **Durability of Building Materials**, 1, pp.217i 223.
- Garziera, R., Amabili, M. & Collini, L., 2007. Structural health monitoring techniques for historical buildings. In **5 Conferencia Panamericana de END Buenos Aires**.
- Gebrande, H., 1982. Elastic wave velocities and constants of elasticity at normal conditions. In: Angenheister G (ed) Physical properties of rocks. Landolt-Boörnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology GroupV: Geophysics and Space Research. , pp.8i 35.
- Genkinger, S. & Putnis., A., 2007. Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. **Environmental geology**, 52(2), pp.329i 337.
- Goebbels, K., 1980. Structure Analysis by Scattering Ultrasonic Radiation. In **R.S. SHARPE. Research Techniques in Nondestructive Testing**. New York: Academic Press, New York, pp. 87i 157.
- Gohau, G., Bonin, B. & Dubois, R., 1997. **Le métamorphisme et la formation des granites Evolution des idées et concepts actuels**, Paris: Nathan.
- Goossens, J., 2007. **Elastic characterization of heterogeneous materials and structures by laser ultrasonic methods**, Available at: <https://lirias.kuleuven.be/handle/1979/851>.
- Grimm, W.D., 1999. Beobachtungen und Überlegungen zur Verformung von Marmorobjekten durch Gefügeauflockerung. **Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft**, 150, pp.195i 236.
- Hall, C. & Hamilton, A., 2008. The heptahydrate of sodium sulfate: Does it have a role in terrestrial and planetary geochemistry? **Icarus**, 198(1), pp.277i 279.
- Hamilton, A., Hall, C. & Pel., L., 2008. Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystal- lization in a porous material. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 41(21).
- Haynes, H. & O'Neill, R. & al, 1996. Concrete deterioration from physical attack by salts. **Concrete International**, 18, pp.63i 68.
- Holmes, A., 1965. **Principles of Physical Geology**, Nelson. Available at: <http://books.google.fr/books?id=dwe4DAEACAAJ>.

- La Iglesia, A. et al., 1997. Salt crystallization in porous construction materials I Estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 177(1i 2), pp.111i 118. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002202489601072X> [Accessed September 24, 2016].
- Jerwood, L.C., Robinson, D.A. & Williams, R.B.G., 1990. Experimental frost and salt weathering of chalk-II. *Earth Surface Processes and Landforms*, 15(8), pp.699i 708.
- Johansson, L.-G, Lindqvist, O. & Mangio, R.E., 1988. Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO₂ and NO₂. In: **ROSVAL, J. & ALEBY, S. (eds) Air Pollution and Conservation. Safeguarding our Architectural Heritage**. Amsterdam, pp. 255i 260.
- Juston, J.T., 1918. The influence of salts in rock weathering in sub-arid Western Australia. *Royal Society of Victoria*, 30, pp.165i 172.
- Kahraman, S., Ulker, U. & Delibalta, M.S., 2007. A quality classification of building stones from P-wave velocity and its application to stone cutting with gang saws. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 107(7), pp.427i 430.
- Kessler, D., 1919. Physical and chemical tests of the commercial marbles of the United States. In **Technologic Papers of the Bureau of Standards 123**. Washington DC: Government Printing Office,.
- Kleber, W., 1959. *Einführung in die Kristallographic*, Berlin: VEB Verlag Technik.
- Kleber, W., Bautsch, H. & Bohm, J., 1998. *Einführung in die Kristallographie* 18th ed., Berlin: Verlag Technik GmbH.
- Kloppmann, W. & al., 2011. Building materials as intrinsic sources of sulphate : a hidden face of salt weathering of historical monuments investigated through multi-isotope tracing (B,O,S). *The Science of the total environment*, 409, pp.1658i 1669.
- Koch, A. & Siegesmund, S., 2004. The combined effect of moisture and temperature on the anomalous expansion behaviour of marble. *Environmental Geology*, 46(3i 4), pp.350i 363.
- Kocher, M., 2004. *Quelldruckmessungen und thermische Druckmessungen an ausgewählten Sandsteinen*. Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Köhler, W., 1991. Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam Sanssouci, Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland, Steinschäden i Steinkonservierung 2., In Hannover, pp. 50i 53.
- Kostov, C., 1990. Toeplitz structure in slant-stack inversion. *Geophysics*, pp.1618i 1621.
- Kurtulus, C. et al., 2012. Experimental studies in wave propagation across a jointed rock mass. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 71(2), pp.231i 234.
- L., G.K. et al., 1973. REACTIVITY OF TREATED AND UNTREATED MARBLE SPECIMENS IN AN SO₂ ATMOSPHERE. *Studies in Conservation*, 18(1), pp.25i 35. Available at: <http://dx.doi.org/10.1179/sic.1973.002>.
- Leiss, B. & Ullemeyer, K., 1999. Texture characterization of carbonate rocks and some implications for the modeling of physical anisotropies, derived from idealized texture types. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 150(2), pp.259i 274.
- Leiss, B. & Weiss, T., 2000. Fabric anisotropy and its influence on physical weathering of different types of Carrara marbles. *Journal of Structural Geology*, 22(11i 12), pp.1737i 1745.
- Lewin, S., The susceptibility of calcareous stones to salt decay. In F. Zezza, ed. **Proceedings of the 1st International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin**. Bari, pp. 59i 63.
- Lin, S., 2014. thesis-Advancements in active surface wave methods modeling, testing, and inversion.
- Litvan, G.G., 1980. Freeze-thaw durability of porous building materials. *ASTM Special Technical Publication*, 691, pp.455i 463.
- Liu, B., Kern, H. & Popp, T., 1997. Attenuation and velocities of P- and S-waves in dry and saturated crystalline and sedimentary rocks at ultrasonic frequencies. *Physics and Chemistry of the Earth*, 22(1i 2), pp.75i 79. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079194697000815>.
- Lu, C. & Jackson, I., 1996. Seismic-frequency laboratory measurements of shear mode viscoelasticity in crustal rocks .1. Competition between cracking and plastic flow in thermally cycled Carrara marble. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 94(1i 2), pp.105i 119.
- Luque, A. et al., 2011. Direct observation of microcrack development in marble caused by thermal weathering. *Environmental Earth Sciences*, 62(7), pp.1375i 1386.

- Mac Mahon, D. et al., 1992. Deterioration mechanisms of sodium sulphate. In **Int. Congo on Deterioration and Conservation of Stone**. Lisbon, p. 705i 7 14.
- McMechan, G., & Yedlin, M., 1981. Analysis of dispersive waves by wave field transformation. **Geophysics**, 46, pp.869i 874.
- McMechan, G.A., 1983. p-x imaging by localized slant stacks of T-x data. , pp.213i 221.
- Mamillan, M., 1958. Methode de classification des pierres calcaires. In **Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics**. pp. 270i 132.
- Maral, A., 2011. Les sculptures à l'épreuve des jardins. Le cas de Versailles. In **Jardins de pierres, Conservation de la pierre dans les parcs, jardins et cimetières, 14es journées d'étude de la SFIIC [Section française de l'Institut international de conservation]**. Paris, France, pp. 41i 48.
- Martinez, L., 1998. **Nouvelles méthodes d'identification d'ondes de surface étude de l'onde A sur une cible courbe**. UNIVERSITÉ DU HAVRE.
- Martinez, L. et al., 2006. 3D Gabor and analysis of transient waves along an AT cut quartz disk. **Ultrasonics**, 44, pp.1173i 1177.
- Martinez, L., Wilkie-Chancellor, N. & Glorieux, C., 2008. Lamb and Stoneley wave interactions with a fluid droplet. **J. Acoust. Soc. Am**, 123(5).
- Mertz, 2011. Sur l'impact de la dilatation différentielle des résines époxydes avec la pierre. In **Jardins de pierres; Conservation of stone in parks, gardens and cemeteries; 14th Study days of the SFIIC, PARIS**, pp. 302i 312.
- Miller, A.Z. et al., 2012. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, 426(September 2016), pp.1i 12.
- Moragues, J. et al., 2007. Ultrasonic pulse modelling for consolidated and non-consolidated ornamental rocks. , pp.1i 4.
- Mortensen, H., 1933. Die ,Salzspregung und ihre Bedeutung für Regionalklimatische Gliederung der Wüsten. **Dr. A. Petermann's Mitteilungen aus Justus Perthes geographischer Anstalt** 79, pp.130i 135.
- Négroni, J., 2009. Fiches détaillées : les carbonates blancs. , p.5.
- Neisel, J.D., 1995. **Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Gefügemerkmale von ungeschützten und imprägnierten Sandsteinen nach Verwitterungsbeanspruchung**. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Ollier, C., 1984. **Weathering** 2ed ed., New York: Longman.
- Ondrasina, J., Kirchner, D. Siegesmund, S., 2002. Freeze-thaw cycles and their influence on marble deterioration: a long-term experiment. In **Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society**, 205. London, pp. 9i 18.
- Panzer, T.H. et al., 2011. Ultrasonic Pulse Velocity Evaluation of Cementitious Materials. **Advances in composite materials - analysis of natural and man-made materials**, 17, pp.411i 436.
- Pidwirny, M., 2006a. Fundamentals of Physical Geography.
- Pidwirny, M., 2006b. **Weathering, Fundamentals of Physical Geography** 2nd Editio.,
- Phinney, R.A., Roy Chowdhury, K. & Frazer, L. N., 1981, 1981. Transformation and analysis of record sections. **Journal of Geophysical Research**, 86, pp.359i 377.
- Ploix, M., 2006. **Etude de l'atténuation des ondes ultrasonores. Application au contrôle non destructif des soudures en acier inoxydable austénitique**. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Powers, T. C., 1945. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. **Journal of the American Concrete Institute**, 16(4), pp.245i 272.
- Powers, T. C., 1956. Résistance au gel du béton jeune. In **Conférence prononcée au colloque R.I.L.E.M. Bétonnage en hiver**. Copenhagen.
- Powers, T. C. & Helmuth, R. A., 1953. THEORY OF VOLUME CHANGES IN HARDENED PORTLAND-CEMENT PASTE DURING FREEZING. In F. Burggraf & W. J. Miller, eds. **Proceedings of the Thirty-Second Annual Meeting of the Highway Research Board**,. Washington, D.C.,: Highway Research Board, pp. 285i 297.
- Powers, T.C. & Helmuth, R.A., 1953. **Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing**, Skokie, Ill.: Portland Cement Association.

- Price, C. & Brimblecombe, P., 1994. Preventing salt damage in porous materials. In S. P. In Roy A, ed. **the Ottawa Congress Preventive Conservation: Practice, Theory and Research**.
- Rasolofosaon, P., Zinszner, B. & Johnson, P.A., 1997. Propagation des ondes élastiques dans les matériaux non linéaires Aperçu des résultats de laboratoire obtenus sur les roches et des applications possibles en géophysique. **Oil & Gas Science and Technology**, 52(6), pp.585i 608. Available at: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst:1997061>.
- Rayleigh, J.W.S., 1887. On waves propagating along the plane surface of an elastic solid. **London Math. Soc.**, p.4i 11.
- Rentsch, W. & Krompholz, G., 1961. Zur Bestimmung elastischer Konstanten durch Schallgeschwindigkeitsmessungen. *Fac- hzeitschrift der Bergakademie Freiberg* 7i 8; , pp.492i 504.
- Rijniers, L. et al., 2005. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. **Physical Review Letters**, 94(7).
- Rodrigues Delgado, J., Ferreira Pinto, A. & Paulos Nunes, C., 2007. Preparation of aged samples for testing stone treatments.
- Rodríguez-Gordillo, J. & Sáez-Pérez, M.P., 2006. Effects of thermal changes on Macael marble: Experimental study. **Construction and Building Materials**, 20(6), pp.355i 365.
- Rodriguez-Navarro, C. & Doehne, E., 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. **Earth Surface Processes and Landforms**, 24(3), pp.191i 209. Available at: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9837\(199903\)24:3%3C191::AID-ESP942%3E3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9837(199903)24:3%3C191::AID-ESP942%3E3.0.CO;2-G).
- Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E. & Sebastian, E., 1999. Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. **Bulletin of the Geological Society of America**, 111(8), pp.1250i 1255.
- Rolland, O. et al., 2011. Le suivi sanitaire des sculptures en marbre et des moulages du parc du château de Versailles. In **Jardins de pierres;: Conservation of stone in parks, gardens and cemeteries;: 14th Study days of the SFIIC, PARIS, 22-24 juin 2011**. pp. 171i 180.
- Ross, K.D., Hart, D. & Bultin, R.N., Micro ice lens formation and frost damage. In **Proceedings of the Fifth International Conference**. Brighton, pp. 97i 111.
- Rossi-Doria, P. & Tabasso, M., 1976. Structure poreuse du marbre de la «Montagnola Senese»: modifications engendr{é}es par des cycles de vieillissement artificiel. **Mat{é}riaux et Construction**, 9(2), pp.109i 113. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02473866>.
- Royer, D. & Dieulesaint, E., 1996. **Ondes élastiques dans les solides. Tome I;:Propagation libre et guidée .**
- Ruedrich, J., Weiss, T. & Siegesmund, S., 2002. Thermal behaviour of weathered and consolidated marbles. **Geological Society, London, Special Publications** , 205(1), pp.255i 271. Available at: <http://sp.lyellcollection.org/content/205/1/255.abstract>.
- Ruedrich, J., Kirchner, D. & Siegesmund, S., 2011. Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action: A laboratory long-term study. **Environmental Earth Sciences**, 63(7), pp.1573i 1586.
- Ruedrich, J. et al., 2011. Development and assessment of protective winter covers for marble statues of the Schlossbrücke, Berlin (Germany). **Environmental Earth Sciences**, 63(7), pp.1823i 1848.
- Ruedrich, J. et al., 2013. Stability assessment of marble statues of the Schlossbrücke (Berlin, Germany) based on rock strength measurements and ultrasonic wave velocities. **Environmental Earth Sciences**, 69(4), pp.1451i 1469.
- Ruiz-Agudo, E. et al., 2011. An integrated methodology for salt damage assessment and remediation: The case of San Jerónimo Monastery (Granada, Spain). **Environmental Earth Sciences**, 63(7), pp.1475i 1486.
- Rybacki, E. et al., 2013. Influence of stress, temperature, and strain on calcite twins constrained by deformation experiments. **Tectonophysics**, 601. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2013.04.021>.
- Saidov, T. et al., 2012. Nucleation of sodium sulfate heptahydrate on mineral substrates studied by nuclear magnetic resonance. **Journal of Crystal Growth**, 338(1), pp.166i 169.
- Saidov, T., 2012. **Sodium sulfate heptahydrate in weathering phenomena of porous materials**. Eindhoven University of Technology, the Netherlands.
- Saidov, T., Shahidzadeh, N. & Pel, L., 2013. Crystallization of sodium sulfate on hydrophilic/hydrophobic surfaces during drying: An nmr study. **Europhysics Letters**, 102(2).
- Sage, I.D., 1988. Thermal microfracturing of marble. In G. C. K. Paul G. Marinos, ed. **The Engineering geology of ancient works, monuments and historical sites. Preservation and protection;: proceedings of an international symposium organized by the Greek national group of IAEG**. Athens, pp. 1013i 1018.

- Sage, I.D., 1988. Thermal cracking of marble. In **Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites**. Rotterdam, Holland: Balkema, pp. 1013i 1018.
- Scherer, G.W., 1999. Crystallization in pores. **Cement and Concrete Research**, 29(8), pp.1347i 1358.
- Scherer, G.W., 2000. **Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone**, Elsevier.
- Schlunder, E.U., 1963. A simple procedure for measurement of vapor pressure over aqueous salt solutions. **Humidity and Moisture**, 3, pp.535i 544.
- Schultz, P.S. & Claerbout, J.F., 1978. Velocity estimation and downward- continuation by wavefront synthesis. **Geophysics**, 48, pp.691i 714.
- Sebastián, E. et al., 2008. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). **Journal of Cultural Heritage**, 9(1), pp.66i 76.
- Selby, M.J., 1993. **Hillslope materials and processes** Second edi., Oxford, UK: Oxford University Press.
- Setzer, M., 2002. ñMicro ice lens formation and frost damage.ò In C.-C. ed. D.J. Janssin, M.J. Setzer, and M.B. Snyder, RILEM Publications S.A.R.L, ed. **in Proceedings of the International RILEM Workshop on Frost damage in concrete**.
- Shushakova, V., Fuller, E.R., Heidelberg, F., et al., 2013. Marble decay induced by thermal strains: Simulations and experiments. **Environmental Earth Sciences**, 69(4), pp.1281i 1297.
- Shushakova, V., Fuller, E.R. & Siegesmund, S., 2013. Microcracking in calcite and dolomite marble: Microstructural influences and effects on properties. **Environmental Earth Sciences**, 69(4), pp.1263i 1279.
- Shushakova, V., Fuller, E.R., Heidelberg, F., et al., 2013. Marble decay induced by thermal strains: Simulations and experiments. **Environmental Earth Sciences**, 69(4), pp.1281i 1297.
- Siegesmund, S., Vollbrecht, A. & Pros, Z., 1993. Fabric changes and their influence on P-wave velocity patterns-examples from a polyphase deformed orthogneiss. **Tectonophysics**, 225(4), pp.477i 492.
- Siegesmund, S., 1996. The significance of rock fabrics for the geological interpretation of geophysical anisotropies. **Geotektonische Forschungen**, 85.
- Siegesmund, S. et al., 2000. Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion. **International Journal of Earth Sciences**, 89(1), pp.170i 182. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s005310050324>.
- Siegesmund, S., Weiss, T. & Tschegg, E., 2000. Control of marble weathering by thermal expansion and rock fabrics. In **9th International Congress on Deterioration and Conservation of stone**. Vevice, pp. 205i 213.
- Siegesmund, S., Ruedrich, J. & Koch, A., 2008. Marble bowing: Comparative studies of three different public building facades. **Environmental Geology**, 56(3i 4), pp.473i 494.
- Smith, M.R., 1999. Stone: Building Stone, Rock Fill and Armour Stone in Construction. **Geological Society, London**.
- Snethlage, R., 1984. ñSteinkonservierung ï Forschungsprogramm des Zentrallabors für Denkmalpflege.ò
- Soler-Huertas, B., 2005. El estudio del mármol como nueva especialización arqueológica. In **Evolución historiográfica y perspectivas de futuro. Anales de Prehistoria y Arqueología**. pp. 105i 125.
- Soltani, F. et al., 2013. Relationship between ultrasonic Rayleigh wave propagation and capillary porosity in cement paste with variable water content. **NDT & E International**, 54, pp.75i 83.
- Spagnoli, A., Ferrero, A.M. & Migliazza, M., 2011. A micromechanical model to describe thermal fatigue and bowing of marble. **International Journal of Solids and Structures**, 48(18), pp.2557i 2564. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2011.05.006>.
- Stefanaggi, M. & Vergès-Belmin, V., 2011. Jardins de pierres : conservation de la pierre dans les parcs, jardins et cimetières. In éd. S. C.-M. : S. éd. Section française de l'Institut international de conservation, ed. **14es journées d'étude de la SFIIC, PARIS, Institut national du patrimoine, 22-24 juin 2011**. Paris, France, p. 390.
- Steiger, M., Charola, A.E & Sterflinger, K., 2011. Weathering and deterioration. In S. Siegesmund & R. Snethlage, eds. **Stone in architecture**. Berlin: Springer, (2011), pp. 227i 316.
- Sterflinger, K., 2010. Fungi: Their role in deterioration of cultural heritage. **Fungal Biology Reviews**, 24(1i 2), pp.47i 55.

- Stoffa, P.L. & Buhl, P., 1979. Two-ship multichannel seismic experiments for deep crustal studies: expanded spread and constant offset profiles. **Geophysics**, 84, pp.7645i 7660.
- Stoffa, P., et al., 1981. Direct mapping of seismic data to the domain of intercept time and ray parameters A plane-wave decomposition. **Geophysics**, 46, pp.255i 267.
- Sun, J., Chen, X. & Tian, X., 2007. Engineering infrastructure nondestructive testing with Rayleigh waves: case studies in transportation and archaeology. **J. Geophys. Eng.**, 4(3), pp.268i 275.
- Symon, K., 1971. Mechanics third edit., , Massachusetts: Addison-Wesley.
- Taber, S., 1916. Taber, S., ñThe growth of crystals under external pressureò, American Journal of Science 41 (1916) 532 ñ 556. , 41, p.1916.
- Taber, S., 1929. Frost heaving. **Journal of Geology**, 37, pp.428i 461.
- Tang, R., Carswell, A. & Moon, W., 1984. VELOCITY ANALYSIS IN THE p-x-PLANE FROM A SLANT STACK WAVEFIELD*. **Geophysical Prospecting**, 32(6), pp.1016i 1032.
- Tiano, P. & Pardini, C., 2004. Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova semplice metodologia.
- Torfs, K., Van Grieken, R. & Cassar, J., 1996. Environmental effects on deterioration of monuments: case study of the church of Sta.Marija TaĀwerra, Malta. In **Proceedings of the EC Research Workshop on Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments: Protection and Conservation of the European Cultural Heritage Research Report nr. 4 / Zezza, F. [edit.]**. pp. 441i 451.
- TORRACA, G., 1982. Porous building materials. **Materials Science for Architectural Conservation**.
- Tsui, N., Flatt, R.J. & Scherer, G.W., 2003. Crystallization damage by sodium sulfate. **Journal of Cultural Heritage**, 4(2), pp.109i 115.
- Urosevic, M., Sebastián-Pardo, E. & Cardell, C., 2010. Rough and polished travertine building stone decay evaluated by a marine aerosol ageing test. **Construction and Building Materials**, 24(8), pp.1438i 1448.
- Verges-Belmin, V., 1994. Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. **Atmospheric Environment**, 28, pp.295i 304.
- Vergès-Belmin, V., Vallet, J.-M. & Bromblet, P., 2011. Le glossaire illustré ICOMOS-ISCS sur les formes d'altération de la pierre : un outil précieux pour les constats d'état de la statuaire des parcs, jardins et cimetières. In **Jardins de pierres; Conservation of stone in parks, gardens and cemeteries; 14th Study days of the SFIIC, PARIS, Institut national du patrimoine, 22-24 juin 2011**. pp. 195i 203.
- Viktorov, I., 1965. **Rayleigh and Lamb Waves; physical theory applications**, New York: Plenum Press.
- Watt, D. & Colston, B., 2000. Investigating the effects of humidity and salt crystallisation on medieval masonry. **Building and Environment**, 35(8), pp.737i 749.
- Weiss, T. et al., 2004. Insolation weathering and hygric dilatation: two competitive factors in stone degradation. **Environmental Geology**, 46(3), pp.402i 413. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-004-1041-0>.
- Weiss, T., Siegesmumg, S. & Rasolofosaon, P.N., 2000. The relationship between deterioration, fabric, velocity and porosity constraint. In **Deterioration and Conservation of Stone**. Venice, pp. 215i 223.
- Whipkey, C.E. et al., 2000. The importance of sea spray to the cation budget of a coastal Hawaiian soil: A strontium isotope approach. **Chemical Geology**, 168(1i 2), pp.37i 48.
- Will, R., 2011. The hand-made sculptural copy : its tradition and place in the maintenance of the historical sculptural ensemble in the Sansouci Gardens, Potsdam, Germany. In **Jardins de pierres; Conservation of stone in parks, gardens and cemeteries; 14th Study days of the SFIIC, PARIS, Institut national du patrimoine, 22-24 juin 2011**. pp. 87i 96.
- Winkler, E.M., 1966. Important agents of weathering for building and monumental stone. **Engineering Geology**, 1(5), pp.381i 400.
- Winkler, E.M., 1970. The importance of air pollution in the corrosion of stone and metals. **Engineering Geology**, 4(4), pp.327i 334.
- Winkler, E., 1988. Weathering of crystalline marble. In G. C. K. Paul G. Marinos, ed. **The Engineering geology of ancient works, monuments and historical sites. Preservation and protection; proceedings of an international symposium organized by the Greek national group of IAEG**. Athens, pp. 717i 721.
- Winkler, E.M., 1997. Rock and Stone. In **Stone in Architecture**. Springer, pp. 1i 31.

- Wittmann, F., 1992. Porosität und Feuchtigkeitsgehalt in Feuchtigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton, WTA-Schriftenreihe Heft 3, ed. F.H. Wittmann, WTA, Baierbrunn.
- Yagiz, S., 2011. P-wave velocity test for assessment of geotechnical properties of some rock materials. **Bulletin of Materials Science**, 34(4), pp.947-953.
- Yamanaka, K., Mihara, T. & Tsuji, T., 2004. Evaluation of closed cracks by analysis of subharmonic ultrasound with closure stress. In **World Conference on {NDT}**. Montreal, Canada.
- Zeisig, A., Siegesmund, S. & Weiss, T., 2002. Thermal expansion and its control on the durability of marbles. **Geological Society, London, Special Publications**, 205(1), pp.65-80.
- Zhang, S.X., Chan, L.S. & Xia, J., 2004. The Selection of Field Acquisition Parameters for Dispersion Images from Multichannel Surface Wave Data. **pure and applied geophysics**, 161(1), pp.185-201. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s00024-003-2428-7>.
- Zhou, B. & Greenhalgh, S.A., 1994. Linear and parabolic tau-p revisited. **Geophysics**, 59, pp.1133-1149.
- Zucconi, L. et al., 2012. Biodeterioration agents dwelling in or on the wall paintings of the Holy Saviour's cave (Vallerano, Italy). **International Biodeterioration and Biodegradation**, 70, pp.40-46.
- Zúñiga, E., 1994. La colección de lapidaries de mármol almeriense del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. In **CSIC**. pp. 503-519.

