

**Université de Lille 1 - Sciences et Technologies
Ecole Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur**

THESE

**Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des sciences et technologies de Lille
Spécialité : Automatique, Génie Informatique, Traitement du Signal et Images**

Présentée et soutenue publiquement par

Chiraz AMMAR EL GHOUL

Ingénieur ENSAIT

Le 15 Novembre 2012

***Elaboration d'un protocole de caractérisation des
matériaux goniochromes***

Directeur de la thèse

Pr. Xianyi ZENG

Membres du jury :

Pr. Olivier ETERRADOSSI

Pr. Patrick CALLET

Dr. Julie BOULENGUEZ

Pr. Dominique ADOLPHE

Pr. Ludovic KOEHL

Pr. Sylvie CHOLLET

Ing. Patrick OUDRY

Rapporteur

Rapporteur

Encadrant

Examineur

Examineur

Invité

Invité

A mon père, à ma mère, mon frère, mon mari, ma petite fille Maycem et tous mes chers Présents dans les bons comme dans les pires moments.

*La pensée n'est qu'un éclair au milieu de la nuit.
Mais c'est cet éclair qui est tout.*

« **Henri Poincaré**, La valeur de la science ».

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la région Nord-Pas de Calais (France) et la campagne « ensemble innovons » pour avoir financé ce projet de thèse.

Pour être sûre de n'oublier personne je commencerai par remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont participé à l'évolution de ce mémoire. Mais en particulier, j'adresse un grand merci aux personnes ci-dessous.

Merci à

Monsieur Xianyi Zeng, professeur à l'Ensaït de Roubaix pour avoir accepté de diriger mon travail de thèse. Je le remercie en particulier pour le temps qu'il a su me consacrer soit pendant les trois années d'ingénieurs et l'année de Master ou pendant ces trois années de thèse. Je vous en remercie pour votre soutien et vos conseils qui m'ont été enrichissants. Vous avez su vous rendre disponible à chaque moment où j'en ai eu besoin.

Monsieur Daniel Dupont, professeur à HEI et Madame Julie Boulenguez, maître de conférence à HEI, d'avoir co-encadré ce projet. Merci pour leurs nombreux conseils qui m'ont permis de m'interroger et de construire durant les trois années de thèse et leurs secousses qui font avancer. Je vous remercie sincèrement pour l'excellent encadrement tout au long de ces trois années. Veuillez trouver ici le témoignage de mon grand respect et ma profonde amitié.

Monsieur Olivier Terradossi, professeur à l'Ecole des Mines d'Als et monsieur Patrick Callet, professeur à l'Ecole Centrale de Paris pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Vous me faites l'honneur de siéger dans ce jury, je vous en remercie sincèrement.

Monsieur Dominique Adolphe, professeur à l'Ecole nationale supérieure d'ingénieurs Sud Alsace, monsieur Ludovic Koehl, professeur à l'ENSAIT, madame Sylvie Cholet, professeur à l'ISA de Lille et monsieur Patrick Oudry, ingénieur chimiste mesure couleur chez LVMH d'avoir accepté de faire parti de ce jury et d'avoir ainsi consenti à évaluer cet ouvrage.

Madame Elodie Collet ainsi que toute l'équipe de l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille (ISA) pour leur accueil, leur bonne humeur et leur aide pendant les séances de l'évaluation sensorielle.

Madame Alexandra Jonckheere ainsi que toute l'équipe de LVMH pour leur accueil et leurs aides dans la réalisation de mes échantillons cosmétiques.

Madame Françoise Viénot pour son accueil chaleureux et son aide active qui a permis le bon déroulement des expériences au sein du centre de recherche sur la conservation des collections à Paris. Les discussions que nous avons pu avoir à plusieurs reprises ont toujours été très instructives et bénéfiques pour l'avancée de mes travaux.

Monsieur Guillaume Ged pour son aide qui a permis le bon déroulement des expériences sur le diffusomètre EZ-Contrast. Je suis très heureuse d'avoir pu échanger avec lui.

Madame Laurence Schacher de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec elle et élaborer ensemble un poster.

Les nombreux sujets qui ont accepté de se prêter au jeu de l'analyse sensorielle. J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Vladan Koncar pour m'avoir accueillie au sein du GEMTEX.

Je ne saurais oublier tous mes amis enseignants, thésards et techniciens de HEI qui m'ont apporté à un moment ou un autre leurs compétences. Je leur adresse toute ma sympathie et je les remercie pour tous les bons moments passés en leur compagnie.

Je remercie enfin toutes les personnes que j'aurais malencontreusement oubliées.

Que ce travail soit à la hauteur de vos attentes...

Résumé

Les matériaux iridescents changent de couleur avec la géométrie d'éclairage et d'observation de l'objet. La croissance de leur utilisation dans des domaines comme la peinture automobile et la cosmétique fait du contrôle de leur apparence un enjeu. L'objectif de ce travail est de mettre en place un protocole de caractérisation qui permettrait d'évaluer les grandeurs caractéristiques de la perception du goniochromisme. Une caractérisation instrumentale et une autre sensorielle ont permis de recenser les attributs physiques et sensoriels qui caractérisent ces matériaux. Une confrontation des résultats de ces deux évaluations a été réalisée afin de chercher à exprimer les grandeurs sensorielles caractéristiques des matériaux goniochromes en fonction de grandeurs mesurables instrumentalement.

Mots clés : Couleur, Apparence, Goniochromisme, Iridescence, Pigments interférentiels, Analyse sensorielle

Abstract

Iridescent materials change their colour with the geometry of illumination and observation. The growth of their use in domains like automotive painting and cosmetics constitutes an important issue for appearance control. The aim of this work is to develop a protocol for evaluating the characteristics of goniochromism perception. Both instrumental and sensory measurements allowed us to determine the relevant physical and sensorial attributes characterising these materials. A confrontation of the results of both evaluations was carried out in order to express the sensory characteristics of the goniochromic materials according to instrumentally measurable quantities.

Keywords: Colour, Appearance, Goniochromism, Iridescence, Interferential pigments, Sensory analysis

Table des matières

Introduction générale	15
Chapitre 1 : Les couleurs classiques : Caractérisation et contrôle	
1. Introduction.....	19
2. Définition de la couleur.....	19
3. La couleur et la lumière	19
4. La perception de la couleur.....	20
5. Facteurs influençant la perception de la couleur	22
5.1 Influence de la source lumineuse	23
5.2 Influence de l'observateur	24
5.3 Influence de la nature de l'objet.....	24
6. Les attributs de la couleur.....	28
7. Techniques et appareils de mesure colorimétrique.....	28
7.1 Le système colorimétrique CIE1931.....	30
7.2 L'espace chromatique CIELAB.....	31
7.3 Ecart de couleur et acceptabilité	33
7.4 Appareil de mesure en colorimétrie classique.	34
8. Conclusion :	36
Chapitre 2: Les matériaux à effet : Etat de l'art	
1. Introduction.....	39
2. La goniochromie	39
3. Origines physiques de la goniochromie	40
3.1 Les interférences dans les couches minces	40
3.2 La diffraction sur les réseaux	42
4. Les matériaux de la goniochromie	43
4.1 Les pigments métalliques.....	43
4.2 Les pigments interférentiels	46
4.3 Les fibres structurées dans les textiles	47
5. Caractérisation des matériaux goniochromes	49

5.1 Méthodes et appareils de mesure	49
5.2 Effets caractéristiques des matériaux goniochromes.....	55
6. Conclusion	58

Chapitre 3 : Caractérisation instrumentale des matériaux goniochromes

1. Introduction.....	60
2. Matériels et méthodes	60
2.1 Présentation des échantillons :.....	60
2.2 Instruments de mesure	62
3. Caractérisation avec le spectrophotomètre multi-angle X-Rite	66
3.1 Réponses spectrales et indicatrices d'intensité	66
3.2 Comportement des spectres de réflectance.....	72
3.3 Topologie des nuages de points dans CIELAB.....	75
3.4 Corrélation avec la loi des interférences	78
3.5 Effet Flop	83
4. Caractérisation avec le colorimètre conoscopique.....	85
4.1 Protocole de traitement des résultats	85
4.2 Topologie des nuages de points dans CIELAB.....	92
5. Confrontation entre spectrophotométrie multi-angle et colorimétrie conoscopique	94
6. La brillance	96
7. Attributs instrumentaux qui caractérisent un matériau goniochrome	97
8. Classification ascendante hiérarchique (CAH).des résultats.....	97
9. Conclusion	99

Chapitre 4 : Evaluation sensorielle des matériaux goniochromes

1. Introduction.....	102
2. Objectif de l'étude.....	102
3. Introduction à l'analyse sensorielle.....	102
4. Choix des épreuves d'analyse sensorielle	104
5. Evaluation des caractéristiques sensorielles des matériaux goniochromes	105

5.1 Le choix du panel.....	105
5.2 Le choix d'échantillons	106
5.3 Les conditions d'évaluation.....	106
5.4 La démarche de l'étude sensorielle	106
5.5 Méthodologies et résultats	108
6. Conclusion	132

Chapitre 5 : Etude des corrélations entre les attributs sensoriels et instrumentaux

1. Introduction.....	135
2. Objectifs de l'étude de corrélation entre la métrologie sensorielle et instrumentale	135
3. Recherche des corrélations par Analyse en Composantes Principales.....	137
4. Conclusions.....	142
Conclusion générale.....	144
Bibliographie.....	148
Annexes.....	154

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : L'effet de l'épaisseur d'enrobage sur les différents reflets colorés (Corger, 2003)	47
Tableau 2.2 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs interférentielles.....	52
Tableau 2.3 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs métallisées	52
Tableau 2.4 : Quelques exemples des spectrophotomètres multiangles	53
Tableau 2.5 : La relation éclat - diamètre pour les pigments à base mica (Callet, 1998).	57
Tableau 3.1 : Caractéristiques des échantillons.	61
Tableau 3.2 : Valeurs des indicateurs de relation entre les spectres: indicateurs d'identité, de translation et d'homothétie, pour 21 échantillons. Pour chaque indicateur, les données sont triées par ordre croissant afin de faire apparaître les échantillons répondant le mieux à ce test.	73
Tableau 3.3 : Valeurs de l'angle d'inclinaison α de la structure réfléchissante et l'angle d'incidence θ_{is} sur la structure calculé pour les 19 géométries de mesures du spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98.	81
Tableau 3.4 : Mesure de l'indice Flop sur quelques échantillons goniochromes	84
Tableau 3.5 : Résultats de la confrontation entre les mesures réalisées avec le spectrophotomètre MA98 et celles du colorimètre conoscopique EZ-Contrast.....	95
Tableau 4.1 : Programme des séances d'étude sensorielle.....	107
Tableau 4.2 : Descripteurs générés au cours de la phase individuelle et la phase de mise en commun	115
Tableau 4.3 : Géométries d'évaluation définies par le panel.....	116
Tableau 4.4 : La liste des 26 descripteurs après analyse CAH	118
Tableau 4.5 : Résultats de classement des descripteurs en fonction des géométries d'évaluation.....	119
Tableau 4.6 : Liste des descripteurs après classement	120
Tableau 4.7 : Liste des attributs sensoriels caractérisant un objet goniochrome	120
Tableau 4.8 : Protocole d'évaluation défini par le panel spécifiant chaque attribut	121
Tableau 4.9 : Tableau fourni par analyse ANOVA contenant toutes les sources de variations	123

Tableau 4.10 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant la probabilité ANOVA 2 facteurs (produit \times juge).....	125
Tableau 4.11 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant l'erreur résiduelle issue de l'ANOVA à 2 facteurs (produit \times juge)	127
Tableau 4.12 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant l'indice d'interaction issu de l'ANOVA, 2 facteurs (produit \times juge).....	129
Tableau 4.13 : Tableau regroupant toutes les probabilités ANOVA pour tous les facteurs correspondant au 18 attributs	130
Tableau 4.14 : Les descripteurs et leurs protocoles d'évaluation sensorielle.....	133
Tableau 5.1 : Attributs physiques et sensoriels issus des caractérisations instrumentale et sensorielle.....	137
Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures instrumentales et sensorielles des huit échantillons représentatifs des familles goniochromes.....	138
Tableau 5.3 : Matrice de corrélation entre les différents variables sensoriels et instrumentaux	142

Liste des figures

Figure 1.1 : Le spectre visible (Steen, 2010).....	20
Figure 1.2 : Structure de l'œil (Kiper, 2010)	21
Figure 1.3 : Coupe schématique de la rétine (Kiper, 2010)	22
Figure 1.4 : Les réponses spectrales des différents types de cônes L, M et S. La courbe R correspond à la courbe relative aux bâtonnets (Steen, 2010).....	22
Figure 1.5 : a) La répartition spectrale relative des illuminant A, B, C, D65 ; b) La répartition spectrale relative de l'illuminant F4 (Steen, 2010).	24
Figure 1.6 : L'observateur normalisé 2° (CIE1931) et l'observateur supplémentaire 10° (CIE1964) (CIE, 1986).....	24
Figure 1.7 : Phénomènes physiques liés aux interactions entre la lumière et la matière	25
Figure 1.8 : a) La réflexion spéculaire sur une surface lisse. b) La réflexion diffuse sur une surface rugueuse.....	27
Figure 1.9 : Schéma illustrant la réflexion et la réfraction.....	27
Figure 1.10 : Fonctions colorimétriques : fonctions de mélanges des observateurs standards 10° et 2° (Steen, 2010)	29
Figure 1.11 : Calcul des coordonnées de couleur (Steen, 2010).....	29
Figure 1.12 : Diagramme de chromaticité CIE (x, y) (Sève, 1999)	31
Figure 1.13 : Espace CIELAB (Dupont, 2004).....	32
Figure 1.14 : a) Ellipses CMC dans le plan (a^* , b^*); b) Rôle des ellipsoïdes (à clarté donnée) (Dupont, 2004)	34
Figure 1.15 : Mesure en SCI et SCE simultanée, brevet Minolta (Steen 2010).....	36
Figure 2.16 : Les interférences dans une couche mince.....	40
Figure 2.17 : Les interférences dans un multicouche.....	42
Figure 2.18 : Evolution des couleurs en diffraction. Dans chaque ordre ce sont les grandes longueurs d'onde qui sont les plus déviées.	42
Figure 2.19 : Elargissement du lobe spéculaire par l'effet des pigments métalliques.....	44
Figure 2.20 : Pigments Aluminium : a) Pigments conventionnels standards ; b) Pigments irréguliers ; c) Pigments lenticulaires ; d) Pigments sphériques (Bacos, 2003).....	45
Figure 2.21 : a) Un bon effet métallisé : réflexions directe due à la bonne orientation et à la grande taille des paillettes; b) effet métallisé réduit : beaucoup de dispersion due aux arêtes des paillettes; c) effet métallisé absent : réflexions diffuse due à la mauvaise orientation des paillettes.	46

Figure 2.22 : Structure d'un pigment interférentiel.....	46
Figure 2.23 : La fibre Morphotex [®] : a) fibre à cœur composé de 61 couches alternées avec des indices de réfraction différents ; b) effet obtenu sur le textile (clichés Ch. Ammar).....	48
Figure 2.24 : Différentes formes de fibre structurée (Asano et al., 2001)	48
Figure 2.25 : Goniospectrophotomètre avec porte échantillon rotatif : géométrie 45:0	49
Figure 2.26 : La désignation des angles dans le plan suivant la norme ASTM. (ASTM, 2008)	49
Figure 2.27 : Les trois angles nécessaires pour contrôler un effet métallisé.....	50
Figure 2.28 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs métallisées et interférentielles	53
Figure 2.29 : Les géométries d'éclairage et de mesures d'un spectrogoniophotomètre MA98 (X-Rite).....	54
Figure 2.30 : Exemple des nuages de point de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon goniochrome mesuré par un spectrophotomètre-multiangle (Medina, 2008)	54
Figure 2.31 : Comparaison entre les différents échantillons goniochromes évalués suivant différentes géométries de mesure (Perales et al., 2010).....	55
Figure 3.32 : Directions d'incidence et de détection du X-Rite MA98	62
Figure 3.33 : Principe d'un spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98. Pour une meilleure lisibilité, les sources, optiques, fibres, filtres et détecteurs ne sont pas tous représentés (Boulenguez, 2011).	63
Figure 3.34 : Schéma de principe du colorimètre conoscopique	64
Figure 3.35 : Schéma de principe du brillancemètre.....	65
Figure 3.36 : Mesures sur un échantillon interférentiel : a) dans le plan d'incidence; b) hors plan d'incidence	66
Figure 3.37 : Spectres de réflectance mesurés sur un échantillon à pigments métalliques a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence	67
Figure 3.38 : Spectres de réflectance mesurés sur un échantillon papier brouillon bleu a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence.....	68
Figure 3.39 : Les indicatrices de réflectance d'un échantillon mat. Les points représentent les résultats des mesures ; les lignes de couleurs sont des interpolations grossièrement croquées.	68
Figure 3.40 : Spectres de réflectance mesurés sur une céramique a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence	69

Figure 3.41 : Spectres de réflectance mesurés sur un papier glacé a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence	69
Figure 3.42 : Les indicatrices de réflexion d'une céramique:	70
Figure 3.43 : L'évolution spectrale des indicatrices de réflexion pour les échantillons mats, brillants, à effets métallisés et à effets iridescents interférentiels.	72
Figure 3.44 : Classification ascendante hiérarchique selon les trois variables : identité des courbes spectrales, évolution des courbes spectrales par homothétie et par translation.	75
Figure 3.45 : Dispersion des différentes couleurs dans l'espace pour un échantillon a) interférentiel ; b) à pigments métalliques ; c) mat ; d) brillant : céramique	76
Figure 3.46 : Les 4 catégories d'effets constatées pour l'ensemble des échantillons	77
Figure 3.47 : Interférences dans une couche mince.	79
Figure 3.48 : Schéma représentant un défaut d'alignement de la structure photonique.	79
Figure 3.49 : L'orientation des pigments interférentiels dans une structure	80
Figure 3.50: La corrélation entre les maximums de spectre et la loi d'interférences ; Les points : résultat de mesure, ligne droite : loi théorique	82
Figure 3.51 : Corrélation entre le sinus carré de l'incidence $(\sin\theta_i)^2$ et le carré de la longueur d'onde de l'extremum λ^2_{ext} pour un textile à fibre structurée : Le plan d'incidence est parallèle à : a) la chaîne ; b) la trame	83
Figure 3.52 : L'effet du diamètre des paillettes sur l'effet flop.....	84
Figure 3.53 : Démarche de traitement des données du colorimètre conoscopique	86
Figure 3.54 : Les angles zénithaux et azimutaux d'un diffusomètre EZ-CONTRAST	87
Figure 3.55 : Diffusion lambertienne	88
Figure 3.56 : Les indicatrices de Y mesurées sur le diffuseur pour les incidences : 15°, 20°, 45°, 60°	88
Figure 3.57 : Résultat de mesure de Y sur le piège à lumière sous une incidence de 45°. Les maxima de réflexion parasite sont masqués. Le système de coordonnées de cette carte est cylindrique, comme suit : Au centre est le zénith (la normale à l'échantillon) ; depuis celui-ci, le rayon représente l'angle zénithal de détection. En haut est le quart de sphère de l'incidence, en bas est le quart de sphère de la réflexion spéculaire, la coordonnée angulaire représente l'angle azimutal de détection. En chaque point, la luminosité Y est représentée en niveau de gris.	89
Figure 3.58 : Indicatrices de Y mesurées sur un papier qualité brouillon rose, pour tous les azimuts, les réflexions parasites sont masquées, la droite en pointillés représente la direction spéculaire.....	90

Figure 3.59 : Variations de l'écart type en fonction de l'aRS , basées sur les acquisitions sur un spectralon suivant l' incidence à 15°	91
Figure 3.60 : Le comportement des nuages de points de couleurs dans l'espace CIELAB : quatre allures des nuages de points caractérisant l'ensemble des échantillons. Les points de couleur représentent des mesures proches de la direction spéculaire ; pour les points verts l'incidence est 45°, pour les points rouges l'incidence est 20 °	93
Figure 3.61 : Nuage de points dans CIELAB, mesuré au colorimètre conoscopique suivant trois incidences.....	94
Figure 3.62 : Influence du diamètre des paillettes sur la brillance.....	96
Figure 3.63 : Les familles d'effet obtenues par analyse CAH	98
Figure 4.64 : Méthodes d'analyse sensorielle	103
Figure 4.65 : La méthode du profil conventionnel (d'après ISO 13299, 2003).....	105
Figure 4.66 : a) Un diagramme sans aucune erreur sur lequel les 3 axes deutran, protan et tritan ont été tracés, il n'y a pas d'axe de confusion : le juge a une vision normale ; b) L'axe de confusion des couleurs est parallèle à l'axe "protan" : le juge est protanope (Sève, 1996)....	108
Figure 4.67 : Représentation suivant deux dimensions des distances entre les échantillons obtenus grâce à la technique MDS	111
Figure 4.68 : Dendrogramme de la classification hiérarchique de l'ensemble de 21 échantillons.....	112
Figure 4.69 : Classification hiérarchique de l'ensemble d'échantillons à un niveau de dissimilarité de 0,2	112
Figure 4.70 : Dendrogramme de la classification hiérarchique de l'ensemble de 21 échantillons goniochrome	113
Figure 5.71 : Représentation des variables (attributs sensoriels et instrumentaux) sur les cercles des corrélations dans le plan 1x2	139
Figure 5.72 : Représentation des variables (attributs sensoriels et instrumentaux) sur les cercles des corrélations dans le plan 1x3	140
Figure 5.73 : Représentation de l'espace échantillon dans le plan 1x2	141

Liste des annexes

Annexe 3.1 : Résultats de la caractérisation par le spectrophotomètre multi angle X-Rite MA98.

Annexe 3.2 : Résultat des mesures de l'indice Flop par le spectrophotomètre multi angle X-

Annexe 3.3 : Résultat de la caractérisation par le colorimètre conoscopique EZ- Contrast Rite MA98.

Annexe 3.4 : Résultats des mesures de la brillance.

Annexe 4.1 : Exemple de questionnaire : réduction de nombre de descripteur.s

Annexe 4.2 : Liste des descripteurs triés suivant la moyenne géométrique qui correspond à la racine carrée du produit de la fréquence de citation et l'intensité relative de chaque descripteur.

Annexe 4.3 : Résultat de la classification ascendante hiérarchique de l'ensemble des descripteurs issus de la phase de mise en commun évalués suivant toutes les géométries de mesures définies par le panel.

Annexe 4.4 : Exemple de questionnaire de l'épreuve de l'évaluation d'intensité.

Annexe 4.5 : Tableau de synthèse des résultats de l'analyse de variance.

Annexe 5.1 : Matrice de corrélation entre les différents variables sensoriels et instrumentaux.

Annexe 5.2 : Résultats de l'analyse ACP

Introduction générale

La couleur joue un rôle très important dans la définition de l'identité d'un objet. Elle est l'une des composantes fondamentales autour desquelles cette identité se forme. La couleur est partout, elle intéresse un nombre considérable de personnes engagées dans des activités très variées, aussi bien techniques, industrielles, que publicitaires, commerciales et esthétiques.

Les matériaux goniochromes tels que les objets iridescents ne cessent de prendre de l'importance sur ces marchés très concurrentiels. Ces matériaux changent de couleur avec les conditions d'observation, d'éclairage et d'inclinaison de l'objet. La couleur se met en jeu sur plusieurs dimensions pour créer des effets nacrés, métallisés, irisés ... Ces effets sont à l'origine de nombreuses applications industrielles. Leur extension et la complexité de leur emploi et de leur reproduction nécessitent des études bien approfondies sur les propriétés de ces effets, les paramètres influençant leurs rendus colorés ainsi que leur contrôle.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse a été initié. L'objectif est d'établir un protocole d'évaluation du goniochromisme. Quelles sont les grandeurs caractéristiques de la perception du goniochromisme ? Peut-on les mesurer instrumentalement ? Notre travail s'articule sur deux études approfondies des matériaux goniochromes afin de mieux les caractériser.

Une caractérisation instrumentale vise à :

- recenser les grandeurs physiques qui caractérisent ces matériaux, indépendamment de leur support ;
- quantifier l'intensité de chacune de ces grandeurs pour le même ensemble d'échantillons.

Une caractérisation sensorielle vise à :

- recenser les grandeurs sensorielles de ces matériaux, indépendamment de leur support ;
- mettre en place un protocole d'évaluation permettant de décrire la perception de chacune de ces grandeurs ; via ce protocole, quantifier l'intensité de chacune de ces grandeurs pour un ensemble d'échantillons.

L'objectif est d'exprimer les grandeurs sensorielles caractéristiques des matériaux goniochromes en fonction de grandeurs physiques mesurables instrumentalement. Pour ceci, nous confronterons les résultats de l'évaluation sensorielle à ceux de l'évaluation instrumentale et nous chercherons des corrélations entre eux.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique sur les différents éléments de base nécessaires pour définir les couleurs des surfaces et leurs apparences. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux différents phénomènes physiques qui sont à l'origine d'une couleur à savoir, l'absorption, la dispersion, la diffusion, les interférences et la diffraction. Nous présentons également, les méthodes de contrôle de la couleur ainsi que les techniques qui permettent de passer de la couleur perçue à une couleur mesurée que l'on puisse communiquer et reproduire facilement.

Le second chapitre est dédié à la présentation des matériaux à effets ou l'X-chromie. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la goniochromie. Nous présentons les particularités optiques et physiques de ces derniers par rapport aux matériaux à couleurs ordinaires ainsi que les origines physiques des effets colorés à savoir les interférences et la diffraction. Ensuite, nous présentons les matériaux responsables de la goniochromie tels que les pigments et les fibres structurées...Enfin nous citons quelques travaux qui évoquent les techniques de caractérisation ainsi que les appareils de mesures spécifiques employés pour contrôler ces matériaux.

Le troisième chapitre expose la caractérisation instrumentale de la goniochromie. L'évaluation de ces matériaux repose sur trois instruments : un spectrophotomètre multi-angle, un colorimètre conoscopique, et un brillancemètre. Une confrontation entre les deux premiers appareils est réalisée afin de vérifier la concordance entre les résultats issus des mêmes géométries de mesures. La caractérisation physique des matériaux goniochromes génère des attributs qui les distinguent des matériaux ordinaires.

Le quatrième chapitre s'intéresse en partie à la recherche des descripteurs ou attributs permettant de donner un maximum d'informations sur les propriétés sensorielles des produits goniochromes étudiés. Ceci nécessite une méthodologie constituée de plusieurs étapes à savoir la constitution de panel qui va évaluer les matériaux, l'établissement d'une liste de descripteurs, l'entraînement du panel à l'utilisation de cette liste de façon discriminante, répétable et consensuelle, et enfin l'évaluation finale des produits. Des outils statistiques sont utilisés pour contrôler la fiabilité des juges telle que l'analyse de variance. Ceci permet de déterminer des attributs sensoriels qui permettent de distinguer et identifier les différentes

catégories de couleurs goniochromes. Ce panel élabore un protocole d'évaluation pour chaque attribut retenu. Enfin, il utilise ce protocole pour évaluer quantitativement l'intensité de ces attributs sur un ensemble d'échantillons.

Enfin, dans un cinquième chapitre, nous nous penchons sur une étude de corrélation entre les différents attributs physiques issus de la caractérisation instrumentale et les attributs sensoriels issus de l'évaluation visuelle. L'analyse en composantes principales (ACP) est appliquée pour étudier la corrélation entre les différents variables instrumentales et sensorielles.

Préface Chapitre 1***Les couleurs classiques : caractérisation et contrôle***

Ce chapitre est une étude bibliographique sur les couleurs de surface et leurs apparences visuelles. Il présente l'ensemble des outils et des méthodes qui permettent d'évaluer la couleur : c'est la colorimétrie.

Chapitre 1

Les couleurs classiques : caractérisation et contrôle

1. Introduction

Les couleurs des matériaux et leurs apparences visuelles ont fait l'objet d'un grand intérêt et reçoivent une importante attention dans diverses activités industrielles et commerciales. La notion de couleur est liée à la perception et à l'interprétation subjective de la personne. La colorimétrie est un ensemble de mesures, des outils et de méthodes qui permettent de repérer la couleur. Elle s'intéresse à déterminer les trois paramètres caractérisant une couleur isolée, à savoir : la clarté, la teinte et la saturation. Elle permet de créer, à l'aide des relations entre la lumière et les matériaux colorés, un espace colorimétrique muni d'une métrique, afin de pouvoir repérer et reproduire les couleurs.

2. Définition de la couleur

La couleur est une classe d'apparence comme la forme, la brillance, la transparence et la texture. Chaque classe est définie par un caractère qualitatif présent dans la perception (Sève, 1996). Viénot définit la couleur comme étant un attribut perceptif, subjectif, élaboré dans notre système visuel à partir de la lumière renvoyée par l'objet et son environnement (Viénot, 2001). La notion de la couleur est donc indissociable de la vision. Elle est conçue dans le système visuel composé de l'œil et du cortex visuel. De fait, la couleur n'a pas de réalité physique. C'est le résultat d'une interprétation subjective des signaux visuels, opérés par le cortex : c'est une sensation (Hubel, 1994).

3. La couleur et la lumière

Une lumière est composée d'un ensemble de rayonnements électromagnétiques visibles à l'œil humain. Le système visuel humain détecte dans le spectre des rayonnements électromagnétiques les longueurs d'onde comprise entre 380 et 780 nanomètres. En dessous de ces limites on parle d'ultra-violet, au dessus d'infrarouge.

En passant à travers un prisme, la lumière blanche est décomposée en lumières monochromatiques. On dit que le prisme décompose la lumière blanche. Notre système visuel perçoit cet intervalle d'ondes lumineuses comme un arc-en-ciel. C'est le spectre visible. L'illustration en Figure 1 montre approximativement la plage du spectre visible.

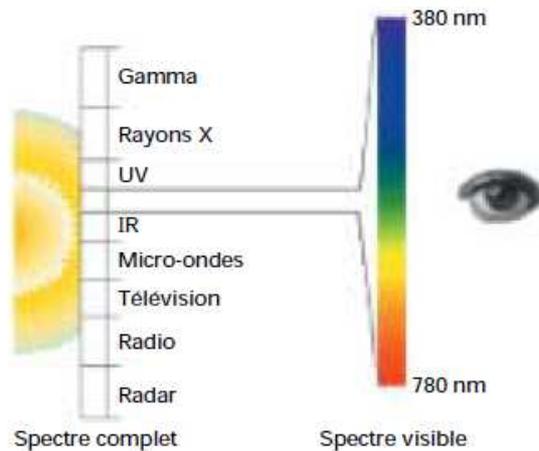


Figure 1.1 : Le spectre visible (Steen, 2010)

Une lumière blanche est un spectre continu contenant toutes les longueurs d'onde du domaine du visible dans les mêmes proportions. Tandis qu'une couleur « pure » est une radiation monochromatique d'une longueur d'onde donnée (Parra, 1980).

4. La perception de la couleur

La vision est un ensemble de mécanismes physiologiques complexes par lesquels les stimuli lumineux donnent naissance à des sensations.

La première structure nerveuse considérée comme l'organe récepteur du système visuel est l'œil. Il comporte des éléments optiques destinés à recevoir le rayonnement incident et former l'image de l'objet sur la rétine qui se chargera de le transmettre au cerveau sous forme de signal nerveux.

La rétine est un élément essentiel de la vision car cette membrane, qui tapisse le fond de l'œil, contient des cellules sensibles à la lumière, des cellules responsables de prétraitement de l'information et des cellules qui transmettent cette information au cerveau. C'est au niveau de la rétine que se déroule la conversion de l'énergie lumineuse en signal nerveux transmis au cerveau par les récepteurs rétiniens. Cette conversion est effectuée grâce à des pigments organiques sensibles à la lumière et contenus dans les cellules photoréceptrices. Il existe deux familles de photorécepteurs : les cônes et les bâtonnets. Les cônes sont seuls présents dans la fovéa (Figure 1.2). Ils sont les responsables de notre aptitude à distinguer les couleurs. Ils sont responsables de la vision diurne (vision photopique). Ils fournissent une réponse photométrique et chromatique (Dordet, 1990).

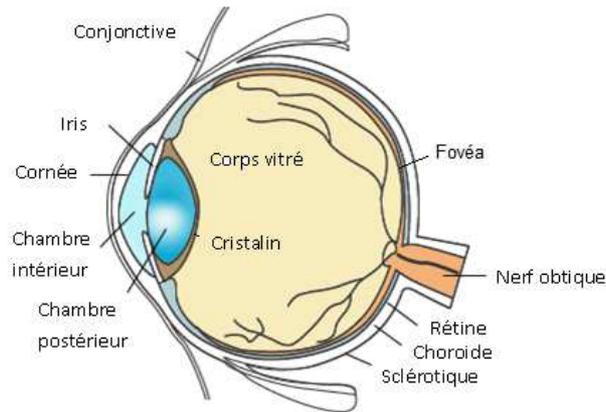


Figure 1.2 : Structure de l'œil (Kiper, 2010)

Les bâtonnets fournissent uniquement une information en termes d'intensité lumineuse et ne donnent aucune information chromatique. Ils augmentent la sensibilité de l'œil en faible lumière (Galiferet, 1985).

Les pigments rétiniens des photorécepteurs réagissent à l'énergie transportée par la lumière. Une réaction photochimique entraîne dans les cellules de transmission des impulsions électriques. Ces dernières vont être transmises jusqu'au cerveau par l'intermédiaire du nerf optique par les axones des cellules ganglionnaires (voir Figure 1.3). Chaque cellule ganglionnaire dans sa région centrale possède un champ récepteur avec un pourtour annulaire. Ces régions répondent de façon opposée suivant une augmentation ou une diminution de luminosité. De plus ils peuvent réagir différemment du point de vue des propriétés chromatiques. Certaines cellules peuvent avoir un centre sensible à une augmentation du rouge et un pourtour sensible à une diminution de vert. Ces cellules répondront d'une façon optimale si la lumière arrivée à son champ récepteur contient un contraste rouge vert important. Dans la rétine et le thalamus, les cellules ganglionnaires de **type M** sont sensibles aux stimuli à faible contraste et ne s'occupent pas de la couleur. Les **cellules P** et quelques cellules **non M-non P** sont sensibles aux différences de longueur d'onde de la lumière. La majorité des cellules P sont en fait des « cellules à opposition simple de couleur ». En effet les signaux de la couleur commencent à être traités par ces cellules avant d'arriver au cortex (Kiper, 2010).

Ensuite le cortex assure en association avec d'autres zones cérébrales le traitement et la reconnaissance des signaux. Ils seront par la suite transformés et traduits soit sous la forme d'un comportement (orienter le regard, fermer l'œil, etc.), soit sous forme de perceptions visuelles (couleur, brillance, ...) (Dordet, 1990).

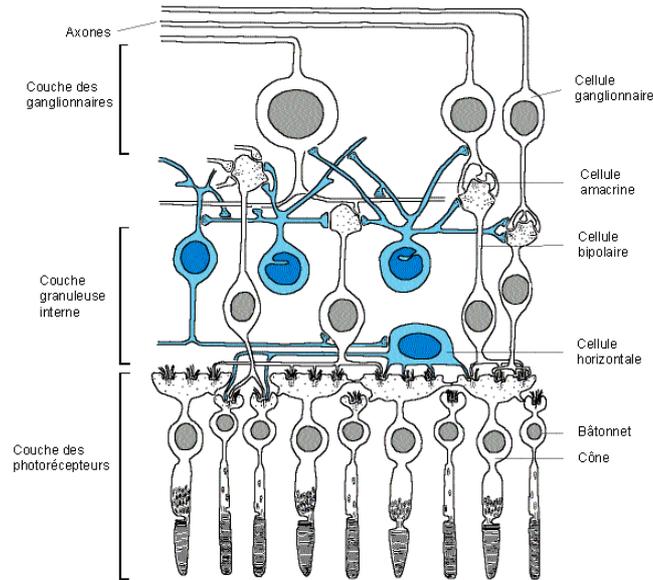


Figure 1.3 : Coupe schématique de la rétine (Kiper, 2010)

Les cônes LMS

La vision de la couleur est assurée par trois types de photorécepteurs : les cônes L (long), M (medium) et S (short) correspondant respectivement à leurs sensibilités aux longues, moyennes et petites longueurs d'ondes. Ces trois types de récepteurs sont inégalement répartis sur la rétine. La fovéa comporte essentiellement des cônes L et M. Les cônes de types S se trouvent essentiellement en région para fovéale. La répartition des différents types de cônes sur la rétine est aléatoire ce qui évite les défauts de perception visuelle si on regarde des motifs réguliers. Chaque type de cône est caractérisé par une courbe d'absorption particulière avec un maximum d'absorption qui diffère d'un type de récepteur à un autre (voir Figure 1.4). (Dordet, 1990).

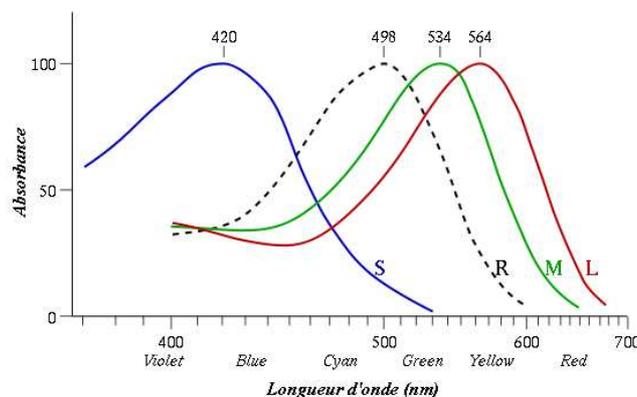


Figure 1.4 : Les réponses spectrales des différents types de cônes L, M et S. La courbe R correspond à la courbe relative aux bâtonnets (Steen, 2010)

La perception de la couleur est le résultat d'un processus neurophotochimique complexe lié principalement, d'une part à la physiologie de l'œil et d'autre part à l'interprétation que nous faisons d'une certaine excitation lumineuse. La perception que nous aurons de la couleur d'un objet sera influencée par différents éléments qui interviennent dans la sensation colorée : le spectre de la lumière éclairant l'objet, la nature de l'objet (dimension, texture,..) et l'observateur. Ces trois éléments indispensables pour percevoir la couleur, constituent le triplet source, observateur, objet (Steen, 2010). Pour toute mesure de couleur il faudrait préciser l'illuminant, l'observateur et leurs positions relatives par rapport à l'objet.

4.1 Influence de la source lumineuse

Les sources de lumière sont nombreuses et variées. Une source peut être naturelle comme la lumière solaire ou artificielle comme une lampe à filament de tungstène. On peut distinguer deux types de source :

- Source primaire : C'est un objet qui produit de la lumière, comme le soleil, les flammes, les lampes à incandescence, etc. Il produit souvent de la lumière par incandescence. Ces sources transforment une énergie non lumineuse en une énergie lumineuse. Si le spectre de la lumière émise est continu, nous parlerons de source chaude, par exemple, le spectre du soleil ou d'une bougie. Si le spectre de la lumière émise est discontinu, il s'agit d'une source froide, par exemple, une source fluorescente.
- Source secondaire: c'est un objet qui ne produit pas lui-même la lumière. Mais il réfléchit une partie de la lumière qu'il reçoit.

Un illuminant est un rayonnement conventionnel de répartition spectrale relative d'énergie. La source normalisée désigne une réalisation pratique plus ou moins approchée de l'illuminant.

Afin de fournir aux utilisateurs de la couleur des conditions de mesures colorimétriques précises et reproductibles, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (CIE, 1986) a mis en place des illuminants normalisés (voir figure 1.5). Parmi ces derniers, on peut citer :

- Illuminant A : il représente une source à incandescence. La source correspondante dite source A, est une lampe à atmosphère gazeuse et filament de tungstène spiralé fonctionnant à la température de couleur de 2855,5K.

- Illuminant D : illuminant représentatif de la lumière du jour proposé par la CIE en 1963. Le plus connu est le D65 caractérisé par une température de couleur d'environ 6500K et qui correspond à un rayonnement solaire global typique par temps couvert.

Il existe aussi la famille d'illuminant F qui regroupe les éclairages fluorescents type néon.

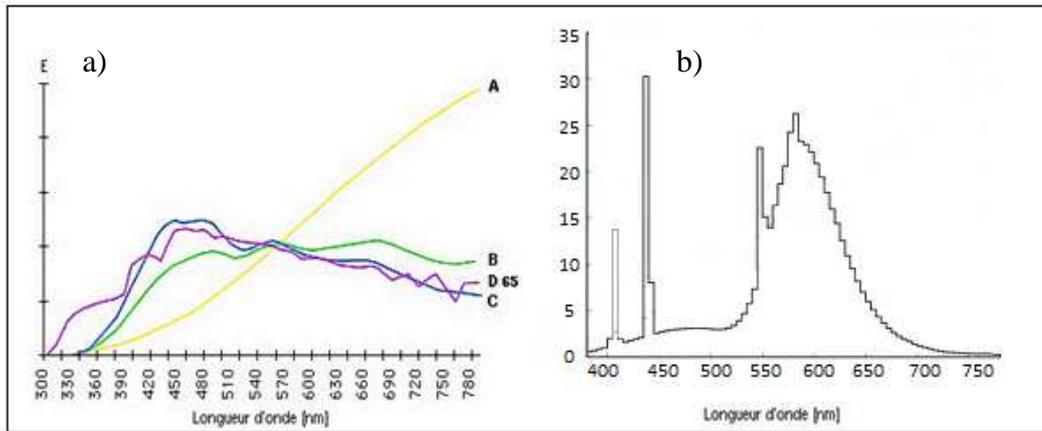


Figure 1.5 : a) La répartition spectrale relative des illuminant A, B, C, D65 ; b) La répartition spectrale relative de l'illuminant F4 (Steen, 2010).

4.2 Influence de l'observateur

Il existe des différences individuelles dans la vision de la couleur. Pour que la mesure de la perception visuelle soit universelle, la CIE a défini deux observateurs standards. Le premier en 1931 avec un champ visuel de 2° et le second en 1964 avec un champ visuel de 10° (voir Figure 1.6).

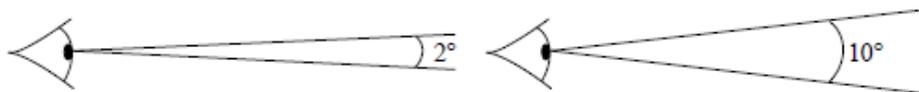


Figure 1.6 : L'observateur normalisé 2° (CIE1931) et l'observateur supplémentaire 10° (CIE1964) (CIE, 1986)

4.3 Influence de la nature de l'objet

4.3.1 Le facteur de réflexion diffuse d'un objet

On peut distinguer deux sortes de matériaux : des matériaux opaques (métal, bois, ...) ou des matériaux transparents et translucides (gélatine, verre, eau,...). Les premiers renvoient la lumière vers l'observateur par réflexion et les seconds par transmission (Billmeyer, 1981).

Un objet apparaît vert sous une lumière blanche, s'il réfléchit principalement les radiations de longueur d'ondes moyennes (500 nm à 570 nm) et s'il absorbe principalement les radiations

de courtes et de grandes longueurs d'onde (380 nm à 500 nm et 570 nm à 780 nm). Le rapport du flux lumineux réfléchi par l'objet au flux réfléchi dans les mêmes conditions par le diffuseur parfait en réflexion définit ce que l'on appelle « **facteur de réflectance** » (Hunter, 1975).

$$R(\lambda) = \frac{L_r(\lambda)}{L_{dr}(\lambda)} (\%)$$

$L_r(\lambda)$ et le $L_{dr}(\lambda)$ sont la quantité d'énergies lumineuses réfléchies respectivement par l'objet et le diffuseur parfait par réflexion. Ce facteur est égal au rapport de la partie de flux total réfléchi par diffusion, au flux incident dans le cas d'une mesure avec un spectrophotomètre à sphère intégrante (CIE, 1978). L'ensemble des valeurs du facteur de réflexion diffuse pour différentes longueurs d'ondes λ du spectre visible constitue un spectre de réflexion diffuse. Ceci permet de caractériser un objet coloré par sa courbe de réflectance.

4.3.2 Les Interactions entre la lumière et la matière

Lorsque la lumière interagit avec la matière, différents phénomènes physiques peuvent avoir lieu et donnent naissance à des apparences colorées (voir Figure 1.7).

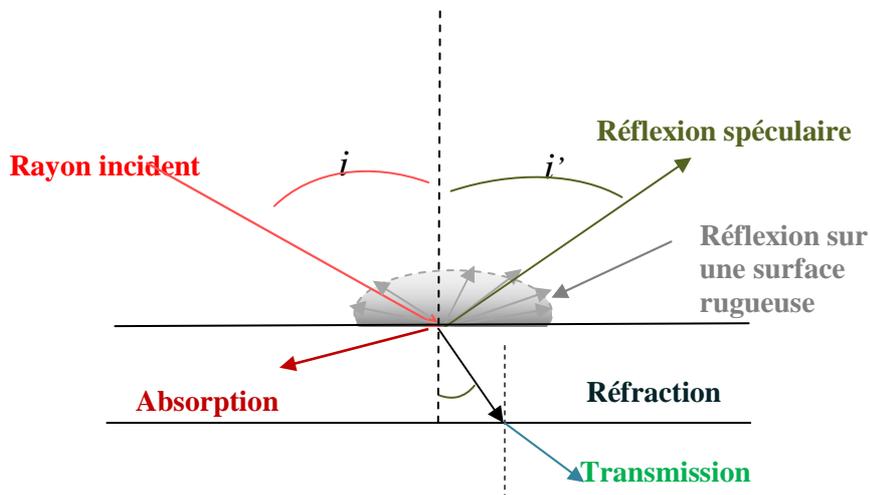


Figure 1.7 : Phénomènes physiques liés aux interactions entre la lumière et la matière

4.3.2.1 La diffusion de volume

Le phénomène de diffusion est la déviation de la lumière dans diverses directions après contact avec l'objet. Il est souvent employé pour désigner la création de couleur par des particules de dimension comparable ou inférieure à la longueur d'onde incidente. La diffusion de la lumière par un gaz de particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde est modélisée par la théorie de Rayleigh. Lord Rayleigh a décrit comment la lumière interagit avec une particule isolée et a interprété la couleur bleue du ciel. L'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde. De ce fait les longueurs d'ondes correspondantes au bleu sont beaucoup plus diffusées que celles du rouge. Cette diffusion ne privilégie pas vraiment de direction.

Lorsque la taille des particules est grande devant les longueurs d'onde du visible, typiquement supérieure au micromètre, la théorie de Rayleigh n'est plus valable. On se trouve dans ce cas dans le régime de diffusion de Mie. L'intensité diffusée dépend peu de la longueur d'onde. De ce fait le milieu nous apparaît blanc. La diffusion se fait majoritairement dans la direction de propagation de l'onde incidente (Zuppiroli, 2003).

4.3.2.2 La réflexion et la réfraction : Lois de Snell - Descartes

La réflexion est un phénomène physique qui se produit quand une surface réfléchit ou renvoie des rayons lumineux qui ni absorbés ni transmis par la matière. Sur un échantillon brillant la réflexion « miroir » est appelée spéculaire (voir Figure 1.8/a) (Blanchard et al., 1990). L'objet réfléchit dans le plan d'incidence suivant un angle égal à l'angle d'incidence. Une surface mate qui présente des irrégularités de surface n'entraîne pas ce phénomène (voir Figure 1.8/b). Elle génère de la réflexion diffuse. Quand l'interface est rugueuse, la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions en réflexion et en transmission. Si la réflexion diffuse est isotrope, on parle d'une surface Lambertienne (Hudson et al., 1971). Les deux types de réflexions se produisent le plus souvent simultanément.

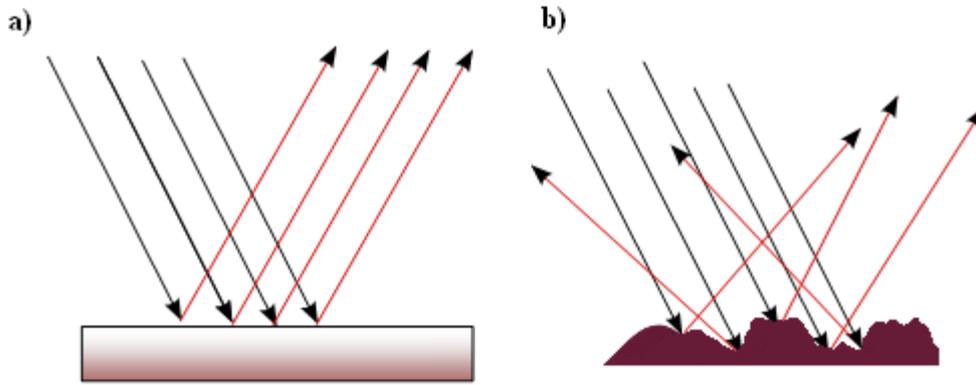


Figure 1.8 : a) La réflexion spéculaire sur une surface lisse. b) La réflexion diffuse sur une surface rugueuse

La réfraction est le changement de direction d'un rayon lumineux lorsqu'il passe d'un milieu « 1 » homogène et transparent à un milieu « 2 » également homogène et transparent. L'indice de réfraction (n) dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux traversant l'objet et de la composition chimique des matériaux. Il est défini par la formule suivante :

$$n(\lambda) = \frac{c}{v(\lambda)}$$

Avec c est la célérité de lumière dans le vide et v est sa vitesse de propagation dans le milieu d'indice n . Trois lois de Snell – Descartes caractérisent la réflexion et la réfraction

Le rayon incident i et le rayon réfléchi i' sont dans un même plan,

- Les angles d'incidence i et de réflexion i' sont égaux. (voir Figure 1.9).
- L'angle d'incidence i et l'angle de réfraction i'' sont liés par la relation

$$n_1 \cdot \sin i = n_2 \cdot \sin i''$$

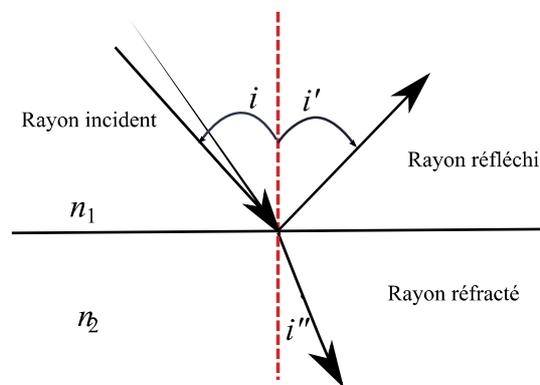


Figure 1.9 : Schéma illustrant la réflexion et la réfraction

4.3.2.3 L'absorption et la transmission

La couleur de la matière provient de l'interaction des rayons lumineux avec les composantes de l'objet. Certains rayons de la lumière vont être absorbés par l'objet, d'autres vont être transmis. L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On caractérise cette capacité d'absorption par un coefficient d'absorption ou absorptivité, qui correspond au rapport entre la lumière incidente qui traverse le milieu à une longueur d'onde donnée et la lumière transmise. L'absorbance dépend de la nature de l'objet et de la longueur d'onde qu'elle traverse. La loi de Beer-Lambert (Brigeman, 1987) permet de calculer la quantité de lumière transmise à travers une solution colorée dans le cas d'une transmission d'un rayon monochromatique.

5. Les attributs de la couleur

La couleur d'une surface est caractérisée par trois attributs pour donner son identité. Le premier est la teinte. Elle désigne le rouge, le bleu, le vert, le jaune..., ou des combinaisons de deux d'entre elles. Le blanc et le noir sont des couleurs dépourvues de teinte. Ce sont des couleurs neutres ou achromatiques. La teinte ne suffit pas pour décrire d'une manière absolue une couleur (Dérivé, 2008). La saturation et la clarté sont des caractères nécessaires pour compléter l'indication de la teinte. Une couleur saturée est vive tandis qu'une couleur moins saturée paraît plus fade et grise. Pour une couleur de surface, la clarté est le degré de clair ou de sombre. La clarté psychométrique est une grandeur relative, sans unité, qui varie de 0 pour le noir parfait à 100 pour le diffuseur parfait. Dans le cas des couleurs de lumière, on lui préfère la luminosité, une grandeur photométrique (Sève, 1996) ; mais ce n'est pas l'objet du présent travail, même si les objets iridescents sont souvent très lumineux

6. Techniques et appareils de mesure colorimétrique

Plusieurs systèmes ont été créés pour permettre de repérer une couleur. Citons par exemple l'atlas de couleur de Munsell créé en 1905 dont l'utilisation consiste à comparer visuellement un échantillon donné avec un grand nombre de jetons de couleurs. Ces couleurs ont été classées selon leur teinte (teinte de Munsell), leur clarté (valeur de Munsell) et leur saturation (saturation de Munsell). L'usage d'un atlas de couleurs repose sur des jugements visuels, subjectifs. Pour remédier à ce défaut, la CIE a développé des outils pour offrir une représentation subjective des couleurs. Parmi ces outils les plus couramment utilisés sont le système XYZ et l'espace CIELAB. L'objectif est de représenter l'ensemble de couleurs dans un espace uniforme. Les coordonnées de couleurs se calculent en faisant intervenir la nature

de la source lumineuse qui éclaire l'objet et les fonctions colorimétriques qui modélisent la synthèse colorée effectuée par le système visuel (voir Figure 1.10) (Dupont, 2004).

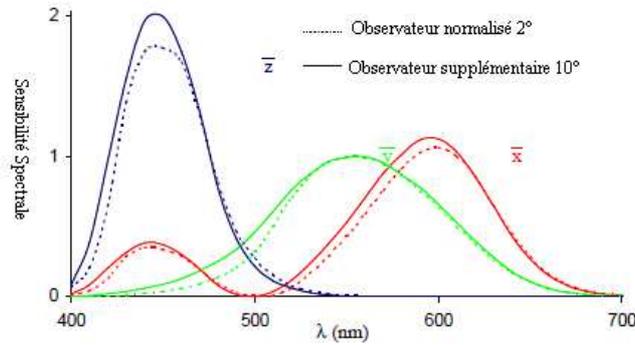


Figure 1.10 : Fonctions colorimétriques : fonctions de mélanges des observateurs standards 10° et 2° (Steen, 2010)

La couleur est spécifiée par ses composantes trichromatiques X, Y et Z. Elles sont les résultats des réactions des éléments étudiés précédemment, à savoir : l'illuminant, l'objet coloré et l'œil (voir Figure 1.11) Elles sont calculées pour un illuminant et un observateur donné.

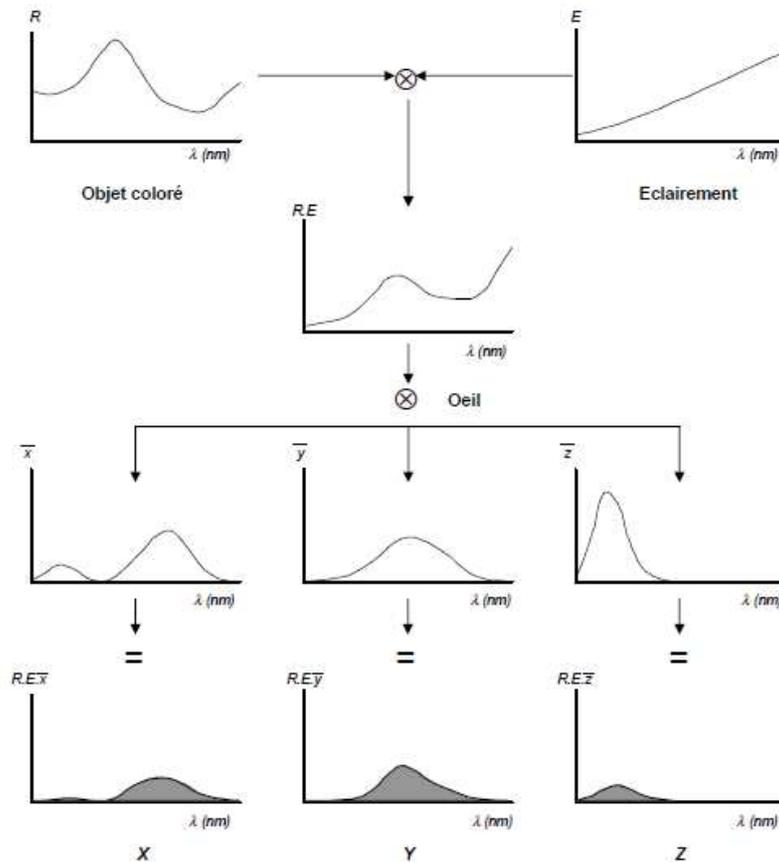


Figure 1.11 : Calcul des coordonnées de couleur (Steen, 2010)

6.1 Le système colorimétrique CIE1931

Le calcul de X, Y et Z se fait par multiplication des différentes réponses spectrales $S(\lambda)$, $R(\lambda)$ et $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ sur l'ensemble des longueurs d'ondes du spectre visible (CIE, 2004).

$$\begin{aligned} X &= k \cdot \sum_{\lambda} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda) \\ Y &= k \cdot \sum_{\lambda} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda) \\ Z &= k \cdot \sum_{\lambda} S(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda) \end{aligned}$$

Dans le cas de couleur de surface, $R(\lambda)$ est le facteur de réflexion spectral de l'objet. $S(\lambda)$ est la répartition spectrale relative de l'illuminant. $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ sont les fonctions colorimétriques de l'observateur standard (2° ou 10°) (voir Figure 1.10). k est le facteur de normalisation. Par convention, la luminosité du stimulus correspondant à l'observation du diffuseur parfait est 100.

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}$$

Dans le cas d'une couleur de lumière, $Y = 100$

La CIE propose en 1931 un diagramme de chromaticité qui est une projection de toutes les couleurs perceptibles. Dans ce diagramme, une couleur peut être repérée par ses coordonnées trichromatiques (x, y) déduites à partir de (X, Y et Z) :

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{avec } x + y + z = 1) \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z} \end{aligned}$$

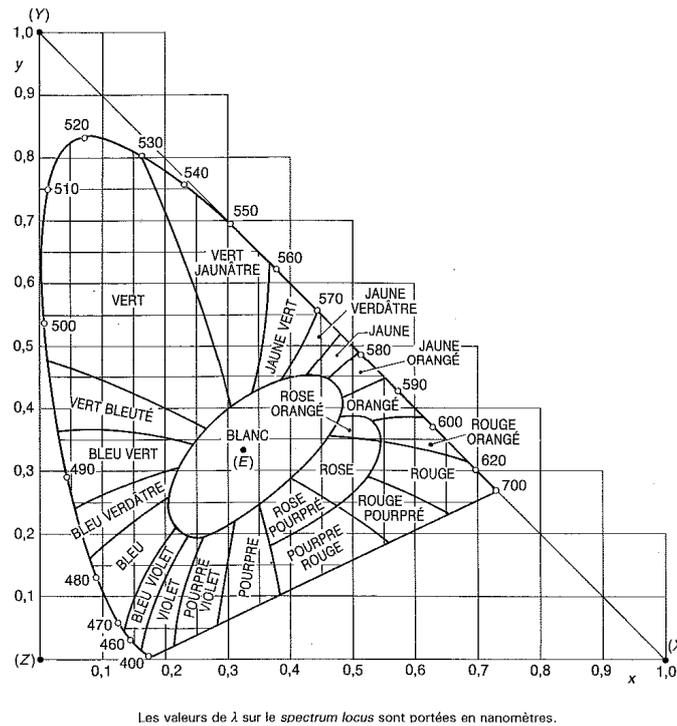


Figure 1.12 : Diagramme de chromaticité CIE (x, y) (Sève, 1999)

Sur le diagramme de chromaticité, la projection des stimuli monochromatiques est une courbe en forme de fer à cheval appelée spectre locus (voir Figure 1.12). Les coordonnées (x, y) d'une couleur permettent de définir la chromaticité, mais n'informent pas sur sa luminosité. Cette information est fournie par la connaissance de la valeur Y (Sève, 1999).

Le système CIE 1931 présente quelques défauts. Il n'est pas un espace chromatique uniforme. Le diagramme de chromaticité ne donne pas une représentation uniforme des couleurs : un déplacement selon une dimension n'a pas le même effet perceptif pour tous les points du plan. C'est un point délicat surtout pour les mesures des écarts de couleurs (tolérance) (Steen, 2010).

6.2 L'espace chromatique CIELAB

Afin de remédier au défaut d'uniformité du système CIE1931 d'autres espaces chromatiques ont été développés. En 1976, la CIE propose un espace donnant une bonne corrélation avec les jugements visuels appelé espace CIE1976 ($L^*a^*b^*$) ou CIELAB (CIE, 1978) (CIE, 2004). Dans cet espace colorimétrique (Figure 1.13), L^* indique la clarté, tandis que a^* et b^* indiquent la direction des couleurs. Au fur et à mesure que les valeurs a^* et b^* augmentent, la saturation augmente. Cet espace colorimétrique est utilisé principalement pour l'industrie des couleurs de surfaces (Sève, 1996).

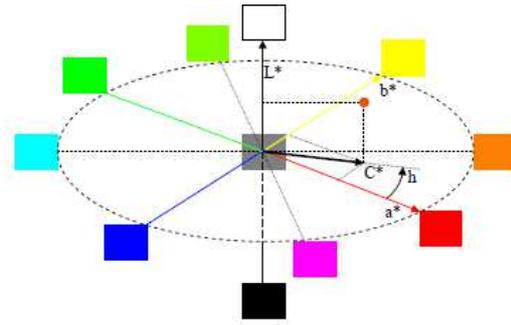


Figure 1.13 : Espace CIELAB (Dupont, 2004)

L^* : clarté psychométrique (entre 0 et 100)

a^* : position sur un axe vert-rouge

b^* : position sur un axe bleu - jaune

C^* : saturation

h° : angle de teinte (entre 0° et 360°)

Mode de calcul :

$$L^* = 116.(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad \text{si } Y/Y_n > 0,008856$$

$$L^* = 903,3.(Y/Y_n) \quad \text{si } Y/Y_n \leq 0,008856$$

$$a^* = 500.[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)] \quad \text{et} \quad b^* = 200.[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

Avec :

$$f(X/X_n) = (X/X_n)^{1/3} \quad \text{si } X/X_n > 0,008856$$

$$f(X/X_n) = 7,787.(X/X_n) + 16/116 \quad \text{si } X/X_n \leq 0,008856$$

$$f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{1/3} \quad \text{si } Y/Y_n > 0,008856$$

$$f(Y/Y_n) = 7,787.(Y/Y_n) + 16/116 \quad \text{si } Y/Y_n \leq 0,008856$$

$$f(Z/Z_n) = (Z/Z_n)^{1/3} \quad \text{si } Z/Z_n > 0,008856$$

$$f(Z/Z_n) = 7,787.(Z/Z_n) + 16/116 \quad \text{si } Z/Z_n \leq 0,008856$$

Les valeurs X_n , Y_n , et Z_n représentent les composantes trichromatiques du stimulus correspondant à l'observation du diffuseur parfait éclairé et observé dans les mêmes conditions que l'objet étudié (Wyszecki, 2000)

La saturation ab CIE 1976 : $C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$

L'angle de teinte ab CIE 1976 : $h_{ab} = \arctan(b^*/a^*)$

Dans l'espace CIELAB, on peut représenter l'écart entre deux couleurs par la distance entre les deux points représentant ces deux couleurs. On précise une couleur de référence : le **type** (0) et la couleur réalisée : le **contretype** (1).

L'écart de couleur CIELab entre deux couleurs : $\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

L'écart de teinte ab CIE 1976, calculée par : $\Delta H_{ab}^* = [(\Delta E_{ab}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2]^{1/2}$

ou $\Delta H_{ab}^* = 2 * (C_{ab,1}^* \cdot C_{ab,0}^*)^{1/2} \cdot \sin(\Delta h_{ab}/2)$

Avec $\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0$, $\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0$, $\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0$, $\Delta C_{ab}^* = C_{ab,1}^* - C_{ab,0}^*$ et $\Delta h_{ab} = h_{ab,1} - h_{ab,0}$

6.3 Ecart de couleur et acceptabilité

Bien que l'espace CIELAB 76 soit plus uniforme que l'espace CIE 1931, il ne traduit pas parfaitement toutes les sensibilités de l'observateur humain. On peut constater que :

- L'œil est plus sensible à un écart de chromaticité qu'à un écart de clarté ;
- L'élément le plus sensible dans un écart est le ΔH^* , il exprime un changement de teinte ;
- Plus les échantillons se situent au voisinage de l'axe L^* , plus les couleurs sont ternes et plus les observateurs sont exigeants. Inversement, si les échantillons sont purs, les observateurs sont plus tolérants.

Sur l'espace CIELAB 76 un écart d'une unité n'a pas le même sens visuel suivant l'endroit de l'espace où il se trouve. Cela montre que l'espace CIELAB n'est pas parfaitement uniforme.

Cela signifie que l'acceptabilité d'un écart entre deux couleurs ne peut pas être décidée uniquement par l'écart CIELAB. Cela nécessite la détermination de tolérances différentes suivant l'endroit où se trouve le type dans l'espace. Différentes méthodes d'acceptabilité ont été conçues pour corriger cette distorsion de l'espace CIELAB, dont la méthode des ellipsoïdes CMC (Color Measurement Committee of the Society of Dyers and Colourists) (D. Steen, 1999) et les formules d'acceptabilité de la CIE94 et CIEDE2000 (Luo, 2002).

Le système CMC (1:c) définit un ellipsoïde dans l'espace CIELAB autour d'un point qui représente la couleur standard de coordonnées L^* , C^* et h . Selon la position du type dans l'espace, les ellipsoïdes de tolérance sont de tailles différentes.

l et c sont des facteurs correcteurs d'acceptabilité. Ils sont modifiables selon le domaine d'application afin d'ajuster les équations au domaine d'application. Par exemple, pour l'industrie textile, il est courant de prendre les valeurs $l = 2$ et $c = 1$. La CMC (1,1) correspond

au minimum de sensibilité visuelle. Toute variation de couleur ou état de surface sera perçue. La CMC (1.1) n'est pas conseillée aux entreprises qui travaillent avec des matériaux à présentant une non homogénéité de surface ou à brillance importante (cas de l'industrie textile).

Figure 1.14 représente dans le plan a^* et b^* à clarté constante, les ellipses CMC qui ont été calculées pour montrer les écarts visuels d'importance égale.

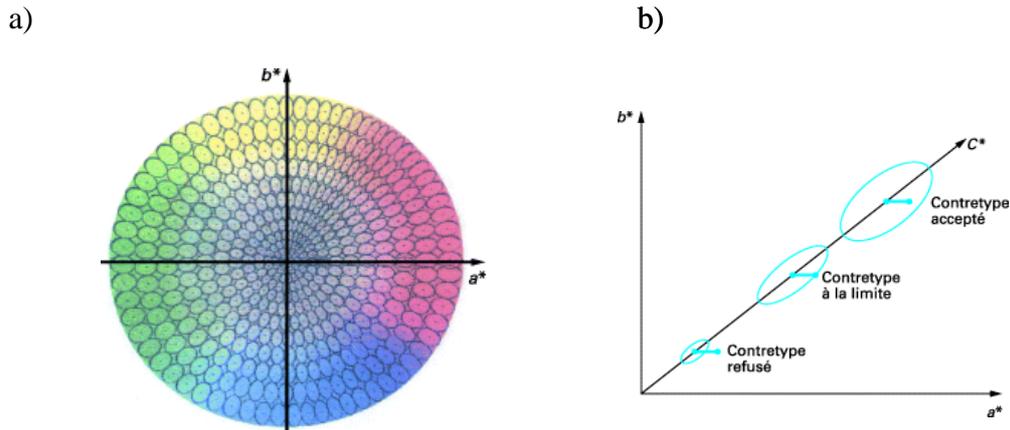


Figure 1.14 : a) Ellipses CMC dans le plan (a^* , b^*); b) Rôle des ellipsoïdes (à clarté donnée) (Dupont, 2004)

On observe sur la Figure 1.14/a) que les ellipsoïdes de tolérance sont de tailles différentes selon la position du type dans cet espace. Les ellipsoïdes sont de taille beaucoup plus petite près de l'axe L^* . La Figure 1.14/b) montre trois contre types qui ont le même écart CIELAB (DE^*) par rapport à leur type. La méthode des ellipsoïdes différencie ces trois cas. Le premier contre type est refusé parce qu'il est proche de l'axe L^* , le deuxième est juste acceptable et le troisième est accepté. C'est une couleur plus pure. Cette figure montre la différence entre l'écart CIELAB et CMC (l:c).

6.4 Appareil de mesure en colorimétrie classique.

Les sociétés Datacolor International, Konica-Minolta, BYK et X-Rite sont considérées comme les leaders en fabrications des appareils de mesures colorimétriques. On en distingue deux grandes classes :

Les colorimètres : ils mesurent les couleurs par un procédé optique permettant de déterminer les composantes colorimétriques d'un objet coloré par une mesure simple des flux lumineux réfléchis ou transmis. Le flux lumineux réfléchi est décomposé en trois parties par l'intermédiaire de trois filtres. Ils sont ensuite transformés en signaux électriques numériques traités par la suite pour calculer les composantes trichromatiques X, Y, Z.

Les spectrophotomètres : Ils fournissent plus de renseignements que les colorimètres. Ils permettent une mesure de la courbe de réflectance ou de transmittance d'un objet coloré et donnent leurs coordonnées couleurs pour tous les illuminants avec les deux observateurs (2° et 10°). Le spectrophotomètre consiste à éclairer l'objet souvent dans une sphère intégrante. La lumière réémise est décomposée soit par des filtres interférentiels progressifs ou des réseaux de diffraction. Le but est de mesurer la distribution spectrale de la lumière réfléchie par l'objet sur un intervalle de longueurs d'ondes allant de 380 à 780 nm (Steen, 2010).

En fonction de leur géométrie de mesure certains spectrophotomètres peuvent mesurer la brillance. Ils mesurent la composante spéculaire. Certains spectrophotomètres peuvent faire la distinction entre la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse par l'intermédiaire de deux modes de mesure différentes. Le mode SCI : un mode de mesure avec brillance « la composante spéculaire est incluse » et le mode SCE : un mode de mesure sans brillance « la composante spéculaire est exclue ». Ces spectrophotomètres mesurent suivant une géométrie (d: 8°).

La norme ISO définit la géométrie de type (d: 8°) ou (8° :d) par une observation ou un éclairage de l'échantillon suivant un angle de $8^\circ \pm 2^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon.

Cette géométrie permet de mesurer d'une façon individuelle les différentes composantes SCE et SCI. Le principe est de piéger ou de libérer le rayon incident à 8° souvent par l'intermédiaire de l'ouverture ou de la fermeture d'une trappe à spéculaire (cf. Figure 1.15). D'autres spectrophotomètres mesurent simultanément en SCI et SCE. Leur principe est de placer deux fibres optiques à 8° par rapport à la normale de l'échantillon qui mesurent en SCE et un autre placé au centre de la trappe à spéculaire et mesure en SCI (Steen, 2010).

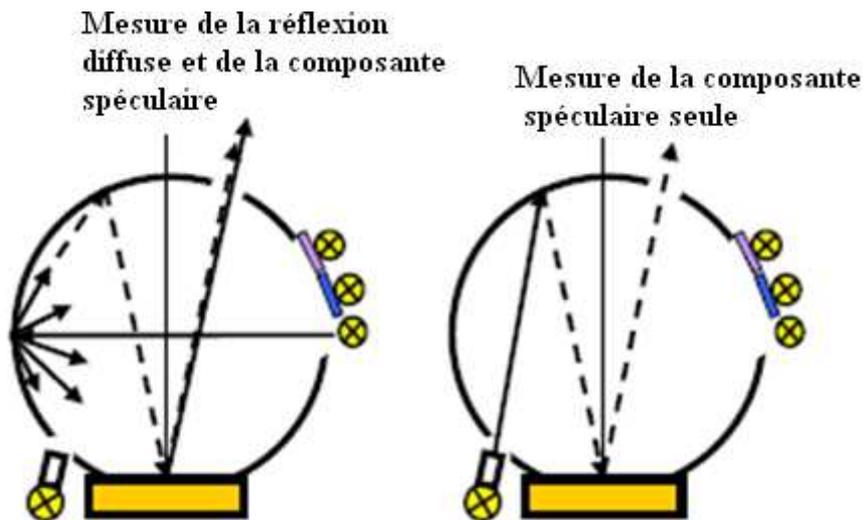


Figure 1.15 : Mesure en SCI et SCE simultanée, brevet Minolta (Steen 2010)

7. Conclusion :

Bien que la couleur dépende du monde physique qui nous entoure, nous avons vu dans ce chapitre que la couleur n'a pas de réalité physique. C'est le résultat d'une interprétation subjective des signaux visuels conçus dans le système visuel composé de l'œil et du cerveau. C'est une perception sensorielle.

Nous avons vu également que la couleur comme la brillance, la forme, la texture est un attribut d'apparence qui caractérise et identifie un objet. Elle dépend à la fois de l'éclairage, de la nature du matériau et de l'observateur. Une couleur isolée est identifiée suivant trois entités : sa teinte, sa saturation et sa clarté.

Munsell a classé la couleur suivant ces trois dimensions : teinte, saturation et clarté. Ensuite pour repérer relativement quantitativement la couleur et assurer sa représentation dans un espace uniforme d'autres outils ont été développés comme l'espace CIE 1931 et CIE 1976. Actuellement, l'espace colorimétrique CIELAB est le plus utilisé dans l'industrie pour le contrôle des couleurs. Néanmoins, il ne représente pas uniformément les seuils de la perceptibilité humaine, d'où la nécessité d'utiliser un modèle d'acceptabilité pour corriger ce défaut, comme par exemple les ellipsoïdes CMC.

L'espace CIELAB avec une formule d'écart colorimétrique qui lui est adaptée est le plus utilisé dans plusieurs applications industrielles pour l'évaluation d'un écart de couleur. C'est l'espace le plus cité dans les écrits des instituts de normalisation nationaux et internationaux (DIN6174, AFNOR NF X 08- 014, ASTM D2244, ISO7724, ...) (Trouvé, 1991).

L'apparence des différentes matières colorées est souvent analysée suivant deux caractéristiques différentes. L'énergie réfléchie dans la direction spéculaire donne l'impression que l'objet est brillant ou mat. Elle informe surtout sur l'état de surface de l'objet. L'énergie réfléchie diffusée donne l'impression de couleur. Elle informe surtout sur la nature chimique de l'objet, dans la masse. Ces propriétés optiques peuvent être évaluées par un spectrophotomètre. Il est capable de renseigner sur plusieurs paramètres qui servent au contrôle de l'apparence (indice de brillance, indice de blancheur...).

Dans ce chapitre nous avons abordé les caractéristiques des couleurs classiques et quelques méthodes qui servent à les caractériser. À ce jour on arrive à bien contrôler ces couleurs avec ces méthodes.

Préface du chapitre 2 :
Les matériaux à effet : état de l'art

Le formalisme actuel de la colorimétrie est bien adapté pour des objets absorbants et diffusants. Comment cet outil a évalué pour traiter des objets iridescents ?

Chapitre 2

Les matériaux à effet : Etat de l'art

1. Introduction

L'X-chromie est la propriété d'un objet à changer de couleur en fonction de la variation d'une grandeur physique X telle que la température, la pression, les conditions d'observation ou d'éclairage... Parmi les familles de matériaux X-chrome nous pouvons distinguer : les fluorescents, les phosphorescents, les thermochromes et les goniochromes...

Une attention particulière sera portée dans ce chapitre à la goniochromie afin d'introduire le cadre de notre sujet de recherche. Nous allons nous préoccuper de la particularité de l'apparence des objets goniochromes. On s'intéresse aux différentes catégories de ces couleurs. Pour chacune, nous allons découvrir leurs grandeurs caractéristiques, leurs différents éléments générateurs ainsi que les paramètres influençant leurs rendus. Nous allons présenter les particularités des couleurs des objets goniochromes par rapport aux ordinaires ainsi que les méthodes et les appareils de mesures colorimétriques adaptés.

2. La goniochromie

La majorité des objets qui nous entourent sont gonioapparents. Ils changent d'apparence suivant les conditions d'éclairage et d'observation, comme la céramique, le tissu, le papier... Il s'agit d'une modification de l'un ou de la totalité des attributs de l'apparence à savoir : la couleur, la brillance, la texture... Un matériau goniochrome est gonioapparent. Il se caractérise par un changement significatif de la teinte et de la saturation de la couleur avec l'angle d'incidence et/ou l'angle d'observation. On parle d'objets iridescents, nacrés, irisés ... (McCamy, 1996).

La goniochromie est présente dans la nature, notamment sur les plumes de paon, le cou des pigeons et les ailes de certains papillons... L'origine de ce phénomène est liée aux interactions qui se produisent entre la lumière et la structure des matériaux (interférence, diffraction) (Boulenguez, 2010) (Berthier, 2010).

L'humain a étudié ces exemples de couleurs et a réussi à les reproduire dans des usages fonctionnels, décoratifs...notamment grâce aux pigments à effets.

Ces pigments génèrent des interactions entre la lumière et la matière et produisent des couleurs d'origine physique.

Dans ce chapitre, on s'intéressera aux origines de la goniochromie ainsi qu'aux méthodes et techniques qui permettent sa caractérisation.

3. Origines physiques de la goniochromie

La goniochromie est issue d'un phénomène d'interférences qui peut avoir lieu, par exemple dans des couches minces, cas d'une bulle de savon ou par diffraction sur des réseaux, cas du disque compact.

3.1 Les interférences dans les couches minces

Les couleurs irisées sur les bulles de savon, les nappes d'huile ou d'essence sont le résultat d'interférences dans des couches minces. La réflexion peut être sensiblement augmentée en empilant de nombreuses couches. Chaque couche est caractérisée par son indice de réfraction (n) et son épaisseur (e).

Considérons une couche mince dans l'air (Figure 2.16). Soit une onde électromagnétique de longueur d'onde (λ) incidente sur la couche mince. A la première interface, une partie de cette onde est réfléchi, l'autre est transmise. Cette première onde transmise se retrouve maintenant dans la couche en position d'onde incidente sur la deuxième interface. Elle donne lieu à une onde transmise et une onde réfléchi. Ce jeu d'aller-retour se poursuit entre les deux faces de la couche et donne une infinité de rayons réfléchis et transmis (Berthier, 2010)

Les deux premiers rayons réfléchis sont d'intensité voisine et les autres rayons sont négligeables. A l'infini, dans la direction spéculaire, ces deux rayons se superposent. Il y a interférences en réflexion.

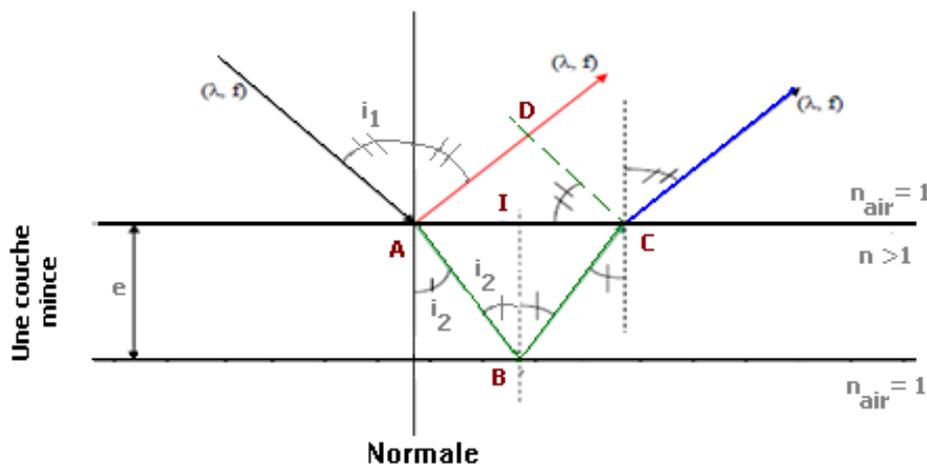


Figure 2.16 : Les interférences dans une couche mince

$[l_1] = [AD]$: chemin optique parcouru par la 1^{ère} onde

$[l_2] = [ABC]$: chemin optique parcouru par la 2nde onde

Ces deux ondes, issues d'une même onde incidente sont cohérentes et interfèrent. Ces interférences ne seront constructives que pour des longueurs d'onde données. Ceci explique l'effet d'iridescence observé.

Si les interférences sont constructives, on perçoit de la lumière, si non il y a une extinction de la lumière.

La différence de marche entre ces deux ondes est à l'origine des interférences constructives et destructives. En effet, les deux ondes n'ont pas parcouru le même chemin optique, il y a donc une différence de marche δ :

$$\delta = [I_2] - [I_1]$$

$$\text{donc } \delta = 2ne \cos i_2$$

Le déphasage entre les deux ondes dû à la différence de marche est $\frac{2\pi}{\lambda} \delta$.

La première onde est réfléchiée sur un milieu d'indice plus fort, donc elle subit un déphasage de π . Le déphasage total entre les deux ondes est :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta + \pi$$

Si $\exists p \in \mathbb{Z} / \Delta\varphi = 2p\pi$, alors les interférences sont constructives.

Si $\exists p \in \mathbb{Z} / \Delta\varphi = \pi + 2p\pi$, alors les interférences sont destructives.

Ainsi, pour une lame donnée, le facteur de réflexion ne dépend que de la longueur d'onde de la lumière λ et de l'angle d'incidence i_1 .

Dans le cas d'une lumière diffuse et polychromatique, on voit des couleurs interférentielles. Il suffit de changer d'angle d'observation pour observer une autre couleur que celle perçue au départ. Plus on augmente l'angle d'observation, plus on diminue la longueur d'onde λ et le changement de couleur tend vers le bleu (Zuppiroli, 2003).

Les interférences dans les multiples couches ont le même principe que dans une couche unique. Le but est d'augmenter le facteur de réflexion en multipliant le nombre de couches (cf. Figure 2.17). C'est à dire que l'on empile un certain nombre de couches d'épaisseur optique optimale ($\lambda / 4$ ou autre selon l'objectif). Toutes les ondes réfléchies par chaque interface sont en phase.

Enfin, la couleur réfléchiée est d'autant plus pure que l'épaisseur des différentes couches est constante et uniforme.

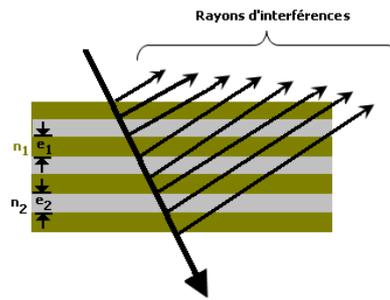


Figure 2.17 : Les interférences dans un multicouche

3.2 La diffraction sur les réseaux

Un réseau de diffraction est composé d'une série de fentes parallèles (réseau en transmission), ou de rayures réfléchissantes « miroirs » (réseau en réflexion). Ces traits sont espacés de manière régulière, l'espacement est appelé le « pas » de réseau. Considérons une onde électromagnétique incidente sur un réseau, elle est diffractée dans toutes les directions par chaque trait agissant comme une source secondaire, de sorte que les ondes émergentes interfèrent. Pour chaque longueur d'onde, ces interférences sont constructives ou destructives suivant les directions. Ces directions ne dépendent que du pas du réseau et de l'angle d'incidence (Berthier, 2001).

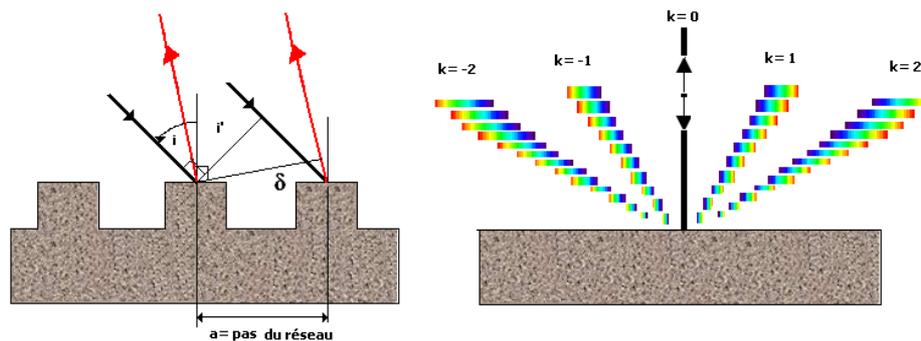


Figure 2.18 : Evolution des couleurs en diffraction. Dans chaque ordre ce sont les grandes longueurs d'onde qui sont les plus déviées.

Si nous considérons une onde monochromatique incidente sur deux fentes distantes de a (cf. Figure 2.18), la différence de marche entre les deux ondes diffractées dans la direction i' est :

$$\delta = a (\sin i + \sin i')$$

Les interférences sont constructives lorsque les deux ondes sont en phase, c'est-à-dire chaque fois que la différence de marche est un multiple entier k de la longueur d'onde λ .

$$\exists k \in \mathbb{Z} / \delta = k\lambda$$

k est l'ordre de diffraction.

Dans un réseau éclairé en lumière blanche, suivant l'ordre de diffraction 0, toutes les longueurs d'onde interfèrent de manière constructive dans la direction spéculaire et donnent une lumière blanche. Pour les autres ordres, la lumière blanche est décomposée.

La déviation est d'autant plus grande que l'ordre est élevé et que la longueur d'onde est grande. Lors d'un changement d'ordre, on peut passer du rouge au bleu en augmentant l'angle d'observation (Zuppiroli, 2003).

4. Les matériaux de la goniochromie

En 1716, Réaumur décrit l'effet nacré obtenu par une suspension composée d'écailles et de colle de poissons injectés dans des petites sphères de verre. Au début de 20^{ième} siècle, des fausses perles ont été fabriquées d'une façon industrielle à partir de *Guanine cristalline* produite à partir des écailles de poissons. Entre 1920 et 1950 des recherches ont été faites pour remplacer la matière première naturelle coûteuse par le plastique ou le polymère. En 1963 Linton a déposé un brevet qui décrit le pigment à couche continue de dioxyde de titane et d'oxyde métalliques (Linton, 1963). Depuis, des nouveaux pigments sont apparus exploitant ce principe. Ils permettent d'augmenter la saturation des teintes et d'obtenir des peintures à variation de teintes suivant l'angle d'observation.

Les pigments sont des petites particules solides qui apportent la couleur à une préparation liquide ou solide. Il y a plusieurs sortes de pigments selon leurs propriétés optiques.

Les pigments ne sont pas solubles dans leur milieu de suspension contrairement aux colorants. On trouve des pigments dans les rouges à lèvres comme dans les peintures murales. Ils sont mélangés dans une base composée d'un liant. Celui-ci est une résine de polymère, sa principale activité est de retenir les pigments et de les répartir uniformément au moment de son application. Lorsque les pigments sont incorporés au liant, on leur associe un agent mouillant et dispersant ou un agent de surface pour éviter la formation d'agrégats de pigments (Petit et al., 1995).

4.1 Les pigments métalliques

Parmi les pigments à effet les plus connus, on trouve les pigments à effets métallisés. L'ajout de ces pigments augmente la sensation de la brillance et rajoute un effet d'assombrissement à la teinte. Ils sont constituées des particules microscopiques de métal (cuivre, aluminium, bronze, étain...) qui peuvent avoir plusieurs formes : lamellaires, lenticulaires et sphériques... On peut les utiliser avec des particules colorées pour augmenter la sensation de profondeur de la teinte flop (Corger, 2003).

L'effet métallisé est dû d'une part à la réflexion spéculaire de la lumière suivant plusieurs angles sur la surface des particules métalliques et d'autre part à la diffusion de la lumière par les bords de ces particules (Maile et al., 2005).

A l'échelle microscopique dans une couche de vernis, les particules métalliques sont en général assez alignées. La Figure 2.19 montre comment la réflexion de la lumière sur les particules métalliques modifie l'indicatrice de réflexion d'une couche picturale. À un angle proche de la réflexion spéculaire, les pigments métalliques renforcent la sensation de la brillance (Kirchner et al., 2009).

À un angle sur lequel ces particules n'agissent pas, une couleur est observée ; c'est la couleur des pigments colorés qui se présentent en solution avec les pigments métalliques. Cet effet est appelé effet flop (Corger, 2003)(cf. section 5.2.1).

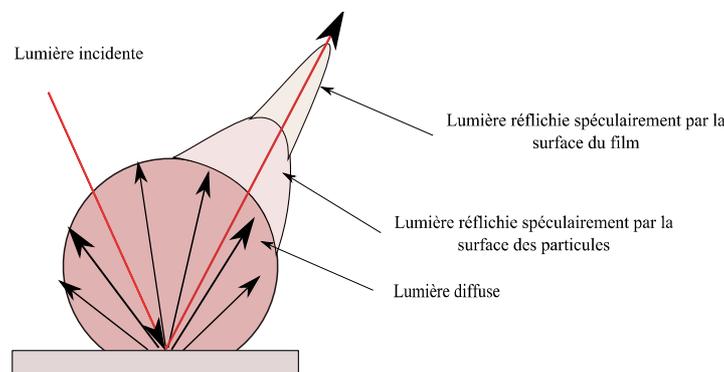


Figure 2.19 : Elargissement du lobe spéculaire par l'effet des pigments métalliques

Le diamètre des pigments métalliques varie suivant l'application. Dans le domaine de l'automobile, les pigments utilisés ont une taille qui varie entre 10 μm et 45 μm . Néanmoins dans d'autres applications comme la cosmétique, elle peut atteindre moins de 0,3 μm (Maile et al., 2005).

En 1999, d'autres pigments sont apparus sur le marché. Ce sont les pigments à base d'aluminium. On distingue deux familles : les pigments à base d'aluminium non pelliculant et les pigments à base d'aluminium pelliculant (Pfaff, 2003).

4.1.1 Les pigments à base d'aluminium non pelliculant

Ils se présentent sous forme de très fines paillettes enrobées de matière grasse, comme la stéarine qui empêche les particules de se souder les unes aux autres et leur permet de remonter à la surface du vernis par l'effet de la tension superficielle. La morphologie de ces paillettes influence beaucoup l'aspect final flop (Corger, 2003).

Les paillettes d'aluminium sphériques et en bâtonnets favorisent l'effet métallisé. Par contre l'aluminium lenticulaire, grâce à ses contours plus irréguliers et plus diffusants, présente une teinte plus claire que les standards (traditionnels) (voir Figure 2.20) (Pfaff, 2008).

4.1.2 Les pigments à base d'aluminium pelliculant

À cause de l'incompatibilité chimico-physique entre leur enrobage et le liant, ces lamelles se présentent à la surface, empilées les une sur les autres pour donner un effet métallique continu appelé effet « chromé » (Corger, 2003).

Un traitement de surface contre le frottement est nécessaire pour augmenter la cohésion entre les différentes paillettes d'aluminium.

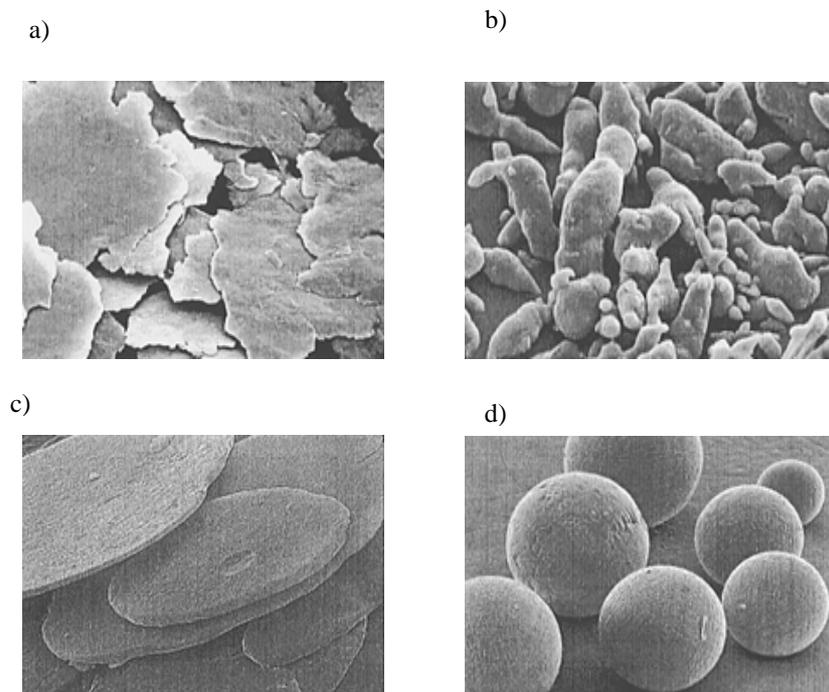


Figure 2.20 : Pigments Aluminium : a) Pigments conventionnels standards ; b) Pigments irréguliers ; c) Pigments lenticulaires ; d) Pigments sphériques (Bacos, 2003)

4.1.3 Paramètres qui influent sur l'apparence des couches picturales contenant des pigments métalliques

Plusieurs paramètres liés à la nature du pigment ou au procédé de fabrication influencent l'aspect final : l'augmentation de la taille des particules et la diminution de la polydispersité augmentent à la fois la clarté (voir Figure 2.21), la brillance métallique et la saturation des teintes. Par contre elles diminuent le pouvoir opacifiant (Yang, 2004) (Pfaff, 2008).

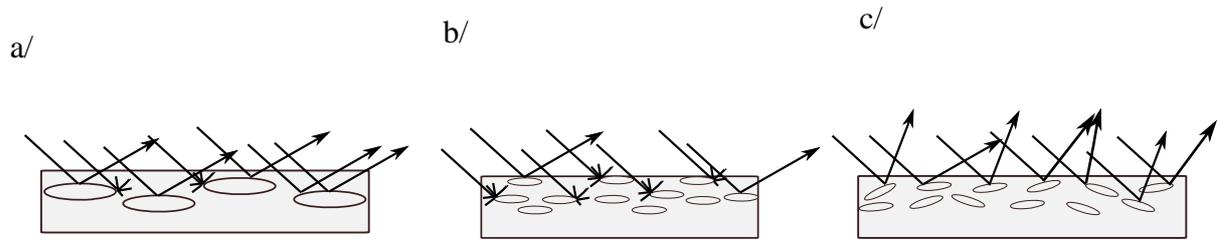


Figure 2.21 : a) Un bon effet métallisé : réflexions directe due à la bonne orientation et à la grande taille des paillettes; b) effet métallisé réduit : beaucoup de dispersion due aux arêtes des paillettes; c) effet métallisé absent : réflexions diffuse due à la mauvaise orientation des paillettes.

4.2 Les pigments interférentiels

Les pigments interférentiels ont été introduits sur le marché au début des années 1970 (Pfaff, 2008). Ils permettent un changement de couleur selon l'angle d'inclinaison et d'observation. Ils sont constitués de plusieurs couches fines de différentes compositions et d'indices de réfraction différents, qui vont chacune transmettre une partie de la lumière et en réfléchir une autre.

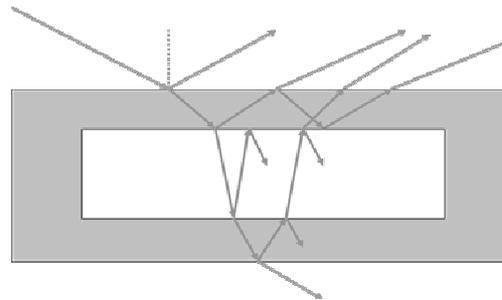


Figure 2.22 : Structure d'un pigment interférentiel

Ces pigments sont composés des lamelles minérales (mica, verre, alumine, silice,...) enrobées par un dépôt d'oxyde métallique (TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ...) simple voire multicouche. Ils produisent des couleurs interférentielles suivant la nature de l'enrobage et suivant l'épaisseur des couches et leur indice de réfraction. Selon l'effet désiré plusieurs types de pigments sont utilisés :

4.2.1 Des pigments à cœur transparent et à cœur opaque

L'aspect nacré est donné par des pigments à cœur transparent, qui sont en général des pigments composés des lamelles à cœur mica, silice ou alumine.

Les pigments à cœur transparent en mica sont apparus pour la première fois en 1942 (Atwood, 1942). Leur succès commercial débute en 1970. Ils présentent actuellement 90 % de la production mondiale du fait de leur faible coût. Ces pigments peuvent avoir une épaisseur totale entre 200 nm et 500 nm selon l'application et l'effet désiré. Le diamètre des lamelles de

mica varie généralement entre 5 et 200 μm . L'effet interférentiel obtenu par ces pigments dépend de la nature et de l'épaisseur d'enrobage qui varie entre 50 à 300 nm (Pfaff, 1999).

Les lamelles à cœur silice sont utilisées en raison de leur capacité d'augmenter la teinte et la saturation des couleurs qu'elles produisent. Elles permettent aussi une grande variété de teintes comme le violet – vert, rouge – or ou vert – rouge. Les pigments à cœur d'alumine sont aussi des pigments à cœur transparent qui permettent une variabilité d'effet dans les rouges et les rouges métallisés (Pfaff, 2002).

En plus des pigments à cœur transparent, il existe des pigments à cœur opaque. Ils sont beaucoup moins utilisés que les premiers en raison de leur méthode de fabrication. Ils sont obtenus par dépôt chimique ou en phase vapeur. Ces pigments sont obtenus sur base aluminium ou oxyde de fer (Corger, 2003).

4.2.2 Paramètres qui influencent l'effet obtenu par des pigments interférentiels

L'aspect des couleurs iridescentes est influencé par différents paramètres tels que l'épaisseur et la nature des couches d'enrobage. On obtient dans ce cas un jeu de différentes couleurs selon l'épaisseur d'oxyde de métal utilisé (cf. Tableau 2.1). D'autre part, on peut faire varier les couleurs en associant deux ou trois couches d'oxyde de métal, d'indices de réfraction différents (Fe_2O_3 , Cr_2O_3): des éclats métalliques seront produits sans aucun pigment métallique (Pfaff, 2008).

Epaisseurs de TiO_2 (nm)	Couleur de réflexion	Couleur de transmission
75	Jaune	Bleu
90	Pourpre	Vert
120	Bleu	Jaune
145	Vert	Pourpre

Tableau 2.1 : L'effet de l'épaisseur d'enrobage sur les différents reflets colorés (Corger, 2003)

4.3 Les fibres structurées dans les textiles

Dans le domaine du textile, pour reproduire l'iridescence, on peut enduire une couche contenant des pigments iridescents. On peut aussi réaliser un tissage avec différentes couleurs de fil de chaîne et trame. Pour donner la sensation de brillance une armure satin est souvent utilisée. Aujourd'hui ces effets peuvent aussi être obtenus par l'utilisation de fibres structurées. Ce sont des matériaux constitués de couches superposées de polymère avec des

indices de réfraction différents. L'interaction entre la lumière et l'empilement de ces couches alternées produit des couleurs par interférences.

L'entreprise japonaise Teijin Fibers s'est inspirée de l'origine de couleur des papillons Morpho pour inventer une fibre appelée Morphotex[®]. Cette fibre est composée d'un cœur constitué de 61 couches de polyester et de nylon alternées, dont chacune a une épaisseur et un indice de réfraction (voir Figure 2.23). Après tissage, suivant l'angle d'observation plusieurs couleurs sont aperçues (Kajiwara, 2000).

Cette fibre est fabriquée par filage à voie fondue. L'empilement des différentes couches se fait par filage conjugué (Kumazawa, 2000).

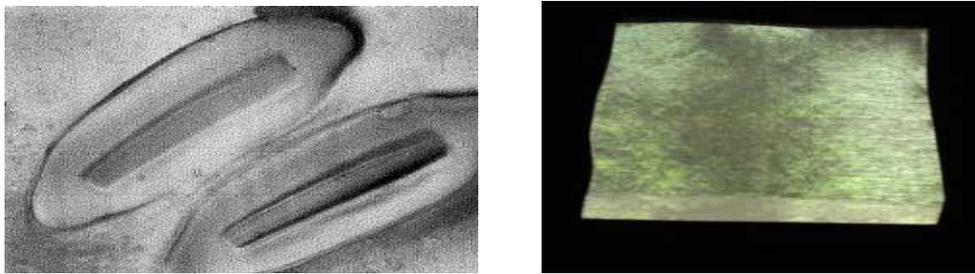


Figure 2.23 : La fibre Morphotex[®] : a) fibre à cœur composé de 61 couches alternées avec des indices de réfraction différents ; b) effet obtenu sur le textile (clichés Ch. Ammar)

La structure de la fibre (diamètre et forme, composition,...) change en fonction de l'effet coloré recherché. On peut retrouver des fibres circulaires et rectangulaires avec différents empilements de couches (Figure 2.24). Compte tenu des épaisseurs et des indices de réfraction des différentes couches, différents aspects de couleur sont possible (Asano et al., 2001).

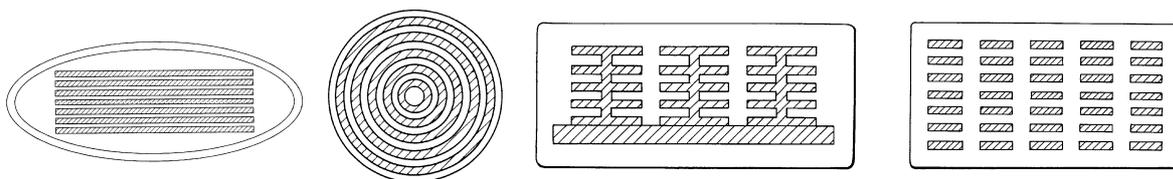


Figure 2.24 : Différentes formes de fibre structurée (Asano et al., 2001)

5. Caractérisation des matériaux goniochromes

5.1 Méthodes et appareils de mesure

Les mesures ordinaires avec sphère intégrante ne permettent pas une caractérisation complète de la goniochromie. Un spectrophotomètre avec une seule géométrie n'est pas en mesure de détecter un changement suivant l'angle d'illumination et d'observation. A cet égard pour obtenir une bonne caractérisation de matériaux, il est nécessaire d'utiliser une mesure multi-angle (Bolomey et al., 1972).

Le Hunterlab-D25 D9 inventé en 1974 et commercialisé par la société Hunterlab a été le premier appareil qui répond à cette exigence (Gabel, 2001). Son principe est d'éclairer un échantillon placé sur un support rotatif, suivant une incidence à 45° et un détecteur perpendiculaire à l'horizontale de l'échantillon ($45:0$). En faisant tourner l'échantillon, différentes géométries peuvent être mesurées (Voir Figure 2.25).

Selon la norme ASTM, dans le plan d'incidence, les angles sont comptés positivement dans le sens qui mène de la direction spéculaire à la direction d'incidence. (voir Figure 2.26).

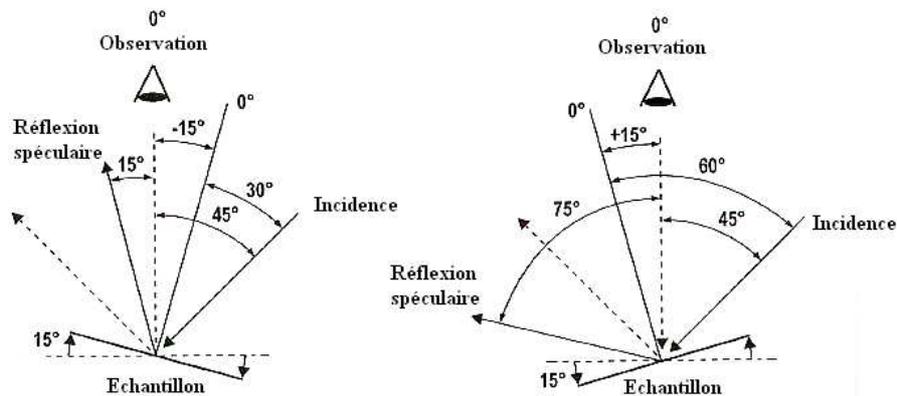


Figure 2.25 : Goniospectrophotomètre avec porte échantillon rotatif : géométrie 45:0

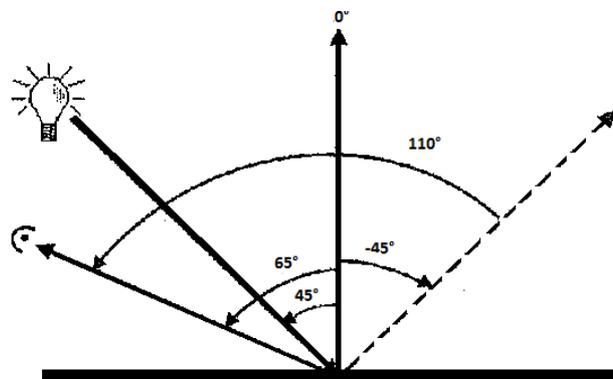


Figure 2.26 : La désignation des angles dans le plan suivant la norme ASTM. (ASTM, 2008)

Depuis, plusieurs études ont été faites pour trouver des méthodes de mesures permettant de caractériser et contrôler qualitativement et quantitativement l'apparence d'un objet goniochrome.

Johne et Reilhofer en 1982 ont inventé un spectrophotomètre multi-angle à 11 angles de mesure dans le plan d'incidence à 0° , 5° , 15° , 25° , 35° , 45° , 55° , 65° , 75° , 85° , et 90° par rapport à la normale et avec un seul angle d'incidence à 45° toujours par rapport à la normale. En 1987 ils ont inventé un autre instrument à éclairage annulaire à 25° , 45° et 70° et une détection à la normale de l'échantillon (Gabel, 2008)

En 1987, Venable et Alman (Venable, 1987) ont réalisé une étude des corrélations visuelles et instrumentales pour déterminer les angles de mesure les plus pertinents pour caractériser l'effet goniochrome. L'étude a été faite sur 18 échantillons métalliques et 16 iridescents. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre multi-angles avec des angles d'incidence et de détection qui varient à un intervalle de 5° dans le plan d'incidence. Les résultats obtenus montrent que pour contrôler l'effet métallisé, une seule incidence à 45° associée à trois angles d'observation à 15° , 45° et 110° prises par rapport à la direction spéculaire sont suffisants. L'angle à 15° est proche de la direction spéculaire et représente l'observation près de la réflexion spéculaire. L'angle à 45° est à la normale de l'échantillon et représente la vue de face. L'angle à 110° traduit l'observation à côté de la source de lumière et loin de la direction spéculaire (voir illustration Figure 2.27).

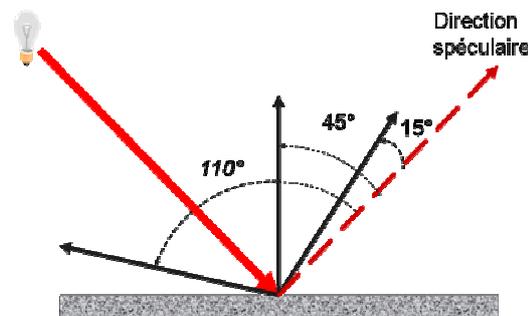


Figure 2.27 : Les trois angles nécessaires pour contrôler un effet métallisé

Par contre pour les échantillons iridescents le changement de couleur ne dépend pas uniquement de l'angle d'observation par rapport à la direction spéculaire mais aussi de l'angle d'éclairage par rapport à la normale. Ce qui nécessite un changement de l'angle d'incidence (Alman, 1987).

En 2000, après plusieurs séries d'essais, les comités standardisations DIN (DIN 6157-2) « Deutsches Institut für Normung » et ASTM (E2194) « American Society for Testing and

Materials » proposent différentes méthodes qui permettent un bon contrôle des différents effets goniochromes (Pfaff, 2003).

- Un angle d'incidence fixe à 45° par rapport à la normale de l'échantillon avec des angles d'observation variables.
- Un angle de détection fixe à 45° par rapport à la normale de l'échantillon avec des angles d'illumination variables.
- Angle de détection et d'incidence variables.

À l'origine, la désignation des angles se fait par rapport à la normale à l'échantillon (la convention habituelle de l'optique). Une appellation : 45:0 ou 45/0 désigne un éclairage à 45° par rapport à la normale de l'échantillon et un angle de détection à 0° . Ensuite, pour faciliter le repérage des angles dans le plan, une nouvelle désignation est apparue (Pfaff, 2008). L'angle d'incidence est toujours exprimé par rapport à la normale à l'échantillon. Celui de détection est exprimé par rapport à la direction spéculaire. Cet angle est appelé « angle aspeculaire ». La désignation de la géométrie de mesure 45:0 est devenue 45° as 45° (ASTM, 2008).

En 2004, Maria. E. Nadal (Nadal, 2004), du (NIST) « National Institute of Standards and Technology », a développé un nouveau protocole de mesure pour caractériser les couleurs nacrées d'origine interférentielles. L'étude est basée sur l'analyse de la distribution géométrique de flux lumineux réfléchi par la surface d'un échantillon par l'intermédiaire de la mesure de la BRDF « Bidirectional Reflectance Distribution Function ». C'est une grandeur pertinente qui caractérise la réflexion en tenant compte de la direction d'éclairage et d'observation. Elle contient toute l'information relative aux propriétés directionnelles d'une surface. La définition initiale de la BRDF a été introduite par Nicodemus (Nicodemus et al., 1977). C'est le rapport de la luminance énergétique de l'élément de surface mesurée dans une direction définie, par l'éclairement énergétique produit par un rayonnement ayant une incidence définie.

L'étude de Maria. E. Nadal révèle que dans une peinture nacrée, les pigments interférentiels qui sont en général assez alignés, réfléchissent une partie de la lumière dans la direction spéculaire et transmettent une partie aux différentes couches de pigments. Ce qui crée en conséquence un jeu d'interférences optique qui augmente l'ensemble du flux lumineux réfléchi à côté de la direction spéculaire. La couleur des pigments interférentiels est plus visible à proximité de cette direction. Leur pouvoir réfléchissant est minimal dans les autres directions (Nadal, 2004).

La lumière réfléchiée par le vernis de base est diffusée dans tous les angles. La couleur de base de vernis est plus remarquée dans des directions loin de la direction spéculaire.

Par conséquent, Maria. E. Nadal a suggéré, pour un bon contrôle de l'effet nacré, de mesurer avec au moins trois conditions d'éclairage dans le plan : 15° , 45° et 65° . Elle a mis en avant, des angles de détection proches de la direction spéculaire pour évaluer les couleurs interférentielles à 15° , 35° et 45° et d'autres dans la direction opposé à 70° et 85° pour évaluer la couleur du fond ou du vernis de base.

En 2006, le comité de normalisation ASTM a suggéré des géométries de mesures qui caractérisent séparément les effets métallisés et iridescents (ASTM, 2006) (voir Tableaux 2.2 et 2.3 et Figure 2.28).

Angle d'incidence	Angle de détection par rapport à la normale	Angle aspéculaire	Désignation
45°	-60°	-15°	$45^\circ : -60^\circ$ (45 as- 15°)
45°	-30°	$+15^\circ$	$45^\circ : -30^\circ$ (45 as 15°)
15°	-30°	-15°	$15^\circ : -30^\circ$ (15 as- 15°)
15°	0°	$+15^\circ$	$15^\circ : 0^\circ$ (15 as 15°)

Tableau 2.2 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs interférentielles

Angle d'incidence	Angle de détection par rapport à la normale	Angle aspéculaire	Désignation
45°	-30°	15°	$45^\circ : -30^\circ$ ou (45 as- 15°)
45°	-20°	25°	$45^\circ : -20^\circ$ ou (45 as 25°)
45°	0°	45°	$45^\circ : 0^\circ$ ou (45 as 45°)
45°	30°	75°	$45^\circ : 30^\circ$ ou 45 as 75°)
45	65°	110°	$45^\circ : 65^\circ$ ou (45 as 110°)

Tableau 2.3 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs métallisées

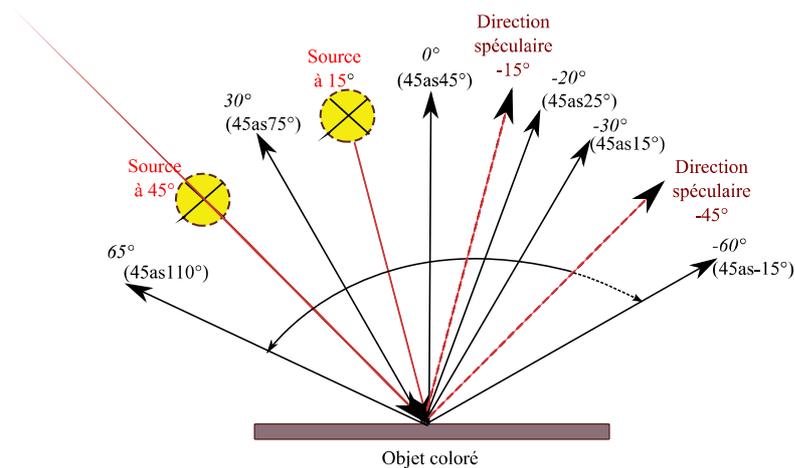


Figure 2.28 : Géométries de mesure proposées par le comité de standardisation (ASTM, 2006) pour contrôler les couleurs métallisées et interférentielles

De nos jours apparaissent plusieurs types de spectrophotomètres multi-angles qui diffèrent dans leurs géométries et leurs réponses. Le tableau ci-dessous présente quelques exemples.

Fabricant	Multi-angle	Angles d'incidence par rapport à la normale de l'échantillon	Angles de mesure par rapport à la normale de l'échantillon
X.rite	MA68II	45°	65°, 30°, 0°, -25°, -30°
Konica-Minolta	CM-512 m3	25°, 45°, 75° (éclairage annulaire)	0°
Macbeth (X.rite)	AUTO EYE 642	25°, 45°, 75°, 110°	45°
Datacolor	FX10	25°, 45°, 75°	25°, 40°, 60°, 90°, 120°, 150°, 140°, 170°

Tableau 2.4 : Quelques exemples des spectrophotomètres multiangles

Höpe a travaillé aussi sur l'évolution de la distribution géométrique de flux lumineux réfléchi (BRDF) par l'intermédiaire d'un robot gonioréflexomètre. Cet appareil permet de mesurer la luminance réfléchi par l'échantillon dans un hémisphère. L'appareil mesure dans un cône de 80° autour de la normale de l'échantillon.

Un changement du comportement du flux lumineux dans les directions hors plan a été remarqué. Des mesures dans le plan ne sont pas suffisantes pour une évaluation complète de la gonioapparence. Des mesures hors plan semblent nécessaires (Höpe et al., 2010).

La société américaine X-Rite a créé un spectrophotomètre multi-angles avec deux sources différentes (cf. Figure 2.29). L'une est placée à 15° de la normale à l'échantillon et la deuxième à 45° . Cet appareil est équipé aussi de 10 capteurs placés selon six angles d'observation dans le plan d'incidence et 4 angles d'observation hors plan d'incidence.

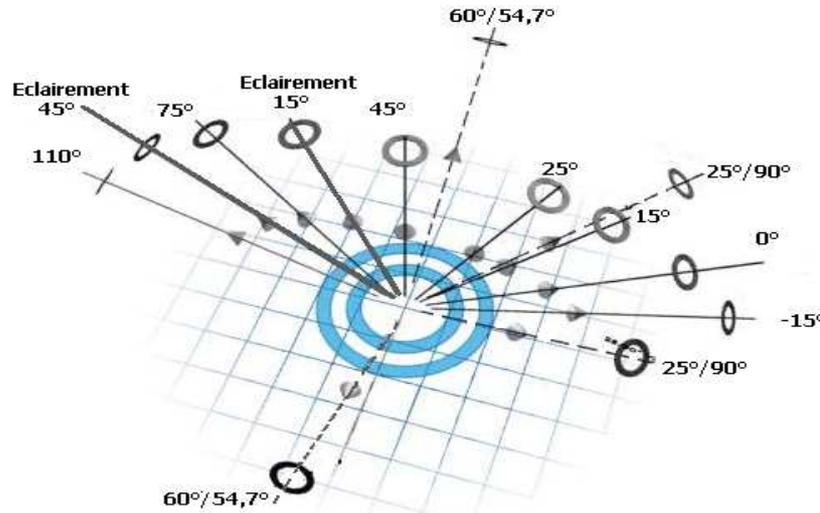


Figure 2.29 : Les géométries d'éclairage et de mesures d'un spectrogoniophotomètre MA98 (X-Rite)

Avec des échantillons goniochromes, l'ensemble des réponses spectrales diffère suivant les géométries de mesure. Ceci produit des variétés des courbes de réflectance caractéristiques d'un objet goniochrome. Ce qui résulte en répartition de nombreux points de couleur dans l'espace des stimuli (voir Figure 2.30) (Medina, 2008).

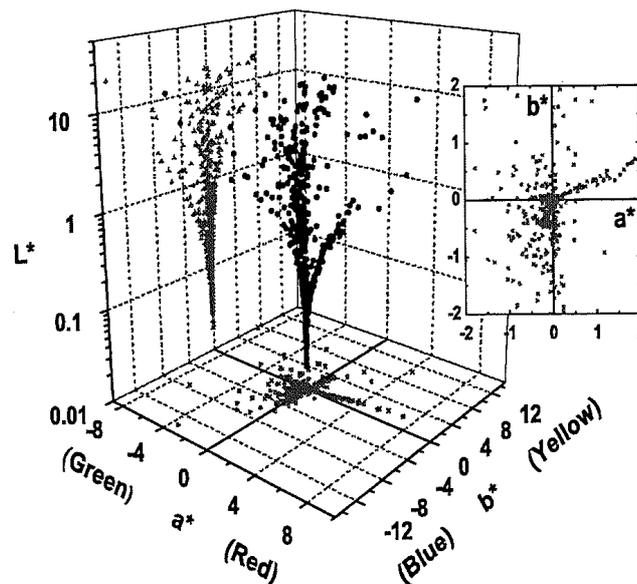


Figure 2.30 : Exemple des nuages de point de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon goniochrome mesuré par un spectrophotomètre-multiangle (Medina, 2008)

Perales a réalisé également une étude sur 91 échantillons goniochromes mesurés par un goniophtométrisme Datacolor FX10 qui mesure suivant 10 géométries de mesure (voir tableau 2.4).

Suivant une géométrie de mesure donnée, les couleurs mesurées pour chaque échantillon ont été placées dans l'espace CIELAB. Les résultats qui sont présentés dans la Figure 2.31 montrent que dans la zone d'interférences certains échantillons se sont caractérisés par des valeurs de clarté importantes, avec une grande variation de saturation. Ces échantillons dépassent les limites du solide des couleurs optimales.

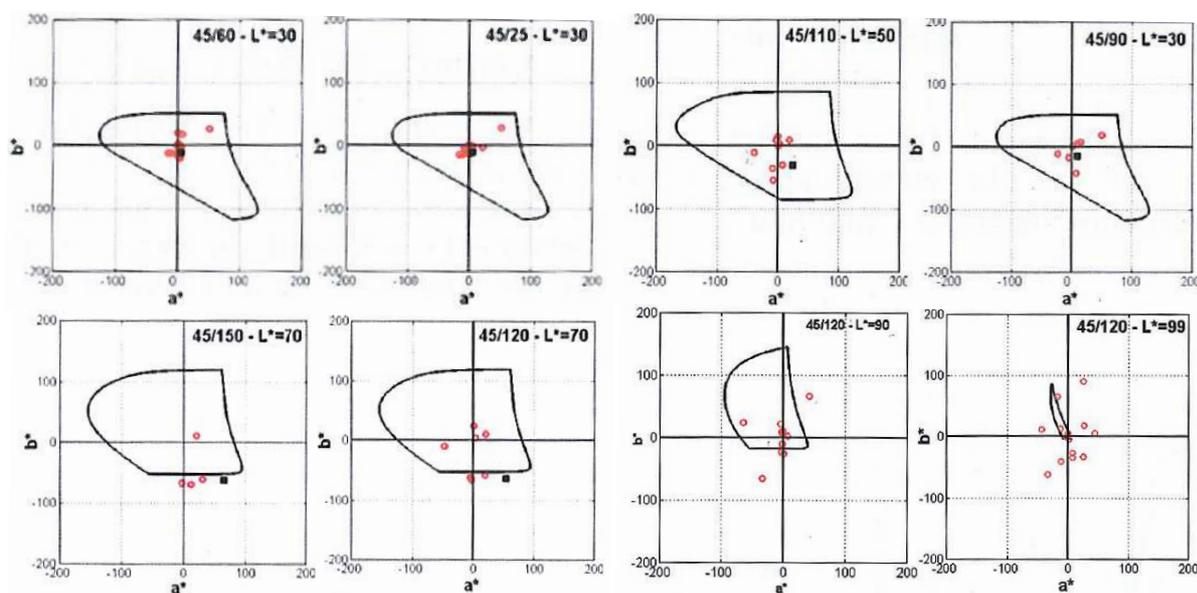


Figure 2.31 : Comparaison entre les différents échantillons goniochromes évalués suivant différentes géométries de mesure (Perales et al., 2010).

5.2 Effets caractéristiques des matériaux goniochromes

5.2.1 L'effet Flip Flop

L'effet Flip Flop est une caractéristique des revêtements recouverts d'une peinture contenant des pigments à effet nacré ou métallique. Ce terme est apparu pour la première fois en 1967 et défini par MacDaniel comme étant la différence d'apparence d'un objet coloré en fonction des positions d'observations dans des conditions d'éclairage données (MCDaniel, 1967). Le Flop est devenu le terme le plus usuel pour caractériser cet effet. Il consiste en une brillance maximale observée dans une direction proche de l'angle spéculaire et un assombrissement ou extinction de la teinte lorsque l'angle d'observation s'est éloigné. Un miroir par exemple représente un effet flop très important vu que toute la lumière se réfléchit dans la direction spéculaire et d'autant plus que l'intensité lumineuse est nulle dans toutes les autres directions.

Au contraire, une surface parfaitement diffusante a un effet Flop négligeable qui se rapproche de 0. L'intensité lumineuse est la même quelle que soit la direction d'observation (Fabric, 2002).

L'application des pigments à effet métallisé favorise la réflexion de la lumière dans la direction spéculaire. Néanmoins, il existe également une proportion de la lumière diffusée, répartie dans toutes les directions de l'espace accompagnée par l'apparition de la couleur de masse apportée par le reste des pigments classiques colorés de la formulation (Medina, 2008). Dans le cas des couleurs iridescentes, l'effet flop va être accompagné par des variations de tonalité et de saturation.

Plusieurs facteurs liés à la structure des particules influencent l'effet Flop. Le Flop est atténué par tout ce qui augmente le pouvoir de diffusion des lumières telles que l'ajout de pigments classiques diffusants. L'utilisation des particules de formes irrégulières ainsi que la diminution de la taille des particules des pigments réfléchissants et l'augmentation de leurs polydispersité entraînent un affaiblissement de l'effet flop (Corger, 2003). Le flop est évalué par la formule suivante (McCamy, 1996) :

$$\text{IndiceFlop} = \frac{2.69 \times (\mathbf{L}^*_{15^\circ} - \mathbf{L}^*_{110^\circ})^{1.11}}{\mathbf{L}^*_{45^\circ}{}^{0.86}}$$

\mathbf{L}^*_α représente la clarté CIELAB mesurée suivant les angles aspéculaires : $\alpha = 15^\circ, 45^\circ$ et 110° .

5.2.2 L'effet de scintillement

L'application des pigments à effets influence certains attributs de l'apparence comme la couleur et la brillance.

McCamy, Schmeltzer se sont intéressés principalement à l'étude de l'influence de la structure des pigments sur l'apparence visuelle (micro et macro apparence) des objets goniochromes (McCamy, 1996).

L'emploi de ces pigments avec des tailles et des distributions différentes assure de même une modification de la texture qui influence à son tour l'aspect visuel de l'objet voir Tableau 2.5.

Diamètres	Eclat
3 – 15 μm	mat
5 – 20 μm	soyeux
10 – 50 μm	perlé-nacré
30 – 130 μm	scintillant
50 – 150 μm	pailleté

Tableau 2.5 : La relation éclat - diamètre pour les pigments à base mica (Callet, 1998).

McCamy a travaillé sur l'influence de la texture sur l'apparence d'une peinture à effet. Selon lui le pouvoir scintillant est l'une des propriétés les plus pertinentes d'un objet goniochrome qui conditionne l'apparence finale. D'après ces études, le contrôle se fait visuellement par l'humain sachant que le pouvoir scintillant dépend essentiellement du type d'éclairage et des angles d'observation (McCamy, 1998). Eric Kirchner s'est intéressé aussi à l'aspect scintillant de matériaux à effets. Pour lui cet effet combine deux différentes propriétés : l'aspect granulé et étincelé (pétitement). Le premier désigne la différence ou la répartition de l'intensité lumineuse entre les points clairs ou sombres présents à la surface de matériaux. Cet effet est plus visible sous une lumière diffuse. L'angle d'observation importe peu sur l'effet observé. Les causes potentielles de l'aspect granulé sont le type et la taille des paillettes et leur désorientation dans la résine (Kirchner, 2006).

Le deuxième effet est essentiellement visible sous un éclairage ponctuel. L'impression de l'aspect étincelé change avec l'angle d'illuminant et l'angle d'observation. Sous une lumière diffuse, ce comportement est totalement absent. La quantité de pigments à effets et leurs tailles influencent beaucoup l'apparition de l'aspect étincelé (Kirchner, 2007).

En 2008, à l'issue des travaux de collaboration entre Akzo Nobel, Merck KGaA et BYK-Gardner GmbH, un nouvel instrument de mesure a été développé. C'est un spectrophotomètre multiangles avec deux sources d'éclairage à 45° et 15° et 6 angles d'observation dans le plan d'incidence à 15° , 25° , 45° , 75° , 110° et -15° . Cet appareil est équipé d'une caméra CCD. Les images de la caméra sont prises sous différentes conditions d'éclairage pour simuler un ciel ensoleillé et un ciel nuageux. L'évaluation de l'effet de scintillement est déterminée sous trois angles d'incidence: 15° , -45° et -75° (Kirchner, 2008).

6. Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre les particularités des couleurs à effets et plus particulièrement les couleurs goniochromes. La perception colorée de ces objets est caractérisée par une variation en clarté et en chromaticité (teinte et saturation) suivant la géométrie d'observation. Nous avons vu leurs différents éléments générateurs ainsi que les paramètres influençant leur rendu coloré. L'origine de ces effets est la présence de pigments à effet à la surface des matériaux ou la présence de structures photoniques.

Des phénomènes physiques associés aux interactions entre la structure de la matière et la lumière tels que la diffraction et les interférences sont à l'origine de ces couleurs.

Les mesures ordinaires avec sphère intégrante ne permettent pas une caractérisation complète des couleurs goniochromes. Il est nécessaire d'utiliser des mesures multiangles. Il existe plusieurs types de spectrophotomètres multiangles ou de goniospectrophotomètres qui diffèrent par leurs géométries de mesure. Une réponse spectrale est mesurée à chaque géométrie de mesure. Contrairement à un objet à couleur classique, un objet goniochrome tel qu'un objet iridescent aura plusieurs réponses spectrales, suivant la géométrie de mesure. En conséquence on peut le caractériser par différents spectres de réflexion et une répartition de différents points dans l'espace des stimuli de couleur.

Préface chapitre 3 :
Caractérisation instrumentale des matériaux goniochromes

Ce chapitre s'intéresse essentiellement à la caractérisation physique des matériaux goniochromes. L'idée est de chercher par l'intermédiaire de la métrologie instrumentale des attributs qui spécifient ces matériaux et les différencient des matériaux classiques. Nous cherchons également à définir les familles d'effet qui représentent la goniochromie.

Chapitre 3

Caractérisation instrumentale des matériaux goniochromes

1. Introduction

Les objectifs de la caractérisation instrumentale sont de déterminer les grandeurs physiques significatives, pertinentes, par lesquelles les matériaux iridescents se distinguent des autres et d'évaluer ces grandeurs, pour confronter leurs valeurs aux résultats de l'évaluation humaine.

2. Matériels et méthodes

2.1 Présentation des échantillons

Dans le but d'obtenir une grande population d'échantillons afin d'avoir des résultats statistiquement significatifs, nous nous sommes servis de nos contacts industriels dans différents domaines d'application des matériaux goniochromes (cosmétique, textile et automobile...). Le but est de travailler avec des échantillons de natures différentes et d'établir ainsi pour les couleurs goniochromes un ensemble de spécifications universelles, communes à tous les domaines d'application. L'ensemble d'échantillons sur lequel nous menons notre étude comporte 40 pièces. Nous les avons choisis représentatifs des différents phénomènes physiques susceptibles d'apparaître ; le Tableau 3.6 en présente quelques-uns.

L'entreprise LVMH nous a aimablement permis de créer des échantillons dans son département de recherche. Nous avons pu y mettre des pigments en suspension dans de la résine et étaler la pâte ainsi créée sur des cartes d'opacité. Une carte d'opacité est une feuille de papier carton divisée en deux parties égales dans sa longueur : une moitié est noire, l'autre blanche. Le fond noir absorbe la lumière transmise par la couche picturale ; le fond blanc la diffuse. L'effet des interférences dans les pigments se dégage mieux sur fond noir. Nous disposons donc d'un ensemble de couches picturales de compositions, de substrats et d'épaisseurs connus. Ces échantillons nous serviront donc particulièrement.

Support	Code échantillon	Caractéristiques de l'échantillon	Phénomènes physiques
Textile	542	Tissu mat violet armure toile 100% coton	Diffusion et Absorption et/ou Réflexion spéculaire
	723	Tissu brillant rouge armure satin 100% polyester	
	645	Tricot vert	
	184	Tissu armure satin : La coloration des fils de chaînes est différente de celle des fils de trame.	
	260	Tissu enduit par une couche de pigments interférentiels ou métalliques.	Interférences par couches minces
	200	Morphotex® : Tissu armure toile : un fil de trame en polyester et un fil de chaîne de 12 monofilaments. Chacun est composée d'un cœur constitué de 61 couches de polyester et de polyamide 11 alternées.	
	454	Tricot pailleté : couleur des paillettes différente de couleur du support. Un effet de changement de couleur est aperçut	
Couche picturale : sur une carte d'opacité matrice de vernis	484	brillant à pigments absorbants	Diffusion + Absorption et Réflexion spéculaire
	340	pigments métalliques : paillettes microscopiques de cuivre, d'argent et d'or.	
	372, 728, 239, 594, 152, 148, 811,898, 197, 952, 165, 690, 353, 337, 157, 899, 369, 220, 383, 301, 310, 312, 313, 314	pigments interférentiels : cœur (mica, silice, Borosilicate) enrobé d'oxydes métalliques (TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ ...)	Absorption + Diffusion, et Interférences Diffraction
Papier	997 367 413 300	Papier qualité brouillon papier carton papier enveloppe mat papier glacé	Diffusion + Absorption
Céramique	311	Brillante	Diffusion + Absorption et Réflexion spéculaire
Diffuseur	800	Une plaque de BaSO ₄ déposé sur une plaque de métal	Diffusion
Morceau d'aile de papillon	655	L'espèce <i>Morpho rhetenor</i> , monté sur un fond de carton noir	Absorption, Diffusion, Interférence Diffraction
Un réseau de diffraction	490		interférences et diffraction

Tableau 3.6 : Caractéristiques des échantillons.

2.2 Instruments de mesure

2.2.1 Spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98 X-Rite

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la variabilité des effets des matériaux goniochromes ne peut pas être mesurée par les mesures colorimétriques ordinaires. Depuis quelques années, des spectrophotomètres multi-angles sont disponibles sur le marché. Ils permettent de mesurer suivant plusieurs géométries d'acquisitions et d'évaluer ainsi les différentes couleurs produites par un objet goniochrome. Il existe plusieurs types de spectrophotomètres multi-angles qui diffèrent dans leurs géométries de mesure. Dans le cas de notre étude, on a utilisé un spectrophotomètre multi-angle MA98 fabriqué par la société X-Rite. Il offre une évaluation suivant les géométries recommandées par le comité de standardisation ASTM (voir Figure 2.29, chapitre 2). Il est équipé de deux sources de lumière, l'une est placée à 15° de la normale à l'échantillon et la deuxième à 45° . Les mesures suivant ces deux incidences permettent une caractérisation à la fois des effets métallisés et des effets iridescents. Cet appareil permet également une évaluation hors plan d'incidence suivant 4 angles.

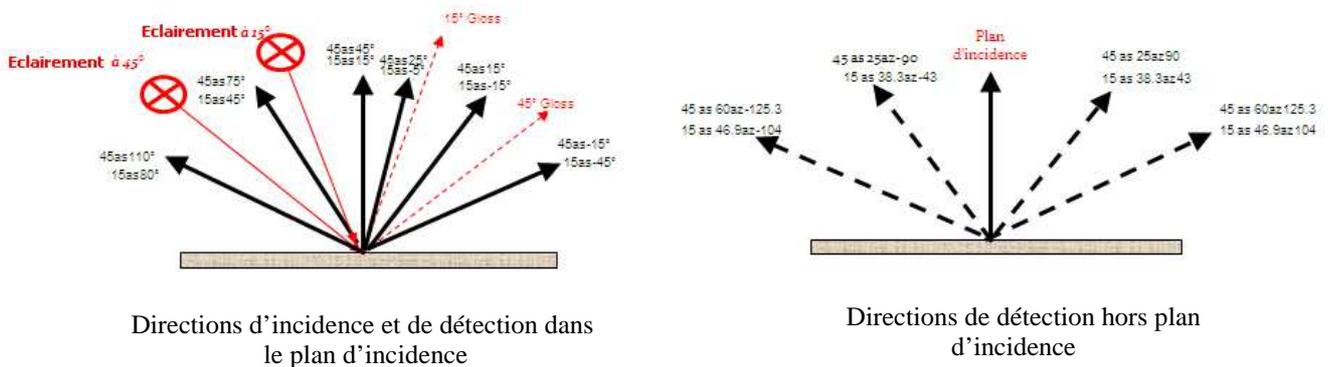
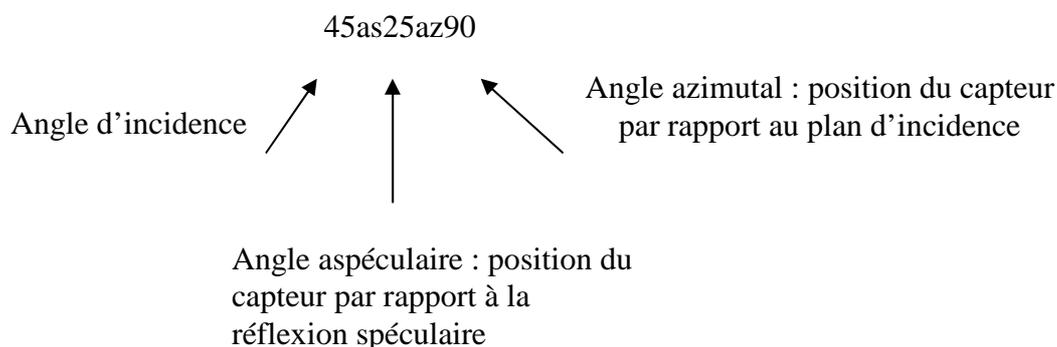


Figure 3.32 : Directions d'incidence et de détection du X-Rite MA98

La notation des angles est fondée sur les angles d'incidence, les angles aspéculaires et les angles azimutaux. Les angles aspéculaires sont les angles de détection mesurés à partir de la direction spéculaire. Quand on est dans le plan d'incidence, l'angle aspéculaire est positif quand il est mesuré de la direction spéculaire vers la direction normale. L'angle azimutal est l'angle de détection par rapport au plan d'incidence (cf. Figure 3.32 :).

Exemple l'angle 45as25az90 :



Les sources sont deux lampes au tungstène. Pour chacune, le faisceau délivré est collimaté, son diamètre est de l'ordre de 10 mm. Dix optiques de focalisation sont installées dans l'instrument, à divers angles de détection. Chacune couple le faisceau collecté à une fibre optique qui l'amène à l'entrée d'une roue comportant 31 filtres (cf. Figure 3.33). Pour chacun le spectre de transmission présente un pic dont la largeur à mi-hauteur est, d'après le constructeur, de l'ordre de 3 nm. Quand la roue tourne, les filtres sont placés l'un après l'autre sur le trajet de la lumière, entre la sortie de la fibre optique et le photodétecteur. C'est la mesure de l'intensité transmise par chacun de ces filtres qui permet d'accéder à la répartition spectrale relative du faisceau réfléchi par l'échantillon : 31 valeurs, tous les 10 nm de 400 nm à 700 nm. L'étalonnage est réalisé quotidiennement sur une céramique blanche fournie par le constructeur. L'instrument délivre la réflectance de l'échantillon, à savoir le rapport entre le flux réfléchi par l'échantillon et celui qui serait réfléchi dans les mêmes conditions par le diffuseur parfait. Le résultat peut donc être supérieur à l'unité (Boulenguez, 2011)..

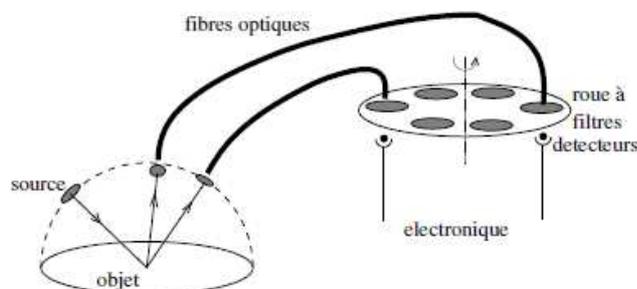


Figure 3.33 : Principe d'un spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98. Pour une meilleure lisibilité, les sources, optiques, fibres, filtres et détecteurs ne sont pas tous représentés (Boulenguez, 2011).

Cet appareil permet a priori une évaluation suivant 20 géométries de mesure, toutefois le fabricant limite l'exportation des résultats à 19 géométries. La détection spéculaire a été exclue par le fabricant, car elle imposait une dynamique et une instabilité des résultats trop contraignantes à ses yeux. Pour accéder à plus de géométries nous avons utilisé un instrument conoscopique.

2.2.2 Colorimètre conoscopique Eldim EZ_Contrast

Pour avoir plus de points de couleurs dans l'espace CIELAB, des mesures ont été réalisées sur un diffusomètre fabriqué par la société ELDIM (modèle EZ-Contrast). Nous avons eu accès à cet appareil au centre de recherche sur la conservation des collections à Paris, avec l'aimable autorisation de Françoise Viénot. Cet instrument est conçu pour mesurer la répartition angulaire de la lumière émise par un écran de visualisation (type écran d'ordinateur de télévision). Il permet de réaliser des mesures de photométrie et de colorimétrie de la lumière émergent d'un objet dans presque tout un hémisphère. Au vu de l'usage particulier que nous en avons, nous préférons l'appeler « colorimètre conoscopique ».

L'appareil mesure dans un cône de 80° autour de la normale à l'échantillon. L'illumination consiste en une lampe xénon suivie d'un filtre illuminant D65.

L'appellation « conoscopique » est justifiée par l'utilisation du plan de Fourier. L'échantillon est dans le plan focal objet d'une lentille convergente. Dans son plan focal image (*i.e.* le plan de Fourier) et dans ses images, chaque point correspond à une direction d'émergence de la lumière de l'échantillon. Une image de ce plan sur une matrice de détecteurs (CCD) permet d'obtenir la carte de diffraction. Pour faire de la colorimétrie, une roue à filtres devant le détecteur donne les fonctions colorimétriques \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , en quatre filtres (cf. Figure 3.34) (Boulenguez, 2011).

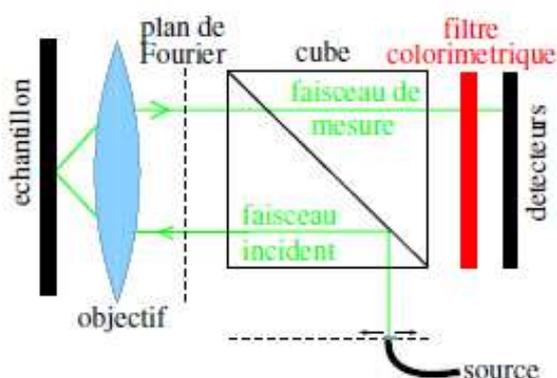


Figure 3.34 : Schéma de principe du colorimètre conoscopique

Le capteur CCD comporte 400×400 pixels. Le logiciel d'acquisition de mesure développé par le constructeur permet l'affichage rapide des valeurs de luminance en angle zénithal θ et en angle azimutal φ . La lecture du résultat se fait dans l'interface du programme.

La source est reliée à l'appareil par une fibre optique qui peut se déplacer dans un plan de Fourier pour choisir la direction d'incidence. Le diamètre du faisceau est 2 mm. Après une acquisition sur un échantillon sous une incidence donnée, le programme associé à l'instrument délivre, pour chaque direction d'émergence, les valeurs des composantes trichromatiques X, Y et Z du stimulus coloré correspondant. Lors de l'exportation les angles d'émergences sont traités tous les degrés : l'angle zénithal θ prend 80 valeurs et l'azimut φ en prend 360. Nous obtenons pour chaque direction de détection 28800 valeurs (Boulenguez, 2011).

2.2.3 Brillancemètre Minolta Multi-gloss 268

Le brillant est un élément important de l'apparence d'une surface. Il résulte de la réflexion spéculaire. Le niveau de brillance d'une surface est exprimé en unité de brillant (UB).

Sous les mêmes conditions géométriques de mesure, la lumière réfléchie par l'échantillon est divisée par la lumière réfléchie d'un étalon noir dont la réflectance spéculaire est de 100 unités de brillant. Cette valeur numérique est la valeur de brillant spéculaire. Elle est habituellement obtenue à partir d'un instrument appelé brillancemètre.

Le principe de mesure d'un brillancemètre consiste à éclairer un échantillon suivant un angle déterminé. Un détecteur photosensible est placé à un angle symétrique par rapport à la normale de l'échantillon pour mesurer l'intensité de la lumière réémise suivant la direction spéculaire. La Figure 3.35 illustre schématiquement le principe de mesure d'un brillancemètre. Les angles 60° et 20° sont les plus couramment utilisés pour évaluer la brillance des matériaux très brillants et l'angle 85° pour les matériaux très faiblement brillants ou mats.

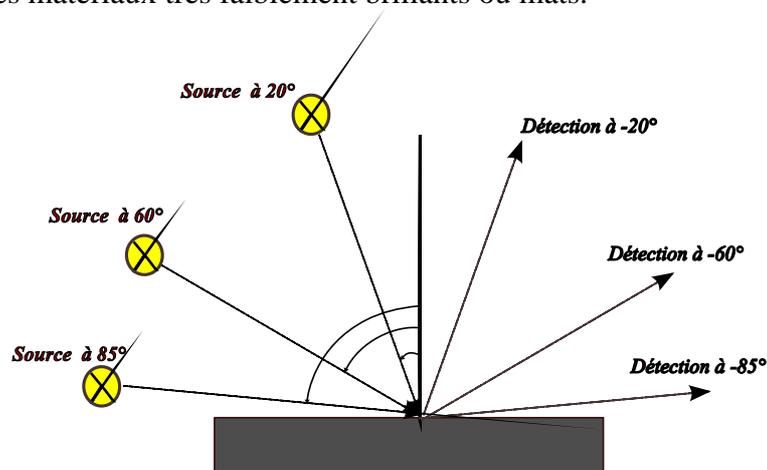


Figure 3.35 : Schéma de principe du brillancemètre

3. Caractérisation avec le spectrophotomètre multi-angle X-Rite

Dans cette partie nous étudions les réponses spectrales des différents échantillons suivant plusieurs géométries de mesure. Ceci a été réalisé avec le spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98.

3.1 Réponses spectrales et indicatrices d'intensité

Nous avons mis en place une série de mesures sur l'appareil X-Rite. Nous obtenons pour chaque échantillon des valeurs de réflectance dans 19 géométries de mesure. La caractérisation des spectres de réflectance de l'ensemble des échantillons révèle 4 comportements différents :

3.1.1 Echantillons iridescents :

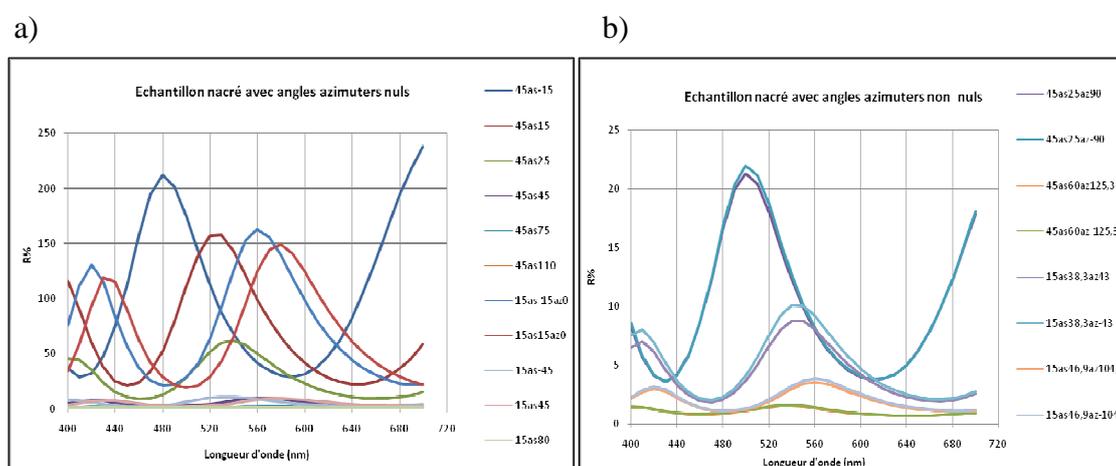


Figure 3.36 : Mesures sur un échantillon interférentiel : a) dans le plan d'incidence; b) hors plan d'incidence

La figure 3.36 présente un exemple de comportement de courbes spectrales caractéristique d'un échantillon iridescents. IL s'agit d'un échantillon *ChromaFlair*[®] avec des pigments mica. Les spectres de réflectance ont des allures différentes. Une variabilité significative des réponses spectrales dans le plan et hors plan d'incidence est remarquée. Ceci s'explique par la présence d'interférences.

Les facteurs de réflectance sont plus élevés dans le plan d'incidence qu'en dehors. Ceci peut s'expliquer par les positions des détecteurs par rapport à la réflexion spéculaire.

La figure 3.36/a, montre une différence de réflexions spectrales mesurées entre les deux demi plans d'incidence. Les capteurs positionnés côté éclairement mesurent une réflectance très faible, de 0% à 5%. Par contre les détecteurs situés dans le deuxième demi plan, côté réflexion spéculaire, mesurent des coefficients de réflectance qui peuvent atteindre les 100% voire 200%.

Visuellement, la perception colorée de ces échantillons est caractérisée par une grande variation en clarté et en une chromaticité (teinte et saturation).

3.1.2 Echantillons à effet métallisé :

Le deuxième comportement est remarqué essentiellement sur les échantillons à effet métallisé. Il s'agit d'un échantillon *ChromaFlair*®. La Figure 3.37 présente un exemple de courbes spectrales caractéristiques d'un matériau goniochrome à effet métallisé. Les courbes spectrales varient essentiellement en amplitude. Les réponses spectrales mesurées sont de plus en plus importantes en se dirigeant vers la direction spéculaire. L'appréciation visuelle de ces échantillons révèle la présence d'une seule couleur qui varie en clarté et faiblement en chromaticité et en saturation. La plage de variation de teinte est beaucoup moins importante par rapport aux échantillons interférentiels.

Cette différence d'apparence colorée, qui dépend de la géométrie d'observation, constatée sur les échantillons iridescents et à effet métallisé, correspond à l'effet Flop.

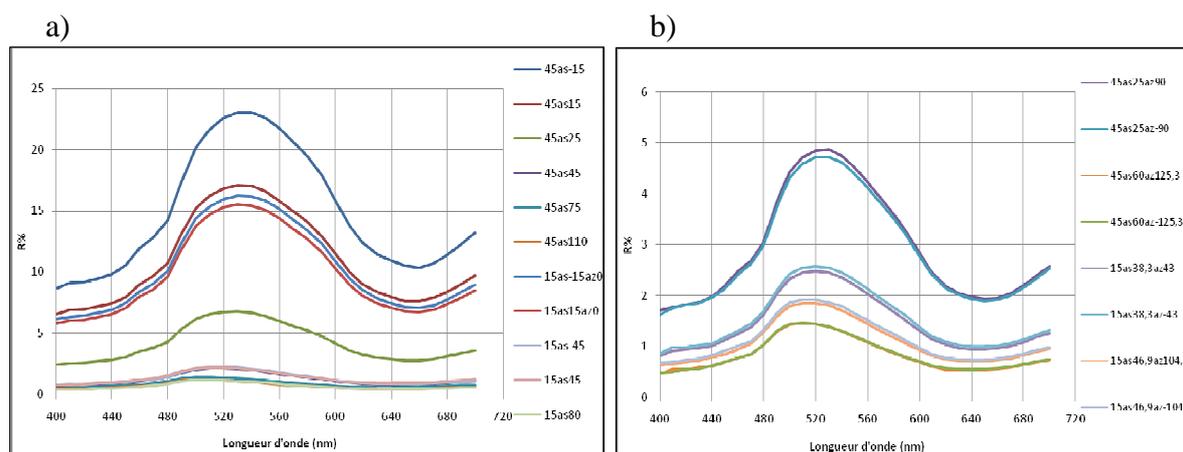


Figure 3.37 : Spectres de réflectance mesurés sur un échantillon à pigments métalliques a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence

Concernant les échantillons à effets ordinaires, deux principaux comportements spectraux ont été remarqués. Le premier correspond à des échantillons mats classiques. Il s'agit des phénomènes d'absorption et de diffusion. Le deuxième correspond à des échantillons brillants caractérisés par une forte réflexion spéculaire.

3.1.3 Echantillons mats :

La Figure 3.38 représente un exemple de comportement des courbes spectrales mesurées sur des papiers brouillants bleu mats. Pour ce type d'échantillons sans effet particulier, les spectres de réflectance ne sont pas confondus.

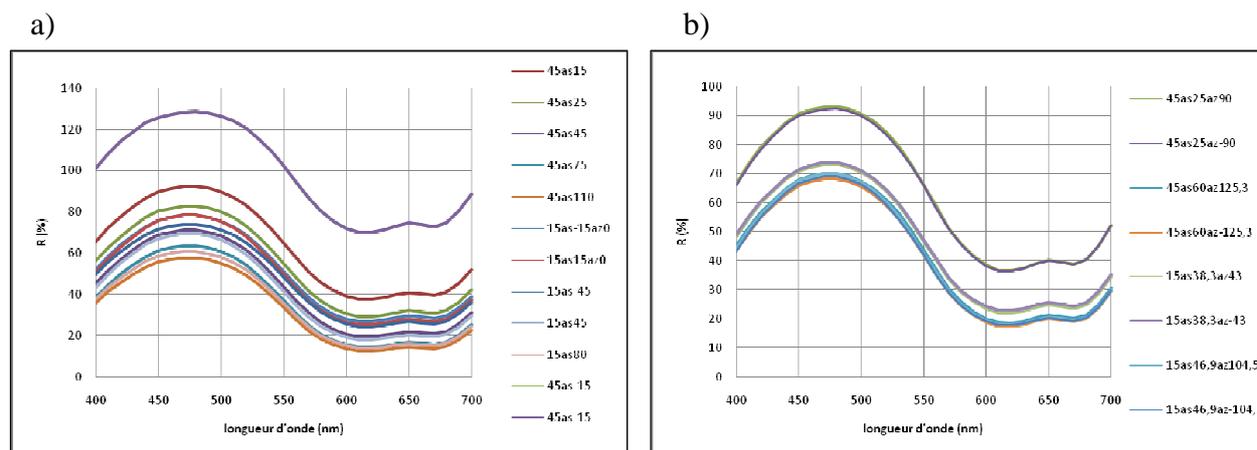


Figure 3.38 : Spectres de réflectance mesurés sur un échantillon papier brouillon bleu a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence.

Pour tous les échantillons mats, nous avons mesuré des réponses spectrales de plus en plus importantes en allant vers la direction spéculaire. On constate également qu'avec la géométrie la plus proche de la direction spéculaire (45as-15), on mesure une réflectance supérieure à 100%.

Pour une incidence et une longueur d'onde données, nous avons tracé la répartition angulaire du facteur de réflectance dans le plan d'incidence. La courbe ainsi obtenue est appelée une indicatrice.

La Figure 3.39 représente les indicatrices de réflectance d'un échantillon mat. Deux indicatrices sont présentées : l'une pour une incidence de 15°, l'autre pour une incidence de 45°.

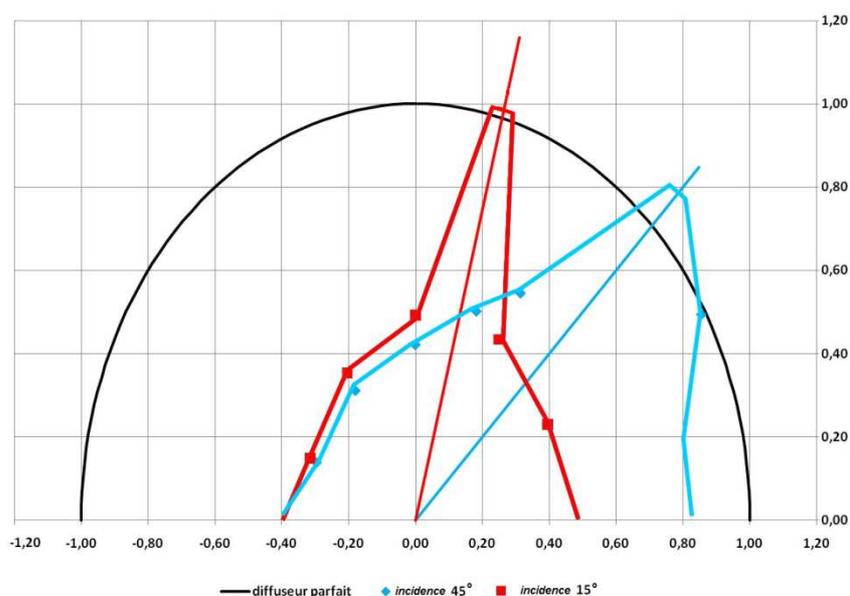


Figure 3.39 : Les indicatrices de réflectance d'un échantillon mat. Les points représentent les résultats des mesures ; les lignes de couleurs sont des interpolations grossièrement croquées.

La réflexion est de plus en plus importante en se dirigeant vers la direction spéculaire. Comme on n'a pas de mesure dans la direction spéculaire, on a simulé un lobe autour de la réflexion spéculaire.

3.1.4 Echantillons brillants :

Concernant les échantillons brillants, leurs spectres de réflectance s'expliquent par l'association des phénomènes de diffusion, d'absorption et de réflexion spéculaire.

Les Figure 3.40 et Figure 3.41 présentent les résultats des mesures spectrales de deux exemples d'échantillons brillants : une céramique et un papier glacé.

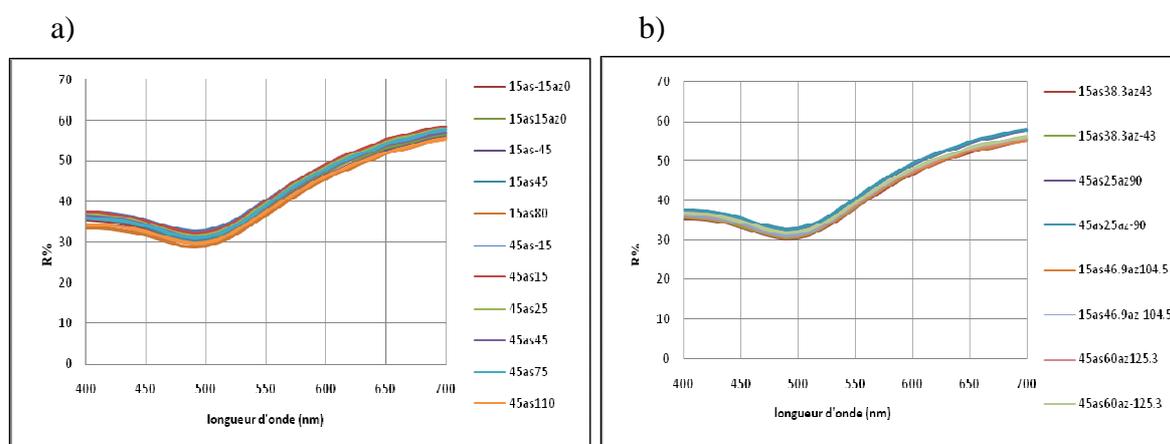


Figure 3.40 : Spectres de réflectance mesurés sur une céramique a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence

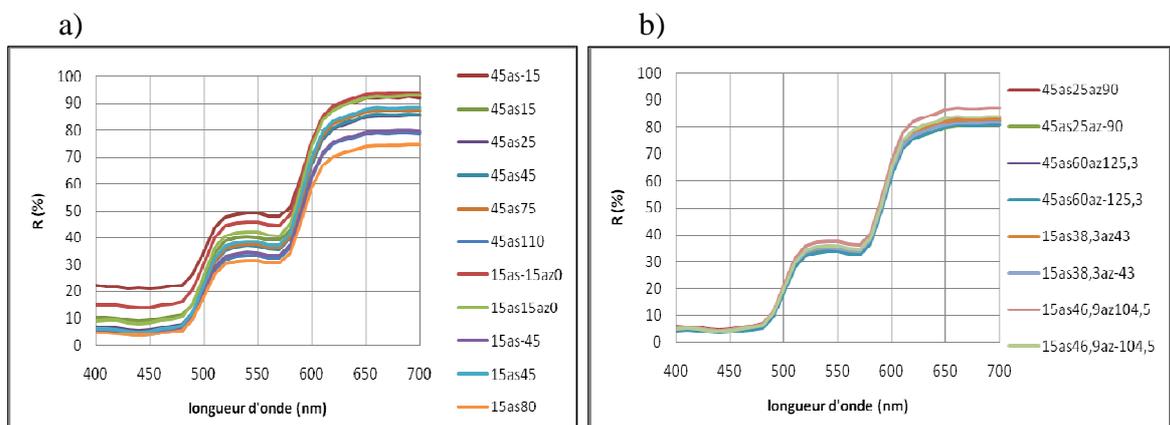


Figure 3.41 : Spectres de réflectance mesurés sur un papier glacé a) dans le plan d'incidence ; b) hors plan d'incidence

On remarque pour la céramique une superposition des courbes quelle que soit la géométrie de mesure. La céramique présente le même comportement que le papier glacé avec un écart beaucoup moins important entre les différentes courbes (3 à 5%). Ce qui se traduit par une seule réponse spectrale mesurée par les différents capteurs suivant les 19 géométries de mesure. Pour les échantillons brillants, l'écart entre les différentes courbes spectrales est bien inférieur à

celui entre les courbes mesurées sur des échantillons mats. Dans ce cas, nous distinguons moins, la courbe mesurée suivant la géométrie 45as-15. Ces échantillons réfléchissent la lumière d'une manière uniforme le long du plan d'incidence et présentent un reflet spéculaire beaucoup plus important que celui des échantillons mats. Ce reflet spéculaire se présente sous forme d'un lobe plus fort en amplitude et plus fin en largeur de telle sorte qu'il passe entre les détecteurs.

La Figure 3.42 représente les indicatrices de réflectance de la céramique. La céramique diffuse uniformément dans toutes les directions hors la direction spéculaire. En revanche, elle présente un reflet beaucoup plus important que le papier glacé dans la direction spéculaire. On aura un lobe moins large, plus fin et plus fort en amplitude qu'un papier glacé. Comme on n'a pas une mesure dans la direction spéculaire, on a simulé un lobe autour de la réflexion spéculaire comme celui présenté en Figure 3.42.

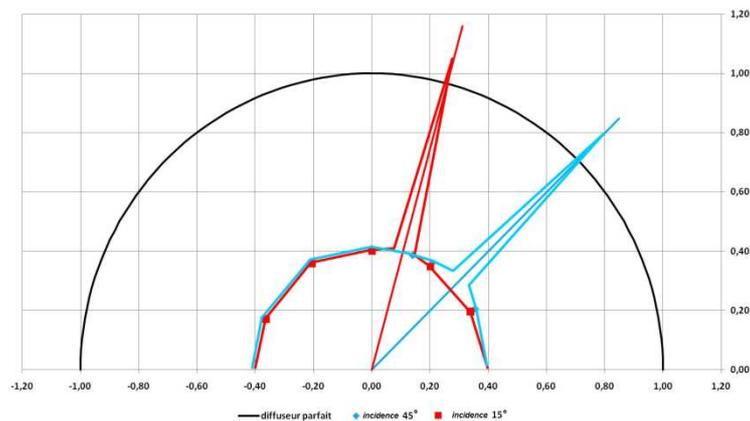


Figure 3.42 : Les indicatrices de réflexion d'une céramique:

Dans le cas des objets « classiques » (mats et brillants), le reflet dans la direction spéculaire s'explique par la réflexion spéculaire à l'interface entre le matériau et le milieu ambiant. Le coefficient de réflexion peut être évalué grâce aux coefficients de Fresnel. Le spectre de réflexion dans la direction spéculaire dépend peu de la longueur d'onde. En revanche, pour les objets goniochromes, la réflexion dans la direction spéculaire dans le cas des interférences par couches minces ou par réseaux de diffraction dépend beaucoup de la longueur d'onde. Il est donc intéressant d'observer l'évolution de l'indicatrice de réflexion avec la longueur d'onde.

Pour une incidence donnée nous avons étudié la dispersion de l'intensité de la lumière réfléchie dans le plan d'incidence en fonction de la longueur d'onde. Sur un graphique nous avons présenté pour une incidence donnée, l'évolution de l'intensité de réflexion. Cette variation

d'intensité est exprimée par une variation de niveau de gris. Le plus foncé représente un faible pourcentage de réflexion et le plus clair traduit une forte intensité de réflexion.

Sur les échantillons ordinaires (schéma de la Figure 3.43/a), qui correspond aux résultats des mesures sur un échantillon de papier mat de couleur rose, on remarque une faible variation des intensités de réflexion. Comme on n'a pas une mesure dans la direction spéculaire, on pense qu'il y'aurait un simple reflet qui augmente légèrement en se rapprochant de la direction spéculaire.

Concernant le schéma de la Figure 3.43/b, il s'agit d'une variation des intensités de réflexion d'un échantillon de papier brillant de couleur orangé, on remarque que l'intensité spéculaire augmente avec la réflexion spéculaire. Le spectre évolue faiblement avec la longueur d'onde; il s'explique principalement par l'absorption et la diffusion dans le matériau. Par contre, on peut estimer que si on avait un détecteur dans la direction spéculaire, on arriverait à mesurer un reflet totalement blanc qui correspond au reflet spéculaire.

L'évolution spectrale des indicatrices de réflexion d'un échantillon à effet métallisé est présentée sur le graphique de la Figure 3.43/c. On observe une importante sélectivité spectrale avec un reflet coloré très important suivant une longueur d'onde donnée, on a un reflet spéculaire bleu à 470 nm. Pareillement pour l'échantillon à effet iridescent, dans la Figure 3.43/d, on retrouve d'autant plus cette sélectivité spectrale avec des reflets colorés. On observe nettement l'évolution de cette sélectivité spectrale avec l'angle d'observation ; cette translation est caractéristique de l'iridescence.

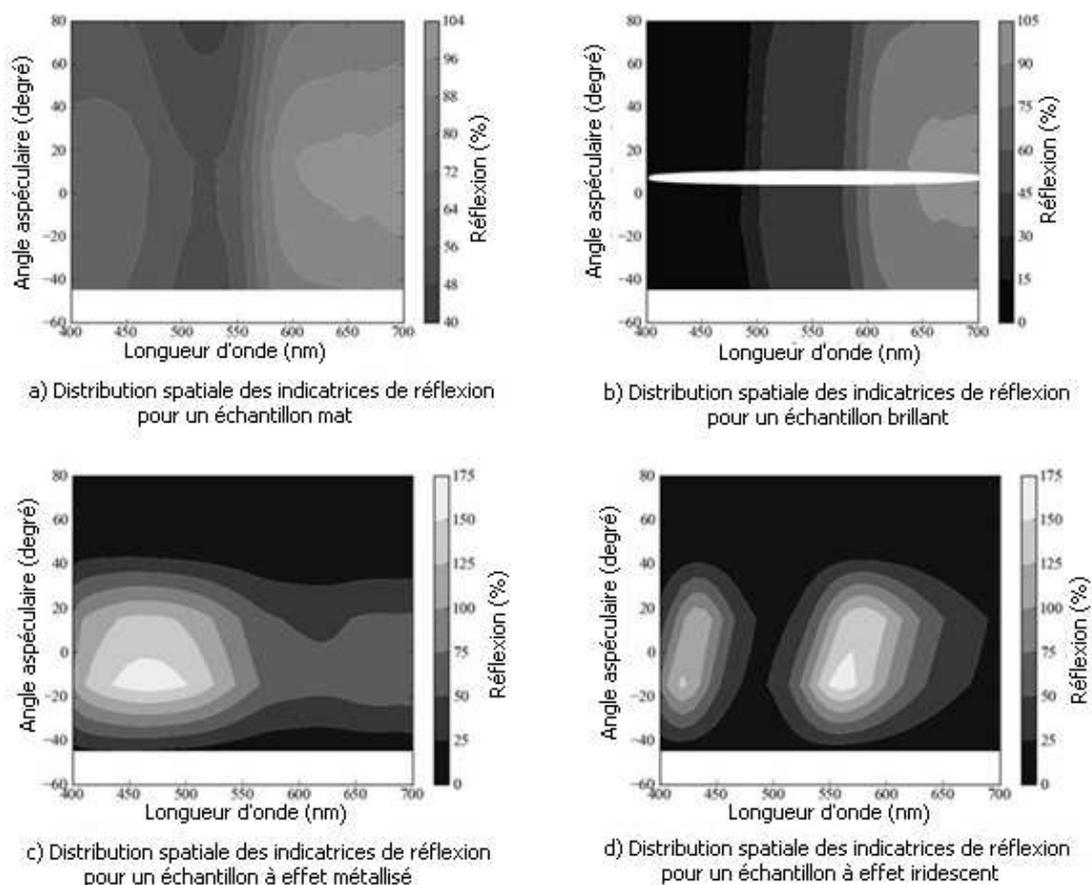


Figure 3.43 : L'évolution spectrale des indicatrices de réflexion pour les échantillons mats, brillants, à effets métallisés et à effets iridescents interférentiels.

3.2 Comportement des spectres de réflectance

Dans la partie 3.1, il nous semble que les spectres de réflectance présentent des comportements particuliers qui peuvent renseigner sur l'apparence des matériaux. Dans certains cas, les spectres diffèrent entre eux ; leur forme change : les positions des extrema dépendent de la géométrie de mesure. C'est le cas des matériaux iridescents (cf. Figure 3.36). Dans d'autres cas, il nous semble que les spectres ne changent pas en forme, les extrema restent aux mêmes longueurs d'onde, mais ils diffèrent essentiellement en amplitude ; il semble possible de passer de l'un à l'autre par une translation ou une homothétie. C'est le cas des matériaux mats et brillants (cf. Figure 3.38 et Figure 3.40). Pour vérifier ces suppositions, On étudie la relation entre les spectres.

Dans un premier temps, on vérifie l'identité des spectres : est ce qu'on mesure toujours le même spectre quelle que soit la géométrie de mesure? Pour chaque longueur d'onde, on calcule l'écart-type de la réflectance sur les différentes géométries de mesure. Ensuite, on calcule la

valeur moyenne de cet écart sur les différentes longueurs d'ondes. Si le résultat est proche de zéro, alors on peut considérer que les spectres sont identiques.

Dans un deuxième temps, on teste le déplacement des spectres par translation. On prend les spectres par paire (171 possibilités). Pour chaque longueur d'onde, on calcule la différence de réflectance. On calcule l'écart-type sur les longueurs d'ondes de cette différence ; s'il est petit c'est que cette paire de spectres est liée par une translation. Enfin on calcule la moyenne de cet écart-type sur les 171 paires de spectres. Quand l'indicateur est proche de 0, on peut considérer qu'il s'agit d'un passage par translation d'un spectre à un autre.

A la fin, on teste le déplacement des spectres par un rapport d'homothétie. On prend les spectres par paire, pour chaque longueur d'onde on calcule le rapport des deux réflectances. On calcule l'écart type sur les longueurs d'onde du rapport et la moyenne de cet écart sur les 171 paires. Si l'indicateur est proche de 0, alors nous considérons que l'on passe d'un spectre à un autre par une homothétie. Les résultats sur quelques échantillons sont regroupés dans le tableau 3.7.

code	identité	code	translation	code	homothétie
645	3,50	220	0,66	413	0,03
484	3,93	484	1,13	542	0,05
454	4,36	645	1,17	367	0,09
542	4,38	542	1,50	997	0,11
723	6,86	413	1,83	645	0,14
220	8,47	723	2,09	723	0,15
413	10,88	997	2,33	165	0,17
184	10,98	184	4,70	220	0,20
997	11,45	367	5,09	184	0,20
143	13,57	301	6,02	484	0,21
197	15,12	143	6,05	301	0,29
367	15,22	197	7,49	454	0,34
301	23,58	454	8,08	383	0,35
165	26,22	952	11,04	340	0,36
952	26,65	340	11,39	337	0,57
239	27,15	165	11,53	143	0,63
383	28,02	383	13,13	239	0,73
337	45,80	239	18,47	197	0,81
728	46,17	728	18,65	952	1,41
372	47,34	372	19,03	728	2,00
340	85,00	337	20,73	372	2,17

Tableau 3.7 : Valeurs des indicateurs de relation entre les spectres: indicateurs d'identité, de translation et d'homothétie, pour 21 échantillons. Pour chaque indicateur, les données sont triées par ordre croissant afin de faire apparaître les échantillons répondant le mieux à ce test.

Pour déterminer statistiquement les différents comportements des spectres. Nous nous sommes servis d'une technique d'analyse appelée la méthode de Classification Ascendante Hiérarchique (CAH). Cette technique permet de chercher à classer les échantillons selon les trois variables : l'identité des courbes spectrales et leurs évolutions par homothétie et par translation.

Pour cela nous avons préparé un tableau contenant les données du tableau 3.2 organisées de la façon suivante colonne 1 : code de l'échantillon, 2ème colonne : identité, 3^{ème} colonne : translation, 4^{ème} colonne : homothétie. Chaque échantillon correspond à un vecteur de trois composantes.

Cette technique permet de classer les échantillons ayant un comportement similaire sur un ensemble de variables. Elle les regroupe en un nombre restreint de classes homogènes (Lebart et al., 2006). Elle permet une classification hiérarchique de l'ensemble d'échantillons. Elle procède à des regroupements par étapes successives. A chaque étape, les deux échantillons, ou les deux classes d'échantillons, les plus proches, selon un critère évalué, sont combinés pour former une nouvelle classe. Il permet de constituer des groupes d'échantillon similaires. Les regroupements successifs sont schématisés sous forme d'un arbre hiérarchique ou dendrogramme. La hauteur d'une branche est proportionnelle à la distance entre les deux objets regroupés. Nous avons utilisé l'algorithme d'agrégation de Ward, qui permet d'aggrèger à chaque itération les classes dont l'agrégation fait perdre le moins d'inertie interclasse. Le dendrogramme des indices de niveaux de nœuds nous indique l'ordre dans lequel les agrégations successives ont été opérées et la valeur de l'indice d'agrégation à chaque niveau d'agrégation. (Lebart et al., 1997). Dans notre cas les échantillons sont classés selon les trois variables : l'identité des courbes spectrales et leurs évolutions par homothétie et par translation. En revanche, le CAH ne peut pas conduire directement à identifier des classes. La signification de chaque classe identifiée par CAH a été réalisée par une évaluation visuelle effectuée par notre équipe de recherche.

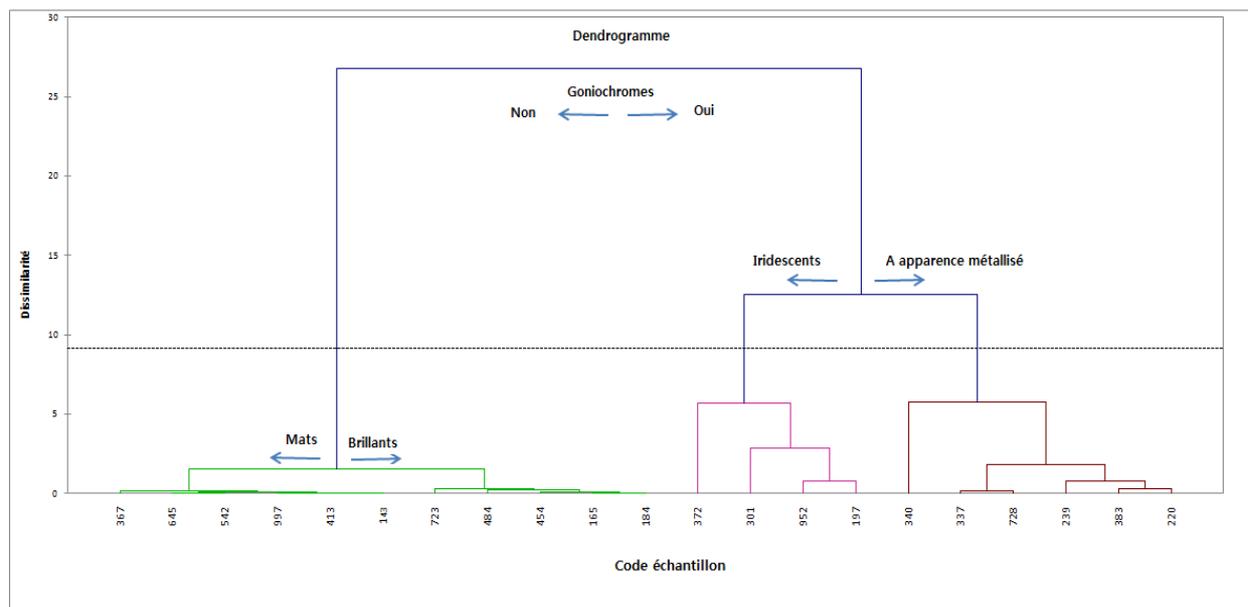


Figure 3.44 : Classification ascendante hiérarchique selon les trois variables : identité des courbes spectrales, évolution des courbes spectrales par homothétie et par translation.

Le dendrogramme (cf. Figure 3.44), résultat de l'analyse CAH, fait apparaître, à un niveau de dissimilarité de 20 unités, une séparation en deux groupes. Avec une évaluation visuelle, nous avons remarqué que le premier groupe représente les échantillons classiques et le deuxième représente les goniochromes.

A un niveau plus bas (10 unités), on aperçoit deux sous groupes de classe goniochrome. Il s'agit des échantillons iridescents et des échantillons à effet métallisé.

La séparation entre les échantillons mats et brillants apparaît à un niveau de dissimilarité moins que 5 unités.

L'analyse CAH appliquée sur l'ensemble de vingt-et-un échantillons selon ces trois variables fait apparaître les quatre familles déjà pressenties en observant l'évaluation des différentes réponses spectrales.

3.3 Topologie des nuages de points dans CIELAB

Une autre méthode pour caractériser un matériau goniochrome est d'identifier le changement de couleur dans un formalisme colorimétrique tel que l'espace CIELAB. Une étude de la topologie des nuages de points formés par les coordonnées chromatiques de chaque couleur observée relativement aux différentes conditions d'éclairage et d'observation permet d'identifier un tel effet.

Le spectrophotomètre multi-angles X-Rite MA98 fournit directement les valeurs des coordonnées couleurs pour les 19 géométries de mesure. Dans le but d'évaluer l'évolution de

ces points de couleurs dans l'espace, nous les avons placés dans l'espace 3D (L^* , a^* et b^*) présenté dans les graphiques de la Figure 3.45.

L'illuminant est le D65 de la CIE ; l'observateur est l'observateur à 10° de la CIE.

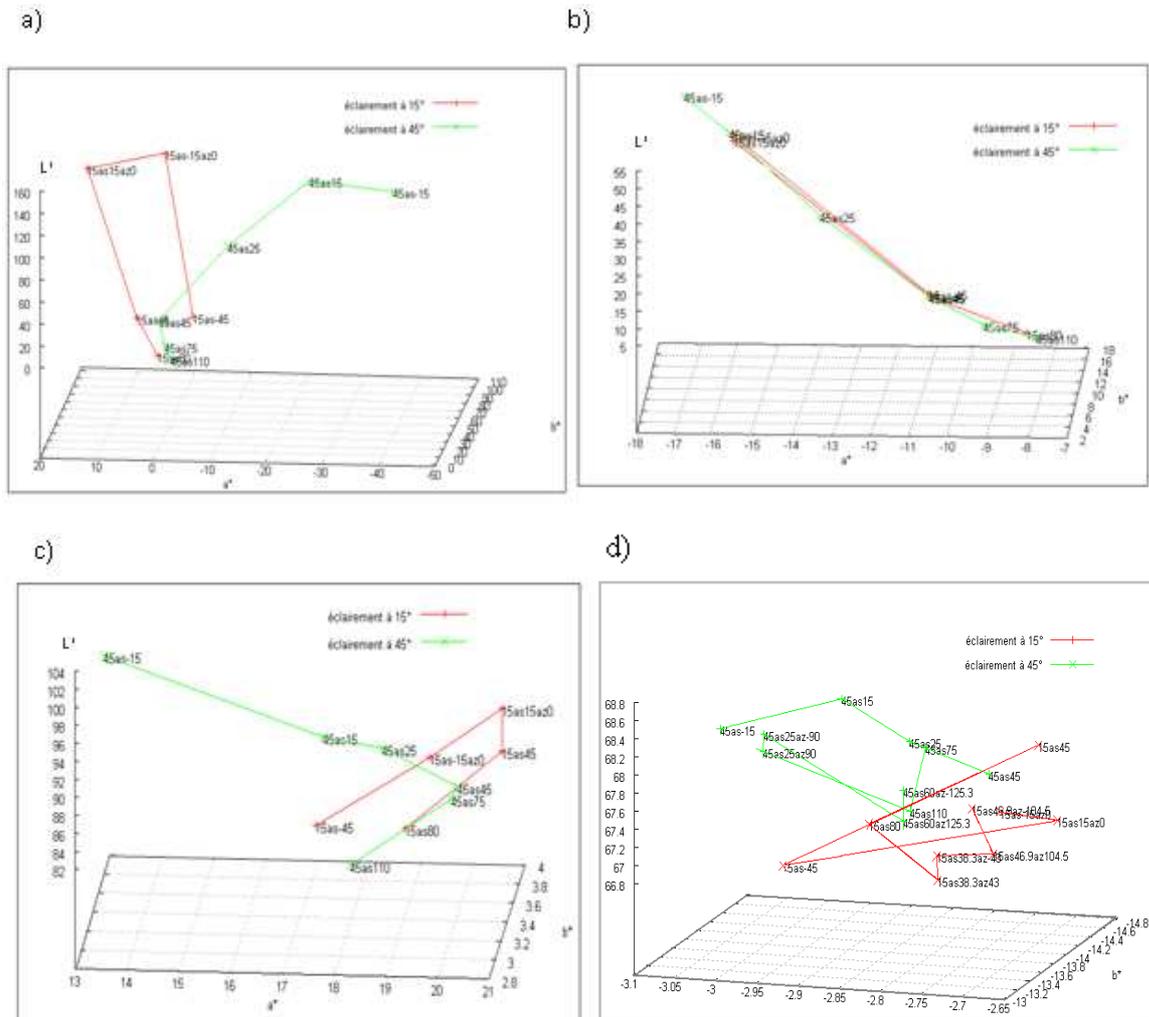


Figure 3.45 : Dispersion des différentes couleurs dans l'espace pour un échantillon a) interférentiel ; b) à pigments métalliques ; c) mat ; d) brillant : céramique

On n'a pas représenté les quatre graphiques de cette Figure 3.45 à la même échelle. Ceci est pour mieux illustrer l'étendue de la variation des points dans l'espace.

Le premier graphique Figure 3.45/a correspond à un exemple des résultats de mesures sur un échantillon iridescent. Il révèle une grande dispersion des différentes couleurs avec un écart entre les points de couleurs qui arrive jusqu'à 40 unités en a^* et environ 150 unité en L^* . L'aspect et la forme du nuage de points dépendent essentiellement de l'échantillon.

Le graphique Figure 3.45/b est une représentation de différentes couleurs mesurées sur un exemple d'échantillons à effet métallique. On constate que les points de couleurs sont moins éparpillés dans l'espace et suivent un chemin aligné. Par ailleurs, l'écart entre les différents points est beaucoup plus faible que pour un échantillon interférentiel : moins de 25 unités en a^* et b^* et moins de 60 unités en L^* .

Le graphique Figure 3.45/c représente les différentes couleurs mesurées sur un papier mat dans l'espace CIELAB. L'écart entre les points est beaucoup plus faible que pour les échantillons interférentiels et métallisés à l'exception du point 45as-15. Il s'agit de la mesure la plus proche de la direction spéculaire. Pour l'éclairage à 45° ; l'écart entre les mesures des angles 45as15 et 45as110 ne dépasse pas 3 unités en a^* et b^* et 15 unités en L^* .

Le graphique Figure 3.45/d correspond au résultat mesuré sur une céramique. Une faible dispersion des couleurs est observée avec un écart entre les points qui ne dépasse pas 2 unités. A une échelle plus grande, ces points de couleurs apparaissent regroupés dans le même emplacement. Les changements de chromaticité et de clarté sont négligeables. Le pic de réflexion spéculaire échappe aux détecteurs du spectrophotomètre multi-angle. La variation en clarté n'a pas pu être repérée.

Conclusion

L'évaluation des différentes réponses spectrales ainsi que la variation des indicatrices de réflexion et la caractérisation de la topologie des nuages de points de couleurs dans l'espace CIELAB nous amène à définir 4 catégories d'échantillons : des échantillons iridescents, des échantillons à effet métallisé, des échantillons mats et des échantillons brillants (cf. Figure 3.46).

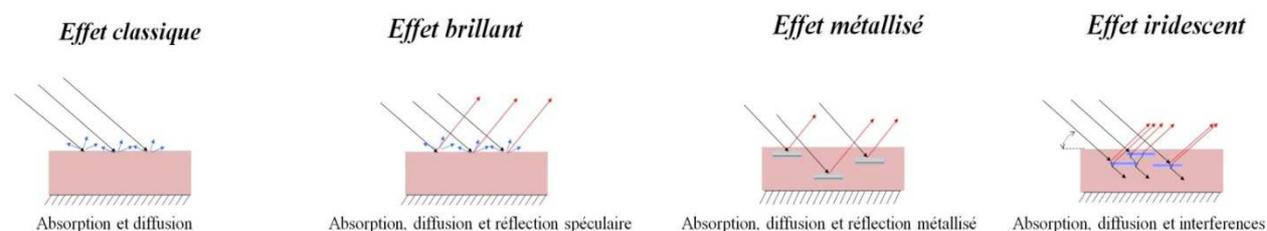


Figure 3.46 : Les 4 catégories d'effets constatées pour l'ensemble des échantillons

Les iridescents se distinguent par la variété des couleurs aperçues en fonction de l'angle d'observation et d'éclairage. La grande variété des réponses spectrales ainsi que la grande dispersion des points de couleurs dans l'espace CIELAB sont les premières caractéristiques qui spécifient ce type d'échantillon.

Concernant les échantillons à effet métallisé, il s'agit essentiellement d'une variation en clarté. L'énergie réfléchie augmente en se rapprochant de la direction spéculaire. Ce qui se traduit par des courbes spectrales qui varient essentiellement en amplitude et faiblement en forme. Le chemin des points de ce type de couleur tracé dans l'espace CIELAB présente un chemin aligné avec moins de dispersion entre les points que dans le cas des échantillons interférentiels.

Les mats sont des échantillons qui varient légèrement en couleur en se rapprochant de la direction spéculaire. Un léger écart se présente entre les différentes courbes spectrales. Dans l'espace CIELAB, la distance entre les différents points de couleurs mesurés est minime.

Les échantillons brillants présentent la même courbe spectrale quelle que soit la géométrie de mesure. Ils diffusent uniformément dans toutes les directions hors spéculaire avec un reflet important dans la direction spéculaire. Par conséquent ils se présentent sous forme d'un point dans l'espace CIELAB sauf si on mesure dans la direction spéculaire.

Quelques résultats de la caractérisation par le spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98 sont présentés dans l'annexe 3.1.

Pour différencier entre les divers échantillons goniochromes et identifier leur nature interférentielle, liée à la présence d'une multicouche dans le matériau, nous avons eu l'idée d'appliquer la méthode de Merrit (Merrit, 1925). Cette loi permet de vérifier la corrélation entre le sinus carré de l'incidence $(\sin\theta_i)^2$ et le carré de la longueur d'onde de l'extremum des courbes spectrales (λ^2_{ext}) . Le but est de vérifier l'existence des interférences dans la structure des matériaux.

3.4 Corrélation avec la loi des interférences

Considérons la structure photonique comme une couche d'indice de réfraction effectif n_{eff} d'épaisseur e , posée sur un substrat d'indice n_{sub} dans un milieu ambiant d'indice n_{amb} , comme sur la Figure 3.47, i est l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction. La différence de marche entre le rayon 1 réfléchi par la face supérieure de la couche et le rayon 2 réfléchi par la face inférieure de la couche est classiquement :

$$\delta = 2n_{eff}e \cos r$$

Supposons que $n_{sub} < n_{eff}$, le rayon 1 subit alors un déphasage de π à la réflexion, pas le rayon 2. Le déphasage entre 1 et 2 est :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta + \pi$$

Quand la réflexion est minimale, le déphasage est congru à π modulo 2π . On peut en déduire :

$$\exists k \in \mathbb{Z} / k^2 \lambda^2 = 4e^2 [n_{eff}^2 - (n_{amb} \sin i)^2]$$

Si nous avons supposé que $n_{sub} > n_{eff}$ nous serions ramenés à la même équation en considérant la réflexion maximale. Les grandeurs accessibles à la mesure sont l'incidence i et la longueur d'onde de l'extremum λ_{ext} . Si une réflexion est interférentielle et que les milieux ambiant et effectif ne sont pas dispersifs, alors λ_{ext}^2 varie linéairement en fonction de $(\sin i)^2$. Dès 1925, Merritt utilise ce raisonnement pour comparer les couleurs interférentielles des plumes de pigeon et des ailes du papillon Morpho Menelaus à celles des tresses (Merritt, 1925) (Boulenguez, 2011).

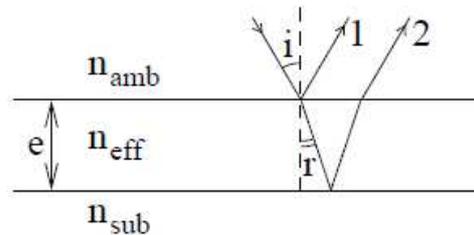


Figure 3.47 : Interférences dans une couche mince.

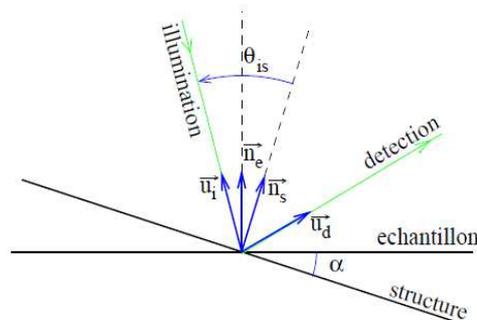


Figure 3.48 : Schéma représentant un défaut d'alignement de la structure photonique.

Si on considère qu'un spectre mesuré (avec un faisceau d'illumination collimaté et un faisceau de détection focalisé) s'explique par les interférences, on fait l'hypothèse que l'ensemble « source - structure réfléchissante - détecteur » est dans une configuration « spéculaire ». Sur le spectrophotomètre X-Rite MA98, quelle que soit la source, il n'y a pas de détecteur dans la direction spéculaire. Ceci implique de supposer que la structure réfléchissante est inclinée par rapport au plan moyen de l'échantillon. Sur la Figure 3.48, \vec{u}_i désigne la direction d'incidence

et \vec{u}_d désigne la direction de détection. Si le rayon détecté est spéculaire, d'après les lois de Snell-Descartes, l'angle zénithal d'incidence sur la structure photonique θ_{is} est donné par :

$$\theta_{is} = \frac{1}{2} \arccos(\vec{u}_i \cdot \vec{u}_d)$$

\vec{n}_e désigne la normale au plan moyen de l'échantillon. La normale au plan moyen de la structure photonique \vec{n}_s est donnée par :

$$\vec{n}_s = \frac{1}{\|\vec{u}_i + \vec{u}_d\|} (\vec{u}_i + \vec{u}_d)$$

L'angle d'inclinaison α de la structure photonique par rapport au plan moyen de l'échantillon est :

$$\alpha = \arccos(\vec{n}_e \cdot \vec{n}_s)$$

Pour mettre en œuvre ces considérations, la démarche est la suivante :

- Au regard de l'ensemble des 19 spectres de réflexion mesurés, on choisit quel extremum sera considéré (maximum ou minimum).
- Sur chacun des spectres, on pointe la longueur d'onde pour laquelle le coefficient de réflexion atteint cet extremum λ_{ext} .
- On trace λ_{ext}^2 en fonction de $(\sin \theta_i)^2$. Souvent, pour un échantillon interférentiel, la plupart des points sont alignés et seuls quelques-uns s'en dégagent. Ce sont ceux qui supposent un très grand angle d'inclinaison α de la structure photonique par rapport au plan moyen de l'échantillon ; ce sont les configurations de mesure correspondant aux détecteurs loin de la direction spéculaire. On les rejette. On calcule le coefficient de corrélation entre $(\sin \theta_i)^2$ et λ_{ext}^2 . Le fait d'arriver à un grand coefficient de corrélation confirme l'hypothèse d'interférences dans la structure photonique.

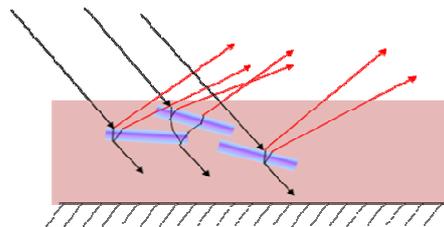


Figure 3.49 : L'orientation des pigments interférentiels dans une structure

La valeur maximale de α tolérée donne de l'information sur l'orientation de la structure photonique dans l'échantillon : Par exemple, le parallélisme des pigments dans la couche (voir Figure 3.49).

Le Tableau 3.8 contient les différentes valeurs de α et θ_{is} pour chaque géométrie de mesure du spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98.

Inclinaison de la structure (α°)	Configuration	Incidence sur la structure (θ_{is}°)
7,5	15as15az0	7,5
7,5	15as-15az0	22,5
7,5	45as15	37,5
7,5	45as-15	52,5
12,5	45as25	32,5
17,6	45as25az90	45
17,6	45as25az-90	45
19,5	15as38,3az43	31,5
19,5	15as38,3az-43	31,5
22,5	15as-45	37,5
22,5	15as45	7,5
22,5	45as45	22,5
24,2	15as46,9az-104,5	23,5
24,2	15as46,9az104,5	23,5
35,3	45as60az-125,3	30
35,3	45as60az125,3	30
37,5	45as75	7,5
40	15as80	25
55	45as110	10

Tableau 3.8 : Valeurs de l'angle d'inclinaison α de la structure réfléchissante et l'angle d'incidence θ_{is} sur la structure calculé pour les 19 géométries de mesures du spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98.

Dans le cas des échantillons classiques, brillants et à effet métallisé la corrélation avec la loi des interférences n'a pas été confirmée, (Figure 3.50/a). Nous avons un coefficient de corrélation très faible, Par contre les échantillons interférentiels présentent un coefficient de corrélation très élevé (Figure 3.50/b). Ils suivent bien la loi des interférences.

Les interférences induites par la structure des matériaux sont détectées dans la direction spéculaire. La source, la structure interférentielle et le détecteur constituent une configuration particulière que nous nommons spéculaire. Si cette configuration n'est pas respectée (par exemple si la détection du rayon lié aux interférences n'est pas dans la direction spéculaire de l'échantillon) cela implique que la structure réfléchissante est tiltée d'un angle par rapport au plan moyen de l'échantillon. Ceci est une méthode pour contrôler l'orientation des pigments dans la structure des matériaux.

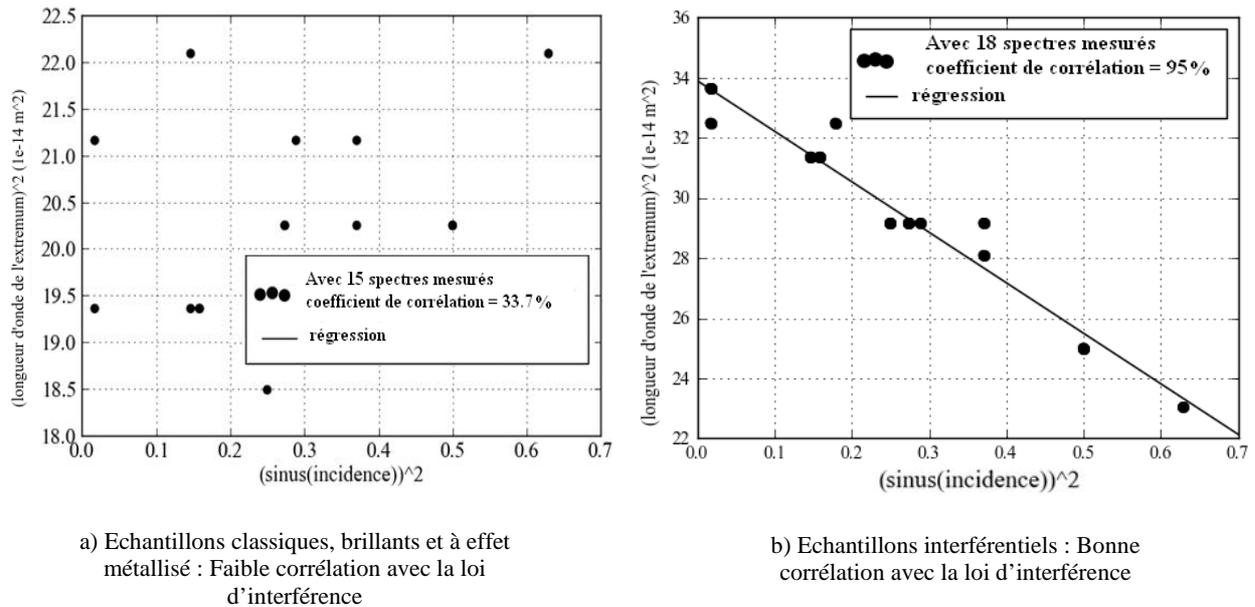


Figure 3.50: La corrélation entre les maximums de spectre et la loi d'interférences ; Les points : résultat de mesure, ligne droite : loi théorique

Dans le cas d'un échantillon textile à fibre structurée (Morphotex), on peut adopter la démarche de corrélation avec la loi des interférences pour une mesure avec le plan d'incidence parallèle à la chaîne (sens chaîne) et une mesure avec le plan d'incidence orthogonal à la chaîne (sens trame). La Figure 3.51 montre que suivant les deux sens, on obtient un coefficient de corrélation élevé. Ceci confirme le caractère interférentiel de ce matériau. Avec les mesures réalisées parallèle à la chaîne, nous avons rejeté neuf configurations de mesure correspondant aux géométries loin de la direction spéculaire. Ce sont les neuf dernières configurations présentées dans le Tableau 3.8. Elles supposent un grand angle d'inclinaison $\alpha > 22.5^\circ$ de la structure photonique par rapport au plan moyen de l'échantillon. Par conséquent, nous avons déduit que la structure est inclinée d'au plus 22° par rapport au plan moyen du textile. Nous avons adopté la même démarche pour les fils de trame : Nous avons réalisé des mesures, plan d'incidence parallèle à la trame. Nous observons le même type de résultats. Cette méthode de corrélation permet d'accroître l'information sur l'orientation de la structure réfléchissante dans

l'échantillon, ce qui pourrait être intéressant pour contrôler l'orientation des pigments interférentiels dans les couches picturales, après leur application.

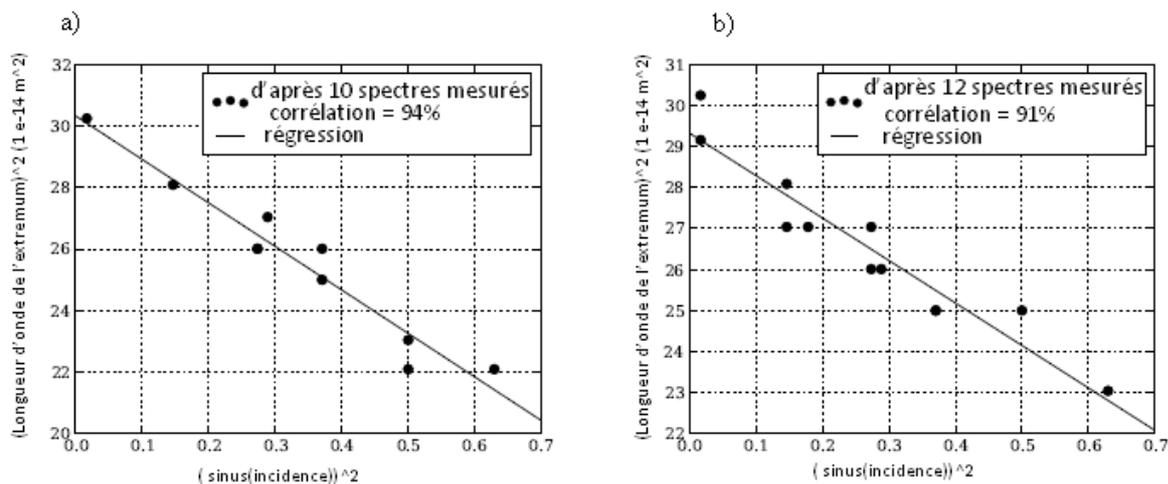


Figure 3.51 : Corrélation entre le sinus carré de l'incidence $(\sin\theta)^2$ et le carré de la longueur d'onde de l'extremum λ_{ext}^2 pour un textile à fibre structurée : Le plan d'incidence est parallèle à : a) la chaîne ; b) la trame

3.5 Effet Flop

L'effet Flop est une caractéristique des matériaux goniochromes. Nous avons réalisé des mesures de l'effet Flop sur l'ensemble de nos échantillons goniochromes. L'effet Flop a été présenté plus en détail dans le chapitre 2. Dans notre cas nous mesurons l'indice Flop sous une incidence de 45° . Il est fourni directement par le spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98. Les résultats pour quelques échantillons goniochromes sont présentés dans le tableau annexe 3.2.

Sur des échantillons à une clarté importante ($L^* = 90$), l'effet flop est faible. Dans certains cas, il peut se rapprocher de 0. Ce phénomène est observé essentiellement sur des échantillons interférentiels. Ces derniers sont caractérisés par une surface uniforme plus au moins diffusante avec un faible changement d'apparence dans la direction spéculaire. Ceci peut expliquer l'absence de l'effet Flop. Le tableau 3.9 présente quelques exemples sur l'influence de la diminution de la clarté sur l'indice Flop.

Nom des échantillons	728	143	353	152	690	220	811	372
indice Flop	0,56	3,1	5,97	14,57	19,46	20,32	24,71	31,15
L* (valeur moyenne de 19 géométries)	92,04	91,76	69,48	52,55	46,58	24,31	30,96	41,51
C* (valeur moyenne de 19 géométries)	12,65	7,75	20,59	17,14	14,20	12,31	26,09	16,50
h° (valeur moyenne de 19 géométries)	150,71	105,92	211,37	180,81	165,92	297,11	26,55	258,25

Tableau 3.9 : Mesure de l'indice Flop sur quelques échantillons goniochromes

Les échantillons possédant des paillettes sur leur surface avec un aspect scintillant présentent un indice Flop important. Visiblement l'uniformité de surface influe beaucoup sur cet effet. Ce phénomène est observé sur les échantillons à effet métallisé et à effet iridescent. Pour vérifier l'interprétation visuelle de ces résultats, nous avons mesuré l'indice Flop sur quatre échantillons qui diffèrent uniquement par le diamètre de leurs paillettes (20 μm , 40 μm , 80 μm et 120 μm). Nous avons préparé quatre solutions de base de verni avec une concentration de 2% de pigment. Le pigment utilisé est interférentiel à effet métallisé. C'est un complexe d'un cœur mica enrobé par un trioxyde de fer (Fe_2O_3).

Les résultats sont présentés dans le graphique présenté dans la Figure 3.52.

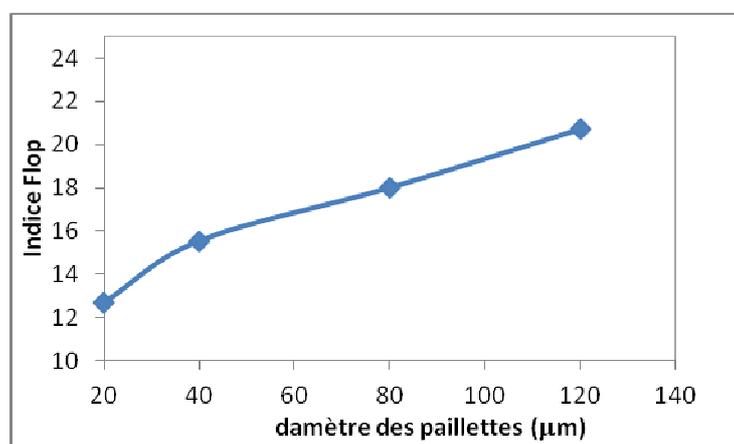


Figure 3.52 : L'effet du diamètre des paillettes sur l'effet flop

Une augmentation de l'indice Flop avec le diamètre des paillettes est repérée. L'augmentation de la taille des particules diminue la polydispersité de la surface. Ce qui peut favoriser la saturation des teintes dans la direction spéculaire. Ceci peut améliorer l'effet Flop. Ceci confirme les travaux de Corger en 2003 (cf. 5.2.1. chapitre 2).

4. Caractérisation avec le colorimètre conoscopique

Comme précédemment évoqué, l'avantage d'utiliser un colorimètre conoscopique Eldim EZ-Contrast est le nombre de mesures qu'il peut fournir. Il peut fournir les coordonnées colorimétriques de 28800 de points de couleur par incidence. L'idée est de représenter ces coordonnées couleurs dans un espace colorimétrique et d'approfondir l'analyse topologique du nuage de points associé à chaque échantillon (position, taille, forme...), aux différents angles d'éclairage et d'observation. On s'intéresse aussi à étudier la corrélation entre les résultats fournis par cet instrument et les résultats du spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98. Ces mesures ont été réalisées au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections à Paris.

4.1 Protocole de traitement des résultats

4.1.1 Utilisation des acquisitions du colorimètre conoscopique EZ-Contrast

Les résultats des acquisitions fournies par l'EZ-Contrast ne peuvent pas être utilisés directement. Des démarches de traitement de données, de filtrage des réflexions et des signaux parasites ainsi que le masquage des valeurs négatives sont à finaliser avant d'arriver à calculer les coordonnées des points à partir des valeurs tristimulaires X, Y et Z et de les présenter dans l'espace CIELAB. La démarche que nous avons suivie est présentée dans le graphique suivant :

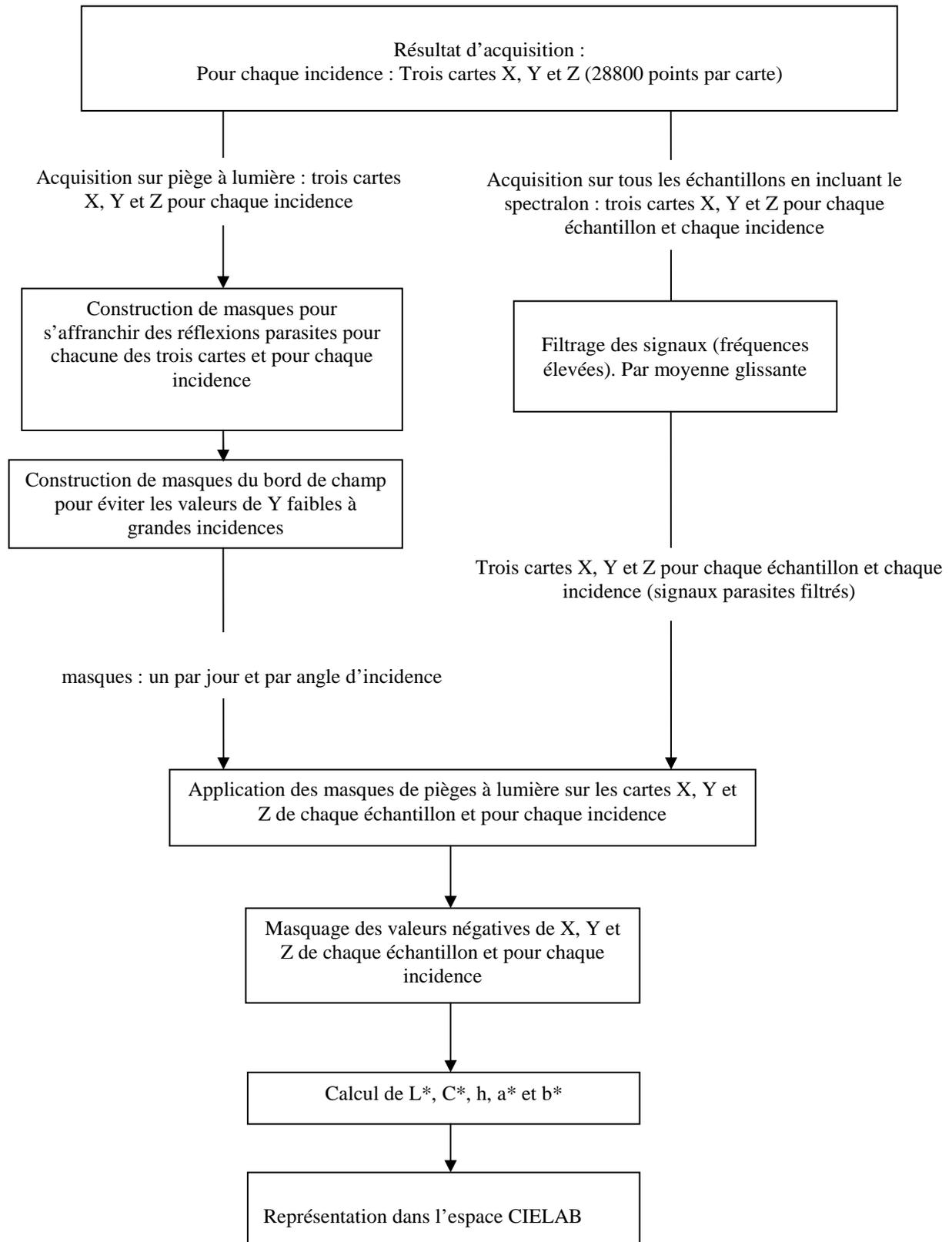


Figure 3.53 : Démarche de traitement des données du colorimètre conoscopique

Dans le cas d'un colorimètre conoscopique EZ-Contrast, une géométrie de mesure est identifiée par 4 angles (cf. Figure 3.54) :

- θ_i est l'angle zénithal de l'incidence ;
- ϕ_i est l'azimut de l'incidence ;
- θ_d est l'angle zénithal de détection ;
- ϕ_d est l'azimut de détection.

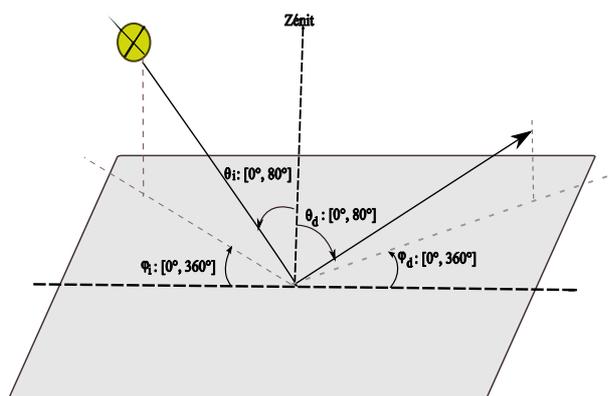


Figure 3. 54 : Les angles zénithaux et azimutaux d'un diffusomètre EZ-CONTRAST

La composante trichromatique X dépend de $(\theta_i; \phi_i; \theta_d; \phi_d)$; de même pour les composantes trichromatiques Y et Z. Pour l'étalonnage, nous cherchons des étalons pour lesquels cette dépendance serait la plus faible. Nous formulons les hypothèses suivantes :

- Quelle que soit la géométrie de mesure, le spectre de réflexion du piège à lumière est uniformément nul.
- Le coefficient de réflexion de l'étalon diffuseur blanc (spectralon®) ne dépend ni de la longueur d'onde, ni de la géométrie de détection.
- Le spectre de la lumière incidente sur l'échantillon est assimilé à l'illuminant D65.

4.1.1.1 Choix des angles d'incidence

Afin de confronter les résultats du colorimètre conoscopique EZ-Contrast avec les résultats obtenus par le spectrophotomètre MA98 ainsi que les résultats d'une évaluation sensorielle établie en parallèle de cette étude instrumentale, nous avons réalisé sur le diffusomètre EZ-Contrast un ensemble de mesures sous des angles zénithaux d'incidence 0° , 15° , 20° , 30° , 45° , 60° et 70° .

4.1.1.2 Choix de l'incidence sur le diffuseur

Notre hypothèse sur le diffuseur revient à le considérer comme une surface qui diffuse de façon uniforme dans toutes les directions. Il s'agit d'une diffusion lambertienne (cf. Figure 3.55).

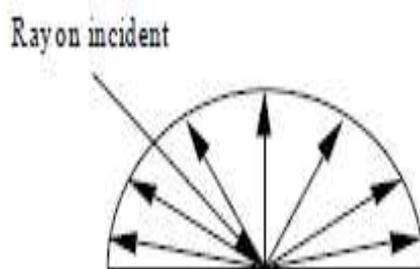
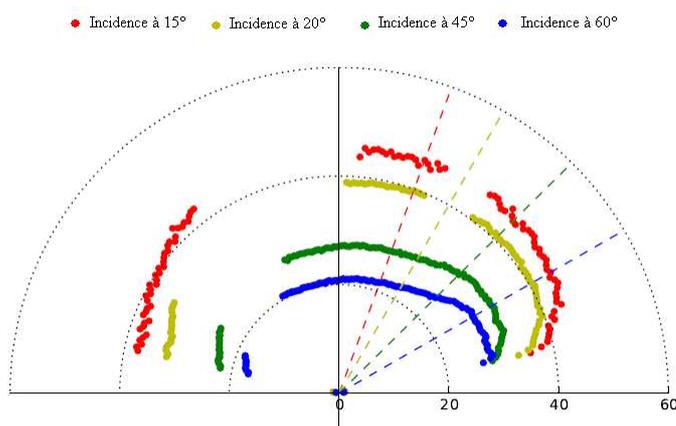


Figure 3.55 : Diffusion lambertienne

Nous avons réalisé des acquisitions sur le diffuseur, avec le diaphragme de la source ouvert à son maximum, sous les incidences 15° , 20° , 45° et 60° et nous avons tracé les indicatrices dans le plan d'incidence de Y mesurées sur le diffuseur pour toutes les valeurs d'incidence. Ces indicatrices sont présentées dans la Figure 3. 56.

Figure 3. 56 : Les indicatrices de Y mesurées sur le diffuseur pour les incidences : 15° , 20° , 45° , 60°

On remarque, l'apparition du reflet spéculaire quand l'incidence augmente. C'est seulement pour des faibles incidences que le diffuseur réel s'approche du diffuseur parfait. Le diffuseur sous une incidence de 15° semble être le plus proche d'un diffuseur parfait avec son caractère lambertien, son pic de réflexion spéculaire est négligeable. Par conséquent, nous avons utilisé cette incidence sur le diffuseur pour l'étalonnage. On n'utilise que la valeur moyenne sur l'ensemble des directions de détection.

4.1.1.3 Masquage des réflexions parasites et des bords de champ

Notre hypothèse associe le triplet (X; Y; Z) mesuré sur le piège à lumière au triplet (0; 0; 0) ; elle doit nous affranchir du bruit. Lors d'une acquisition sur le piège à lumière, le signal détecté peut avoir différentes origines :

- Il y a des réflexions parasites sur les optiques de l'instrument.
- Le signal délivré par la matrice de détecteurs présente un «bruit».

En utilisant le piège à lumière comme étalon nous souhaitons nous affranchir des réflexions parasites et du bruit de la matrice des détecteurs. Nous avons réalisé des acquisitions sur le piège à lumière sous tous les angles d'incidences.

Sur chaque carte de diffusion de X, Y, Z nous constatons l'apparition d'un ou plusieurs reflets parasites sous forme d'un pic mince proche de la direction d'incidence. Les valeurs maximales des composantes trichromatiques correspondent à l'amplitude de ces pics. Pour exploiter nos mesures, nous masquons cette réflexion parasite. Sur chaque carte, nous plaçons un masque en forme de disque sur les différents pics, un exemple de cartes masquées est présenté dans la Figure 3.57.

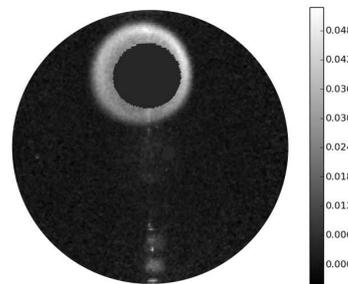


Figure 3.57 : Résultat de mesure de Y sur le piège à lumière sous une incidence de 45°. Les maxima de réflexion parasite sont masqués. Le système de coordonnées de cette carte est cylindrique, comme suit : Au centre est le zénith (la normale à l'échantillon) ; depuis celui-ci, le rayon représente l'angle zénithal de détection. En haut est le quart de sphère de l'incidence, en bas est le quart de sphère de la réflexion spéculaire, la coordonnée angulaire représente l'angle azimutal de détection. En chaque point, la luminosité Y est représentée en niveau de gris.

Quelle que soit l'acquisition et sur tous les échantillons, on a remarqué que les valeurs mesurées de Y tendent vers 0 quand l'angle zénithal de détection θ_d tend vers 80°. La Figure 3.58 illustre bien ce phénomène. Cette décroissance semble être liée à l'instrument de mesure. Ce phénomène peut augmenter considérablement la valeur de L^* . La solution est de masquer

les bords de champ ($\theta_d > 77^\circ$) de toutes les cartes de diffusion X, Y et Z du diffuseur et des échantillons.

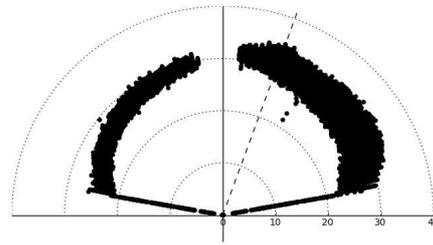


Figure 3.58 : Indicatrices de Y mesurées sur un papier qualité brouillon rose, pour tous les azimuts, les réflexions parasites sont masquées, la droite en pointillés représente la direction spéculaire.

4.1.1.4 Filtrages des signaux

Pour s'affranchir également des signaux à fréquence élevé qui se présentent sous forme de valeurs aberrantes dans la carte de diffusion, nous avons procédé à une opération de filtrage par moyenne glissante. Ceci est appliqué sur les cartes X, Y et Z de tous les échantillons et pour chaque incidence.

Un filtre par moyenne glissante substitue à une valeur donnée la moyenne de celle-ci et des valeurs aux alentours, dans un intervalle de largeur défini. Plus l'intervalle est grand, plus le filtrage est efficace ; un intervalle trop grand provoque une perte de l'information mesurée. Dans notre cas cet intervalle est appelé aRS (averaging Region Size).

La détermination de cette valeur est réalisée par l'intermédiaire des acquisitions sur le spectralon.

Sur les différentes cartes X, Y et Z et pour toutes les incidences qui nous intéressent, on prend en compte uniquement les valeurs correspondant à une zone de carte de diffusion loin de la direction d'incidence et de la direction spéculaire. Puisque le spectralon® est lambertien, notamment dans cette région, ces valeurs sont à peu près égales entre elles.

On fait varier l'aRS pour chaque carte et on calcule l'écart type entre les différentes valeurs calculées par moyenne glissante. Dès que l'on arrive à un écart type faible et constant on admet la valeur d'aRS correspondante. Dans notre cas on a abouti à un aRS égal à quatre pour un écart type égal à deux (voir Figure 3.59).

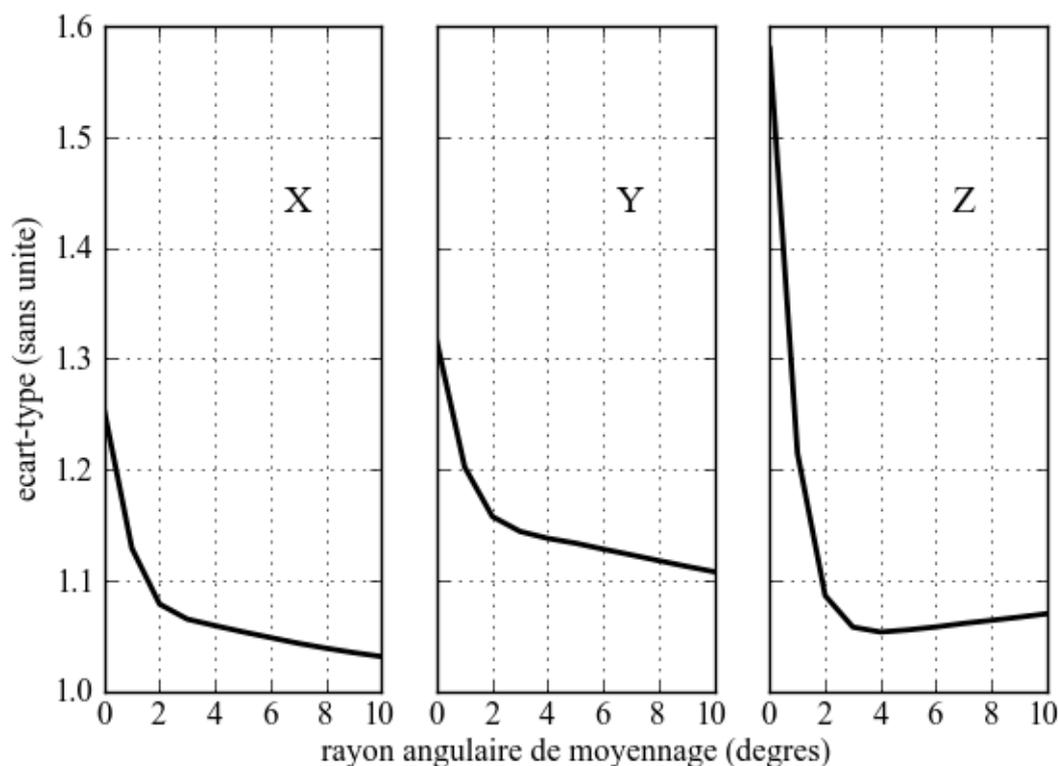


Figure 3.59 : Variations de l'écart type en fonction de l'aRS , basées sur les acquisitions sur un spectralon suivant l' incidence à 15°

Afin de conserver l'information autour de la direction spéculaire, on ne fait pas de filtrage dans cette zone. Ces mesures nous intéressent notamment dans le cas des échantillons goniochromes interférentiels.

Après avoir construit les différents masques afin de s'affranchir des réflexions parasites et de bruits de fond ainsi que les valeurs négatives et les bords de champs, l'étape suivante sera d'appliquer ces masques sur les cartes des différents échantillons. Le diffuseur subit ce traitement comme les autres échantillons.

4.1.1.5 Masquages des valeurs négatives

Sur certaines cartes, on a remarqué la présence de certaines valeurs négatives des composantes trichromatiques. La présence de ces valeurs négatives peut-être expliquée par un phénomène électronique dans la matrice, un bruit de fond de la caméra. Elles ne sont pas exploitables. On ne les prend pas en compte et on les masque.

4.1.1.6 Calcul de L^* , a^* et b^*

Nous envisageons de représenter les résultats de ces mesures dans l'espace CIELAB.

X , Y et Z les composantes trichromatiques du stimulus correspondant à l'observation de l'objet étudié, éclairé et observé dans des conditions données.

X_n , Y_n et Z_n sont les composantes trichromatiques du stimulus correspondant à l'observation du diffuseur parfait éclairé et observé dans les mêmes conditions que l'objet étudié (Wyszecki, 2000).

Seuls des rapports entre composantes trichromatiques apparaissent dans les expressions de calcul des coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* . Tout étalonnage se ramenant à une règle de trois est donc inutile, puisqu'il disparaît par une simplification de ces fractions.

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \\ a^* &= 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ b^* &= 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \end{aligned}$$

4.2 Topologie des nuages de points dans CIELAB

Après avoir calculé les coordonnées de stimulus L^* , a^* , b^* , C^* et h° , dans l'espace CIELAB, on a représenté les nuages de points correspondants.

Pour chaque graphique CIELAB, on a présenté à gauche, en coordonnées radiales, la projection des points sur un plan de clarté constante : l'angle correspond à la teinte et le rayon à la saturation C^* . A droite, on a présenté la saturation en abscisse et la clarté L^* en ordonnée.

Pour l'ensemble des échantillons, en étudiant l'allure des projections des nuages de points formés par les coordonnées colorimétriques mesurées suivant les quatre incidences, on a constaté que cette allure caractérise chaque fois un effet particulier. Quatre profils des nuages de points ont été dégagés. Le premier est présenté dans le graphique de la figure 3.60/a. Il correspond aux résultats de mesure sur des échantillons mats. Dans CIELAB, Les points des coordonnées couleurs mesurés se regroupent et forment quasiment un point. La variation de teinte est négligeable voir inexistante. Par contre une légère variation en clarté L^* est parfois remarquée.

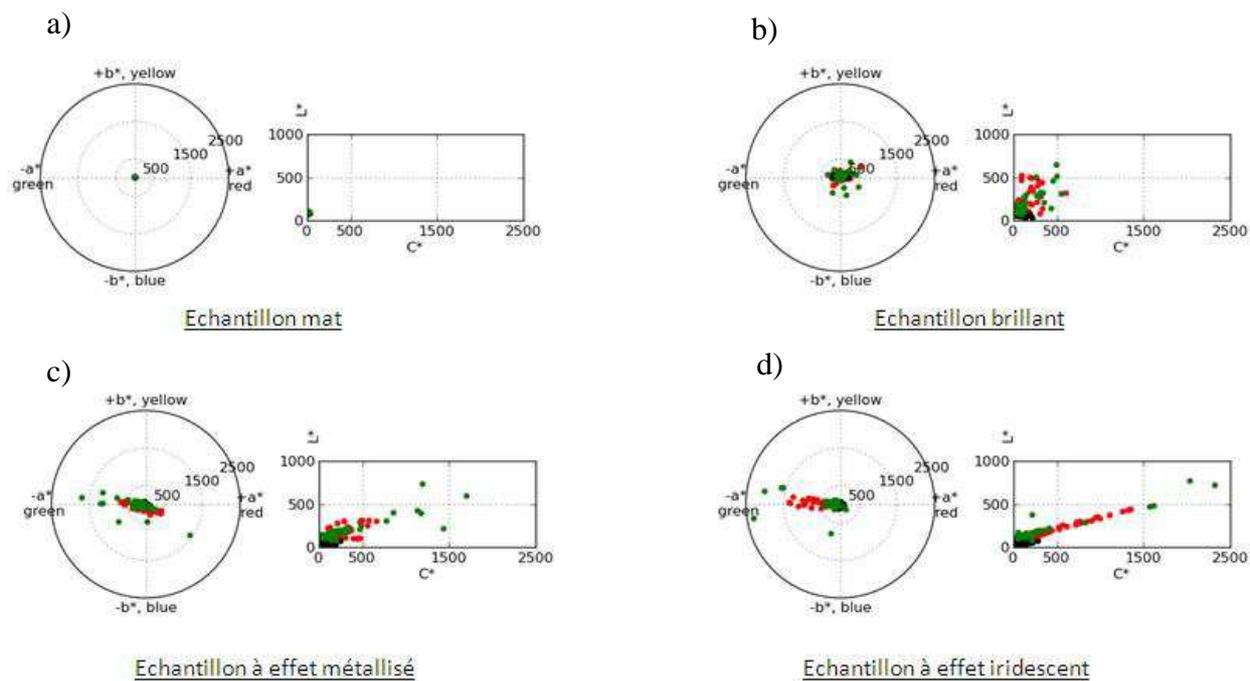


Figure 3.60 : Le comportement des nuages de points de couleurs dans l'espace CIELAB : quatre allures des nuages de points caractérisant l'ensemble des échantillons. Les points de couleur représentent des mesures proches de la direction spéculaire ; pour les points verts l'incidence est 45° , pour les points rouges l'incidence est 20° .

Le deuxième profil des nuages de points est présenté dans le graphique de la figure 3.60. Il correspond aux résultats de mesure sur des échantillons brillants. Dans CIELAB, les points de couleurs varient essentiellement en clarté et un peu moins en saturation. La variation en teinte n'est pas considérable. Pour tous les échantillons brillants, des grandes valeurs de L^* sont toujours remarquées. La présence du reflet important dans la direction spéculaire explique ce phénomène.

Le graphique Figure 3.60/c présente le profil typique des nuages de points caractéristiques des échantillons à effet métallisé. Il s'agit essentiellement d'une variation en clarté et également en saturation ainsi qu'une légère variation en teinte. L'énergie réfléchie augmente en se rapprochant vers la direction spéculaire. Le graphique Figure 3.60/d correspond au profil typique des nuages de points caractéristiques des échantillons à effet iridescent. Il s'agit d'une grande dispersion de points de couleurs dans l'espace CIELAB. Des variations en teinte, saturation et clarté sont toujours révélées. On remarque sur tous les échantillons iridescents, la présence de couleurs saturées dans la direction spéculaire. Ce comportement est une caractéristique de la nature interférentielle d'un échantillon iridescent. Quelques exemples de nuages de points représentés dans l'espace CIELAB sont figurés dans l'annexe 3.3.

Sur les échantillons iridescents, on remarque que quand l'angle d'incidence change, la teinte du stimulus de couleur correspondant à la lumière réfléchie dans la direction spéculaire varie

beaucoup. La Figure 3.61 présente les nuages de points mesurés sur un échantillon de papillon *Morpho rhetenor* suivant trois incidences 20° , 45° et 60° . Les résultats des mesures, loin de la direction spéculaire, sont présentés en noir. Les autres à coté de la direction spéculaire sont présentés en couleur. Ces résultats révèlent l'importance d'utiliser plus qu'une incidence pour caractériser un effet iridescent.

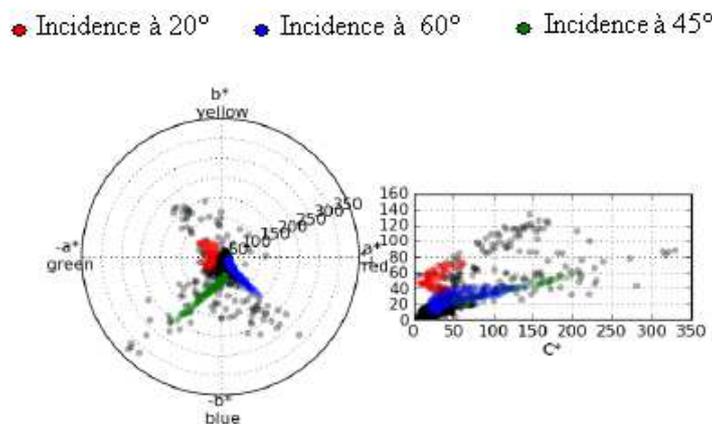


Figure 3.61 : Nuage de points dans CIELAB, mesuré au colorimètre conoscopique suivant trois incidences.

Les résultats de la caractérisation de la topologie des points dans CIELAB obtenus par l'intermédiaire des mesures sur le colorimètre conoscopique EZ-Contrast mettent en valeur trois paramètres instrumentaux qui caractérisent les matériaux goniochromes. Ces paramètres sont le changement de clarté, le changement de saturation et le changement de teinte. Ces trois attributs instrumentaux permettent de distinguer entre les différents effets goniochromes.

L'effet iridescent se caractérise par une forte variation de teinte et de saturation. Cette variation est toujours dans la direction spéculaire.

L'effet métallisé se caractérise essentiellement par une forte variation en clarté et en saturation accompagnée d'un léger changement en teinte. Il s'agit d'un assombrissement ou une extinction d'une teinte lorsque l'angle d'observation s'éloigne de la direction spéculaire. C'est un passage d'un état sombre qui se traduit par une clarté et une saturation faibles à un état avec une clarté et une saturation plus ou moins élevées. Le premier effet se produit en général loin de la direction spéculaire et le deuxième apparaît à coté de cette direction.

5. Confrontation entre spectrophotométrie multi-angle et colorimétrie conoscopique

Une confrontation entre les mesures du spectrophotomètre MA98 et celles du colorimètre Conoscopique EZ-Contrast a été réalisée afin de vérifier la concordance entre les résultats des

deux appareils suivant les mêmes géométries de mesures. L'analogie qui peut y avoir peut montrer la fiabilité de notre démarche du traitement des données pour le calcul des coordonnées CIELAB. Le tableau 3.10 présente les différentes valeurs de corrélation calculées à partir des mesures de 15 géométries de détection. Celles-ci sont calculées à partir des valeurs de L^* , C^* et h . Les mesures des quatre géométries restantes du spectrophotomètre MA98 n'ont pas pu être exploitées. Leurs valeurs ont été éliminées au cours des masquages.

Une bonne corrélation entre les différentes mesures de deux appareils est obtenue. Une corrélation moyenne en saturation de 90 % avec un coefficient de variation (CV) de 12 %, en teinte de 94 % avec un CV de 6 % et en clarté de 95 % avec un CV de 10 %.

Cette forte corrélation entre les deux appareils valide notre traitement des résultats de mesures du colorimètre conoscopique.

Géométries de mesure	Variables pour saturation	Variables pour teinte	Variables pour clarté
15as-15az0	0,917	0,912	0,948
15as-45	0,985	0,998	0,984
15as38,3az-43	0,949	0,990	0,981
15as38,3az43	0,971	0,993	0,969
15as45	0,556	0,903	0,611
15as46,9az-104,5	0,990	0,993	0,990
15as80	0,985	0,976	0,990
45as-15	0,868	0,911	0,972
45as110	0,898	0,927	0,972
45as15	0,839	0,897	0,975
45as25	0,849	0,979	0,988
45as25az-90	0,951	0,976	0,964
45as25az90	0,965	0,807	0,974
45as60az-125,3	0,951	0,984	0,997
45as75	0,898	0,882	0,977
Moyenne	0,905	0,942	0,953
Ecart type	0,11	0,06	0,10
CV	0,12	0,06	0,10

Tableau 3.10 : Résultats de la confrontation entre les mesures réalisées avec le spectrophotomètre MA98 et celles du colorimètre conoscopique EZ-Contrast.

6. La brillance

Des mesures de l'indice de brillance ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons goniochromes. Nous avons utilisé un brillancemètre dont le principe de mesure a été expliqué dans la partie 2.2.3.

Nous avons calculé l'indice de brillance moyen de trois mesures 20° , 60° et 85° . Les résultats sont présentés dans l'annexe 3.4.

En classant les échantillons par leurs degrés de brillance, nous remarquons que les échantillons goniochromes sont présentés à la tête de la liste essentiellement les échantillons à effet métallisé. L'indice peut atteindre des valeurs importantes proches de 70 UB. Néanmoins, On a mesuré sur quelques échantillons goniochromes des indices de brillance très faibles proches de 0.

Visuellement, les échantillons goniochromes qui ont un indice de brillance moins important sont des échantillons pailletés. Sur la surface, on aperçoit des petites lamelles ou des cristaux. Ces échantillons ont une apparence scintillée.

Visuellement l'indice de brillance diminue avec la taille des paillettes. Pour vérifier ce phénomène, nous mesurons l'indice de brillance de quatre échantillons interférentiels qui diffèrent uniquement par le diamètre de leurs paillettes ($20\ \mu\text{m}$, $40\ \mu\text{m}$, $80\ \mu\text{m}$ et $120\ \mu\text{m}$). Nous avons préparé quatre solutions de base de verni avec une concentration de 2% de pigment. Le pigment utilisé est interférentiel à effet métallisé. C'est un complexe d'un cœur mica enrobé par un trioxyde de fer (Fe_2O_3).

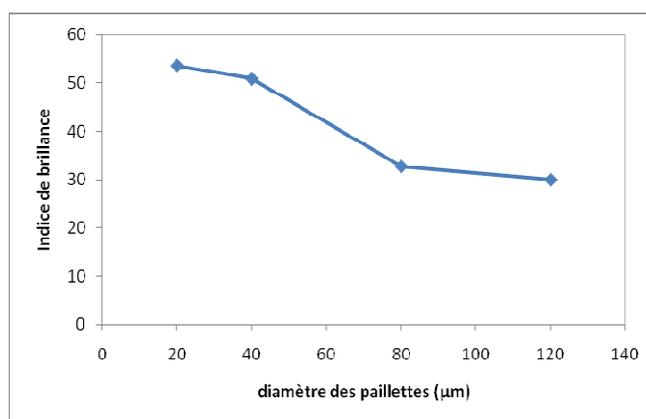


Figure 3.62 : Influence du diamètre des paillettes sur la brillance

Le graphique dans la Figure 3.62 présente l'influence de l'augmentation de diamètre des paillettes sur la brillance. Les résultats confirment l'interprétation visuelle. La brillance décroît

avec l'augmentation de la taille des paillettes. Ceci peut être expliqué par le non uniformité de la répartition des pigments à la surface qui est due à la diminution de la polydispersité des paillettes ou par leur mauvaise orientation. Dans ces conditions la réflexion directe est réduite par rapport à la réflexion diffuse.

7. Attributs instrumentaux qui caractérisent un matériau goniochrome

La caractérisation instrumentale des échantillons goniochromes et leur comparaison avec les différents matériaux classiques ont servi pour générer des attributs instrumentaux qui qualifient les comportements des effets goniochromes : l'effet métallisé et l'effet iridescent.

L'étude expérimentale réalisée sur différents appareils a montré l'importance de quelques paramètres instrumentaux.

La variation de la clarté, de la teinte et de la saturation sont des attributs correspondant aux étendues des différentes coordonnées couleurs dans l'espace CIELAB. L'étendue est la différence entre la plus grande et la plus petite valeur.

L'indice Flop (IF) et la brillance (IB) sont d'autres attributs qui caractérisent la goniochromie et qui ont été mis en valeur par la caractérisation expérimentale de ces matériaux.

8. Classification ascendante hiérarchique (CAH) des résultats

Pour vérifier statistiquement la présence des 4 familles obtenues suite aux différentes méthodes de caractérisation, nous sommes servis de la technique d'analyse de Classification Ascendante Hiérarchique (CAH). Les variables utilisées pour cette analyse sont tous les paramètres physiques qui ont permis de caractériser les différents effets : les indicateurs d'identité, de translation et d'homothétie, des spectres de réflectance, l'indice de brillance, l'indice Flop, les étendues selon L^* , C^* et h calculées à partir des mesures par le colorimètre EZ-Contrast. Les résultats sont présentés sous forme d'un dendrogramme (cf. Figure 3.63).

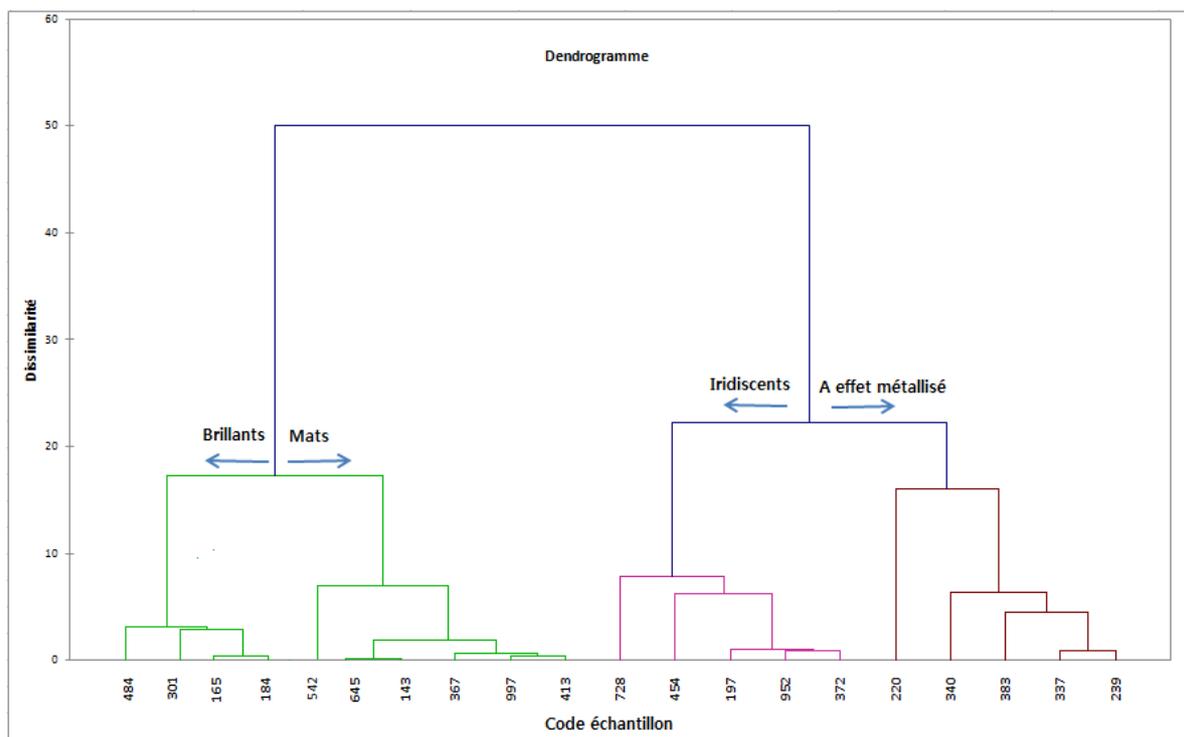


Figure 3.63 : Les familles d'effet obtenues par analyse CAH

A un niveau de dissimilarité de 15, la CAH fait apparaître 4 groupes. Les deux premiers correspondent à des échantillons classiques mats et brillants. Leurs apparences sont dues à un phénomène d'absorption ainsi que la diffusion accompagnée par une forte réflexion spéculaire pour les échantillons brillants. Ces derniers se distinguent des mats par un indice de brillance élevé. Concernant les deux autres familles, il s'agit des échantillons iridescents et ceux à apparence métallisée. Ils se distinguent des classiques par leurs indices de brillance et indices Flop élevés ainsi que la variation en clarté et en chromaticité. Les iridescents sont caractérisés par leur étendu en C^* et h° plus élevé que les échantillons à apparence métallisée particulièrement dans la direction spéculaire.

A un niveau de dissimilarité de 3 la CAH fait apparaître deux sous-groupes de la famille des brillants. Le premier contient un échantillon brillant classique (484) et la deuxième comporte un échantillon brillant interférentiel iridescent (301) et un échantillon interférentiel brillant qui présente un effet métallisé (165). C'est grâce à leur indice de brillance élevé (56,57 et 59,17) qu'ils ont été considérés comme des brillants. Ces échantillons ont une réflexion spéculaire importante qui domine l'effet des interférences. Ceci prouve que la brillance est une caractéristique de la goniochromie.

Un classement visuel basé sur les résultats de la CAH confirme la présence des 4 familles. Ceci implique que les paramètres physiques obtenus par les différentes méthodes de caractérisation présentées précédemment permettent la distinction entre les différentes apparences : mat, brillant, iridescent et métallisé. L'association des échantillons goniochromes avec les brillants confirme que la brillance est un attribut de la goniochromie.

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini à l'aide des mesures physiques, des méthodes qui caractérisent les matériaux goniochromes. Cette caractérisation est réalisée par trois instruments. Un spectrophotomètre multi-angles (X-Rite MA98) qui mesure suivant 19 géométries, un colorimètre conoscopique (Eldim EZ-Contrast) qui permet de mesurer les propriétés colorimétriques d'un échantillon dans un hémisphère. Pour contrôler la brillance, nous avons utilisé un brillancemètre (Minolta Multi-Gloss 268) à trois incidences 20°, 60° et 85°.

Ces méthodes de caractérisation consistent en première partie à étudier les spectres de réflexion suivant différentes géométries de mesure. Les objets goniochromes présentent différentes apparences colorées entre différentes positions d'observation. Pour les matériaux goniochromes une sélectivité spectrale très importante, dépendant de l'incidence, a été observée.

Une autre méthode de caractérisation consiste à étudier la corrélation entre les spectres de réflexion et la théorie des interférences optiques. Un coefficient de corrélation très élevé confirme l'existence des interférences dans la structure de l'échantillon. Cette étude permet d'obtenir des informations sur l'orientation relative de la structure multicouche dans l'objet.

Enfin, l'étude de la dispersion de nuage de points des couleurs dans l'espace CIELAB est également une autre méthode pour caractériser les objets goniochromes et les distinguer des objets colorés classiques.

Ces méthodes de caractérisation ont été appliquées sur un grand nombre d'échantillons représentatifs des différents phénomènes physiques susceptibles d'apparaître : absorption, diffusion, réflexion métallique, interférences... Cette caractérisation nous a amenés à définir quatre catégories d'apparences : des échantillons iridescents, des échantillons métallisés, des échantillons mats et des échantillons brillants.

Les échantillons à effet iridescent se distinguent par la variété des couleurs aperçues en fonction de l'angle d'observation et d'éclairement. Ceci se traduit par des spectres qui varient en amplitude et en forme. La sélectivité spectrale est grande et dépend beaucoup de la géométrie de mesure. L'indicatrice de réflexion dépend beaucoup de la longueur d'onde. On

remarque aussi une grande dispersion des points de couleurs dans l'espace CIELAB. Des variations en teinte, saturation et clarté sont toujours révélées. On remarque sur tous les échantillons iridescents la présence des couleurs saturées dans la direction spéculaire.

Concernant les échantillons à effet métallisé, il s'agit essentiellement d'une variation en clarté. L'énergie réfléchie augmente en se rapprochant vers la direction spéculaire. Ce qui se traduit par des courbes spectrales qui varient essentiellement en amplitude et pas en forme.

Le chemin des points de ce type de couleur, tracé dans l'espace CIELAB, se présente sous forme d'un chemin aligné avec moins de dispersion entre les points que les échantillons interférentiels.

Les mats sont des échantillons qui varient légèrement en couleur en se rapprochant vers la direction spéculaire. Un léger écart se présente entre les différentes courbes spectrales. Dans l'espace CIELAB, la distance entre les différents points de couleurs mesurée est minime. L'indicatrice de réflexion varie lentement avec la longueur d'onde.

Les échantillons brillants présentent la même courbe spectrale quelle que soit la géométrie de mesure. Ils diffusent uniformément dans toutes les directions hors spéculaire. S'il n'y a pas de mesure dans la direction spéculaire, alors ils se présentent sous forme d'un point dans l'espace CIELAB.

Nous arrivons par l'intermédiaire d'une caractérisation instrumentale à distinguer entre les deux effets goniochromes : l'effet iridescence et l'effet métallisé. Différents attributs physiques permettent de spécifier ces deux effets tels que les étendues de clarté, de saturation et de teinte, l'indice Flop, la brillance et, pour les iridescents interférentiels, le coefficient de corrélation à la théorie des interférences.

Il est nécessaire à ce stade de faire appel à une évaluation sensorielle pour confronter ces résultats obtenus par des caractérisations instrumentales à ceux par des caractérisations visuelles. Cette étude sensorielle permet aussi de déterminer les spécifications visuelles des matériaux goniochromes sous formes d'attributs sensoriels.

Préface du chapitre 4 :

Evaluation sensorielle des matériaux goniochromes

Nous arrivons par l'intermédiaire des mesures instrumentales à caractériser physiquement les matériaux goniochromes et à distinguer leurs différents effets. Pourtant, les propriétés physiques ne reflètent pas directement la perception des couleurs par les êtres-humains. Il est donc nécessaire à ce stade de faire appel à une démarche d'évaluation sensorielle afin de déterminer les spécifications normalisées sur la perception humaine de ces matériaux et de relier ces spécifications à des propriétés physiques mesurées précédemment. En fait, une évaluation sensorielle fait intervenir l'homme comme instrument de mesure. Le but est de définir, dans un premier temps, des attributs sensoriels normalisés qui caractérisent ces objets, puis un protocole d'évaluation permettant de décrire la perception de chaque matériau avec les attributs retenus. Nous utiliserons ce protocole pour évaluer la perception de nos échantillons ; ceci dans le but d'observer la relation entre les résultats des évaluations instrumentales et sensorielles.

Chapitre 4

Evaluation sensorielle des matériaux goniochromes

1. Introduction

Ce chapitre consiste à mettre en œuvre une étude sensorielle sur les effets visuels des matériaux goniochromes. L'objectif de cette étude est de recenser les grandeurs sensorielles de ces matériaux et de quantifier l'intensité de chacune de ces grandeurs pour un ensemble d'échantillons. Ces objectifs nous imposent à mettre en place un protocole d'évaluation permettant de décrire la perception de chacune de ces grandeurs. Il s'agit en particulier d'une analyse visuelle.

2. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de fournir des informations objectives, sous forme d'attributs, sur les caractéristiques sensorielles des matériaux goniochromes. Nous souhaitons également mettre en place un protocole d'évaluation sensorielle permettant de spécifier ces attributs sensoriels.

3. Introduction à l'analyse sensorielle

L'analyse sensorielle est utilisée en premier dans le domaine agroalimentaire. Son champ d'application s'est ensuite élargi à l'industrie des cosmétiques, des parfums et au domaine automobile.

C'est un passage important dans la conception de nouveaux produits et le contrôle de sa qualité. C'est une technique d'analyse destinée à mesurer les caractéristiques des matériaux. Plusieurs recherches sont basées sur cette technique pour mesurer la perception humaine et chercher les caractéristiques sensorielles des matériaux dont on peut citer par exemple les travaux de Zeng (Zeng, 2004) et Dijksterhuis (Dijksterhuis, 1997).

L'analyse sensorielle a recours à diverses méthodes visant à analyser les réponses sensorielles des sujets. A chaque méthode correspond un objectif précis. En fonction des objectifs une méthode spécifique est appliquée (Meilgaard et al., 1999). On dissocie habituellement l'évaluation à des réponses hédoniques et des réponses analytiques (cf. Figure 4.64).

Les épreuves hédoniques sont des tests consommateurs visant à mesurer les préférences des consommateurs vis à vis d'un produit donné. Parmi ces épreuves, on peut citer l'essai de

préférence par classement et l'essai de notation hédonique,... Concernant les épreuves analytiques, les évaluateurs sont généralement bien entraînés et, théoriquement, leurs préférences personnelles ne sont pas prises en compte dans les résultats d'évaluation (Stone et al., 1974). Nous distinguons deux catégories d'épreuves analytiques :

- Des épreuves discriminatives qui s'appliquent pour relever des différences entre plusieurs produits. Nous pouvons citer comme exemple des épreuves discriminatives : les essais triangulaires, l'essai de comparaison par paire, le test duo-trio...
- Les épreuves descriptives de type profil visent également à établir une description quantifiée des propriétés sensorielles des produits lorsque leur différence est indiscutablement perçue). Elles permettent de mesurer l'intensité de la sensation perçue pour chacun des descripteurs choisis, et d'établir à l'aide de l'ensemble des descripteurs quantifiés, le profil sensoriel du produit. Parmi les épreuves descriptives, nous pouvons citer par exemple la méthode de profil conventionnel, de profil avec libre choix ou celle de profil flash. (MacLeod et al., 1998).

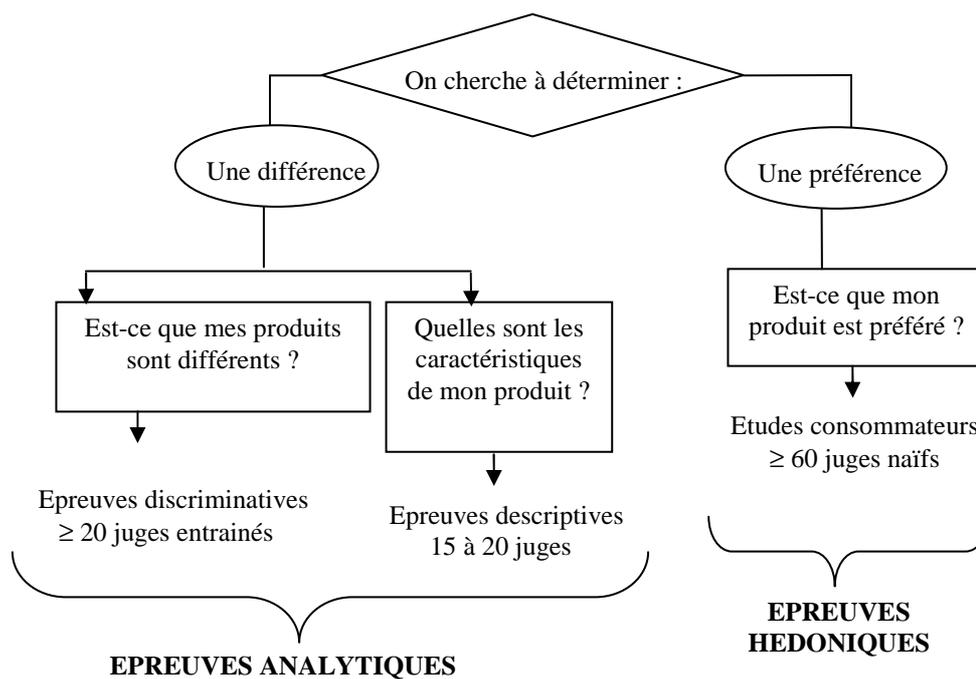


Figure 4.64 : Méthodes d'analyse sensorielle

Les réponses sensorielles peuvent varier entre les sujets et également, pour un même sujet, dans des différents scénarios d'évaluation. Elle est différente selon un certain nombre de facteurs tels que l'adaptation, l'ordre de présentation des produits, l'influence des autres panélistes, la manque de motivation (Bartoshuk, 2000).

4. Choix des épreuves d'analyse sensorielle

Dans notre étude, nous souhaitons différencier les échantillons par rapport à des variabilités d'effet visuel. Ces derniers doivent être catégorisés en fonction de leurs ressemblances et leurs différences pour créer des familles d'effet. Dans cette démarche, nous voulons décrire, de façon efficace et avec un minimum de descripteurs, les différents effets goniochromes. Cette description doit être comparable à toute analyse effectuée sur d'autres produits appartenant à la même famille goniochrome.

L'étude des préférences ne rentre pas dans nos préoccupations. Par conséquent les tests hédoniques sont exclus de cette étude. Les analyses descriptives sont les plus adaptées à nos besoins car celles-ci permettront de déterminer le profil sensoriel visuel pour chaque échantillon. Pour cela, nous avons mis en place deux épreuves :

La première a pour but de distinguer les différents effets goniochromes des effets classiques. C'est une épreuve de tri libre qui fait parti des tests de catégorisation. Il s'agit d'une comparaison globale des échantillons. Cette épreuve consiste à présenter l'ensemble des produits aux juges qui participent à l'épreuve et à leur demander de regrouper tous les produits similaires dans un même groupe et de mettre les produits dissimilaires dans des groupes séparés. Le nombre de groupes et le nombre de produits par groupe sont déterminés par chaque juge selon son appréciation (Schiffman et al., 1981). Nous utilisons les résultats de cette épreuve pour sélectionner, pour l'épreuve suivante, quelques échantillons représentatifs des différents effets visuels.

La deuxième épreuve a pour but de générer les attributs sensoriels caractérisant chaque groupe d'effets. Il s'agit d'une analyse descriptive quantitative. Le principe de cette analyse est d'établir une description complète des propriétés sensorielles pour chaque groupe de produits sur le plan qualitatif (identification de l'ensemble des descripteurs sensoriels permettant de décrire un espace produit) puis quantitatif (notation de l'intensité de chaque descripteur sensoriel pour chaque produit) (Stone et al., 1974). Cette méthode est appelée «profil conventionnel», elle comporte plusieurs étapes (cf. la Figure 4.65) :

- la constitution du panel ;
- la constitution d'une liste de descripteurs caractérisant au mieux l'espace produit ;
- l'entraînement du panel à l'utilisation des descripteurs de manière répétable ; consensuelle et discriminante ;
- l'évaluation finale : évaluation de l'intensité de chaque descripteur.

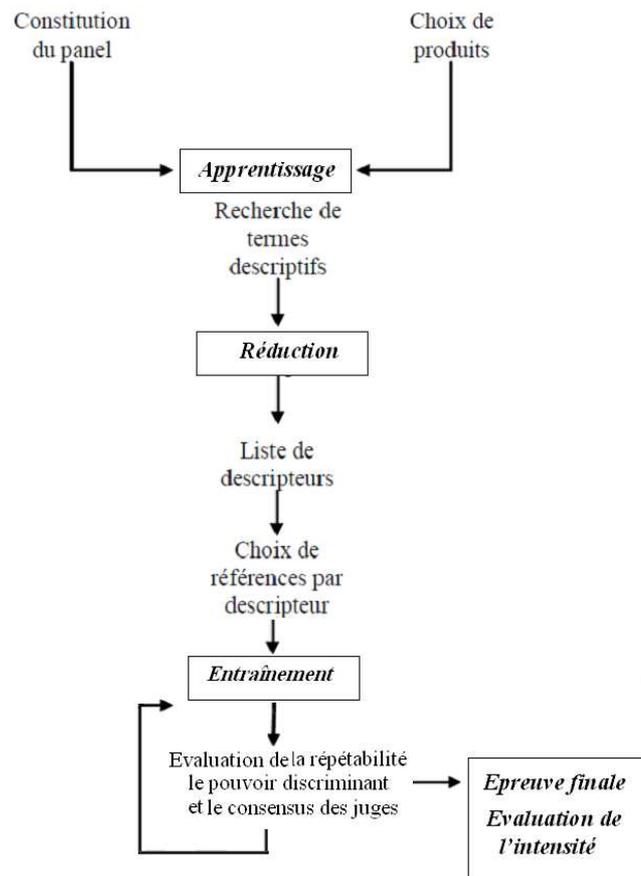


Figure 4.65 : La méthode du profil conventionnel (d'après ISO 13299, 2003)

5. Evaluation des caractéristiques sensorielles des matériaux goniochromes

Dans le cadre de cette étude, nous avons fait appel à un groupe de personnes qui jouent un véritable rôle d'instrument de mesure sensoriel. Ils identifient les différentes familles d'effets goniochromes de l'ensemble des échantillons mis à leur disposition.

Après des séances d'entraînement, ces juges sont capables de fournir des notes relativement stables et conformes entre eux sur les caractéristiques sensorielles de chaque famille sous forme d'attributs sensoriels normalisés. Un protocole d'évaluation permettant de décrire ces attributs est ensuite établi.

5.1 Le choix du panel

Le jury est l'élément majeur de toute épreuve d'analyse sensorielle. Le travail va consister à connaître et à améliorer les performances de ce groupe de façon à pouvoir compter sur des individus fiables et discriminants. Un appel à volontaires lancé auprès de l'ensemble du personnel de HEI a permis d'enregistrer la candidature de 16 personnes désirant participer à ce jury d'analyse sensorielle et suivre aussi régulièrement que possible les séances d'entraînement. Les volontaires ont été informés des quelques conditions requises pour

participer aux séances : disponibilité, motivation, intérêt, honnêteté. Parmi ces volontaires, ceux exercent une fonction administrative, les autres plutôt une activité d'ordre scientifique : enseignants, techniciens, thésards. Le groupe est formé de 9 femmes et 7 hommes. Ils ont différents âges qui varient entre 25 et 55 ans.

5.2 Le choix d'échantillons

Pour l'épreuve de tri libre, les échantillons présentés au panel sont les mêmes qui ont été précédemment étudiés en analyse instrumentale. Il s'agit des échantillons de différents supports (papier, peinture, issus des domaines cosmétique et textile). Le but est de différencier les effets visuels indépendants du support utilisé.

Pour l'épreuve descriptive et la génération des attributs, nous avons travaillé uniquement sur les échantillons goniochromes, soit papier carton et couche picturale

Afin de minimiser l'influence de certains facteurs extérieurs sur le jugement visuel, ces échantillons ont été préalablement découpés sous forme d'un rectangle de 7.5 cm x 4 cm pour avoir les mêmes dimensions (taille, forme,...). Nous avons attribué également à chacun d'entre eux un code de trois chiffres, pris au hasard. Chaque volontaire subit un test de la vision des couleurs pour savoir s'il peut participer au panel.

5.3 Les conditions d'évaluation

La préparation de l'environnement d'évaluation est nécessaire avant toute séance d'analyse sensorielle. Il faut éviter toute source de perturbation. Nous avons réalisé toutes nos séances d'entraînement et d'évaluation dans une salle réservée à l'analyse sensorielle à l'ISA (Institut Supérieur d'Agriculture) de Lille. Cette salle répond à la norme concernant les conditions d'évaluation sensorielle (Norme Afnor NF V 09 105). Elle est équipée de cabines peintes en blanc, éclairée avec un éclairage D65.

5.4 La démarche de l'étude sensorielle

Dans notre cas l'étude sensorielle a été répartie sur vingt-quatre séances. Elle a duré environ douze semaines en comptant deux séances par semaine. Il s'agit de trois mois d'entraînement avant d'arriver à l'épreuve finale de l'analyse quantitative. Le tableau 4.11 présente le programme des différentes séances réalisées durant l'étude.

(Test individuel)	Contrôle de la déficience de la vision de couleur	Test de dyschromatopsie
SEANCE 1(1 h)	<ul style="list-style-type: none"> - Formation théorique préalable - Présentation des panélistes : tour de table - Dégustation de madeleines (1 par panéliste) et description libre - Présentation succincte de notre démarche - Manipulation de nos produits : 1 textile, 1 cosmétique iridescents ; description libre 	Phase d'apprentissage
SEANCE 2(1 h)	<ul style="list-style-type: none"> - Identification des attributs de couleurs - Verbalisation - questionnaires : Nommer 10 couleurs sur les feuilles imprimées Nommer les teintes sur 4-5 échantillons textiles mats 	
SEANCE 3(1 h)	<ul style="list-style-type: none"> - Identification des attributs de l'apparence - Décrire les attributs de l'apparence de 5 échantillons : transparence, texture, brillance 	
SEANCE 4 (1 h)	<ul style="list-style-type: none"> - Tri libre sur 21 échantillons pour définir les familles d'effet - Tri libre sur 21 échantillons goniochromes pour choisir les échantillons représentatifs de chaque famille 	Epreuve de tri libre
SEANCE 5 (1 h)	Génération de termes : Etablissement de la première liste des termes descriptifs: <ul style="list-style-type: none"> - Phase individuelle -Phase de mise en commun 	Recherche des termes descriptifs
SEANCE 6 (1 h)	Choix des géométries d'observation : Travail en commun pour spécifier les différentes géométries d'observation (nécessaire pour évaluer les descripteurs)	
SEANCE 7 (1 h)	Etablissement de la liste définitive des descripteurs: Notation quantitative (0 à 5) pour éliminer des descripteurs	Réduction des termes descriptifs
SEANCE 8 (1 h)	Spécification des termes (les descripteurs) : Elaborer un lexique qui définit chaque descripteur	Mise en place d'un protocole d'évaluation sensorielle
SEANCE 9 et 10 (1h chaque séance)	Définir le protocole d'évaluation pour chaque descripteur	
SEANCE 11 (1 h)	Définir l'échelle de notation et identification des bornes	Entraînement
SEANCE 12 (1 h)	Identification des échantillons de références	
SEANCE 13 (1 h)	Epreuve de notation : phase individuelle et phase commune	
SEANCE 14 (1/2h)	Epreuve de notation sur 3 échantillons	Contrôles des performances des juges
SEANCE15 (1/2h)	Epreuve de notation sur les 3 échantillons présentés durant la séance 14	
SEANCES 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 (1h chaque séance)	Epreuve de notation : phase individuelle et phase commune	Entraînement
SEANCE 23 (1/2 h)	Notation des 4 échantillons représentatifs de l'ensemble d'échantillons (Echantillons n'ont pas été présentés pendant les séances d'entraînement)	Epreuve finale : évaluation de l'intensité de chaque descripteur
SEANCE 24 (1/2 h)	Notation des 4 échantillons représentatifs de l'ensemble d'échantillons (Echantillons n'ont pas été présentés pendant les séances d'entraînement).	

Tableau 4.11 : Programme des séances d'étude sensorielle

5.5 Méthodologies et résultats

5.5.1 Test de dyschromatopsie

Afin de repérer les juges qui ont des problèmes de vision, un test de dyschromatopsie de **Farnsworth-Munsell panel D15 désaturé** a été réalisé. Il consiste à classer dans l'ordre, des échantillons de couleurs très proches afin de former une suite de couleurs dégradées. Ce test permet de mettre en évidence les déficiences de la vision de couleur (Farnsworth, 1943).

Ce test est facile à utiliser. Il permet de détecter les trois types de dyschromatopsies : "deutan" dans le cas d'une déficience de la détection de la couleur vert ; "protan" dans le cas de la couleur rouge ou "tritan" dans le cas de la couleur bleu.

Ce test permet de mettre en évidence le type des anomalies de couleurs avec un axe de confusion qui ressort du diagramme à l'issu de ce test. Cet axe de confusion apparaît plus ou moins parallèle à l'une des trois directions particulières : "deutan" ; "protan" ; "tritan" dans la Figure 4.66 (Sève, 1996).

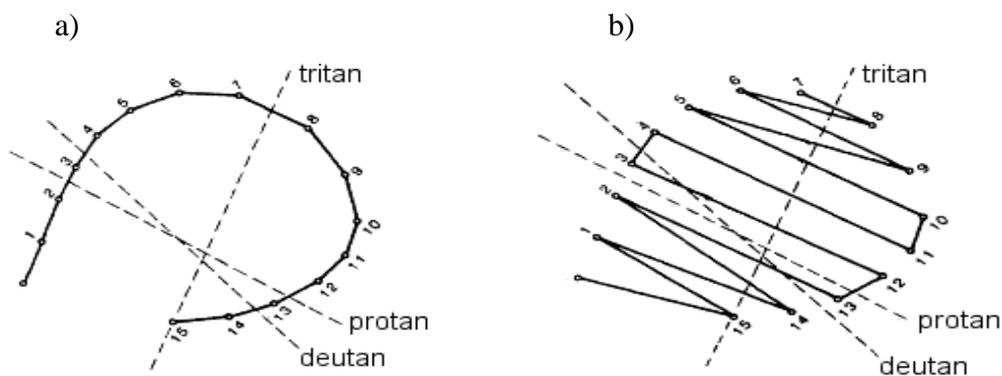


Figure 4.66 : a) Un diagramme sans aucune erreur sur lequel les 3 axes deutan, protan et tritan ont été tracés, il n'y a pas d'axe de confusion : le juge a une vision normale ; b) L'axe de confusion des couleurs est parallèle à l'axe "protan" : le juge est protanope (Sève, 1996)

Nous avons constaté que la plupart des personnes ont fait un classement continu dans l'ordre croissant des pions (Figure 4.66/a). Ils ont donc une vision normale des couleurs. D'autres ont fait des inversions de classement de pions consécutifs. Ceci ne traduit pas un problème de discrimination chromatique. Ces personnes ont aussi une vision normale de la couleur.

5.5.2 Phase d'apprentissage

La majorité des personnes composant le panel n'ont pas une expertise préalable en description sensorielle. La phase d'apprentissage ou d'entraînement est nécessaire pour éviter la confusion entre l'appréciation hédonique et l'évaluation descriptive. Il est indispensable que le sujet maîtrise la notion d'évaluation quantifiée. Durant cette phase le sujet apprend comment décrire et quantifier sa sensation.

5.5.2.1 Formation théorique préalable

Au préalable, il est nécessaire de présenter au panel l'objectif de la recherche en leur expliquant brièvement la problématique, le rôle de l'évaluation sensorielle pour caractériser les différents effets goniochromes ainsi que la démarche choisie pour arriver à nos objectifs. Quelques échantillons à effets ont été présentés aux membres du panel, dans le but de leur présenter le contexte de l'étude. On a précisé notamment qu'il s'agit uniquement d'une évaluation visuelle de l'effet. Les autres effets de morphologie, ne doivent pas être pris en compte.

5.5.2.2 Formation sur les attributs d'apparences et les attributs de couleurs

L'objectif de cette étape est d'introduire la notion de couleur avec ses 3 attributs (teinte, clarté et saturation) et de situer la couleur par rapport aux autres attributs d'apparence comme la brillance, la transparence et la texture. A la fin de cette phase, le panel devient capable de comparer les différentes couleurs.

5.5.3 La méthode de tri et détermination des familles d'effets

La méthode de tri libre est une technique d'évaluation comparative simultanée des échantillons. Dans notre cas, deux épreuves de tri libre sont réalisées. La première a pour but de distinguer les effets goniochromes des autres effets classiques et la deuxième sert à identifier les différentes familles d'effets goniochromes. Dans la première épreuve, nous avons présenté 21 échantillons de nature classique et goniochrome. De même, dans la deuxième épreuve, 21 échantillons ont été présentés. Ils sont tous goniochromes.

Chaque épreuve consiste à présenter les échantillons aux 16 juges et leur demander de les regrouper en fonction de leurs ressemblances et leurs différences par rapport aux effets visuels perçus quelque soit le support (textile, papier, plaquette,...). La consigne donnée au panel est de regrouper les produits (échantillons) qui se ressemblent et de mettre dans des groupes séparés les produits qui semblent différents afin de créer des familles d'effets.

Différentes familles d'échantillons ont été créées par les juges durant cette épreuve. Le panel a créé des familles d'effets qui réunissent différents supports (textiles, plaquettes cosmétique,...). Le nombre de groupes, le nombre de produits par groupe et la nature du support par groupe sont différents d'un juge à un autre. Pour mieux différencier ces groupes, des analyses statistiques ont été utilisées, à savoir la technique de Multidimensional Scaling (MDS) et la méthode de Classification ascendante hiérarchique (CAH) (Torgerson, 1958).

5.5.3.1 Technique de Multidimensional Scaling (MDS)

Avec les données collectées à l'issue de cette expérimentation. Nous préparons des matrices de similarités individuelles qui consistent à introduire les données de chaque juge dans une matrice carrée symétrique indiquant les similarités entre les produits. Pour chaque juge et chaque paire d'échantillons (E1, E2), la cellule est égale à 1 dans le cas où les échantillons sont regroupés dans la même classe et 0 dans le cas contraire. La diagonale de cette matrice est composée de 1. En inversant les « 0 » et « 1 » de la matrice de similarité, nous obtenons une matrice de dissimilarité entre des produits (échantillons) pour chaque juge. Ces données ont été traitées par la technique de Multidimensional Scaling (MDS). Celle-ci permet de passer d'une matrice de proximité (similarité ou dissimilarité) entre une série de N échantillons aux coordonnées de ces mêmes échantillons dans un espace à p dimensions. On fixe généralement la valeur de p à 2 ou 3 afin de faciliter la visualisation de ces objets. Dans la pratique, MDS est souvent utilisé dans l'analyse de perceptions et dans le marketing afin d'identifier les distances entre produits à partir de classements par des consommateurs (Torgerson, 1958). Le MDS est une recherche des transformations qui permettent un placement optimal avec la moindre perte d'informations. L'espace optimal de représentation est obtenu par la minimisation d'un critère appelé Stress (Kruskal, 1964). Il indique le degré de contrainte imposé lors de la réduction dimensionnelle. Plus le nombre de dimensions de l'objet final est grand, moindre sera le stress subi au cours de la transformation et plus la représentation des relations sera précise. Borgatti, à propos de la fonction de stress de Kruskal, estime d'une façon empirique qu'un stress final inférieur à 0,1 signifie une excellente représentation des relations originelles. C'est-à-dire un bon ajustement entre les dissimilarités originales et les distances entre les échantillons dans l'espace de représentation. (Borgatti, 1996).

Nous avons utilisé le logiciel XLstat qui permet d'appliquer directement la technique MDS et de calculer directement le stress de Kruskal. Nous avons obtenu une représentation suivant deux dimensions avec un stress égal à 0,146. Cette valeur est acceptée car elle reflète une bonne représentation de l'ensemble des échantillons dans l'espace (voir Figure 4.67). Sur cette figure, on peut distinguer le regroupement de quelques échantillons. Pour identifier ces groupes, une analyse visuelle par notre équipe de laboratoire a été faite. Nous avons constaté l'apparition de trois grands groupes. Le premier F1 correspond à une famille d'échantillons classiques mats, le deuxième groupe F2 correspond aux échantillons qui présentent des

paillettes brillantes à différentes tailles, et le troisième F3 contient des échantillons brillants sans paillettes.

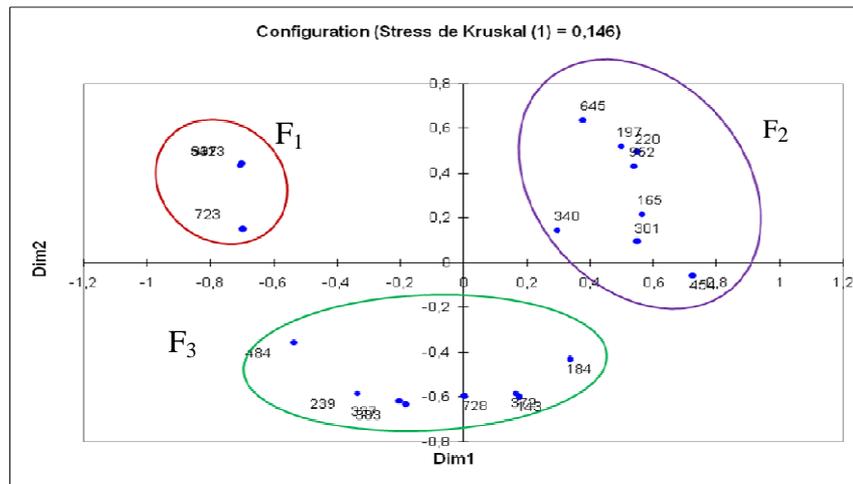


Figure 4.67 : Représentation suivant deux dimensions des distances entre les échantillons obtenus grâce à la technique MDS

Les échantillons classiques ont été bien séparés des autres échantillons à effets et forment une famille solitaire. Par contre les autres échantillons à effets goniochromes ont été classés suivant la présence ou l'absence de critère de scintillement par les paillettes. Ceci informe que l'effet de scintillement est un critère important caractérisant un matériau goniochrome. Toutefois cette technique ne nous a pas renseignés sur la constitution des différents groupes secondaires (sous groupes) qui portent l'information sur la classification des échantillons goniochromes. Par conséquent on a fait appel à une autre technique d'analyse : la méthode de Classification ascendante hiérarchique (CAH).

5.5.3.2 Classification ascendante hiérarchique (CAH).

Nos données de tri libre ont subi une analyse par CAH. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un dendrogramme (cf. Figure 4.68).

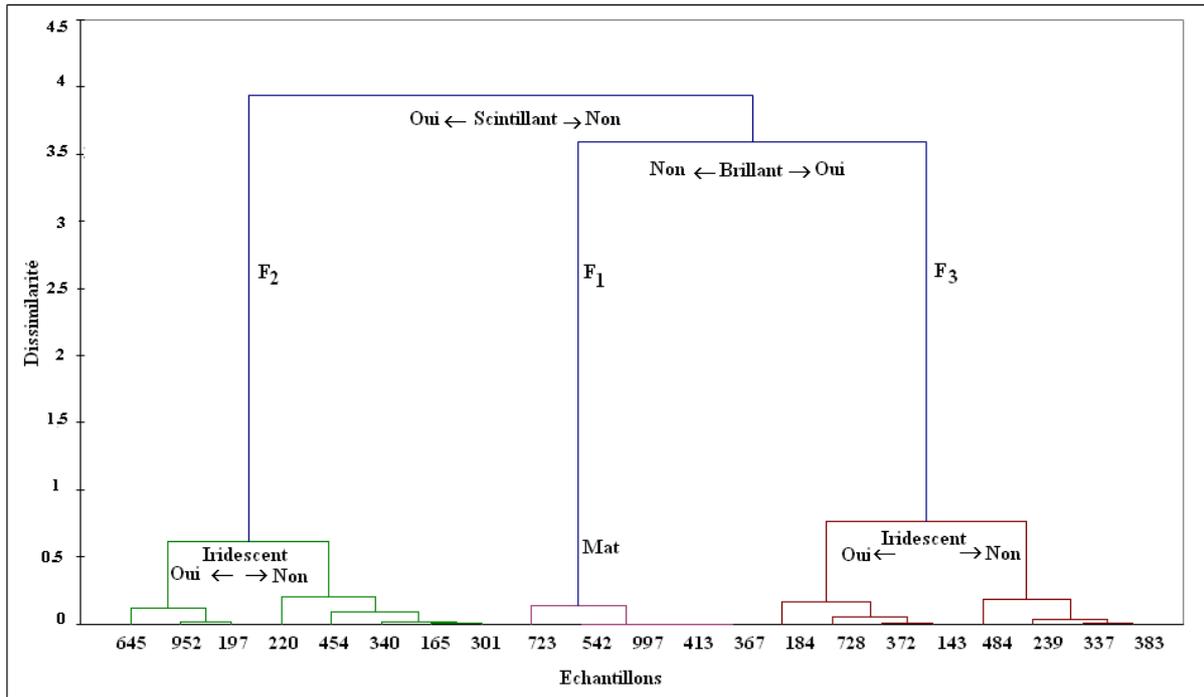


Figure 4.68 : Dendrogramme de la classification hiérarchique de l'ensemble de 21 échantillons

Ce dendrogramme représente les résultats de la classification du panel sous forme d'un arbre hiérarchique. Pour identifier ce classement, nous avons effectué une analyse visuelle en regardant le critère de ressemblance qui regroupe les échantillons situés dans la même branche. A un niveau de dissimilarité égal à 2, on retrouve les trois premiers groupes qui ont été déjà identifiés par analyse MDS à savoir : scintillement, brillant et mat. A un niveau de dissimilarité plus bas égale à 0,3 (cf. Figure 4.69) d'autres sous groupes sont apparus.

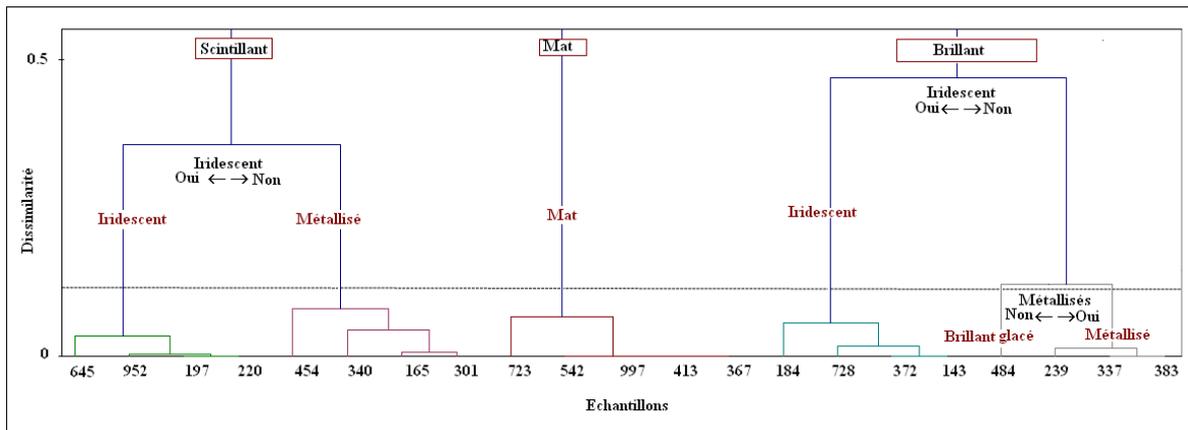


Figure 4.69 : Classification hiérarchique de l'ensemble d'échantillons à un niveau de dissimilarité de 0,2

Le panel a créé également deux sous groupes de famille scintillant. On retrouve un premier qui contient des échantillons scintillants iridescents et un deuxième qui contient des échantillons scintillants non iridescents mais à effet métallisé. Pareillement pour la famille

d'échantillons brillants, on retrouve aussi un sous groupe qui contient des échantillons iridescents et un deuxième non iridescent.

A un niveau de dissimilarité de 0,2 on remarque que les échantillons brillants non iridescents ont été retriés pour former deux sous groupes. Un groupe à effet métallisé et un autre à effet brillant glacé.

Si on descend davantage à un niveau encore plus bas de l'arbre hiérarchique, les échantillons iridescents ont été triés par le panel suivant leur degré de changement de couleur. Par contre, ceux scintillants à effet métallisé, ont été classés suivant la nature de leurs paillettes.

Le résultat de cette épreuve montre que l'ensemble d'échantillons utilisés pour notre étude peuvent être classés en six différentes familles d'effets : mat, brillant glacé, brillant à effet métallisé, brillant iridescent, scintillants iridescents et scintillants métallisés. Ceci quelque soit le support (textile, papier, couche picturale). Le panel a repéré des effets métallisés et des effets d'iridescence associés à des effets de scintillements et de brillance. Il a généré quatre familles d'effets goniochromes : Brillant à effet métallisé, Brillant iridescent, Scintillant iridescent et Scintillant métallisé.

Pour la suite de l'étude, Il est nécessaire de travailler avec des échantillons de même nature. C'est pourquoi nous avons réalisé un autre tri avec 21 échantillons goniochromes de même support. Le but est de déterminer les échantillons représentatifs et générer des attributs sensoriels pour chaque effet.

Le résultat du deuxième tri sur les échantillons goniochromes est présenté dans le graphique (cf. Figure 4.70).

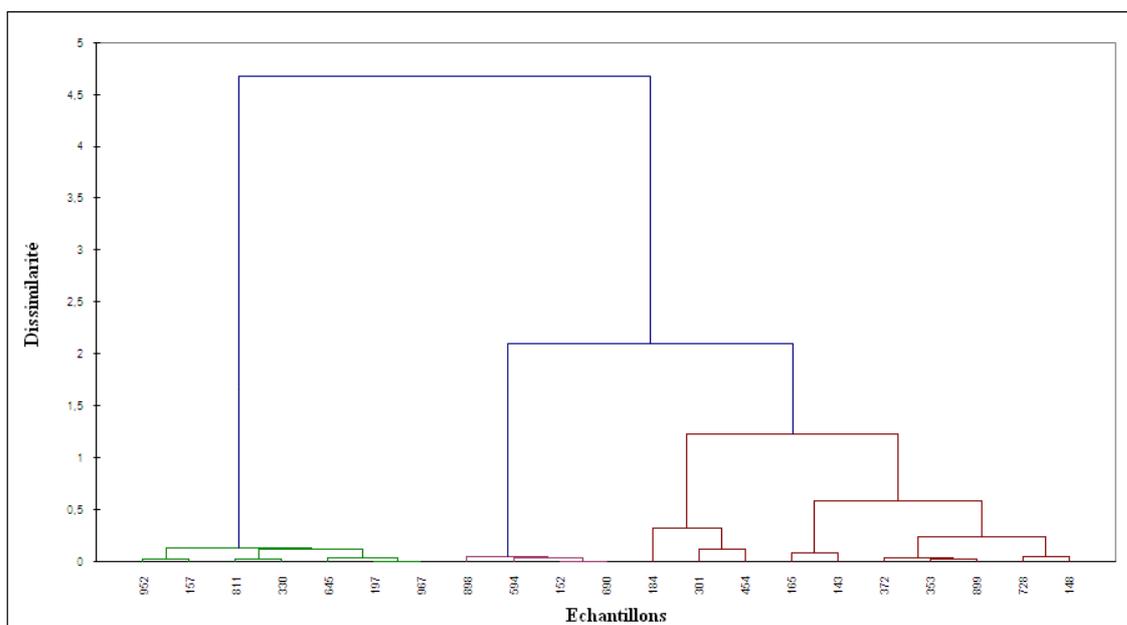


Figure 4.70 : Dendrogramme de la classification hiérarchique de l'ensemble de 21 échantillons goniochrome

L'épreuve de tri libre sur les échantillons goniochromes fait apparaître deux grands groupes. Le premier correspond aux échantillons scintillants non iridescents et le deuxième scintillants iridescents. Le dernier est encore divisé en plusieurs sous groupes suivant des critères comme le degré d'iridescence, la taille de paillettes, l'intensité de scintillement,...

Par l'intermédiaire de ces deux tris nous avons pu choisir huit échantillons : sept échantillons représentatifs des familles goniochromes et un représentatif de la famille mat. Ces échantillons vont servir à la génération des attributs sensoriels qualifiant les familles goniochromes. Les autres échantillons vont être utilisés pour l'entraînement.

5.5.4 L'élaboration d'un profil sensorielle « méthode conventionnelle »

5.5.4.1 Détermination des attributs sensoriels

Les sept échantillons de plaquette cosmétique représentatifs des familles goniochromes ont été présentés à chaque juge un par un. Nous avons commencé par une phase individuelle de génération de termes descriptifs, chaque juge a fait une description complète du produit avec tous les termes qui lui viennent à l'esprit en tenant compte seulement de l'effet perçu. Dans un deuxième temps, les juges ont discuté ensemble le choix de leurs descripteurs. Cette discussion a permis d'éliminer des termes et de faire surgir d'autres termes. Les termes hédoniques et non pertinents ont été écartés et les termes redondants ont été remplacés par un seul mot synonyme défini par le panel. A la fin de cette étape, on a abouti à une liste primaire des termes descriptifs cités dans le tableau 4.12

Termes générés au cours de la phase individuelle	Termes générés au cours de la phase de mise en commun
Brillant uniforme, Lustreux, Lumineux, Laqué Satiné, Reflet coloré, Cuivré Argenté Métallisé, brillant non uniforme Eclaircissement et assombrissement de couleur, la couleur s'éteint Pailleté, Rugueux, Non uniforme Paillettes fines, grains moyens, gros grains Paillettes denses, Paillettes éparpillés, Paillettes dispersés Couleurs pétilles, scintillant, granuleux Cristal, Glacé Nacrée, Teintes Variés, Mélange de plusieurs couleurs Couleurs hétérogènes, Couleurs variables, Couleur changeantes Teinte pas stable, Teinte non uniforme Saturations variés, Saturation pas stable Clarté variée, Clarté pas stable Couleurs chromées, Couleurs dichromes, Couleurs trichromes Deux couleurs, Trois couleurs, Plus que deux couleurs	Brillant Reflet coloré Métallisé La couleur s'éteint Pailleté Taille des grains Densité des grains Intensité de scintillement Cristal Irisée La couleur change Iridescent changement de saturation Changement de clarté Chromé Nombre de couleurs

Tableau 4.12 : Descripteurs générés au cours de la phase individuelle et la phase de mise en commun

Durant la phase de la génération des termes, les panelistes ont senti le besoin de s'accorder sur des angles d'observation pour définir leurs descripteurs. Ils ont défini cinq géométries d'évaluation suivant lesquelles ils différencient plus d'effets. Ils ont défini une géométrie dynamique et quatre autres statiques : 3 géométries avec trois angles d'observation par rapport à la normale de l'échantillon (un angle à 45°, 90° et un angle rasant) et une géométrie avec échantillon évalué à plat (voir tableau 4.13)

Pour un bon contrôle des angles d'observation, un porte échantillon a été construit afin d'assurer un bon placement de l'échantillon suivant les 3 angles 45°, 90° et $\pm 0^\circ$.

Géométrie d'évaluation dynamique	
<p><u>Echantillon en mouvement</u></p> <p>Echantillon placé à hauteur des yeux sous la source, sa longueur horizontale est plaquée contre le fond de la cabine.</p> <p>Le juge le fait tourner sur lui-même autour de la ligne de contact entre l'échantillon et la cabine</p>	
Géométries d'évaluation statiques	
<p><u>Echantillon posé sur la table :</u></p> <p>Echantillon posé à plat sur la table sous la source contre le fond de la cabine</p>	
<p><u>Echantillon placé suivant un angle d'observation rasant :</u></p> <p>Echantillon placé à hauteur des yeux, sous la source contre le fond de la cabine à $\pm 0^\circ$ par rapport à la normale (angle d'observation rasant).</p>	
<p><u>Echantillon placé suivant un angle d'observation à 45°:</u></p> <p>Echantillon placé sous la source contre le fond de la cabine à 45°.</p> <p>Le juge place l'échantillon à hauteur de ses yeux puis il le descend jusqu'à ce que le reflet de la source apparaisse.</p>	
<p><u>Echantillon placé suivant un angle d'observation à 90° :</u></p> <p>Echantillon placé à hauteur des yeux, sous la source contre le fond de la cabine à 90°.</p>	

Tableau 4.13 : Géométries d'évaluation définies par le panel

Pour réduire la liste des termes, le panel a évalué les descripteurs issus de la phase de mise en commun suivant ces géométries. Cette évaluation a été effectuée sur les échantillons représentatifs des familles goniochromes. Le panel a attribué à chaque descripteur une note de 0 à 5 correspondant à l'intensité de la sensation perçue. Un exemple de questionnaire d'évaluation est présenté dans l'annexe 4.1.

On a réalisé un classement décroissant des descripteurs en fonction de la moyenne géométrique M qui correspond à la racine carrée du produit de la fréquence de citation F et l'intensité relative I de chaque descripteur (Chollet, 2010).

$$M = \sqrt{F \times I}$$

Avec F , est le nombre de citations du descripteur rapporté au nombre total de citations possibles pour le descripteur. Il est exprimé en pourcentage.

$$F = \frac{1 - \text{nombre des valeurs nulles}}{\text{nombres des juges} \times \text{nombre des produits}}$$

I est le rapport de la somme des intensités données par l'ensemble des panélistes pour un descripteur à la somme des intensités maximales possibles pour ce descripteur. Il est exprimé en pourcentage.

$$I = \frac{\sum \text{notes de tous les juges par descripteur}}{\text{nombres des juges} \times \text{nombre des produits} \times \text{la note maximale}}$$

Dans notre approche, M est utilisé pour caractériser la pertinence de chaque descripteur lors de la procédure d'évaluation. A partir de la liste des descripteurs en décroissance avec la moyenne géométrique M (résultats en annexe 4.2), nous obtenons les descripteurs les plus pertinents et les plus utilisés correspondant aux premiers rangs de la liste. Les descripteurs situés à la fin de la liste, correspondant à des valeurs de M inférieures à 10%, seront éliminés. Ils sont les moins employés par les panélistes.

Une classification ascendante hiérarchique (CAH) a été réalisée afin de mettre en évidence les corrélations entre les descripteurs restants et par conséquent de regrouper les descripteurs redondants, comme (pailleté à 0° et pailleté à 90°) et (métallisé à 0 et brillant à 90°). Nous avons gardé un seul terme qui désigne un ensemble de descripteurs regroupés (annexe 4.3). La nouvelle liste de descripteurs est présentée dans le Tableau 4.14.

<i>Liste des descripteurs</i>
Iridescent
Changement de saturation
Changement de clarté
Densité de paillettes
Brillant_Echt 45°
Brillant_Echt 90°
Brillant_Echt 0°
Brillant_Echt posé
Densité de paillettes_Echt 45°
Densité de paillettes_Echt 90°
Densité de paillettes_Echt 0°
Densité de paillettes_Echt posé
Intensité de scintillement
Intensité de scintillement_Echt 45°
Intensité de scintillement_Echt 90°
Intensité de scintillement_Echt 0°
Intensité de scintillement_Echt posé
Tailles des paillettes
Tailles des paillettes_Echt 45°
Tailles des paillettes_Echt 90°
Tailles des paillettes_Echt 0°
Tailles des paillettes_Echt posé
Irisé_Echt 45°
Irisé_Echt 90°
Irisé_Echt 0°
Irisé_Echt posé

Tableau 4.14 : La liste des 26 descripteurs après analyse CAH

Cette liste contient l'ensemble des descripteurs évalués suivant les différentes géométries définies par le panel. Néanmoins, durant l'épreuve de la notation, certains descripteurs sont constamment absents dans certaines géométries. En conséquence il est nécessaire de faire un deuxième tri des descripteurs en fonction des géométries d'évaluation afin de retrancher ceux qui sont insignifiants.

Par conséquent le panel a évalué les descripteurs de la dernière liste suivant toutes les géométries statiques et dynamiques. Après l'épreuve de la notation, on a réalisé également un classement décroissant des descripteurs en fonction de la moyenne géométrique M . Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.15.

	Moyenne géométrique	Fréquence relative	Fréquence cumulée
Brillant_Echt 45°	79,513	8%	100%
Densité de paillettes_Echt 45°	71,334	7%	92%
Changement de clarté	70,104	7%	85%
Densité de paillettes	67,305	7%	78%
Changement de saturation	58,222	6%	71%
Intensité de scintillement	57,648	6%	65%
Intensité de scintillement_Echt 45°	51,973	5%	60%
Iridescent	49,943	5%	55%
Brillant _Echt posé	49,943	5%	50%
Densité de paillettes_Echt 90°	46,018	5%	45%
Densité de paillettes_Echt posé	43,549	4%	40%
Densité de paillettes_Echt 0°	38,980	4%	36%
Tailles des paillettes_Echt 45°	34,726	3%	32%
Tailles des paillettes	33,257	3%	28%
Brillant_Echt 90°	32,139	3%	25%
Irisé_Echt 45°	28,659	3%	22%
Intensité de scintillement_Echt 90°	23,385	2%	19%
Brillant_Echt 0°	22,720	2%	17%
Intensité de scintillement_Echt posé	21,213	2%	14%
Tailles des paillettes_Echt 90°	19,504	2%	12%
Intensité de scintillement_Echt 0°	19,362	2%	10%
<i>Irisé_Echt 0°</i>	<i>19,300</i>	<i>2%</i>	<i>8%</i>
<i>Tailles des paillettes_Echt 0°</i>	<i>18,254</i>	<i>2%</i>	<i>6%</i>
<i>Tailles des paillettes_Echt posé</i>	<i>17,512</i>	<i>2%</i>	<i>5%</i>
<i>Irisé_Echt posé</i>	<i>16,064</i>	<i>2%</i>	<i>3%</i>
<i>Irisé_Echt 90°</i>	<i>13,081</i>	<i>1%</i>	<i>1%</i>

Tableau 4.15 : Résultats de classement des descripteurs en fonction des géométries d'évaluation

Les descripteurs ainsi triés forment une liste dont la partie initiale contient beaucoup plus d'informations que la partie finale. Cinq descripteurs situés en bas de la liste ont été retirés de l'ensemble de descripteurs. On a gardé ceux qui possèdent le poids le plus élevé et qui sont les plus employés par la majorité des juges et ceci pour un grand nombre de produits. Le descripteur *Taille de paillette* a été éliminé également par le panel au cours de cette phase. Selon le panel les descripteurs *Densité des paillettes* et *Tailles des paillettes* sont corrélés. Ils n'ont gardé que le descripteur *Densité des paillettes*. En final, on aboutit à une liste finale de 18 descripteurs regroupés dans le tableau 4.16.

	<i>Liste des descripteurs</i>
A1	Changement de saturation
A2	Changement de clarté
A3	Intensité de scintillement
A4	Densité de paillettes
A5	Intensité de scintillement_Echt posé
A6	Densité de paillettes_Echt posé
A7	Brillant_Echt 0°
A8	Intensité de scintillement_Echt 0°
A9	Densité de paillettes_Echt 0°
A10	Brillant_Echt posé
A11	Intensité de scintillement_Echt 45°
A12	Densité de paillettes_Echt 45°
A13	Brillant_Echt 45°
A14	Intensité de scintillement_Echt 90°
A15	Densité de paillettes_Echt 90°
A16	Irisé_Echt 45°
A17	Brillant_Echt 90°
A18	Iridescent

Tableau 4.16 : Liste des descripteurs après classement

Ces 18 descripteurs peuvent se présenter en 7 attributs qui peuvent être évalués suivant les cinq géométries définies précédemment par le panel (voir Tableau 4.17).

Descripteurs	Évalué en géométrie dynamique	Évalué en géométrie statique posé à table	Évalué en géométrie statique. Echantillon évalué suivant un angle d'observation rasant	Évalué en géométrie statique. Echantillon évalué suivant un angle d'observation à 45°	Évalué en géométrie statique. Echantillon évalué suivant un angle d'observation à 90°
Changement de saturation	A1				
Changement de clarté	A2				
Intensité de scintillement	A3	A5	A8	A11	A14
Densité de paillettes	A4	A6	A9	A12	A15
Irisé					A16
brillant		A7	A10	A13	A17
Iridescent	A18				

Tableau 4.17 : Liste des attributs sensoriels caractérisant un objet goniochrome

5.5.4.2 Elaboration d'une fiche descriptive pour l'analyse sensorielle

Après la phase de génération des attributs sensoriels, le panel a mis en place une fiche descriptive qui contient un lexique. Cette fiche définit chaque attribut ainsi que la spécification de ses limites maximales et minimales (voir Tableau 4.18).

Descripteur	Définition	Borne Minimale	Borne Maximale
Iridescent	Nombre de couleurs aperçues quand la géométrie d'observation change (couleur = rouge, vert, bleu...)	Quelle que soit la géométrie d'observation on voit toujours la même couleur	Quand la géométrie d'observation change, on peut voir plus que 5 couleurs
Changement de saturation	Quand la géométrie d'observation change, la saturation change.	La saturation ne change pas du tout.	La saturation change beaucoup.
Changement de clarté	Quand la géométrie d'observation change, la clarté change.	La clarté ne change pas du tout.	La clarté change beaucoup.
Intensité de scintillement	Brillance des paillettes par rapport au fond	Les paillettes ne brillent pas plus que le fond	Les paillettes brillent beaucoup plus que le fond
Scintillant_densité surfacique des paillettes	Eparpillement et dispersion des paillettes sur la surface	Paillettes éparées	Paillettes denses
Irisé	Sans bouger l'échantillon, plusieurs couleurs sont visibles, comme dans un arc en ciel ou une tache d'huile.	Une seule couleur	Un grand nombre de couleurs
Brillant	On voit une image nette de la source de lumière, c'est l'effet miroir.	Mat	Brillant comme miroir

Tableau 4.18 : Protocole d'évaluation défini par le panel spécifiant chaque attribut

Durant la phase d'entraînement et au moment de l'évaluation finale des intensités de descripteurs, le panel doit se référer à ce lexique ainsi qu'au protocole d'évaluation (voir tableau 4.13).

5.5.4.3 Entraînement

La phase d'entraînement permet au juge de se familiariser avec les descripteurs et de pratiquer le protocole grâce à des explications orales et des applications pratiques.

A la fin de cette phase le panel est capable d'évaluer correctement les différents attributs. Durant chaque séance d'entraînement un questionnaire d'évaluation, par échantillon, est présenté au panel. Ce questionnaire contient tous les descripteurs déjà définis associés à une échelle d'intensité (choisie par le panel).

Cette phase est très importante. Elle conditionne la fiabilité des résultats. Nous avons programmé une succession de séances réparties sur plusieurs semaines. Durant chaque séance on présente trois ou quatre échantillons au juge qui va apprendre à les décrire.

Au fur et à mesure des séances, le panel mémorise les effets caractéristiques des échantillons et les échantillons étalons des bornes maximales et minimales de chaque descripteur. La

répétition de cet exercice sur un même descripteur conduit à la mémorisation des niveaux de l'échelle de notation de l'intensité de chaque descripteur et à l'obtention d'un accord entre les juges.

5.5.4.4 Contrôle des performances

A la fin des séances d'entraînement, il est important de contrôler l'efficacité du panel. Il est nécessaire de vérifier que les juges ont bien acquis la méthode d'évaluation des différents descripteurs. Le contrôle de performance consiste à évaluer le pouvoir discriminant, la répétabilité et le degré d'accord des juges (Lesschaeve, 1997). On a présenté, durant deux séances séparées, les mêmes échantillons codés différemment et on les a présentés dans des ordres différents. Trois échantillons ont été évalués par le panel durant les deux séances. Ces échantillons n'ont pas été exposés précédemment durant les séances d'entraînement. Le questionnaire présenté au panel durant cette phase peut être consulté en annexe 4.4.

Nous avons réalisé une évaluation de la performance globale du panel qui a été menée à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA) à trois facteurs (produits, juges, répétitions).

5.5.4.4.1 L'analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance est une méthode qui permet de déterminer s'il existe des différences significatives entre plusieurs objets évalués selon une variable quantitative pour laquelle on dispose de plusieurs répétitions. C'est une technique paramétrique d'analyse dont l'objectif est d'étudier l'impact des variables qualitatives ou de leurs combinaisons sur une variable quantitative. Ces variables qualitatives sont appelées *facteurs* et leurs modalités, *niveaux*. L'analyse de variance est utilisée en analyse sensorielle pour mesurer les performances des panels afin de vérifier la qualité de l'entraînement (Couronne, 1997).

Dans notre cas, une évaluation de la performance globale du panel peut être menée à l'aide d'une analyse de variance à trois facteurs (produits, juges et répétitions) pour chaque attribut. Cette technique permet de chercher les variations qui existent entre chaque note individuelle et la note moyenne entre les différents facteurs. On parle de la recherche de la source de variation (Urdailleta, 2001)..

- Une variation due aux différences entre produits : aux moins deux produits sont différenciés (test de la discriminabilité du panel).
- Une variation due aux différences entre juges : aux moins deux juges utilisent différemment l'échelle de notation.

- Une variation due à l'interaction (produit \times juge) : les juges ne classent pas de la même manière les différents produits.
- Une variation due à l'interaction (répétition \times juge) : il s'agit d'un défaut de répétabilité pour l'ensemble des produits, au moins deux couples (séances, juges) sont différenciés.

L'analyse ANOVA fournit un tableau qui contient toutes les sources de variations pour chaque attribut (A_i). Le Tableau 4.19 fournit un exemple des résultats d'analyse ANOVA faites sur l'attribut changement de saturation (A_1).

	Sources de variation	S.C.E.	C.M.E.	F calc.	Proba.
Attribut (A_1)	Produit	388,49	194,25	289,22	<0,0001
	Juge	28,62	2,6	3,87	<0,0010
	Interaction (produit \times juge)	97,2	4,42	6,58	<0,0001
	Résidus	24,18	0,711	0,84	

Tableau 4.19 : Tableau fourni par analyse ANOVA contenant toutes les sources de variations

- SCE : somme des carrés des écarts.
- CME : carré moyenne des écarts: il permet d'estimer l'importance de chaque source de variation.
- Fcalc : le rapport entre le CME d'une source de variation (produit ou juges) et le CME de l'interaction (produit \times juge).
- Proba : Probabilité de la source de variation.

Ce tableau permet d'étudier les facultés de discrimination du groupe en regardant la probabilité de la source de variation du facteur (Produit). Pour vérifier le consensus des juges, on regarde la probabilité de la variation de l'interaction entre les deux facteurs (produit \times juge)(Chollet.2010).

5.5.4.4.2 Contrôle de la discrimination du panel

Le pouvoir discriminant peut être défini comme la capacité à détecter une différence entre deux ou plusieurs échantillons pour un descripteur donné.

Nous posons au départ l'hypothèse H_0 «pas de différence perçue entre les produits». Nous étudions ensuite la probabilité «Proba» que cette hypothèse se réalise. On présente souvent un degré de signification, défini comme la plus petite valeur du risque pour laquelle l'hypothèse nulle est rejetée. Cette valeur du risque est appelé par les statisticiens risque α ou risque de première espèce. Beaucoup de chercheurs considèrent comme acceptable un risque de 5%. Mais cette valeur peut varier suivant la complexité de test. L'expérimentateur peut prendre un risque plus élevé ou un risque plus faible.

Prendre un risque de 5% pour rejeter l'hypothèse nulle signifie que l'expérimentateur a au plus 5 chances sur 100 de se tromper en affirmant que «les produits ne sont pas significativement différents».

Dans notre cas pour contrôler le pouvoir discriminant des juges, on regarde la probabilité ANOVA pour tous les attributs (voir annexe 4.5).

- Si la probabilité ANOVA $< 5\%$: La probabilité ANOVA est petite. H_0 est rejetée. Les échantillons sont significativement différents. Le panel est discriminant sur un descripteur donné.
- Si la probabilité ANOVA $> 5\%$: La probabilité ANOVA est grande. H_0 est acceptée. Les échantillons ne sont pas significativement différents. Le panel n'est pas discriminant sur un descripteur donné.

Le Tableau 4.20 regroupe toutes les probabilités associées à chaque descripteur, triées de façon décroissante.

Attributs	Probabilité sur facteur échantillon	
Intensité de scintillement_0°	0,0328	PANOVA < 0,05 Panel a constaté une différence entre les 3 produits
Irisé_Ech45°	0,0009	
Changement de saturation	<0,0001	
Changement de clarté	<0,0001	
Intensité de scintillement	<0,0001	
Densité de paillettes	<0,0001	
Intensité de scintillement_posé	<0,0001	
Densité de paillettes_posé	<0,0001	
Brillant_posé	<0,0001	
Densité de paillettes_0°	<0,0001	
Brillant_Ech 0°	<0,0001	
Intensité de scintillement_45°	<0,0001	
Densité de paillettes_45°	<0,0001	
Brillant_45°	<0,0001	
Intensité de scintillement_90°	<0,0001	
Densité de paillettes_90°	<0,0001	
Brillant_90°	<0,0001	
Iridescent	<0,0001	

Tableau 4.20 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant la probabilité ANOVA 2 facteurs (produit × juge)

Dans notre cas, on a une probabilité ANOVA < 5% pour la totalité des attributs. Le panel est discriminant sur l'ensemble des échantillons au seuil de 5%.

5.5.4.4.3 Contrôle de la répétabilité du panel

La répétabilité des juges est évaluée à partir des données recueillies au cours des deux séances de notation sur trois produits. A partir des notes relatives à chaque juge et à chaque descripteur, nous avons effectué une analyse de la variance à un facteur (juge), en considérant les produits comme niveaux de facteur de classification (3 niveaux = 3 produits).

La reproductibilité des notations d'un critère pour un même produit par chaque juge au cours de deux séances est évaluée en observant la variance intra produits précisée par l'analyse de variance à un facteur contrôlé qui rend compte des variations entre deux notes attribuées à un même produit.

Le contrôle de l'écart-type résiduel \sqrt{CME} appelé aussi erreur type d'estimation est la racine carré de la valeur du carré moyen pour le «Résidu» (voir Tableau 4.19) informe sur la répétabilité du panel.

La norme AFNOR (AFNOR, 1990) recommande d'utiliser \sqrt{CME} , comme indice de non fiabilité. Si cette quantité est grande, supérieure à 1 cela signifie que les juges n'évaluent pas de la même façon courant les deux séances. Donc le panel est considéré comme non répétable.

Dans le cas contraire $\sqrt{CME} < 1$, le panel est considéré comme homogène et répétable. Le

Tableau 4.21 présente les résultats de la répétabilité du notre panel.

Le seuil de non fiabilité peut varier suivant la complexité de test. L'expérimentateur peut prendre un indice plus élevé ou plus faible. Nous n'avons pas trouvé de travaux traitant de ce sujet dans notre domaine (des matériaux goniochromes). Dans le domaine des matériaux goniochromes, il n'y avait pas des travaux qui traitent ce sujet. Vu la complexité des critères évalués, nous avons choisi de travailler avec un indice de non fiabilité supérieur ou égale à 1.

Attributs	Racine CME	
Brillant_90°	1,729	racine de CME > 1 Panel n'est pas répétable
Brillant_Ech 0°	1,712	
Brillant_45°	1,655	
Densité de paillettes	1,575	
Intensité de scintillement_45°	1,092	racine de CME < 1 Panel est répétable
Densité de paillettes_45°	1,078	
Densité de paillettes_90°	1,005	
Intensité de scintillement	0,988	
Changement de clarté	0,930	
Densité de paillettes_posé	0,882	
Brillant_posé	0,843	
Changement de saturation	0,819	
Irisé_Ech45°	0,574	
Densité de paillettes_0°	0,490	
Intensité de scintillement_90°	0,346	
Intensité de scintillement_posé	0,300	
Intensité de scintillement_0°	0,300	
Iridescent	0,245	

Tableau 4.21 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant l'erreur résiduelle issue de l'ANOVA à 2 facteurs (produit × juge)

Les juges n'ont pas été assez répétables sur quatre attributs de la liste. D'une séance à une autre, ils ne notent pas de la même façon l'attribut Brillant évalué en géométries statiques à 0°, 45° et 90° ainsi que l'attribut Densité de paillette évalué en géométrie dynamique. Ceci est peut être dû à un problème de mémorisation des échantillons de référence. Il est nécessaire de réentraîner le panel sur ces quatre attributs.

5.5.4.4.4 Contrôle de consensus du panel

Le contrôle de consensus est un moyen de vérifier la concordance des réponses des juges qui consiste à comparer les mesures propres à chaque juge moyennées sur les répétitions, avec celles obtenues par moyennage des juges et répétitions (Couronne, 1997).

Avec la méthode d'analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs (juge \times produit), la probabilité qui correspond à l'interaction (produit \times juge) est calculée.

Nous posons l'hypothèse H_0 «les juges notent tous de la même façon». Puis nous étudions la probabilité «Proba» que cette hypothèse se réalise.

Si cette Probabilité est :

- Supérieure à 5%, cela signifie que l'hypothèse H_0 est considérée comme vraie: les juges notent tous de la même façon.
- Inférieure à 5%, cela signifie que l'hypothèse H_0 est rejetée : les juges ne notent pas tous de la même façon.
- Les probabilités correspondant à l'interaction (produit \times juge) pour les 18 attributs sont regroupées dans le Tableau 4.22

Attributs	Probabilité :	
	Interaction (produit × juges)	
Brillant_45°	0,9561	PANOVA > 0,05 Les juges notent tous de la même façon Panel consensuels
Brillant_Ech 0°	0,3196	
Intensité de scintillement_45°	0,2994	
Intensité de scintillement_0°	0,1424	
Intensité de scintillement	0,0766	
Brillant_90°	0,0594	
Densité de paillettes	0,0535	
Irisé_Ech45°	0,0505	
Changement de saturation	0,0001	PANOVA < 0,05 Panel non consensuels
Changement de clarté	0,0001	
Intensité de scintillement_posé	0,0001	
Densité de paillettes_posé	0,0001	
Brillant_posé	0,0001	
Densité de paillettes_0°	0,0001	
Densité de paillettes_45°	0,0001	
Intensité de scintillement_90°	0,0001	
Densité de paillettes_90°	0,0001	
Iridescent	0,0001	

Tableau 4.22 : Descripteurs triés par ordre décroissant suivant l'indice d'interaction issu de l'ANOVA, 2 facteurs (produit × juge)

L'analyse de variance d'interactions entre les facteurs (produit × juge) nous informe que l'interaction n'est pas significative au seuil de 5% pour les 8 descripteurs.

Le panel évalue de la même façon ces descripteurs. Ils ont les mêmes appréciations des différences entre les trois échantillons pour ces dix critères. Ces descripteurs ont été bien assimilés.

Les autres descripteurs de la liste sont moins bien assimilés par les panélistes. L'évaluation des échantillons suivant ces descripteurs diffère d'un juge à un autre. Des séances d'entraînement ont été rajoutées pour revoir la définition de ces descripteurs et les retravailler. L'étude de fiabilité de groupe a montré que les juges ont un fort pouvoir discriminant. Ils arrivent à distinguer une différence significative entre les trois échantillons et ceci pour tous les attributs. Les juges sont assez répétables, mais ils ne sont pas en accord concernant l'évaluation de certains critères.

Des séances d'entraînement ont été rajoutées. On a retravaillé spécialement les descripteurs pour lesquels le panel n'a pas été répétable et consensuel. Plusieurs échantillons ont été notés et comparés par les juges afin de leur permettre une mémorisation des échantillons de référence. Ces séances ont été arrêtées lorsque une bonne fiabilité de panel a été assurée (répétable, consensuel et discriminant).

5.5.5 Evaluation de l'intensité des descripteurs

Suite aux phases d'apprentissage des descripteurs et à la phase d'entraînement, le panel est maintenant prêt à procéder à l'épreuve d'évaluation finale et à déterminer les descripteurs les plus pertinents pour caractériser les effets goniochromes.

Le protocole défini par le panel a été suivi pour l'évaluation finale. Cette dernière a été réalisée immédiatement après les séances d'entraînement, afin d'éviter que les juges oublient leurs références de produits. Certains juges ayant quitté le panel en cours d'entraînement, le nombre de juges ayant participé à l'évaluation finale est inférieur au nombre de juges initial (10 personnes). L'évaluation finale s'est déroulée en 2 séances d'une demi-heure chacune. Les juges ont évalué 8 échantillons en monadique séquentiel (un produit après l'autre). Il s'agit de 7 échantillons goniochromes et un échantillon classique qui sert de référence.

Des analyses statistiques par analyse de variance ont été réalisées afin de mettre en évidence les différences de perception entre les huit échantillons pour tous les descripteurs et d'étudier la variabilité des réponses des juges et leurs répétabilité. Le tableau suivant regroupe tous les résultats des analyses de variances réalisées sur les huit échantillons.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18
Proba (Echantillons)	0,03	0,05	0,11	0,04	0,03	0,22	0,01	0,04	0,55	0,28	0,01	0,40	0,08	0,12	0,36	0,17	0,12	0,01
Proba (Echantillons*Juges)	0,19	0,23	0,78	0,41	0,29	0,04	0,38	0,15	0,54	0,30	0,17	0,01	0,61	0,44	0,55	0,23	0,48	0,65

Tableau 4.23 : Tableau regroupant toutes les probabilités ANOVA pour tous les facteurs correspondant au 18 attributs

La deuxième ligne du tableau 4.23 regroupe les probabilités de l'ANOVA pour le facteur « Echantillon ». Cette probabilité représente l'analyse de la variabilité des notes entre les huit échantillons.

Une probabilité ANOVA $< 5\%$ a été obtenue pour les attributs suivants : Changement de saturation, Changement de clarté, Densité des paillettes, Iridescent, Intensité de scintillement_posé, Brillant_posé, Intensité de scintillement_0° et Intensité de scintillement_45°.

Le panel utilise uniquement ces huit attributs pour marquer les différences qui existent entre les échantillons. Les autres attributs ne sont pas discriminants : Le panel ne voit pas de différence entre les 8 échantillons pour ces critères. Les valeurs de la troisième ligne du tableau 4.13 sont les valeurs de la probabilité ANOVA qui servent à étudier l'accord entre les juges pour les discriminations qu'ils font pour les différents produits. Nos résultats d'analyse de variance nous indiquent que l'interaction est significative au seuil de 5% pour deux attributs : Densité de paillettes_posé et Densité de paillettes_45°. Ces deux attributs sont moins bien compris par les panélistes. Néanmoins l'analyse de variance a montré un accord entre les panélistes. Ils ont les mêmes appréciations des différences entre les échantillons pour la plupart des attributs. Leurs résultats semblent être suffisamment regroupés par échantillon pour révéler un bon consensus. Ceci traduit la fiabilité du panel et la réussite de l'entraînement.

Huit attributs ont marqué la différence entre les échantillons représentatifs des familles goniochromes. Ces attributs sont les plus caractérisant d'un matériau goniochrome. Les autres semblent moins pertinents et il n'est pas nécessaire de les conserver pour la suite de l'étude.

Le panel a complètement écarté tous les attributs évalués suivant la géométrie statique à 90°. Il évalue les attributs Iridescent, Changement de clarté, Changement de saturation, Densité de paillettes suivant la géométrie dynamique. L'attribut brillant est évalué suivant deux géométries statiques (échantillon placé à un angle rasant par rapport à la normale de l'échantillon et posé sur table). Ceci est surprenant. En se référant à l'état de l'art, la brillance est toujours évaluée en dynamique. Nos juges sont confrontés à des effets plus frappants que le brillant si bien qu'il est relégué au rang de statique.

L'attribut Intensité de scintillement est évalué également en géométries statiques (échantillon placé à un angle rasant et à 45° par rapport à la normale de l'échantillon).

6. Conclusion

L'épreuve de tri libre réalisée au début de l'étude sensorielle donne des cohérents avec ceux de la caractérisation instrumentale. Les effets de l'iridescence et les effets métallisés sont les deux grandes familles des effets de la goniochromie qui ont été déjà repérées par analyse instrumentale. Par analyse visuelle, le panel les a associés à deux effets supplémentaires : le scintillement et la brillance. Ceci conforme ce qui a été montré au paravent par analyse instrumentale que la brillance est un des attributs de la goniochromie. Par contre pour l'effet de scintillement, l'analyse sensorielle a révélé l'importance de cet attribut qui n'a pas été identifié par caractérisation instrumentale.

D'autre part, cette étude confirme le travail réalisé par McCamy et Kirchner (McCamy, 1998) (Kirchner, 2006). Selon eux le pouvoir scintillant est l'une des propriétés les plus pertinentes d'un objet goniochrome qui conditionne son apparence finale.

Durant cette étude, une liste d'attributs sensoriels a été établie ainsi leur protocole d'évaluation. Ce dernier combine un lexique qui définit chacun de ces attributs, la démarche et les géométries d'évaluation suivant lesquelles les juges distinguent l'effet (Tableau 4.24).

Après une phase d'entraînement et un contrôle de performance, le panel a évalué l'intensité de pouvoir discriminant de chaque attribut afin de déterminer les plus pertinents. Cette épreuve a été réalisée sur huit échantillons représentatifs des différentes familles goniochromes identifiées par tri libre. Ce sont les résultats de cette notation finale que nous pouvons confronter aux résultats de l'évaluation instrumentale.

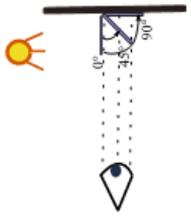
		<i> Géométries d'évaluation </i>		
<i> Descripteur </i>	<i> Définition </i>	<i> Borne Min </i>	<i> Borne Max </i>	
Iridescent	Nombre de couleurs aperçues quand la géométrie d'observation change (couleur = rouge, vert, bleu...)	Quelle que soit la géométrie d'observation on voit toujours la même couleur	Quand la géométrie d'observation change, on peut voir plus que 5 couleurs	
	Changement de saturation	La saturation ne change pas du tout	La saturation change beaucoup.	
	Changement de clarté	La clarté ne change pas du tout	La clarté change beaucoup	
	Densité des paillettes	Eparpillement et dispersion des paillettes sur la surface	Paillettes éparées	
Brillant	On voit une image nette de la source de lumière, c'est l'effet miroir	Mat	Brillant comme miroir	
				
Intensité de scintillement	Brillance des paillettes par rapport au fond	Les paillettes ne brillent pas plus que le fond	Les paillettes brillent beaucoup plus que le fond	
				

Tableau 4.24 : Les descripteurs et leurs protocoles d'évaluation sensorielle

Préface du chapitre cinq :

Etude des corrélations entre les attributs sensoriels et instrumentaux

Dans les chapitres précédents (Chapitres 3 et 4), nous avons défini un ensemble d'attributs qui qualifient le goniochromisme. Les attributs sensoriels : *Changement de saturation, Changement de clarté, Densité de paillettes, Iridescence, Intensité scintillement_posé, Brillant_posé, Brillant_Ech 0°, Intensité scintillement_45°* sont obtenus à partir d'une procédure d'évaluation sensorielle. Les attributs physiques *variation de la teinte, brillance, variation de la clarté, et l'indice Flop* sont des attributs issus d'une caractérisation instrumentale. Parmi ces attributs, l'intensité de scintillement ainsi que le changement de saturation, changement de clarté, sont fortement remarqués par le panel lors de l'évaluation sensorielle. L'idée maintenant est de chercher si les grandeurs physiques mesurées instrumentalement sont capables de prédire les perceptions visuelles des matériaux goniochromes sans avoir recours à l'être humain. Pour ceci, l'étude des corrélations entre les métrologies humaine et instrumentale est très importante car elle permettra d'interpréter les propriétés sensorielles des mesures instrumentales, et de définir, dans un cahier des charges du produit, des indices physiques précis correspondant à une perception visuelle.

Chapitre 5

Etude des corrélations entre les attributs sensoriels et instrumentaux

1. Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons caractérisé instrumentalement les propriétés optiques des matériaux goniochromes. Les grandeurs physiques, de radiométrie, ainsi mesurées existent, qu'un observateur humain soit présent ou pas. Elles nous informent sur la physique du matériau ; elles peuvent donc être intéressantes pour contrôler le procédé de fabrication. Leur évaluation, instrumentale est simple à mettre en œuvre. A partir de ces grandeurs on peut modéliser les grandeurs psycho-physiques de la colorimétrie (teinte, clarté, saturation...). Elles ont pour vocation de traduire la façon dont l'humain perçoit la couleur de surface du matériau. Mais quand le matériau est goniochrome, ces grandeurs s'avèrent insuffisantes pour traduire la façon dont l'humain le voit. Dans le chapitre 4, nous avons caractérisé la perception de l'apparence de ces objets goniochromes par un observateur humain. Les grandeurs sensorielles ainsi évaluées traduisent la façon dont l'humain voit ces matériaux. Ce qui compte pour le fabricant c'est la façon dont l'utilisateur perçoit le matériau. Ces grandeurs peuvent permettre d'établir des tolérances sur les paramètres de fabrication. Par contre, tant que leur évaluation nécessite le recours à des observateurs humains, elle est coûteuse. Si on peut exprimer les grandeurs sensorielles en fonction des grandeurs physiques, alors on peut s'affranchir de l'observation humaine pour le contrôle de l'aspect. On peut aussi définir, dans un cahier des charges du produit, les grandeurs physiques pour réaliser l'apparence désirée...

L'exploration des corrélations entre les métrologies instrumentale et humaine revêt donc un intérêt particulier. Quelques instituts nationaux de métrologie y travaillent. Notamment le LNE-INM/CNAM développe un goniorélectromètre pour caractériser l'apparence de la surface des objets. Ces corrélations sont très mal connues et les dimensions à explorer restent multiples (Obein et al.)

2. Objectifs de l'étude de corrélation entre la métrologie sensorielle et instrumentale

Dans notre cas, On cherche à trouver des corrélations linéaires entre les attributs physiques des matériaux goniochromes et les attributs sensoriels qui traduisent la perception humaine.

Les attributs physiques ont été déjà identifiés par la métrologie instrumentale à l'aide de trois appareils : un spectrophotomètre à multi-angles, un colorimètre conoscopique et un brillancemètre. Les descripteurs sensoriels ont été définis par la métrologie sensorielle à l'aide d'une évaluation visuelle de panel.

La présence de corrélations entre les attributs physiques et instrumentaux permettrait de prédire les caractéristiques sensorielles par des mesures instrumentales et d'identifier également des indices physiques qui définissent une perception visuelle spécifique. Dans notre cas le spectrophotomètre MA98 n'est pas équipé pour contrôler le scintillement. Vu l'importance de cet effet fortement remarqué par le panel, il est intéressant de chercher des relations entre cet attribut sensoriel et les attributs physiques définis par une caractérisation instrumentale. Autrement dit, c'est de rechercher un indice physique qui informe sur le degré de scintillement d'un matériau sans avoir recours à un appareil photo. Notre étude se concentre essentiellement à chercher des corrélations simples entre les attributs.

Nous avons utilisé la méthode d'analyse par ACP (Analyse en Composantes Principales) pour répondre à cet objectif. Cette analyse permet en premier temps de représenter les variables (dans notre cas les attributs physiques et sensoriels) dans un espace sur le quel on peut visualiser les relations qui existent entre eux. En deuxième temps, elle cherche la présence des combinaisons simples par des relations linéaires entre l'ensemble des variables considérées.

L'ACP est une méthode descriptive. Son objectif est de représenter sous forme graphique l'essentiel de l'information contenue dans un tableau de données quantitatif. Elle permet de représenter les individus (les échantillons) et les variables (les attributs) dans un espace ayant un nombre de dimensions réduit (Pagès, 1997).

Le tableau ci-dessous récapitule les attributs physiques et sensoriels qui caractérisent les matériaux goniochromes est sur lesquels l'analyse ACP va être faite.

Attributs physiques	Attributs sensoriels
Etendue de teinte Etendue de saturation Etendue de clarté Indice flop Indice de brillance	Changement de saturation Changement de clarté Densité de paillettes Iridescence Intensité scintillement_posé Brillant_posé Brillant_Ech 0° Intensité scintillement_45°

Tableau 5.25 : Attributs physiques et sensoriels issus des caractérisations instrumentale et sensorielle

3. Recherche des corrélations par Analyse en Composantes Principales

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles (Escofier, 1998). Les données à analyser se présentent sous la forme d'une matrice X, qui comprend en ligne n « individus » que l'on veut décrire (dans notre cas, des échantillons) et en colonnes p « variables » quantitatives qui caractérisent les individus (dans notre cas, des descripteurs sensoriels issus du profil conventionnel ou des variables instrumentales). Dans un tableau de données à p variables, les individus se trouvent dans un espace à p dimensions (Durand, 2002).

Lorsqu'il n'y a que deux dimensions (largeur et longueur par exemple), il est facile de représenter les données sur un plan. Avec trois dimensions (largeur, hauteur et profondeur), c'est plus difficile. Mais au delà de 3 dimensions, il est impossible de représenter les données sur un plan. On obtient un graphique déformé de la réalité. Le rôle de l'ACP est de faire une projection des données afin de les présenter dans un plan minimisant ces déformations. Ce plan est appelé le plan principal. Il est muni d'une base constituée de deux droites perpendiculaires. Elles sont obtenues par des combinaisons linéaires des variables d'origines. Ces droites sont appelées composantes principales, ou axes principaux. Un tableau de données à p dimensions donnera p composantes principales. Nous sommes donc passés d'un tableau de données à p dimensions (impossible à projeter sur un plan) à un tableau de p composantes principales (Husson et al, 2005).

Dans notre cas, pour appliquer l'analyse en ACP, nous avons utilisé des résultats de mesures quantitatives réalisées par analyse instrumentale et sensorielle de huit échantillons

représentatifs des différents effets de la goniochromie. Les résultats de mesure sont présentés dans le tableau suivant :

Ech	Attributs physiques					Attributs sensoriels							
	étendue de teinte	étendue de saturation	étendue de clarté	Indice flop	Indice de brillance	Changement de saturation	Changement de clarté	Densité de paillettes	Iridescence	Intensité scintillement_45°	Brillant_Ech 0°	Intensité scintillement_posé	Brillant_posé
148	72,32	37,36	335,72	2,81	64,03	2,76	3,89	0,15	2,82	0,25	5,14	0,03	1,97
165	143,45	43,13	336,82	0,91	59,17	5,73	6,60	0,07	2,27	0,70	5,72	0,04	3,96
301	166,69	100,51	296,40	3,64	56,57	8,13	6,69	8,77	2,73	8,94	6,44	0,20	4,62
367	7,85	19,54	37,35	2,84	2,6	2,06	1,85	6,30	2,00	8,00	4,20	0,06	10,82
383	198,49	139,05	314,59	18,74	60,27	5,95	7,27	8,32	3,82	0,48	6,04	0,04	6,09
898	109,26	32,46	295,24	23,24	57,33	4,51	6,20	0,27	1,64	0,32	5,98	0,07	5,08
899	196,05	49,11	389,90	11,53	57,87	2,32	2,98	7,16	2,27	5,33	3,96	0,67	3,24
952	81,66	217,43	395,25	17,49	56,4	0,28	0,62	0,02	1,00	0,01	0,28	0,03	0,36

Tableau 5.26 : Tableau récapitulatif des résultats des mesures instrumentales et sensorielles des huit échantillons représentatifs des familles goniochromes

Nous nous sommes servis du logiciel XLSTAT qui permet de calculer directement les corrélations par ACP à partir des données du tableau 5.26 .

L'analyse en composantes principales fournit un cercle de corrélations. Il s'agit d'une projection de l'ensemble des variables centrées réduites dans le plan engendré par les deux composantes principales. Les coordonnées de chaque variable sont les coefficients de corrélation avec la première puis la deuxième composante principale.

L'angle entre 2 variables (X_1 , X_2), mesuré par son cosinus, est égal au coefficient de corrélation linéaire entre les 2 variables: $\cos(\text{angle}) = r(X_1, X_2)$

- Si les projections de ces deux variables sont loin du centre du graphique et proches l'une de l'autre, $\cos(\text{angle}) = r(X_1, X_2) = 1$, alors X_1 et X_2 sont significativement corrélés positivement.
- Si les projections de ces deux variables sont loin du centre du graphique et orthogonales entre elles, $\cos(\text{angle}) = r(X_1, X_2) = 0$, alors pas de corrélation linéaire entre X_1 et X_2 .
- Si les projections de ces deux variables sont loin du centre du graphique et symétriquement opposées par rapport au centre, $\cos(\text{angle}) = r(X_1, X_2) = -1$, alors X_1 et X_2 sont significativement corrélés négativement.
- Lorsque les variables sont relativement proches du centre du graphique, alors toute interprétation est aléatoire. Il faut se référer à la matrice des corrélations ou à des autres représentations sur d'autres plans de deux dimensions pour interpréter les résultats. Cette matrice contient les coefficients de la combinaison linéaire entre les variables

(descripteurs). Il s'agit des coefficients de corrélation linéaire dit de Bravais-Pearson (ou de Pearson) (Blancher, 2007).

Résultats de l'analyse ACP

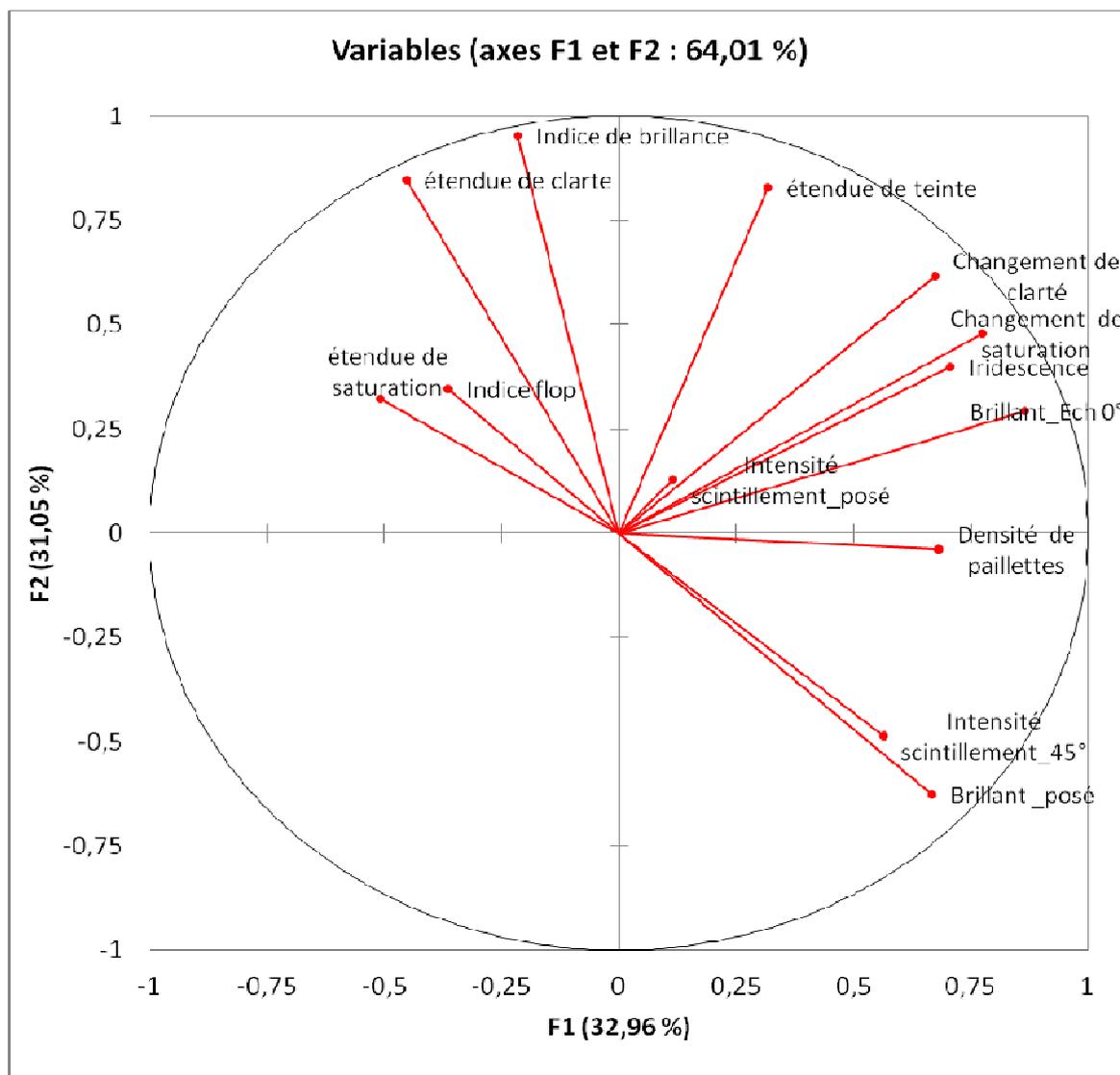


Figure 5.71 : Représentation des variables (attributs sensoriels et instrumentaux) sur les cercles des corrélations dans le plan 1x2

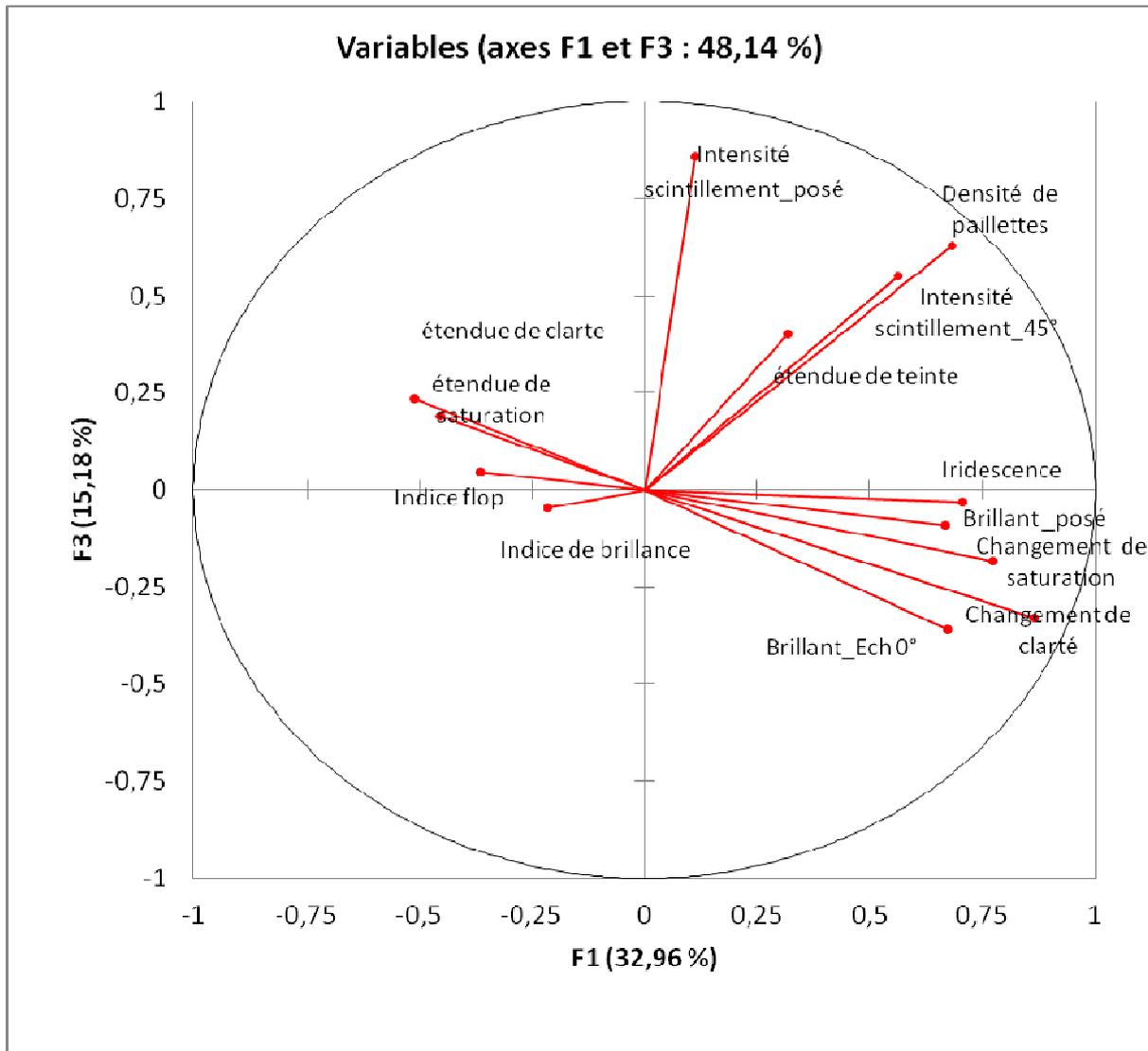


Figure 5.72 : Représentation des variables (attributs sensoriels et instrumentaux) sur les cercles des corrélations dans le plan 1x3

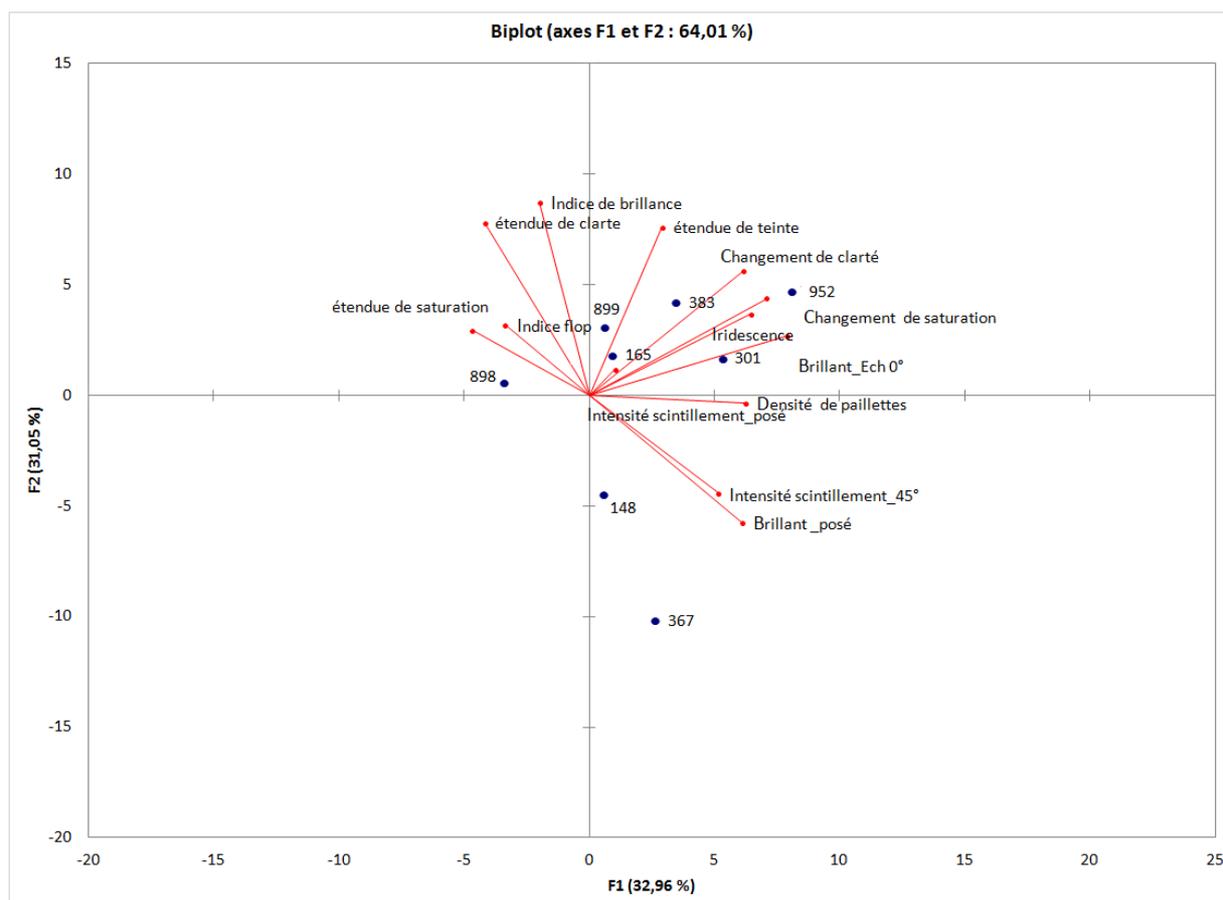


Figure 5.73 : Représentation de l'espace échantillon dans le plan 1x2

		Variables sensorielles							
Variables		Changement de saturation	Changement de clarté	Densité de paillettes	Iridescence	Intensité scintillement 45°	Brillant Ech 0°	Intensité scintillement posé	Brillant posé
Variables instrumentales	étendue de teinte	0,562	0,604	0,436	0,514	-0,047	0,370	0,501	-0,284
	étendue de saturation	-0,145	-0,206	0,028	-0,126	-0,265	-0,580	-0,181	-0,478
	étendue de clarté	0,017	0,136	-0,285	-0,009	-0,539	-0,187	0,277	-0,916
	Indice flop	-0,165	0,037	-0,080	-0,181	-0,469	-0,208	-0,001	-0,179
	Indice de brillance	0,292	0,438	-0,261	0,220	-0,751	0,140	0,109	-0,812

Tableau 5.27 : Matrice de corrélation entre les différents variables sensoriels et instrumentaux

Dans la figure 5.71, on a choisi de présenter les variables sur le plan 1x2. Il contient plus d'informations que les autres plans (64,01 % > 48,14 %). C'est un taux d'explication un peu faible pour tirer des conclusions pertinentes. Cependant sur le cercle de corrélation nous remarquons qu'il existe des relations entre les descripteurs : Changement de saturation, Changement de clarté et l'iridescence. Il semble que c'est lié au fait que nous travaillons avec des couches picturales : tantôt on voit les pigments absorbants et diffusant, relativement sombres et ternes, tantôt on voit les pigments interférentiels, relativement clairs et saturés ; donc les variations de saturation et de clarté sont importantes dans notre cas. Nous remarquons aussi que le descripteur Intensité scintillement 45° est relié à Brillant posé . Elles sont positivement corrélées. Plus l'échantillon évalué posé sur la table est brillant , plus son intensité de scintillement évalué à 45° est importante.

Figure 5.73 représente l'espace échantillon dans le plan 1x2. On remarque une répartition de ces échantillons dans ce plan. Ils sont assez bien dispersés entre eux. Le résultat confirme la diversité des échantillons sélectionnés. Sachant que ces échantillons sont représentatifs des familles identifiées par analyse sensorielle suite d'un classement d'un grand nombre d'échantillons.

L'examen du cercle des corrélations ne permet pas d'identifier des relations pertinentes entre les variables. Il faut se référer principalement à la matrice des corrélations. Il semble que les descripteurs sensoriels ne sont pas reliés aux attributs instrumentaux de manière linéaire. Le coefficient de corrélation entre les variables est nettement inférieur à 1 (cf. Tableau 5.27 et annexes 5.1, 5.2).

4. Conclusions

A partir des résultats de l'ACP, nous ne pouvons pas révéler des corrélations linéaires entre les différentes variables instrumentales et sensorielles. Le coefficient de corrélation de Pearson est inférieur à 1.

les mesures instrumentales apportent des informations complémentaires par rapport aux données du panel. Dans notre cas, il n'est pas possible de prédire les attributs du panel à travers des corrélations simples et linéaires avec les paramètres instrumentaux. Néanmoins, sur le cercle des corrélations, il existe des relations entre certains attributs. Ces relations ne sont pas linéaires. Elles sont complexes et ne peuvent pas être définies par analyse ACP. Il existe d'autres outils qui peuvent étudier ces relations par exemple la méthode d'analyse par PLS (Regression Partial Least Squares) (Martens et al., 2001). Nous n'avons pas pu avancer dans cette voie par manque de temps. Ceci reste toujours dans le cadre de nos perceptives.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit est basé sur deux études approfondies des matériaux goniochromes. Deux types de caractérisation, une instrumentale et une sensorielle. L'intérêt majeur d'une telle démarche est d'établir un protocole d'évaluation du goniochromisme. L'idée est de confronter les résultats de ces deux analyses et chercher des corrélations entre eux pour exprimer les grandeurs sensorielles caractéristiques du goniochromisme par des grandeurs mesurables instrumentalement.

La première partie de ce manuscrit est dédiée à une étude bibliographique sur la colorimétrie, présentant l'ensemble de méthodes et outils qui permettent d'évaluer les couleurs des surfaces et leur apparence. Dans un deuxième temps cette étude bibliographique est consacrée à présenter les matériaux goniochromes ainsi que leurs origines et les différents effets obtenus par ces matériaux tels que l'effet métallisé, l'effet iridescent, l'effet Flip Flop... Nous avons présenté la particularité de ces matériaux par rapport aux matériaux ordinaires. Nous avons montré également l'incapacité de la colorimétrie classique à évaluer le goniochromisme ainsi que les efforts entrepris pour son évaluation, en mettant en place des méthodes et des appareils de mesures adaptés.

La première partie de l'analyse expérimentale a été consacrée à une étude instrumentale sur les matériaux goniochromes. Nous avons utilisé des méthodes de caractérisation psychophysique qui caractérisent les différentes catégories des matériaux goniochromes et les différencient des couleurs ordinaires. Nous avons utilisé trois instruments : un spectrophotomètre multi-angle (X-Rite MA98), un colorimètre conoscopique (Eldim EZ-Contrast) et un brillancemètre (Minolta Multi-Gloss 268).

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons issus de différents domaines d'application (cosmétique, textile et automobile). Ces échantillons ont été choisis représentatifs des différents phénomènes physiques.

Ces méthodes de caractérisation consistent à étudier l'évolution des spectres de réflexion suivant les géométries de mesure, ainsi que la variation des indicatrices de réflexion et la caractérisation de la topologie des nuages de points des couleurs dans l'espace CIELAB.

Cette étude instrumentale, nous a amenée à définir 4 catégories d'effets : des échantillons à effet iridescent, des échantillons à effet métallisé, des échantillons à effet mat et des échantillons à effet brillant.

Les échantillons à effet iridescent se distinguent par la variété des couleurs perçues en fonction de l'angle d'observation et d'éclairement. Une variation importante de réponse spectrale a été remarquée indépendamment du support utilisé ainsi qu'une grande variation et répartition des différentes indicatrices d'intensité avec l'angle d'observation qui apparaissent sous forme d'une sélectivité spectrale très importante avec des reflets colorés suivant une longueur d'onde donnée. Dans l'espace CIELAB, une grande dispersion des points de couleurs dans l'espace a été remarquée. Des variations en teinte, saturation et clarté sont toujours révélées. Nous remarquons aussi sur tous les échantillons iridescents, la présence des couleurs saturées dans la direction spéculaire. Concernant les échantillons à effet métallisé, la plage de variation de teinte est beaucoup moins importante par rapport aux échantillons iridescents. Les courbes spectrales varient essentiellement en amplitude et peu en forme. Il s'agit essentiellement d'une variation en clarté. Les réponses spectrales mesurées sont de plus en plus importantes en se dirigeant vers la direction spéculaire. La forme de leurs indicatrices d'intensité se rapproche à celle des matériaux iridescents. On révèle aussi une sélectivité spectrale très importante avec des reflets colorés. Le chemin des points de ce type d'effet, tracé dans l'espace CIELAB, se présente sous forme d'un chemin aligné avec moins de dispersion entre les points que les échantillons iridescents. Les mats sont des échantillons qui varient légèrement en couleur, un léger écart se présente entre les différentes courbes spectrales. En observant l'évolution de l'indicatrice d'intensité avec la longueur d'onde, nous remarquons une faible variation des intensités de réflexion. Comme on n'a pas une mesure dans la direction spéculaire, on pense qu'il y aurait un simple reflet qui augmente légèrement en se rapprochant de la direction spéculaire. Dans l'espace CIELAB, la distance entre les différents points de couleurs mesurée sur un matériau mat est négligeable. Concernant les échantillons brillants, ils présentent la même courbe spectrale quelle que soit la géométrie de mesure. L'écart entre les différentes courbes spectrales est bien inférieur à celui entre les courbes mesurées sur des échantillons mats. Ces échantillons diffusent uniformément dans toutes les directions hors spéculaire et présentent un reflet spéculaire beaucoup plus important que celui des échantillons mats. En observant l'évolution de l'indicatrice de réflexion avec la longueur d'onde de ces échantillons, nous remarquons que les intensités de réflexion évoluent faiblement avec la longueur d'onde. Néanmoins elles augmentent avec la réflexion spéculaire.

Dans l'espace CIELAB, les points de couleur se présentent sous forme d'un point dans le cas des échantillons brillants.

Dans le but d'identifier la nature interférentielle et de vérifier la présence d'une multicouche dans le matériau, nous avons appliqué la loi de Meritt. Cette méthode permet d'identifier la présence des structures interférentielles dans les matériaux et d'accroître l'information sur l'orientation de la structure réfléchissante dans l'échantillon. Cela pourrait être intéressant pour contrôler l'orientation des pigments interférentiels dans les couches picturales, après leur application.

Au cours de cette étude instrumentale nous avons réalisé une confrontation entre les résultats de mesure de deux appareils : le spectrophotomètre multi-angles (X-Rite MA98 et le colorimètre conoscopique (Eldim EZ-Contrast). Une analogie entre les résultats de mesures issus des mêmes géométries de mesures a été constatée. Ceci montre la fiabilité de nos démarches de traitement de données pour le calcul des coordonnées CIELAB.

Grâce à cette caractérisation instrumentale nous avons relevé des grandeurs physiques qui caractérisent les matériaux goniochromes et qui les distinguent des matériaux classiques : Les étendues de clarté, de saturation et de teinte, l'indice Flop et la brillance, le coefficient de corrélation à la théorie des interférences dans le cas des «matériaux interférentiels».

La deuxième partie de l'analyse expérimentale a été dédiée à la mise en place d'une démarche d'évaluation sensorielle. Le but est de déterminer les spécifications normalisées sur la perception humaine de ces matériaux et de relier ces spécifications aux propriétés physiques mesurées précédemment.

L'épreuve de tri libre ainsi que les résultats de la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) montrent que les effets de l'iridescence et les effets métallisés peuvent être associés à deux autres effets : la brillance et le scintillement. L'analyse sensorielle a révélé l'importance de l'effet de scintillement qui n'a pas pu être identifié par caractérisation instrumentale.

Durant cette étude, le panel a créé une liste d'attributs sensoriels qui caractérise les différents effets de la goniochorisme indépendamment du support : Changement de saturation, Changement de clarté, Densité des paillettes, Iridescent, Intensité de scintillement_posé, Brillant_posé, Intensité de scintillement_0° et Intensité de scintillement_45°.

Un protocole d'évaluation est aussi établi par le panel. Il contient un lexique qui définit chacun de ces attributs, la démarche et les géométries d'évaluation suivant lesquelles les juges distinguent l'effet. Après une phase d'entraînement, le panel a évalué l'intensité de chaque

attribut sur un ensemble d'échantillons représentatifs des différentes familles goniochromes identifiées par tri libre. Les résultats de cette notation finale ont été confrontés aux mesures de l'évaluation instrumentale.

La dernière partie de l'étude expérimentale a été consacrée à étudier la corrélation entre les différents attributs dans le but d'exprimer les grandeurs sensorielles caractéristiques des matériaux goniochromes en fonction de grandeurs psycho-physiques mesurables instrumentalement. Les résultats de l'analyse ACP n'ont pas révélé des corrélations linéaires entre les différentes variables instrumentales et sensorielles. Les mesures instrumentales apportent des informations complémentaires par rapport aux données du panel.

Pendant cette thèse, nous avons réalisé une étude relativement détaillée sur les matériaux goniochromes. Nous avons contribué à l'établissement d'un protocole de caractérisation des effets perçus. Ces travaux ouvrent la voie à d'autres études et recherches.

Comme perspectives, on peut chercher l'influence du support sur les rendus de couleurs de ces matériaux qui n'a pas été étudié dans ce travail. On peut chercher aussi à exprimer les grandeurs sensorielles caractéristiques des matériaux goniochromes en fonction de grandeurs mesurables instrumentalement par des relations non linéaires.

Les résultats de la caractérisation instrumentale peuvent être corrélés par la suite aux paramètres liés à la structure et la composition de la couleur comme le types et la structure des pigments utilisés, le processus de fabrication, la formulation..., pour pouvoir prédire le rendu coloré de ces matériaux avant que le produit final ne soit réalisé. Par conséquent, ceci permet d'offrir une meilleure flexibilité pour les fabricants des ces couleurs et améliorer la satisfaction du client.

Bibliographie

- AFNOR.. *Evaluation sensorielle, Manuel méthodologique*. Technique et documentation. Lavoisier, 1990. 352.
- Alman, D.H. Directional color measurement of metallic flake finishes. In *Proceedings of the ISCC Williamsburg Conference on Appearance*. Inter-Society Color Council, 1987. 53 - 56.
- ANFA. *Assosiation National pour la Formation Automobile*. Dossier technique sur Peinture automobile - Les évolutions, 2003.
- Asano, M. Yokohama, Kuroda, T. Fiber structure and textile using same. Japan Brevet US 6, 326, 094 B1. décembre 2001.
- ASTM. International (Americain Society for Testing and Materials). *Standard Practice for Multiangle Color Measurement of Interference pigmented Materials*. Vol. WK1164, concept. 2006.
- ASTM. *Standard practice for multiangle color measurment of metal flake pigmented materials*. n° E 2539 -08. 2008.
- Atwood, F.C. Atlantic Research Associates, Inc. U.S Brevet 2, 278, 970, 1942.
- Bacos, D. Pigment à effets chrome. *Résumés EUROFORUM*. 2003.
- Bartoshuk, L.M. Comparing sensory experiences across individuals: recent psychophysical advances illuminate genetic variation in taste perception. *Chemical Senses*. Vol. 25. 2000. 447-460.
- Berthier, S. Les couleurs physiques. *Ecole de printemps 2001, du 26 Mars au 30 Mars, la couleur des matériaux*. Roussillon – Provence. 2001.
- Berthier, S. *Photonique des Morphos*. Springer, Avril 2010. 46 - 85.
- Billmeyer, Jr. *Principles of color technology*. New York: Jown Wiley and Sons. 240p. 1981.
- Blanchard, A. Léna, P. *Le Modèle des rayons lumineux*. Lumière: une introduction aux phénomènes obliques. Paris: InterEditions. 1990. 39 -119.
- Blancher, G. rapport de thèse « *Perception sensorielle de la texture de gels en France et au Vietnam et prédiction des profils sensoriels par des mesures instrumentales* » .2007
- Bolomey, R.A. Greenstein, L.M. Optical characteristics of iridescence and interference pigments.» *Journal of paint technology*. Vol. 44. 1972. 39 - 40.
- Borgatti, S.P. Multidimensinal scaling. *Social Network Analysis Instructional*. Web site : Multivariate Analytical tools, Handout. www.analytictech.com/borgatti/mds.htm. 1997.

Boulenguez, J. *La structure photonique multi-échelle de Morpho rhetenor : Caractérisation et modélisation de la structure photonique multi-échelle d'une espèce caractéristique des Morphidés*. Paris : Edition Universitaires européennes. 2010.

Boulenguez, J. *Rapport d'activités 2010-2011*. Lille. 2011. 5 - 6.

Brigeman, I. The nature of light and its interaction with Matter, in *colour physics for industry, Society of dyers and colourists*. Édité par première édition R.McDonald. 1987. 1-34.

Callet, P. *Couleur-Lumière, Couleur-Matière, interactions lumière matière et synthèse d'image*. Diderot éditeur - Arts et sciences. 1998.

Cardinal, M. Cornet, J. Qannari, A. Performances d'un groupe d'évaluation sensorielle: exemples de traitements statistiques des données. *Science des aliments*. Vol. 14. 1994. 251 - 263.

Chollet, S. *Support de cours*. 2010

CIE. *Colorimetry. n° 15.2*, CIE Publication. Vienne, 1986.

CIE. *Colorimetry. n°15.3. CIE Publication*. 3ème édition. Vienne, 2004.

Corger, D. Modes de fonctionnement des pigments à effets spéciaux utilisés dans la peinture. *EUROFORUM*. Juin 2003.

Corger, D. Functioning mechanisms of decorative special effects pigments used in paint formulations. *Euroforum*. 2003.

Couronne, T. A study of assessors ' Performance using graphical methods '. *Quality and Preference*. Vol. 8 (5-6) . 1997. 359 - 365.

Déribéré, M. *La couleur*, 11^{ème} édition. Paris: Presses Universitaires de France. 2008. 37 - 44.

Dijksterhuis, GB, *Multivariate Data Analysis in Sensory and Consumer Science*, Food & Nutrition Press Inc., Trumbull, Connecticut, USA. 1997

Dordet, Y. *La colorimétrie - Principes et applications*. Paris: Eyrolles. 1990.

Dupont, D. Steen, D. Colorimétrie, Eléments théoriques. *Techniques de l'ingénieur*. Vol. R 6 440. 2004.

Durand, J.-F. (2002). Eléments de calcul matriciel et d'analyse factorielle de données, Disponible sur: <http://www.math.univ-montp2.fr/~durand>.

Escofier, B. Pagès, J. *Analyses factorielles simples et multiples*. Paris: Dunod, 1998.

Fabric, M.M. *Elaboration, caractérisation et développement de nouveaux grades des pigments aluminium*. 2002. 42 - 49.

Farnsworth, D. The Farnsworth-Munsell 100-hue and dichotomous tests for color vision. *Journal of the Optical Society of America*. Vol. 33. 1943. 568 - 578.

Gabel, P.W. Merck, KGaA. Are you always looking on the right side of Gloss?. 2001. 226.

Gabel, P.W. Pieper, H. A comparison of different colorimeters. *Opt. Pura Apl.* 41 (3) 227-230 (2008). Vol. 41 (3). 2008. 227-230 .

Höpe, A. Hauer, K-O. Tatsiana, A.et Katharina, K. Appearance of printed interference effect ink in commercially used multi-geometry configurations, *Proceedings, 2nd CIE Expert Symposium on Appearance*, Ghent, 2010, 56 - 58.

Hubel, D. L'oeil, le cerveau et la vision. *L'univers des sciences*. 1994.

Hudson, N.E. Bridgeman, T. Directional reflectance of matt materials. Vol. 1/3. Édité par Die Farbe. 1971. 91-102.

Hunter, R. *The measurement of appearance*. New York: Wiley. 1975.

Husson, F., Pagès, J. Confidence ellipse for the sensory profiles obtained by principal component analysis, *Food Quality and Preference*, 16, 245-250, 2005

ISO.13299. Sensory analysis. *Methodology - General guidance for establishing a sensory profile*. 2003.

Kajiwara. Nori. Okamoto. New fiber from Japan. *The Journal of The Textile Institute*. Vol. 91. n° 3. Manchester. 2000. 75.

Kiper, D.C. Le traitement des signaux de la couleur dans l'écorce cérébrale. *Ecole de printemps*. Roussillon. 22 au 26 Mars 2010. 2010. 31 - 35.

Kirchner, E. Coarseness and glints. *European Coatings Journal*. Vol. 06. 2006. 46 - 50.

Kirchner, E. Houweling, J. Measuring flake orientation for metallic coating. Process in: *Organic Coatings*. Vol. 64. The Netherlands, 2009. 287 - 293.

Kirchner, E. Observation of visual texture of metallic and pearlescent materials. *Color research and application*. Vol. 32. 2007. 256 - 266.

Kirchner, E. Super, R. Accurate measurement of sparkle for effect coatings. Proceedings in: *association Internationale de la couleur (AIC): Colour - Effects & affects. Interim Meeting in Stockholm*. 2008.

Kruskal, J.B. Nonmetric multidimensionnal scaling : a numerical method. *Psychometrik* . Vol. 29. 1964. 115 - 129.

Kumazawa, K. Tabata, H. Spinneret for producing composite polymer Fibers. Japan Brevet 6, 024, 556. 15 Février. 2000.

Lebart, L . Morineau, A. Piron, M. Statistique exploratoire multidimensionnelle. Paris : Dunod. 1997.

Lebart, L. Morineau, A. Piron, M. *Statistiques exploratoires multidimensionnelles*. 2006.

Lesschaeve, I. *Etude des performances de sujets effectuant l'analyse descriptive quantitative de l'odeur ou de l'arôme de produits alimentaires. Recherche de liens entre épreuves de sélection et épreuves de profil*. Université de Bourgogne, 1997.

- Linton, H.R. DuPont. U.S Brevet Patent 3, 087, 828. 1963.
- Luo, M.R. *Development of colour-difference formulae*, Vol. 32. Édité par Rev. Prog. Color. 2002. 28-39.
- MacLeod, P. Sauvageot, F. PKöster, E. Les caractéristiques d'une réponse sensorielle. In : *SSHA, 2ème édition, Evaluation sensorielle - Manuel méthodologique*. Paris. 1998.
- Maile, F-J. Pfaff, G. Reynders, P. «Effect pigments-past, present and future.» Vol. 54. Elsevier, 2005. 150-163.
- .
- MC Daniel, J.S. Automotive Color Section : an emotional science. *Color Eng.* Vol. 5. 1967. 34 - 36.
- McCamy, CS. Observation and measurement of the appearance of metallic materials II. Micro appearance. *Color Research and Application*. Vol. 23. 1998. 362 - 373.
- McCamy, CS. Observation and measurement of the appearance of metallic materials I. Macro appearance. *Color Research and Application*. Vol. 21. 1996. 292 - 304.
- Medina, J.M. Linear Basis for metallic and iridescent colors. *Applied Optics*. Vol. 47. n° 30/20. 2008. 5644 - 5653.
- Meilgaard, M.C. Civille, G.V. Carr, B.T. *Sensory evaluation techniques*. 3rd ed. London: CRC. CRC Press. 1999.
- Merritt. A spectrophotometric study of certain cases of structural colour. *JOSA RS*. Vol. I. n° 2. 1925. 93-98.
- Nadal, M.E. Color measurements for pearlescent Coatings. *Color Research and Application*. Vol. 29. n° 1. Gaithersburg. 2004. 38 - 42.
- Nicodemus, F.E. Geometric Considerations and Nomenclature for reflectance. National Bureau of standards (US): Monograph 161. October. 1977.
- Obein, G. Ged, G. Richard, A. A new gonioreflectometer dedicated to the measurement of the appearance of materials at the LNE-CNAM, 2nd CIE Expert Symposium on Appearance : « When appearance meets lighting », Ghent, Belgium. 8-10 septembre 2010,
- Pagès, J. Le traitement statistique des données sensorielles. *La revue de Modulad. Périodique du club Modulad, INRIA*. Vol. 18. 1997. 1 - 20.
- Parra, F. Seuils différentiels de la couleur et perception de l'espace. Vol. 110. Lux (F), 1980. 7-9.
- Perales, E. Chorro, E. Cramer, W. Colorimetric evaluation of goniochromatic colours using optimal colours. In *2nd CIE Expert Symposium on Appearance: when Appearance meets lighting...* Ghent, Belgium. 2010. 59 - 62.
- Petit, J. Poire, J. Valot, H. *Des liants et des couleurs*. Paris: Erec. 1995.

- Pfaff, G. Gabel, P.W. Colour Measurement from many angles. *Eur. Coat. J.* Vol. 16. n° 1. 2003. 22.
- Pfaff, G. Reynders, P. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments. *Chem. Rev.* 1999
- Pfaff, G. *Special Effect Pigments*. Germany: Vincentz Network, 2008.
- Pfaff, G. *High Performance Pigments*, Wiley-VCH. 2002.
- Sauvageot, F. Depledt, F. Evaluation sensorielle des produits alimentaires. *Techniques de l'ingénieur, traité agroalimentaire - F4 0001*. 2009.
- Schiffman, S.S. Reynolds, M.L. Young, F.W. *Introduction to multidimensional scaling: theory, methods and applications*. London: Academic Press. 1981.
- Sève, R. *L'évolution de la colorimétrie : Du repérage de la couleur à l'évaluation de l'apparence colorée*. Édité par Siences et Techniques. Vol. 512. 1999.
- Sève, R. Physique de la couleur, de l'apparence colorée à la technique colorimétrique. Paris: Ed. Masson ; collection : physique fondamentale et application. 1996.
- Steen, D. *Rapport ITMA 99, L'industrie textile*. n° 1316. Janvier, 2000.
- Steen, D. Dupont, D. The control of textile colours, a practical method and comparison of CMC (1:c) and CIE94(kl,kc,kh), *Eurocoat*. Lyon. 1999.
- Steen, D. *La colorimétrie des surfaces*. Lille, 2010. 33 - 34.
- Stone, H. Sidel, JL. Olivier, S. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technology*. Vol. 24 - 34. 1974.
- Stone, H. Sidel, JL. Sensory Evaluation Practice. *Academic Press, Inc.*, San Diego, CA. 1993
- Torgerson, W.S. *Theory and methods of scaling*. New York, Wiley. 1958.
- Tremblais, A. *Modification de l'aspect de surface et amélioration de la conservation*. Mémoire de fin d'études et recherche appliquée, 2007, Paris
- Trouvé, A. *La mesure de la couleur: principe, technique et produits du marché*, Paris, 1991, 77.
- Urdapilleta, I. *Traité d'évaluation sensorielle, aspects cognitifs et métrologiques des perceptions*. Paris. 2001.
- Valeur, B. «Lumière et luminescence.» *Pour La Science*. BELIN, October 2005.
- Venable, W.H. A model for interpreting three-angle measurements of flake finishes. *Inter-Society Color Council Williamsburg Conference Proceedings*. 1987. 57 - 60.
- Viénot, F. *Colorimétrie et image couleur*. Pau : Ecole de Printemps. 2001.

Werner, C. Francisco, M-V. Colorimetric evaluation of goniochromatic colours using optimal colours. In : *2nd CIE Expert Symposium on appearance: "When appearance meets lighting"*. 2010. 59 - 62.

Wyszecki, G. Stiles, W.S. Color Science concepts and methods, Quantitative Data and Formulae. Wiley Interscience, 2000.

Yang, C. Smyrl, W.H. Flake Alignment in composit Coatings. *J. Membrane Sci.* n° 1. 2004. 231.

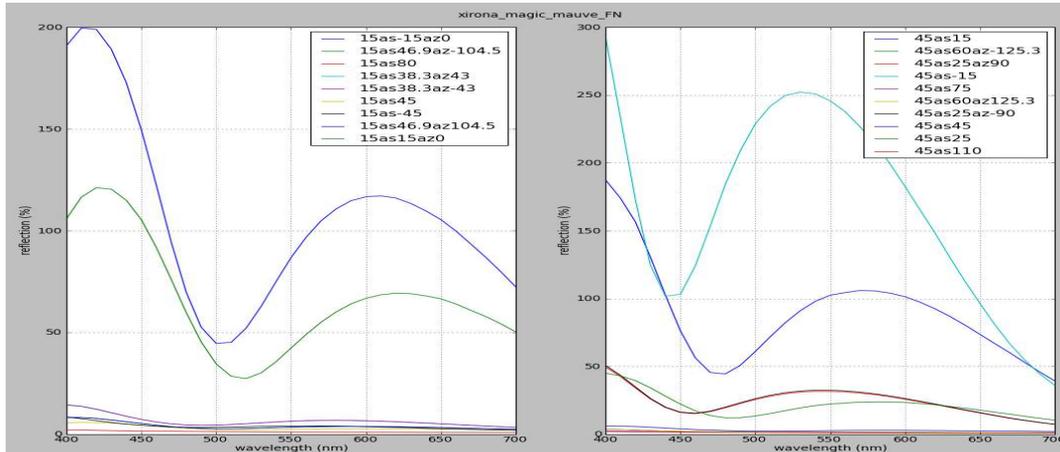
Zeng, X. *intelligent sensory evaluation: theories and applications*. Springer.2004

Zuppiroli, L. Bussac, M-N. *Traité des couleurs*. Presse Polytechniques et Universitaires romandes. Lausanne. 2003. 85 -146.

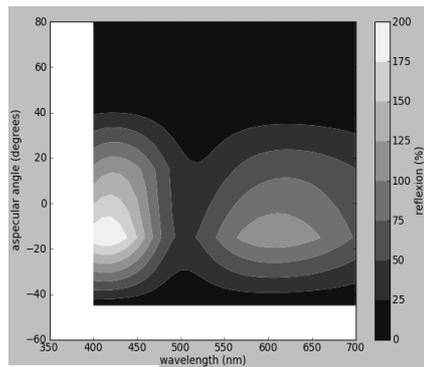
Annexes

Annexe 3.1 : Résultat de la caractérisation par le spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98

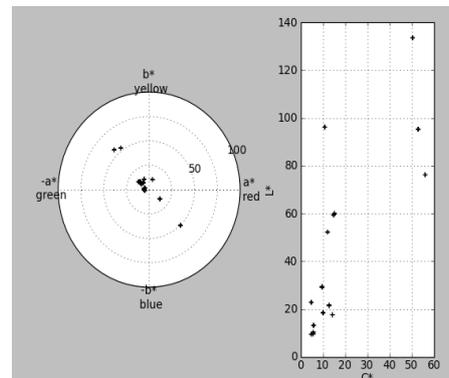
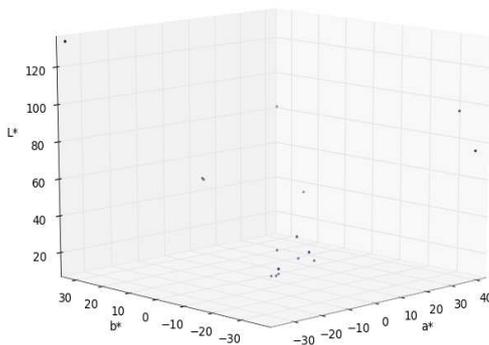
Echantillons à effet iridescent



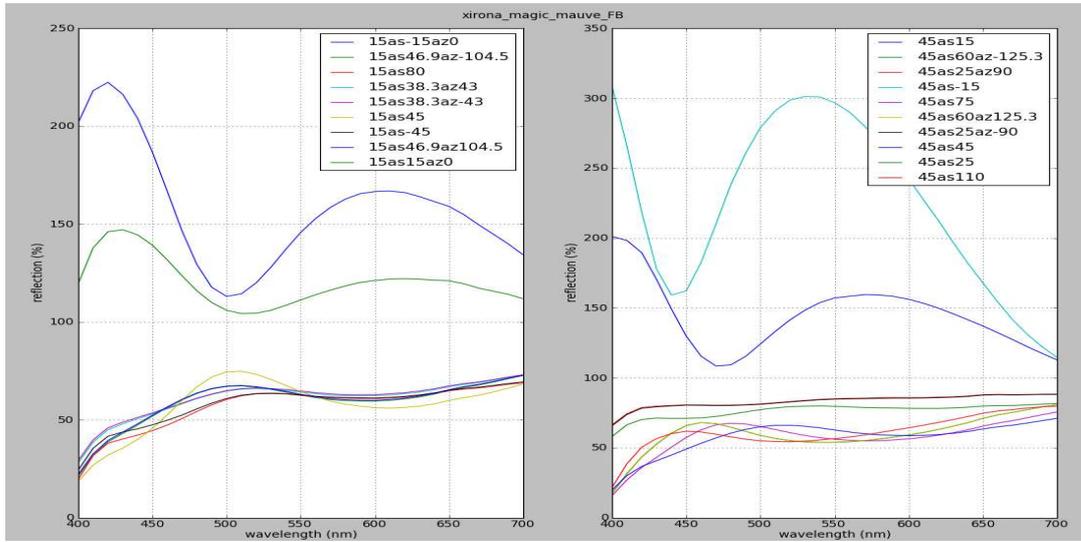
Comportement des courbes spectrales



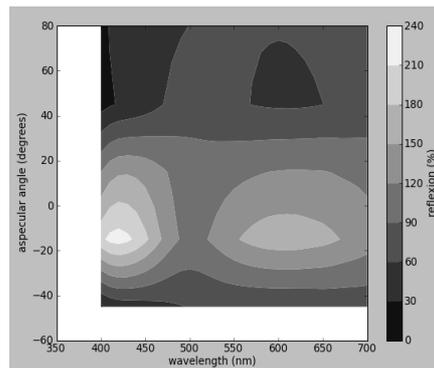
Distribution spatiale des indicatrices de réflexion



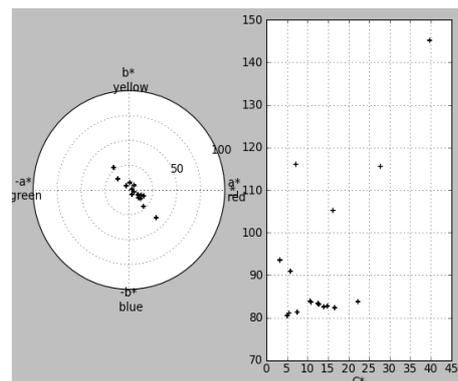
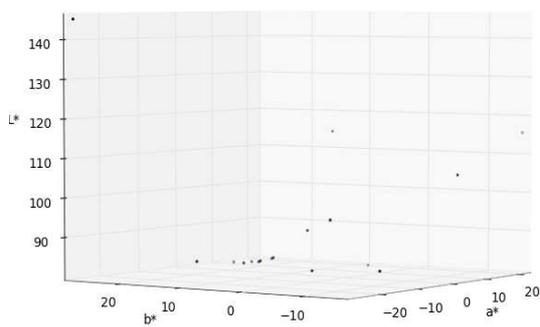
Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)



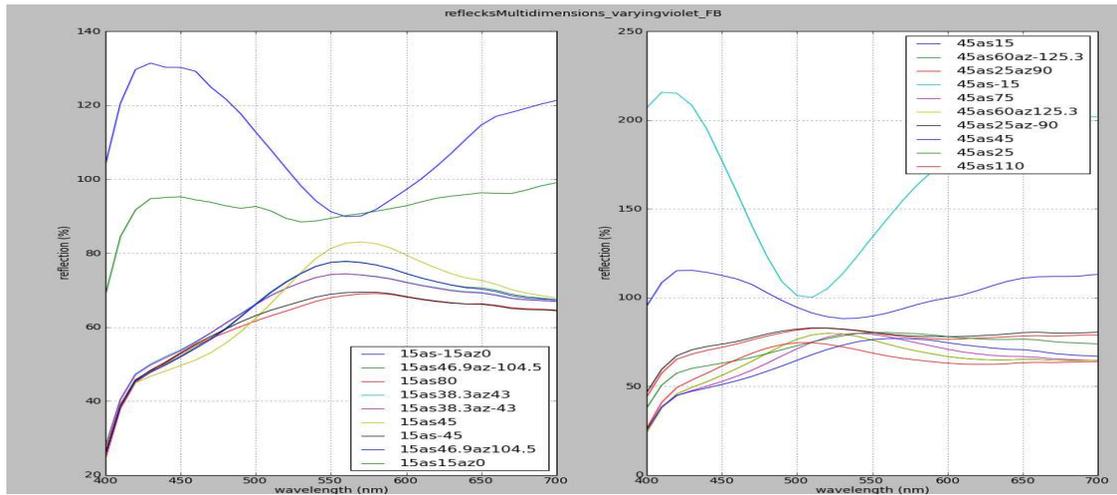
Comportement des courbes spectrales



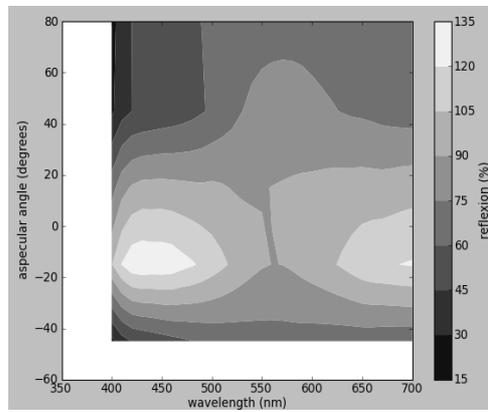
Distribution spatiale des indicatrices de réflexion



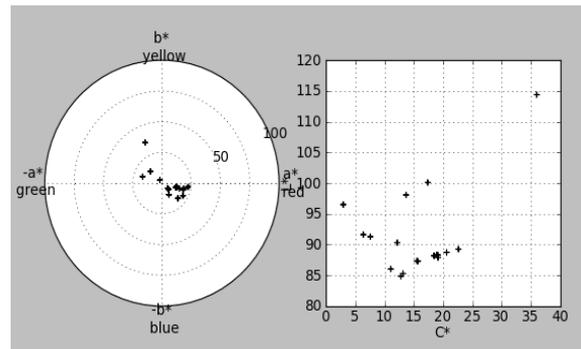
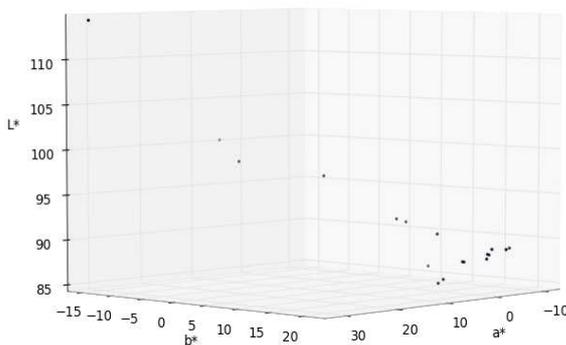
Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)



Comportement des courbes spectrales

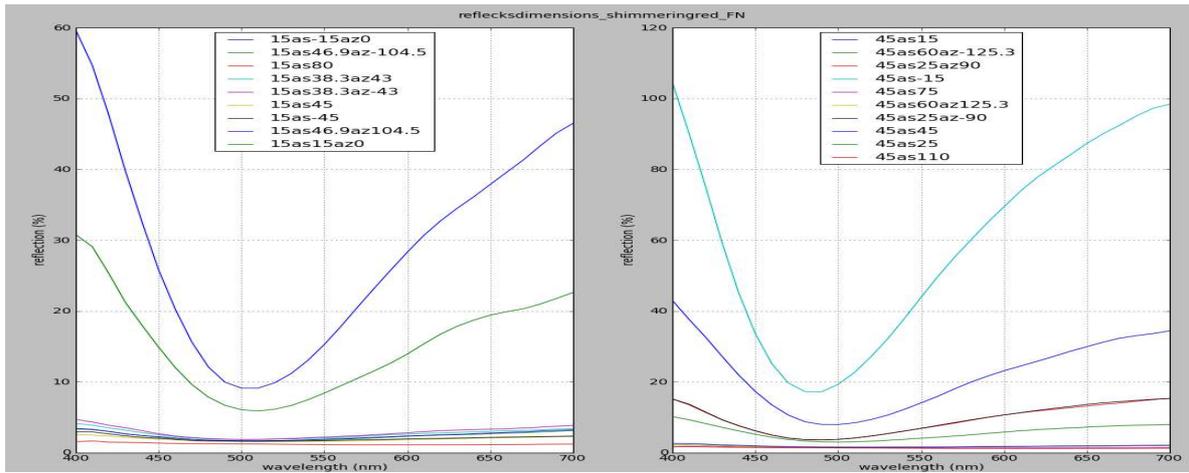


Distribution spatiale des indicatrices de réflexion

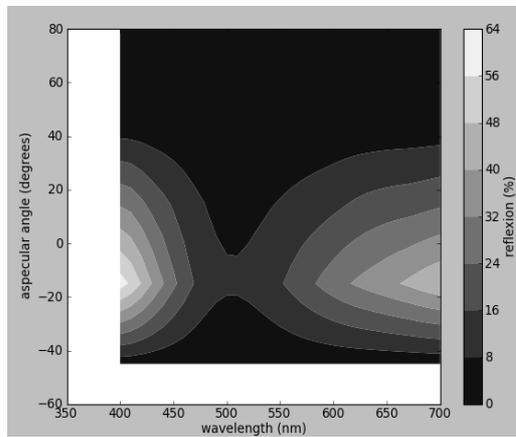


Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)

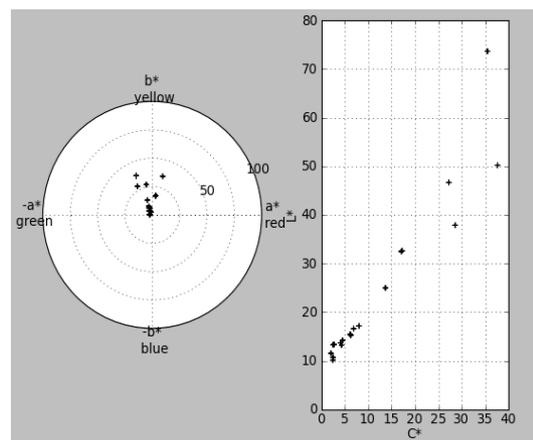
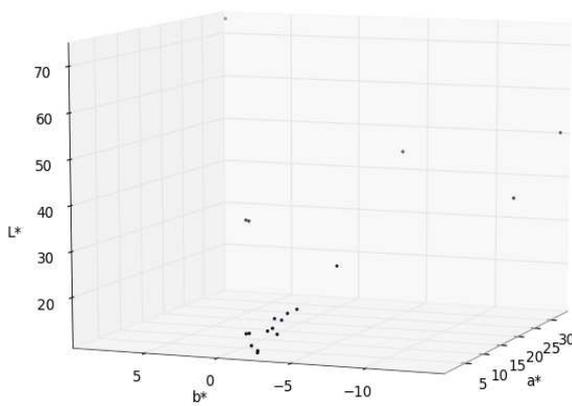
Echantillons à effet métallisé



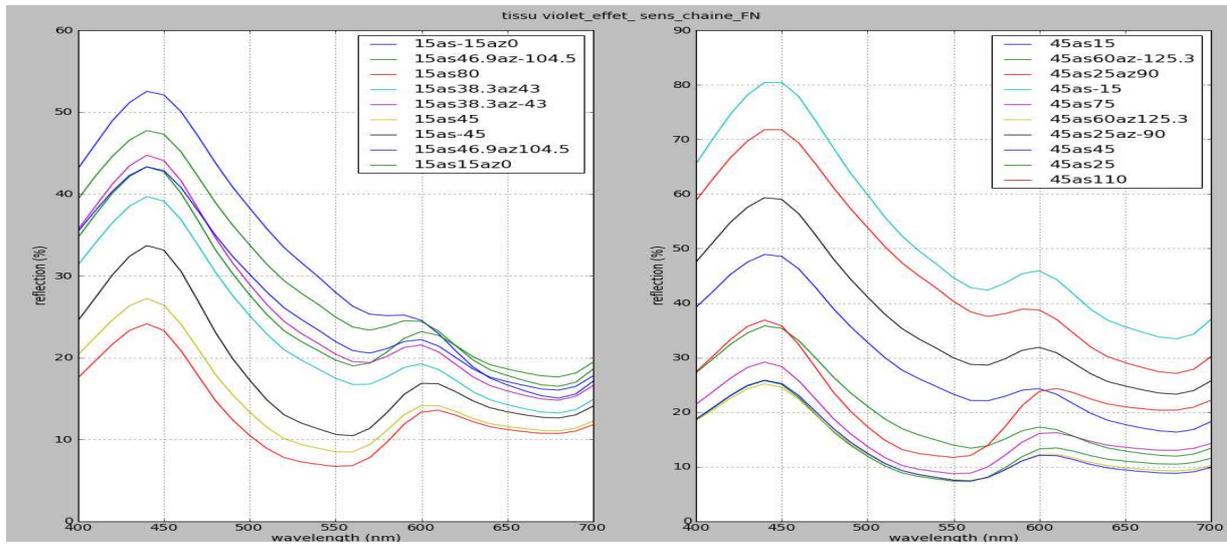
Comportement des courbes spectrales



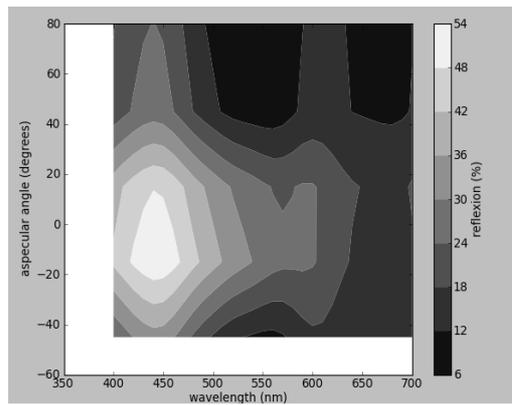
Distribution spatiale des
indicatrices de réflexion



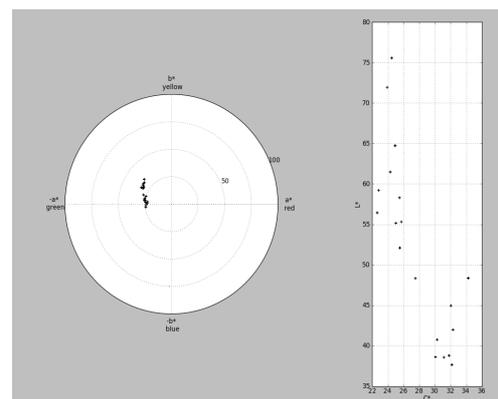
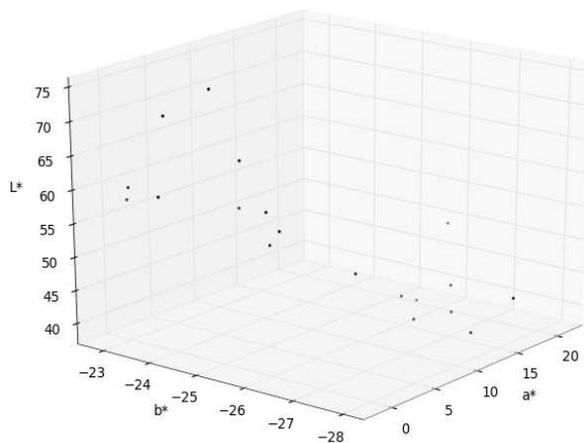
Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré
par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)



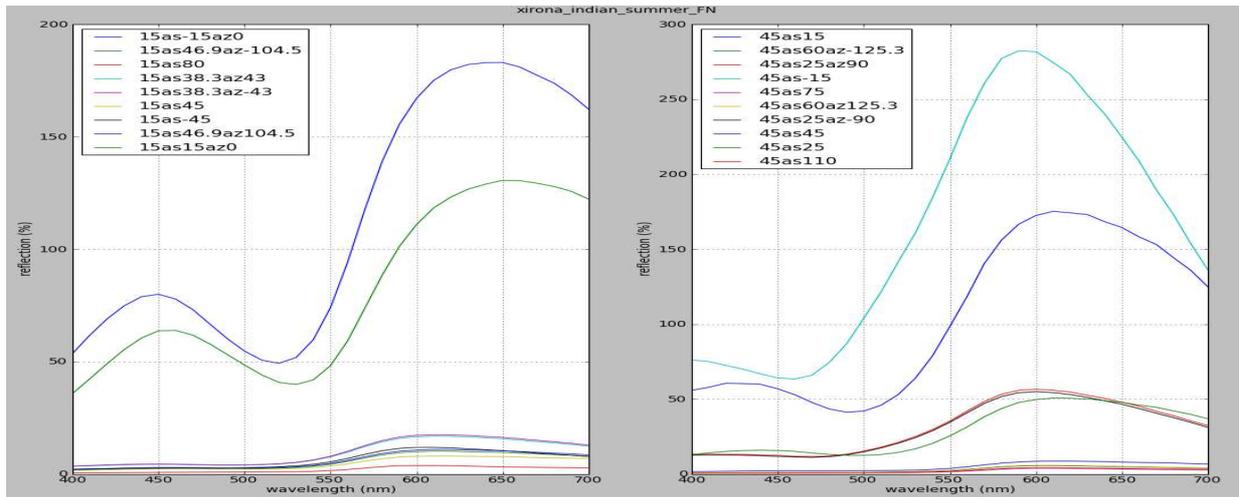
Comportement des courbes spectrales



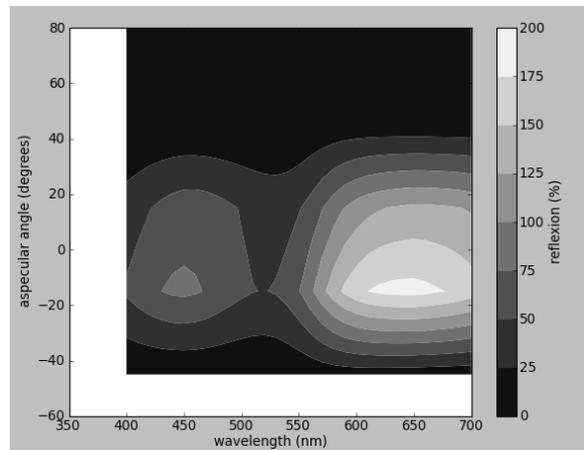
Distribution spatiale des indicatrices de réflexion



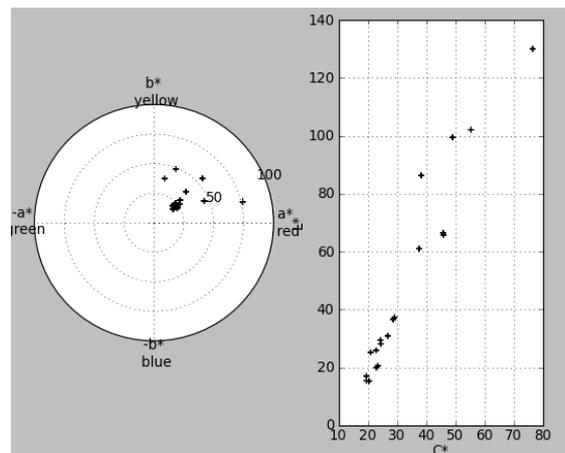
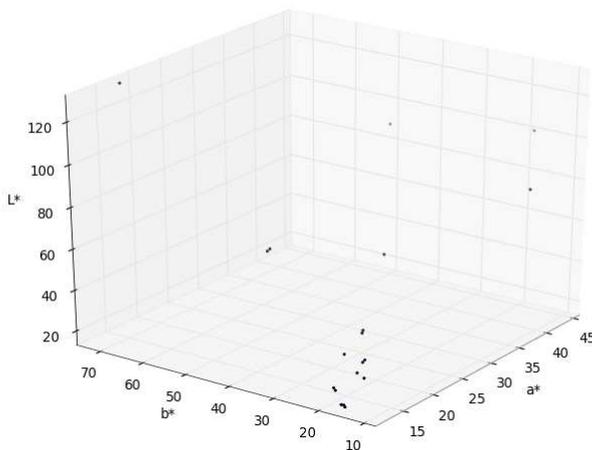
Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98).



Comportement des courbes spectrales

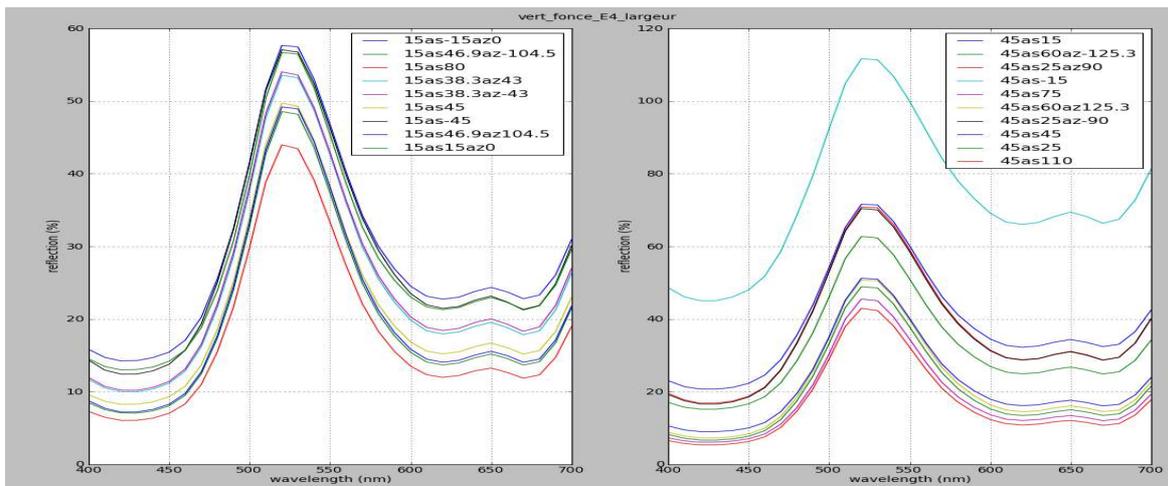


Distribution spatiale des indicatrices de réflexion

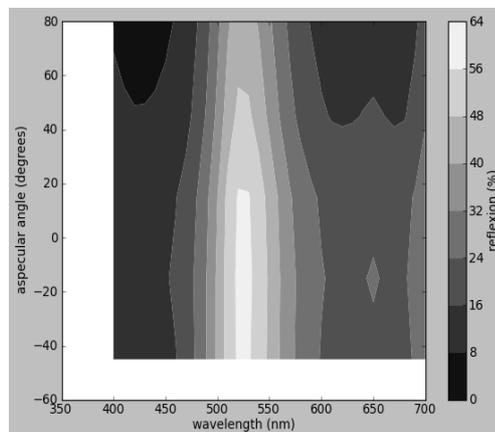


Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98).

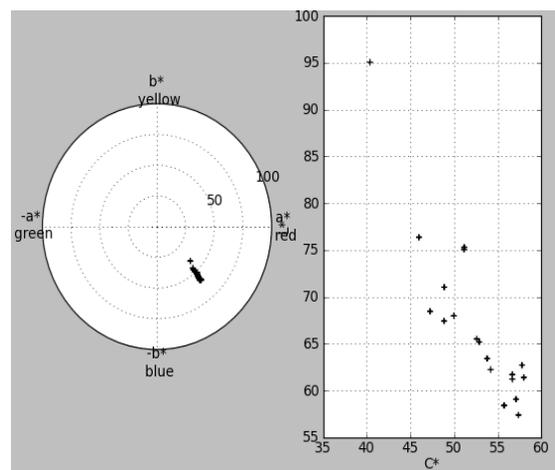
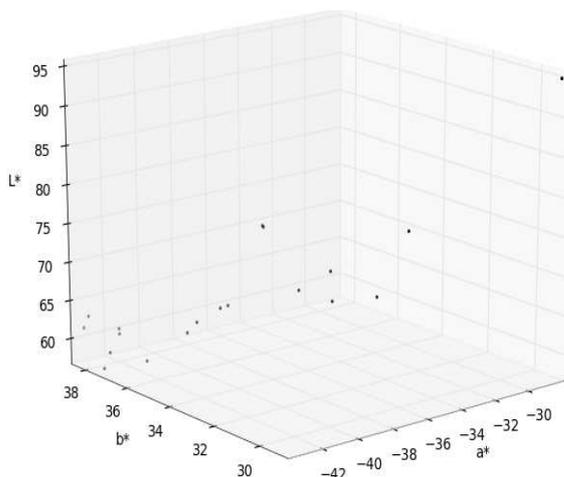
Echantillons classique mat



Comportement des courbes spectrales

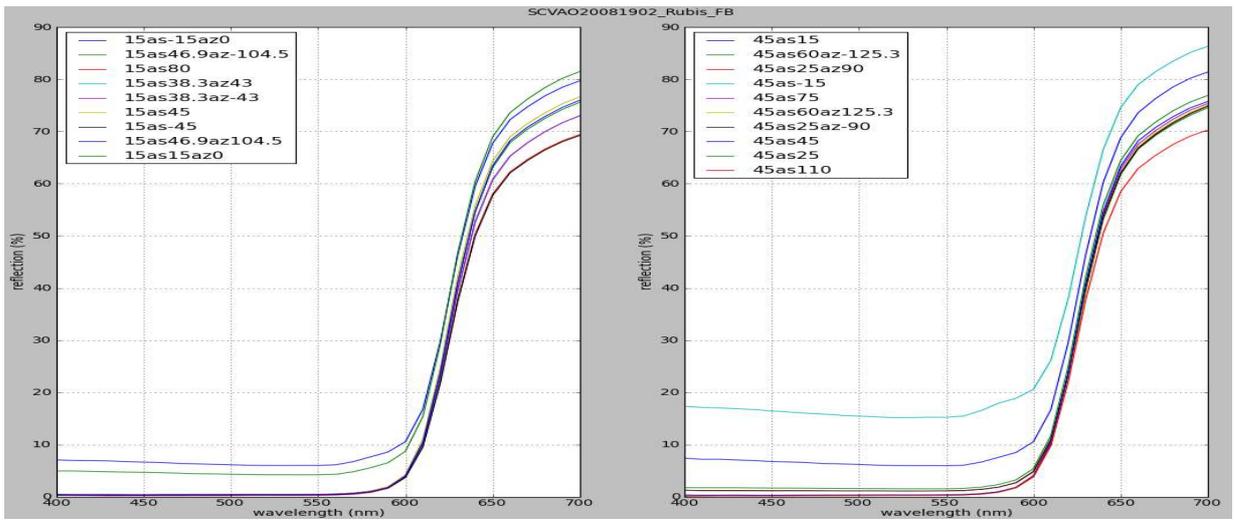


Distribution spatiale des indicatrices de réflexion

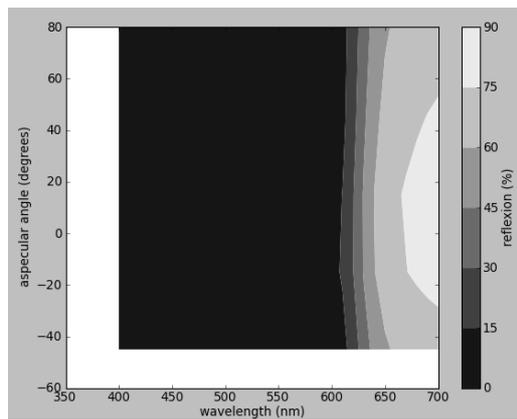


Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)

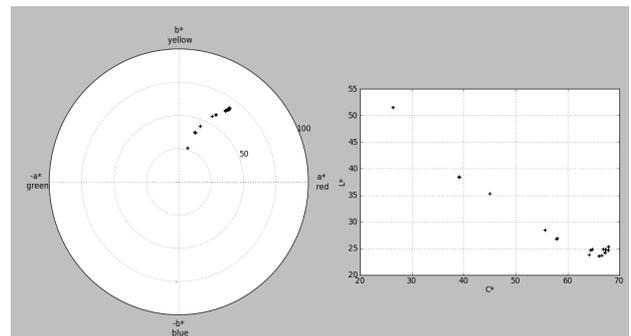
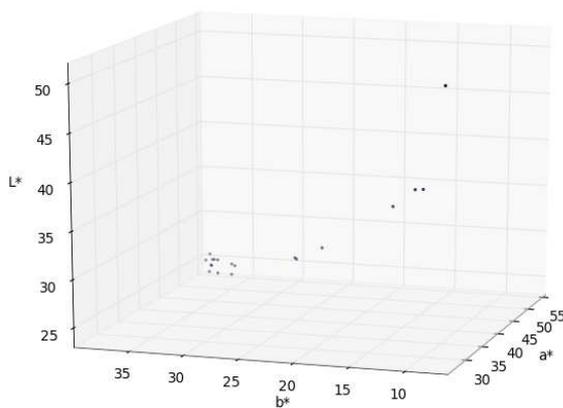
Echantillon classique brillant



Comportement des courbes spectrales



Distribution spatiale des
indicateurs de réflexion



Exemple des nuages de points de couleurs présentés dans l'espace CIELAB d'un échantillon mesuré par un spectrophotomètre-multi-angle (X-Rite MA98)

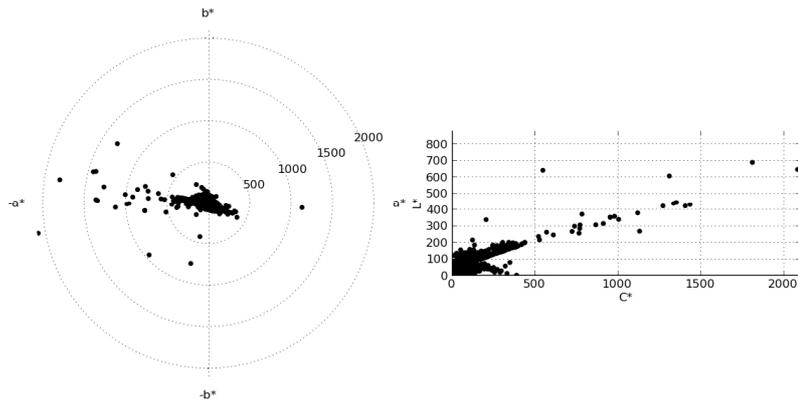
Annexe 3.2 : Résultat des mesures de l'indice Flop par le spectrophotomètre multi-angle X-Rite MA98

Echantillons		Indice Flop	L*	C*	h°
1	372	31,15	41,51	16,50	258,25
2	811	24,71	30,96	26,09	26,55
3	898	23,24	48,04	33,20	50,42
4	340	22,01	61,18	7,35	101,88
5	967	21,93	36,38	12,40	181,30
7	220	20,32	24,31	12,31	297,11
8	197	19,49	28,48	12,92	282,84
9	690	19,46	46,58	14,20	165,92
10	383	18,76	44,56	20,93	158,41
12	952	17,49	28,66	22,89	292,71
13	157	15,54	24,38	12,09	274,29
14	337	15,04	55,78	29,32	92,08
15	239	14,85	37,15	34,38	256,20
16	152	14,57	52,55	17,14	180,81
17	330	13,13	28,50	29,35	216,79
20	899	11,53	47,99	20,51	261,10
21	353	5,97	69,48	20,59	211,37
22	301	3,64	68,45	20,79	215,47
24	594	3,17	63,89	28,99	221,19
25	143	3,1	91,76	7,75	105,92
27	184	1,5	91,17	15,88	157,66
28	165	0,91	91,76	7,75	105,92
30	728	0,56	92,04	12,65	150,71

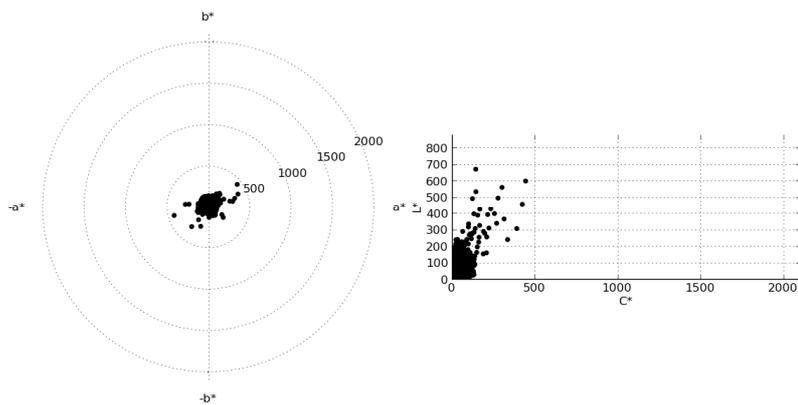
Annexe 3.3 : résultats de la caractérisation par le colorimètre conoscopique EZ- Contrast

Echantillons iridescents

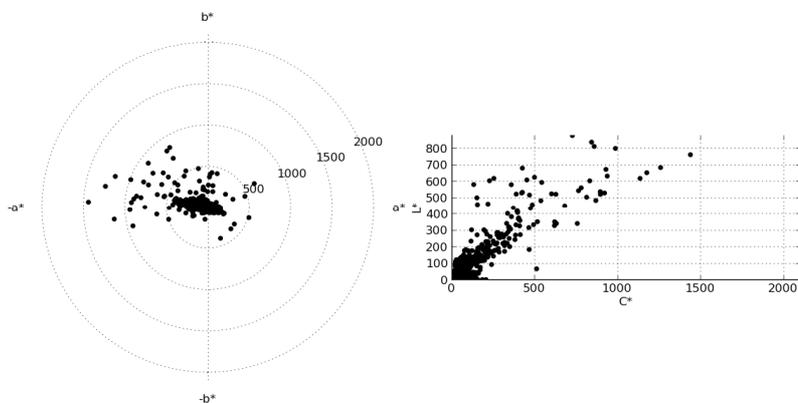
ChromafairSilverGreen060longueurHorizontal inc 60 inc 20 inc 45 inc 30



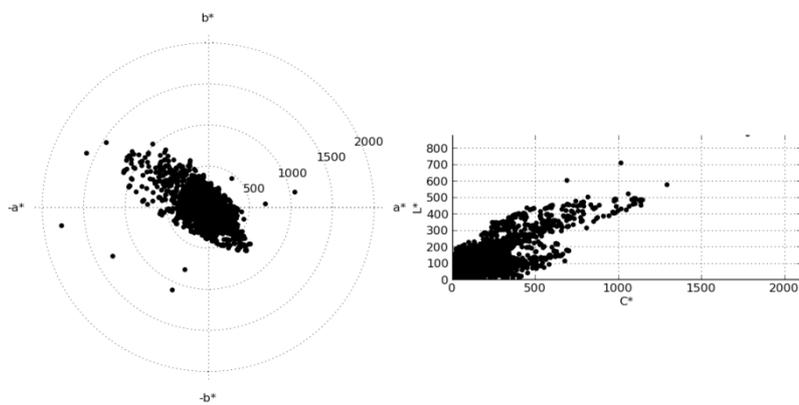
LVMHprismaticC21_So inc 60 inc 20 inc 45 inc 30



Tricotlycra Dupont_So inc 60 inc 20 inc 45 inc 30

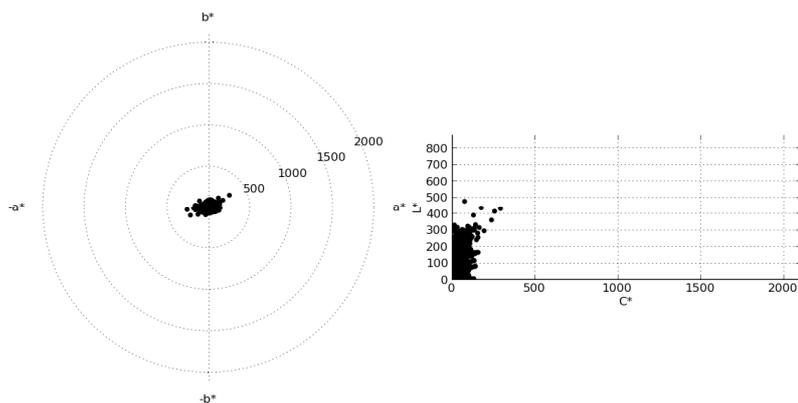


vieuxreseau inc 60 inc 20 inc 45 inc 30

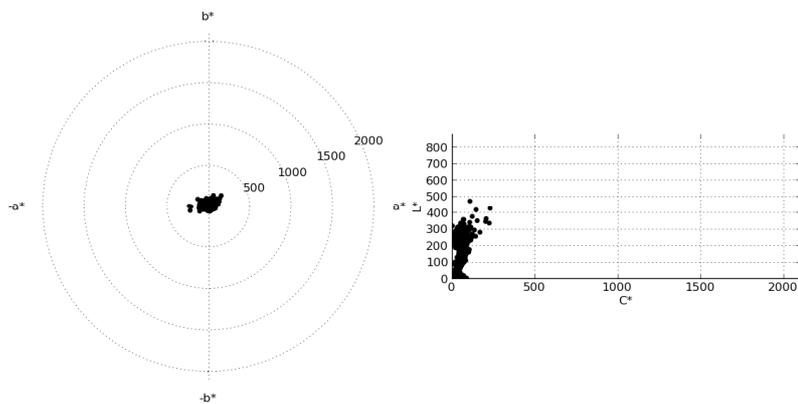


Echantillons métallisés

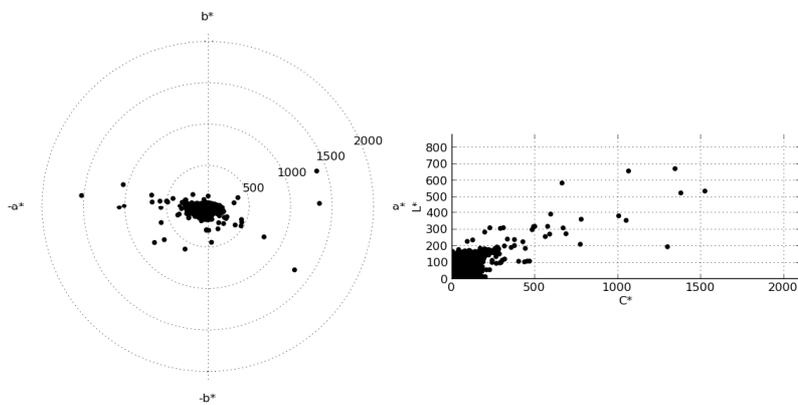
ech383_20110504 inc 70 inc 60 inc 45 inc 30 inc 15



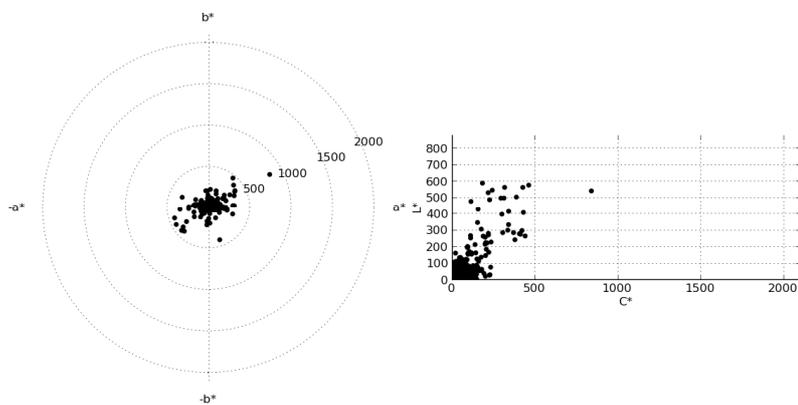
ech898_20110504 inc 70 inc 60 inc 45 inc 30 inc 15



RenaultRen436LlongueurHorizontal inc 60 inc 20 inc 45 inc 30



FiatFIA13293Vlongueurhorizontale inc 20 inc 45



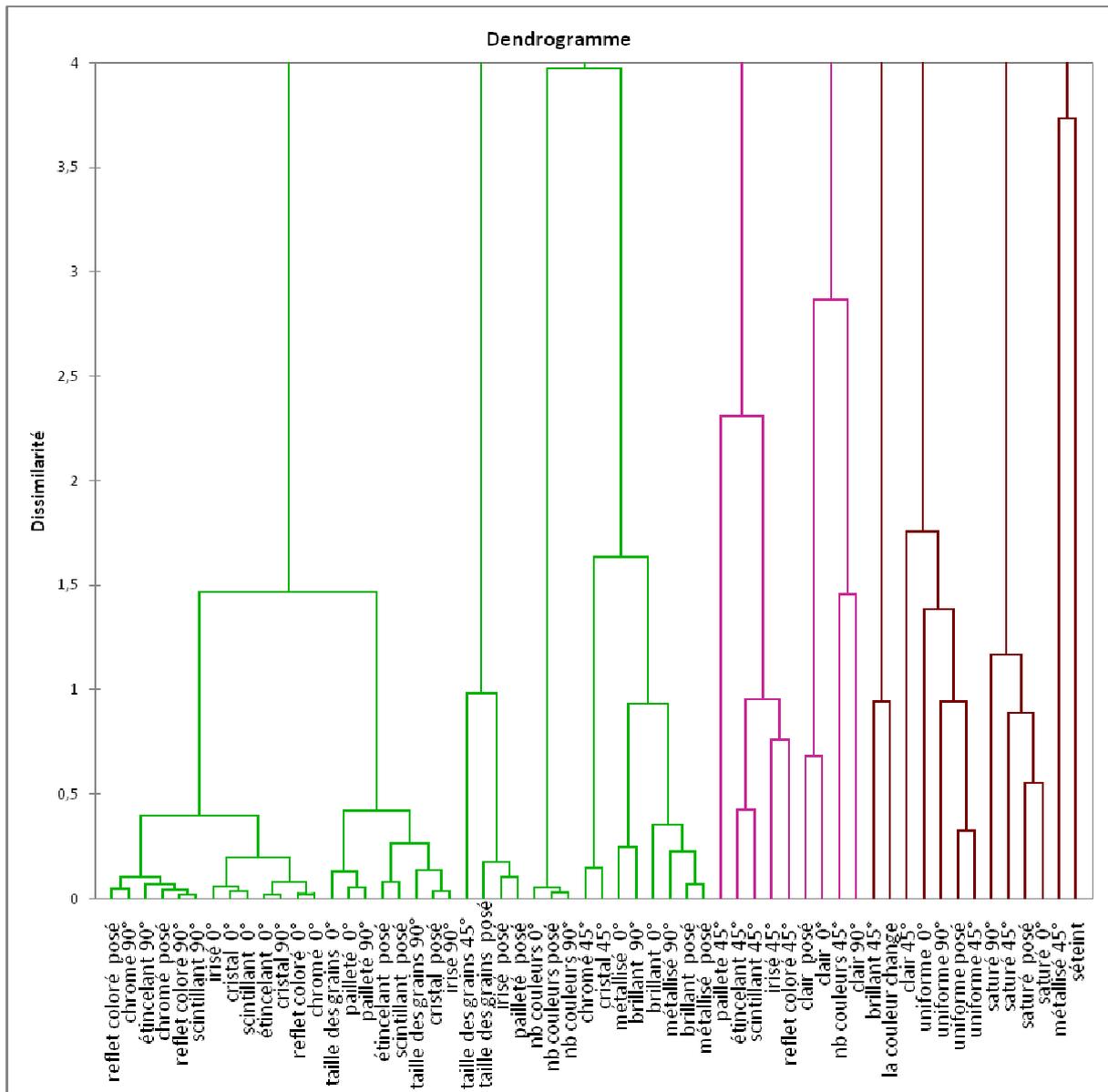
Annexe 3.4 : Résultats des mesures de la brillance

code échantillon	Mesure de la brillance à 20°	Mesure de la brillance à 60°	Mesure de la brillance à 85°	La moyenne
220	39,3	77,4	84,2	66,97
337	31,1	78,4	85,3	64,93
152	29,5	74,1	89	64,20
148	30,6	76,3	85,2	64,03
690	26,6	71,8	89,3	62,57
728	24,1	75,7	83,3	61,03
372	23,6	73,2	85,2	60,67
383	26,4	66,2	88,2	60,27
165	27,6	74,8	75,1	59,17
239	23,3	66	85,9	58,40
353	26	71	77	58,00
594	23,1	66,2	84,4	57,90
899	24,3	65,4	83,9	57,87
340	27,1	73,1	72,2	57,47
898	21,8	70,7	79,5	57,33
301	23,8	68	77,9	56,57
952	25,9	74,3	69	56,40
197	25	66,8	75,9	55,90
143	22,1	67	76,8	55,30
811	20,2	63,5	81	54,90
157	20	66	66,5	50,83
160	21,6	65,3	73,9	53,60
484	18,8	54,6	81,9	51,77
967	19,2	61,5	70	50,23
454	37,7	54,2	12,8	34,90
158	8,2	40,5	49,6	32,77
159	7	37,5	45,6	30,03
330	6,4	31	38,5	25,30
997	0,6	2,7	4,6	2,63
367	0,5	3,2	4,1	2,60
185	0,5	1,88	0,7	1,03
645	0,2	1	0,7	0,63

Annexe 4.2 : Liste des descripteurs triés suivant la moyenne géométrique qui correspond à la racine carrée du produit de la fréquence de citation et l'intensité relative de chaque descripteur.

Descripteurs	Moyenne géométrique	Fréquence relative (%)	Fréquence cumulée (%)	
brillant 45°	79,6	3,8	100,0	
uniforme 0°	77,6	3,7	96,2	
clair 45°	77,5	3,7	92,5	
la couleur change	75,6	3,6	88,8	
uniforme posé	71,2	3,4	85,1	
uniforme 45°	70,7	3,4	81,7	
Séteint	70,6	3,4	78,4	
uniforme 90°	68,5	3,3	75,0	
saturé 45°	67,9	3,2	71,7	
saturé posé	66,5	3,2	68,5	
saturé 90°	62,0	3,0	65,3	
clair posé	60,7	2,9	62,3	
saturé 0°	60,6	2,9	59,4	
métallisé 45°	59,1	2,8	56,5	
clair 0°	58,3	2,8	53,7	
nb couleurs 45°	58,3	2,8	50,9	
reflet coloré 45°	54,6	2,6	48,1	
scintillant 45°	53,2	2,5	45,5	
étincelant 45°	50,6	2,4	42,9	
nb couleurs posé	48,9	2,3	40,5	
nb couleurs 90°	47,7	2,3	38,2	
pailleté 45°	46,9	2,2	35,9	
nb couleurs 0°	46,8	2,2	33,6	
irisé 45°	45,9	2,2	31,4	
clair 90°	43,4	2,1	29,2	
brillant 0°	35,5	1,7	27,1	
taille des grains 45°	33,7	1,6	25,4	
brillant posé	31,5	1,5	23,8	
chromé 45°	30,8	1,5	22,3	
métallisé 90°	29,4	1,4	20,8	
métallisé posé	27,8	1,3	19,4	
cristal 45°	27,5	1,3	18,1	
brillant 90°	26,1	1,2	16,8	
métallisé 0°	21,6	1,0	15,5	
pailleté posé	20,7	1,0	14,5	
taille des grains posé	20,3	1,0	13,5	
irisé posé	17,4	0,8	12,5	
scintillant posé	15,9	0,8	11,7	
taille des grains 90°	13,7	0,7	10,9	
pailleté 0°	13,6	0,7	10,3	
taille des grains 0°	13,2	0,6	9,6	Descripteurs éliminés de la liste. Ils représentent moins de 10% de l'information
reflet coloré posé	12,6	0,6	9,0	
pailleté 90°	12,5	0,6	8,4	
irisé 0°	12,2	0,6	7,8	
cristal posé	12,1	0,6	7,2	
reflet coloré 90°	12,0	0,6	6,6	
irisé 90°	11,9	0,6	6,0	
étincelant posé	11,8	0,6	5,5	
chromé posé	11,3	0,5	4,9	
cristal 0°	11,2	0,5	4,4	
chromé 90°	11,1	0,5	3,8	
étincelant 0°	10,7	0,5	3,3	
scintillant 90°	10,4	0,5	2,8	
étincelant 90°	10,0	0,5	2,3	
chromé 0°	9,7	0,5	1,8	
cristal 90°	9,7	0,5	1,4	
scintillant 0°	9,5	0,5	0,9	
reflet coloré 0°	9,1	0,4	0,4	
Somme de la moyenne géométrique	2089,1			

Annexe 4.3 : Résultat de la classification ascendante hiérarchique de l'ensemble des descripteurs issus de la phase de mise en commun évalués suivant toutes les géométries de mesures définies par le panel



Annexe 4.4 : Exemple de questionnaire de l'épreuve de l'évaluation d'intensité

+ C.Q. 0008 N.O. 0001 PAGE 001 / 003 +

952

Iridescent 1 2 3 4 5 +de 5 couleurs

Changement de saturation |-----|

Changement de clarté |-----|

Intensité de scintillement |-----|

Densité de paillettes |-----|

Posé sur la table

Intensité scintillemt_posé |-----|

Densité de paillettes_posé |-----|

Brillant_posé |-----|

Echantillon à 0°

Intensité scintillement_0° |-----|

Densité de paillettes_0° |-----|

Brillant_0° |-----|

Echantillon à 45°

Irisé_45° |-----|

Intensité scintillemt_45° |-----|

Densité de paillettes_45° |-----|

Brillant_45° |-----|

Echantillon à 90°

Intensité scintillemt_90° |-----|

Densité de paillettes_90° |-----|

Brillant_90° |-----|

Annexe 4.5 : Tableau de synthèse des résultats de l'analyse de variance

Attributs	Sources de variation	S.C.E.	C.M.E.	F calc.	Proba.
A1	Produit	388,49	194,25	289,22	<0,0001 ***
	Juge	28,62	2,6	3,87	0,0010 ***
	Interaction 1-2	97,2	4,42	6,58	<0,0001 ***
	Résidus	24,18	0,711	0,84	
A2	Produit	92,2	46,1	40,94	<0,0001 ***
	Juge	67,86	6,17	5,48	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	112,93	5,13	4,56	<0,0001 ***
	Résidus	40,53	0,98	0,99	
A3	Produit	668,99	334,49	228,7	<0,0001 ***
	Juge	20,96	1,91	1,3	0,2627
	Interaction 1-2	58,03	2,64	1,8	0,0566
	Résidus	52,65	1,01	1,00	
A4	Produit	718,01	359,01	144,84	<0,0001 ***
	Juge	70,61	6,42	2,59	0,0155 *
	Interaction 1-2	188,62	8,57	3,46	0,05355 ***
	Résidus	89,23	2,48	1,57	
A5	Produit	11,77	5,89	64,85	<0,0001 ***
	Juge	36,98	3,36	37,04	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	35,84	1,63	17,95	<0,0001 ***
	Résidus	3,27	0,09	0,30	
A6	Produit	161,24	80,62	72,85	<0,0001 ***
	Juge	259,24	23,57	21,29	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	269,89	12,27	11,08	<0,0001 ***
	Résidus	39,84	0,87	0,93	
A7	Produit	203,23	101,62	113,59	<0,0001 ***
	Juge	116,44	10,59	11,83	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	85,96	3,91	4,37	<0,0001 ***
	Résidus	32,2	0,78	0,88	
A8	Produit	0,71	0,36	3,76	0,0328 *
	Juge	7,08	0,64	6,78	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	3,1	0,14	1,49	0,1424
	Résidus	3,41	0,09	0,30	
A9	Produit	21,37	10,68	44,56	<0,0001 ***
	Juge	198,48	18,04	75,25	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	104,01	4,73	19,72	<0,0001 ***
	Résidus	8,63	0,24	0,49	

Attributs	Sources de variation	S.C.E.	C.M.E.	F calc.	Proba.
A10	Produit	198,12	99,06	33,85	<0,0001 ***
	Juge	158,94	14,45	4,94	0,0001 ***
	Interaction 1-2	76,16	3,46	1,18	0,3196
	Résidus	105,34	2,93	1,71	
A11	Produit	5,65	2,82	8,57	0,0009 ***
	Juge	57,28	5,21	15,81	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	25,17	1,14	3,47	0,0505 ***
	Résidus	11,86	0,33	0,57	
A12	Produit	593,93	296,96	135,12	<0,0001 ***
	Juge	58,9	5,35	2,44	0,0218 *
	Interaction 1-2	58,46	2,66	1,21	0,2994
	Résidus	79,12	2,2	1,48	
A13	Produit	589,31	294,65	154,87	<0,0001 ***
	Juge	105,98	9,63	5,06	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	275,01	12,5	6,57	<0,0001 ***
	Résidus	68,49	1,9	1,38	
A14	Produit	72,47	36,23	13,25	<0,0001 ***
	Juge	87,57	7,96	2,91	0,0076 **
	Interaction 1-2	30,01	1,36	0,5	0,9561
	Résidus	98,47	2,74	1,66	
A15	Produit	3,9	1,95	16,78	<0,0001 ***
	Juge	17,93	1,63	14,04	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	11,73	0,53	4,59	<0,0001 ***
	Résidus	4,18	0,12	0,35	
A16	Produit	100,24	50,12	32,43	<0,0001 ***
	Juge	215,74	19,61	12,69	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	194,12	8,82	5,71	<0,0001 ***
	Résidus	55,64	1,16	1,08	
A17	Produit	176,75	88,37	29,59	<0,0001 ***
	Juge	205,37	18,67	6,25	<0,0001 ***
	Interaction 1-2	151,96	6,91	2,31	0,0124 *
	Résidus	107,5	2,99	1,73	
A18	Produit	1,75	0,88	15,75	<0,0001 ***
	Juge	26,83	2,44	43,91	0,0011 *
	Interaction 1-2	18,92	0,86	15,48	0,2314
	Résidus	2	0,06	0,24	

Annexe 5.1 : Matrice de corrélation entre les différents variables sensorielles et instrumentaux

Matrice de corrélation (Pearson (n)) :													
Variables	étendue de teinte	étendue de saturation	étendue de clarté	Indice flop	Indice de brillance	Changement de saturation	Changement de clarté	Densité de paillettes	Iridesence	Intensité scintillement_45°	Brillant_Ech 0°	Intensité scintillement_posé	Brillant_posé
étendue de teinte	1	0,201	0,624	0,247	0,666	0,562	0,604	0,436	0,514	-0,047	0,370	0,501	-0,284
étendue de saturation	0,201	1	0,450	0,432	0,308	-0,145	-0,206	0,028	-0,126	-0,265	-0,580	-0,181	-0,478
étendue de clarté	0,624	0,450	1	0,322	0,929	0,017	0,136	-0,285	-0,009	-0,539	-0,187	0,277	-0,916
Indice flop	0,247	0,432	0,322	1	0,292	-0,165	0,037	-0,080	-0,181	-0,469	-0,208	-0,001	-0,179
Indice de brillance	0,666	0,308	0,929	0,292	1	0,292	0,438	-0,261	0,220	-0,571	0,140	0,109	-0,812
Changement de saturation	0,562	-0,145	0,017	-0,165	0,292	1	0,924	0,398	0,605	0,223	0,845	-0,089	0,202
Changement de clarté	0,604	-0,206	0,136	0,037	0,438	0,924	1	0,205	0,640	-0,102	0,882	-0,154	0,132
Densité de paillettes	0,436	0,028	-0,285	-0,080	-0,261	0,398	0,205	1	0,565	0,717	0,311	0,460	0,495
Iridesence	0,514	-0,126	-0,009	-0,181	0,220	0,605	0,640	0,565	1	0,065	0,682	0,009	0,234
Intensité scintillement_45°	-0,047	-0,265	-0,539	-0,469	-0,571	0,223	-0,102	0,717	0,065	1	0,169	0,436	0,535
Brillant_Ech 0°	0,370	-0,580	-0,187	-0,208	0,140	0,845	0,882	0,311	0,682	0,169	1	-0,050	0,400
Intensité scintillement_posé	0,501	-0,181	0,277	-0,001	0,109	-0,089	-0,154	0,460	0,009	0,436	-0,050	1	-0,118
Brillant_posé	-0,284	-0,478	-0,916	-0,179	-0,812	0,202	0,132	0,495	0,234	0,535	0,400	-0,118	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0,05$

Annexe 5.2 : Résultats de l'analyse ACP

Type d'ACP : Pearson (n)

Filtrer les facteurs : Nombre maximum = 5

Type de biplot : Biplot de corrélation / Coefficient = Automatique

Statistiques descriptives :

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
etendue de teinte	8	0	8	7,853	198,491	121,973	66,632
etendue de saturation	8	0	8	19,542	217,430	79,824	68,496
etendue de clarte	8	0	8	37,354	395,249	300,159	112,768
Indice flop	8	0	8	0,910	23,240	10,150	8,750
Indice de brillance	8	0	8	2,600	64,030	51,780	20,027
Changement de saturation	8	0	8	0,275	8,134	3,968	2,567
Changement de clarté	8	0	8	0,623	7,273	4,513	2,521
Densité de paillettes	8	0	8	0,020	8,771	3,883	4,081
Iridescence	8	0	8	1,000	3,818	2,318	0,843
Intensité scintillemt_45°	8	0	8	0,005	8,936	3,003	3,798
Brillant_Ech 0°	8	0	8	0,285	6,435	4,720	1,999
Intensité scintillemt_posé	8	0	8	0,027	0,669	0,142	0,221
Brillant_posé	8	0	8	0,358	10,822	4,516	3,124

Analyse en Composantes Principales :

Valeurs propres :

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Valeur propre	4,284	4,037	1,974	1,215	0,830	0,527	0,134
Variabilité (%)	32,958	31,050	15,182	9,346	6,383	4,052	1,029
% cumulé	32,958	64,008	79,190	88,536	94,919	98,971	100,000

Vecteurs propres :

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
etendue de teinte	0,153	0,413	0,287	0,045	0,095	0,011	0,545
etendue de saturation	-0,246	0,160	0,167	0,570	-0,460	0,142	0,080
etendue de clarte	-0,219	0,422	0,135	-0,174	-0,053	0,006	0,039
Indice flop	-0,177	0,172	0,034	0,541	0,666	0,093	-0,355
Indice de brillance	-0,104	0,474	-0,033	-0,159	-0,043	-0,001	-0,322
Changement de saturation	0,374	0,238	-0,130	0,055	-0,173	0,458	0,019
Changement de clarté	0,325	0,307	-0,256	0,055	0,087	0,211	0,172
Densité de paillettes	0,329	-0,019	0,449	0,311	-0,096	-0,129	-0,159
Iridescence	0,341	0,198	-0,023	0,128	-0,212	-0,730	-0,187
Intensité scintillemt_45°	0,272	-0,242	0,392	-0,076	-0,198	0,401	-0,379
Brillant_Ech 0°	0,418	0,146	-0,235	-0,131	0,169	0,034	-0,289

Intensité scintillemt_posé	0,055	0,064	0,610	-0,340	0,334	-0,047	0,073
Brillant_posé	0,322	-0,312	-0,065	0,260	0,245	-0,058	0,377

Coordonnées des variables :

	F1	F2	F3	F4	F5
etendue de teinte	0,318	0,829	0,403	0,050	0,087
etendue de saturation	-0,510	0,322	0,235	0,628	-0,419
etendue de clarte	-0,454	0,848	0,189	-0,192	-0,048
Indice flop	-0,365	0,346	0,047	0,596	0,607
Indice de brillance	-0,215	0,951	-0,046	-0,176	-0,039
Changement de saturation	0,774	0,478	-0,182	0,060	-0,158
Changement de clarté	0,673	0,617	-0,359	0,061	0,079
Densité de paillettes	0,682	-0,038	0,630	0,342	-0,087
Iridescence	0,706	0,398	-0,032	0,141	-0,193
Intensité scintillemt_45°	0,563	-0,486	0,551	-0,083	-0,181
Brillant_Ech 0°	0,865	0,293	-0,331	-0,145	0,154
Intensité scintillemt_posé	0,114	0,129	0,857	-0,375	0,305
Brillant_posé	0,667	-0,628	-0,091	0,287	0,223

Corrélations entre les variables et les facteurs :

	F1	F2	F3	F4	F5
etendue de teinte	0,318	0,829	0,403	0,050	0,087
etendue de saturation	-0,510	0,322	0,235	0,628	-0,419
etendue de clarte	-0,454	0,848	0,189	-0,192	-0,048
Indice flop	-0,365	0,346	0,047	0,596	0,607
Indice de brillance	-0,215	0,951	-0,046	-0,176	-0,039
Changement de saturation	0,774	0,478	-0,182	0,060	-0,158
Changement de clarté	0,673	0,617	-0,359	0,061	0,079
Densité de paillettes	0,682	-0,038	0,630	0,342	-0,087
Iridescence	0,706	0,398	-0,032	0,141	-0,193
Intensité scintillemt_45°	0,563	-0,486	0,551	-0,083	-0,181
Brillant_Ech 0°	0,865	0,293	-0,331	-0,145	0,154
Intensité scintillemt_posé	0,114	0,129	0,857	-0,375	0,305
Brillant_posé	0,667	-0,628	-0,091	0,287	0,223

Contributions des variables (%) :

	F1	F2	F3	F4	F5
etendue de teinte	2,354	17,022	8,216	0,205	0,912
etendue de saturation	6,069	2,575	2,791	32,438	21,141
etendue de clarte	4,804	17,814	1,812	3,026	0,282
Indice flop	3,116	2,958	0,113	29,255	44,348
Indice de brillance	1,079	22,428	0,109	2,536	0,188
Changement de saturation	13,984	5,663	1,687	0,299	3,009
Changement de clarté	10,572	9,428	6,535	0,308	0,758
Densité de paillettes	10,844	0,035	20,116	9,644	0,918
Iridescence	11,620	3,931	0,051	1,647	4,485
Intensité scintillemt_45°	7,407	5,847	15,355	0,572	3,938
Brillant_Ech 0°	17,461	2,133	5,542	1,726	2,845
Intensité scintillemt_posé	0,303	0,410	37,250	11,572	11,181
Brillant_posé	10,387	9,757	0,424	6,770	5,995

Cosinus carrés des variables :

	F1	F2	F3	F4	F5
etendue de teinte	0,101	0,687	0,162	0,002	0,008
etendue de saturation	0,260	0,104	0,055	0,394	0,175
etendue de clarte	0,206	0,719	0,036	0,037	0,002
Indice flop	0,134	0,119	0,002	0,355	0,368
Indice de brillance	0,046	0,905	0,002	0,031	0,002
Changement de saturation	0,599	0,229	0,033	0,004	0,025
Changement de clarté	0,453	0,381	0,129	0,004	0,006
Densité de paillettes	0,465	0,001	0,397	0,117	0,008
Iridescence	0,498	0,159	0,001	0,020	0,037
Intensité scintillemt_45°	0,317	0,236	0,303	0,007	0,033
Brillant_Ech 0°	0,748	0,086	0,109	0,021	0,024
Intensité scintillemt_posé	0,013	0,017	0,735	0,141	0,093
Brillant_posé	0,445	0,394	0,008	0,082	0,050

Les valeurs en gras correspondent pour chaque variable au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand

Contributions des observations (%) :

	F1	F2	F3	F4	F5
148	1,646	0,214	10,769	18,300	5,421
165	0,585	2,539	13,201	14,134	2,790
301	19,207	2,139	5,611	0,005	19,537
367	4,742	79,341	0,006	1,723	0,036
383	8,098	13,553	0,196	42,994	0,014
898	0,307	0,804	13,399	0,362	51,955
899	0,062	1,301	55,112	12,923	12,970
952	65,352	0,109	1,706	9,560	7,278

Cosinus carrés des observations :

	F1	F2	F3	F4	F5
148	0,097	0,012	0,292	0,306	0,062
165	0,038	0,154	0,392	0,258	0,035
301	0,609	0,064	0,082	0,000	0,120
367	0,059	0,933	0,000	0,006	0,000
383	0,226	0,357	0,003	0,341	0,000
898	0,016	0,039	0,319	0,005	0,520
899	0,002	0,037	0,761	0,110	0,075
952	0,923	0,001	0,011	0,038	0,020

Les valeurs en gras correspondent pour chaque observation au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand