



HAL
open science

Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la prédiction de la corrosion sur le long terme : application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques

Robin Le Penglau

► **To cite this version:**

Robin Le Penglau. Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la prédiction de la corrosion sur le long terme : application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066472 . tel-01795165

HAL Id: tel-01795165

<https://theses.hal.science/tel-01795165>

Submitted on 18 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Robin LE PENGLAU

Thèse de doctorat présentée pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique et Chimie des Matériaux

**Analyses multivariées et multiblocs d'images hyperspectrales pour la
prédiction de la corrosion sur le long terme :
Application à la corrosion atmosphérique d'alliages ferreux historiques**

Thèse soutenue le 12 décembre 2017 devant le jury :

Anna DE JUAN	Professeure, Université de Barcelone	Rapportrice
Peter VANDENABEELE	Professeur, Université de Gent	Rapporteur
Delphine NEFF	Ingénieure Chercheuse, LAPA – CEA Saclay	Directrice de thèse
Solenn REGUER	Scientifique de ligne de lumière, Synchrotron SOLEIL	Examinatrice
Ludovic BELLOT-GURLET	Professeur, MONARIS, UMR 8233	Examinateur
Ludovic DUPONCHEL	Professeur, LASIR, UMR 8516	Examinateur

Résumé

Ce travail consiste en le développement d'une méthodologie pour comprendre les mécanismes de corrosion atmosphérique du fer sur le long terme à l'aide d'outils chimiométriques. Les données structurales et de composition élémentaire sont acquises par microspectrométrie Raman et Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie en Dispersion d'Énergie (MEB-EDS) sur deux échantillons provenant de barres de fer des cathédrales d'Amiens et de Metz. Ces deux jeux de données sont couplés puis étudiés selon différentes approches multiblocs. La première partie de ce projet étudie les données spectrales couplées pour préserver le maximum d'information des acquisitions et la deuxième étudie les mêmes données réduites en nombre de variables pour en simplifier l'étude. Ces deux approches convergent vers une même conclusion : des éléments mineurs sont présents au sein de certaines phases cristallines de corrosion, notamment la ferrihydrite qui est associée au silicium, au phosphore et au potassium. Ceci peut à terme influencer les propriétés physicochimiques des phases présentes dans les couches de produits de corrosion et modifier les vitesses de corrosion.

Abstract

This work aims to develop a methodology in order to understand atmospheric long term corrosion mechanism with chemometric tools on iron materials. Structural and elementary data are acquired with Raman microspectrometry and Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-Ray spectroscopy (SEM-EDX) on two samples, one extracted from Amiens' cathedral and one from Metz's cathedral. These two datasets are coupled together then studied with several multibloc approaches. The first studies spectral data in order to avoid information loss and the second use the same reduced data in order to simplify the study. These two approaches give same results which leads to: minor elements are colocalized with some crystalline phases. For example, ferrihydrite is colocalized with minor elements (silicon, phosphorus and potassium). This can influence crystalline phase's physicochemico reactivity properties in corrosion product layer and the corrosion rate.

Remerciements

Ce manuscrit de doctorat conclut trois années de travail au Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA) situé au CEA Saclay. N'étant pas très fort pour les remerciements, je fais ici un bilan des personnes m'ayant permis d'arriver au bout de cette aventure.

J'aimerais commencer en remerciant Delphine NEFF, Mickaël BOUHIER et Solenn REGUER de m'avoir choisi lors de l'entretien que nous avons fait au synchrotron SOLEIL lorsque j'étais en master 2. Ce premier « test » m'a permis de découvrir l'ambition de la recherche et l'ampleur du projet auquel j'ai participé.

Mes pensées vont tout d'abord à mes deux encadrants : Delphine et Mickaël. Delphine, merci pour la confiance que tu m'as accordée pendant ces trois années même si ça n'a pas toujours été facile. Merci aussi pour tous les conseils que tu as pu me donner tant sur le plan scientifique qu'humain au laboratoire. Mickaël, merci pour le partage de tes connaissances en code, ta générosité humaine et ta patience lors de nos longs casse-têtes.

Merci aux différents membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail : Ludovic BELLOT-GURLET, président du jury ; Anna DE JUAN et Peter VANDENABEELE, rapporteurs ; Solenn REGUER et Ludovic DUPONCHEL, examinateurs.

Merci à Mohamed HANAFI, Marie-Françoise DEVAUX, Frédéric JAMME, Ludovic DUPONCHEL et Solenn pour les réunions au synchrotron SOLEIL. Elles nous auront permis de bien avancer dans les différentes approches chimométriques mises en place.

Merci à Éric LEROY pour les analyses en microsonde au sein de l'ICMPE mais aussi Camille RIVARD pour son aide lors des analyses XRF sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL.

J'aimerais remercier l'ensemble des membres du LAPA et du LEEL pour les bons moments que nous avons pu avoir. Merci notamment à Enrique VEGA pour son aide au MEB, Sylvain BEAUVAIS pour le microscope optique, Florian TEREYGEOL pour la préparation des échantillons, Eddy FOY pour le « run » SOLEIL ou encore Jean-Charles MEAUDRE pour Photoshop. Enfin, merci à Jean-Paul GALLIEN et Florence MERCIER pour leur soutien (surtout en fin de doctorat) !

Merci Vincent JACQUES et David LEBOLLOC'H pour les quelques cafés qu'on a réussi à prendre pendant le doctorat mais aussi pour votre encadrement lors du stage de master 2. Merci Vincent de m'avoir appris le langage Python et de m'avoir intéressé à la programmation.

J'aimerais ici aussi remercier plusieurs enseignants qui ont marqué ma scolarité : Mr ESNAULT, Mr GOULET, Mme MAYER ou encore Mr DERRIEN. Plus récemment en classes préparatoires, Mr LAPORTE pour m'avoir éveillé en physique et Mr PORTIER pour sa chimie « au lasso ».

Enfin, j'aimerais dire merci à ma famille, mes amis et Estelle pour m'avoir soutenu et permis de souffler lorsque j'en avais besoin.

Merci à tous pour cette belle aventure...

A mes grands-parents : Thérèse, Louis, Huguette et Jean-Pierre...

Table des matières

Introduction	13
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	19
1. Contextes de l'étude	22
a) Etude du patrimoine culturel	22
b) Entreposage et stockage des déchets radioactifs	23
2. Corrosion atmosphérique	24
a) Milieu d'exposition	25
b) Caractéristiques des couches de produits de corrosion	30
c) Influence des éléments mineurs sur la réactivité des couches	32
3. Chimométrie	36
a) Spectres et images hyperspectrales	36
b) Prétraitements	39
c) Méthodes chimométriques	40
d) Utilisation de la chimométrie	47
4. Problématique : couplage d'images hyperspectrales pour la compréhension de la corrosion sur le long terme	52
Chapitre 2 : Méthodologie	55
1. Méthodologie adoptée	58
2. Protocole analytique	61
a) Corpus	61
b) Techniques expérimentales	65
3. Stratégie de prétraitements des données spectrales et de mises en œuvres des traitements	74
a) Logiciel	74
b) Prétraitements	77
c) Appariement des données	84
d) Paramétrage des algorithmes chimométriques utilisés	87
Chapitre 3 : Analyses multivariées de données structurales et élémentaires de produits de corrosion	91
1. Analyse exploratoire des données de structure cristalline	93
a) ACP appliquée sur les données Raman	93
b) MCR-ALS appliquée sur les données structurales Raman	100
2. Analyse exploratoire des données de composition élémentaire	103

a) ACP appliquée sur les données EDS	103
b) MCR-ALS appliquée sur données de composition élémentaire EDS.....	113
3. Bilan des analyses multivariées.....	115
Chapitre 4 : Analyses multiblocs de données élémentaires et structurales de produits de corrosion .	119
1. Etude de la concaténation des données spectrales.....	122
a) CPCA	122
b) MCR-ALS	130
c) ACOM	139
2. Etude de la concaténation des données réduites Raman et EDS	149
a) CPCA	149
b) ACOM	157
Chapitre 5 : Discussion.....	165
1. Mise en œuvre des étapes de prétraitement	168
a) Prétraitements des données	168
b) Choix des gammes spectrales pour les spectroscopies Raman et EDS	169
c) Obtention des données réduites.....	170
2. Etude et comparaison des résultats.....	171
a) Etude des données spectrales Raman et EDS séparément.....	171
b) Etude des données structurales et élémentaire ensemble	180
c) Application à un autre type de données (XRF).....	196
d) Application des méthodes chimiométriques à un échantillon de la cathédrale de Metz.....	197
3. Description des faciès de corrosion	200
a) L'akaganéite.....	200
b) La ferrihydrite.....	200
c) La lépidocrocite	202
d) Goethite.....	202
e) Magnétite et hématite	204
Conclusion.....	207
Bibliographie.....	213
Annexes.....	221
Annexe 1 : Etude MCR-ALS de données structurales Raman.....	223
Annexe 2 : Analyse XRF de la zoneGx400 de l'échantillon AmXIVE	231
Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz.....	241

Introduction

Introduction

Certains matériaux présentent un caractère d'hétérogénéité chimique à une échelle donnée qui influence leurs propriétés physicochimiques. La description des phénomènes dans lesquels ces matériaux sont impliqués peut nécessiter le développement d'outils permettant d'appréhender leurs hétérogénéités et de produire une description fine de ceux-ci à leur échelle fonctionnelle. C'est le cas des couches de produits de corrosion de matériaux ferreux formées sur le long terme et qui ont été prises pour objet d'étude dans ce projet de doctorat.

En effet, les métaux et alliages ferreux se corrodent naturellement au cours du temps. Lorsque la corrosion est seulement due à l'air, cette corrosion est dite atmosphérique. La corrosion sur le long terme permet à une couche dense et hétérogène à l'échelle du micromètre de se former en surface du matériau. La compréhension de la formation et de l'évolution de la corrosion en atmosphère sur des durées longues est cruciale dans de nombreux domaines, par exemple pour les objets métalliques du patrimoine ou pour l'élaboration de matériaux permettant le stockage des déchets nucléaires.

La couche de produits de corrosion est constituée de plusieurs phases cristallines de type oxyde et oxyhydroxyde ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Les différents types d'atmosphères (urbain, industriel, marin) induisent le dépôt de polluants spécifiques comme le chlore ou le soufre qui se traduisent à l'échelle de la couche par la pénétration d'éléments mineurs au sein des produits de corrosion qui interagissent avec les phases cristallines qui la constituent. Par ailleurs, selon la composition de l'alliage ferreux considéré, certains éléments comme le phosphore, le silicium ou l'arsenic peuvent influencer la formation des couches de produits de corrosion. En effet, certains de ces éléments peuvent modifier les propriétés chimiques et électrochimiques des phases cristallines. La présence de ces polluants endogènes et exogènes a été, entre autres, mise en évidence par de précédents travaux réalisés au LAPA [1, 2] sur

des échantillons prélevés sur un corpus de fers de renfort de la structure de deux cathédrales, Metz et Amiens. Ces études ont montré la présence conjointe d'éléments mineurs et de phases cristallines au sein des couches de produits de corrosion. Cependant ces observations effectuées grâce à des méthodes de caractérisation de laboratoire (spectroscopie Raman pour les données de structure cristalline et spectroscopie à dispersion en énergie pour les données de composition élémentaire) n'ont pu être confortées que pour certains éléments mineurs et sur un petit nombre de zones d'étude. L'objectif, présenté dans cette thèse, est de développer une méthodologie d'analyse conjointes de données de structure cristalline et de composition élémentaire basée sur l'utilisation d'outils chimiométriques afin d'établir de manière fiable les corrélations entre ces deux types de données.

Afin de mieux comprendre ces phénomènes d'un point de vue global, il est nécessaire de décrire l'ensemble des couches de produits de corrosion en conservant l'échelle micrométrique d'observation des processus. Cette description implique des prises de données structurales et élémentaires conséquentes à l'échelle micrométrique. Avec le développement et l'émergence des analyses de type cartographie, des surfaces d'acquisition importantes peuvent être analysées dans des temps courts. Les données ainsi obtenues, appelées images hyperspectrales, associent à chaque point localisé par un jeu de coordonnées un spectre pour chacune des techniques spectroscopiques employées. L'analyse de ces données est très vite limitée par les outils de traitement disponibles dans les logiciels constructeurs. L'utilisation de la chimiométrie et notamment des outils d'analyse multivariés s'est particulièrement développée ces dernières années pour l'analyse d'un seul jeu de données spectroscopique. En imagerie, il est possible d'obtenir grâce à l'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) ou de l'algorithme MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares) une bonne extraction des informations chimiques et de leur localisation dans un jeu de données. Lorsque ces outils sont appliqués à des données couplées, on parle alors d'analyses multiblocs. L'utilisation de ces outils analytiques est plus délicate car elle nécessite un travail de recalage des données important et le recul acquis sur l'interprétation des résultats obtenus est encore insuffisant. Ainsi à l'heure actuelle l'étude de cubes de données obtenus par le couplage de données de différentes spectroscopies est encore relativement exploratoire pour être utilisée en méthode de routine par des utilisateurs non spécialistes de la chimiométrie.

L'objectif de ce projet de doctorat est d'appliquer ces nouveaux outils de traitement des données pour la compréhension et la description fine de couches de produits de corrosion d'objets ferreux formés sur le long terme. Le but scientifique est de préciser la localisation d'éléments mineurs au sein des phases cristallines de corrosion du fer. Pour cela, une méthodologie basée sur l'utilisation de différents outils chimiométriques combinés a été mise en place. Elle est basée sur l'acquisition de données structurales et élémentaires sur de larges zones qui seront analysées à l'aide d'outils chimiométriques adaptés. Le développement du protocole d'étude vise à établir les corrélations possibles entre les données de structure cristalline et de composition élémentaire. Il est divisé en deux axes :

- le premier consiste en l'analyse des données spectrales Raman et EDS concaténées afin de conserver le maximum d'information des données d'origine ;
- le deuxième est l'étude de ces mêmes données dont le nombre de variables a été au préalable réduit pour en permettre une manipulation et une interprétation plus simple.

Les résultats obtenus par ces deux approches complémentaires sont comparés entre eux pour obtenir la validation de celles-ci dans le cadre de la compréhension de la corrosion atmosphérique sur le long terme. Ce projet a également permis de développer un logiciel d'analyse d'images hyperspectrales qui inclut des

outils de prétraitements des données ainsi que les traitements chimiométriques basés sur l'analyse en composantes principales.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique permettant de comprendre d'une part les enjeux de la corrosion atmosphérique et d'autre part les récentes avancées dans le domaine de la chimiométrie. Ce chapitre permet ainsi de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation d'outils chimiométriques pour répondre à cette problématique scientifique.

Le chapitre 2 présente la méthodologie adoptée pour la compréhension des corrélations entre données de structure cristalline et de composition élémentaire dans des couches de produits de corrosion. Le corpus étudié ainsi que les techniques expérimentales utilisées seront présentés. Les prétraitements utiles pour améliorer les signaux acquis seront détaillés ainsi que les traitements chimiométriques utilisés. Les fonctionnalités de prétraitements et de traitements disponibles dans le logiciel développé au laboratoire seront présentées.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à la présentation des résultats d'une zone d'analyse d'un échantillon provenant de la cathédrale d'Amiens. Le chapitre 3 présente les analyses multivariées des données Raman et EDS étudiées séparément. Le chapitre 4 expose les résultats de différents algorithmes multiblocs appliqués aux jeux de données spectraux couplés d'une part et réduits d'autre part.

Enfin, le dernier chapitre discutera l'ensemble des résultats obtenus. Les approches chimiométriques mises en œuvre en vue de comprendre les corrélations entre les données de composition structurale et chimique élémentaire seront comparées pour identifier l'apport de chacune. Ces résultats permettront d'identifier des comportements caractéristiques des phases et des éléments au sein de la couche de produits de corrosion multiséculaire et l'apport à la compréhension des mécanismes de corrosion sera discuté.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Cette première partie décrit le contexte scientifique du projet. Elle présente de manière générale la problématique de la corrosion atmosphérique des fers et aciers. Par l'observation d'objets archéologiques, la dimension du temps long peut être abordée dans ce contexte. La question de l'influence des polluants atmosphériques sur la vitesse de corrosion et la réactivité des couches de produits de corrosion formées sur le long terme pose encore question.

Ainsi, la compréhension des mécanismes de la formation et du rôle de la couche de produits de corrosion sur le très long terme repose sur une description fine de celle-ci. Cette description consiste en la localisation des phases cristallines qui la composent et des éléments polluants exogènes ou endogènes à l'échelle du micromètre comme l'ont montré de précédentes études [1, 2]. Les éléments les plus couramment identifiés dans le cas de la pollution des aciers sont le chlore et le soufre. D'autres éléments tels que le phosphore, le manganèse et le silicium peuvent modifier la réactivité et l'effet protecteur de la couche de produits de corrosion ainsi que sa réactivité lors des processus électrochimiques mis en jeu lors des phénomènes de corrosion.

C'est pourquoi l'identification et la localisation de ces éléments dans la couche de produits de corrosion à l'échelle micrométrique est fondamentale pour mieux comprendre ces processus. Cette étude vise à répondre à ces questionnements grâce à la mise en œuvre et l'adaptation d'outils appliqués dans de récents développements des sciences mathématiques et statistiques. Ces outils permettent d'obtenir une interprétation plus fine de données analytiques descriptives des couches de produits de corrosion. Ainsi

dans cette partie, les enjeux de la corrosion atmosphérique seront brièvement rappelés puis dans un second temps, les outils chimiométriques multivariés et multiblocs adaptés à l'analyse de tableaux de données seront présentés.

1. Contextes de l'étude

La corrosion met en jeu un environnement et un matériau. Ce système complexe, caractérisé par de nombreux paramètres, évolue dans le temps. Le comportement de l'ensemble des éléments de ce système est à prendre en compte pour comprendre l'apparition d'une couche de produits de corrosion dense et protectrice sur une durée multiséculaire. Elle permet au matériau d'être plus résistant à la corrosion que ce même matériau dans les premiers stades de corrosion.

L'étude des propriétés physico-chimique de la couche de produit de corrosion permet d'établir des modèles prédictifs pour comprendre les phénomènes de corrosion [1]. Une bonne compréhension de ces phénomènes permet de fournir des diagnostics de l'état du matériau pour définir des stratégies de restauration ou de conservation [3, 4] ou de prédire la tenue sur le long terme de ces matériaux lors de leur mise en place dans un contexte industriel, notamment du nucléaire. Dans les deux paragraphes suivants, ces deux contextes d'application des développements effectués dans cette étude sont rappelés brièvement.

a) Etude du patrimoine culturel

Le fer a été utilisé dans de nombreux monuments historiques afin de servir de renforts pour les constructions, notamment dans la construction des cathédrales gothiques comme en témoignent les exemples des cathédrales d'Amiens, de Beauvais, de Bourges et de Metz. Ces bâtiments présentent des renforts de leur structure par des systèmes de chaînages et d'agrafes métalliques [3-6]. Au 19ème siècle, Viollet-le-Duc pose la question de l'utilité du fer pour la construction de ces édifices [7]. Il lie l'avènement de la période gothique à l'essor des fers de construction à la même époque. Le maintien en place des vitraux et le renfort de la maçonnerie sont les deux usages principaux de ces fers. Dès les années 1980, l'utilisation massive d'alliages ferreux est mise en évidence dans les grands monuments de la période gothique [5]. Plusieurs tonnes de ces objets sont présentes dans ces édifices [8].

La Figure 1 montre, par exemple, la présence d'agrafes de fer mises en place lors de la construction de la cathédrale de Metz afin de renforcer les jointures de pierre.

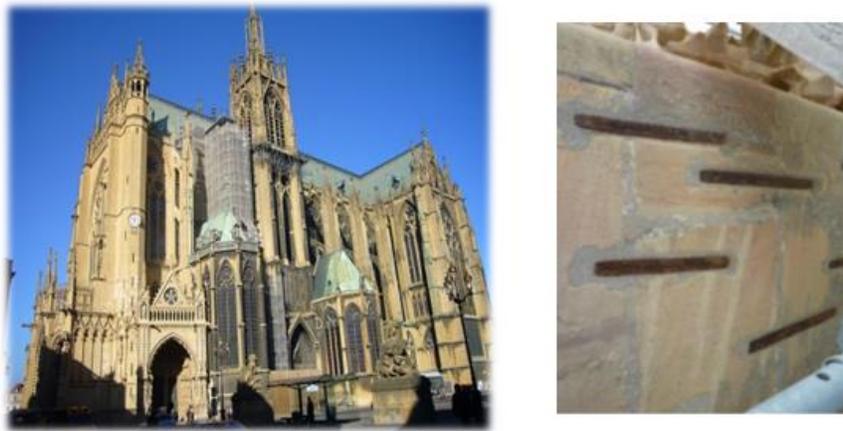


Figure 1 : Cathédrale de Metz (photo de gauche) ; agrafes de consolidation de la structure (photo de droite).

Il reste un grand nombre de ces renforts en fer/acier installés il y a de cela quelques siècles. Ils ont été soumis à la corrosion atmosphérique depuis leur mise en place jusqu'à nos jours. L'état de corrosion actuel de ces artefacts peut, à terme, menacer la stabilité des bâtiments.

b) Entreposage et stockage des déchets radioactifs

En France, d'importants programmes de recherche ont été lancés suite au vote de la loi « Bataille » (n°91-1381) le 30 décembre 1991 et reconduite en 2006 afin de mettre en place une solution pour la gestion à très long terme des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. Ce programme est basé sur trois axes :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ;
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou non dans les formations géologiques profondes ;
- l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Après avoir été produits, les déchets nucléaires sont vitrifiés puis conditionnés dans des conteneurs en acier inox, eux-mêmes insérés dans des sur-conteneurs en acier doux. Ces colis de déchets sont entreposés dans des installations de surface afin d'atteindre la consigne de température requise ensuite pour leur stockage en site géologique profond (Figure 2). Durant cet entreposage à l'air, les surfaces extérieures des sur-conteneurs sont exposées à la corrosion atmosphérique. Afin de pouvoir prévoir la durée de vie de ces sur-conteneurs, il est nécessaire de modéliser le comportement en corrosion sur des durées de plusieurs siècles.



Figure 2 : Gauche) Centre de stockage de déchets de l'Aube et droite) colis de déchets radioactifs.

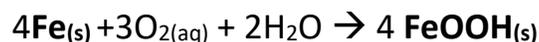
En complément des modélisations, des objets archéologiques corrodés dans des conditions comparables pendant plusieurs siècles sont étudiés [2, 9]. Deux approches reposent sur ces objets corrodés sur le long terme. La première consiste à mesurer des vitesses d'endommagement du métal à partir de mesures d'épaisseurs des objets corrodés en laboratoire, d'éprouvettes corrodées en atmosphère et d'analogues de long terme. Des modèles empiriques de corrosion sont alors proposés à partir de ces points expérimentaux afin de produire des lois empiriques prédictives de la corrosion sur le long terme. La limite de cette approche est la difficulté à prendre en compte les paramètres environnementaux car le milieu atmosphérique de corrosion des objets anciens utilisés dans ce type d'étude est peu connu [10].

La seconde approche, plus fondamentale, cherche à comprendre, à l'échelle microscopique, les phénomènes chimiques, électrochimiques et physiques mis en jeu au cours des processus de corrosion atmosphérique à très long terme. Les modèles physico-chimiques proposés prennent en compte les données de la littérature, une caractérisation des couches de corrosion développées sur des échantillons anciens, et sur des tests de corrosion accélérée en laboratoire.

Dans la partie suivante, les principes fondamentaux de la corrosion sont brièvement rappelés et les enjeux de la corrosion atmosphérique sont mis en évidence à partir des conclusions produites par les études précédentes.

2. Corrosion atmosphérique

La corrosion désigne un ensemble de réactions électrochimiques conduisant à l'oxydation du fer métallique et la précipitation d'espèces solides. Cette réaction peut être présentée par l'équation bilan suivante [11, 12]:



Pour que la réaction d'altération ait lieu, il est nécessaire que le substrat métallique, l'électrolyte et un oxydant soient simultanément présents. Dans le cas de la corrosion en atmosphère l'oxydant est l'oxygène et l'électrolyte est l'eau. La corrosion atmosphérique n'est pas un phénomène se déroulant à vitesse constante puisque la variation d'épaisseur de l'électrolyte présent en surface du métal en fonction des

conditions climatiques puis la formation d'une couche de produits de corrosion modifie la vitesse de corrosion sur la surface. L'influence de ces différents paramètres est examinée dans la suite de cette partie.

a) Milieu d'exposition

i. Cycle humidification-séchage

La formation du film d'électrolyte à la surface du métal est directement corrélée à l'humidité relative de l'atmosphère. L'humidité relative (HR) mesurée pour une température donnée, exprimée en %, est le rapport entre la pression partielle de vapeur et la pression de vapeur saturante de l'eau. La pression de vapeur saturante est la pression maximale d'eau que peut contenir l'air à une température et une pression donnée. Ainsi dans le cas de la corrosion atmosphérique, l'HR mesure la capacité maximale de l'air à contenir de l'eau dans les mêmes conditions.

L'influence de l'HR sur la corrosion a été étudiée. En l'absence de gaz ou d'espèces hygroscopiques à la surface du matériau étudié susceptibles d'abaisser la pression de vapeur saturante, la corrosion commence à partir d'un taux d'HR de 60 %. La vitesse de corrosion à 60 % d'HR est peu élevée mais elle augmente significativement lorsque celle-ci atteint les 80 % (Figure 3) [13, 14]. Un film d'eau d'une centaine de microns d'épaisseur est observable lorsque 100 % d'HR sont atteints.

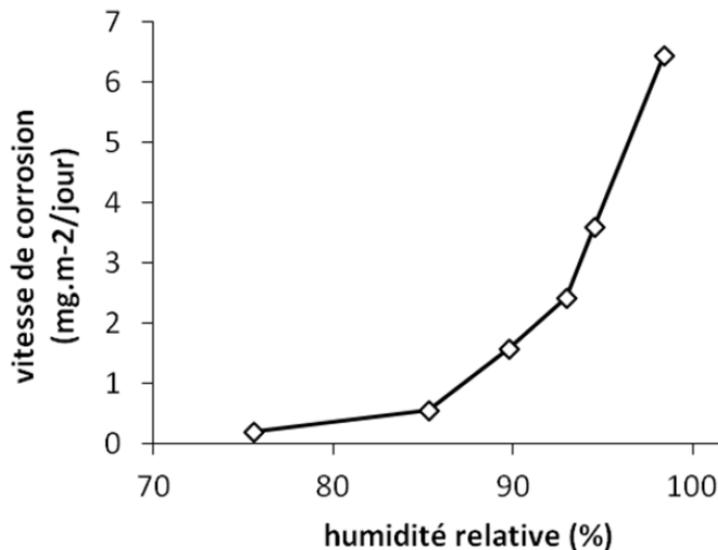


Figure 3 : Courbe de la vitesse de corrosion du fer en fonction de l'humidité relative atmosphérique [13].

La présence d'électrolyte en surface du système de corrosion est liée à l'humidité absolue (rapport masse de vapeur d'eau/masse d'air sec) mais également à la température. Les changements de conditions climatiques (soleil, pluie, rosée, etc.) et les variations de température mènent à la formation d'un film d'eau à la surface de l'objet. Ainsi pour une humidité constante de l'atmosphère, une augmentation de la température entraîne une diminution de l'HR et une évaporation du film d'eau tandis que si la température diminue, l'HR augmente et l'épaisseur du film d'eau croît par condensation. De même, à

température constante, l'augmentation de l'humidité absolue induit une augmentation d'HR et donc une croissance du film d'eau par condensation. Cette variation cyclique du film d'eau en surface est appelée « cycle humidification-séchage ».

Lors de ce cycle (Figure 4), Stratmann [15] présente trois phases distinctes : le mouillage, la phase « humide » et le séchage. Durant l'étape de mouillage, un film d'électrolyte se forme à la surface du métal. Les électrons produits par oxydation du fer métallique réduisent les phases déjà existantes (lépidocrocite, ferrihydrite, maghémite) du fait du peu d'oxygène disponible dans l'électrolyte. Durant la phase humide, il y a consommation de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Enfin, lors de l'étape de séchage, on observe un pic de consommation en Fe II et O_2 : les phases réduites sont ré-oxydées par le dioxygène.

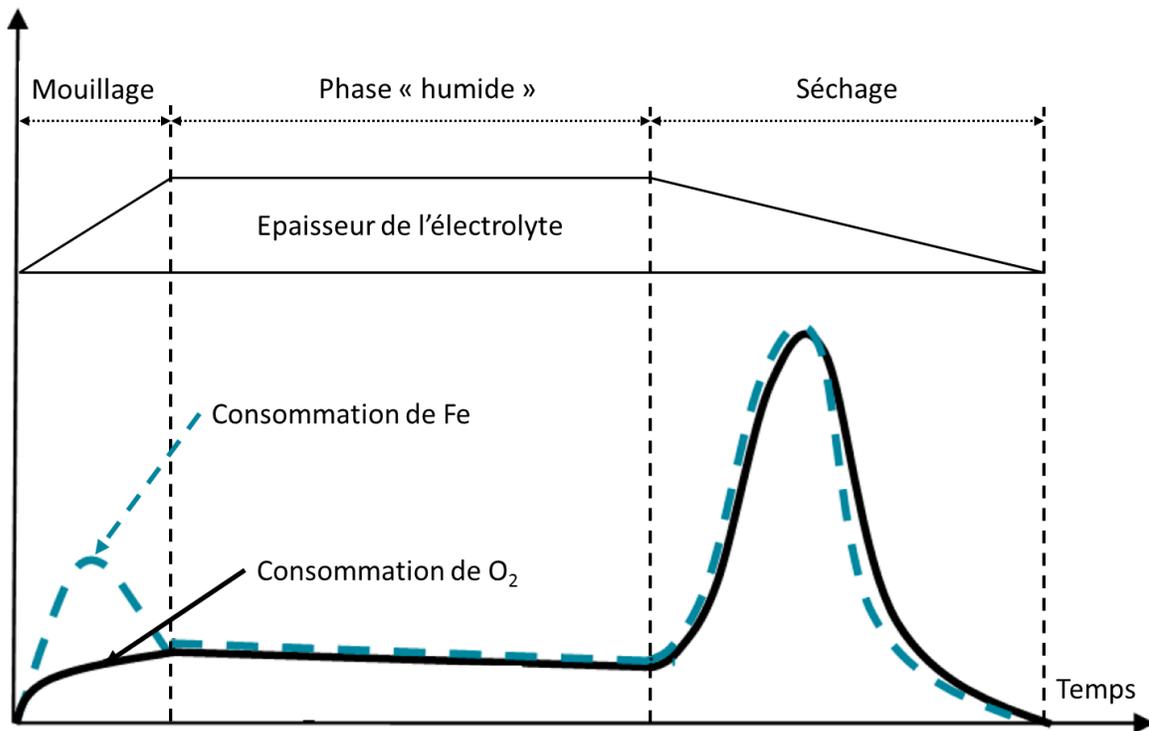


Figure 4 : Cycle humidification-séchage selon Stratmann [15].

Antony [16] et Lair *et al.* [17] ont étudié la réactivité en réduction électrochimique des différentes espèces oxydées du fer sur des poudres d'oxydes de synthèse. La Figure 6 présente l'évolution du taux de réduction final $\%Q_{\tau}$ des différentes espèces, en fonction de leur potentiel de demi-réduction $E_{\tau/2}$. Dans cette représentation, les points situés vers les valeurs de $\%Q_{\tau}$ et de $E_{\tau/2}$ les plus élevées sont ceux correspondant aux espèces possédant la réactivité en réduction la plus importante. Ces deux études montrent un lien entre réactivité en réduction et degré de cristallinité car les phases les moins cristallisées (ferrihydrite, lépidocrocite) présentent des surfaces spécifiques importantes. Figure 6, deux états de cristallinité de goethite sont présents. La goethite $\alpha 1$ possède une structure bien cristallisée et est beaucoup moins réactive au cours de la réduction que son analogue goethite $\alpha 2$ nanocristallisée.

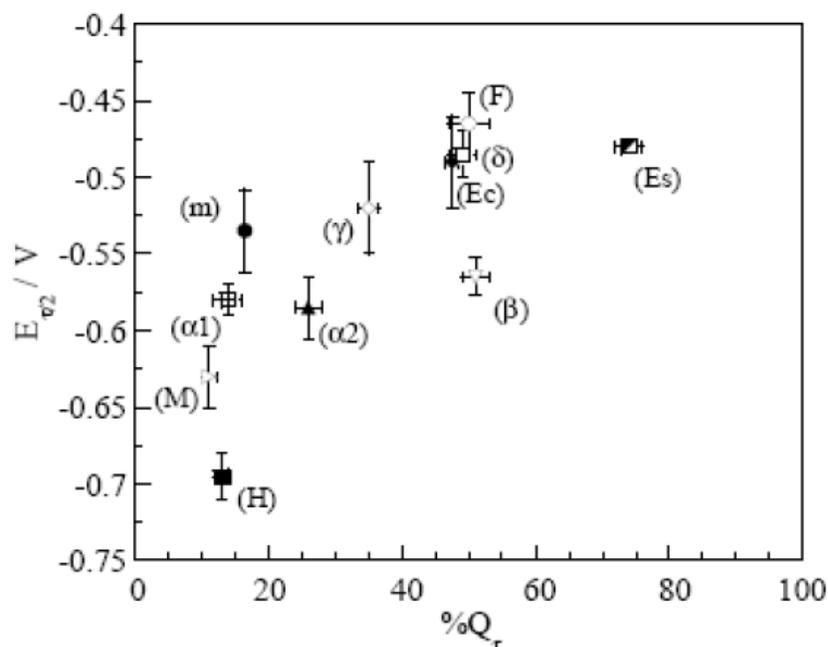


Figure 5 : Extrait de [16]. Evolution de $E_{v/2}$ en fonction de $\%Q_t$ au cours de la réduction électrochimique ($I_c = -25 \mu A \cdot mg^{-1}$) dans une solution NaCl 0,1 mol.L⁻¹ / PIPES2 0,05 mol.L⁻¹ à pH = 7,6 et 25°C pour les composés suivants : ($\alpha 1$) goethite bien cristallisée, ($\alpha 2$) goethite mal cristallisée, (δ γ) lépidocrocite, (\square δ) feroxyhyte, (∇ θ) akaganéite, (\circ F) ferrihydrite, (\bullet m) maghémite, (\blacksquare H) hématite, (\blacktriangle Ec) ExRVc-Fe(III), (\square Es) ExRVs-Fe(III) et (\blacktriangleright M) magnétite.

La compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique a connu des avancées dans les dix dernières années, notamment grâce aux études électrochimiques des équipes de Legrand [17] et Dillmann [18]. De nombreuses études ont mis en évidence l'influence de ce cycle sur la vitesse instantanée de corrosion [11]. La Figure 6 présente un diagramme schématisé de la vitesse de corrosion instantanée en fonction de différentes variations climatiques (pluie, soleil, rosée).

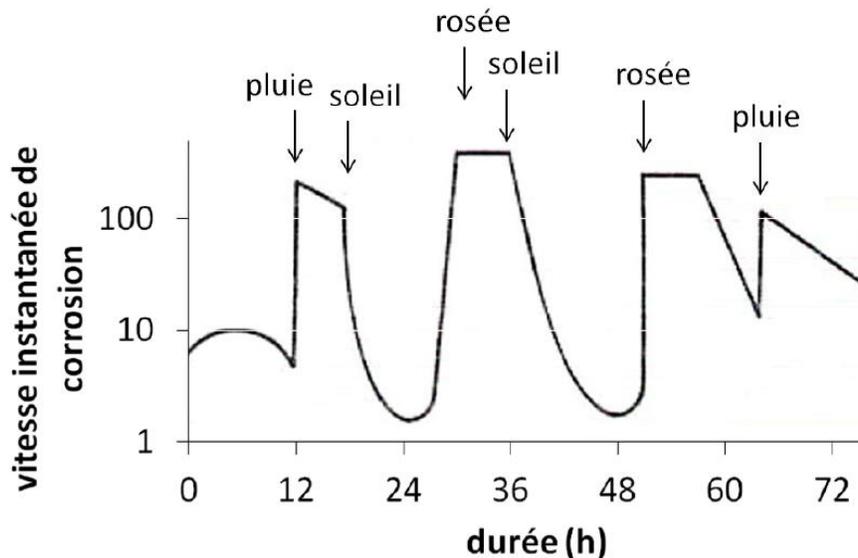


Figure 6 : Variation de la vitesse instantanée de corrosion du fer en fonction des conditions climatiques [11].

Les pluies peuvent avoir des effets différents sur la corrosion selon le type d'atmosphère et leur fréquence. Si l'environnement est pollué, la pluie peut laver la surface des matériaux en évacuant les polluants présents mais elle peut aussi accélérer la corrosion dans le cas des pluies acides. Si l'environnement est peu agressif, les précipitations peuvent causer l'évacuation des produits de corrosion et de ce fait, empêcher la croissance d'une couche passivante [11, 12]. Ces remarques sont importantes pour une corrosion atmosphérique extérieure. Si la corrosion atmosphérique est sous abri, comme pour les colis de déchets radioactifs ou pour une partie des éléments métalliques de renforts des monuments, les précipitations entraîneront des variations d'HR de l'atmosphère sans avoir la possibilité de lessiver les objets.

ii. Corrosivité

La composition de l'atmosphère varie localement en fonction du milieu d'exposition d'un métal et celle-ci influence la vitesse de corrosion. Ainsi de nombreuses études ont mis en évidence que les objets exposés en milieu industriel se corrodent bien plus rapidement que ceux en milieu urbain, le milieu rural étant le moins corrosif [19]. Un exemple d'études comparatives de la corrosivité du milieu est montré sur la Figure 7.a. Elle met en évidence que les milieux marin et industriel sont les plus favorables à la corrosion. Ces observations sont liées à une différence de composition des atmosphères considérées et à la présence de polluants atmosphériques présents en quantité variable [13]. On dénombre, en général, quatre grands types d'atmosphères classées selon les espèces corrosives qu'elles peuvent comporter :

- les atmosphères rurales qui contiennent des particules d'origine végétale/minérale et peu ou pas de polluants gazeux. L'oxygène dissout dans l'eau est en général le principal agent de corrosion ;
- les atmosphères urbaines qui caractérisent des zones présentant de faibles activités industrielles. On observe ici de faibles quantités de SO_2 ainsi que des oxydes d'azote ;

- les atmosphères industrielles où sont présentes de fortes teneurs en SO_2 , de chlorures ou encore des particules de métaux lourds ;
- les atmosphères marines, caractérisées par des particules de chlorures solides (sel marin).

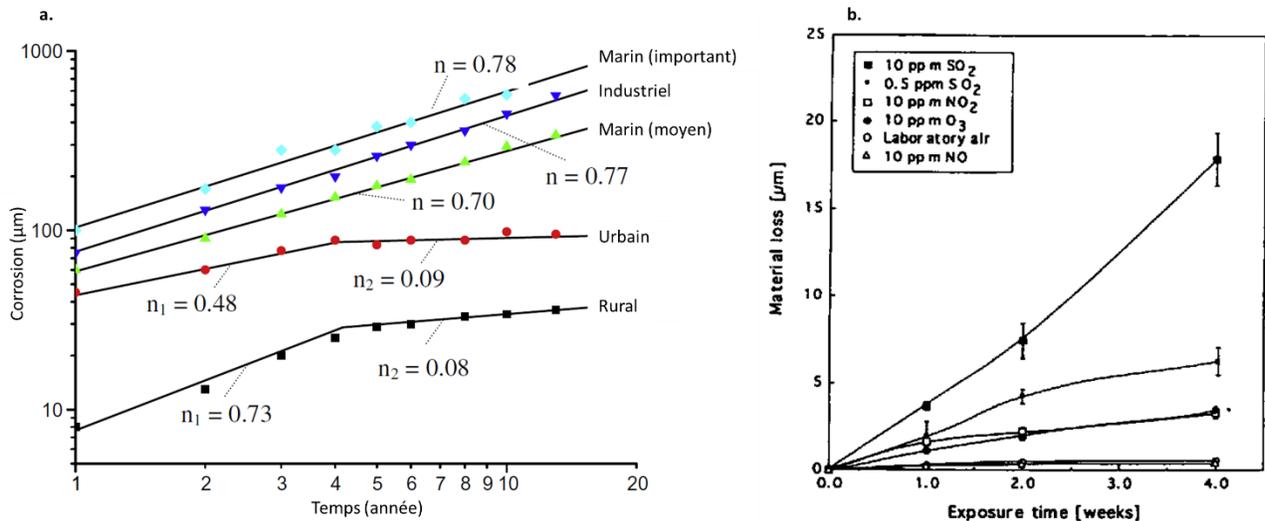


Figure 7 : Etude de la vitesse de corrosion a) pour différents atmosphères [20] et b) en fonction de polluants présents dans l'atmosphère [14].

Parmi les espèces corrosives on peut en distinguer deux types : les constituants solides et dissous. Les constituants solides sont nombreux [14, 21, 22]. Ils peuvent être sous forme minérale (poussières de roches ou de bétons de bâtiments) ou organique (pollens, excréments d'animaux riches en azote ou phosphore [23, 24]). Ces constituants solides se déposent à la surface de l'objet et présentent un caractère hygroscopique qui facilite les phénomènes de condensation [22].

Les composés dissous d'origine exogènes se retrouvent dans le film d'eau présent en surface du matériau. Ils se présentent sous forme gazeuse ou de sels solubles. Etant donné la finesse de l'épaisseur d'électrolyte, les concentrations en particules peuvent être jusqu'à cent fois plus concentrées que celle de l'eau de pluie.

Présent dans les milieux industriels, le dioxyde de soufre semble être le polluant dissous le plus influent sur la vitesse de corrosion du fer (Figure 7.b). A court terme, il favorise la condensation et acidifie le milieu. Cependant certaines études relativisent son effet nocif à long terme et montrent que le SO_2 peut stabiliser la goëthite [25] et favoriser la formation d'une couche protectrice.

Les ions chlorure peuvent causer la rapide disparition des objets ferreux. La présence de ces ions induisent la formation de l'akaganéite, potentiel réservoir de chlorures dans la couche de produits de corrosion [26, 27]. La vitesse de corrosion est élevée en présence de ces ions, ce qui peut provoquer la rapide dégradation d'objets métalliques, en bords de mer notamment.

Enfin, on peut citer les oxydes d'azote NO_x générés par combustion à haute température dans les moteurs à explosion. Ces particules peuvent entraîner une acidification du milieu en formant de l'acide nitrique

HNO₃ ou nitreux HNO₂. Les oxydes d'azote ont une faible influence sur la corrosion atmosphérique des aciers et sur la nature des produits de corrosion du fer [11].

La corrosion du métal induit la formation d'une couche de produits de corrosion. Celle-ci est constituée de différentes phases cristallines dans le cas des objets ferreux corrodés en atmosphère.

b) Caractéristiques des couches de produits de corrosion

Les produits de corrosion précipitent dès les premiers stades de la corrosion. Les deux degrés d'oxydation du fer rencontrés dans les produits de corrosion des alliages ferreux sont les degrés +II et +III. On distingue trois principales classes de produits de corrosion dans le cas de la corrosion atmosphérique du fer :

- les *oxydes*
- les *hydroxydes*
- les *oxyhydroxydes*

De précédentes études effectuées sur des coupons expérimentaux [28-30] ou sur des objets archéologiques [31-33] corrodés en atmosphère ont montré la complexité des couches de produits de corrosion formées sur le long terme.

L'identification des phases cristallines dans les couches de produits de corrosion atmosphérique des alliages ferreux sur le long terme a été étudiée par de nombreuses techniques analytiques présentant des tailles de sonde variables (du μm à la centaine de μm) :

- diffraction et micro-diffraction des rayons X [1, 2, 20, 25, 34-40]
- spectroscopie infrarouge [37, 38, 41]
- spectroscopie et microspectroscopie Raman [2, 31, 33, 41-44]
- spectroscopie Mössbauer [25, 40, 42, 45-47]
- absorption des rayons X (μXAS [38] et μXANES [38, 43]).

Il a notamment été montré sur les couches de produits de corrosion archéologique que la composition de celles-ci est hétérogène à l'échelle du micromètre tant par sa morphologie, sa composition et ses propriétés physico-chimiques (réactivité des phases en présences). Il est donc nécessaire pour avoir une caractérisation fine de ces couches de les analyser avec des méthodes de micro-analyses [1, 2, 31, 46, 48]. Ainsi, des barres de chaînage de la cathédrale d'Amiens (fin du 15^{ème} siècle) [1, 31], un tirant de la cathédrale de Bourges (13^{ème} siècle) [33] mais aussi des agrafes de la cathédrale de Metz (16^{ème} siècle) [2, 9] ont été caractérisés par micro-analyses.

Les alliages ferreux anciens produits avant la fin du 19^{ème} siècle peuvent être très hétérogènes : teneur variable en carbone et présence d'inclusions non métalliques issues des procédés de réduction du minerai [49]. Les inclusions non métalliques ont des tailles allant de la dizaine jusqu'à la centaine de micromètres. On y trouve de la fayalite (Fe₂SiO₄) ainsi que de la wüstite (FeO). Des analyses complémentaires en MEB-EDS ont montré la présence de phosphore, de potassium ou encore de calcium (quelques %mas) dans la composition de celles-ci [2]. Des études sur des analogues archéologiques montrent qu'elles peuvent également se retrouver englobées dans les produits de corrosion [50].

Les couches de produits de corrosion d'alliages ferreux anciens peuvent également présenter en surface des résidus de calamine formés lors de la mise en forme à chaud [1, 33, 36, 51]. Ce liseré d'oxydes dépend de la durée du traitement à chaud et est épais de quelques dizaines de micromètres. Le métal se couvre de deux à trois couches d'oxydes successives. La première couche est composée de wüstite (FeO) si la température de chauffe dépasse les 570°C [52]. Cette couche se recouvre de magnétite Fe₃O₄ puis par une fine couche d'hématite (α-Fe₂O₃) [53]. La wüstite a tendance à se décomposer en un mélange de magnétite et de fer à température ambiante [52, 54].

Les couches de produits de corrosion sont formées d'un ensemble de phases dont les principales sont des oxyhydroxydes : composé à base de fer, d'oxygène et de groupement(s) hydroxyle.

La goethite (α-FeOOH) et la lépidocrocite (γ-FeOOH) sont détectées par toutes les techniques d'analyses citées ci-dessus. La goethite peut être selon son stade de formation plus ou moins bien cristallisée [31]. Des mesures de surfaces spécifiques ont été faites sur des poudres de goethite synthétisées selon deux protocoles expérimentaux différents. Ces mesures ainsi que la prise de spectres Raman acquis confirment la différence de cristallinité obtenue lors de ces synthèses. Les auteurs [31] nomment ainsi « goethite de type G3 » la goethite la moins cristallisée obtenue et « goethite de type G12 » la plus cristallisée. L'akaganéite, qui est également un oxy-hydroxyde de formule β-FeOOH ou β-FeO(OH_xCl_(1-x)), est détectée par toutes les techniques elle aussi mais difficilement par la spectroscopie Mössbauer lorsqu'elle est en mélange avec d'autres phases [42]. Cette phase se trouve principalement dans des objets exposés à des atmosphères marines [38, 39].

La ferrihydrite (FeOOH, n H₂O) et la feroxyhite (δ-FeOOH) sont aussi des oxyhydroxydes de fer difficilement différenciables par les techniques classiques. Une différence est néanmoins observée sur les spectres Raman de ces deux espèces [1, 31, 43, 44, 55]. Les phases de ferrihydrite (2 et 6 raies) n'ont pas de formule ou de structure clairement établies [52, 56-60] mais sont généralement classées dans la catégorie des oxyhydroxydes de fer. La formule stœchiométrique de la ferrihydrite peut être écrite FeOOH, nH₂O avec n = 1,4 ce qui la fait correspondre à un oxyhydroxyde. Cependant, on peut aussi écrire sa formule comme Fe₂O₃, mH₂O avec m = 3,8 qui la classe dans la catégorie des oxydes. Dans le cas des couches de produits de corrosion formées sur le long terme, la spectroscopie d'absorption X a privilégié l'interprétation de la présence de ferrihydrite [1].

Les deux oxydes de fer, maghémite (γ-Fe₂O₃) et magnétite (Fe₃O₄), sont peu différenciables du fait de leur structure cristalline. La spectroscopie Raman, parmi d'autres techniques, arrive à distinguer ces deux phases cristallines [1, 43, 44, 55].

Les hydroxydes n'ont jamais été identifiés dans les couches de produits de corrosion, ce sont des phases observées seulement *in-situ*. On en dénombre deux : l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂ et l'hydroxyde ferrique Fe(OH)₃. Enfin, on peut citer parmi les oxyhydroxydes, les composés dits de rouille verte. Le degré d'oxydation de ces phases est entre le degré +II et +III et elles sont peu cristallisées. Elles sont assez peu connues [61-63] et sont de formule Fe^{II/III}O_x(OH)_y. Ces phases sont des composés intermédiaires observables lors d'expériences *in-situ* et ne seront plus mentionnées par la suite.

L'organisation des couches de produits de corrosion atmosphériques multiséculaires développées sur des objets anciens en alliages ferreux présentent également des structures en une à trois sous-couches distinctes [1, 2, 31, 33, 36, 64, 65].

La plus proche du métal est la sous-couche interne. Cette couche est dense [2, 33, 36] et se compose de goethite ainsi que de marbrures contenant de la ferrihydrite/feroxyhyte et/ou de la maghémite [33, 43, 66]. La sous-couche externe est quant à elle plus poreuse et composée de goethite mélangée à de la lépidocrocite et/ou de l'akaganéite. Enfin, certaines couches sont recouvertes d'une « sur-couche » constituée d'impuretés pouvant provenir d'une pollution par les murs et les poussières du bâtiment [1, 2, 36].

Les phases contenues dans les couches de produits de corrosion multiséculaires sont donc connues. Des travaux réalisés au MEB en EDS ont étudié la composition chimique des couches multiséculaires [1, 2, 31, 33]. Ces observations montrent la présence d'éléments mineurs dans l'ensemble de celles-ci : potassium, chlore, soufre, phosphore, silicium, calcium, etc. Ces éléments sont présents dans l'ensemble de la couche mais en quantités différentes dans chacune des sous-couches.

c) Influence des éléments mineurs sur la réactivité des couches

La présence de polluants atmosphériques, les ions chlorure présents en milieu marin et le dioxyde de soufre présent dans les milieux industriels, influencent la vitesse de corrosion [14].

Dans le cas des objets anciens, un élément présent initialement en très faible quantité dans le métal attire l'attention : le phosphore. Le phosphore semble faciliter la formation d'ions ferriques et favorise la formation d'une couche de rouille dense [36, 67]. Le phosphore stabilise-t-il l'avancée de la corrosion ? Cette question n'est pas encore résolue et les hypothèses ne convergent pas en faveur de cette conclusion. Cependant, la présence de phosphore dans des aciers faiblement alliés semble indiquer que les complexes de fer II se transforment en feroxyhyte (δ -FeOOH), phase de rouille compacte améliorant la résistance à la corrosion de l'acier comme cela est montré dans le cas des aciers patinables [37]. De plus, la ferrihydrite est stabilisée en présence de phosphate en solution aqueuse [68].

Bouchar *et al.* [2] ont établi la composition moyenne atomique dans le cas de l'étude d'échantillons provenant de la cathédrale de Metz. Les résultats sont présentés Tableau 1 pour chacune des sous-couches. La sous-couche interne contient de faibles quantités d'éléments mineurs (environ 2 %mas) tandis que la sous-couche externe elle contient environ 10 %mas d'éléments mineurs (Tableau 1). La limite de détection du MEB-EDS est de l'ordre de 0,2 %mas.

Tableau 1 : Composition élémentaire moyenne des sous-couches de produits de corrosion, extrait de [2]. * : le pourcentage d'éléments mineurs correspond à la somme des pourcentages des éléments détectés autres que le fer et l'oxygène ; limite de quantification EDS : 0,5 %mas.

% massiques moyens												
sous-couche	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Total éléments mineurs*
externe	43,1	<0,5	<0,5	<0,5	1,4	1,4	0,8	<0,5	<0,5	3,1	48,9	8,0
interne	43,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	54,6	1,9

Les quantités de silicium, phosphore, calcium et de chlore peuvent atteindre de manière locale plusieurs pourcents massiques.

Le calcium est localisé le long des fissures et des pores. Cet élément est très souvent d'origine exogène : poussières ou particules de pierre du bâtiment. Il peut atteindre localement la dizaine de %mas. Le silicium peut provenir, comme le calcium, des murs du bâtiment s'il est présent en surface de la couche de corrosion. Il est aussi détecté (2 à 3 %mas) dans les différentes couches de corrosion par la présence d'inclusions présentes initialement dans le métal. Le chlore est peu localisé dans la sous-couche externe et peut atteindre 1 à 2 %mas. Son origine est indéterminée dans le cas des agrafes de la cathédrale de Metz.

Le phosphore est fortement présent dans la sous-couche externe de la couche de produits de corrosion (2 à 10 %mas). La présence de liserés de phosphore parallèles à l'interface métal – couche de produits de corrosion s'explique vraisemblablement par une source exogène (excréments d'animaux riches en phosphates). Dans la sous-couche interne, les variations de phosphore sont plus difficilement observables par EDS. Les quantités présentes sont de l'ordre de 0,5 %mas et la limite de détection de cet élément a été observée à 0,2 %mas [2].

Un des enjeux est de comprendre le rôle des éléments présents dans les couches de produits de corrosion sur le long terme. En effet, de précédents travaux, effectués par Bouchar, sur des échantillons de la cathédrale de Metz et d'Amiens convergent vers la conclusion que le phosphore et la ferrihydrite ont tendance à être colocalisés dans les couches [2].

Grâce à la superposition de cartographies Raman et EDS d'une même zone, Bouchar [2] met en évidence deux zones typiques dans les couches de produits de corrosion d'agrafes de Metz : une sous-couche externe où le phosphore est présent entre 2 et 10 %mas et une sous-couche interne où le phosphore est présent en très faible quantité (en dessous du %mas). Dans la sous-couche externe, les zones riches en phosphore sont composées en mélange de 90 % de ferrihydrite et de 10 % de goethite. *A contrario*, les zones où le phosphore est faiblement présent, les phases cristallines sont mélangées (ferrihydrite, goethite, lépidocrocite). Le phosphore présent dans cette sous-couche externe, bien que d'origine exogène, est co-localisé avec la ferrihydrite.

Un extrait de l'étude faite par Bouchar est visible Figure 8. Dans la sous-couche interne, sur deux mêmes zones d'analyse, les variations de phosphore sont de l'ordre de 0,5 %mas. Les zones composées en majorité de lépidocrocite ne contiennent pas de phosphore détectable en EDS tandis que les zones composées de goethite et ferrihydrite (> 70 %mas) se superposent aux zones les plus riches en phosphore

(> 0.2 %mas). Ainsi, si la présence de phosphore peut permettre de stabiliser des phases réactives, il ne peut a priori s'agir que de la ferrihydrite.

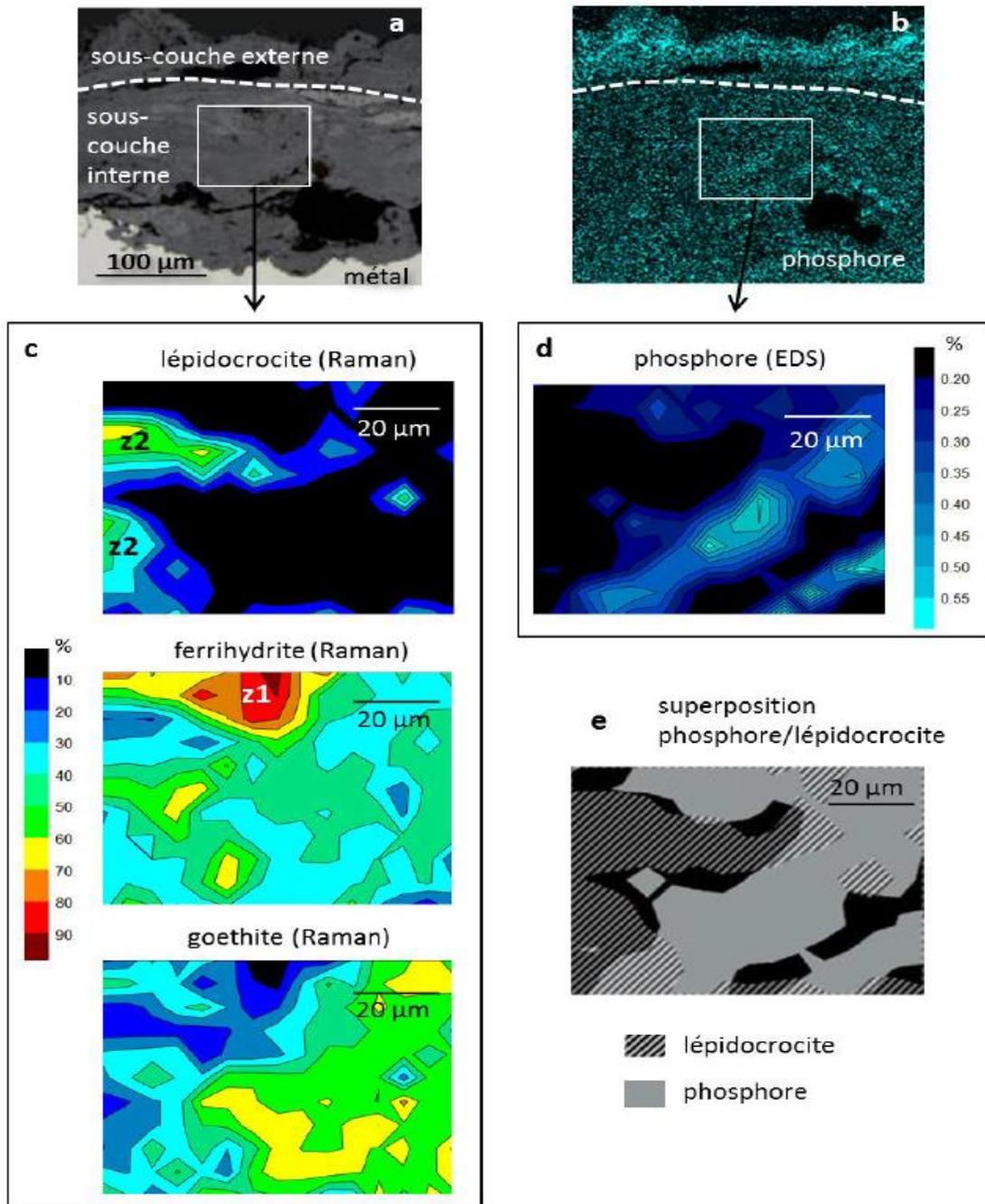


Figure 8: Extrait de [2]. Cartographies EDS et Raman superposables obtenues sur la zone de la sous-couche interne repérée par un rectangle blanc. a : micrographie optique de l'ensemble de la couche de produits de corrosion dans la région étudiée (trait en pointillés : limite entre sous-couche externe et interne) ; b : cartographie EDS du phosphore correspondant à la micrographie a (échelle de couleur relative) ; c : cartographies obtenues en micro-spectroscopie Raman sur la zone repérée sur la micrographie a pour chaque phase détectée (pixels de $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$; la quantification en chaque point est obtenue en moyennant les quantifications réalisées à partir de 9 spectres de la cartographie originale) ; d : cartographie du phosphore superposable aux cartographies Raman (points de $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ correspondant à un ensemble de pixels de la cartographie originale ; la quantification en chaque point est réalisée sur le spectre somme des pixels correspondants) ; e : schéma montrant à la fois les régions riches en phosphore et les régions riches en lépidocrocite dans la zone cartographiée.

Par ailleurs, Monnier *et al.* [1] ont étudié la localisation du phosphore dans la couche de corrosion d'objets archéologiques prélevés dans la cathédrale d'Amiens. Les résultats microfluorescence X obtenus sur une zone d'analyse sont visibles Figure 9. L'image optique de la zone analysée présente des marbrures associées à la présence de ferrihydrite. En comparant les micrographies optiques et de microfluorescence X, il est observé que les zones les plus riches en phosphore et en potassium correspondent aux marbrures claires. Monnier *et al.* ont proposés deux hypothèses concernant la provenance du phosphore dans la couche : a) une adsorption à la surface de la ferrihydrite b) une co-précipitation de la ferrihydrite avec des phosphates s'insérant dans sa structure [1, 66, 69].

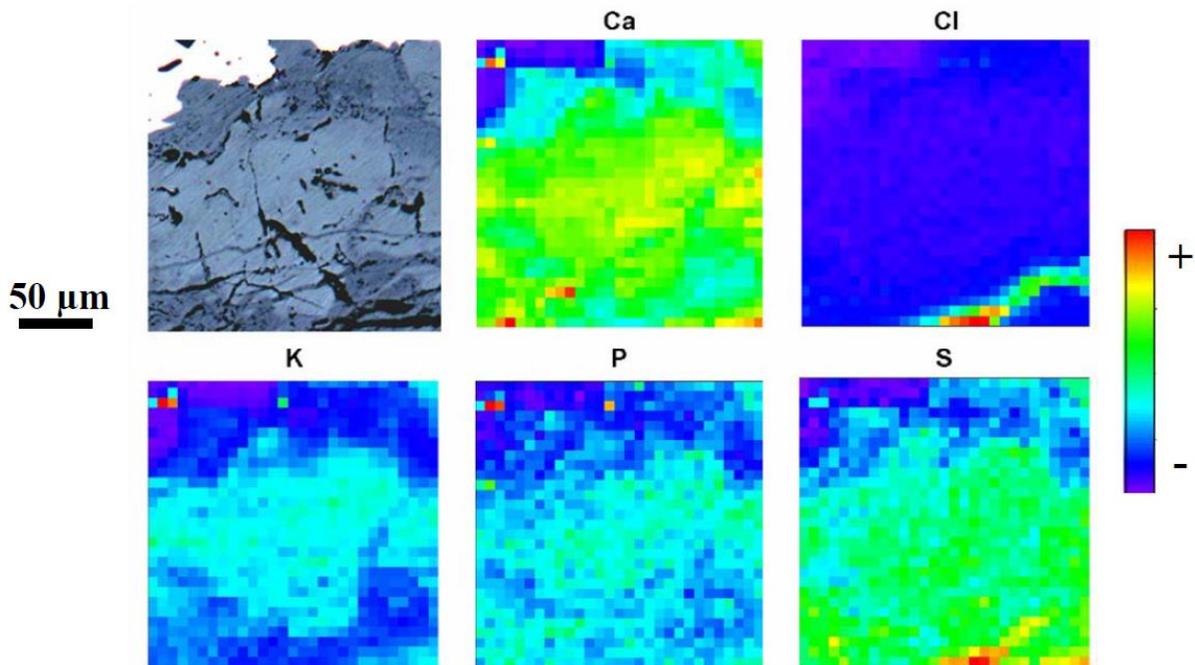


Figure 9 : Extrait de [1]. Micrographie optique et cartographies de microfluorescence X associées montrant la répartition des éléments mineurs au sein des produits de corrosion.

Dans ces deux études, les couches de produits de corrosion des agrafes de Metz et des barres d'Amiens montrent que les zones les plus riches en ferrihydrite sont des zones enrichies en phosphore. La ferrihydrite est donc susceptible d'être stabilisée par cet élément.

Les couches de produits de corrosion sont des systèmes complexes. A l'échelle de l'observation, le micron, les phases cristallines et les éléments sont présents de manière hétérogène. L'enjeu, pour comprendre mieux les mécanismes de corrosion, est de déterminer s'il existe un lien entre ces éléments mineurs et la présence de phase(s) spécifique(s). Pour cela, il faut développer une méthode d'analyse décrivant avec précision les couches de produits de corrosion. Il convient alors d'effectuer des mesures avec de bonnes résolutions spatiale et spectrale et d'obtenir de nombreuses données pour produire une description statistique de la couche.

La quantité de données générée ne peut pas être traitée manuellement et les comportements des données sont difficilement analysables par un utilisateur sans l'aide de protocoles de traitement aboutis. Afin de coupler les observations élémentaires et structurales, cette étude propose de mettre en place un traitement chimiométrique de données acquises sur des objets ferreux corrodés sur le long terme. Avant d'aborder la méthodologie proposée dans le chapitre 2 la partie suivante introduit dans un premier temps les notions nécessaires pour comprendre ce qu'est la chimiométrie et présente dans un second temps une revue d'études de chimiométrie appliquée à différents types de matériaux pour comprendre comment ces techniques ont utilisées jusqu'à présent.

3. Chimiométrie

On peut décrire la chimiométrie comme étant l'ensemble des méthodes statistiques et graphiques permettant d'analyser l'information obtenue dans le domaine de la chimie analytique. Le traitement chimiométrique s'applique à une matrice de données pour en extraire ou en classifier les informations. Dans le but d'extraire des informations des données, S. Wold [70] écrit que toute donnée acquise expérimentalement peut s'écrire du point de vue statistique comme :

$$\text{Données spectrales (D)} = \text{Modèle chimique (M)} + \text{Bruit (E)}$$

Cette décomposition permet de trouver les caractéristiques principales de l'échantillon analysé en extrayant les spectres et les concentrations associées. Le modèle chimique (M) peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux matrices : $\mathbf{C} * \mathbf{S}^T$ avec \mathbf{C} la matrice de concentration et \mathbf{S}^T la matrice des profils spectraux.

a) Spectres et images hyperspectrales

Un spectre se présente comme une suite de nombres représentant la valeur de la mesure spectrale à une valeur spectrale donnée. La séquence des nombres associés à un spectre est donc un vecteur noté par un \mathbf{x} minuscule.

Une étude chimiométrique de données spectrales est basée sur l'acquisition de spectres pour un nombre important d'échantillons. Les spectres collectés forment une matrice pouvant être appelée tableau à deux entrées, noté par une majuscule en gras \mathbf{X} (Figure 10). La première dimension (entrée) N du tableau correspond aux échantillons tandis que la seconde dimension S correspond aux variables spectrales. Les variables spectrales représentent les nombres d'onde dans le cas de la spectroscopie Raman, par exemple.

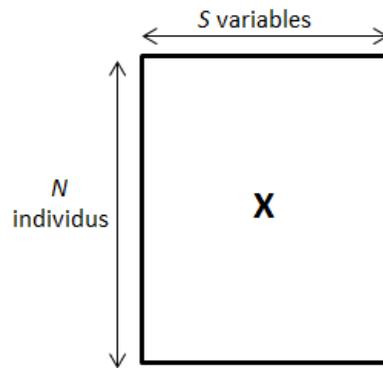


Figure 10 : Schéma d'un tableau à deux entrées de taille $N \times S$.

Un autre type de données obtenu lors d'acquisitions de type cartographie est à considérer : les images hyperspectrales. Une image hyperspectrale est une image pour laquelle il y a acquisition d'un spectre de dimension S en chaque pixel (x_i, y_i) comme l'illustre la Figure 11.

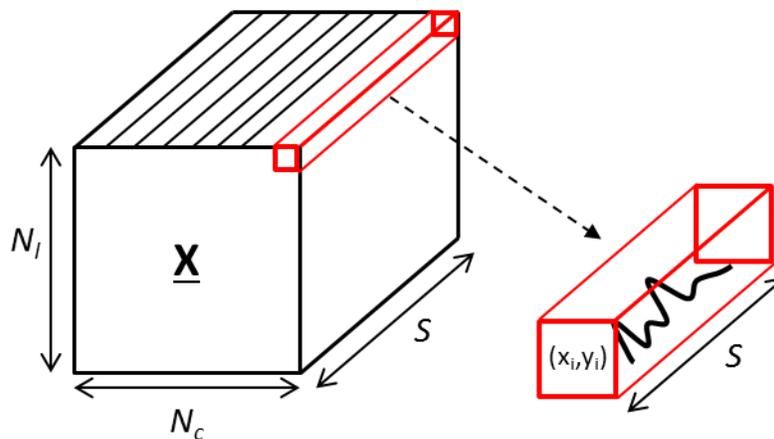


Figure 11 : Représentation graphique de la structure d'une image hyperspectrale de dimension $N_l \times N_c \times S$.

On peut voir ce cube de données comme un ensemble de spectres mais cette représentation perd l'information spatiale des données. On obtient alors $N_l \times N_c$ spectres qui réduit le bloc à un tableau à deux entrées. Un moyen de mettre en évidence la variabilité spatiale est, par exemple, de sélectionner une longueur d'onde caractéristique d'un élément contenu dans le jeu de données. Ainsi, on peut calculer l'aire sous un ou plusieurs pics pour révéler l'information physico-chimique contenue dans l'image hyperspectrale. Ces outils permettent d'explorer rapidement les images pour mettre en évidence des localisations spatiales d'informations. La Figure 12 permet d'illustrer ces deux visions de l'image hyperspectrale.

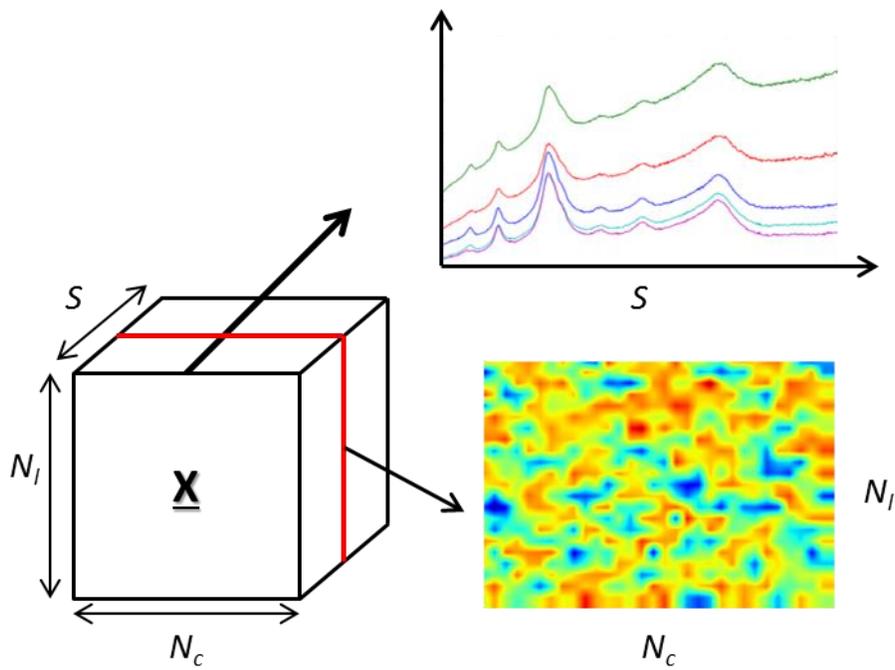


Figure 12 : Représentation de données hyperspectrales; (haut) collection de spectres et (bas) étude spatiale d'une variable spectrale.

Afin d'effectuer des analyses multivariées sur des images hyperspectrales, il est nécessaire de déplier le cube de données [71]. L'image hyperspectrale à trois dimensions ($N_I \times N_c \times S$) devient alors un tableau à deux entrées de dimensions $(N_I \times N_c) \times S$. La transformation effectuée s'appelle dépliement ou matricisation [71]. L'opération inverse s'appelle repliement. Une fois l'image dépliée, le tableau est prêt à être analysé par une méthode chimiométrique.

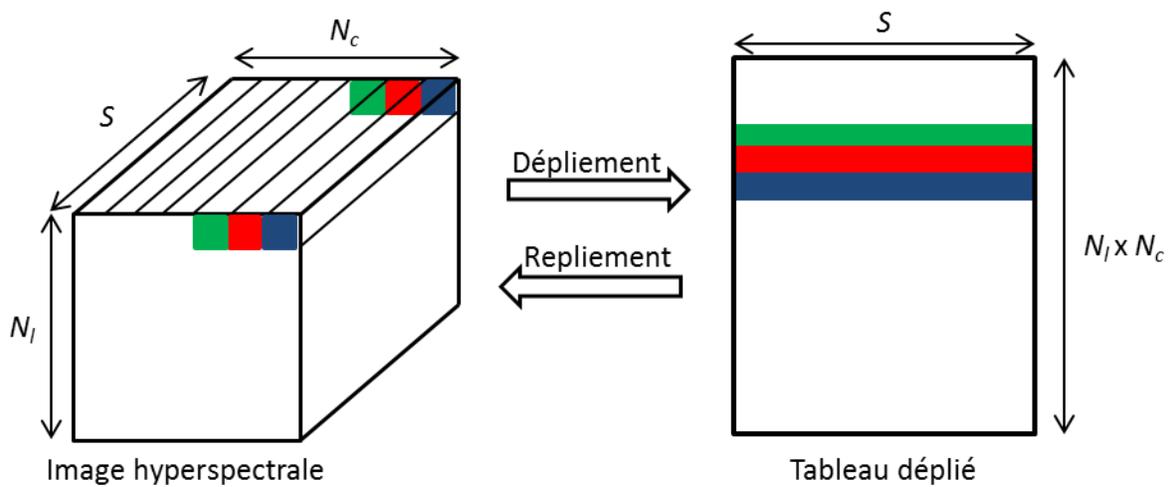


Figure 13 : Schéma de la matricisation d'une image hyperspectrale.

Pour analyser les tableaux de données spectrales en chimiométrie, on utilise l'analyse des données multivariées dont l'objectif est de calculer des variables synthétiques dans l'ensemble du jeu de données. Dans le cadre de l'analyse exploratoire des données, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) reste la technique la plus couramment utilisée [72, 73].

b) Prétraitements

Les variations d'intensité des spectres caractérisent la zone analysée. Ces variations contiennent à la fois l'information souhaitée (physique, chimique) mais aussi du « bruit ». Ce bruit peut être ou non parasite à l'analyse de la mesure. C'est pourquoi il faut développer une méthode d'extraction de l'information avant d'explorer les données avec les outils chimiométriques choisis.

Le prétraitement du signal inclut souvent deux étapes : le lissage des spectres et la correction de ligne de base. En addition à ces prétraitements, un prétraitement des données : la normalisation peut être effectuée.

Les prétraitements cités ci-dessus sont présentés dans les paragraphes suivants.

i. Lissage des spectres

Le lissage de spectres consiste en l'extraction de l'information et en la suppression du « bruit ». Parmi les nombreuses méthodes existantes, on peut citer : l'algorithme de Savitsky-Golay [74] et la « décomposition-recomposition » par Analyse en Composantes Principales (ACP) [75].

La méthode de Savitsky & Golay permet de « fitter » un spectre à l'aide de deux paramètres : une taille de fenêtre glissante et un degré de polynôme. Dans la taille de fenêtre choisie, la méthode des moindres carrés est appliquée avec le degré de polynôme choisi. La fenêtre, parcourant l'ensemble du spectre, permet d'obtenir un lissage progressif du spectre.

La méthode de « décomposition-recomposition » par ACP consiste dans un premier temps à faire l'ACP sur le jeu de données. Les premières composantes contiennent les informations majoritaires tandis que les suivantes expriment le bruit du jeu de données. La reconstitution d'un jeu de données ne contenant que les composantes les plus significatives permet de filtrer ce bruit.

ii. Correction de ligne de base

Les signaux physico-chimiques peuvent être vus comme la somme d'une ligne de base et d'un signal d'intérêt. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la soustraction simple d'une droite, les transformées de Fourier ou encore la technique des moindres carrés successifs [76]. Toutes ces méthodes nécessitent de fixer des paramètres initiaux qui restent les mêmes tout au long de la correction malgré les disparités des spectres au sein d'un même jeu de données.

L'Asymmetric Least Squares (AsLS) est une méthode rapide s'adaptant facilement aux données spectroscopiques [77, 78]. Deux paramètres, p et λ , sont à fixer. Généralement le paramètre p est compris dans l'intervalle $[0,001 ; 0,1]$ et corrige l'asymétrie tandis que λ est compris dans l'intervalle $[10^2 ; 10^9]$ et correspond au paramètre de lissage. Cet algorithme est utilisé dans de récentes études spectroscopiques (Raman, moyen infrarouge) [79-81]. Le choix en est justifié car le fond à soustraire est étendu spectralement par rapport aux informations (pics fins) de la technique utilisée.

iii. Normalisation

Les spectres ont des intensités variables lors de l'acquisition. Pour que chaque spectre ait la même importance lors du traitement statistique et pour pouvoir les comparer entre eux, il peut être choisi de diviser chaque spectre par une grandeur choisie (maximum, moyenne ou encore aire du spectre) [72, 80].

La normalisation dépend des données à traiter. Si on veut éviter que des fluctuations trop importantes emportent l'information contenues dans les données et effectuer une remise à l'échelle des données, la normalisation unitaire peut être appliquée. Cette normalisation consiste à diviser chaque canal du spectre par l'aire totale de celui-ci.

c) Méthodes chimiométriques

Cette partie présente le principe de fonctionnement de trois algorithmes chimiométriques. L'analyse en Composantes Principales (ACP) qui permet l'exploration des données. La MCR-ALS qui permet l'extraction de profils spectraux purs ainsi que les concentrations associées. Enfin, l'ACOM qui permet de relier les informations entre plusieurs jeux de données.

i. Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet de remplacer les variables d'origine par des variables synthétiques. Les composantes principales \mathbf{C} sont non corrélées entre elles [75] puisqu'elles sont orthogonales. Ces composantes principales s'appellent aussi axes factoriels ou variables latentes.

Les composantes principales du tableau de données \mathbf{X} sont calculées de manière à exprimer le plus de variance possible en optimisant le critère suivant :

$$\text{Max}(\text{Variance}(\mathbf{X}\mathbf{X}')) \text{ sous la contrainte } \mathbf{V}\mathbf{V}'=\mathbf{I}$$

Avec \mathbf{I} la matrice identité de taille $N \times N$.

Le calcul des composantes principales est basé sur la diagonalisation de la matrice de variance-covariance $\mathbf{D} = \mathbf{X}\mathbf{X}'$. La diagonalisation de \mathbf{D} revient à la décomposer en une matrice de vecteurs propres \mathbf{V} et une matrice de valeurs propres $\mathbf{\Lambda}$ (Figure 14). Les vecteurs propres \mathbf{V} , appelés « loadings » en anglais, sont les

coefficients de la combinaison linéaire. Ils sont utilisés pour calculer les composantes principales appelées « scores » en anglais à partir du tableau $C = XV$.

Les valeurs propres Λ sont reliées au pourcentage de variance décrite par les composantes. Pour chaque composante k , la variance associée s'exprime comme étant $100 \times (\lambda_k / \text{trace}(\Lambda))$. Les composantes sont rangées selon un ordre décroissant de variance. Les premières composantes révèlent ainsi l'information majoritaire des données tandis que les dernières décrivent le bruit.

Pour des données spectrales, on appelle « profils spectraux » l'ensemble des vecteurs propres représentés sous forme de courbe. Ce sont ces profils qui permettent l'interprétation des composantes en termes de spectroscopies [82].

Pour comparer l'information contenue dans les spectres, il est possible de tracer des cartes factorielles à partir des valeurs des composantes. Ces cartes permettent de montrer des tendances dans le jeu de données visibles par des groupes de points (Figure 14).

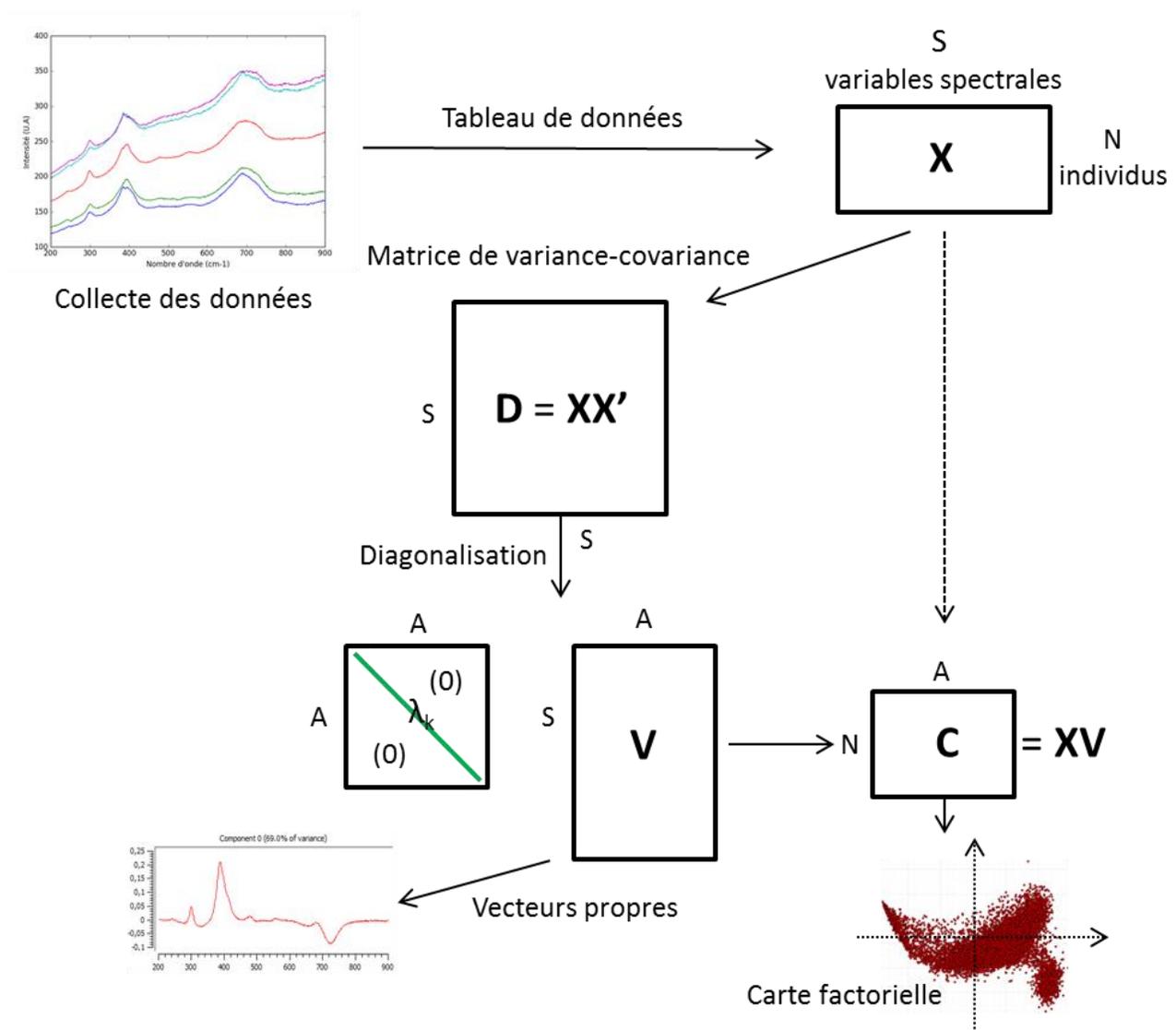


Figure 14 : Schéma des étapes de l'analyse en composantes principales.

Si on le souhaite, comme mentionné dans le paragraphe Lissage des spectres ci-dessus, la reconstitution des données est possible. Il est alors possible de ne choisir qu'un nombre limité de composantes pour extraire l'information pertinente et supprimer le bruit des données. La matrice reconstituée n'est autre que le produit de la matrice **C** par **V** avec **V** de taille $S \times \Delta$ et **C** de taille $N \times \Delta$. Δ étant le nombre de composantes choisi.

L'ACP est une technique multivariée souvent utilisées pour décrire des données de manière exploratoire [83, 84].

ii. *Multivariate Curve Resolution – Alternative Least Squares (MCR-ALS)*

L'algorithme Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares (MCR-ALS) permet d'extraire des composantes pures dans des systèmes où les informations sont mélangées [85, 86].

La MCR-ALS décompose la matrice de données **X** en une matrice de contributions **C**, de composantes spectrales **S^T** et d'une matrice de résidu **E** d'après le modèle bilinéaire : $\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E}$. Cet algorithme s'applique à des données de type tableaux à deux entrées. Les images hyperspectrales doivent donc être dépliées pour pouvoir être traitées par MCR-ALS [71].

Voici de manière succincte le fonctionnement de la MCR-ALS. Cet algorithme suit les étapes suivantes :

- (1) Déterminer le nombre de composants/constituants présents dans les données
- (2) Choisir les pixels purs (SIMPLISMA) [87] comme estimations initiale **S^T**
- (3) Calculer **C** sous contrainte(s) en ayant **X** et **S^T**
- (4) Calculer **S^T** sous contrainte(s) en ayant **X** et **C**
- (5) Reconstituer **X** en multipliant **C** par **S^T**
- (6) Recommencer depuis l'étape 3 jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La Figure 15 résume de façon schématique les différentes étapes de l'algorithme MCR-ALS.

Une décomposition en valeur singulière (Singular Value Decomposition, SVD) [75] est effectuée pour déterminer le nombre de composante dans le système. Cette étape donne une idée du nombre de constituants majoritaires. Si les spectres de références sont connus, il est possible de les charger en tant qu'estimations initiales pour la matrice **S^T**. Si les références ne sont pas accessibles, il est possible d'utiliser un outils chimométrique sélectionnant les pixels purs présents dans les données (SIMPLISMA) [87].

MCR-ALS permet d'inclure des contraintes sur les matrices **C** et **S^T**. Il est possible d'imposer la non-négativité des spectres et/ou des contributions, l'unimodalité ou encore de contraindre le système à un modèle prédictif.

Une fois la convergence des étapes ALS atteintes, la qualité du modèle est donnée par des paramètres tels que le pourcentage de variance expliqué (r^2) ou l'erreur de justesse (« lack of fit ») notée LOF :

$$r^2 = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} x_{ij}^2} \right)^{1/2}$$

$$LOF = 100 \times \left(\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} x_{ij}^2} \right)^{1/2}$$

Avec e_{ij} les éléments de la matrice des résidus \mathbf{E} et x_{ij} les éléments de la matrice traitée \mathbf{X} .

L'interprétation des éléments de la matrice \mathbf{S}^T permettra d'extraire les informations révélées par la méthode MCR-ALS. Il est possible d'obtenir des informations quantitatives (\mathbf{q}_i) en calculant le pourcentage d'information de chaque constituant par rapport au signal [80].

$$\mathbf{q}_i = 100 \times \frac{\sum \mathbf{c}_i \mathbf{s}_i^T}{\sum \mathbf{C} \mathbf{S}^T}$$

Avec $\mathbf{c}_i \mathbf{s}_i^T$ la contribution de l'information i sur le signal reconstruit $\mathbf{C} \mathbf{S}^T$ en un pixel.

La MCR-ALS peut être utilisée pour des données simples ou multi-tableaux, c'est-à-dire avec une matrice de données \mathbf{D} soit augmentée en nombre d'individus décrivant, par exemple, une même expérience sur plusieurs échantillons soit augmentée selon l'axe spectral en mettant bout à bout plusieurs expérience spectroscopiques [88, 89] d'un même échantillon.

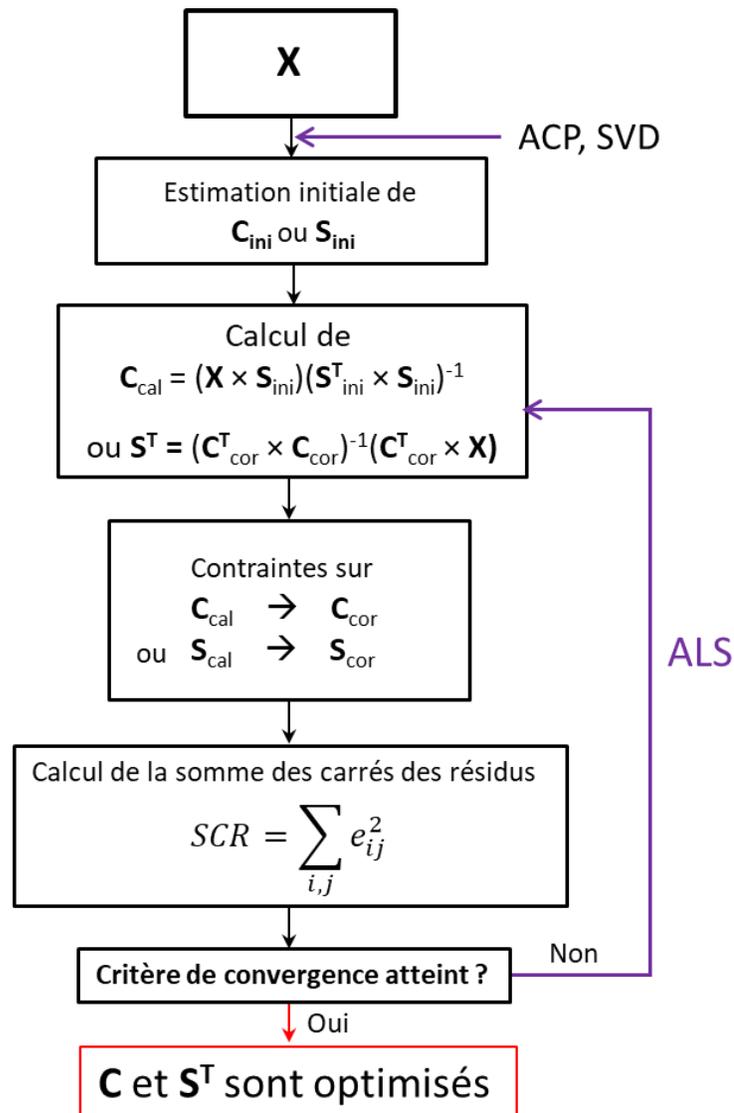


Figure 15 : Schéma de principe de l’algorithme MCR-ALS

iii. Analyse de CO-inertie Multiple (ACOM)

Lorsqu’on dispose de deux tableaux \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 de dimensions respectives $S_1 \times N$ et $S_2 \times N$, il est possible de vouloir observer si les informations sont corrélées entre-elles. L’analyse multibloc de deux tableaux de données a pour but de décomposer les deux tableaux en un ensemble de composantes (\mathbf{C}_{x1} , \mathbf{C}_{x2}) et de profils variables (\mathbf{U}_1 , \mathbf{U}_2). Les décompositions sont faites de telle sorte que la corrélation au carré ou la covariance au carré soit maximisée. L’analyse inter-batterie de Tucker [90] et l’analyse PLS2 [91] sont utilisées pour l’analyse de deux tableaux.

Lorsque le nombre de tableaux égale ou dépasse 2, d’autres techniques d’analyses de données peuvent être utilisées. Les principales méthodes multibloc développées pour K tableaux sont l’Analyse en Composantes Principales Consensuelles (CPCA) [92], l’Analyse en Composantes Hiérarchiques (HPCA) [93,

94], l'Analyse en Composantes Communes et Poids Spécifiques (ACCPs) [95] et l'Analyse de Co-inertie Multiple (ACOM) [83, 96].

La CPCA [92] consiste à effectuer une ACP sur la concaténation des données prétraitées et recalées. L'analyse des résultats de cette technique d'analyse s'effectue comme pour une ACP classique. Ci-dessous, le principe de calcul de l'ACOM [97] est présenté.

L'ACOM a pour but de décrire un maximum de variance dans chacun des tableaux centrés (bloc) tout en décrivant les similarités entre ces blocs. La logique de l'algorithme sera présentée pour deux tableaux de données. L'exemple pour trois tableaux est présenté dans la thèse de Fatma Allouche [83].

L'ACOM étudie la covariance entre les données par le calcul d'une composante synthétique : la composante globale. Cette composante globale \mathbf{c}_g est calculée par ACP sur la concaténation des K tableaux de données (étape 1 de la Figure 16).

La première composante principale de cette première ACP est la première composante globale $\mathbf{c}_g^{(1)}$. Le vecteur propre associé ($\hat{\mathbf{U}}_g^{(1)}$) à cette composante est de dimension (S_1+S_2) où S_1 et S_2 sont les dimensions spectrales des tableaux 1 et 2. La contribution de la composante synthétique $\mathbf{c}_g^{(1)}$ est calculée en séparant en deux sous-vecteurs normalisés ($\mathbf{u}_1^{(1)}, \mathbf{u}_2^{(1)}$) de dimension S_1 et S_2 le vecteur propre $\hat{\mathbf{U}}_g^{(1)}$ (étape 2 de la Figure 16). Ces sous vecteurs sont des profils variables relatifs à chacun des blocs. Ces profils variables permettent de calculer des composantes dites « par blocs » pour observer l'information révélée par la composante globale au sein du bloc souhaité en projetant les données du tableau k sur la composante par bloc : $\mathbf{c}_{X_k}^{(1)} = \mathbf{X}_k \mathbf{u}_k^{(1)}$ (étape 3a et 3b de la Figure 16). Tous ces calculs sont faits de sorte à maximiser la somme des carrés des covariances : $\sum_{k=1}^K \text{cov}^2(\mathbf{c}_{X_k}^{(1)}, \mathbf{c}_g^{(1)})$ avec une norme unitaire pour $\mathbf{u}_k^{(1)}$ et $\mathbf{c}_g^{(1)}$.

Une fois cette première étape réalisée, on soustrait l'information obtenue aux données initiales de chaque bloc : $\mathbf{X}_k^{(2)} = \mathbf{X}_k - \mathbf{c}_{X_k}^{(1)} \mathbf{u}_k^{(1)T}$. Les deux blocs déflatés sont fusionnés puis le calcul de la deuxième composante globale peut se faire comme présenté ci-dessus. La Figure 16 résume de manière schématique ce paragraphe de présentation de l'ACOM.

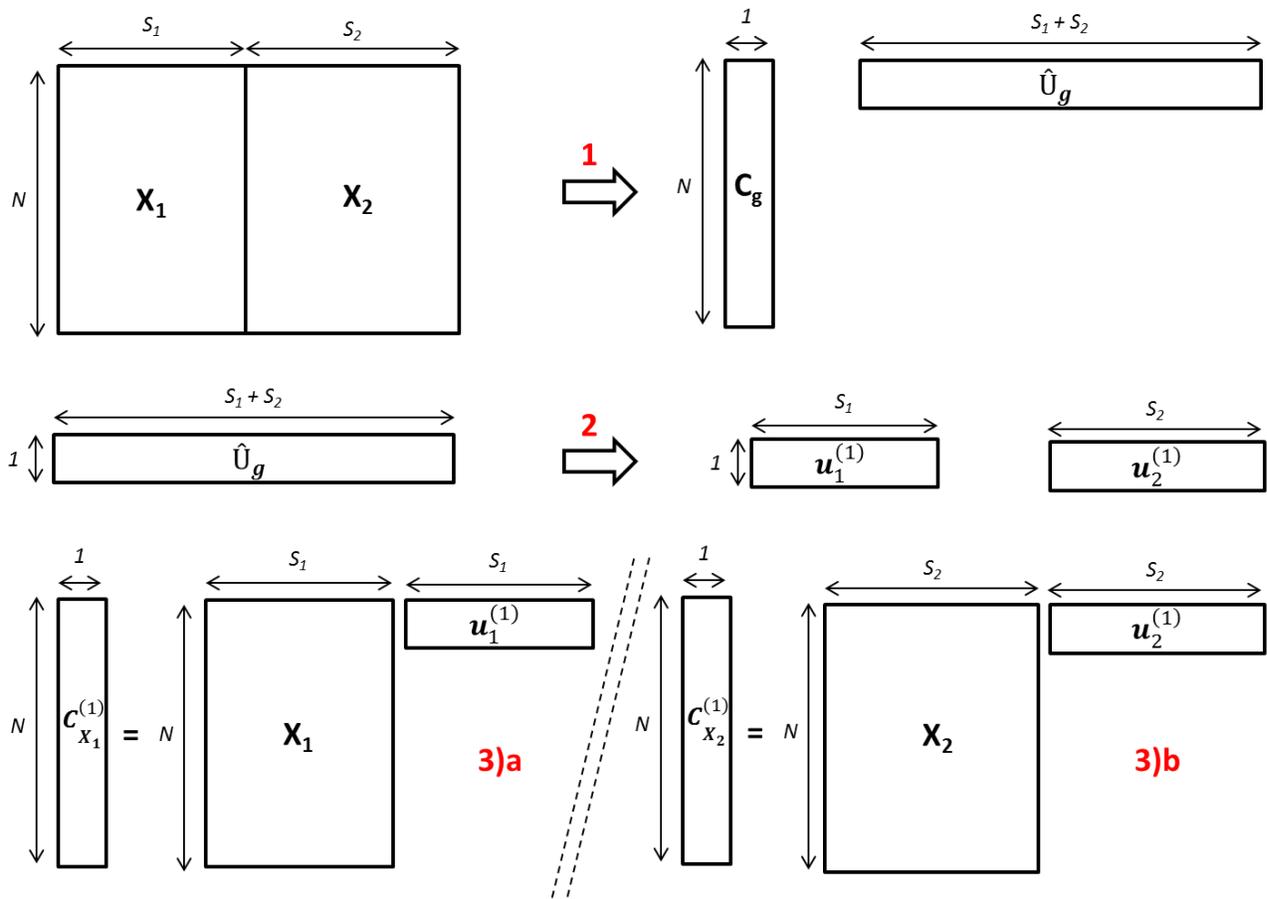


Figure 16 : Schéma de la première étape de l'ACOM. Etape 1 : détermination de la première composante globale par ACP du tableau concaténé. Etape 2 : obtention des vecteurs par bloc unitaire par séparation du vecteur global. Etape 3)a et b) : calcul des composantes par bloc par projection des données 1 et 2 sur les vecteurs par bloc 1 et 2.

L'ACOM possède des propriétés mathématiques :

Propriété 1 :

Les profils variables par bloc et les composantes globales sont mutuellement orthogonaux [98, 99].

Propriété 2 :

Tout comme en ACP, il est possible de reconstituer le tableau de données k à l'aide de Δ composantes par bloc $\mathbf{c}_{X_k}^{(i)}$ et des profils variables $\mathbf{u}_k^{(i)}$: $\mathbf{X}_k = \sum_{i=1}^{\Delta} \mathbf{c}_{X_k}^{(i)} \mathbf{u}_k^{(i)T} + \mathbf{R}_k^{(i)}$ avec $\mathbf{R}_k^{(i)}$ le tableau des résidus après décomposition du tableau \mathbf{X}_k .

Propriété 3 :

La variance du tableau de données k est exprimé à partir des composantes par bloc : $\sum_{i=1}^{\Delta} \mathbf{c}_{X_k}^{(i)T} \mathbf{c}_{X_k}^{(i)}$

Propriété 4 :

La composante globale $\mathbf{c}_g^{(h)}$ est la première composante principale standardisée de $\mathbf{X}^{(h)}$ ou $\mathbf{c}_X^{(h)}$ avec $\mathbf{X}^{(h)} = [\mathbf{X}_1^{(h)} \ \mathbf{X}_2^{(h)} \ \dots \ \mathbf{X}_K^{(h)}]$ et $\mathbf{c}_X^{(h)} = [\mathbf{c}_{X_1}^{(h)} \ \mathbf{c}_{X_2}^{(h)} \ \dots \ \mathbf{c}_{X_K}^{(h)}]$.

Plusieurs outils sont disponibles pour évaluer la contribution des tableaux dans la part d'information révélée par l'ACOM. Dans sa thèse, Allouche [83] décrit les différents paramètres calculables pour évaluer les contributions des tableaux de données à la structure de la composante globale ou encore les covariances entre les composantes par bloc et globales. Tous ces paramètres caractérisent la formation des données obtenues par l'algorithme.

Le premier paramètre λ_g mesure la variance expliquée par la composante globale. Une valeur importante de ce paramètre indique qu'il a été possible de trouver une information commune entre tableaux.

Le deuxième paramètre, λ_k , mesure la part de covariance introduite par chacun des tableaux de données dans la composante globale.

Enfin, la corrélation mesurée entre la composante globale et les composantes par bloc évalue le degré de ressemblance entre ces composantes.

d) Utilisation de la chimiométrie

La partie suivante présente un ensemble d'études utilisant diverses techniques chimiométriques sur des données spectroscopiques acquises en imagerie hyperspectrale ou un ensemble d'échantillons de spectres. Les études référencées dans cette bibliographie portent dans une première partie sur les analyses effectuées sur des jeux de données constitués de spectres issus d'une seule technique puis dans une seconde partie l'analyse de plusieurs jeux de données issus de spectroscopies différentes et concaténés sera présenté. Entre ces deux parties, la question du recalage entre jeux de données sera prise en compte pour montrer l'importance de cette étape sur ces dernières données.

i. Analyse d'un jeu de données

L'étude chimiométrique permet l'extraction des informations au sein de données en grand nombre. L'utilisation des algorithmes nécessaires à ce type d'étude est en émergence dans les domaines d'analyses spectroscopiques : l'agro-alimentaire [100-104], le médical [79], les produits pharmaceutiques [84, 105, 106] ou plus rarement dans le domaine des matériaux [107, 108]. A notre connaissance très peu d'études concernent la corrosion, seuls les travaux d'une équipe sont référencés dans cette revue bibliographique [107, 108]. Le point commun à toutes ces analyses multivariées est la recherche d'une description de l'échantillon grâce à des composantes synthétiques.

Dans le cas d'un jeu de données à deux dimensions, on peut citer l'utilisation de l'ACP en 1987 par Robert *et al.* [102]. Sur un corpus de 38 échantillons de lait de différentes espèces animales, analysés par moyen-infrarouge, l'ACP a permis d'extraire les informations physico-chimiques d'intérêts (matières grasses, eau, etc.) pour révéler les différences de composition entre les laits.

En 2015, Ammari *et al.* [104] utilisent l'Independent Components Analysis (ICA) sur une collection de 44 spectres de fluorescence 3-D (excitation-émission) afin de détecter des additifs non attendus dans des jus de fruit. Des mélanges de jus d'orange sont préparés avec des additions de jus de raisin, en différentes proportions. Deux des six composantes indépendantes permettent d'identifier le signal du fluorochrome du raisin lorsqu'il est présent et ce même en faible quantité de mélange (1 %).

Dans l'étude spectroscopique des matériaux et plus particulièrement de la corrosion, Nieuwoudt *et al.* [107, 108] proposent une utilisation originale de la MCR-ALS. Ils souhaitent étudier la formation d'oxydes de fer aux premiers stades de la corrosion. Pour cela, ils suivent l'évolution d'un film passif sur un coupon de fer corrodé dans une solution à 0,05 M de NaOH ou NaOH/NaCl en cellule électrochimique. L'échantillon est soumis à 18 cycles de polarisation et l'évolution du film est analysée par spectroscopie Raman. Ces données sont analysées par MCR-ALS afin de suivre l'évolution des phases cristallines formées lors de l'expérimentation. Les phases qui se forment dans ces conditions sont de type oxydes et oxyhydroxydes de fer. C'est pourquoi les auteurs ont acquis les spectres Raman de six à sept spectres de poudres de références des espèces attendues selon l'étude. Ces spectres sont utilisés pour initialiser la matrice spectrale de l'algorithme. Les spectres sont imposés invariants pendant la convergence de l'algorithme et seule la non-négativité sur les spectres et les concentrations est utilisée. La mesure du résidu permet de contrôler la qualité de la convergence de la MCR-ALS. Dans les deux cas, les auteurs obtiennent un résidu de l'ordre de 10 %. Les auteurs souhaitent obtenir des semi-quantifications des phases cristallines afin de suivre l'évolution des composés au cours de cycles imposés. Ils concluent donc que ce résidu élevé correspond à la formation d'autres espèces non prises en compte.

Les premiers exemples ci-dessus permettent de montrer qu'il est possible de classer des échantillons en fonction de leurs ressemblances mais aussi de détecter leurs différences. Par exemple, les laits de différentes espèces sont identifiés comme étant des laits (matière grasses, eau) mais ces constituants sont présents en quantités différentes, ce qui permet de les différencier. La troisième étude cherche quant à elle à suivre l'évolution quantifiée de phases cristallines précises et pour cela, l'algorithme utilisé est contraint à ne révéler que les informations attendues. Le point commun aux analyses présentées ci-dessus est qu'elles ne nécessitent pas de localisation spatiale de l'information. Les exemples d'études qui vont suivre présentent des analyses de données hyperspectrales qui mettent quant à elle en avant le besoin d'extraire et de localiser l'information.

Piqueras *et al.* [79] étudient des images hyperspectrales Raman biomédicales de coupe transverse de calculs rénaux dans lesquelles les auteurs souhaitent observer les différentes phases en présence. L'étude des spectres Raman purs (environ 4000) est faite par Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares (MCR-ALS). Grâce aux profils spectraux obtenus, trois constituants sont identifiés, à savoir, l'acide urique, la whewellite et la mucine. Les auteurs mettent en avant la capacité de dé-mixage de l'algorithme en démontrant ici sa capacité à repérer tous les constituants dans l'échantillon biologique.

Mishra *et al.* [103] étudient la capacité de décomposition de l'ICA pour évaluer d'éventuelles traces de cacahuètes dans la farine de blé via des analyses proche-infrarouge. A partir d'échantillons tests qu'ils cartographient, il leur est possible de discerner des particules de cacahuètes présentes à 0,01 % dans 99,99% de farine de blé avec sept composantes indépendantes. Ce seuil de détection très bas montre la puissance d'extraction de la technique utilisée et permettrait une application dans le contrôle des farines vendues sans allergènes.

Dans l'industrie pharmaceutique, le contrôle des médicaments fabriqués est important. Vajna *et al.* [84, 105] travaillent sur des données Raman hyperspectrales de tablettes pharmaceutiques. Ils proposent un

développement méthodologique pour un besoin précis : estimer l'ensemble des composants présents dans un produit pharmaceutique de manière systématique et précise.

Pour cela, les auteurs souhaitent extraire la composition de la tablette test par différentes méthodes chimiométriques pour les comparer aux résultats des quantifications obtenues par Classical Least Squares (CLS). Cette dernière méthode nécessite de connaître tous les composés du produit à analyser et de faire une projection de chacun des spectres sur les références existantes. Le but de leur étude est de tester la fiabilité de méthodes fonctionnant a priori. Les méthodes multivariées testées sont nombreuses. Ainsi les algorithmes Principal Component Analysis (PCA), Maximum Autocorrelation Factors (MAF), Sample – Sample 2D correlation spectroscopy (SS2D), Self-Modelling Mixture Analysis (SMMA), Multivariate Curve Resolution – Alternative Least Squares (MCR-ALS), Simplex Identification via Split Augmented Lagrangian (SISAL) et Positive Matrix Factorization (PMF) ont été mises en œuvres et ont permis d'extraire des informations pures d'une image chimique. Toutes les techniques fournissent des quantifications comprises entre 0 et 100% sauf l'ACP.

Afin de comparer la robustesse de ces méthodes, les données Raman de test ont été intentionnellement bruitées (de 5 à 50 % de niveau de bruit) pour étudier le comportement des algorithmes testés en fonction du niveau de bruit. Les tests ont été réalisés sur plusieurs tablettes pour prendre en compte les effets de matrice. Les profils spectraux et les images associées de chacune des techniques sont comparés aux résultats CLS grâce à des calculs de corrélation et des mesures de résidus permettant d'évaluer les résultats de chacun des algorithmes par rapport aux résultats obtenus par CLS.

Les auteurs concluent que la MCR-ALS et la PMF sont les deux algorithmes les plus justes dans l'estimation des spectres purs et des concentrations et ce même pour un niveau de bruit élevé. Néanmoins, la MCR-ALS donne toujours des résultats corrects lorsque l'échantillon analysé est homogène tandis qu'il faut effectuer plusieurs PMF pour obtenir les résultats attendus. Les cartes de concentrations permettent de localiser les différents constituants du médicament et de vérifier visuellement la cohérence avec les cartes quantitatives CLS.

Ainsi, les exemples d'études cités ci-dessus estiment les informations caractéristiques de l'échantillon analysé pour en extraire des concentrations. Dans le cas d'études d'images hyperspectrales, les cartes de concentrations permettent de manière (semi)-quantitative de localiser les composés associés. La chimiométrie permet donc d'extraire l'information essentielle contenue dans un jeu de données spectrales et d'en fournir une intensité relative.

Lorsque plusieurs techniques spectroscopiques sont utilisées sur un même échantillon, elles en apportent différentes informations. Ces informations peuvent se combiner pour dévoiler des tendances qui se corrélient ou non. Le paragraphe suivant met en avant la possibilité de coupler différentes techniques expérimentales pour extraire des informations entre les analyses via des algorithmes multiblocs.

ii. Analyse conjointe de données

L'étude de données couplées est en émergence. Pour pouvoir utiliser des outils chimiométriques multiblocs, il faut appairer les données selon les individus analysés. Dans le cas de l'analyse d'individus par différentes techniques analytiques, la concaténation des blocs est facilitée puisque les tableaux des jeux de données ont les mêmes dimensions.

Appariement des données hyperspectrales

L'étape cruciale pour effectuer des études multiblocs est d'obtenir des données les mieux recalées possibles. Dans le cas des images hyperspectrales, l'appariement se fait selon les pixels qui bien souvent ne sont pas de même résolution. Il faut donc faire correspondre les cartes à l'aide d'outils de traitement pour pouvoir appairer ces données. Dans sa thèse, Allouche [83] cherche à corrélérer les informations de trois spectroscopies différentes (Raman, infrarouge et fluorescence) pour décrire les parois cellulaires de tiges de maïs. Elle propose un algorithme de recalage des images basé sur la décomposition en pyramide, introduite par Burt et Adelson [109]. Chaque image hyperspectrale est recalée par rapport à son image visible associée et chacune de ces images associées est recalée par rapport à une image de référence où une zone commune est définie. Ainsi, des matrices de transformations sont obtenues pour que les données soient recalées entre elles.

Afin d'optimiser le recalage de données d'imagerie hyperspectrale, Piqueras Solsona *et al.* [81] proposent une méthodologie utilisant la MCR-ALS comme technique de validation de cette opération. Dans cet exemple, ils souhaitent superposer deux images Raman (38 x 32 pixels) et moyen infrarouge (27 x 16 pixels) de même résolution spatiale (15 x 15 μm^2) sur une zone d'analyse d'un mélange pharmaceutique. L'étape de superposition s'effectue par une optimisation des paramètres (translations et rotation) de la matrice de passage entre les deux jeux de données en prenant en compte l'interpolation de l'ensemble des pixels de chaque technique. On retrouve trois informations communes aux deux méthodes d'analyses (caféine, amidon et acide acétylsalicylique). Ces informations se retrouvent par MCR-ALS de manière spectrale mais aussi visuellement avec les intensités des cartes de concentrations.

Après l'étape de superposition, Piqueras Solsona *et al.* [81] proposent d'analyser la concaténation des deux jeux de données. Avec une superposition des données correctement réalisée, les informations provenant des deux spectroscopies se révèlent chacune sur une même composante. La mesure du résidu (« lack of fit » en anglais) est un indicateur de la convergence de l'algorithme. Le résidu est plus élevé lorsque les données sont moins bien superposées. L'étude de la carte du résidu permet d'observer spatialement les erreurs faites lors du recalage et de constater qu'un bon recalage induit un résidu plus faible. Cette approche est proposée ici comme une méthode de validation de recalage des données.

Analyses multiblocs des données

Jaillais *et al.* [110] souhaitent caractériser les graisses contenues dans les margarines et beurres analysés en couplant des techniques spectroscopiques non hyperspectrales. Pour cela ils s'appuient sur des données obtenues par trois techniques spectroscopiques, dans le proche-infrarouge, le visible et le moyen-infrarouge) qu'ils veulent corrélérer entre elles. Le corpus d'étude est composé de 13 beurres/margarines achetés en France et 14 achetés en Irlande. Pour cela, les auteurs cherchent à coupler deux à deux les techniques. Ils utilisent l'Outer-Product Analysis (OPA) pour classifier les margarines et beurres analysés. Par exemple, le couplage des données moyen et proche infrarouge montre des différences caractéristiques des liaisons OH et permet de comparer la teneur en eau entre des échantillons

entre eux. Le dendrogramme obtenu à partir du résultat OPA des données visible et proche infrarouge permet de mettre en évidence, à l'aide de la technique de classification « cluster tree », 4 groupes en fonction de la teneur en matière grasse des échantillons. L'OPA permet de coupler des techniques spectroscopiques entre elles et d'interpréter des informations entre échantillons que l'analyse par une seule technique n'aurait pas permis. Ces travaux montrent que le couplage de données peut permettre d'améliorer la caractérisation d'un échantillon.

Allouche *et al.* [111] proposent d'étudier conjointement des données hyperspectrales infrarouge et de fluorescence, acquises sur des coupes transversales de tiges de maïs. Pour pallier les différences de résolutions ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en infrarouge et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en fluorescence), les pixels des techniques les plus résolues ont été moyennés d'après la méthode décrite plus haut. L'utilisation de l'analyse inter-batterie de Tucker [90] permet de révéler s'il y a des informations communes aux deux spectroscopies par l'étude de la covariance entre les deux données. En évaluant la part de variance exprimée par chacune des deux composantes extraites, ils observent que 100 % de la variance est exprimée pour la fluorescence tandis que 70 % est exprimé pour l'infrarouge. Les 30 % de variance non exprimée par l'infrarouge révèlent des informations non communes à ces deux spectroscopies. Avec l'étude des profils spectraux et des images associées, les auteurs concluent que les xylanes sont co-localisés avec les lignines et les acides hydroxycinnamiques sont anti-corrélés aux lignines et aux xylanes.

Les auteurs proposent ainsi en conclusion d'étudier les résultats de la spectrométrie Raman pour compléter l'analyse des tiges de maïs.

Allouche *et al.* [112] proposent l'utilisation de l'Analyse en CO-inertie Multiple (ACOM) pour coupler plus de deux techniques d'analyses spectroscopiques. Le but de l'ACOM est de décrire les similarités entre jeux de données en calculant le maximum de variance entre blocs. Dans cette étude des données hyperspectrales de différentes résolutions Raman ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), infrarouge ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) et de fluorescence ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) acquises sur des coupes transverses de tiges de maïs ont été recalées afin d'être appariées. Comme dans l'article utilisant l'inter-batterie de Tucker présenté précédemment [111], les pixels des techniques les plus résolues ont été moyennés pour travailler avec des tailles de pixels homogènes.

Plusieurs outils d'interprétation sont proposés dans cet article pour évaluer les informations extraites : des indicateurs quantitatifs permettant d'évaluer les ressemblances entre tableaux, des composantes spectrales permettant l'analyse de l'information extraite de chaque jeu de données et les cartes des différentes composantes offrant une analyse spatiale des informations extraites. L'analyse de tous ces paramètres permet dans cette étude de conclure que :

- la première composante globale décrit des variations d'intensité dues à la proportion de parois de cellule et de trou sur la zone analysée. Cette composante est principalement exprimée par les spectroscopies de fluorescence et Raman ;
- La deuxième composante oppose les parois cellulaires avec lignines de celles en présentant peu ou pas. Cette information provient principalement des données Raman et infrarouge.

L'utilisation de l'ACOM permet donc d'analyser des informations liées par différentes techniques d'analyse sur un même échantillon tout en évaluant l'apport des techniques dans l'information révélée. L'étude de l'information est à la fois visuelle par l'étude des images des composantes mais aussi physico-chimique par l'analyse des profils spectraux.

En conclusion de cette partie, la mise en place d'outils permettant le traitement automatisé des données et l'étude des corrélations entre information de chacune des techniques permet de « quantifier » les corrélations entre elles. L'application des méthodes chimiométrique existantes commence à être appliquée par des utilisateurs en spectroscopie. Le développement de l'étape de recalage des données est une étape cruciale nécessitant le calcul d'une (ou plusieurs) matrice de passage.

Les exemples d'analyses multiblocs montrent l'intérêt de mettre en regard différentes méthodes d'analyses pour extraire au mieux toute l'information de chacune des techniques expérimentales utilisées. Les algorithmes existent mais peu d'études les utilisent actuellement. En fonction de la question scientifique posée, l'apport d'informations complémentaires de plusieurs jeux de données peut apporter une meilleure description des échantillons analysés comme le montre le travail de thèse de Allouche [83].

4. Problématique : couplage d'images hyperspectrales pour la compréhension de la corrosion sur le long terme

Il existe peu d'études chimiométrique de données hyperspectrales multiblocs. La plupart des études ont été réalisées en 2012 par Allouche *et al.* [83, 111, 112]. Ces travaux sont basés sur l'utilisation de techniques d'analyses inter-batterie de Tucker ou ACOM. Elles ont pour but d'identifier les similarités entre jeux de données et de montrer la complémentarité des différentes analyses spectroscopiques portant une information moléculaire. A notre connaissance aucune étude n'a couplé des techniques analytiques combinant des données de structure cristalline avec des données de composition élémentaire afin de comprendre les co-variations de ces deux types de données. La compréhension des mécanismes de corrosion atmosphérique requiert la description des couches de produits de corrosion tant d'un point de vue de la structure cristalline associée à la réactivité de la couche que de la composition élémentaire qui montre l'impact des polluants sur les mécanismes de corrosion.

C'est pourquoi dans ce projet, on propose de comprendre ces corrélations et de développer une méthodologie afin de décrire de manière représentative les hétérogénéités de ces couches de l'échelle micrométrique de l'analyse à celle de l'objet grâce au développement d'outils robustes de traitement d'un grand nombre de données. Pour cela, le développement d'un protocole d'étude chimiométrique pour améliorer le traitement et l'interprétation de données concaténées de structure et de composition chimiques est proposé dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 2 : Méthodologie

Chapitre 2 : Méthodologie

L'objectif de l'étude est de déterminer les corrélations entre données élémentaires et structurales au sein des couches de produits de corrosion multiséculaires à l'aide de techniques chimiométriques. Le projet vise à mettre en place une méthode de traitement d'images hyperspectrales couplées portant une information chimique complémentaire par des protocoles d'analyse robustes afin de les appliquer à de larges surfaces de produits de corrosion. Le but de ce projet est donc de développer une méthodologie basée sur des outils chimiométriques afin d'accéder à une interprétation fiable d'un grand nombre de données pour que la description des couches de produits de corrosion soit représentative à l'échelle de l'objet.

Ce chapitre est divisé en quatre parties qui détaillent la méthodologie générale de l'étude mais aussi les protocoles mis en œuvre pour y répondre. Les enjeux du travail effectué sont illustrés dans une première partie méthodologique. La deuxième partie présente les deux zones d'analyses extraites de deux corpus de cathédrales ainsi que les techniques d'analyses structurales et élémentaires mises en œuvre. La troisième partie montre comment différents outils de prétraitements, de recalage des images hyperspectrales et de traitements chimiométriques multivariés ou multiblocs ont été utilisés. Dans cette partie une brève présentation de l'outil logiciel développé au cours de ce projet comme support de travail de ces données sera également effectuée.

1. Méthodologie adoptée

L'objectif de ce travail est de définir la localisation des éléments mineurs et des phases cristallines au sein de la couche de produits de corrosion du fer.

Dans cette étude les acquisitions par spectroscopie Raman et par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie en Dispersion d'Énergie (MEB-EDS) ont été privilégiées. Ces deux types de données apportent des informations complémentaires de la structure cristalline pour la spectroscopie Raman et de composition élémentaire pour le MEB-EDS à l'échelle du micromètre correspondant aux dimensions des hétérogénéités locales de ces couches et qui peuvent ainsi permettre de mieux comprendre les processus de corrosion en jeu.

Afin de développer et mettre en œuvre la méthodologie de traitement des données appliquées au cas de la corrosion atmosphérique d'objets ferreux sur le long terme, deux approches ont été examinées (Figure 17). La première repose sur l'exploitation des données spectrales obtenues pour les deux spectroscopies Raman et EDS (Figure 17.a). La deuxième se base quant à elle sur l'analyse de ces mêmes données préalablement réduites (Figure 17.b). Ainsi après cette étape (voir Figure 18), les données spectrales sont exprimées par un faible nombre de variable. Elles se présentent par exemple sous forme de concentrations de phase en Raman et de nombre de coup par élément en MEB-EDS. Cette étape de réduction facilite la manipulation et l'interprétation des données.

Cette démarche générale permet d'une part de prendre en compte le maximum d'information par l'étude des données spectrales. Et d'autre part de comparer la cohérence des résultats obtenus avec les données réduites utilisés pour simplifier l'analyse.

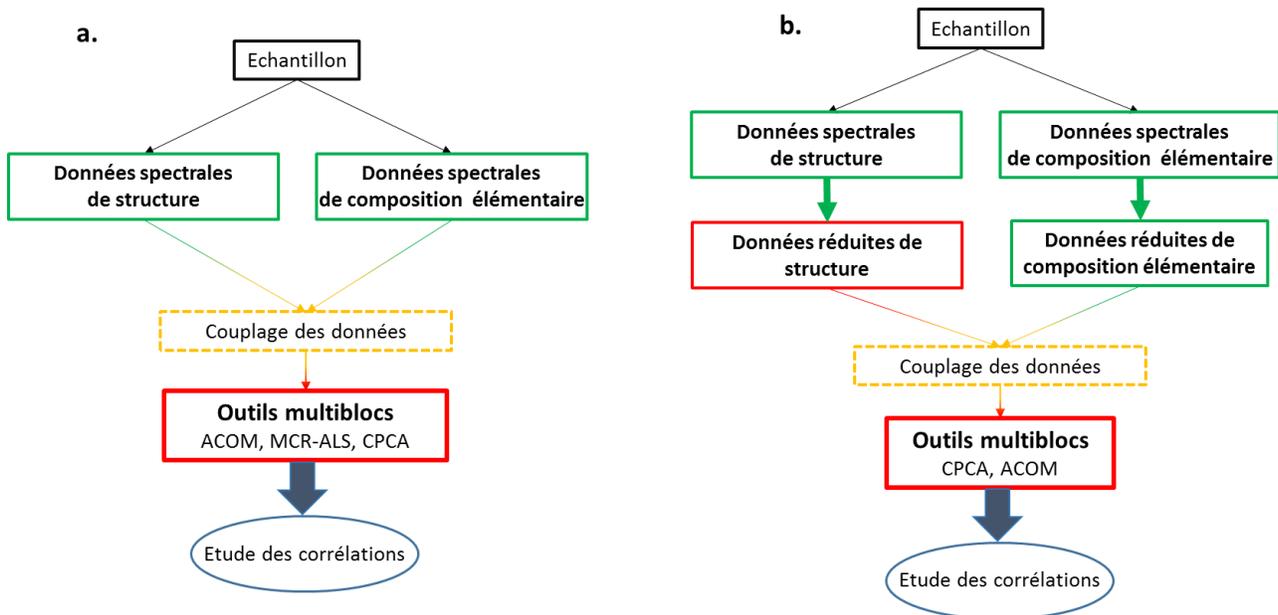


Figure 17 : Concaténation et études multiblocs des données a) spectrales et b) réduites.

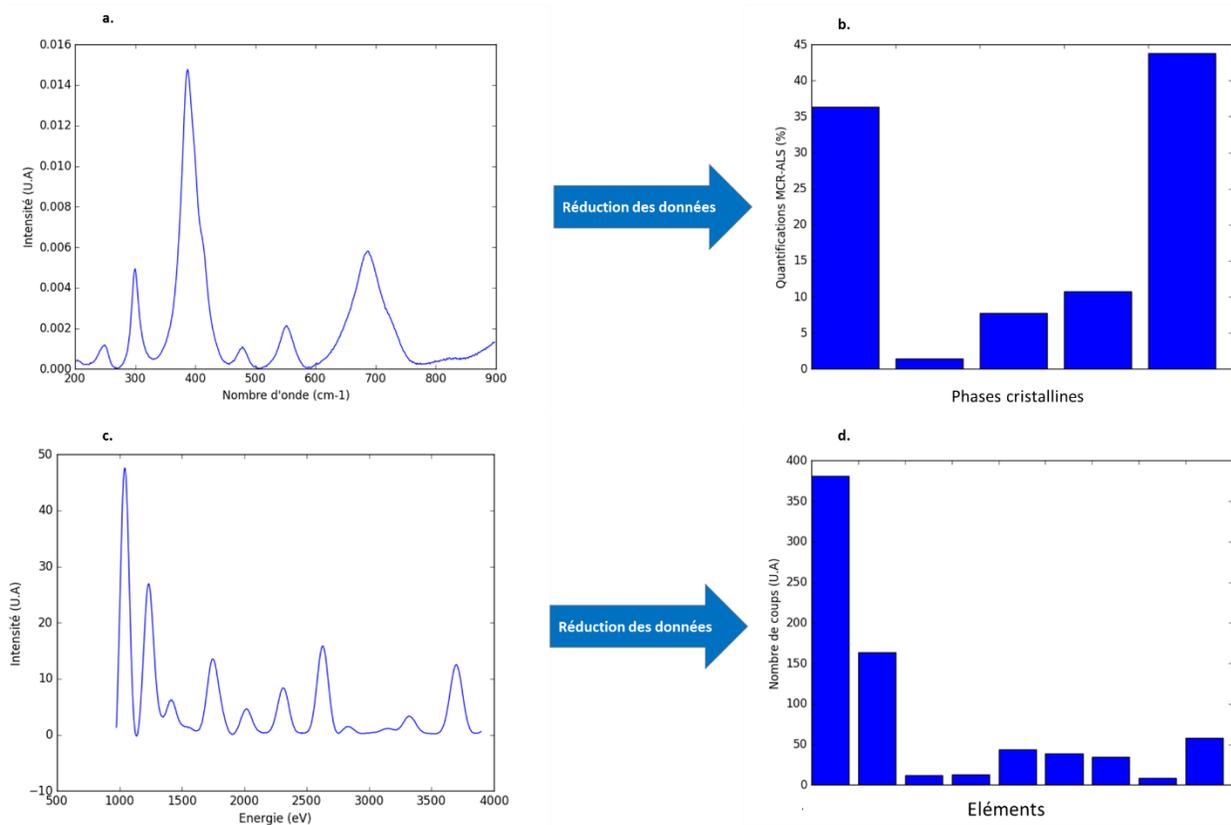


Figure 18 : Etape de réduction des données. Donnée Raman sous forme a) spectrale et b) réduite. Données EDS sous forme c) spectrale et d) réduite.

Afin de mettre en œuvre cette méthodologie les données ont été tout d'abord explorées séparément à l'aide d'outils chimiométriques multivariés. Dans un premier temps, les données spectrales prétraitées sont explorées par ACP et MCR-ALS pour en faire ressortir les comportements caractéristiques. Les phases en présence et les associations d'éléments révélées lors de cette étape permettent de mettre en évidence des zones de superposition entre informations structurales et élémentaires. Les différentes étapes de ce travail sont résumées sur la Figure 19.

Afin d'obtenir des données réduites pour simplifier l'interprétation des corrélations éventuelles entre phases et éléments, deux méthodes différentes ont été utilisées pour la spectroscopie Raman et EDS. Les données Raman sont ainsi réduites par MCR-ALS décrivant pour chaque canal une phase différente. Les données EDS quant à elles sont réduites en utilisant les outils du logiciel constructeur. Cette étape de réduction est illustrée pour les données Raman (Figure 18.a et b) et EDS (Figure 18.c et d).

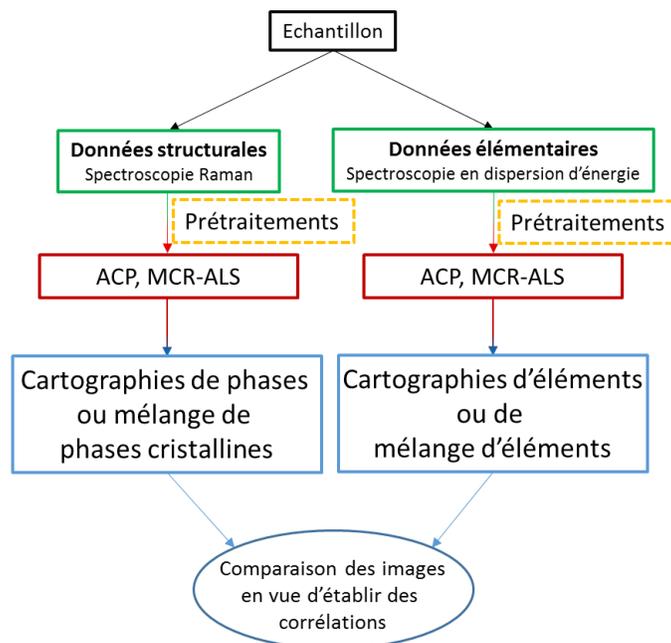


Figure 19 : Démarche d'exploration des données.

Les cartographies obtenues à l'issue de l'étape d'exploration permettent de recaler spatialement les jeux de données qu'ils soient spectraux ou réduits. Pour cela nous utiliserons des points caractéristiques communs aux cartographies issus des deux techniques d'analyses. Les pixels correspondant peuvent être, par exemple, des inclusions, des fissures ou des points singuliers des interfaces entre la couche de produit de corrosion et le métal ou la résine. Enfin, les données couplées sont étudiées à l'aide d'outils chimiométriques multiblocs dont l'étude des résultats permet l'analyse et la mise en évidence de corrélation sur l'ensemble des surfaces étudiées selon la méthodologie générale décrite précédemment sur la Figure 17.

La suite de ce chapitre présente le protocole analytique mis en place. Une première partie est consacrée au corpus étudié et aux techniques spectroscopiques utilisées, puis une deuxième partie présente le logiciel développé au laboratoire, les différents prétraitements du signal appliqués aux données spectrales ainsi que la méthode de recalage des données utilisées. Enfin, les paramètres utiles des algorithmes chimiométriques utilisés seront commentés.

2. Protocole analytique

a) Corpus

Deux objets étudiés par (1) Monnier [1] et (2) Bouchar [2] ont été repris pour ce travail. L'objet de ces deux précédentes études portait sur la corrosion atmosphérique sous abri. Monnier a travaillé sur un corpus de 31 échantillons de la cathédrale d'Amiens et Bouchar sur un ensemble d'échantillons provenant de la cathédrale de Metz.

Les objets archéologiques étudiés sont préalablement enrobés dans une résine protectrice pour maintenir l'intégrité de la couche lors des différentes phases de la préparation. Ils sont coupés transversalement pour révéler en section la couche de produits de corrosion. Un polissage mécanique est ensuite effectué avec une précision micrométrique (papier SiC, grad 800, 2000 et 4000 et drap de polissage micrométrique avec pâtes diamant 3 et 1 μm) sous éthanol pour éviter les reprises de corrosion. Entre chaque analyse, les échantillons préparés sont placés dans des dessiccateurs afin de ne pas former un électrolyte en surface de l'échantillon et d'éviter tout phénomène de reprise de corrosion.

L'échantillon (1) provient de la cathédrale d'Amiens, datant de la fin du XV^{ème} siècle, et fait partie des 31 découpes réalisées sur le chaînage du triforium de la cathédrale (voir Figure 20). L'échantillon étudié est l'échantillon « AmXIV-E ».

a.



b.



Figure 20 : a. Vue du triforium de la cathédrale d'Amiens et b. Ancrage du chaînage au niveau de la nef. Photo d'après [1].

La zone d'analyse de la couche de produit de corrosion est visible sur l'image optique Figure 21, elle est de taille 307 μm x 230 μm . Cette zone d'observation est située dans la sous-couche interne de la couche de produits de corrosion. On distingue sur cette Figure 21 le métal de couleur claire, la couche de produit de corrosion, présentant des contrastes de gris et la résine protectrice. Les contrastes de gris sont dus à la présence des différentes phases cristallines ainsi qu'aux inclusions et fissures.

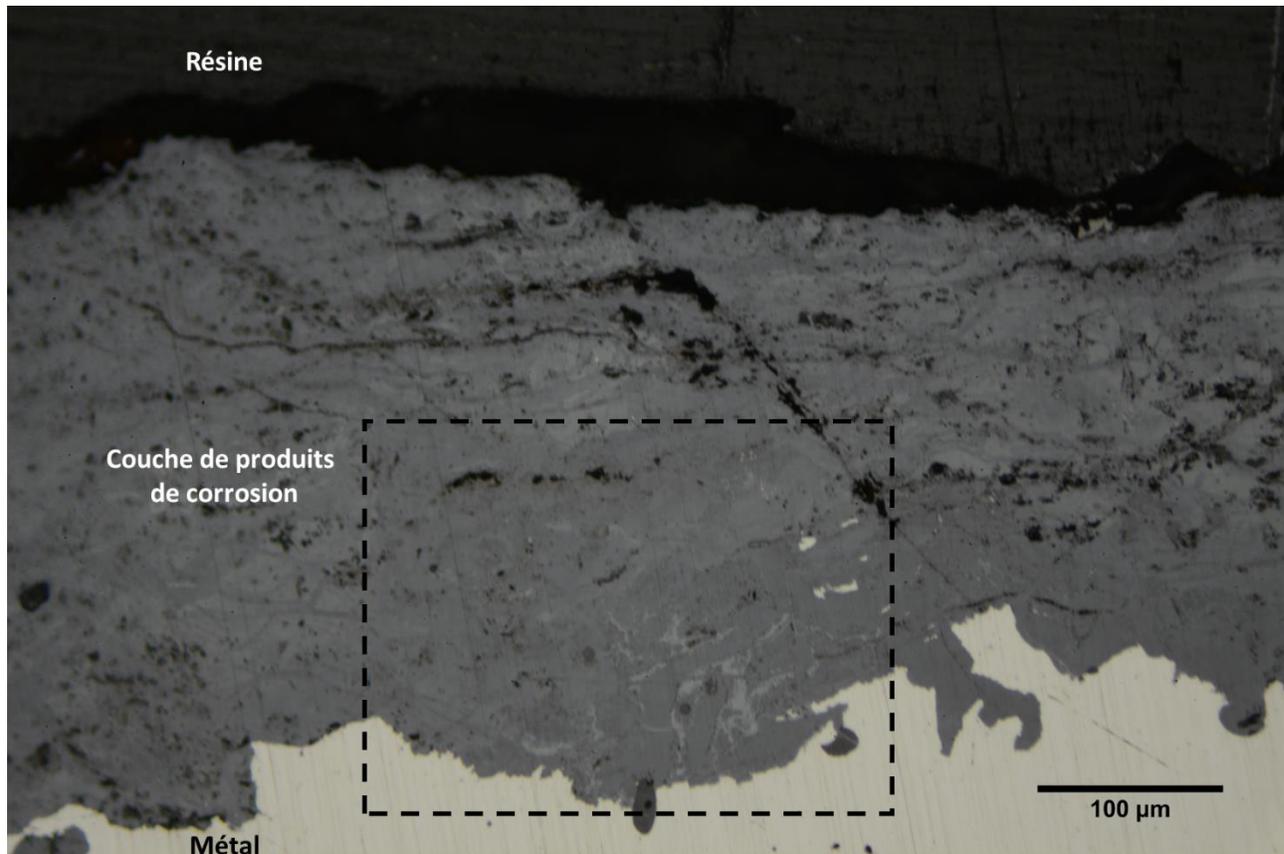


Figure 21 : Image optique de la zone analysée de l'échantillon AmXIV-E.

Sur l'image optique centrée sur la zone (Figure 22), on peut distinguer clairement des inclusions de couleur foncée, des fissures de couleur noire, une fissure de colmatage et des marbrures claires.

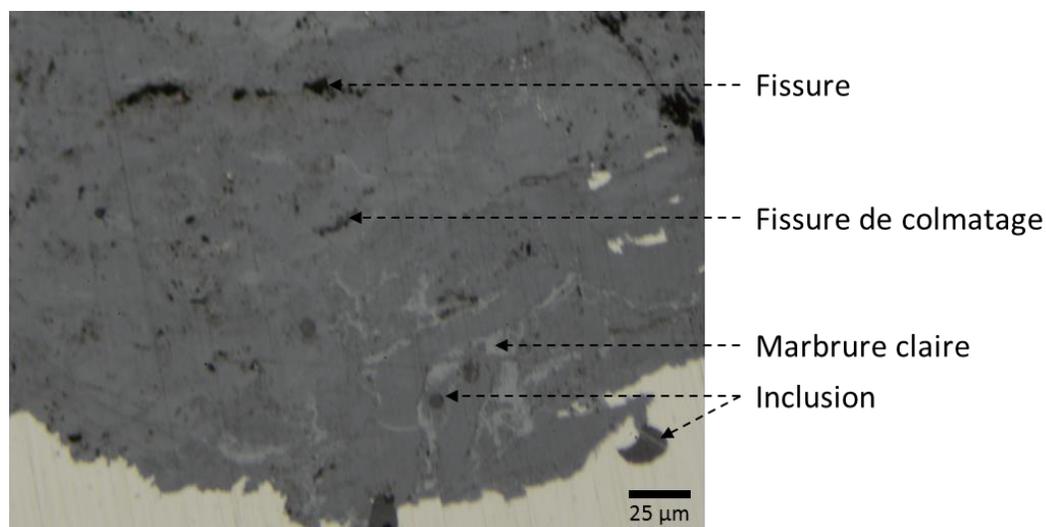


Figure 22 : Image optique centrée sur la zone analysée de l'échantillon AmXIV-E.

En spectroscopie Raman, cette zone a été analysée avec une taille de cartographie de 256 x 192 pixels et un pas d'analyse de 1,2 µm. La puissance laser a été fixée à 1mW avec un faisceau Streamline (voir Spectroscopie Raman, chapitre 2) et un temps d'acquisition de 50 s par point. Le temps total d'acquisition est d'environ 13h.

En MEB-EDS, la zone a été analysée avec une tension d'accélération de 10,4 keV et un grossissement de x400 donnant accès à une résolution de pixel de 0,6 x 0,6 µm². La taille de l'image est de 512 x 384 pixels. Les paramètres de la machine ont été fixés comme suit : gamme d'énergie à 10 keV, nombre de canaux à 2048, temps de mise en forme à 1 µs et temps de pose par pixel à 200 ms. La prise de mesure dure alors environ 10h en tenant compte du temps mort du détecteur réglé à 20 %.

L'échantillon (2) fait partie d'une collection d'agrafes de consolidation extraites de la tour de Mutte de la cathédrale Saint Etienne de Metz [2]. Une face des agrafes est en contact avec la pierre et l'autre avec l'air. Les échantillons prélevés datent du 16^{ème} siècle car le fer a été forgé par martelage [113]. On observe sur la coupe transversale de l'échantillon « Metz2_ech2 », Figure 23, le métal de couleur claire, la couche de produits de corrosion avec différents niveaux de gris et la résine de couleur plus sombre. La partie supérieure de la couche de produits de corrosion était en contact avec la pierre lors des processus de corrosion atmosphérique.

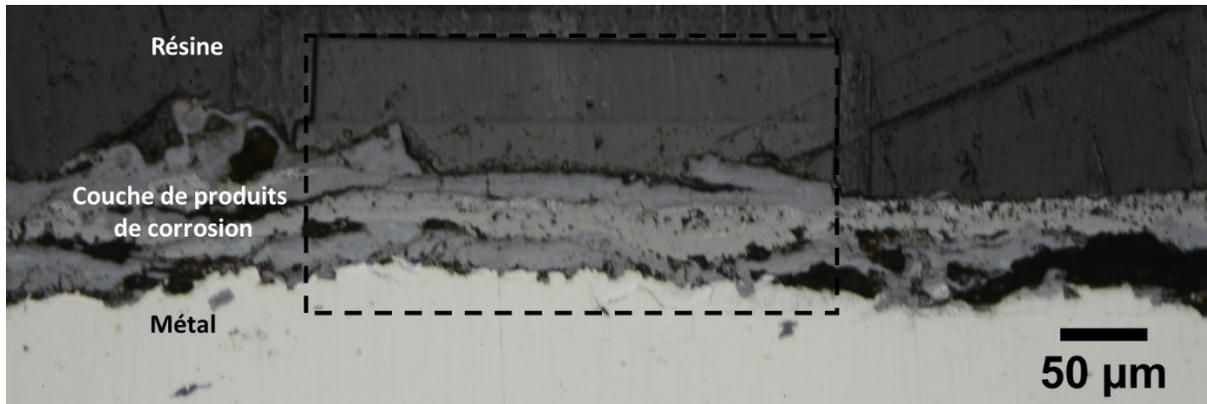


Figure 23 : Image optique de la zone analysée de l'échantillon Metz2_ech2.

La présence d'une couche formée en température créée lors de la mise en forme de l'objet (voir Caractéristiques des couches de produits de corrosion, Chapitre 1) est visible au centre de la zone analysée comme le montre l'image optique centrée sur la zone Figure 24.



Figure 24 : Image optique centrée sur la zone analysée de l'échantillon Metz2_ech2.

En spectroscopie Raman, cette zone a été analysée avec une taille de cartographie de 256 x 100 pixels pour centrer l'analyse sur la zone d'intérêt avec un pas d'analyse de 1,2 μm. La puissance laser a été fixée à 1mW avec un faisceau Streamline (voir Spectroscopie Raman, chapitre 2) et un temps d'acquisition de 40 s par point. Le temps total d'acquisition est d'environ 8h.

En MEB-EDS, la zone a été analysée avec une tension d'accélération de 10,4 keV et un zoom de x400 donnant accès à une résolution de pixel de 0,6 x 0,6 μm². La taille de l'image est de 512 x 384 pixels. Les paramètres de la machine ont été fixés comme suit : gamme d'énergie à 10 keV, nombre de canaux à 2048, temps de mise en forme à 1 μs et temps de pose par pixel à 150 ms. La prise de mesure dure alors environ 9h en tenant compte du temps mort du détecteur réglé à 20 %.

Les deux zones d'analyses présentées ci-dessus ont été analysées par micro-spectrométrie Raman pour étudier les phases cristallines en présence et en MEB-EDS pour obtenir les informations élémentaires associées. La partie suivante présente les deux techniques d'analyse utilisées.

b) Techniques expérimentales

i. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique basée sur l'étude des phonons des phases solides d'un échantillon soumis à un rayonnement monochromatique [114]. Elle permet l'identification structurale, la localisation à l'échelle du micron, et la quantification des phases présentes dans les couches de produits de corrosion. Les micro-analyses Raman ont été réalisées sous un laser Nd-YAG doublé vert, de longueur d'onde 532 nm, avec un spectromètre Raman de marque Renishaw (inVia Raman Microscope), équipé d'un filtre Edge et d'un réseau de 2400 traits/mm. Le laser est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope optique Leica DMLM à 5 objectifs (x5, x20, x50, x100 et x50 longue distance) pourvu d'une platine motorisée Proscan. Pour les mesures, on utilise préférentiellement l'objectif x50 d'ouverture numérique 0,75 et d'un diamètre de faisceau d'environ 1,2 micromètre qui permet une collecte optimale du signal Raman à notre échelle d'analyse. Des filtres de différentes densités optiques permettent de moduler la puissance du laser à des valeurs inférieures à 1 mW afin de ne pas endommager les échantillons. En effet, les produits de corrosion étudiés sont pour certains très sensibles à la chaleur et peuvent se transformer, notamment en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sous le faisceau laser focalisé. Le signal Raman est détecté par une caméra CCD refroidie à l'air qui amplifie le signal lumineux et le convertit en signal électrique. La résolution spectrale est d'environ 2 cm^{-1} . Les acquisitions de spectres sont réalisées avec le logiciel Wire 3.4 développé par Renishaw. La durée d'une acquisition est choisie en fonction de la qualité désirée pour le spectre. Une acquisition plus longue permettant, à intensité laser fixe, d'améliorer le rapport signal sur bruit du spectre.

Le système permet d'effectuer des pointés (Figure 25.a), avec un faisceau de diamètre $1,2\ \mu\text{m}$, mais aussi des cartographies de points sur des zones étendues. Ces cartographies permettent d'obtenir un spectre Raman et donc une information structurale en chaque pixel. L'inconvénient de ces cartographies est qu'elles nécessitent de longues durées d'acquisition. En moyenne, il faut quelques heures pour obtenir une cartographie d'environ 2000 spectres avec un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Pour diminuer ce temps, des outils sont disponibles comme le mode d'acquisition ultra-rapide StreamLine™ développé par Renishaw. Ce mode permet d'acquérir des cartographies spectrales composées d'un très grand nombre de points (jusqu'à plusieurs dizaines de milliers) beaucoup plus rapidement qu'en mode classique [115]. Par exemple, pour acquérir 2000 spectres avec un pas de 2 microns, il faut un quart d'heure d'acquisition en mode StreamLine contre plus d'une heure en acquisition classique. Ce gain de temps important s'explique par un balayage en continu du faisceau étendu en ligne grâce à une lentille insérée sur le trajet optique associé à une lecture synchronisée en ligne sur le détecteur CCD [115]. Il est alors possible de cartographier des surfaces beaucoup plus importantes sur un échantillon (Figure 25.b). En plus du mode Streamline, le mode balayage (Slalom) [116] permettant de scanner l'intégralité de la surface du pixel (Figure 25.c) est utilisé. Cette combinaison des deux modes sera privilégiée pour avoir accès à de grandes surfaces en choisissant un rapport signal sur bruit satisfaisant pour la suite de l'étude.

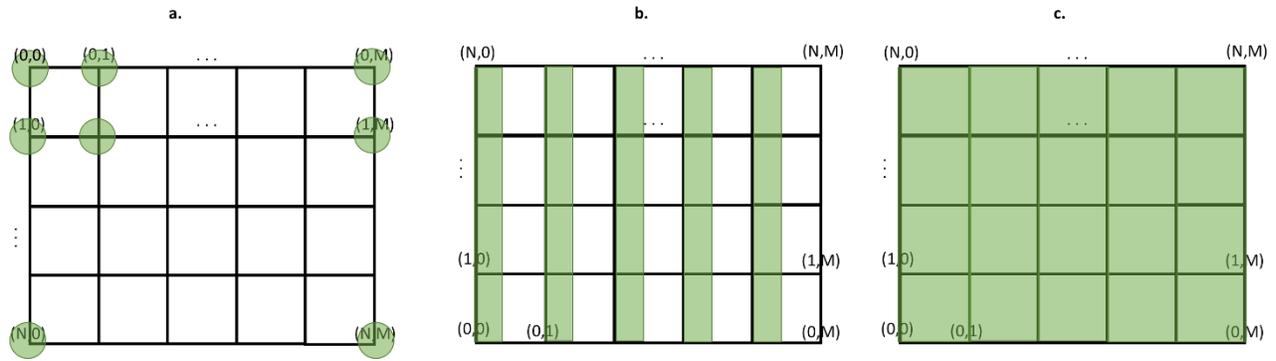


Figure 25 : Aire analysée par les techniques d'analyse a) point, b) Streamline et c) Streamline avec slalom du spectromètre Raman.

Comme on souhaite coupler deux méthodes d'analyse, il est nécessaire de connaître le voxel d'analyse des deux techniques expérimentales. Dans le cas du Raman pour les échantillons métalliques, la pénétration en profondeur du faisceau laser peut être obtenue grâce au modèle de l'électron élastiquement lié :

$$z = \frac{\lambda_0 \ln(2)}{4\pi k}$$

Où λ_0 est la longueur d'onde du laser (nm), k l'indice de réfraction et z la profondeur de pénétration (nm) du faisceau laser. Pour une longueur d'onde de 532 nm et avec l'indice de réfraction des phases lépidocrocite (2,12), hématite (2,82) et goethite (2,20) [117], on obtient une profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètre.

Spectres de référence Raman

Aucune base de données complète de spectres Raman de référence n'est disponible à ce jour. Dans cette étude, la collection de phases de référence s'est effectuée sur la base des travaux précédents menés dans le cadre de l'étude de la corrosion atmosphérique d'objets ferreux sur le long terme. Monnier *et al.* [1, 55] ont acquis dans les mêmes conditions les spectres de références de différentes phases cristallines présentes dans les produits de corrosion. Les phases goethite, lépidocrocite, ferrihydrite ont été synthétisées au LAMBE (Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR-CNRS 8587), la magnétite (poudre commerciale) par Alfa Aesar et l'akaganéite au LAPA [118].

L'ensemble des phases d'intérêt pour cette étude est présenté sur la Figure 26. Avec ces spectres de référence, on remarque que des pics caractéristiques d'espèces cristallines se superposent. Par exemple, la large bande caractéristique de la ferrihydrite (autour de 710 cm^{-1}) se superpose avec les pics de la wüstite, la magnétite ou encore l'akaganéite. En ce qui concerne la goethite, comme cela a été mentionné précédemment (voir Corrosion atmosphérique, chapitre 1), grâce à des mesures de surface spécifiques sur poudres synthétiques, Monnier *et al.* [31] ont observé des degrés de cristallinité de goethite différents présentés sur la Figure 26. La goethite bien cristallisée (« G12 ») possède un pic caractéristique intense à

385 cm^{-1} et un épaulement caractéristique à 415 cm^{-1} . La goéthite moins cristallisée (« G3 ») est caractérisée par un pic intense à 399 cm^{-1} . Ce pic Raman a une largeur à mi-hauteur plus importante que celui de la goéthite G12. La finesse des pics en spectrométrie Raman est proportionnelle à la qualité de l'interaction entre la lumière et la matière. Plus la phase analysée est bien cristallisée, meilleur est le signal. Ainsi, la largeur à mi-hauteur d'un pic caractéristique d'une phase est plus faible si elle est bien cristallisée.

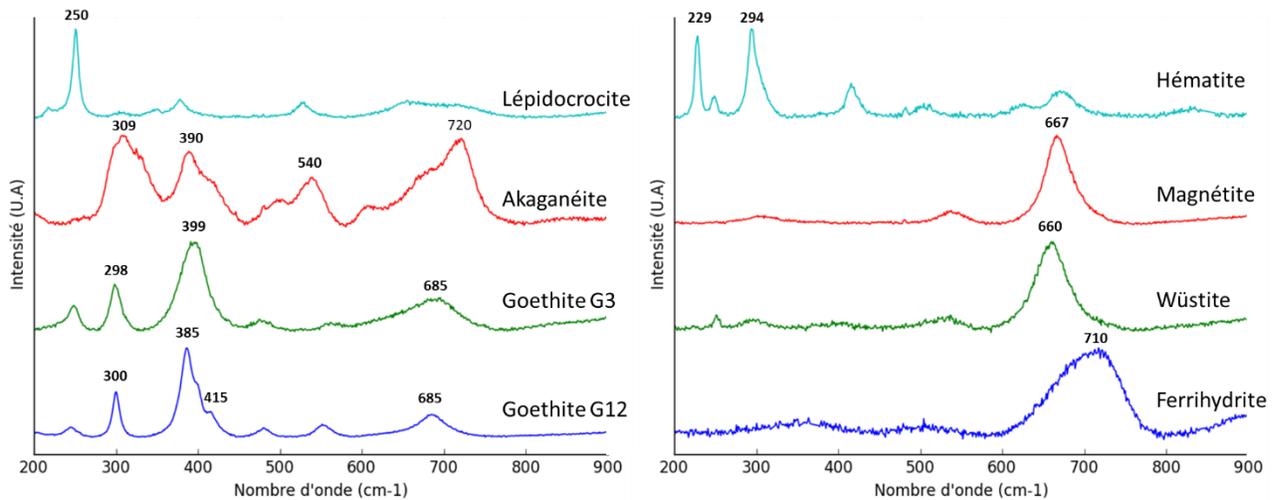


Figure 26 : Spectres Raman de référence de phases pures de synthèse prétraités par AsLS. Acquisitions : Monnier [1, 55].

ii. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (MEB-EDS)

La MEB-EDS [119] permet d'identifier, de localiser et de quantifier, à l'échelle du micron, les éléments chimiques présents dans les couches de produits de corrosion.

Avant de commencer les analyses en MEB-EDS, il est nécessaire de déposer une couche de carbone d'environ 10 nm d'épaisseur par pulvérisation à la surface des échantillons pour la rendre conductrice. Cette métallisation permet d'évacuer les charges qui perturberaient la qualité des images et des cartographies EDS sur les parties non conductrices de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage du LAPA est un MEB-FEG *JEOL-LSM-7001F*. La source d'électrons présente l'avantage d'avoir une brillance élevée, ce qui permet de travailler avec de faibles tensions d'accélération de l'ordre de quelques kV.

Dans ce travail, pour minimiser la taille de sonde en volume, on utilisera une tension de 10,4 kV adaptée à la quantification des éléments chimiques présents dans les couches de produits de corrosion. D'après les approximations Monte-Carlo de Potts [120], à 10,4 keV, le volume d'interaction des électrons avec la matière, schématisé Figure 27, est d'environ $0,6 \times 0,6 \times 0,8 \mu\text{m}^3$ pour de la goéthite de densité 4,3.

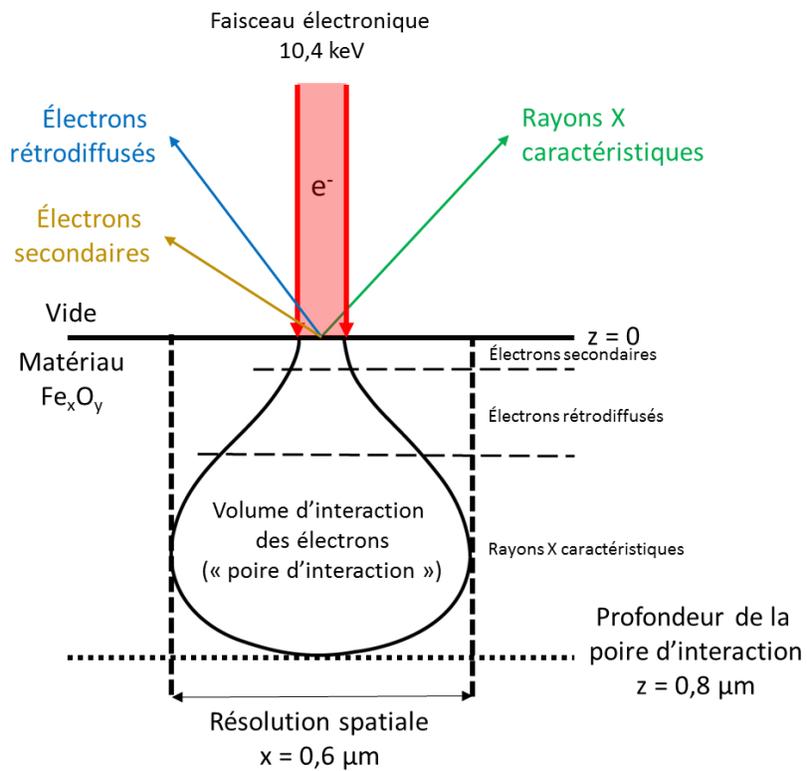


Figure 27 : Schéma représentant le volume d'interaction d'un faisceau électronique dans une couche de produit de corrosion.

Les images MEB sont réalisées selon deux modes (Figure 28) :

- en topographie grâce au détecteur d'électrons secondaires
- en contraste chimique grâce au détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ces différents niveaux de gris mettent en évidence les nuances de densités chimiques.

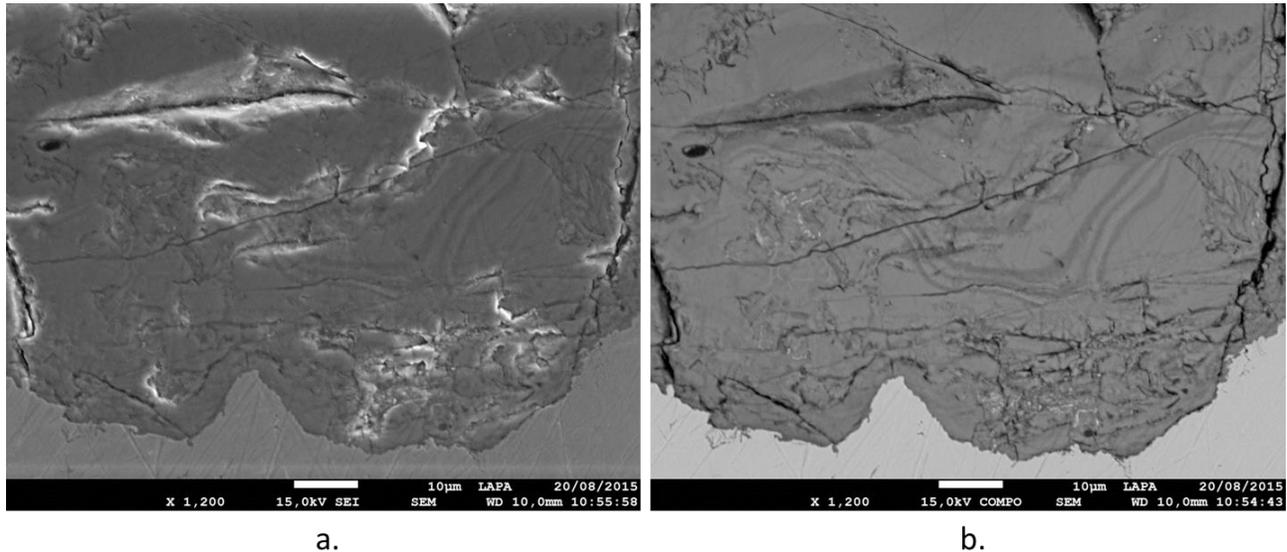


Figure 28 : Images MEB, couches de produits de corrosion d'une coupe transversale d'un tirant de la cathédrale de Metz. a) Image topographique obtenue par observation des électrons secondaires et b) image en niveau de gris obtenue par observation des électrons rétrodiffusés, 15 keV.

Le couplage du microscope avec un détecteur EDS SDD (Silicon Drift Detector) permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives *via* un spectre d'énergie révélant la nature des éléments qui composent la zone analysée. L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel AZtec développé par Oxford Instruments. Les analyses élémentaires peuvent être réalisées de manière ponctuelle ou sous forme de cartographie. Les zones que nous souhaitons couvrir sont larges de quelques centaines de microns, le mode cartographie est donc le plus adapté. Les acquisitions sont réalisées avec un grandissement x400 et une taille d'image de 512 x 384 pixels nous permettant d'avoir un pixel de 0,6 x 0,6 μm^2 multiple de la résolution Raman. Toutes ces cartographies sont des images hyperspectrales de dimensions (X x Y) pixels par la dimension spectrale S (en eV).

Le spectre somme de l'ensemble des spectres bruts d'une cartographie EDS contenant le métal, la résine et la couche de produit de corrosion est visible Figure 29.a entre 0 et 3,9 keV. Les éléments d'intérêt sont résumés dans le Tableau 2. Par ordre croissant d'énergie, on distingue les éléments Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K et Ca. Dans le cas de l'échantillon de Metz, l'arsenic As est également détecté. Le calcium étant l'élément d'intérêt le plus énergétique, la borne supérieure en énergie est fixée à 3,9 keV. Dans cette gamme d'énergie, les signaux des éléments C, O et Fe domine le signal masquant ainsi les informations des éléments mineurs. C'est pourquoi il a été défini une zone d'intérêt entre 1 et 3,9 keV. Le spectre somme, extrait des données brutes, sans corrections des éléments parasites du signal présenté dans le paragraphe suivant est tracé Figure 29.b dans cette gamme d'énergie.

Il est possible d'observer des phénomènes physiques parasites par rapport à l'information de composition élémentaire recherchée. Il conviendra donc de prendre en compte ces effets lors des analyses. Plusieurs artéfacts de détection sont visibles : le pic de fuite du silicium dû à l'absorption du détecteur à 3,1 keV, ainsi que le pic somme du fer à 1,4 keV. Dans le cas de l'utilisation des données spectrales brutes, la raie K_{β} du chlore à 2,8 keV est également présente sur le spectre mais non utilisée dans l'interprétation des résultats obtenus.

De plus, sur le spectre somme de la Figure 29.b, on distingue nettement l'effet du fond de freinage des électrons dans la matière (appelé « Bremsstrahlung ») qui se traduit par une ligne de base non négligeable pour le traitement des données.

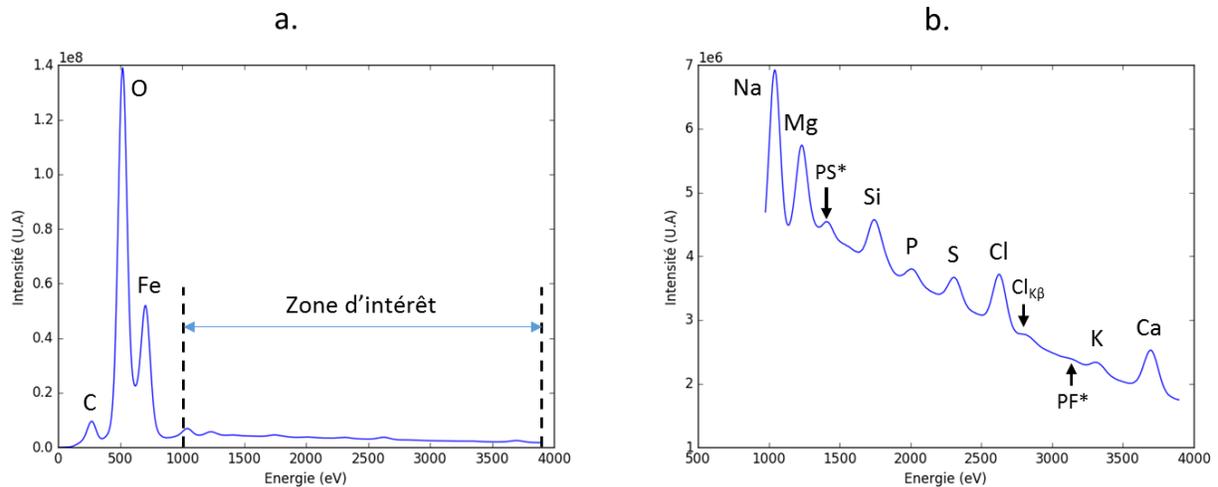


Figure 29 : a) Spectre somme brut d'une cartographie de couche de produit de corrosion de l'échantillon d'Amiens b) Spectre somme dans la zone d'intérêt des éléments recherchés (1 et 3,9 keV). PS* : pic somme du fer. PF* : pic de fuite du silicium et $Cl_{K\beta}$: pic de la raie K_{β} du chlore.

Tableau 2 : Résumé de la position des pics des éléments EDS compris entre 1 et 3,9 keV.

Élément	Énergie associée (keV)
Na	1,04
Mg	1,25
As	1,28
Al	1,49
Si	1,74
P	2,02
S	2,31
Cl	2,62
K	3,31
Ca	3,69

Les données spectrales brutes MEB-EDS sont traitées par le logiciel d'acquisition afin d'éliminer les signaux non pertinents (pic de fuite du silicium, pic somme du fer). Dans une seconde étape, un filtre numérique élimine la ligne de base par une méthode dite « Top-Hat » [121] et détecte les éléments présents en leur attribuant un nombre de coups. Ces données sont appelées données « TruMap ». Enfin, une procédure « Phi-rho-z » [122], qui prend en compte les effets de matrice, l'absorption et le phénomène de fluorescence au sein des matériaux permet de quantifier les éléments observés. Les données sont alors quantitatives et obtenues pour chacun des éléments.

Les cartes « TruMap » des éléments d'intérêt sont visibles Figure 30. Ces images sont établies à partir de régions d'intérêt en énergie sélectionnées sur le spectre EDS. Sur ces cartographies les inclusions se différencient nettement de par leur teneur élevée en éléments caractéristiques tels que Mg, Si ou P comme le montre les Figure 30.b, Figure 30.d et Figure 30.e.

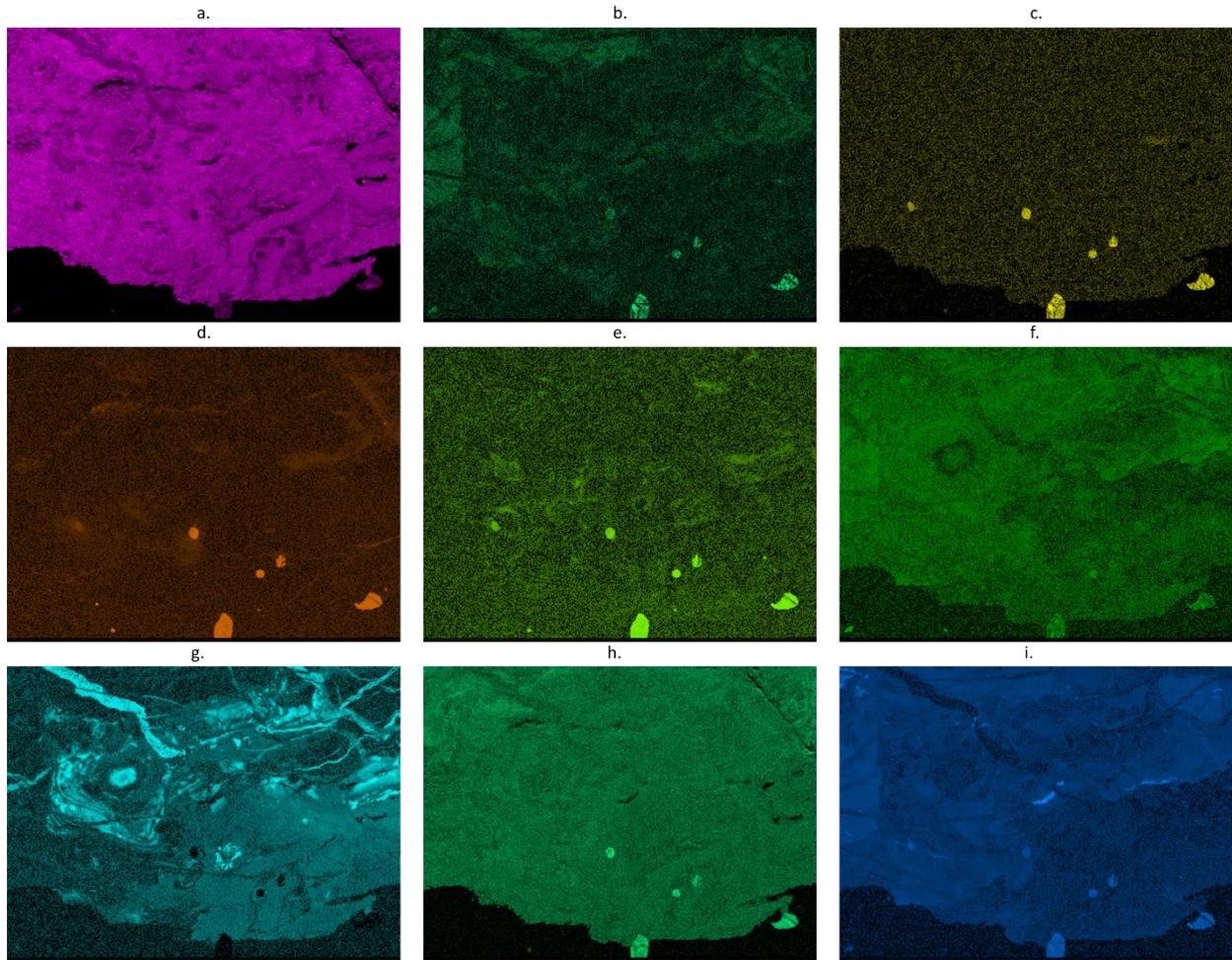


Figure 30 : Données « TruMap » des éléments mineurs d'intérêts a) Na, b) Mg, c) Al, d) Si, e) P, f) S, g) Cl, h) K et i) Ca. Images de taille 307,2 x 230,4 μm^2 .

Lors de l'étape de quantification effectuée par le logiciel constructeur, la précision de la mesure est évaluée à partir de l'écart type. Sur chaque pixel et pour chaque élément, si l'écart type est supérieur à 10% de la valeur quantifiée alors la valeur est réduite à zéro automatiquement : l'élément est détecté mais non quantifiable. Par conséquent, les éléments en faible quantité sur un pixel (< 1 %mas), comptabilisant un nombre de coup trop faible par rapport au bruit de la mesure sont mises à 0 sur les données quantitatives.

La Figure 31 illustre les cartes élémentaires obtenues par cette méthode automatisée de quantification. Les éléments des zones détectables par les cartes « TruMap » sont ici réduites à zéro comme expliqué ci-dessus. Par exemple, l'élément phosphore montre des variations dans l'ensemble de la couche de produits

de corrosion avec les données « TruMap » (Figure 30.e) tandis qu'en quantification, ces variations sont réduites à zéro (Figure 31.e). C'est pourquoi dans l'approche sur les données réduites il a été choisi de travailler avec les données « TruMap » afin de préserver la variabilité des éléments mineurs présents même en très faible teneur.

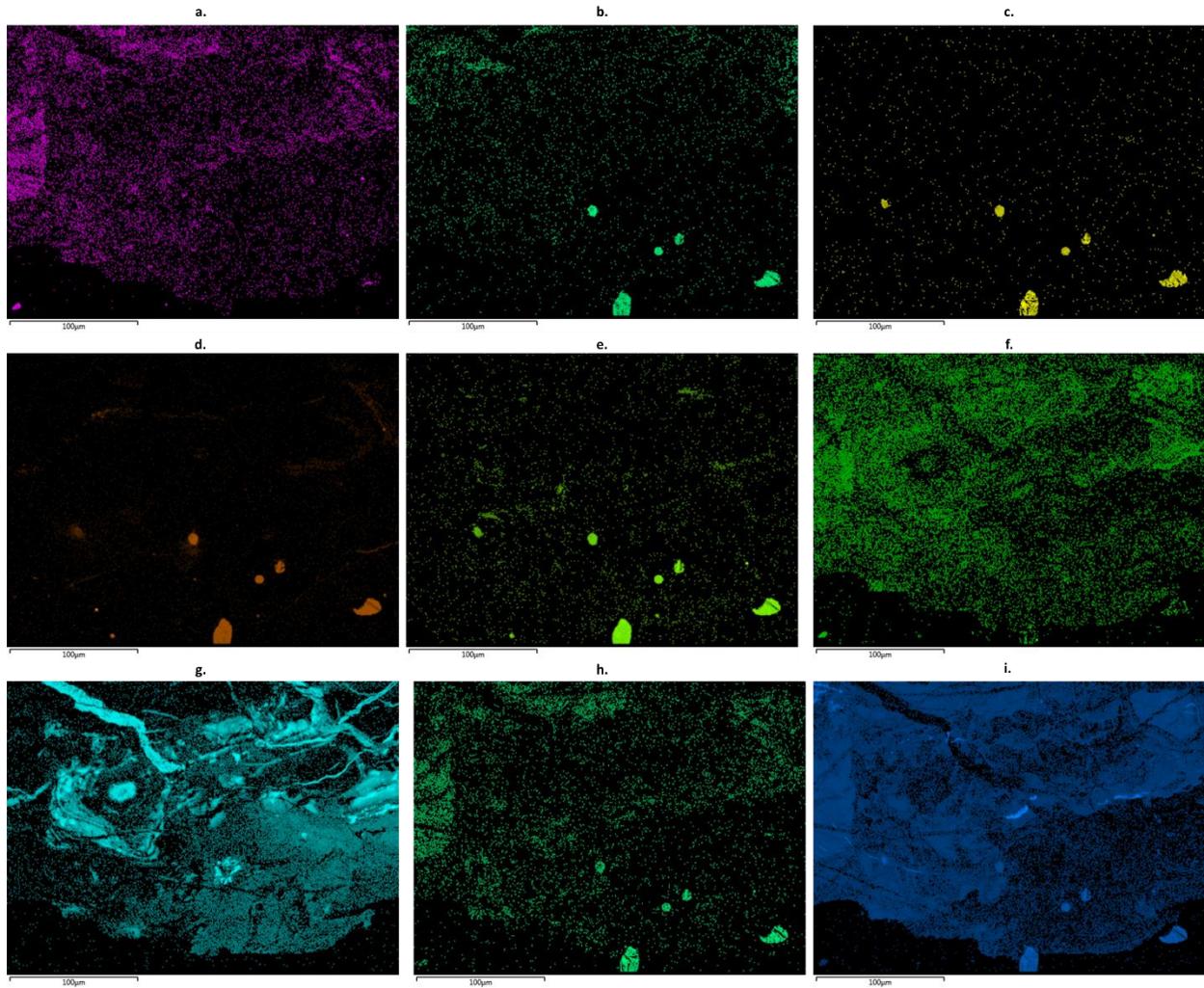


Figure 31 : Données quantitatives (%mas) des éléments mineurs d'intérêts a) Na, b) Mg, c) Al, d) Si, e) P, f) S, g) Cl, h) K et i) Ca.

Les données quantitatives de la zone analysée sont données dans les Tableau 3 et Tableau 4. Le Tableau 3 montre les pourcentages massiques des éléments présents dans les inclusions et le Tableau 4 montre les quantifications des éléments mineurs d'intérêt au sein de la couche de produit de corrosion. Les zones analysées pour obtenir ces valeurs sont de l'ordre de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. On voit ainsi que les pourcentages massiques attribués aux éléments mineurs dans la couche sont faibles ($< 1 \text{ %mas}$) alors que dans les inclusions les valeurs peuvent atteindre la dizaine de %mas. Pour l'étude fine d'éléments en très faible quantité, les données quantitatives automatisées ne sont pas exploitables.

Tableau 3 : Proportion d'éléments présents dans les inclusions de la zone analysée du corpus d'Amiens.

Élément	%mas	Écart type
Mg	0,66	0,02
Al	0,62	0,02
Si	11,00	0,05
P	3,80	0,04
K	0,80	0,03
Ca	4,30	0,05

Tableau 4 : Proportions des éléments mineurs d'intérêt dans la couche de produit de corrosion de la zone analysée Figure 31 .

Élément	%mas	Écart type
Na	0,3	0
Mg	0,1	0
Al	0	0
Si	0,1	0
P	0,1	0
S	0,25	0
Cl	0,18	0
K	0,25	0
Ca	1	0
Ca fissure	20	0,05
Cl intense	3	0,01

Néanmoins, il est possible d'utiliser les données « TruMap » donnant accès au nombre de coups associé à chaque élément une fois les artefacts physiques corrigés. Ce type de données est appelé « réduit » car la dimension spectrale du tableau de données devient discontinue. A chaque canal correspond une information spécifique à un élément.

La Figure 32 schématise la différence entre deux images hyperspectrales où la dimension est spectrale ou réduite. Le premier cas, Figure 32.a, chaque pixel correspond un spectre (en énergie pour l'EDS, en nombre d'onde pour le Raman). La Figure 32.b représente quant à elle une image hyperspectrale réduite : à chaque pixel correspond différents canaux d'information (que sont les données « TruMap » dans le cas de l'EDS).

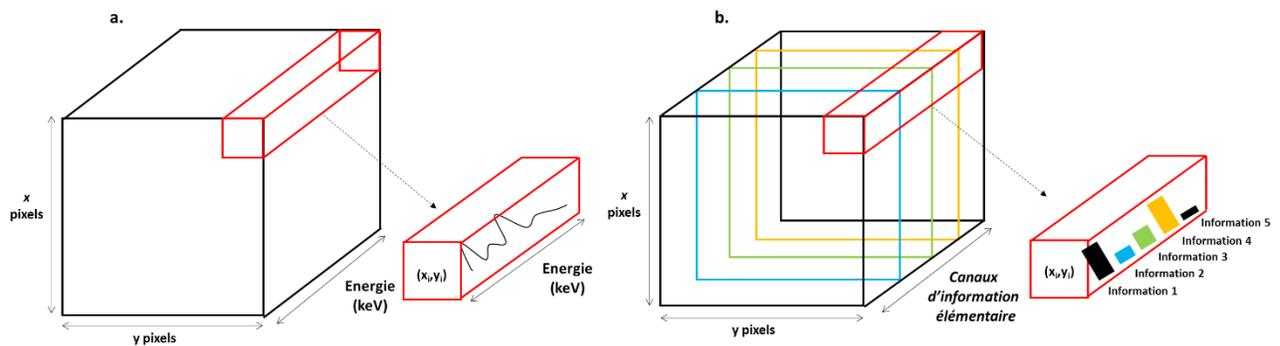


Figure 32 : Schéma d'une image hyperspectrale de (a) données spectrales et de (b) données réduites.

3. Stratégie de prétraitements des données spectrales et de mises en œuvres des traitements

a) Logiciel

La mise en œuvre de cette étude a nécessité la création d'un logiciel de traitement des données au laboratoire permettant d'intégrer des outils de prétraitements et certains des outils de traitements multivariés. Son interface met à disposition de l'utilisateur ces fonctionnalités et permet de visualiser les spectres, les composantes calculées et cartographies de distribution de celles-ci afin que les données soient accessibles sous toutes leurs modalités à chaque étape du traitement effectué.

Dans cette étude il a été mis en œuvre pour permettre la lecture des données Raman et EDS. Basé sur le langage Python, ce logiciel permet de charger des données hyperspectrales (converties préalablement en fichier hdf5) en conservant les informations spatiales et spectrales des données. Le format de fichier hdf5 est adapté à la gestion de grands jeux de données.

Les étapes de prétraitements sont décrites dans les paragraphes suivants. Une fois les données chargées et prétraitées, l'ACP implémentée dans le logiciel peut être appliquée pour explorer le jeu de données. Les composantes principales, les projections des données sous forme d'image ou de carte factorielle sont disponibles. Les Figure 33 et Figure 34 montrent respectivement les composantes principales avec les variances associées et la carte associée à la première composante principale avec un spectre extrait de la zone intense positive.

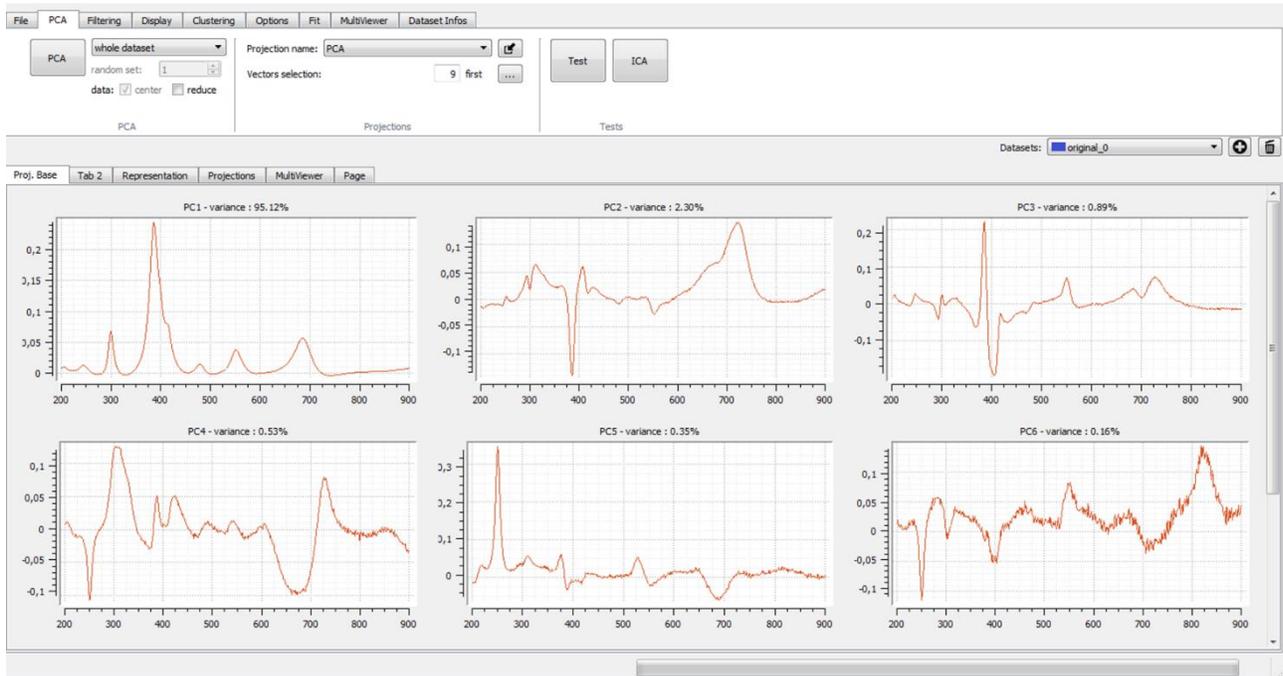


Figure 33 : Capture d'écran du logiciel développé au LAPA. Onglet de visualisation des composantes principales avec les variances associées.

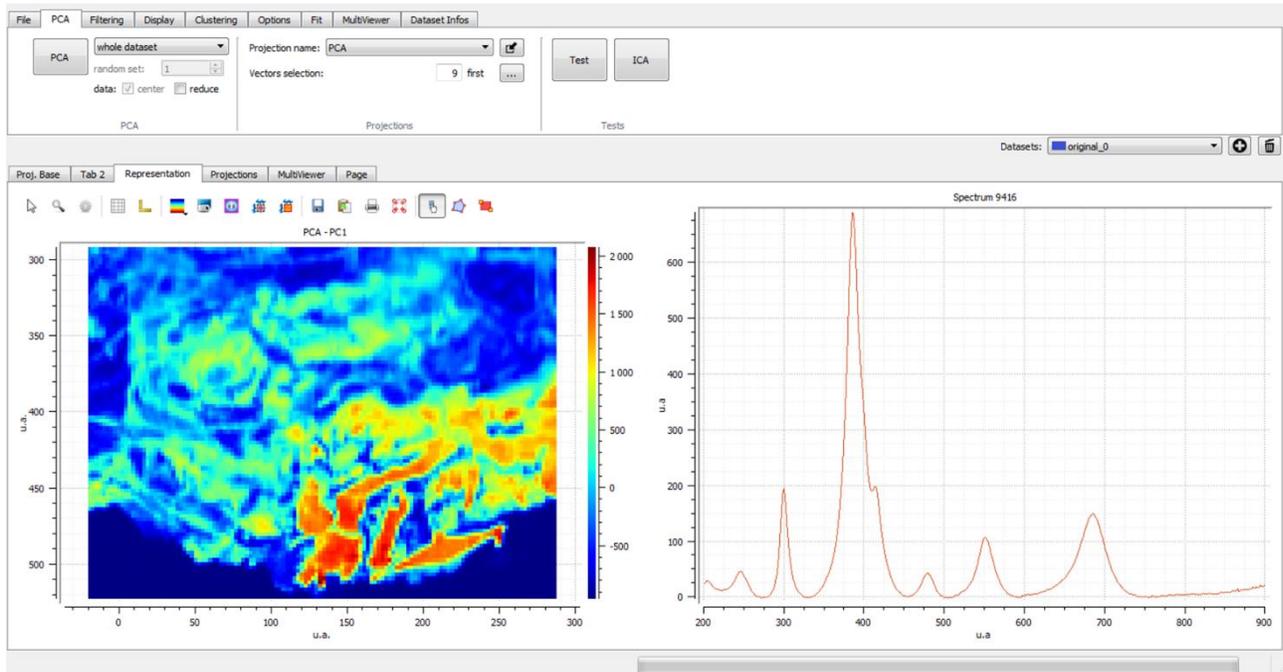


Figure 34 : Capture d'écran du logiciel développé au LAPA. Onglet de visualisation (gauche) de la carte associée à la première composante principale et (droite) d'un spectre extrait de la zone intense

De plus, il est possible de visualiser par création de groupe (automatisée ou manuelle) des points d'intérêt. Le K-means clustering permet par exemple de créer des groupements de points par calcul de distance dans

l'espace des composantes principales. Les groupes ainsi calculés sont visibles directement sur les images associées aux composantes (par exemple sur la première composante, Figure 35) ou bien sur la carte factorielle choisie (carte factorielle dans le plan composante principale 1 et 2, Figure 36).

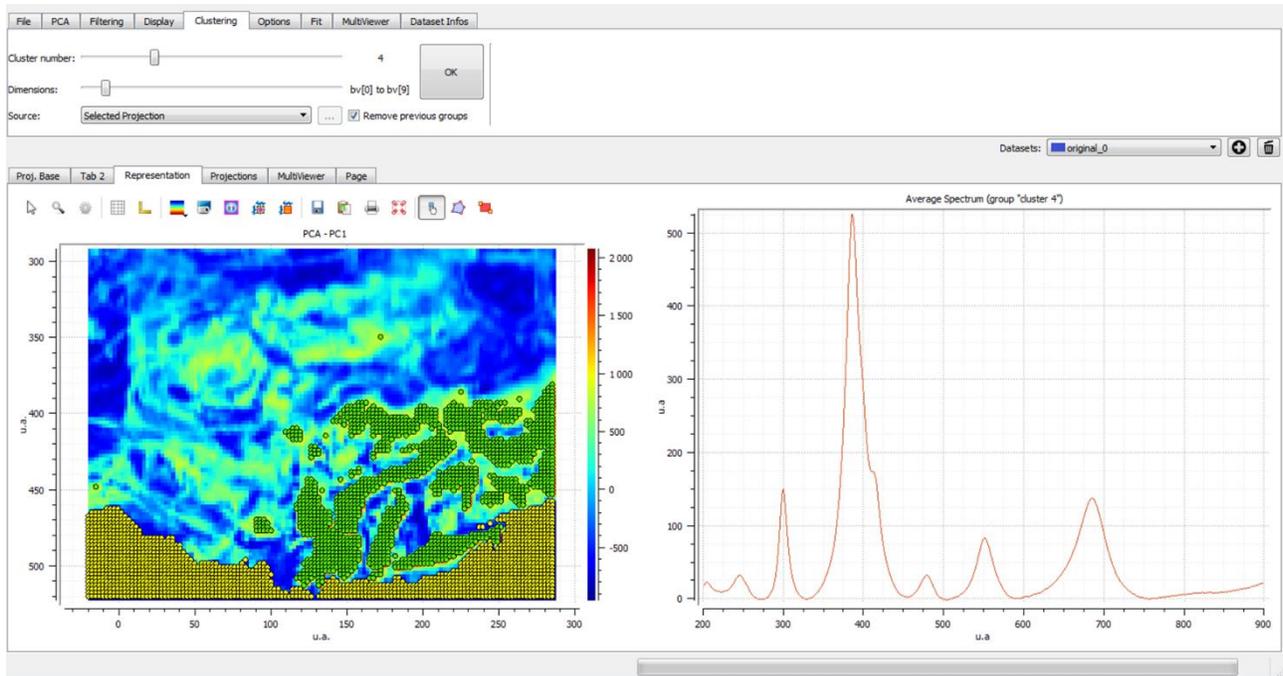


Figure 35 : Capture d'écran du logiciel développé au LAPA. Onglet de calcul de groupes par K-means clustering. A gauche, les pixels sélectionnés représentent deux groupes sélectionnés par K-means clustering sur le fond de la carte associée à la première composante principale. A droite le spectre moyen du groupe vert est extrait.

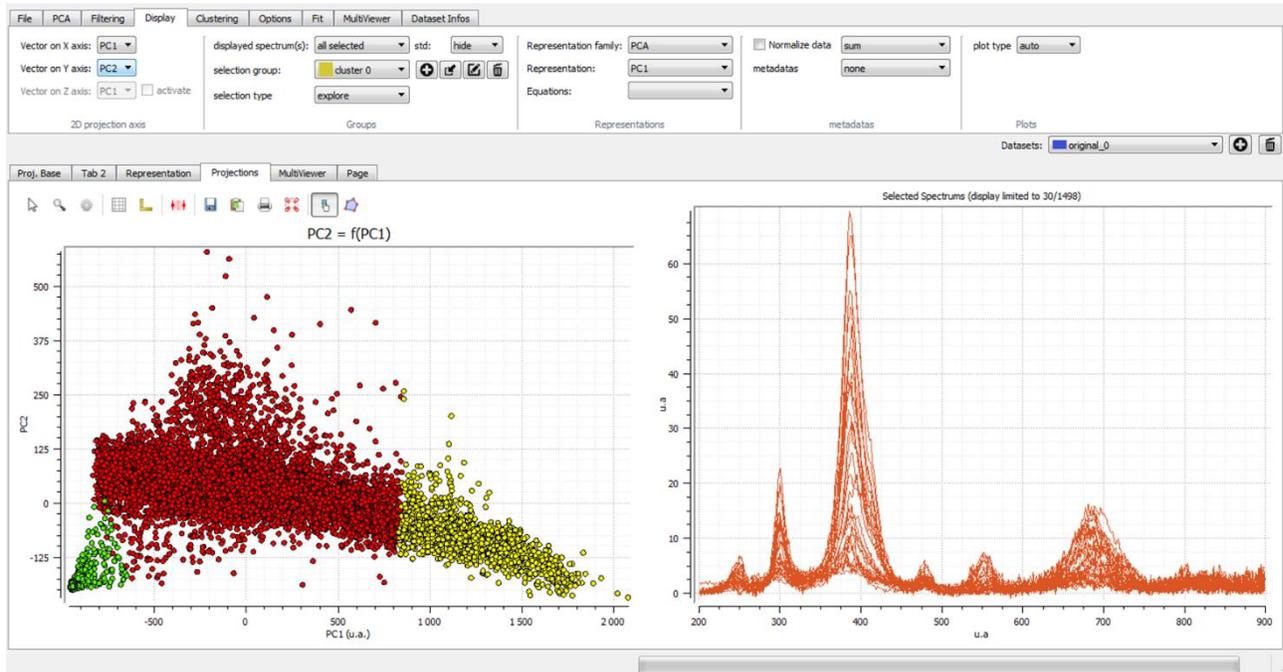


Figure 36 : Capture d'écran du logiciel développé au LAPA. Onglet d'affichage des projections sur les cartes factorielles. A gauche, carte factorielle dans le plan (composante principale 1, composante principale 2) sur laquelle se distinguent trois groupes de données en rouge, vert et jaune , à droite, 30 spectres extraits du groupe jaune.

Dans les paragraphes suivants les différentes fonctions de prétraitement, de recalage des données ainsi que de traitements chimiométriques sont présentées. La plupart des fonctions de prétraitements sont implémentées dans le logiciel ainsi que le recalage et les traitements basés sur l'ACP comme cela sera précisé dans le paragraphe suivant.

b) Prétraitements

Afin de préparer les spectres Raman et EDS en vue d'analyses chimiométriques, il convient de les prétraiter pour supprimer toutes les informations non pertinentes qui nuisent aux interprétations des comportements des données d'intérêt. Avec les conditions d'acquisition choisies, les données brutes Raman présentent pour la plupart une forte fluorescence, un haut niveau de bruit ainsi que la présence de pics parasites cosmiques (signal induit par des particules spatiales de haute énergie heurtant le détecteur aléatoirement). Les données réduites EDS étant des données déjà corrigées, seules les données spectrales ont été prétraitées. Les spectres bruts sont bruités et possèdent une ligne de base dû au freinage des électrons (Bremsstrahlung) dans la matière. Cette section présente toutes les étapes de prétraitement appliquées aux données Raman (environ 40000 spectres) et EDS (environ 150000 spectres) issues de l'analyse de la zone de l'échantillon AmXIV-E par l'affichage de 500 spectres des données. La Figure 37 résume les différentes étapes de prétraitements appliquées aux données spectrales.

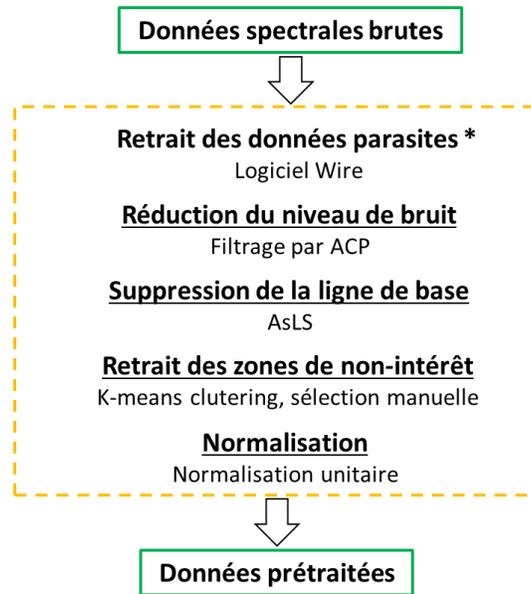


Figure 37 : Prétraitements effectués sur les données spectrales brutes. Sont soulignées les fonctionnalités intégrées au logiciel.
 (*) Uniquement pour les données Raman

i. Retrait des données parasites

Certains phénomènes extérieurs à l'analyse peuvent être visibles sur les spectres lors de l'acquisition. C'est le cas des rayons cosmiques en spectroscopie Raman. Ces rayonnements se caractérisent par des pics fins et intenses. La Figure 38.a représente 500 spectres bruts des données issus de l'analyse de la zone de l'échantillon AmXIV-E, les pics cosmiques y sont facilement visibles. Afin de supprimer les pics cosmiques, un module semi-automatisé, développé par Renishaw est utilisé. Les mêmes spectres après prétraitement des pics cosmiques sont visibles Figure 38.b.

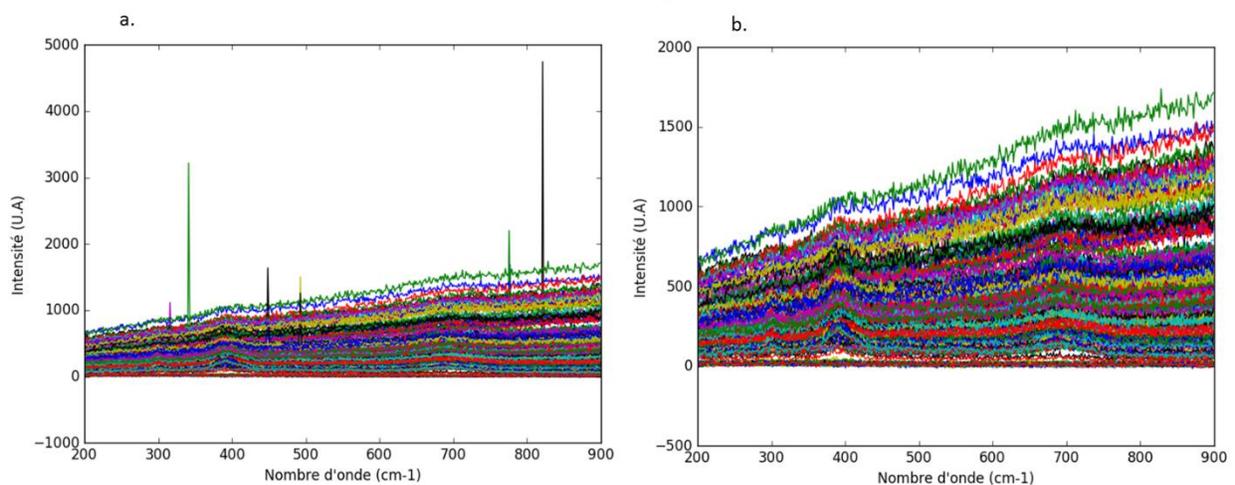


Figure 38 : Affichage de 500 spectres Raman a) bruts b) sans pics cosmiques.

Comme indiqué sur la Figure 37 , les prétraitements suivants sont réalisés à l'aide du logiciel développé au laboratoire dans le cadre de ce projet de thèse.

ii. Réduction du niveau de bruit

En spectroscopie Raman comme en EDS, les spectres présentent un niveau de bruit important dans les régions d'intérêt choisies. Les spectres sont lissés par la méthode ACP [75] en conservant les 20 premières composantes principales afin de garder au maximum l'information pertinente. Les dix premières composantes contiennent la grande majorité de l'information (souvent > 90 % de variance). Toutefois choisir 20 composantes permet de minimiser les risques de perte d'information utile tout en garantissant un niveau de bruit respectable. L'étape de lissage pour un spectre brut Raman est visible Figure 39.

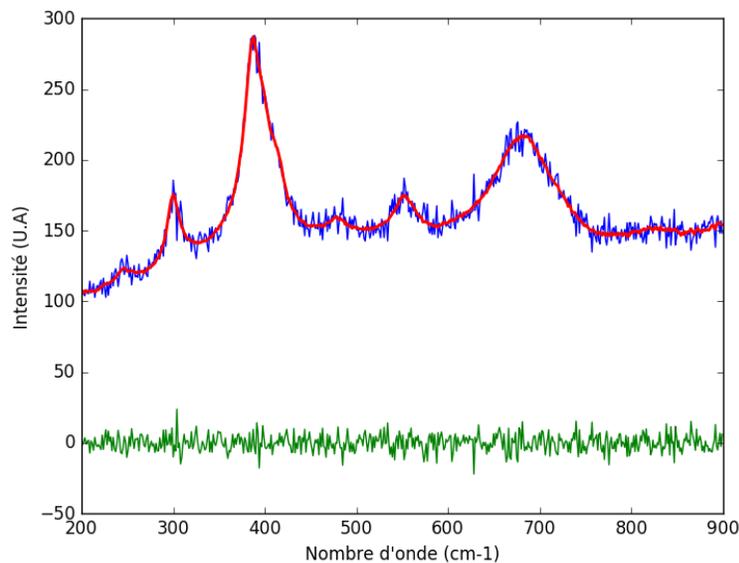


Figure 39 : Exemple de spectre lors du prétraitement du bruit par ACP. En bleu, le spectre brut ; en rouge, le spectre lissé et en vert le résidu entre ces deux spectres.

La généralisation de cette étape de lissage est visible pour un ensemble de spectres des données issus de l'analyse Raman et EDS de la zone de l'échantillon AmXIV-E sur la Figure 40. L'étape de lissage améliore significativement la lisibilité des spectres et permet une meilleure soustraction de la ligne de base par la suite.

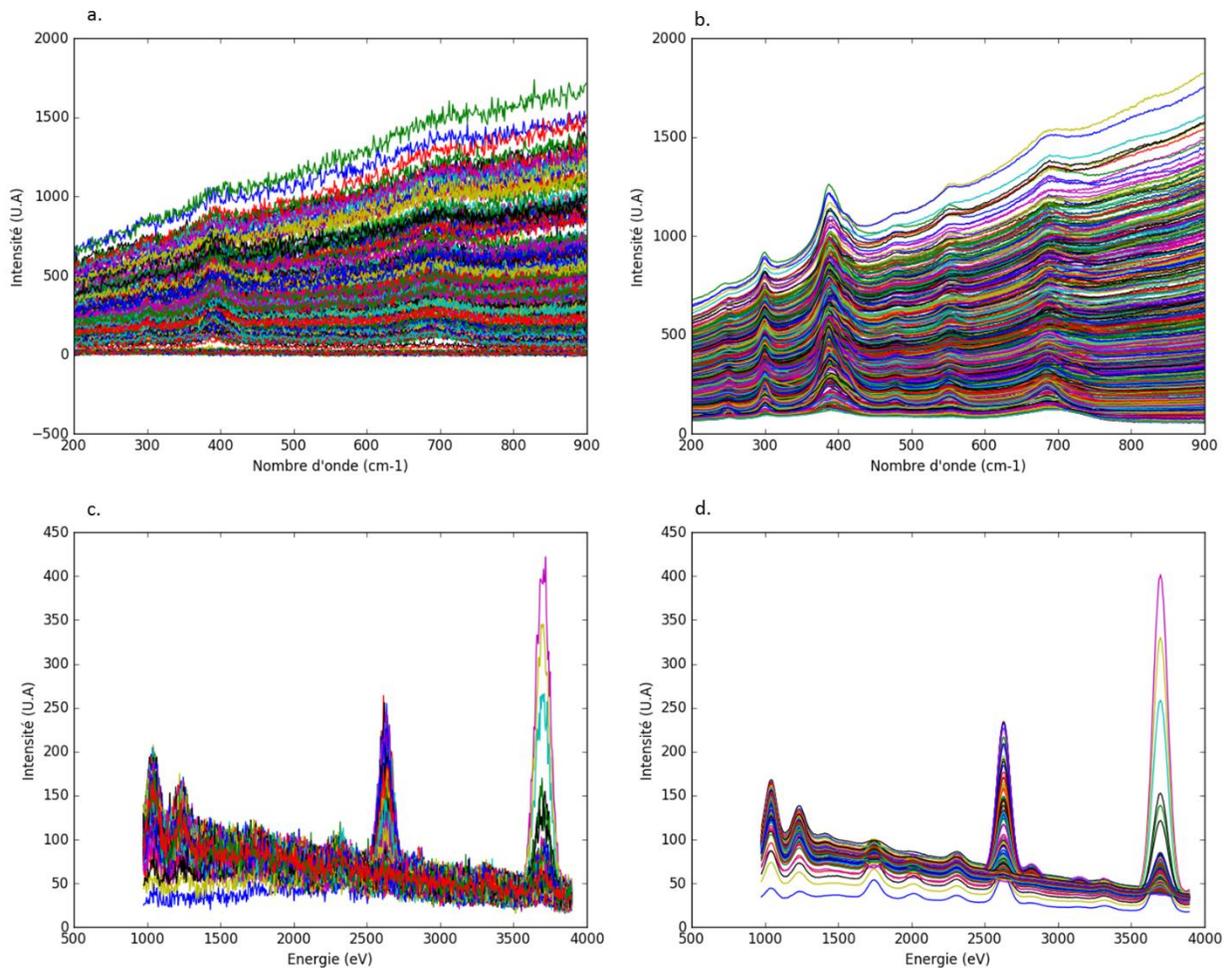


Figure 40 : Affichage de 500 spectres Raman a) sans pics cosmique ; b) après filtrage du bruit par ACP et de 500 spectres EDS c) bruts ; d) après filtrage du bruit par ACP.

A la suite des prétraitements de retrait des cosmiques et du filtrage du bruit, deux lignes de base différentes sont visibles suite aux prétraitements précédents pour les données Raman et EDS (Figure 40.b et Figure 40.d respectivement). Le retrait de cette ligne de base est présenté dans le paragraphe suivant.

iii. Retrait de la ligne de base

La ligne de base des données Raman est principalement liée au phénomène de fluorescence tandis que celle des données EDS est due au phénomène de fond de freinage des électrons dans la matière communément appelé Bremsstrahlung. Ces deux types de ligne de base ayant une variation lente par rapport aux pics d'intérêts, il est possible d'utiliser l'ASLS pour les supprimer [80].

Pour les données Raman, le paramètre p est fixé à son minimum (0,001) et λ à 50000. Ces paramètres ont été optimisés en observant leur influence sur le spectre moyen des données mais aussi sur les spectres de référence. Les résultats avant et après soustraction du fond de fluorescence sont visibles sur la Figure 41.

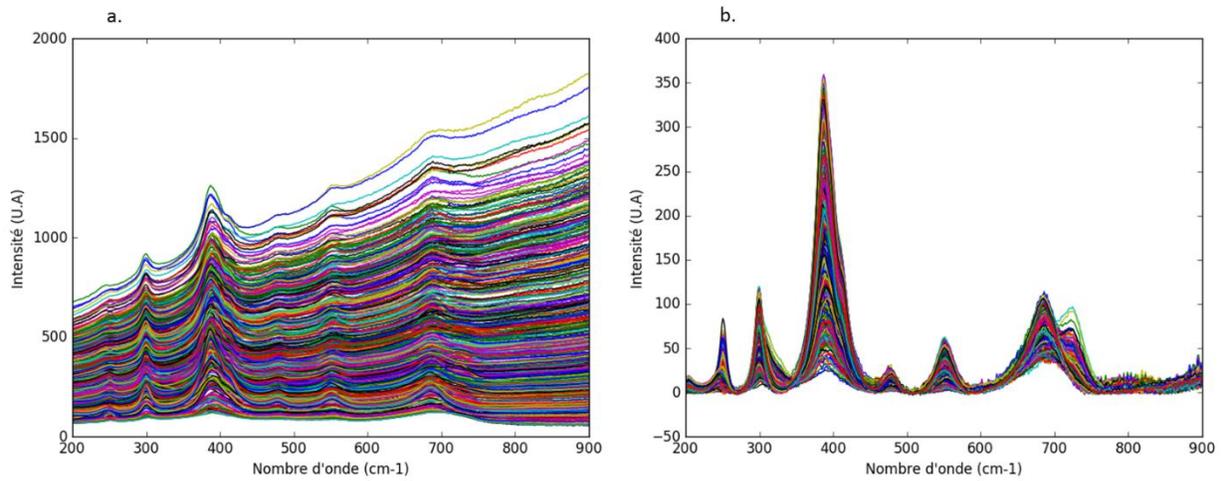


Figure 41 : Affichage de 500 spectres Raman après a) filtrage du bruit par ACP et b) soustraction de la fluorescence par AsLS.

On a vérifié sur le spectre moyen des données (Figure 42) que le rapport des intensités de chaque élément est conservé entre les données spectrales après la soustraction du fond de freinage par AsLS et les données obtenues par le logiciel constructeur (valeur par canal). Ces observations confortent l'utilisation de l'AsLS pour la suppression du fond de freinage des électrons dans notre gamme d'énergie.

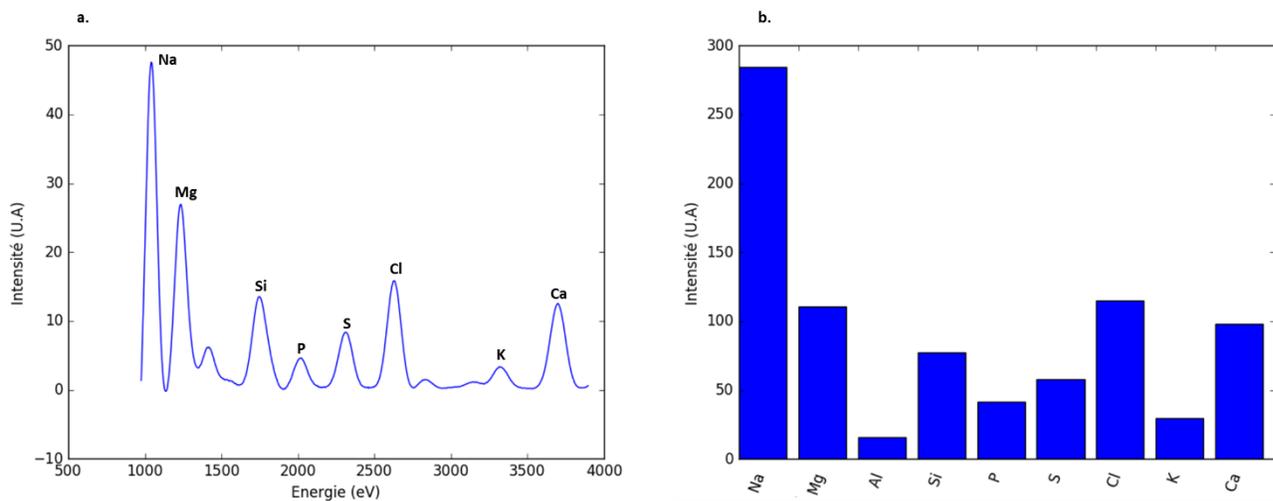


Figure 42 : a) Spectre moyen des données spectrales EDS prétraitées pas AsLS et b) spectre moyen des données réduites EDS.

Ainsi, le paramètre p est fixé à son minimum (0,001) et λ à 1500. Les résultats avant et après soustraction du Bremsstrahlung par AsLS sont visibles sur la Figure 43 pour un échantillon de 1000 spectres. Le paramètre p fixé à son minimum (0,001) et λ à 1500.

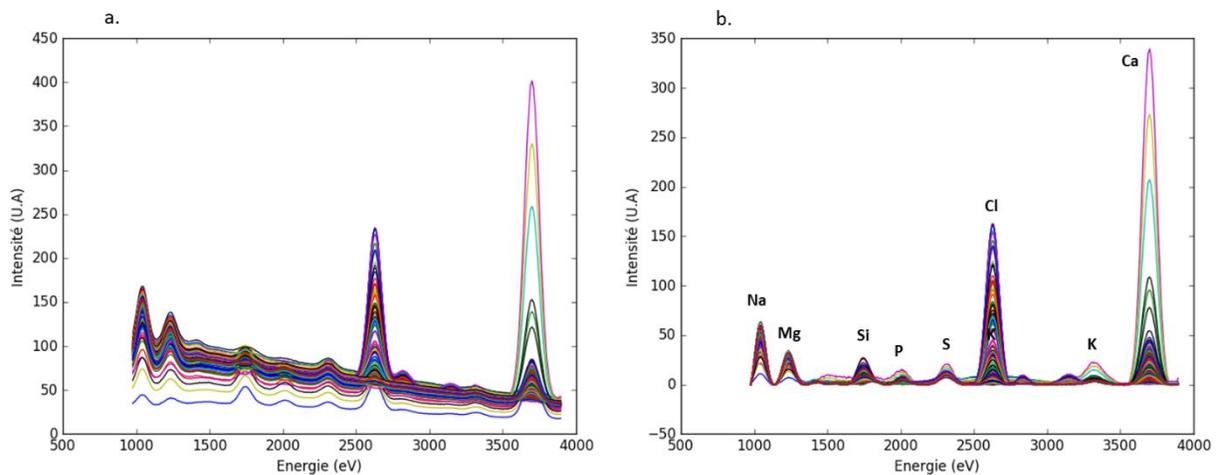


Figure 43 : Affichage de 500 spectres EDS après a) filtrage du bruit par ACP et b) soustraction du fond de freinage des électrons par AsLS.

iv. Retrait des zones sans produits de corrosion

Dans la mesure du possible, une zone étendue du métal vers la résine extérieure est sélectionnée afin d'assurer que l'ensemble de la couche de produits de corrosion soit prise en compte. Les points d'analyse situés en dehors de la couche de produits de corrosion n'ont pas d'intérêt pour notre problématique et peuvent générer des artefacts d'interprétation. De plus, comme mis en évidence dans la description des couches de produits de corrosion, des inclusions riches en silicium peuvent aussi être présentes. Ces différentes zones seront identifiées et supprimées à l'aide du logiciel développé au laboratoire.

Dans cette étude, il a été choisi, à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales (ACP), de trier les données pour en extraire la zone d'intérêt qu'est la couche de produits de corrosion. Comme expliqué dans le paragraphe Analyse en Composantes Principales (ACP) du Chapitre 1, l'ACP permet d'extraire les comportements caractéristiques des données. Le logiciel développé au laboratoire permet d'obtenir les images spatialement reconstituées des composantes une fois l'ACP réalisée (voir Figure 34). Comme le métal et la résine ont des spectres bien particuliers en Raman et en EDS, ils ressortent clairement par ACP et sont ainsi facilement sélectionnables.

Puisque l'ACP projette chaque pixel dans l'espace des composantes principales, il est possible de calculer des distances entre chacun de ces points dans les espaces vectoriels correspondants. Ainsi, l'information métal et/ou résine est facilement identifiable aussi bien sur les images associées que sur les cartes factorielles (Figure 44). Les cartes factorielles obtenues par ACP permettent de mettre en évidence ces informations sous forme de nuages de points dans lesquelles il est possible de créer des groupes par la méthode classique du K-means clustering. Cette technique permet, en ajustant le nombre de groupes, d'effectuer un tri rapide des zones non souhaitées.

La Figure 44, représente une cartographie et une représentation factorielle d'une ACP sur un jeu de données Raman. Elle met en évidence qu'un groupe se détache du nuage de points de l'ensemble des spectres. Ce groupe particulier correspond à la zone métallique de l'échantillon. Pour affiner ce premier traitement et éliminer les points aux interfaces notamment, une suppression manuelle est ensuite

effectuée. Cette étape est importante pour que seules les informations pertinentes soient prises en compte.

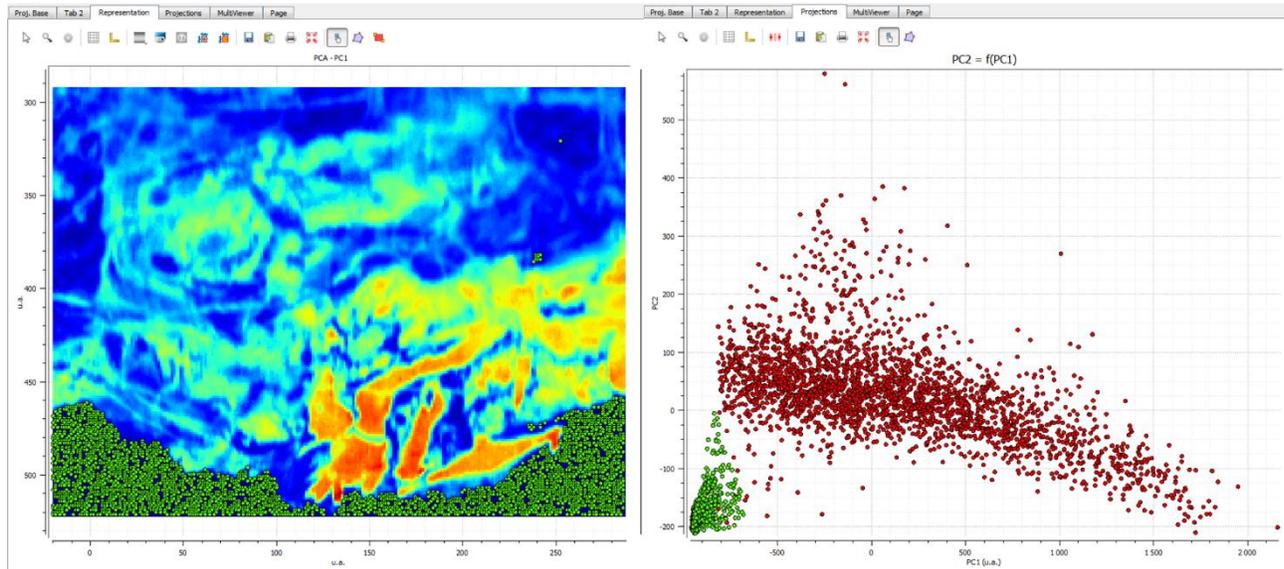


Figure 44 : Extrait du logiciel, (gauche) image associée à la première composante principale et pixels triés par clustering en vert et (droite) carte factorielle des composantes principales 1 et 2 des données Raman contenant du métal (points en vert).

Pour les données EDS, dans la zone d'intérêt définie, le métal est caractérisé par le pic somme du fer à 1,4 keV, les inclusions se démarquent par une forte intensité en silicium/phosphore et la résine présente une forte concentration en chlore. La Figure 45 montre la localisation du métal et des inclusions à l'aide du K-means clustering. Le cluster bleu clair représente les inclusions contenant environ 10

de silicium et du phosphore-calcium à hauteur de 4 %mas tandis que le cluster vert représente la zone métallique.

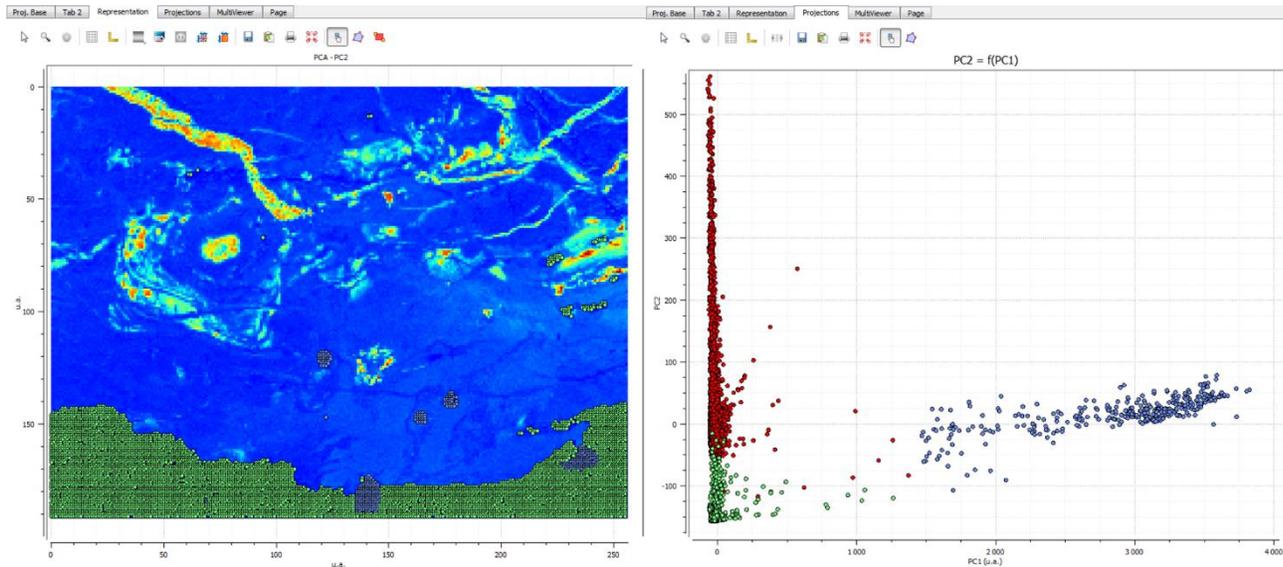


Figure 45 : Capture d'écran du logiciel, (gauche) image associée à la deuxième composante principale et (droite) carte factorielle des composantes principales 1 et 2 des données EDS contenant du métal et des inclusions. En vert et en bleu pâle les points associées au métal et aux inclusions.

v. Normalisation

Après les étapes de prétraitement ci-dessus, les spectres présentent des intensités variables pouvant masquer des informations d'intérêt. En Raman, les phases bien cristallisées ont un signal intense pouvant masquer celui phases faiblement cristallisées. En EDS, ce sont les éléments mineurs présents en très faible quantité comme le phosphore ou le silicium (0,1 %mas) qui sont masqués par des éléments comme le calcium pouvant être présent à 1 %mas.

Pour pallier ceci, la normalisation unitaire est appliquée *via* le logiciel développé dans le cadre de ce projet. Chaque spectre est ainsi divisé par son aire avant d'explorer les données structurales et élémentaires par ACP ou MCR-ALS pour éviter les effets d'échelle [72, 73] naturellement présents dans les données.

c) Appariement des données

L'étude multibloc nécessite l'appariement des données de K jeux de données selon le nombre d'individus. Pour le cas des images hyperspectrales, le nombre d'individus est le nombre de pixels de l'image. Deux jeux de données acquis sur la même zone doivent être recalés spatialement. En effet, malgré le soin apporté au positionnement des échantillons avant l'analyse, des variations dues aux prises de données sur différents appareils comme la rotation, la translation ou le changement d'échelle peuvent avoir lieu. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser des outils de recalage de données. La procédure de recalage mise en place pour un jeu de données A et B est basée sur plusieurs étapes :

- la détection et le choix d'éléments caractéristiques sur des projections ACP
- le calcul d'une matrice de passage entre les jeux de données A et B

- le calcul du recouvrement de chaque pixel du jeu de données le plus résolu (A par exemple) sur celui le moins résolu (B)
- la reconstitution de l'image recalée avec des pixels de taille du jeu de données B.

La couche de produits de corrosion se distingue aisément du métal ou encore de la résine comme le montre le paragraphe Retrait des zones du Chapitre 2. L'application d'une ACP sur les données hyperspectrales complètes permet ainsi de localiser ces zones (Figure 44 et Figure 45). Les deux techniques expérimentales utilisées permettent la distinction de ces interfaces remarquables. Dans un module intégré au logiciel développé au laboratoire, quatre points caractéristiques sont choisis sur les images associées aux projections les plus contrastées. On peut, par exemple, choisir deux points à l'interface métal – couche de produits de corrosion. Si l'akaganéite est présente sur la zone analysée, le chlore et l'akaganéite seront co-localisés. Il est donc possible d'utiliser ces zones remarquables pour sélectionner des points de recalage pertinents. La technique de recalage manuelle proposée est possible grâce à la haute résolution des images révélant finement ce type de détails. Sur la Figure 46, les quatre points utilisés pour calculer la matrice de passage entre des données Raman (à gauche) et EDS (à droite) sont représentés. La position des points de recalage est ajustée manuellement en optimisant la superposition des images après application de la matrice de passage.

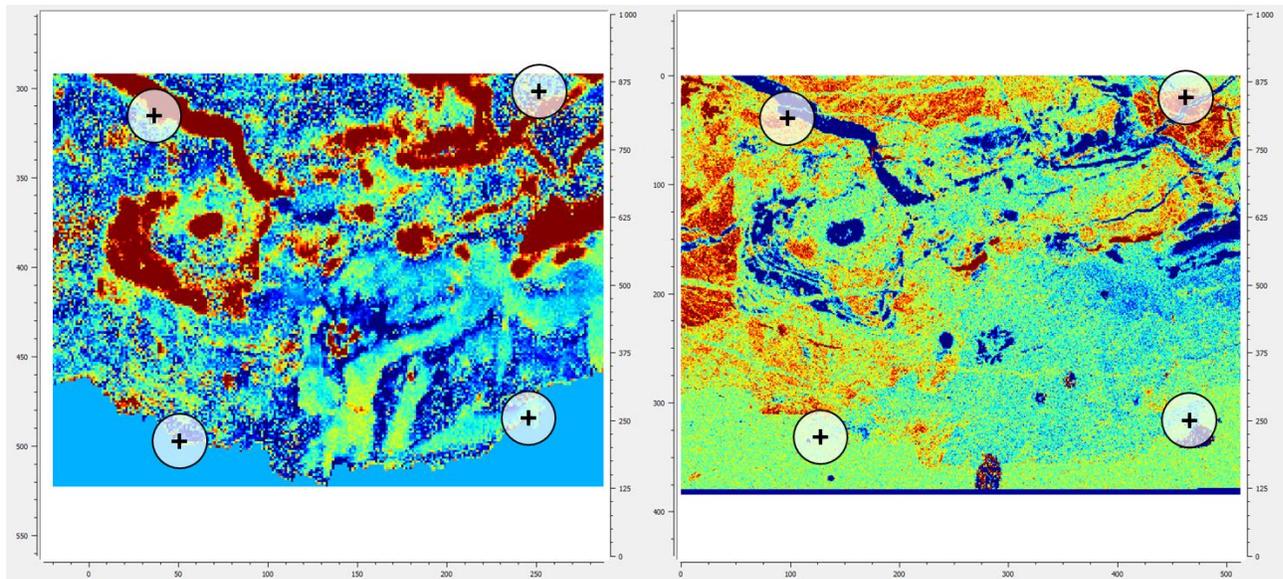


Figure 46 : Capture d'écran du logiciel, (gauche) image associée à la quatrième composante principale des données Raman et (droite) image associée à la troisième composante principale des données EDS. Les quatre points choisis pour le calcul de la matrice de passage sont indiqués par des croix sur l'image.

Avec les points remarquables choisis, une matrice de passage entre les deux images est calculée sous python. Ce calcul est géré par la fonction « getPerspectiveTransform » de la librairie « openCV » [123, 124]. Cette matrice de passage est utilisée pour transformer les coordonnées de chaque points du jeu de données A dans l'espace du jeu de données B. On calcule alors pour chaque pixel du jeu de données B les taux de recouvrement des pixels du jeu de données A correspondant. La Figure 47 schématise ces recouvrements pour un pixel du jeu de données B.

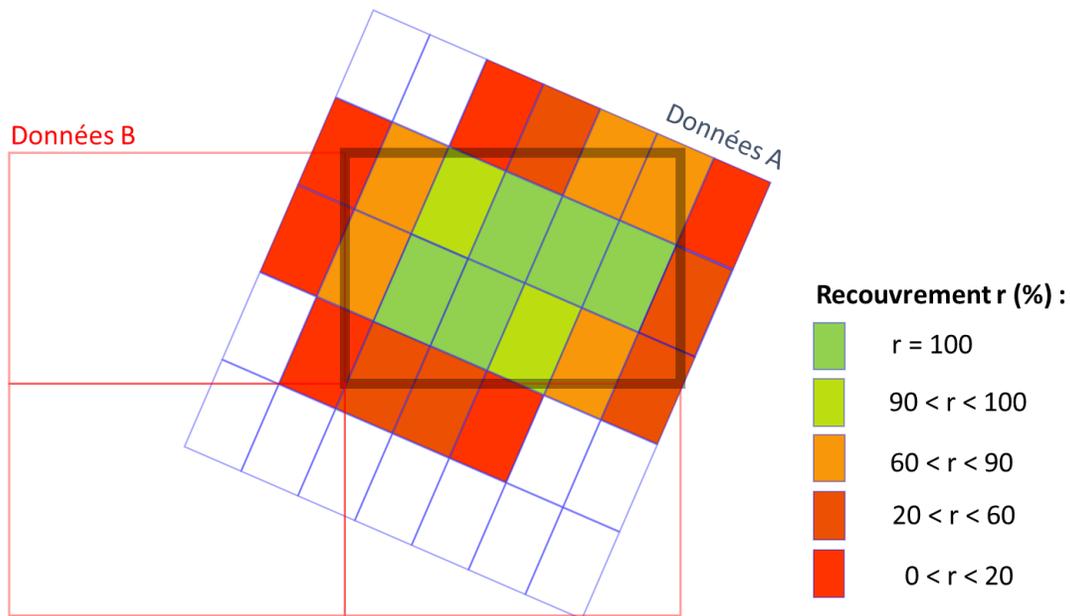


Figure 47 : Schéma du calcul du recouvrement entre les données A sur les données B.

Chaque spectre de l'image A est reconstituée sur le format des données B. Pour cela, on moyenne les spectres des pixels A recouvrant un pixel B :

$$Sp = \frac{\sum Sp_A[i] \times ratio[i]}{\sum ratio[i]}$$

Pour éviter d'avoir des données manquantes et limiter les erreurs de recalage, seuls les pixels ayant un taux de recouvrement suffisamment important sont pris en compte. Ainsi, dans cette étude, le seuil de recouvrement minimal choisi est fixé à 10%.

La Figure 48 montre un exemple de pixels EDS recouvrant un pixel Raman. Seuls les pixels verts EDS (ayant un taux de recouvrement supérieur à 10%) seront retenus pour reconstituer les données. Ce taux suffisamment bas permet d'exclure des pixels coïncidant très faiblement avec le pixel du jeu de données le moins résolu.

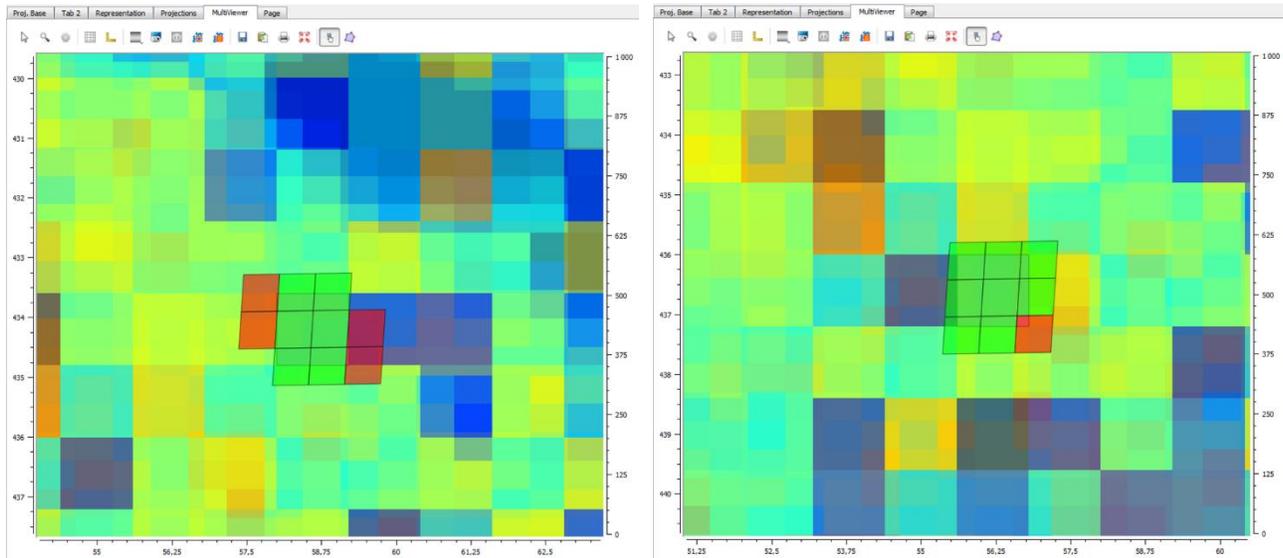


Figure 48 : Capture d'écran du logiciel. Exemple de pixels recouvrant un pixel du jeu de données de référence en deux localisations distinctes. En vert les pixels ayant un taux de recouvrement supérieur au seuil fixé (10 %), en rouge, les pixels ne satisfaisant pas à cette condition.

Dans notre cas, on crée un jeu de données EDS reconstitué à la résolution Raman. A chaque pixel du jeu de données Raman est maintenant associée une moyenne de spectres du jeu de données initial EDS.

d) Paramétrage des algorithmes chimiométriques utilisés

Dans le cadre de cette étude, les algorithmes multivariés et multiblocs utilisés pour les traitements des jeux de données ont déjà fait l'objet de développements au préalable. Les codes utilisés ont donc été importés dans le logiciel ou utilisés séparément sur le support Matlab. Leur paramétrage est brièvement présenté dans ce paragraphe.

i. ACP

L'ACP ne possède pas de paramètres à fixer. Seul un nombre de composantes significatif peut être évalué à partir du graphe du logarithme de la variance en fonction des composantes. Les différentes ruptures de pente indiquent des variations d'importance entre les composantes. Une fois les données prétraitées, la première rupture de pente indique le nombre de composantes « utiles » à examiner pour extraire les informations majoritaires des données. L'ACP est utilisée en langage Python avec le module « PCA » de la librairie « Scikit-learn » [125] et est intégrée au logiciel.

ii. MCR-ALS

La MCR-ALS nécessite plusieurs interventions de l'utilisateur en amont. Le module « mcr_gui » codé en MatLab peut être téléchargé librement en ligne [126, 127]. Comme décrit dans le Chapitre 1, plusieurs étapes de préparation sont nécessaires avant de lancer l'algorithme :

- la première étape est de déterminer le rang de la matrice spectrale par SVD. Le graphe ressemble à celui qui examine la variance lors d'une ACP. La première rupture de pente indique le nombre le plus probable de composantes nécessaire à la bonne description des données à analyser.
- s'en suit une estimation initiale par SIMPLISMA pour la matrice spectrale ou de concentration. Le niveau de bruit peut être réglé pour obtenir les estimations initiales. Le niveau de bruit choisi (5%) est adapté au niveau de bruit des spectres acquis.
- ensuite, dans notre cas, la non-négativité des spectres et des concentrations a été utilisée.

Une fois ces opérations réalisées, l'algorithme est lancé jusqu'à ce que la convergence soit atteinte avec le seuil de précision souhaitée (0,1%) ou que le nombre d'itérations maximal soit atteint (5000 dans notre cas).

iii. CPCA

La CPCA étant une ACP appliquée à un jeu de données concaténées, la variance associée aux composantes et la première rupture de pente seront étudiées. Le même module Python que pour l'ACP classique est utilisé avec la librairie « Scikit-learn » [125] et est intégré au logiciel.

iv. ACOM

Tout comme l'ACP, l'ACOM ne nécessite pas de fixer des paramètres. Cependant, la variance associée à chacune des composantes par blocs sera étudiée pour déterminer le nombre de composantes à analyser une fois l'algorithme appliqué. Le module ACOM contenu dans l'installation du package SAISIR librement disponible codé en langage MatLab a été utilisé [128].

Conclusion

Cette partie a permis de présenter la méthodologie suivie pour mettre en place à l'aide d'outils d'analyse chimométriques la compréhension des corrélations entre données de structure cristalline et de composition élémentaire dans des couches de produits de corrosion. Les résultats sont présentés dans la suite de ce manuscrit. Dans le chapitre 3, les données de l'échantillon d'Amiens seront étudiées par ACP et MCR-ALS pour dévoiler les comportements remarquables dans chacune des images hyperspectrales Raman et EDS obtenues. La MCR-ALS permettra d'obtenir la description réduite des données Raman sous forme de quantification. Enfin, le chapitre 4 présentera l'ensemble des résultats multiblocs des données

couplées Raman et EDS sous leur forme spectrale et réduite. L'analyse de ces résultats multiblocs permettra de mettre en évidence des comportements entre phases cristallines et éléments mineurs dans la couche de produits de corrosion. L'ensemble de ces résultats sera discuté dans le chapitre 5.

Chapitre 3 :
Analyses multivariées de données
structurales et élémentaires de
produits de corrosion

Chapitre 3 : Analyses multivariées de données structurales et élémentaires de produits de corrosion

Ce chapitre est dédié à l'étude des données structurales Raman et élémentaires EDS séparées par Analyse en Composantes Principales et par Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares (MCR-ALS). Ces deux analyses ont deux buts. Le premier est l'exploration des données afin de comprendre l'organisation structurale et élémentaire des jeux de données utilisés pour la mise en œuvre des techniques multiblocs. Le second est d'extraire pour des données Raman les phases cristallines afin de constituer des jeux de données réduits. La première partie présentera les résultats ACP et MCR-ALS obtenus sur les données Raman puis la deuxième partie sur les données EDS. Une dernière partie compare les résultats obtenus avec les données structurales et élémentaires afin de mettre en évidence des zones de colocalisation de phases cristallines et d'éléments.

1. Analyse exploratoire des données de structure cristalline
 - a) ACP appliquée sur les données Raman

Après avoir prétraité les données (voir Prétraitements Chapitre 2), l'Analyse en Composante Principale (ACP) est appliquée sur l'image hyperspectrale dépliée Raman pour explorer le jeu de données. Comme expliqué dans le paragraphe Analyse en Composantes Principales (ACP) du Chapitre 1, l'ACP examine la

variance du jeu de données. La première étape de l'interprétation consiste à étudier le spectre moyen ainsi que l'évolution de la variance en fonction des composantes principales. La Figure 49 montre l'évolution de la variance sous forme de courbe et le spectre moyen du jeu de données.

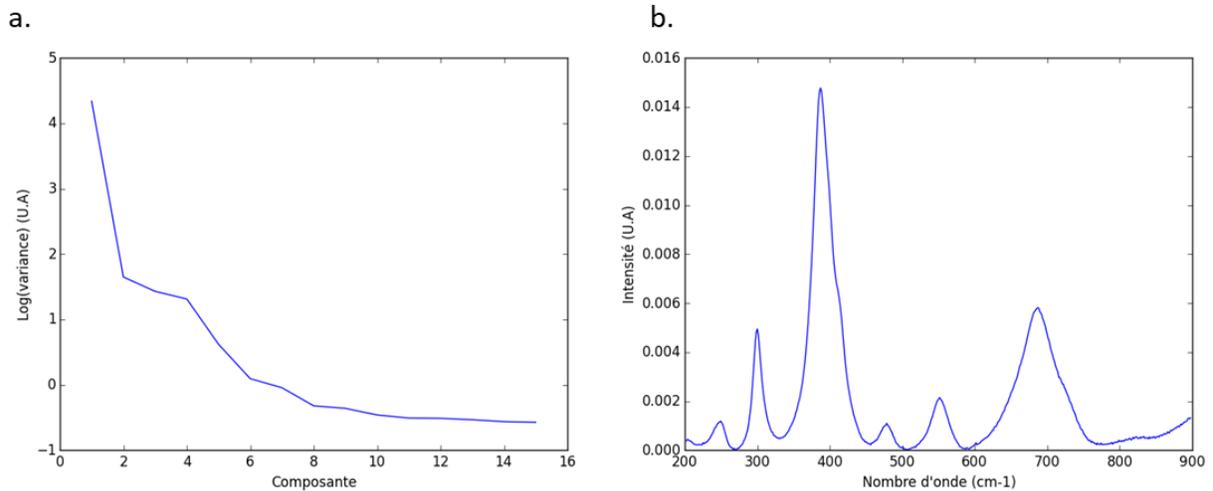


Figure 49 : a) Courbe du logarithme de la variance en fonction des composantes principales et b) spectre moyen des données Raman.

L'étude du logarithme de la variance permet d'évaluer un nombre pertinent de composantes principales (parmi les premières) à prendre en compte pour l'analyse du résultat. La variance de chaque composante est proportionnelle à l'information exprimée par celle-ci et elles sont classées par ordre décroissant de variance. Sur la zone analysée, la rupture de pente significative s'observe entre la quatre et la sixième composante (voir Figure 49.a). Dans le cas de cette étude, les cinq premières composantes contenant 91,5% de variance ont été examinées.

Les composantes principales obtenues sont représentées comme des spectres Raman avec en abscisse les variables (en cm^{-1}) et en ordonnée une intensité (unité arbitraire). Elles sont interprétables comme étant des combinaisons d'informations Raman. Les spectres caractéristiques des espèces analysées sont connus, il est donc possible de relier l'information contenue dans les composantes principales à la présence de phases cristallines.

La première composante principale exprime 76,6% de variance. La partie positive possède les pics caractéristiques de la goethite (300 et 386 cm^{-1}) tandis que la partie négative possède la bande large caractéristique de la ferrihydrite autour de 715 cm^{-1} . Ces deux informations sont anti-corrélées : si la goethite est présente sur un pixel, la ferrihydrite sera absente et vice-versa. Il est possible de localiser l'information exprimée par les composantes principales sur une représentation graphique de type cartographie. Ceci permet de visualiser les zones d'anti-corrélation des phases de la composante. On observe ainsi sur la Figure 50.c l'image associée à cette première composante. En rouge (positif), sur de larges zones, il est possible de localiser la goethite comme le montre le spectre extrait Figure 50.d alors qu'en bleu (négatif), les zones avec de la ferrihydrite sont révélées (spectre extrait, Figure 50.b). L'analyse

de la première composante principale indique que la goethite et la ferrihydrite ont tendance à ne pas être mélangées.

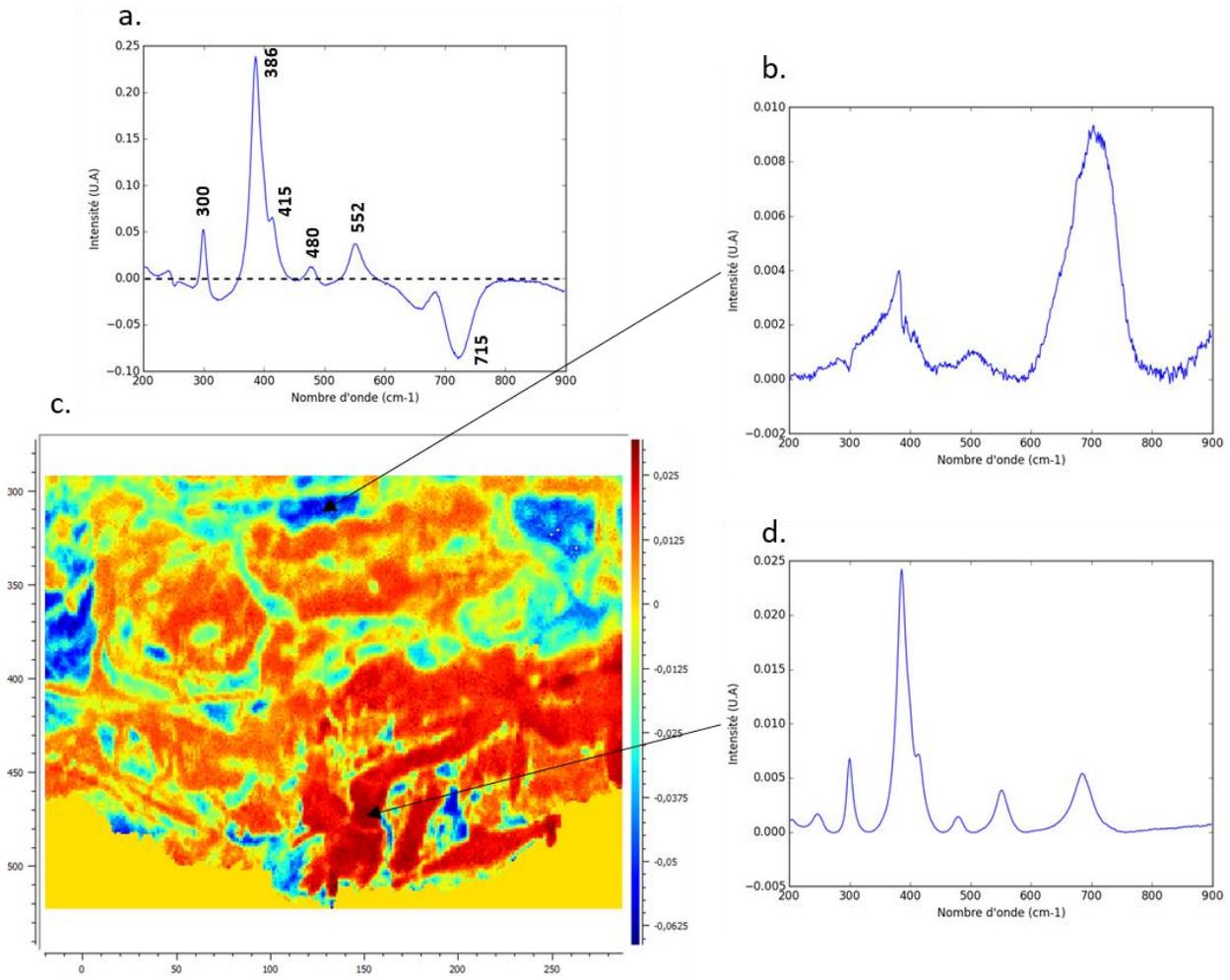


Figure 50 : a) Première composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) négative et d) positive.

Comme le montre l'étude de la première composante, toutes les composantes principales peuvent être analysées en les rapprochant d'une ou plusieurs information(s) connue(s).

La deuxième composante principale contient 5,2% de variance. Elle présente une brusque variation de pente positif - négatif autour de 400 cm^{-1} . En étudiant l'image associée (Figure 51.c) à cette composante, il est possible d'en proposer une interprétation. Les zones négatives, tout comme les zones positives correspondent au spectre caractéristique de la goethite. Cependant, il est possible d'observer que les spectres de goethite correspondant à ces zones diffèrent par leur intensité et la forme du pic autour de 400 cm^{-1} . Deux spectres ont été extraits des régions positive (Figure 51.d) et négative (Figure 51.b). Le spectre Figure 51.b présente un pic maximal à 400 cm^{-1} tandis que le spectre Figure 51.d décrit son maximum à 386 cm^{-1} et un épaulement visible à 415 cm^{-1} . D'après les spectres de références (voir *Spectres*

de référence Raman Chapitre 2), le pic d'intensité maximale de la goéthite est situé à 385 cm^{-1} lorsqu'elle est bien cristallisée et à 399 cm^{-1} lorsqu'elle est moins bien cristallisée. Cet écart se traduit ici par une brusque variation de pente, passant par zéro, autour de 400 cm^{-1} visible sur l'image associée à la composante principale Figure 51.c. On retrouve ici la localisation de l'information goéthite identifiée par la première composante principale. L'information supplémentaire qu'apporte la deuxième composante est la différenciation de la goéthite en fonction de son degré de cristallinité et la localisation de ces informations via l'image associée (Figure 51.c).

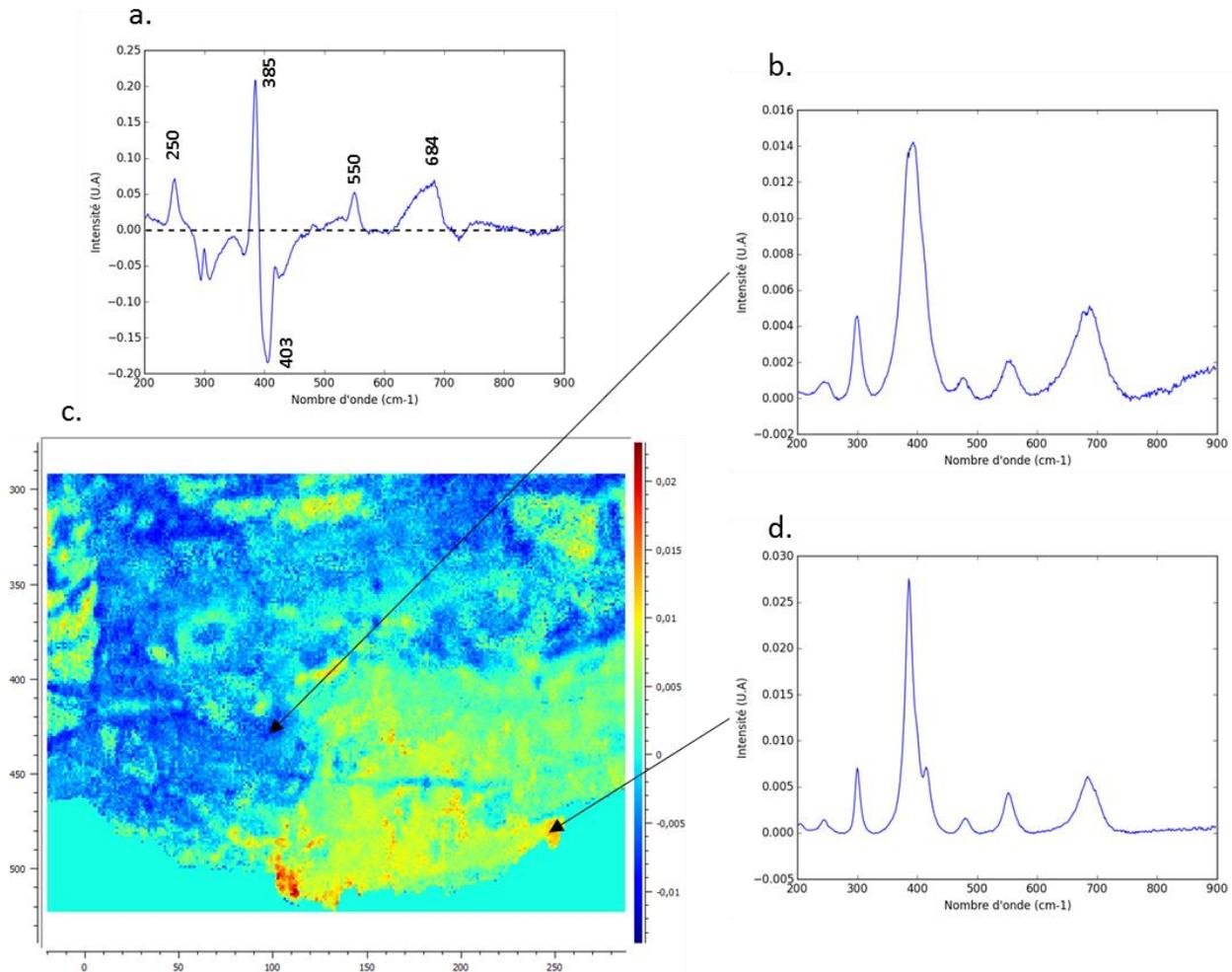


Figure 51 : a) Deuxième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) négative et d) positive.

La troisième composante principale contient 4,2% de variance. On y observe en positif, le pic caractéristique de la lépidocrocite (250 cm^{-1}) tandis que l'akaganéite est révélée par la position des pics à $308, 386, 545$ et 720 cm^{-1} dans la partie négative. L'image associée à cette composante principale (Figure 52.b), permet de localiser la lépidocrocite comme étant présente de manière très localisée dans la couche de produits de corrosion. Idem, l'akaganéite est localisée par les zones négatives de l'image associée. L'akaganéite est localisée dans des zones de quelques micromètres de large localement sur la cartographie. Les spectres extraits de chacune de ces zones (Figure 52.b et d) permettent de vérifier l'analyse proposée de la troisième composante.

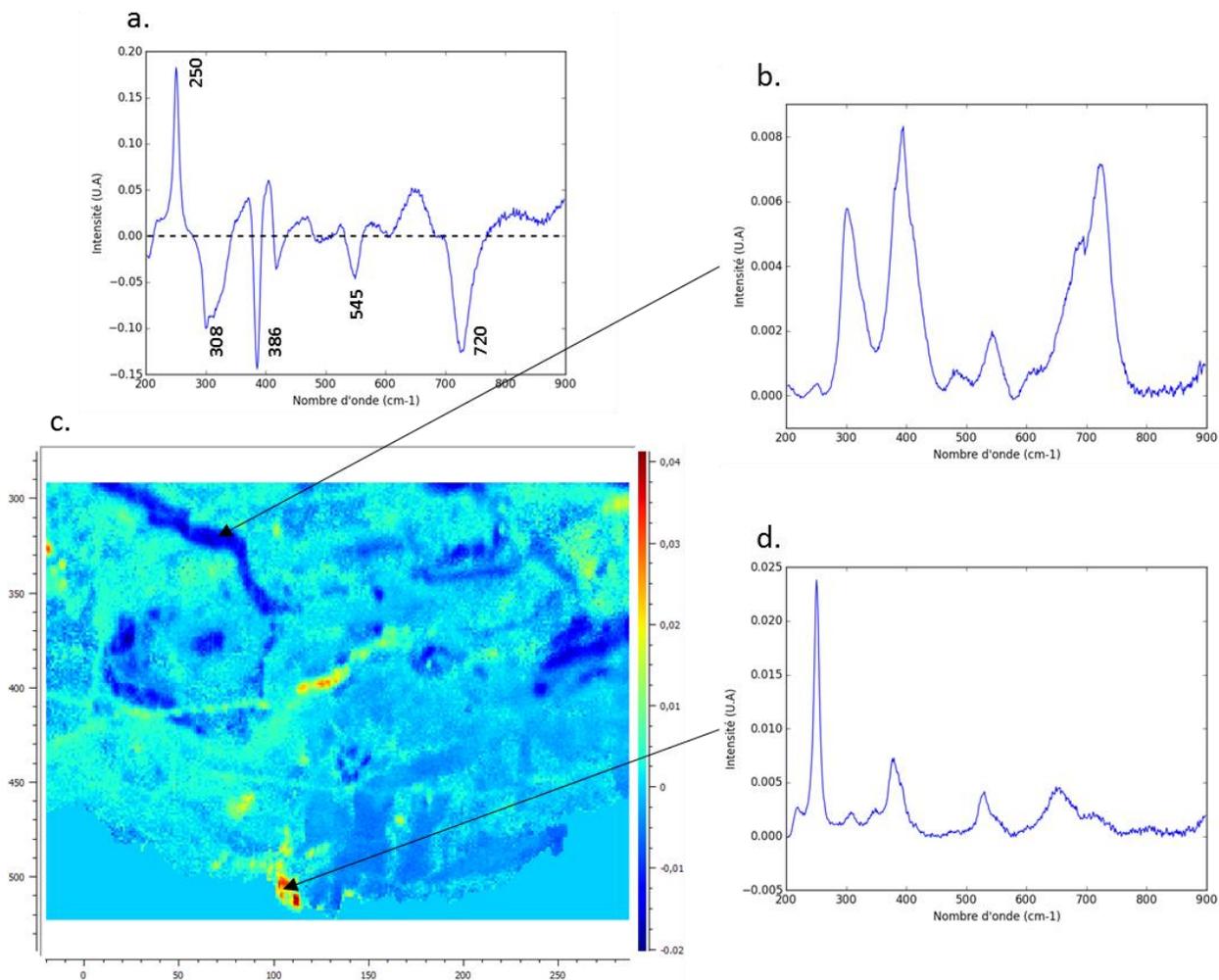


Figure 52 : a) Troisième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) négative et d) positive.

La quatrième composante (3,7% de variance) présente l'information lépidocrocite déjà identifiée sur la troisième composante (pics à 250 cm^{-1} , Figure 53.a). L'image associée (Figure 53.c) permet de retrouver les zones de lépidocrocite déjà révélées par la troisième composante principale (Figure 52.c) et le spectre extrait de la région positive intense (Figure 53.b) de confirmer l'analyse de cette quatrième composante. La faible intensité des zones négatives ne révèlent pas d'information spécifique.

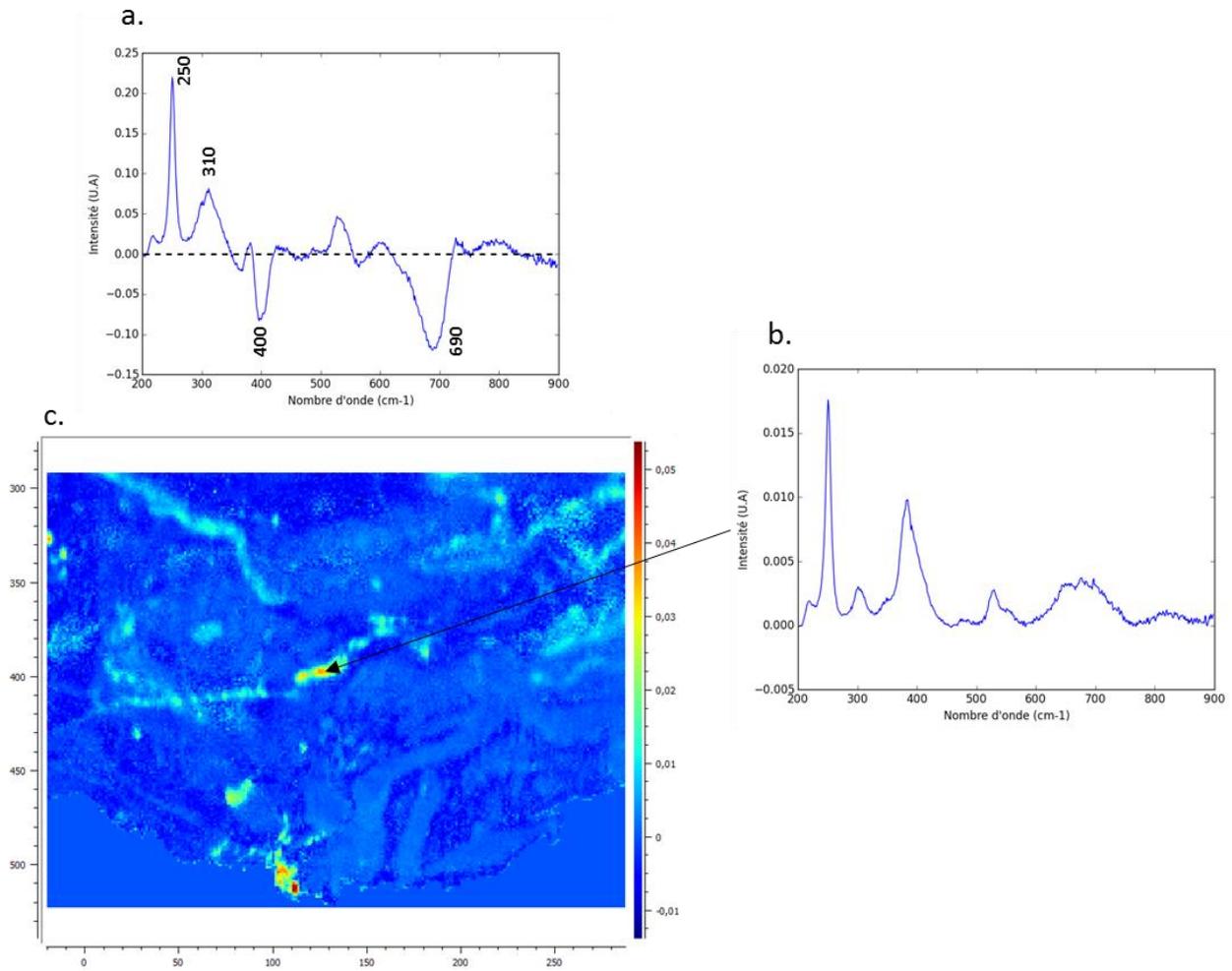


Figure 53 : a) Quatrième composante principale et c) image associée. Spectre extrait de la partie b) positive montrant la présence de lépidocrocite.

La cinquième composante exprime 1,9% de variance. Le signal de la lépidocrocite est de nouveau observé Figure 54.a en positif. En négatif, un signal désordonné est observable, ceci correspond à la présence de spectres bruités. Cette composante exprime la lépidocrocite en mélange avec d'autres phases. Les zones révélées en positifs sur la carte associée (Figure 54.c) mettent en évidence des spectres de mélange comme sur le spectre extrait Figure 54.b.

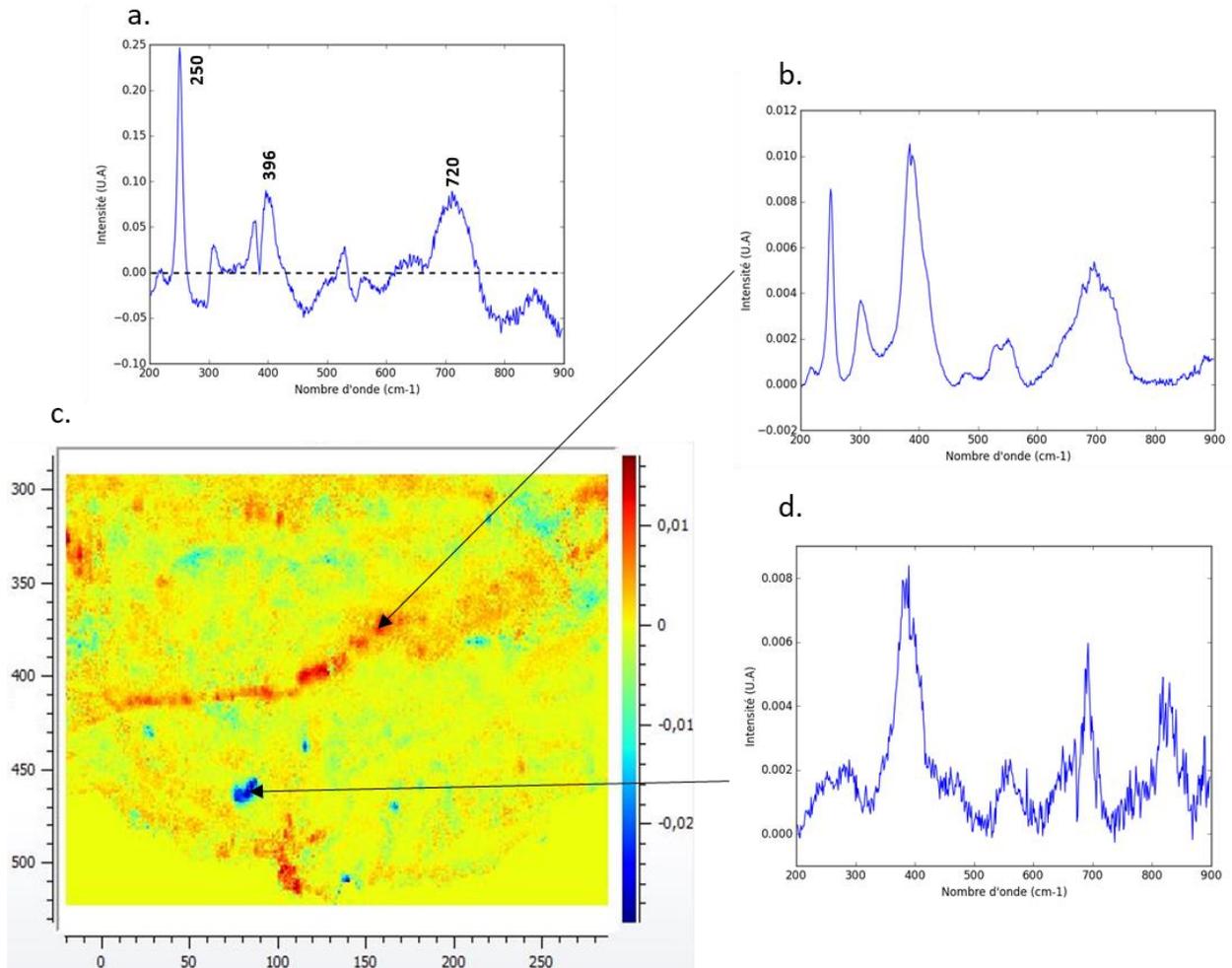


Figure 54 : a) Cinquième composante principale et c) image associée. Spectre extrait de la partie b) positive montrant la présence de lépidocrocite en mélange et d) montrant un spectre bruité.

L'étude ACP des données Raman permet de décrire de manière qualitative la zone analysée en révélant l'information correspondante aux différents types de phases en présence. Ainsi les localisations des phases akaganéite, lépidocrocite, ferrihydrite et de deux types de goethite présentant des degrés de cristallinité différents sont mises en évidence et localisées sur la zone analysée. Ces phases correspondent bien à ce qui a été observé par l'exploration manuelle des données, en revanche la variabilité de la cristallinité de la goethite est un élément supplémentaire produit par l'analyse par ACP de ce jeu de données qu'il est difficile de mettre en évidence par une observation visuelle des spectres. Les composantes au-delà de la cinquième sont associées à de trop faibles variances et ne permettent pas de mettre en évidence la présence éventuelle d'autres phases. L'analyse des pics positif et/ou négatif sur une même composante permet de révéler les corrélations et anti-corrélations entre phases tandis que les images associées permettent de localiser leur répartition sur la surface analysée.

A l'échelle de l'observation, on remarque que les composantes principales révèlent des informations relatives à plusieurs phases cristallines sur une même composante. Pour accéder à une description plus fine des données Raman avec une décomposition en composantes représentatives de spectres de phases

réelles, il conviendra d'utiliser des algorithmes d'extraction de données pures. La MCR-ALS est utilisée dans ce but dans le paragraphe suivant.

b) MCR-ALS appliquée sur les données structurales Raman

L'une des premières étapes avant d'utiliser l'algorithme en lui-même est de déterminer le nombre de composantes attendues, correspondant au rang de la matrice \mathbf{S}^T par une décomposition en valeurs singulières (Singular Value Decomposition, SVD). Pour la zone analysée, une rupture de pente s'observe à la valeur cinq. Ceci indique que cette valeur est le rang le plus probable pour fixer la dimension de la matrice spectrale \mathbf{S}^T .

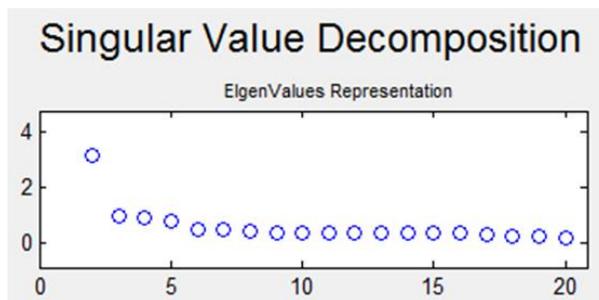


Figure 55: Représentation graphique des valeurs propres obtenues par application de la SVD, extrait du logiciel MCR-GUI [126].

Le dimensionnement de la matrice \mathbf{S}^T étant effectué, il est nécessaire d'introduire une estimation initiale de \mathbf{S}^T ou de la matrice de concentration \mathbf{C} . Dans notre cas, nous avons utilisé l'algorithme SIMPLISMA avec un niveau de bruit autorisé de 5% pour initialiser la matrice \mathbf{S}^T . Une fois ces deux étapes d'initialisation effectuées, la MCR-ALS est lancée sous contrainte (non-négativité des spectres et des contributions) et s'arrête lorsque la convergence est atteinte.

Le pourcentage de variance expliqué est de 99,3% et l'erreur est estimée à 1,1%. Ces paramètres indiquent que la décomposition par MCR-ALS a fonctionné correctement et que les estimations sont fiables.

Les spectres finaux de la matrice \mathbf{S}^T sont représentés Figure 57. Tout comme lors de l'interprétation des composantes principales, il est possible, par comparaison avec les spectres de référence obtenus sur des poudres synthétiques (Figure 56), de relier des phases cristallines aux spectres contenus dans \mathbf{S}^T . Ainsi, le spectre Figure 57.a pu être associé à l'information lépidocrocite, le b et c à l'information goethite, le d à la ferrihydrite et le e à l'akaganéite.

Les Figure 57.b et c mettent en évidence deux composantes spectrales appartenant à la goethite. L'une présente un maxima à 385 cm^{-1} et un épaulement caractéristique à 415 cm^{-1} . Cette composante est attribuée à une goethite bien cristallisée. L'autre composante présente un maxima à 400 cm^{-1} et correspond à une goethite moins bien cristallisée. La MCR-ALS est sensible à un déplacement de maxima très proches et de distinguer sur deux composantes cette information.

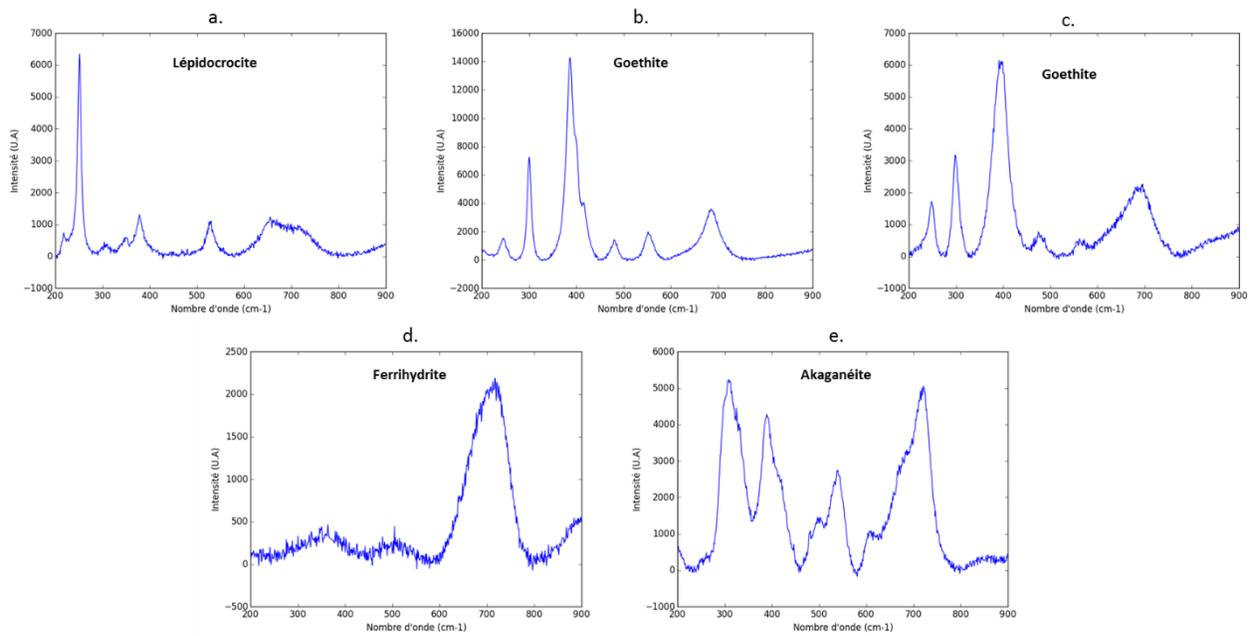


Figure 56: Spectres Raman de phases de références acquise au LAPA : a) lépidocrocite, b) goethite bien cristallisée, c) goethite peu cristallisée, d) ferrihydrite et e) akaganéite.

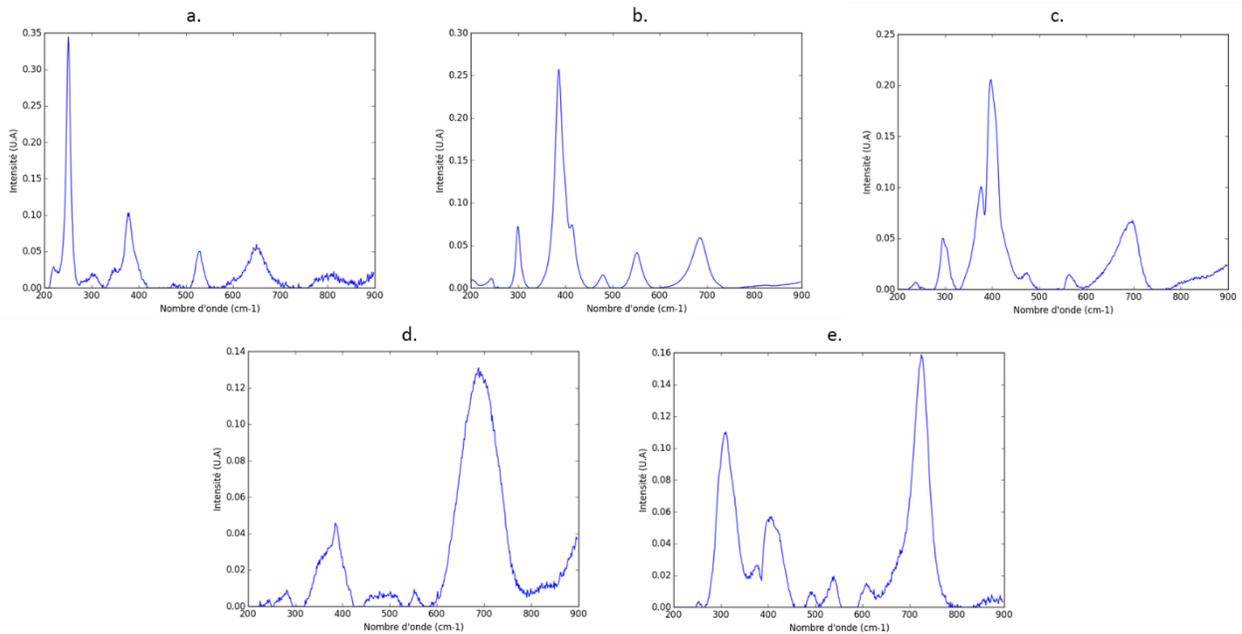


Figure 57 : Ensemble des composantes de la matrice ST après convergence de la MCR-ALS sur les données Raman.

Les composantes ayant pu être interprétées grâce au référentiel de phases de référence, il est maintenant possible de les quantifier et de les localiser en repliant la matrice C sous forme d'images (Figure 58). On retrouve sur ces cartographies les informations apportées par la précédente analyse ACP : les cinq phases en présence et leur localisation. Il est intéressant de noter qu'aucune des phases n'est présente à 100 %

sur un pixel, ce qui vérifie la tendance de la présence de mélanges des phases à l'échelle du pixel d'observation.

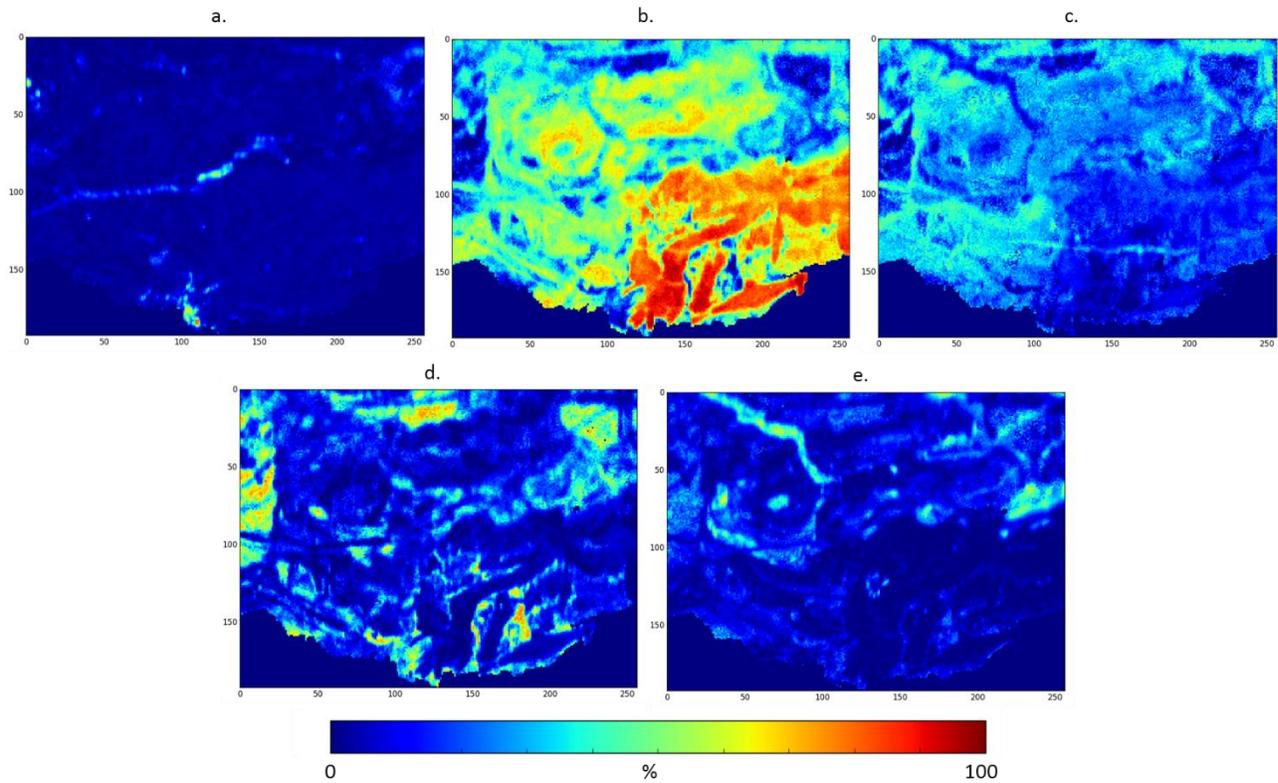


Figure 58 : Cartographies des concentrations obtenues à partir de la matrice des contributions **C**. Chaque carte (a, b, c, d, e) correspond respectivement aux informations extraites des composantes (a, b, c, d, e) de la Figure 57.

Dans la description MCR-ALS des données Raman, chaque carte de concentration correspond à une phase unique. Ces données peuvent être utilisées comme données Raman réduites. Dans le chapitre suivant, ces résultats MCR-ALS seront pris en compte pour effectuer des analyses multiblocs de données.

Cette méthodologie MCR-ALS utilisée pour obtenir des données Raman réduites a été testée sur plusieurs zones de cet échantillon. Les résultats de ces différentes analyses sont cohérents du point de vue des phases obtenues. Dans un cas une phase supplémentaire, la magnétite, est mise en évidence par l'application de la MCR-ALS.

En conclusion, l'étude ACP des données structurales Raman permet une exploration des données permettant de mettre en avant des corrélations entre phases cristallines qui peuvent être décrites en mélanges. Pour distinguer clairement les phases entre elles, l'utilisation de la MCR-ALS permet d'extraire des informations pures des données et d'identifier chaque composante à une phase cristalline connue.

2. Analyse exploratoire des données de composition élémentaire

a) ACP appliquée sur les données EDS

Les données EDS, comme les données Raman, sont des images hyperspectrales associant à chaque pixel un ensemble de variables. Pour rappel, les pixels sont de taille $0,6 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$ et le faisceau électronique pénètre d'environ $0,8 \mu\text{m}$ dans la couche de produit de corrosion avec une tension d'accélération de $10,4 \text{ keV}$.

L'analyse ACP pourra être appliquée aux données spectrales ou aux données réduites fournies par le logiciel constructeur. Les deux paragraphes suivants présentent les résultats sur ces deux types de données.

i. Données Spectrales

L'ACP a été appliquée sur les données hyperspectrales EDS prétraitées correspondant à la région d'intérêt ($1 - 4 \text{ keV}$) (voir Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (MEB-EDS) Chapitre 2). Cette zone d'intérêt permet d'étudier les variations des éléments mineurs d'intérêt. Tout comme lors de l'ACP précédente, le spectre moyen et le graphe de l'évolution de la variance sont étudiés.

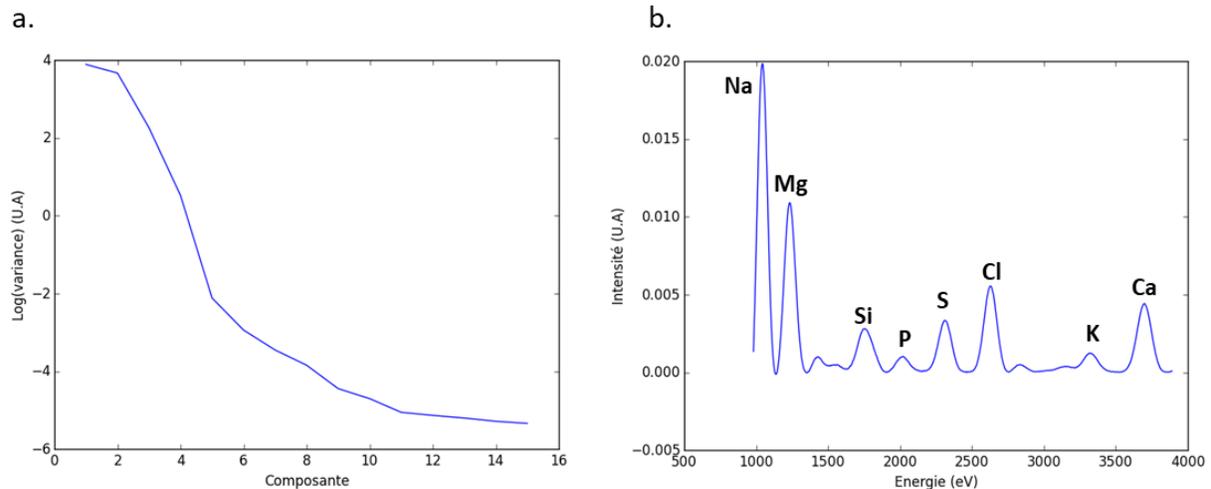


Figure 59 : a) Courbe du logarithme de la variance en fonction des composantes principales et b) spectre moyen des données spectrales EDS.

La Figure 59.a montre le logarithme des variances associées aux premières composantes de l'ACP. La rupture de pente est visible après les cinq premières composantes exprimant 99,4% de la variance totale. Sur le spectre moyen (Figure 59.b), il est possible d'observer le pic somme en énergie du fer ($1,4 \text{ keV}$) et

la raie K_{β} du chlore (2,8 keV). On constate aussi une présence importante de Na, Mg sur toute la surface de l'échantillon.

La première composante principale exprime 66,9% de variance. Sur la Figure 60.a présentant cette composante, on lit la présence de l'élément chlore (Cl) dans la partie positive tandis que dans la partie négative, ce sont les éléments Na, Mg et Ca qui sont présents. L'image associée (Figure 60.c) permet de localiser les zones riches en Cl (rouge) du reste de l'image ne représentant que la signature des éléments Na et Mg abondant lors de l'analyse. La première composante principale permet ainsi de localiser les zones chlorées sur la zone analysée comme le confirme le spectre extrait de la région positive intense (Figure 60.b). Cette distribution du chlore est comparable à celle de l'akaganéite identifiée par les analyses ACP (Figure 52.c) et MCR-ALS (Figure 58.e) phase constituée de chlore comme cela sera discuté à la fin de ce chapitre. Le spectre extrait de la région négative (Figure 60.d) met en avant la présence de Na et Mg dans la couche de corrosion.

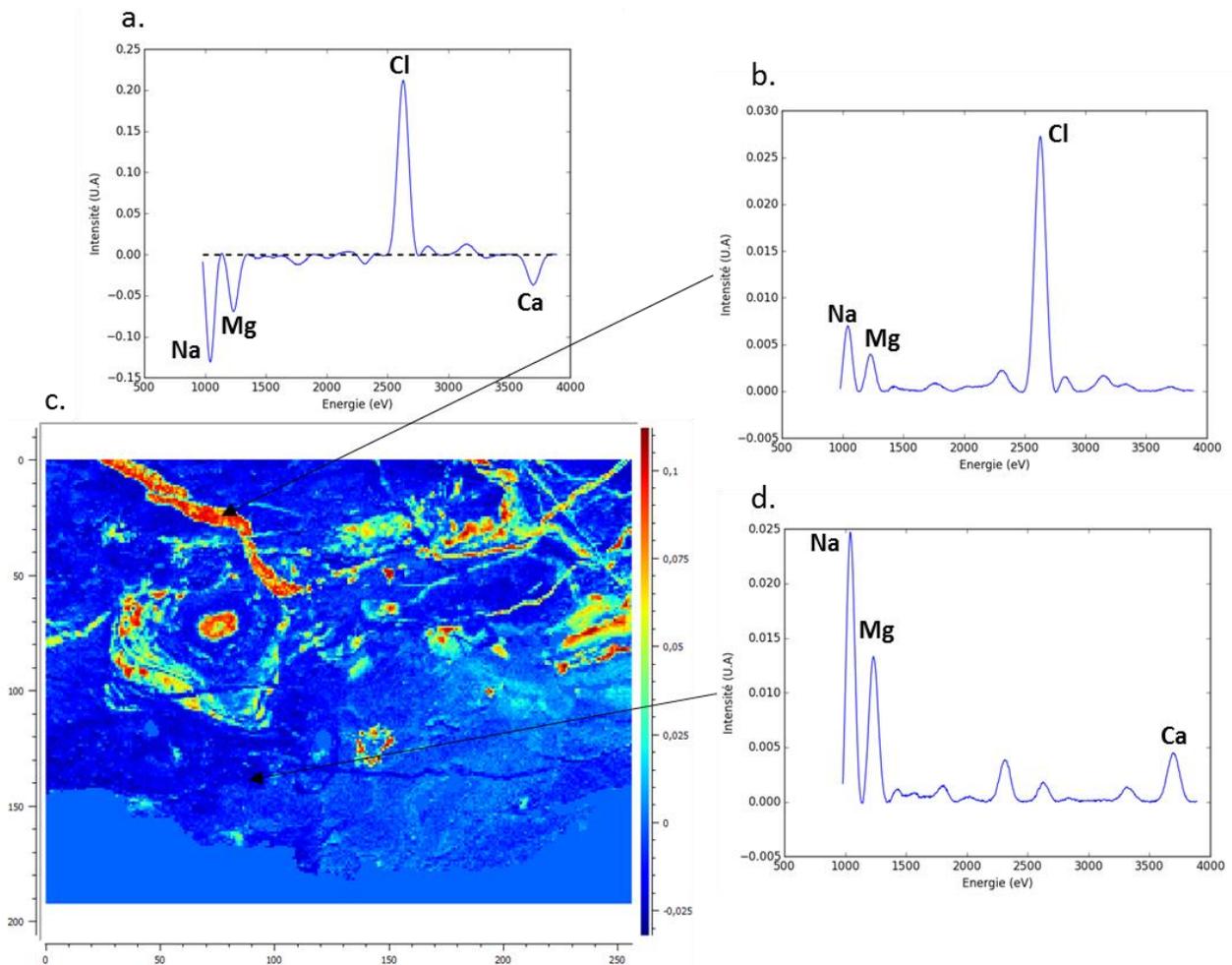


Figure 60 : a) Première composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) positive et d) négative.

La deuxième composante principale (Figure 61.a) exprime 28% de variance. Elle est dominée par le signal du calcium dans sa partie positive mais il est possible d'observer des variations moins intenses de silicium,

de phosphore et de potassium. On observe sur l'image associée (Figure 61.c) dans les zones rouges intenses de la carte associée le signal du Ca comme le montre le spectre extrait Figure 61.d. Dans les zones intermédiaires positives, la présence de Si, P et K est confirmée par le spectre extrait Figure 61.b. La partie négative de la deuxième composante principale, comme pour la première, donne une information sur la présence de Na, Mg dans la couche. Cette composante permet de localiser deux éléments mineurs d'intérêt pour la corrosion atmosphérique que sont le phosphore et le potassium.

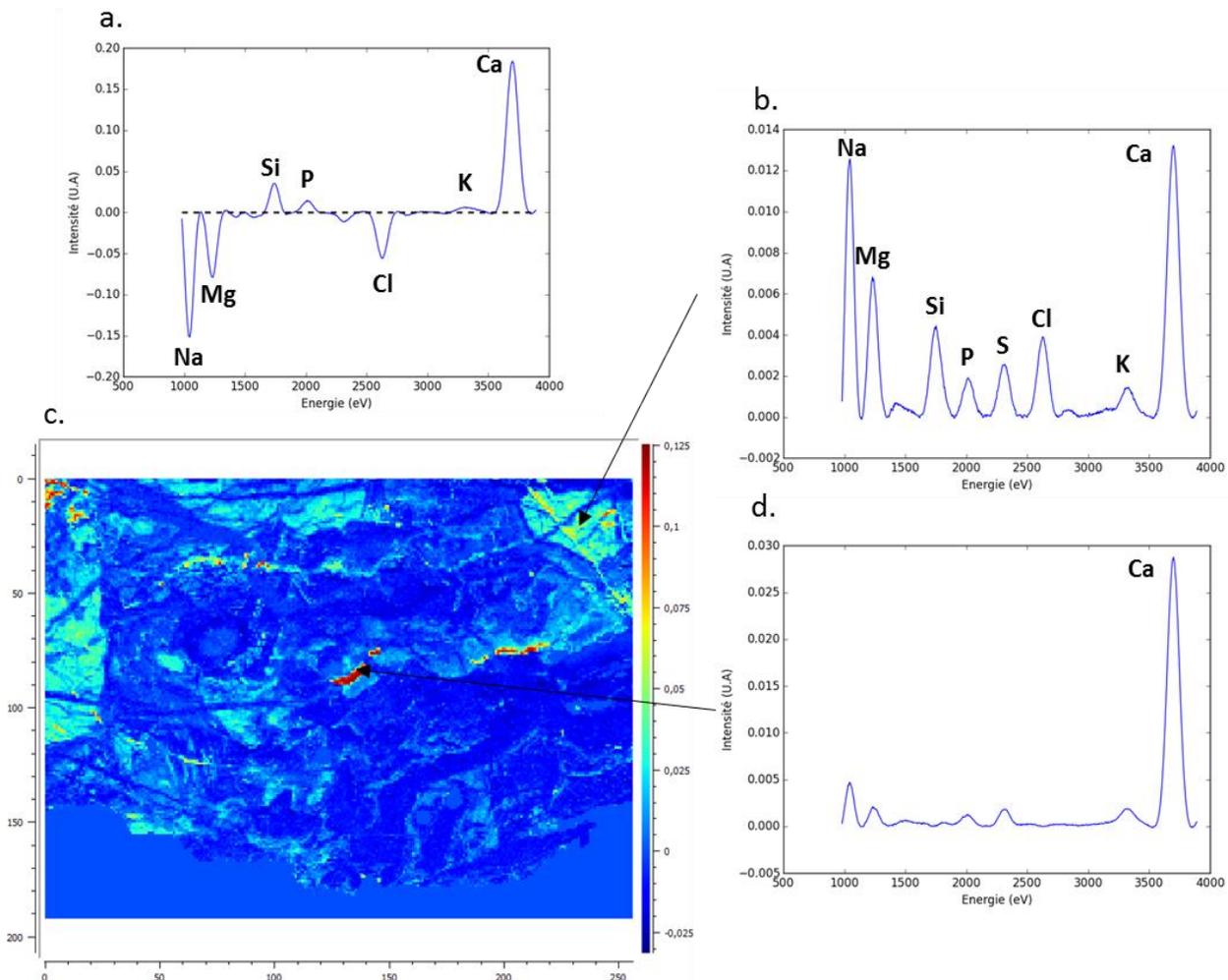


Figure 61 : a) Deuxième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie positive (b,d).

La troisième composante (Figure 62.a) exprime 4,1% de variance et révèle dans sa partie positive un mélange de silicium et de phosphore qui peut être caractéristique de résidus d'inclusion non prétraités ou de zones où ces éléments sont présents. Le spectre extrait de ces zones (Figure 62.d) montre de manière claire la présence des éléments Si, P. Certaines zones de cette composante positive sont proches des inclusions masquées lors des prétraitements et montre la tendance de ces résidus de scories présentes dans le métal à s'altérer et à ses constituants de diffuser dans la matrice de produits de corrosion à proximité. L'association des éléments Si, P ne se localise pas seulement autour des éventuels résidus d'inclusion (spectre extrait Figure 62.d). Il est possible d'observer plusieurs zones où ces éléments sont présents dans la couche comme le montre l'encadré Figure 62.c. Cette zone positive mise en évidence est

la marbrure claire présentée dans le paragraphe Corpus du Chapitre 2. En négatif, la composante indique de nouveau la présence d'un mélange de calcium mélangé au chlore et sodium.

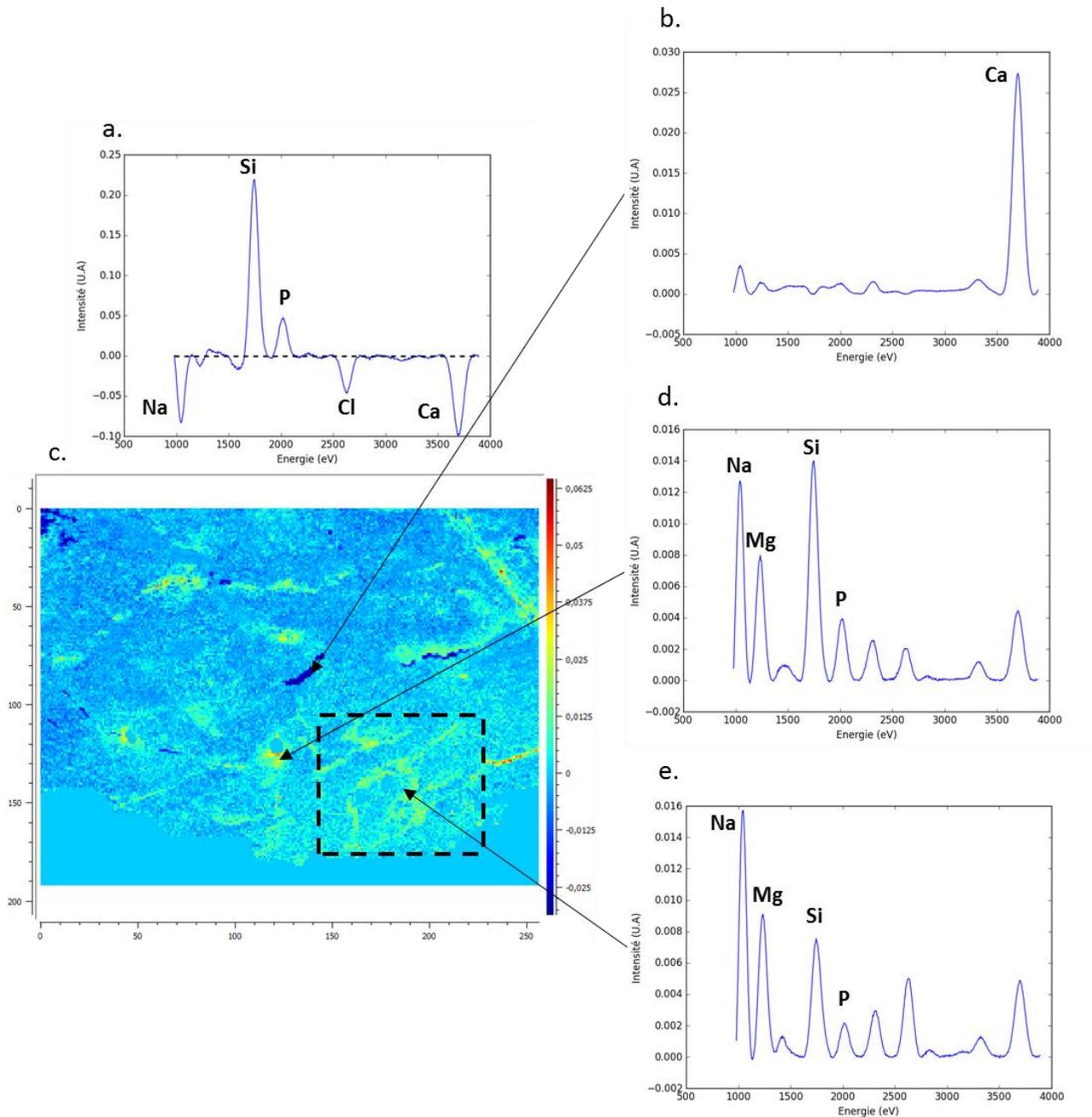


Figure 62 : a) Troisième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) négative et d) positive.

La quatrième composante principale des données spectrales EDS exprime 0,5% de variance. Les éléments Na, Si, P, Cl et Ca y sont lisibles Figure 63.a malgré la présence d'un signal plus bruité que dans celui des précédentes composantes. La faible variance associée à cette composante met en évidence la présence d'éléments mineurs mais l'image associée (Figure 63.c) ne permet pas de distinguer des zones positives

spécifiques avec seulement les éléments identifiés par cette composante (voir le spectre extrait Figure 63.b).

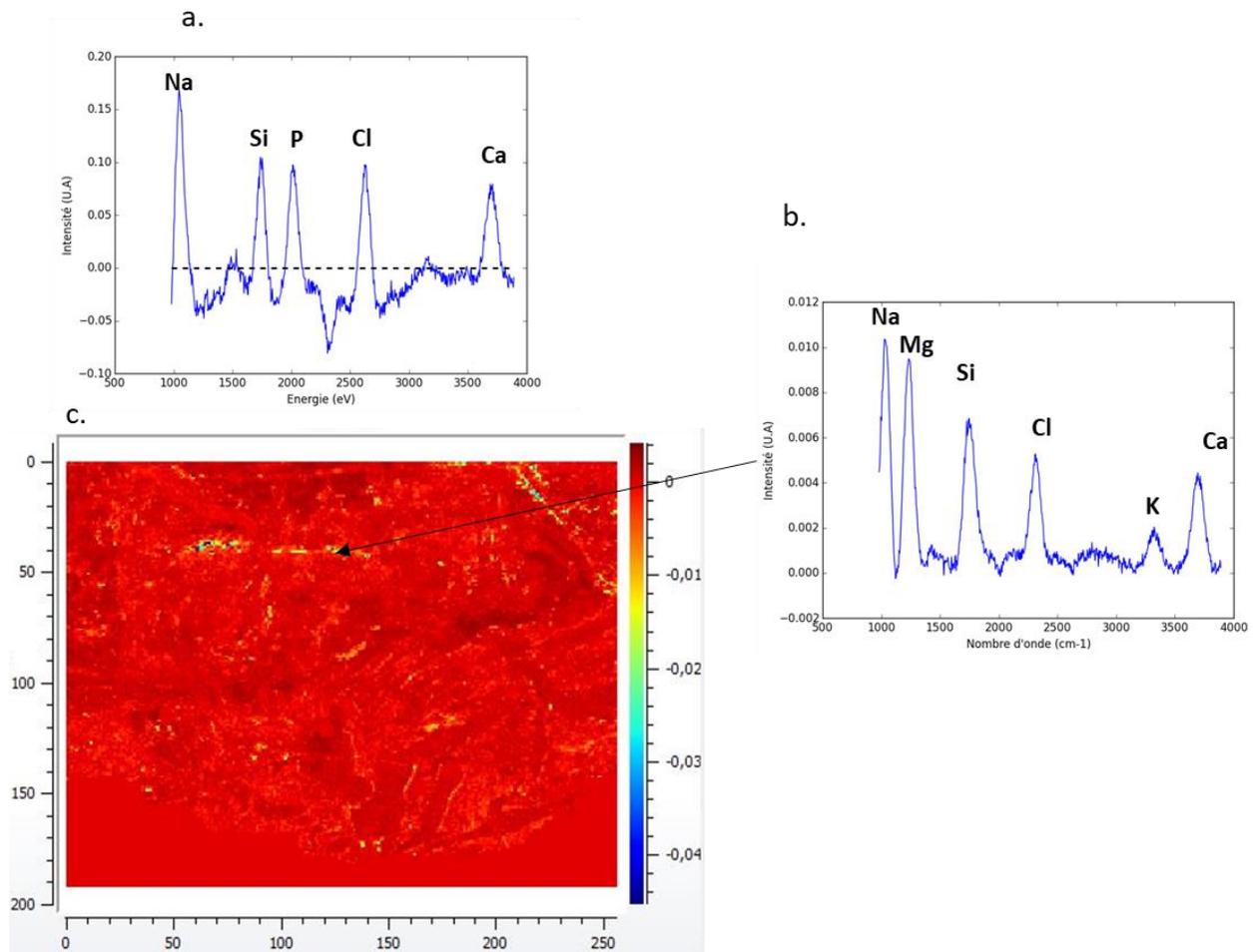


Figure 63 : a) Quatrième composante principale et c) image associée. Spectre extrait de la partie positive (b).

Enfin, la cinquième composante principale exprime 0,2% de variance. Elle est bruitée et n'apporte pas plus d'information que la quatrième composante principale. L'identification des éléments Mg, Si, Cl, K et Ca sur la composante (Figure 64.a) conforte la présence des éléments mineurs au sein de la couche de produits de corrosion.

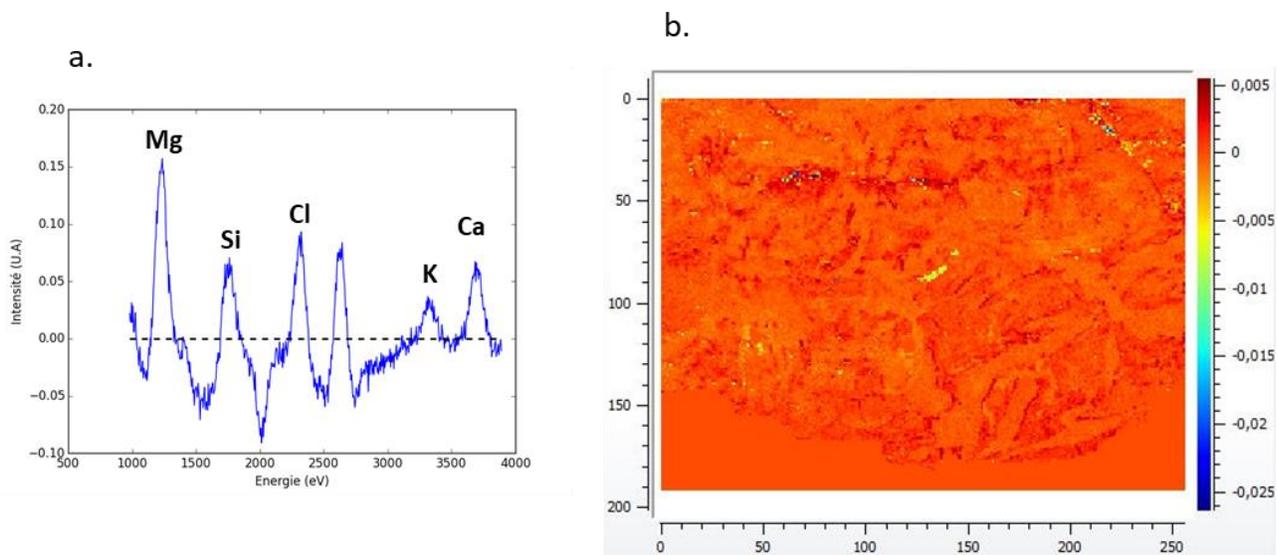


Figure 64 : a) Cinquième composante principale et b) image associée.

En conclusion, l'ACP appliquée sur les données spectrales EDS permet de mettre en évidence les éléments majeurs comme le calcium, le chlore ou les éléments mineurs d'intérêts, à savoir le silicium, le phosphore et le potassium. Cependant ces derniers se révèlent plus difficiles à observer en raison des faibles signaux qui leurs sont associées, il est toutefois possible de les discerner à partir de la troisième composante.

ii. *Données réduites : images obtenues par sélection de régions d'intérêt*

On utilise les données corrigées du bruit de fond des électrons et des pics de superposition par le logiciel de traitement constructeur AzTec de Oxford Instruments. Les intensités corrigées sont ainsi extraites pour chaque élément par une région d'intérêt. Ainsi les 9 canaux de ce jeu de données EDS réduit correspondent aux 9 éléments présents dans la zone d'intérêt étudiée (voir Tableau 2 du Chapitre 2). Il est intéressant de préciser ici que le nombre de variables disponibles va limiter le nombre de composantes principales. N'ayant que neuf canaux, au maximum neuf composantes seront à étudier. Comme précédemment, l'étude du logarithme de la variance permet d'évaluer les composantes les plus représentatives. Comme pour les données spectrales EDS, cinq composantes sont à analyser. Du fait de la ressemblance des informations extraites des composantes principales entre données spectrales et réduites, seules les trois premières composantes exprimant 90,4% de la variance totale du jeu de donnée sont étudiées dans cette section.

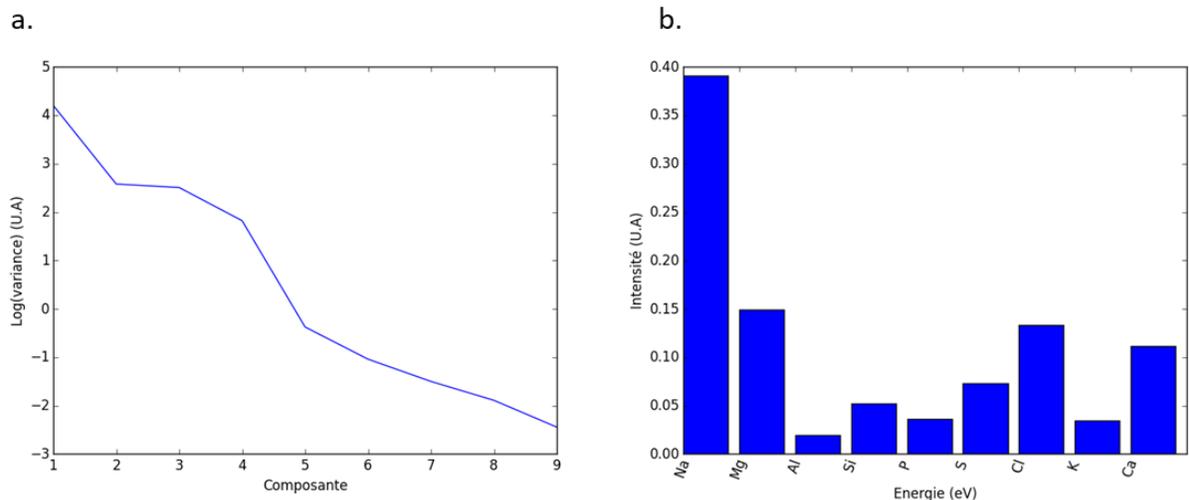


Figure 65 : a) Courbe du logarithme de la variance en fonction des composantes principales et b) spectre moyen des données réduites EDS.

La première composante principale (Figure 66.a) exprime 63,3% de variance. La partie positive indique la présence de l'élément chlore tandis que la partie négative révèle un mélange de Na, Mg et Ca. Ces informations s'observent bien avec la carte associée Figure 66.c et sur les spectres extraits des zones positives Figure 66.b et négatives Figure 66.d. On retrouve ici les mêmes informations que pour la première composante des données spectrales EDS tant du point de vue de la composante que de la carte associée. L'image obtenue est à rapprocher comme dans le cas des données EDS spectrales étudiées précédemment de la localisation de l'akaganéite.

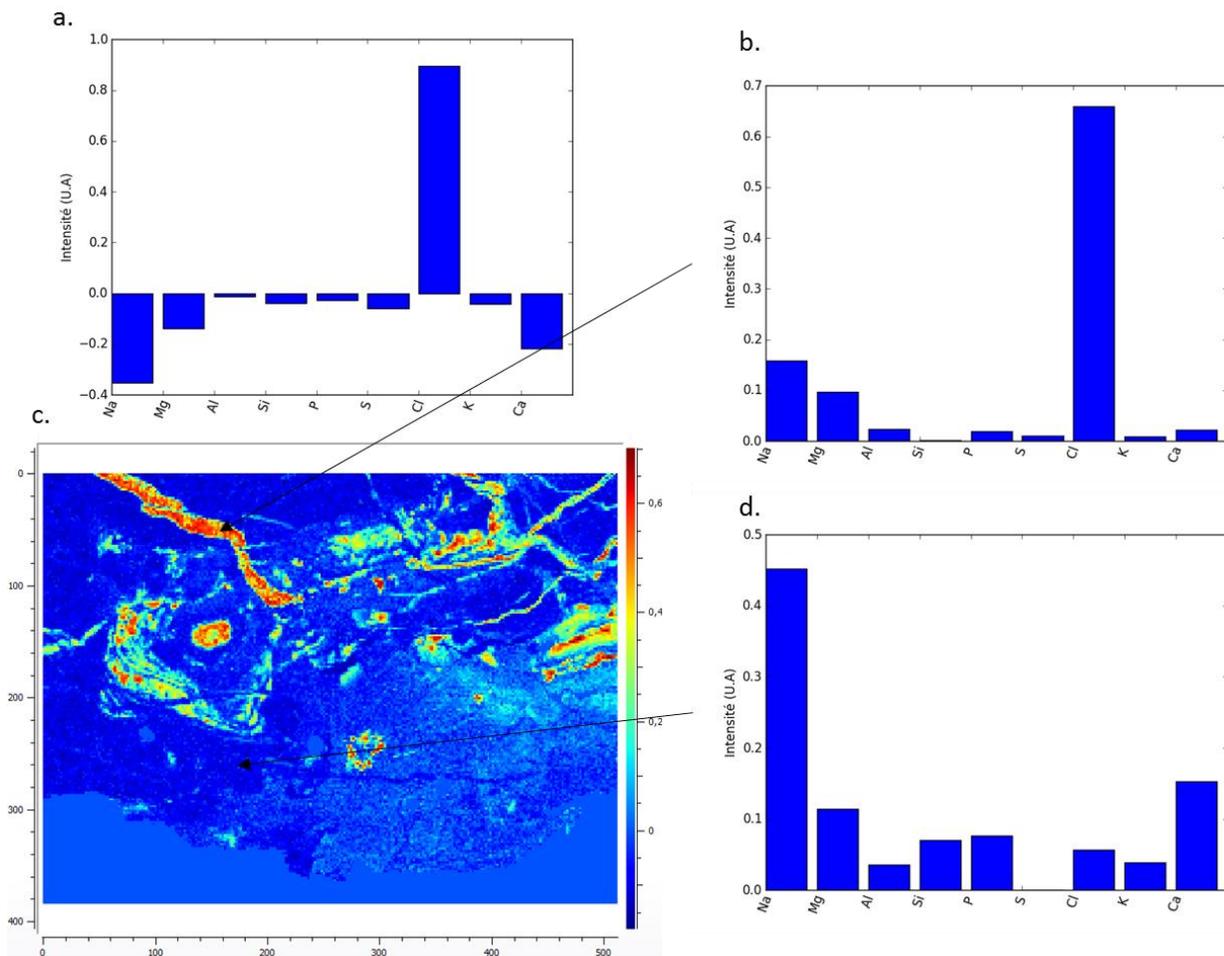


Figure 66 : a) Première composante principale avec c) l'image associée. Spectres extraits de la partie b) positive et d) négative.

La deuxième composante principale (Figure 67.a) exprime 23,1% de variance. Sa partie positive révèle en majorité le calcium mais le soufre et le potassium sont également exprimés en proportions moindres. On observe ainsi deux comportements sur l'image associée (Figure 67.c). Dans les zones intenses (rouge), le calcium est présent intensément comme le montre le spectre extrait Figure 67.d. Ces zones correspondent aux fissures colmatées du matériau. Dans une gamme positive intermédiaire, un mélange d'éléments avec la présence de soufre et de potassium est visible comme l'illustre le spectre extrait Figure 67.b. La partie négative de cette composante donne à nouveau l'information de la présence de Na et Mg distribués sur l'ensemble de la couche comme sur la première composante principale.

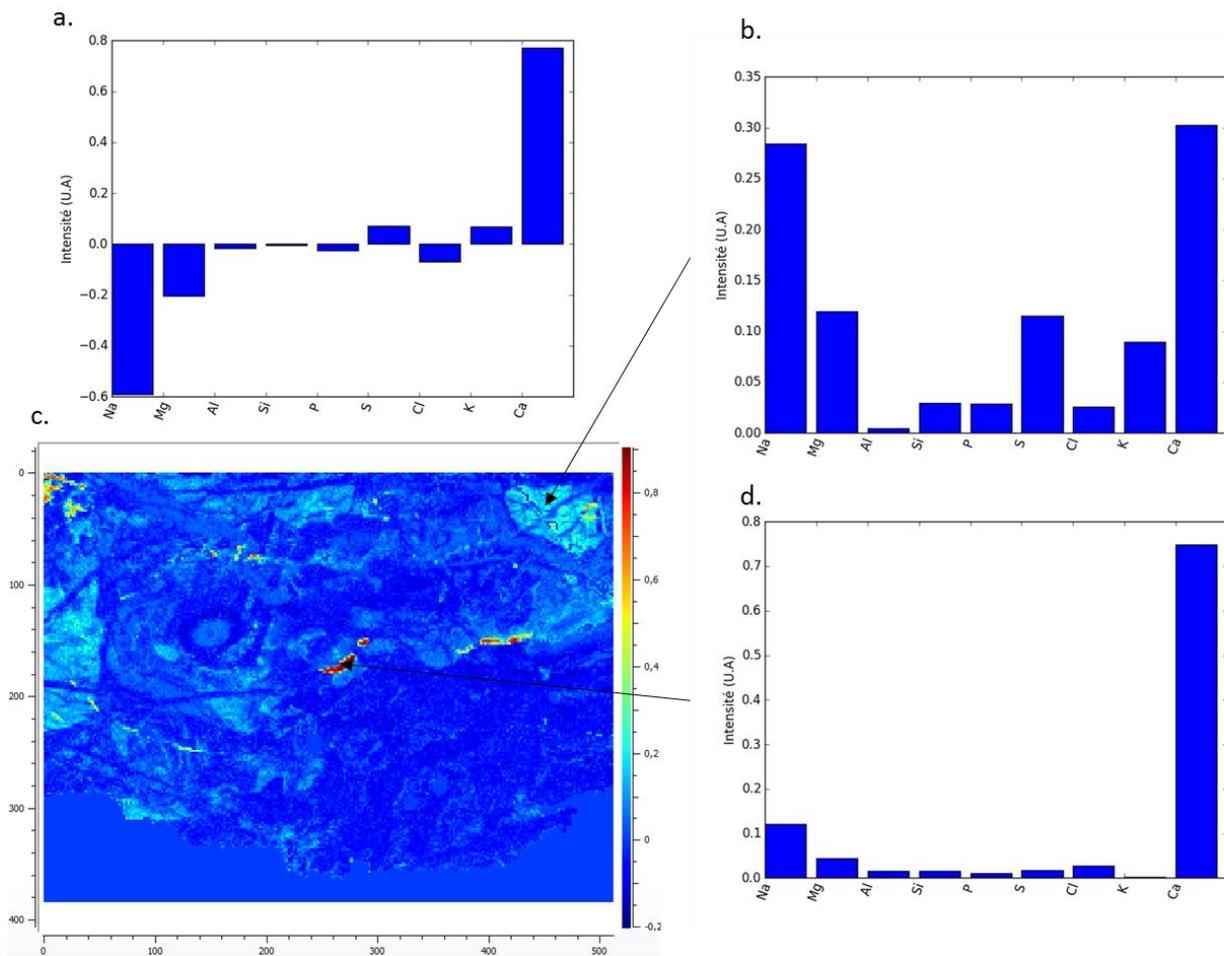


Figure 67 : a) Deuxième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie positive (b, d).

Enfin, la troisième composante principale (Figure 68.a) exprime 4% de variance. Elle montre la présence de Na, Cl et Ca dans sa partie positive et en négatif, la présence de silicium (Si) et de soufre (S). Sur la carte associée (Figure 68.c), les zones de fissures contenant de fortes teneurs en Ca sont visibles comme sur la carte de la composante précédente (Figure 67.c). Le spectre extrait de la partie positive intermédiaire Figure 67.b permet de montrer la présence de Na et Cl au sein des pixels positifs. En négatif, le spectre extrait Figure 67.d illustre la présence de silicium et de soufre avec une teneur supérieure en Si tandis que le spectre extrait Figure 67.e montre des intensités de soufre et de silicium du même ordre. Etant donné, la forte teneur en Si du spectre extrait Figure 67.d, le pixel décrit correspond à un résidu non-enlevé de silicium provenant d'une inclusion. L'autre spectre extrait de la partie négative (Figure 67.e) révèle l'existence de zones où le soufre est présent avec le silicium.

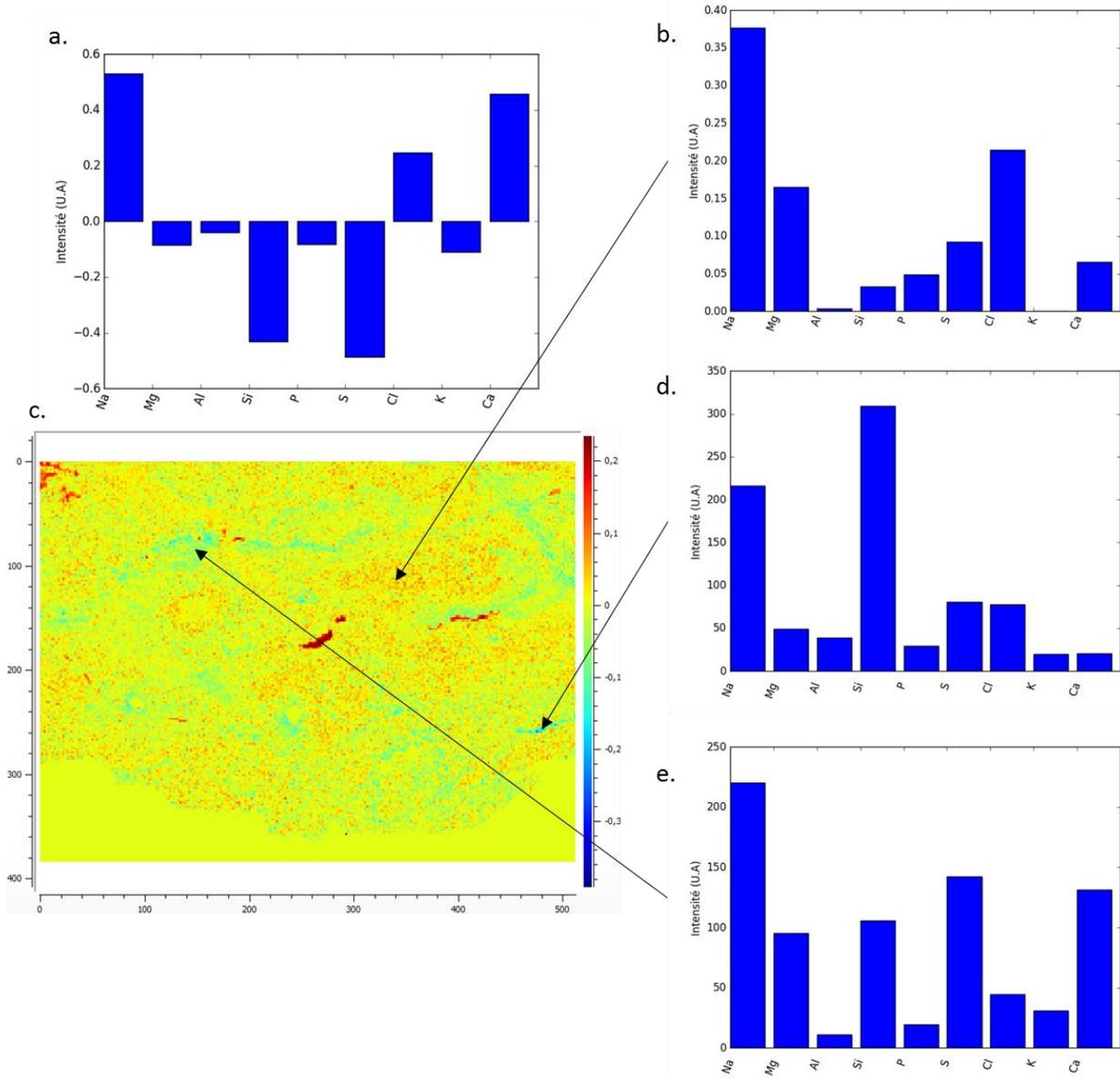


Figure 68 : a) Troisième composante principale et c) image associée. Spectres extraits de la partie b) positive et (d, e) négative.

L'ACP appliquée sur les données réduites EDS permet de mettre en évidence les éléments majeurs comme le calcium ou le chlore. Les éléments Na et Mg sont observés sur la zone analysés. Ces éléments proviennent d'une pollution en surface de l'échantillon. Ceci est discuté dans le Chapitre 5. Malgré les faibles intensités des éléments mineurs d'intérêts, il est possible d'observer le silicium, le soufre et le potassium sur une des composantes majoritaire. Le phosphore quant à lui ressort de manière extrêmement faible sur l'ensemble des composantes étudiées.

Pour conclure sur l'analyse des données élémentaires, on constate que l'utilisation des données spectrales ou réduites en EDS donne des indications semblables sur l'échantillon. Cela conforte les prétraitements mis en œuvre sur les données brutes, notamment la soustraction de la ligne de base par AsLS. Sur cette zone, on observe la présence de chlore et de calcium dans les fissures ainsi que la présence d'éléments

mineurs tel que le soufre ou le potassium. La mise en évidence d'éléments présents à de très faibles teneurs proches de la limite de détection est difficile car leurs signaux sont faibles devant ceux des autres éléments. Ceci étant, il est possible de distinguer les éléments S, P et K grâce à de petites variations de l'intensité de leurs pics représentatifs.

L'ACP appliquée sur les données de composition élémentaires EDS permet de mettre en avant des zones d'existence particulière de mélanges d'éléments. Les éléments présentant une intensité importante emportent l'information aussi bien dans l'analyse des données spectrales que réduites. La localisation de l'akaganéite et du chlore est visuellement vérifiée avec les résultats des ACP sur les données Raman et EDS.

b) MCR-ALS appliquée sur données de composition élémentaire EDS

L'algorithme MCR-ALS a été utilisé sur les données EDS pour voir si des informations supplémentaires et/ou complémentaires pouvaient être extraites du jeu de données EDS. Les données sont les mêmes que celles étudiées par ACP.

La MCR-ALS est utilisée comme expliquée précédemment. Une estimation du nombre de composantes est déterminée par SVD qui donne un rang de cinq comme étant le plus probable pour la matrice spectrale S^T . Les spectres initiaux sont déterminés à l'aide de SIMPLISMA avec un niveau de bruit de 5%. La convergence de MCR-ALS se fait sous contrainte de non-négativité des spectres et des contributions. Le pourcentage de variance exprimé est de 99,9 % et l'erreur estimée à 0,7 %. On obtient ainsi les cinq composantes spectrales représentées Figure 69. La première composante indique qu'il existe des zones riches en calcium mélangées avec du potassium, du phosphore, du soufre et du sodium. La seconde révèle la présence de chlore mélangé à Na, Mg. La troisième met en évidence la présence de sodium, de magnésium et de soufre dans la couche de produit de corrosion. La quatrième indique la présence de silicium et de phosphore, ce qui montre des résidus d'inclusion à l'échelle de l'observation et la marbrure mise en évidence dans le Chapitre 2 et par l'étude ACP des données EDS (Figure 62.c). Enfin, la dernière composante est bruitée. Elle représente le bruit résiduel que le prétraitement par ACP n'a pas filtré et des zones non planes visibles en microscopie optique (voir le paragraphe Corpus du Chapitre 2).

Une fois la matrice des concentrations obtenues, toutes les informations spectrales obtenues peuvent être localisées à l'aide d'une échelle de concentration d'information. On observe visuellement que les composantes spectrales et les zones associées sur les cartes de concentration MCR-ALS sont semblables à celle révélées par ACP.

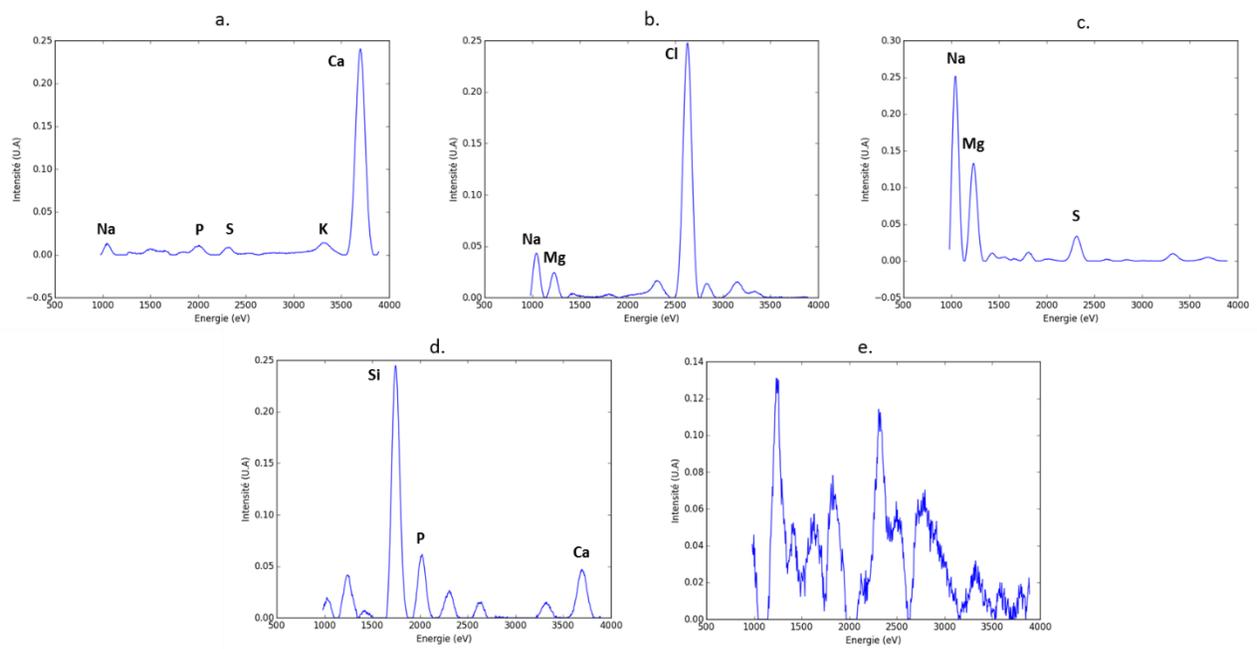


Figure 69 : Ensemble des composantes de la matrice ST après convergence de la MCR-ALS sur les données spectrales EDS.

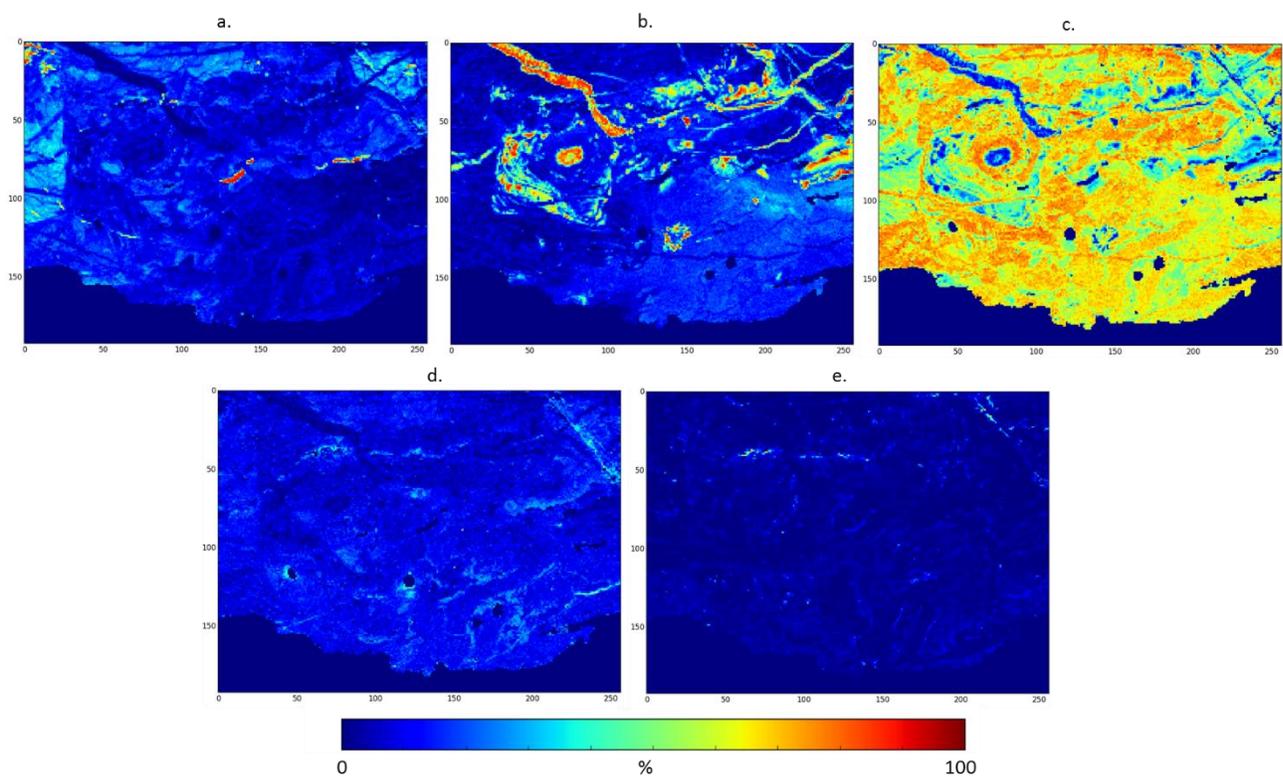


Figure 70 : Cartographies des concentrations obtenues à partir de la matrice des contributions C . Chaque carte (a, b, c, d, e) correspond respectivement aux informations extraites des composantes (a, b, c, d, e) de la Figure 69.

L'analyse MCR-ALS des données spectrales EDS permet de mettre en avant l'existence de zones de mélange d'éléments. On repère les zones avec des éléments présents avec de fortes intensités (Na, Mg, Cl, Si, Ca) mais aussi l'existence de zones où coexistent des éléments mineurs d'intérêt (S, P, K) comme le montre les zones identifiées par ACP Figure 67.c et par MCR-ALS Figure 70.a.

Toutes ces analyses permettent d'explorer les données par deux approches complémentaires. L'ACP permet de mettre en évidence les variations importantes dans les données tandis que la MCR-ALS permet d'extraire des profils purs. Il est intéressant de noter ici que les données EDS sont toutefois décrites par MCR-ALS sous forme de mélange d'éléments et non d'éléments purs. Cela montre bien que les éléments polluants présents dans la couche de produits de corrosion covarient entre eux.

3. Bilan des analyses multivariées

Des corrélations se dessinent entre phases cristallines et éléments mineurs présents dans la couche de produits de corrosion via les informations révélées par les analyses multivariées. Pour renforcer ces observations, des approches multiblocs sont testées dans le chapitre suivant.

Avant d'aborder les résultats des analyses obtenues sur les jeux de données concaténées et pour appuyer le fait que des corrélations existantes entre les données structurales et élémentaires existent, il est possible d'analyser des images caractéristiques des méthodes d'analyses. Les images disponibles les plus simples à exploiter dans un premier temps pour décrire les corrélations entre phases et éléments sont les cartes de concentration MCR-ALS de données Raman et les cartes élémentaires en nombre de coups pour les données EDS.

La procédure suivante a été suivie. Le produit de deux matrices binaires peut facilement révéler des corrélations entre deux images. En divisant les images par le maximum qu'elles contiennent, les valeurs des pixels sont comprises entre 0 et 1. Au-dessus d'un seuil choisi, l'information structurale ou élémentaire est considérée comme significative et donc sélectionnée. Par exemple, les données de concentration de Raman de l'akaganéite valent 0 si la concentration est inférieure à 30 % et 1 si les concentrations sont supérieures à ce seuil. La même procédure est appliquée pour les données de compositions élémentaires. Pour l'akaganéite et le chlore, on obtient alors la description phase-élément binaire représentée Figure 71. Le produit de ces deux matrices a été effectué (Figure 72) et permet d'observer les zones de recouvrement des deux informations akaganéite-chlore. Celles-ci sont proches de la zone de distribution de l'akaganéite extraite par MCR-ALS.

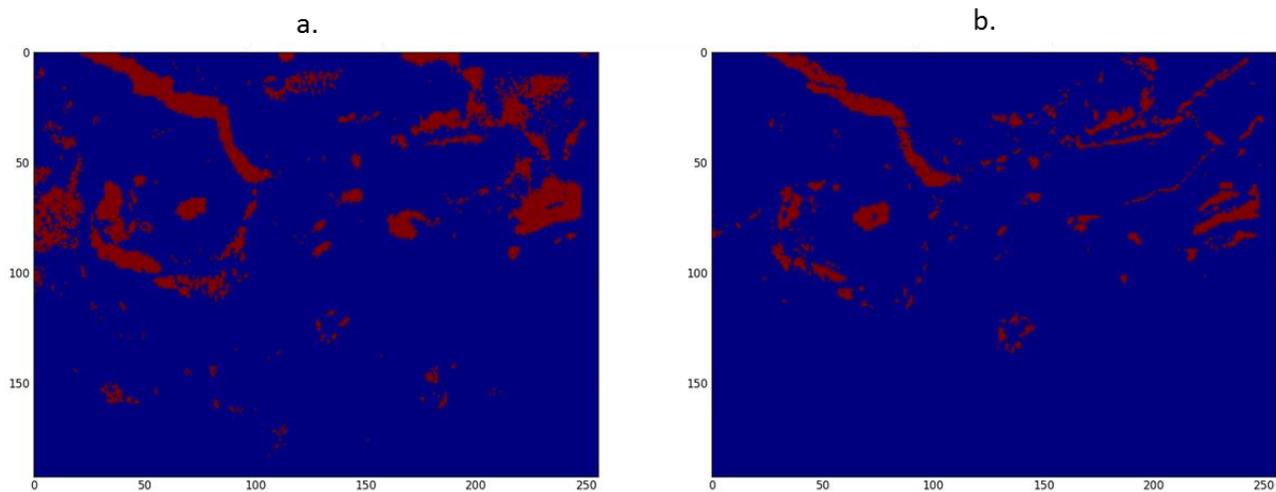


Figure 71 : Carte binaire obtenue via a) la carte de concentration MCR-ALS de l'akaganéite et b) la carte des données réduites du chlore.

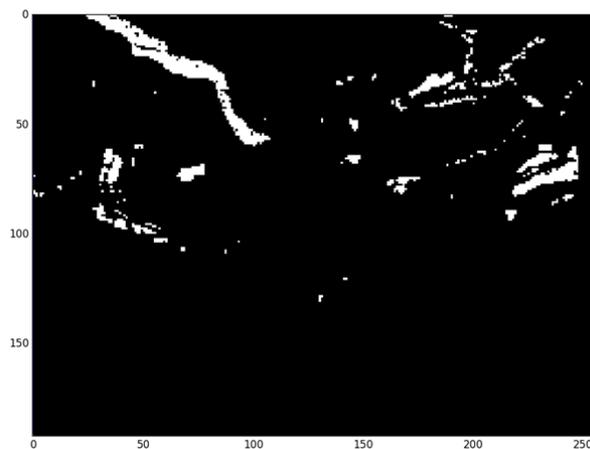


Figure 72 : Produit des deux matrices binaires akaganéite-chlore.

La même procédure d'obtention d'images binaires peut être réalisée pour la ferrihydrite et l'élément potassium par exemple (Figure 73). Le produit des deux matrices binaire de ces informations permet de mettre en évidence des zones de recouvrements visibles Figure 74. On observe ici également un bon recouvrement des zones de ferrihydrite identifiée par MCR-ALS et du potassium.

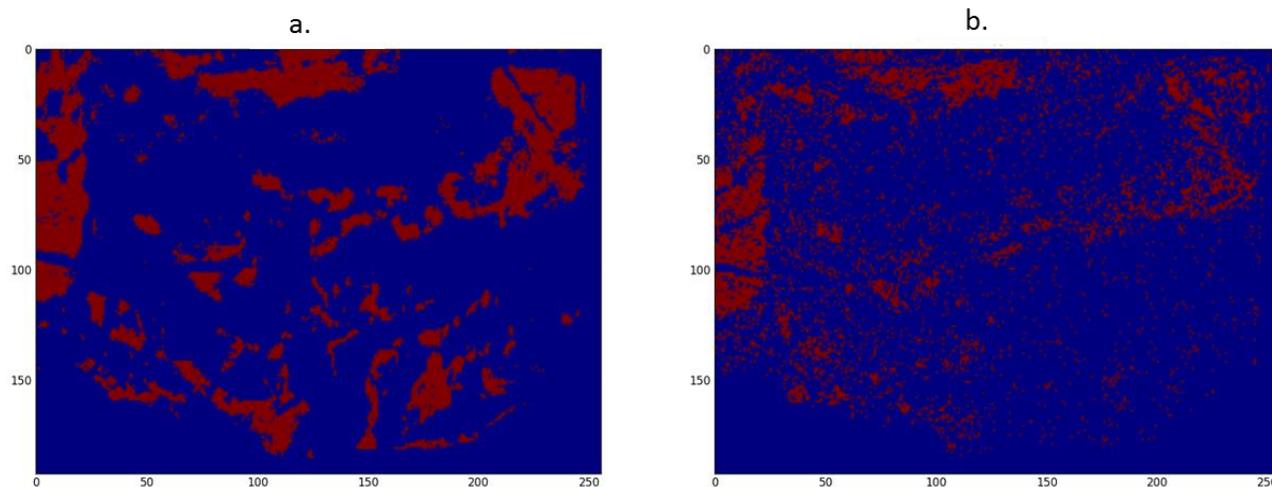


Figure 73 : Carte binaire obtenue via a) la carte de concentration MCR-ALS de la ferrihydrite et b) la carte des données réduites du potassium.

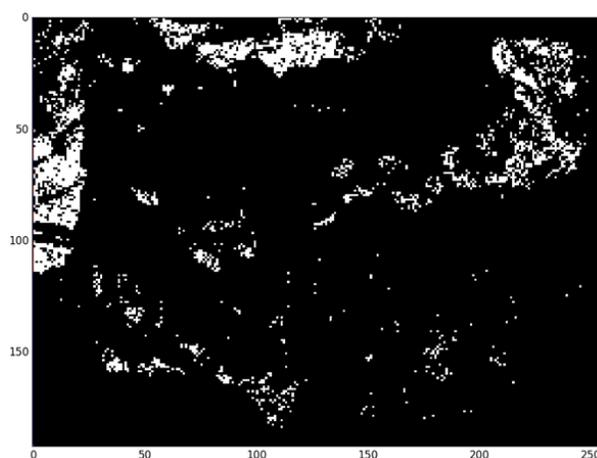


Figure 74 : Produit des deux matrices binaires ferrihydrite - potassium.

Ces premières observations de corrélations des données Raman-EDS dans le cas de manipulation simple des images montre qu'il est possible d'établir des corrélations entre ces deux types de données, et ce, bien que le volume sondé par ces deux techniques ne soit pas exactement du même ordre de grandeur. Ces premières analyses valident ainsi que l'échelle d'homogénéité de distribution des éléments d'intérêt est de l'ordre du micromètre ou même supérieure, en surface, et dans le volume de l'échantillon. Le produit des images pourrait être réalisé avec les cartes ACP entre elles mais les mélanges d'informations présentes dans les composantes et les différentes variations entre les parties positives et négatives seraient à prendre en compte. Un travail identique à celui illustré ci-dessus pourrait être appliqué avec toutes les phases et éléments mais là n'est pas le but de ce travail. La partie suivante présente l'utilisation d'outils chimiométriques multiblocs pour mettre en évidence les comportements remarquables entre phases et éléments.

Chapitre 4 :
Analyses multiblocs de données
élémentaires et structurales de
produits de corrosion

Chapitre 4 : Analyses multiblocs de données élémentaires et structurales de produits de corrosion

Les données Raman et EDS peuvent apporter des informations complémentaires comme le montre la conclusion du chapitre précédent. De par sa composition, on sait que l'akaganeite est co-localisée avec du chlore dans la couche de produit de corrosion. Qu'en est-il des autres phases et notamment de la ferrihydrite dont les propriétés de réactivité ont été montrées dans le cadre d'études sur la corrosion atmosphérique et sur les matériaux de l'environnement? Des éléments particuliers sont-ils associés à cette phase ?

L'étude du comportement des jeux de données concaténés des spectroscopies Raman et EDS peut permettre de répondre à cette question. Pour ce faire, il faut vérifier l'existence d'une corrélation entre nos données élémentaires et structurales. La Figure 75 représente la matrice de corrélation entre les données réduites Raman obtenues par MCR-ALS et « TruMap » EDS après recalage spatial (voir paragraphe Appariement des données du Chapitre 2). On observe à la lecture de ce tableau des comportements moyennés sur l'ensemble des données, soit dans ce cas, 40773 pixels : plus la couleur est soutenue plus les corrélations (rose à rouge) ou anti-corrélations (bleu pâle à bleu) sont fortes.

On remarque plusieurs évolutions corrélées entre phases et éléments :

- l'akaganéite et le chlore
- la ferrihydrite et les éléments S, K, Ca
- la goethite faiblement cristallisée (G3) avec les éléments Na et Mg.

La goethite bien cristallisée (G12) et les éléments Na, S et K sont présentés comme étant anti-corrélés tandis que la lépidocrocite n'est associée à aucun élément.

On peut aussi voir, via cette matrice, qu'il existe des corrélations entre phases. La goethite G12 est fortement anti-corrélée avec l'akaganéite et la ferrihydrite tandis que l'akaganéite semble corrélée avec la ferrihydrite. Des corrélations entre les éléments (Na, Mg) et (S, K, Ca) sont aussi visibles.

Cette matrice permet donc de voir de manière synthétique qu'il existe bien des liens entre les données Raman et EDS.

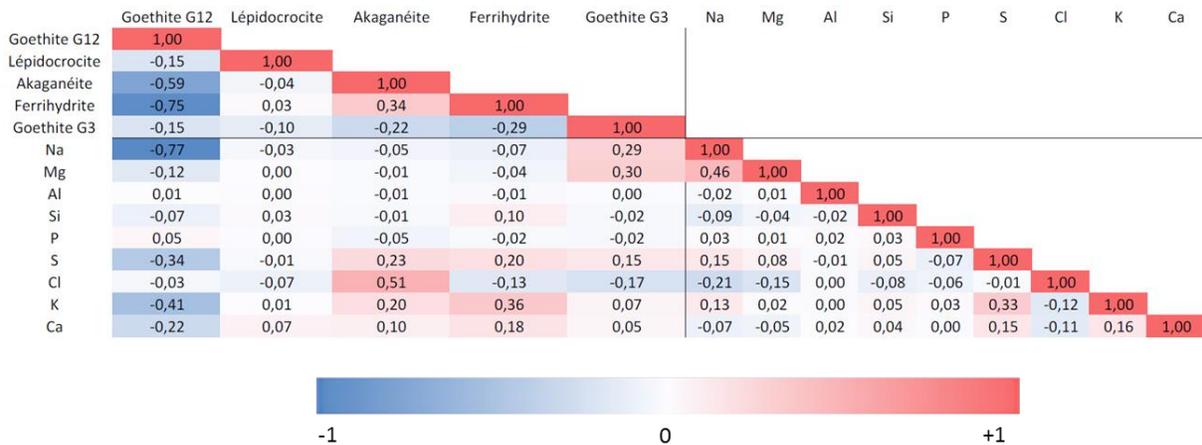


Figure 75 : Matrice de corrélation des données réduites Raman et EDS

Les outils testés pour étudier ces liens sont : la Consensus Principal Component Analysis (CPCA), la MCR-ALS et l'Analyse en CO-inertie Multiple (ACOM). La CPCA et l'ACOM ont été appliquées sur la concaténation des données spectrales d'une part et réduites d'autre part. La MCR-ALS quant à elle, a été appliquée sur les données spectrales concaténées. Dans cette partie les résultats obtenus avec ces différents algorithmes sont présentés. L'unité des abscisses est présentée en unité arbitraire mais les positions des pics caractéristiques ou des éléments identifiés sont ajoutées sur les composantes analysées.

1. Etude de la concaténation des données spectrales

a) CPCA

Les pré-traitements effectués sur les jeux de données avant de les concaténer sont brièvement rappelés ici. Afin d'éviter les fluctuations d'échelle entre les données Raman et EDS, une normalisation est effectuée : chacun des spectres de chaque type de données est divisé par son aire préalablement à la concaténation des jeux de données (paragraphe Normalisation du Chapitre 2). Avant d'analyser les données concaténées, il faut supprimer les zones indésirables (métal, résine et/ou inclusions). On utilise ici la même méthode que pour l'étude ACP qui consiste à retirer les spectres correspondant au métal et aux inclusions (paragraphe Retrait des zones sans produits de corrosion du Chapitre 2). Une fois ce

prétraitement effectué, on réalise une ACP sur la concaténation des images hyperspectrales Raman et EDS dépliées. Cette ACP, lorsqu'elle est appliquée au bloc de données concaténées, s'appelle une CPCA (Consensus Principal Component Analysis).

Comme pour une ACP effectuée sur un jeu de données unique, la variance associée à chaque composante et le spectre moyen sont étudiés. Sur la Figure 76.a, la représentation de la variance en fonction des composantes laisse apparaître une première rupture significative de pente à la cinquième composante principale. Le spectre moyen (Figure 76.b) permet de s'assurer que les effets indésirables dans les données ont été retirés. Les cinq premières composantes principales expriment 93,7 % de variance des données.

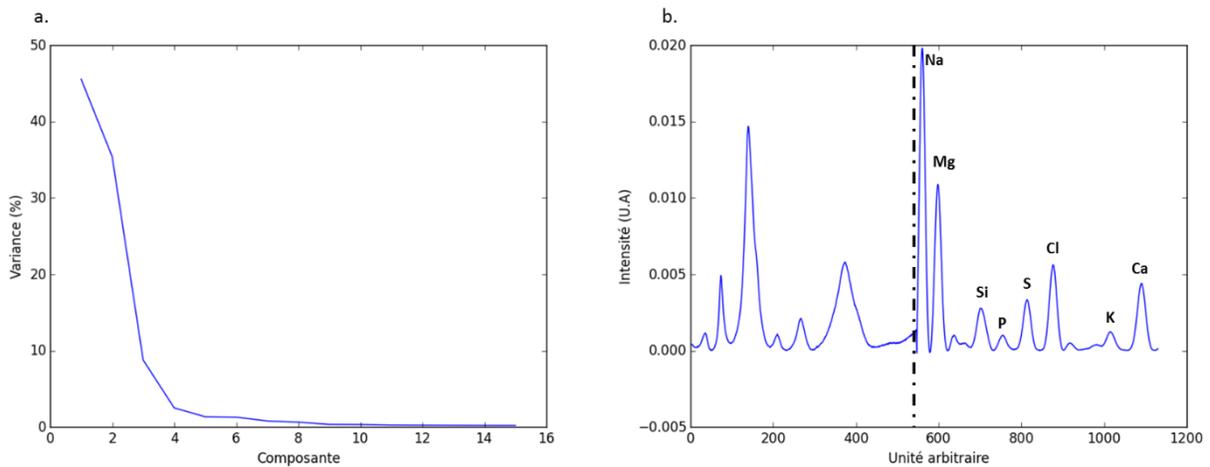


Figure 76 : a) Courbe de variance en fonction des composantes principales et b) spectre moyen des données concaténées.

L'étude des informations contenues dans les composantes obtenues par CPCA se fait de la même manière que pour l'ACP appliquée à un jeu de données unique, à ceci près qu'il faut maintenant lire des informations Raman et EDS sur une seule et même composante. Les composantes ont pour abscisses des unités arbitraires mais les informations nécessaires à leur lecture sont indiquées sur leur représentation graphique.

La première composante principale exprime 45,6 % de variance. On peut lire sur cette composante (Figure 77.a) deux informations dans la partie positive : la partie du signal attribué à la spectrométrie Raman révèle deux des trois pics caractéristiques de l'akaganéite (308 et 720 cm^{-1}) tandis que le signal attribué à l'information élémentaire met en évidence le chlore. Dans la partie négative, on retrouve en Raman le pic à 385 cm^{-1} , caractéristique de la goethite tandis que la partie EDS révèle la présence des éléments Na et Mg. L'image associée à la première composante permet de localiser spatialement ces informations sur la Figure 77.c.

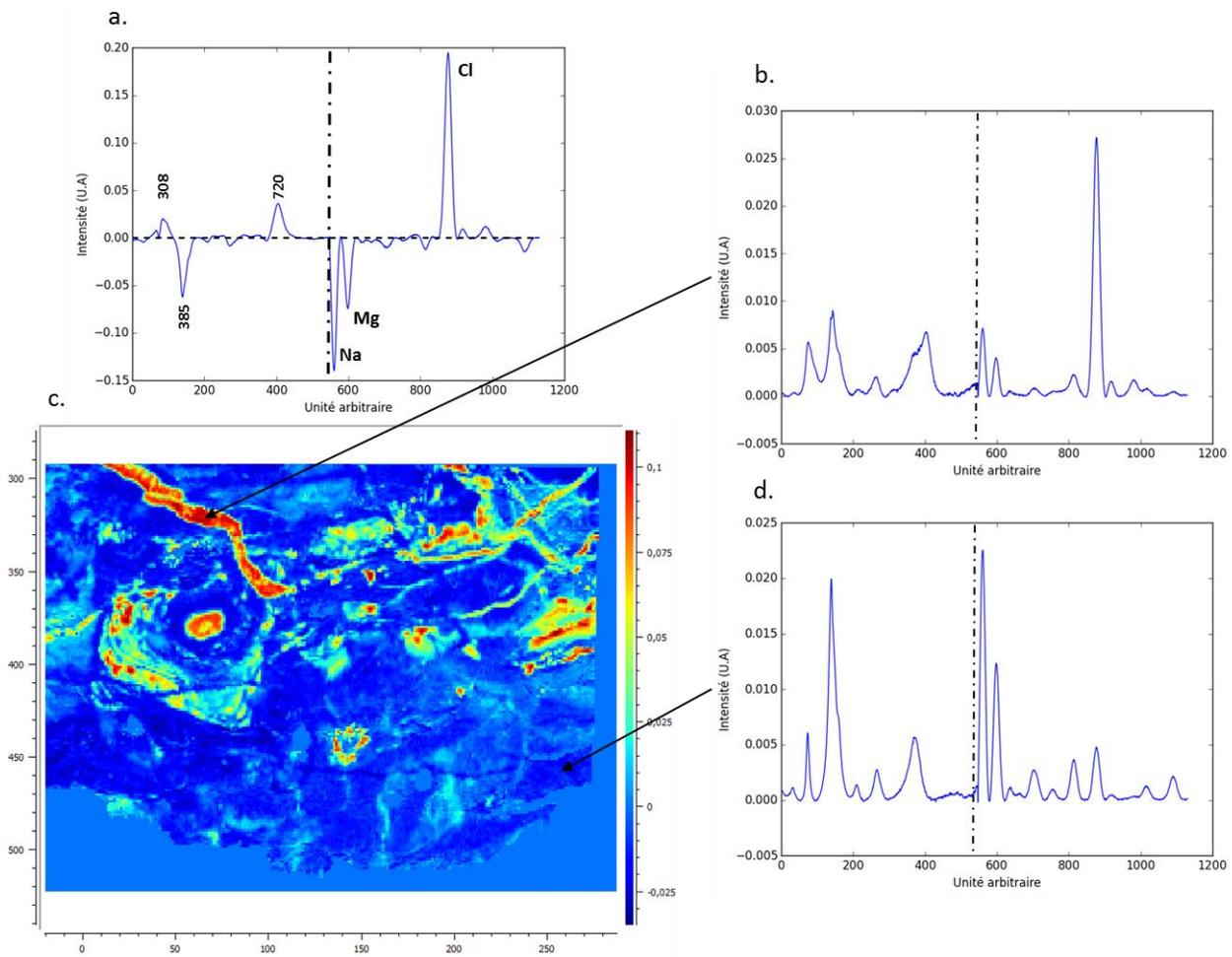


Figure 77 : a) Première composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie b) positive et d) négative de l'image associée à la première composante.

Cette première composante met en avant la co-localisation de l'akaganéite et du chlore comme le montre le spectre extrait de la partie positive de l'image associé à celle-ci Figure 77.b. Cette information est attendue puisque l'akaganéite contient jusqu'à 7 %mas de chlore dans sa structure. Cette première observation conforte la technique de traitement de données utilisée dans le cas de présence d'éléments relativement abondants.

La deuxième composante principale (Figure 78.a) exprime 35,4 % de variance. En positif, elle met en évidence du côté Raman les pics caractéristiques de la goethite ($300, 385, 415$ et 552 cm^{-1}) et les éléments Na, Mg, Cl du côté EDS. En négatif, la composante principale montre la présence de ferrihydrite du côté Raman (712 cm^{-1}) et des éléments Si, P, K, Ca dans la partie EDS. L'image associée à cette deuxième composante permet de localiser spatialement ces informations (Figure 78.c). La présence de ferrihydrite et d'éléments mineurs tels que P et K n'est bien visible que dans les zones bleues de l'image comme le montre le spectre extrait présenté sur la Figure 78.b. La présence de goethite et de Na, Mg se voit quant à elle sur les zones rouges (exemple de spectre extrait Figure 78.d).

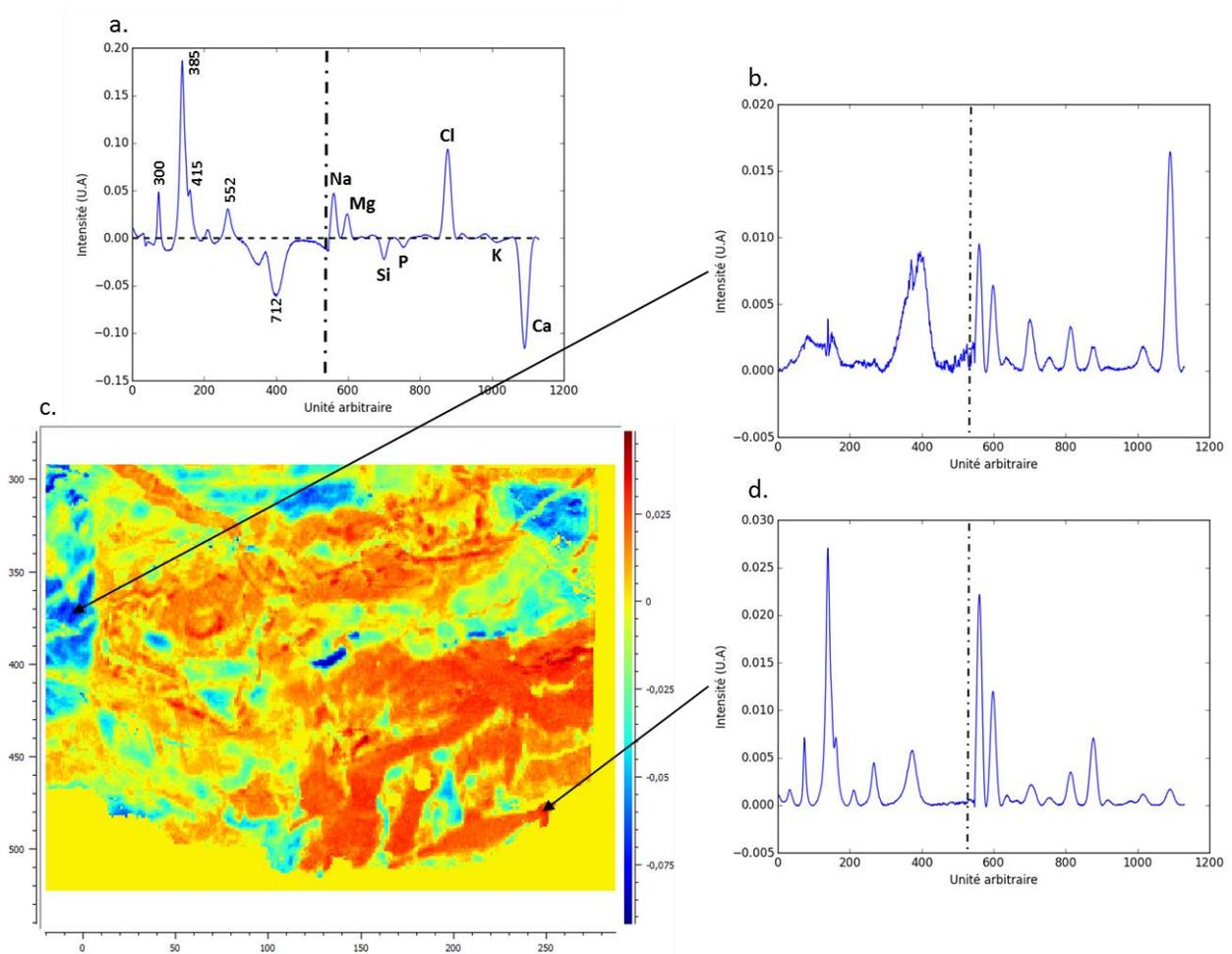


Figure 78 : a) Deuxième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectres extraits dans la partie b) négative et d) positive de l'image associée à la deuxième composante.

La troisième composante principale, représentée Figure 79.a, exprime 8,8 % de variance. Dans la partie positive de la composante, l'information est dominée par l'expression du calcium de la partie EDS et par la goethite (pic à 385 cm^{-1}) côté Raman. La zone rouge intense, sur l'image associée à la troisième composante (Figure 79.c), est dominée par le signal du calcium comme le montre le spectre extrait Figure 79.b. La forte intensité de cet élément indique la présence d'une fissure de colmatage dans la couche de produit de corrosion. Dans la partie négative, le pic caractéristique à 712 cm^{-1} ressort ainsi que les éléments Na, Mg, Cl et S. Cette partie négative met en avant la présence de la ferrihydrite probablement mélangée avec de l'akaganéite comme le montre le spectre extrait Figure 79.d.

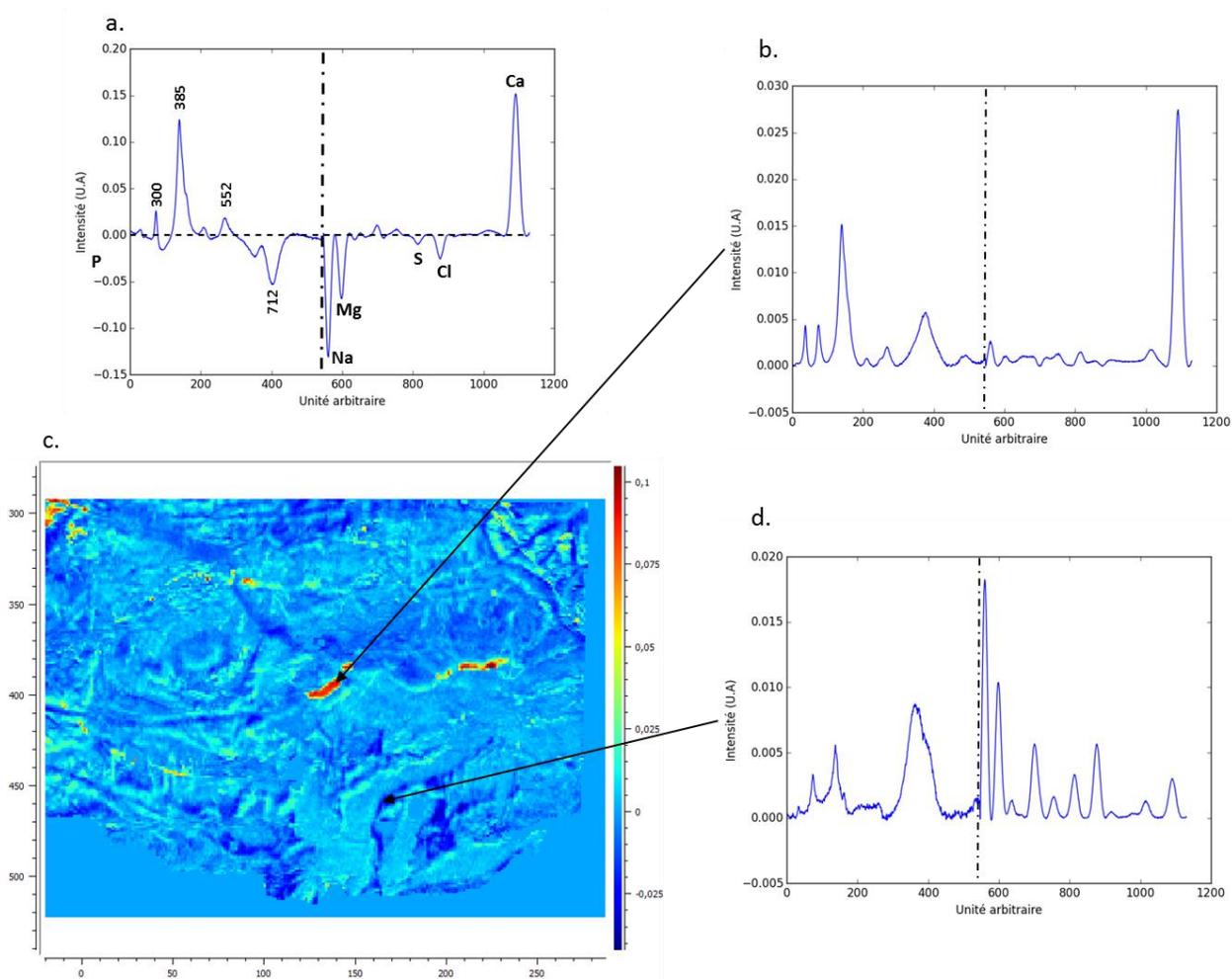


Figure 79 : a) Troisième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie b) positive et d) négative de l'image associée à la troisième composante.

La quatrième composante principale, représentée la Figure 80.a, exprime 2,5 % de variance. Cette composante possède les pics caractéristiques de la goethite (385, 552 et 685 cm^{-1}) dans la partie positive Raman. Dans la partie positive EDS, il est possible d'observer les éléments Si et P. Dans la partie négative Raman, on observe un pic à 405 cm^{-1} ainsi que les éléments Na, Cl, Ca. La forme de la composante dans la partie Raman exprime une forte variation avec une rupture de pente brusque positive et négative autour de 400 cm^{-1} . Le pic à 385 cm^{-1} s'associe à la goethite bien cristallisée tandis que le pic à 405 cm^{-1} est associé à la goethite moins cristallisée.

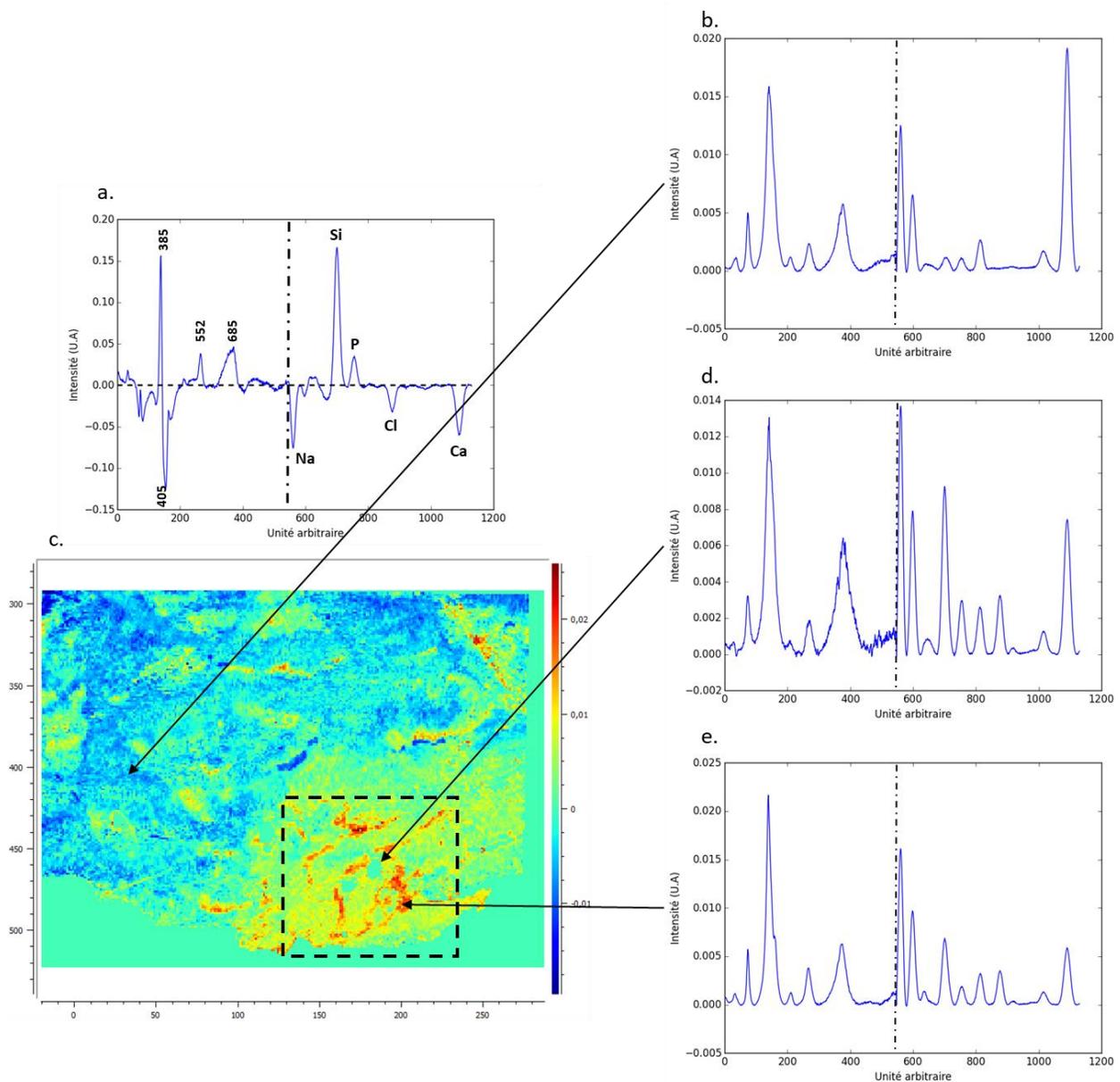


Figure 80 : a) Quatrième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectres extraits dans la partie b) négative et (d, e) positive de l'image associée à la quatrième composante.

Cette analyse a déjà été proposée dans le Chapitre 3 et est liée à la différence de cristallinité de la phase goethite. Ceci se vérifie en observant les spectres dans les zones positive et négative de l'image de la quatrième composante Figure 80.b. et Figure 80.e. Sur la Figure 80.e, un épaulement est observé à 415 cm^{-1} sur le pic principal de la goethite alors qu'il est absent sur celui de la Figure 80.b. Par comparaison avec les spectres des phases de référence présentées au Chapitre 2 (*Spectres de référence Raman*), la goethite dont le spectre ne présente pas d'épaulement à 415 cm^{-1} est moins bien cristallisée que celle dont le spectre en présente un. L'association des éléments Si et P se trouve sous forme de liserés visibles en rouge intense dans l'encadré sur l'image associée à la composante (Figure 80.c). En regardant deux spectres extraits, on observe (Figure 80.e) qu'il est possible de trouver Si et P mélangés à la goethite seule sous sa forme bien cristallisée ou bien en mélange avec la ferrihydrite (Figure 80.d). Cette région

correspond à une zone où il y a des liserés de ferrihydrite comme cela est identifié sur la deuxième composante (Figure 78.c). La large bande présente autour de 685 cm^{-1} peut permettre de rapprocher cette information de la ferrihydrite qui possède un large pic autour de 700 cm^{-1} .

En résumé, cette composante permet de mettre en évidence l'anti-corrélation entre les phases bien et peu cristallisée de goethite. Les éléments Na, Cl et Ca sont associés à la phase peu cristallisée de goethite tandis que les éléments Si et P sont présents en un liseré possiblement mélangé à la goethite et à la ferrihydrite.

La cinquième composante principale exprime 1,4 % de variance et est représentée Figure 81.a. Dans la partie positive Raman, le pic intense à 250 cm^{-1} caractéristique de la lépidocrocite est visible. Aucun élément préférentiel ne semble s'accorder avec la présence de cette phase. La partie négative Raman met en avant les pics caractéristiques situés à 400 et 705 cm^{-1} . Ceci indique la présence de mélange de phases cristallines : goethite et ferrihydrite. L'image associée à cette cinquième composante présente très peu d'information en négatif ce qui permet de conclure que l'information essentielle apportée par cette composante est la localisation de la lépidocrocite. Sur les spectres extraits des Figure 81.b et Figure 81.d, on observe que cette phase est présente seule dans les zones intenses (rouge) et en mélange avec d'autres phases cristallines dans les zones de plus faibles intensité. Ces phases peuvent être de la goethite et/ou de la ferrihydrite si on compare les localisations avec les images des composantes 1 (Figure 77.c) et 2 (Figure 78.c).

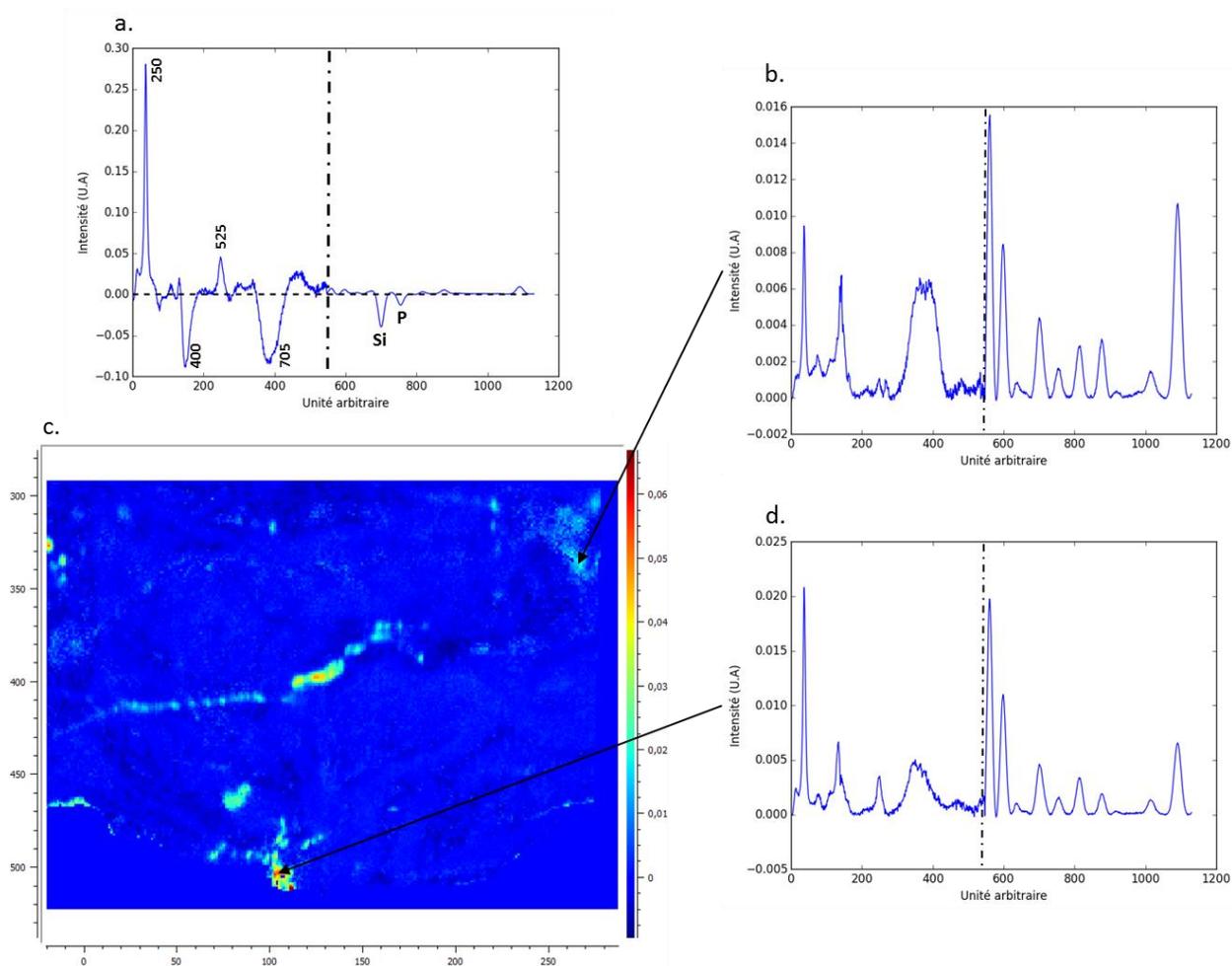


Figure 81 : a) Cinquième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie b) positive peu intense et d) positive intense de l'image associée à la cinquième composante.

Ainsi, la CPCA appliquée sur la concaténation des données Raman et EDS permet de mettre en évidence plusieurs points. L'akaganéite et le chlore sont présents ensemble, ce qui conforte l'approche utilisée. La ferrihydrite, phase faiblement cristallisée, semble être localisée avec des éléments mineurs tels que P, S, K tandis que la lépidocrocite semble ne pas être corrélée à des éléments spécifiques. De plus, les deux degrés de cristallinité de la goéthite sont bien différenciés.

En conclusion, la CPCA appliquée sur la concaténation des données structurales Raman et élémentaires EDS permet d'extraire des comportements entre phases cristallines et éléments mineurs. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Résumé des informations extraites de la CPCA appliquée sur la concaténation des données spectrales Raman et EDS.

Composante	Partie positive (+) ou négative (-)	Raman	EDS
1	+	Akaganéite	Cl
	-	Goethite	Na, Mg
2	+	Goethite	Na, Mg, Cl
	-	Ferrihydrite	Si, P, K, Ca
3	+	Goethite	Ca
	-	Ferrihydrite	Na, Mg, S, Cl
4	+	Goethite G12 Ferrihydrite	Si, P
	-	Goethite G3	Na, Cl, Ca
5	+	Lépidocrocite	Aucun
	-	Ferrihydrite Goethite	Si, P

b) MCR-ALS

Pour rappel, la méthode de traitement de données MCR-ALS permet d'obtenir des variables contenant des comportements dits purs en « dé-mixant » les données présentant des mélanges. On peut espérer, malgré deux types de données différentes concaténées, obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par CPCA.

On utilisera par la suite les mêmes données que celles utilisées pour l'étude par CPCA.

Comme lors de l'étude des jeux de données de spectrométrie Raman et EDS séparés présentée dans le Chapitre 3, il est nécessaire de déterminer le rang de la matrice spectrale S^T pour fixer le nombre de composantes à calculer par MCR-ALS. Pour cela, on utilise la méthode de la décomposition en valeurs singulières (SVD). La rupture de pente significative s'observe, Figure 82, à 7 composantes. Le rang le plus probable de S^T est donc de 7.

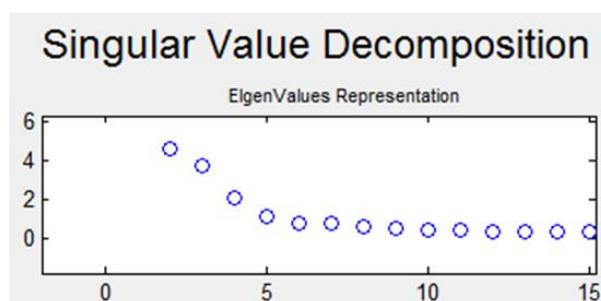


Figure 82 : Représentation graphique des valeurs propres obtenues par application de la SVD, extraite du logiciel MCR-GUI [126].

Une première estimation des spectres purs est obtenue par la méthode SIMPLISMA. Le même pourcentage de bruit autorisé est utilisé et l'algorithme converge en imposant la non-négativité sur les spectres et les contributions. Après convergence, le pourcentage de variance expliqué est de 99,6 % et l'erreur estimée à 1,5 %. Analysons à présent les différents spectres obtenus ainsi que les cartes de concentrations d'information correspondantes (0 – 100 %) en se rappelant que l'ordre des composantes n'a pas d'importance pour cet algorithme.

La composante 1, représentée Figure 83.a, montre dans la partie Raman les pics caractéristiques de l'akaganéite (300, 388, 540 et 720 cm^{-1}) et dans la partie EDS l'élément chlore avec une importante intensité. La carte des concentrations (Figure 83.c) permet de mettre en évidence des zones de co-localisation de l'akaganéite et du chlore avec des concentrations de 50 à 80 % comme l'illustre le spectre extrait de la zone Figure 83.b. Cette première composante conforte l'approche menée puisqu'on retrouve bien la présence conjointe d'akaganéite et de chlore.

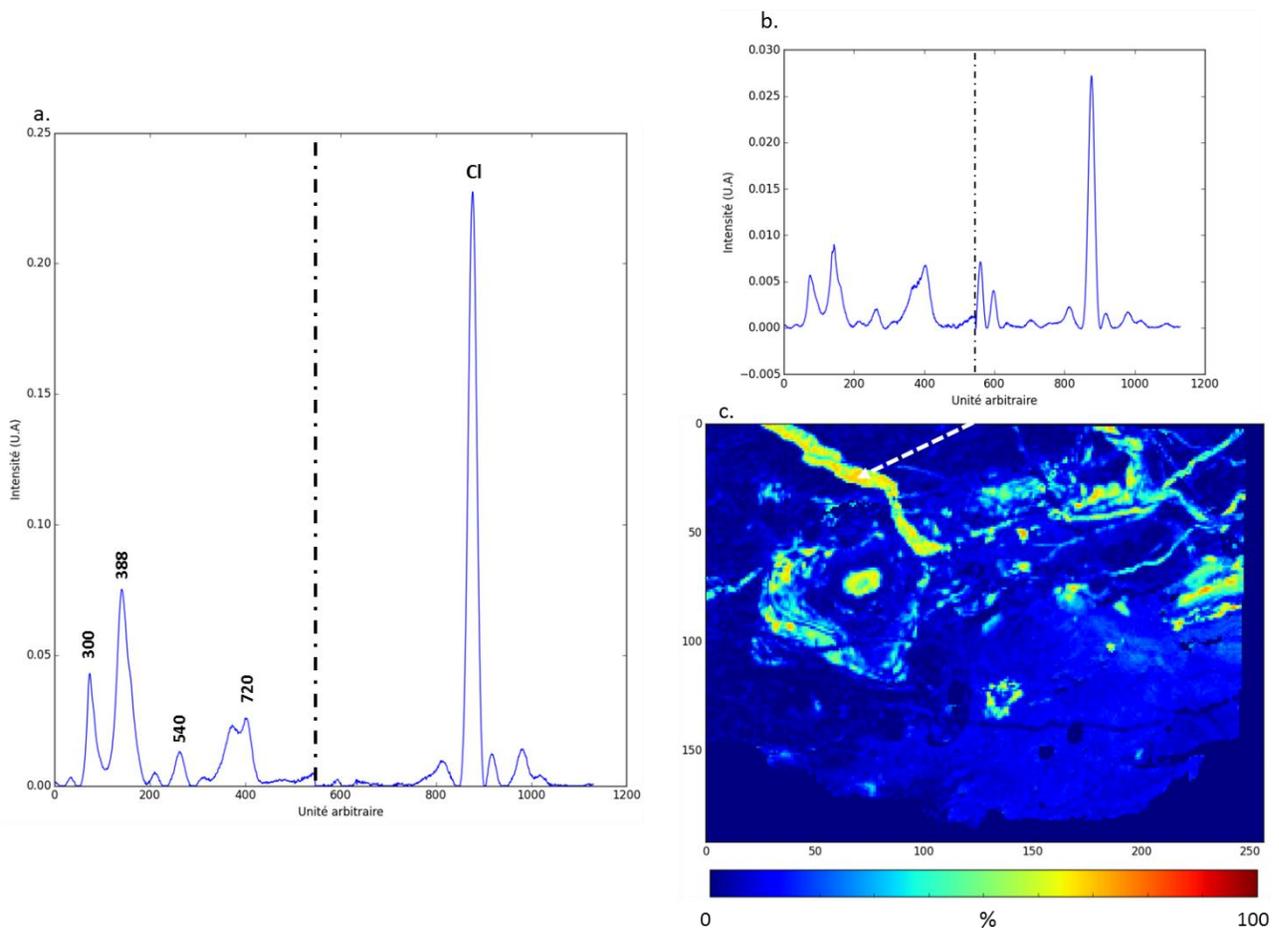


Figure 83 : a) Composante 1 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 2 (Figure 84.a) extraite de la matrice S^T indique la présence de goéthite (301, 395 et 688 cm^{-1}) dans la partie Raman et des éléments Na, Mg, S dans la partie EDS. On remarque qu'il manque l'épaule autour de 415 cm^{-1} dans la partie Raman de la composante. Ceci amène à conclure que les

zones révélées sont des zones où la goéthite est peu cristallisée. Cette observation se vérifie en étudiant les spectres issus des régions les plus intenses (40 – 60 %) de la carte des concentrations (Figure 84.c). L'absence d'épaulement autour de 415 cm^{-1} sur le spectre extrait Figure 84.b est visible.

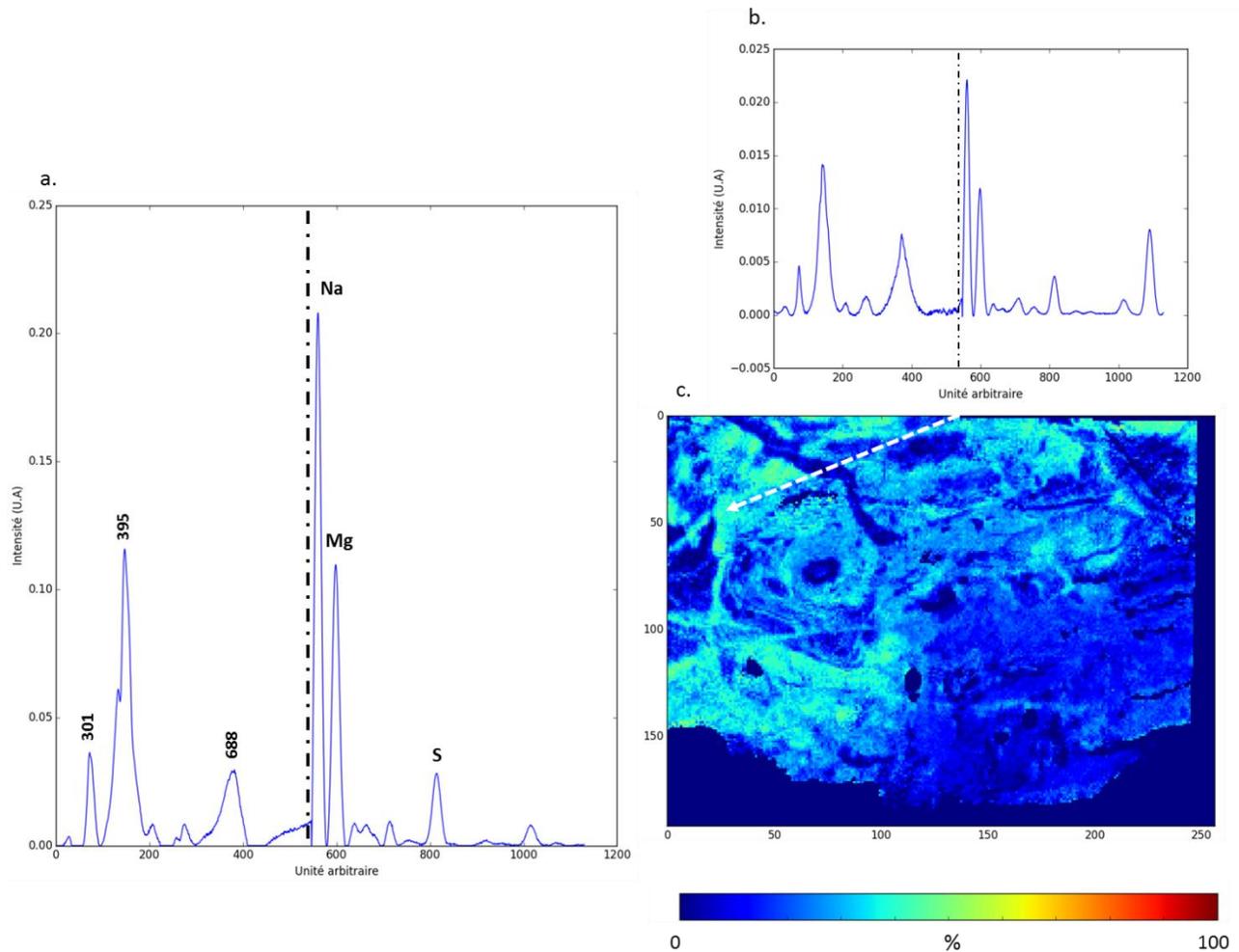


Figure 84 : a) Composante 2 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 3, Figure 85.a, possède elle aussi dans la partie Raman les pics caractéristiques de la goéthite ($300, 386, 415, 685\text{ cm}^{-1}$). On remarque ici la présence de l'épaulement à 415 cm^{-1} ce qui permet de conclure à l'identification de la phase bien cristallisée de goéthite (« G12 »). Le spectre extrait d'une région intense Figure 85.b met en évidence l'existence de zones riches en goéthite bien cristallisée visibles sur la carte des concentrations Figure 85.c (40 – 80 %). En comparaison avec la composante 2, on observe dans la partie EDS du spectre l'apparition des éléments silicium, chlore et potassium. On peut remarquer dès à présent que les deux types de goéthite sont présents de manière intense dans des régions différentes de la cartographie. Ceci est en accord avec les résultats ACP des données Raman (Figure 51) mais aussi des données CPCA (Figure 80.c). Des zones de recouvrements sont cependant visibles pour des concentrations inférieures à 20 % de goéthite peu cristallisée et 40 - 50 % de goéthite bien cristallisée.

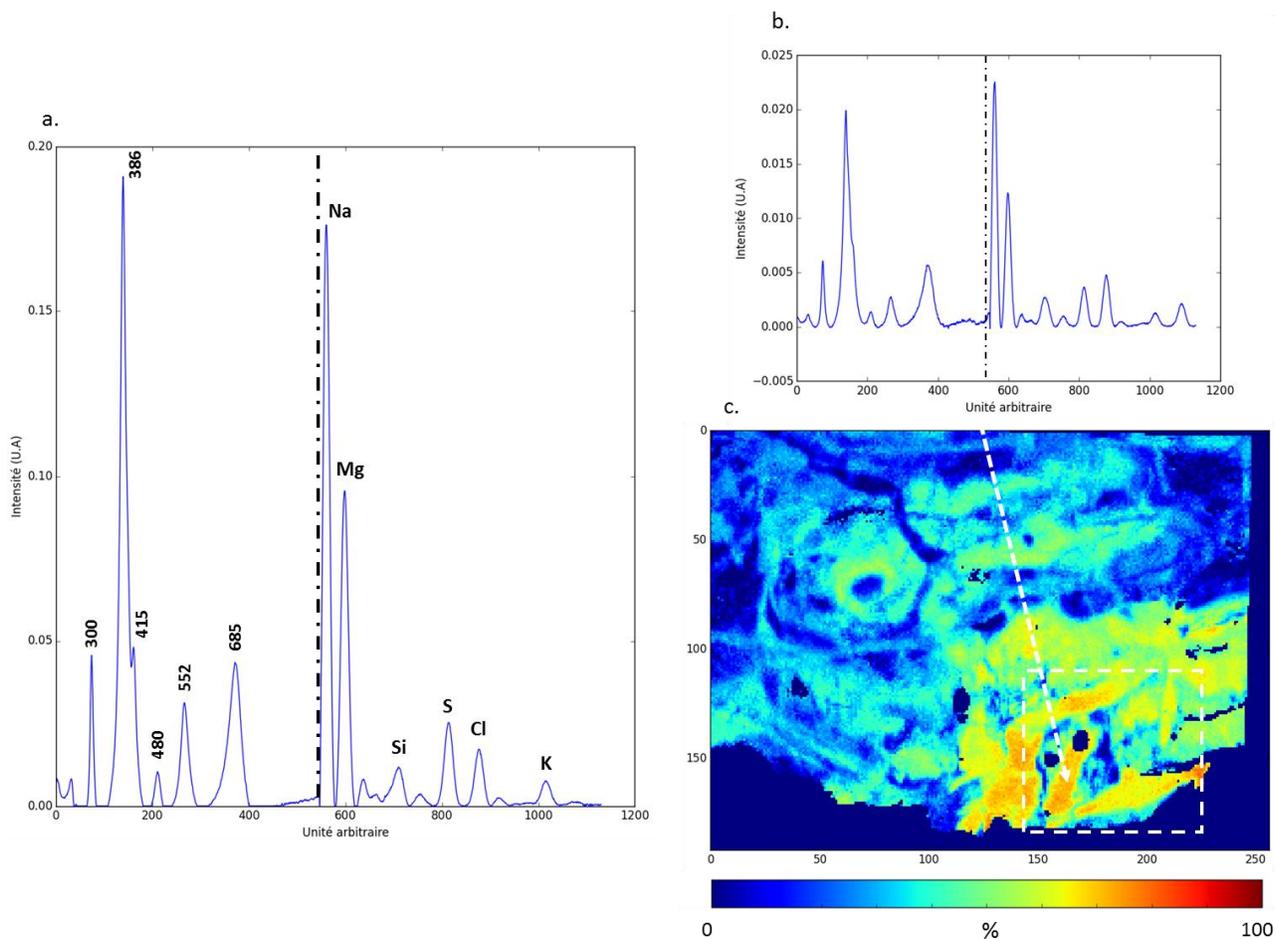


Figure 85 : a) Composante 3 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 4 révélée par MCR-ALS, Figure 86.a, montre un spectre ressemblant fortement à celui de la ferrihydrite dans la partie Raman (717 cm^{-1}) et les éléments Na, Mg, Si, P, S, K et Ca dans la partie EDS. Cette composante révèle donc la présence de la ferrihydrite avec les éléments mineurs d'intérêt que sont P, S et K. La carte des concentrations (Figure 86.c) permet de localiser l'information de la présence conjointe de ferrihydrite et d'éléments mineurs avec une échelle de couleur mettant en évidence certaines zones plus riches que d'autres (30 - 70 %). Un spectre extrait d'une zone intense (Figure 86.b) permet de vérifier l'information extraite par MCR-ALS. On remarque que les zones révélées (dans l'encadré pointillé) par cette composante 4 sont présentes dans les interstices de goethite visibles sur les cartes de concentrations Figure 85.c et Figure 86.c.

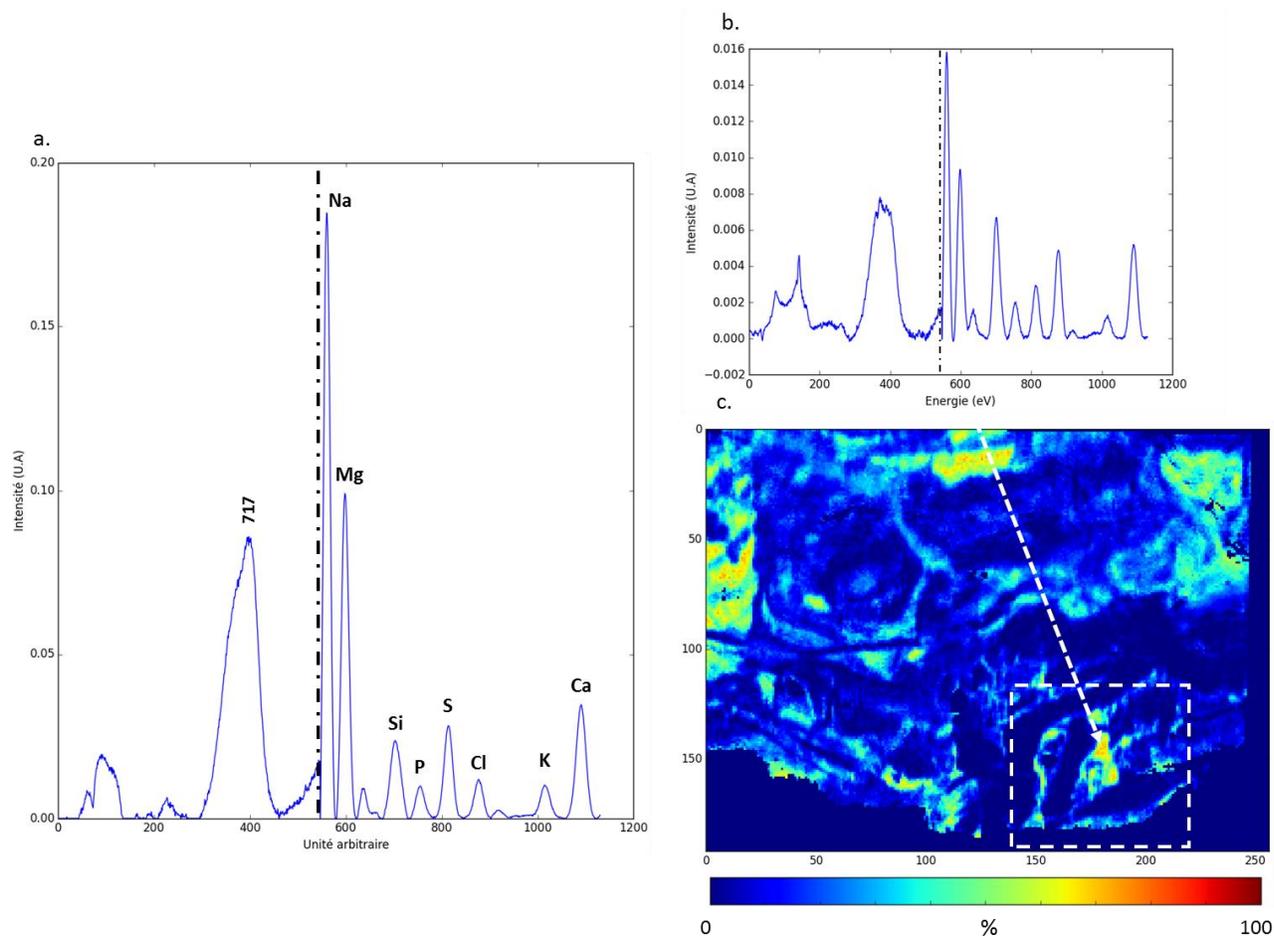


Figure 86 : a) Composante 4 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 5, Figure 87.a, met en évidence la présence de lépidocrocite par l'analyse des pics dans la partie Raman et notamment celui à 250 cm^{-1} . La partie EDS révèle quant à elle les éléments Na, Mg, Si, S et Ca. Le spectre extrait de la zone intense des concentrations (Figure 87.b) est en accord avec l'information révélée par cette composante. On retrouve ici l'information très locale sur des zones de quelques dizaines de micromètres de la présence de lépidocrocite dans la couche de produits de corrosion (Figure 87.c). Contrairement à la CPCA, la MCR-ALS lie la lépidocrocite avec des éléments mineurs. Ceci sera approfondi dans le Chapitre 5 : Discussion.

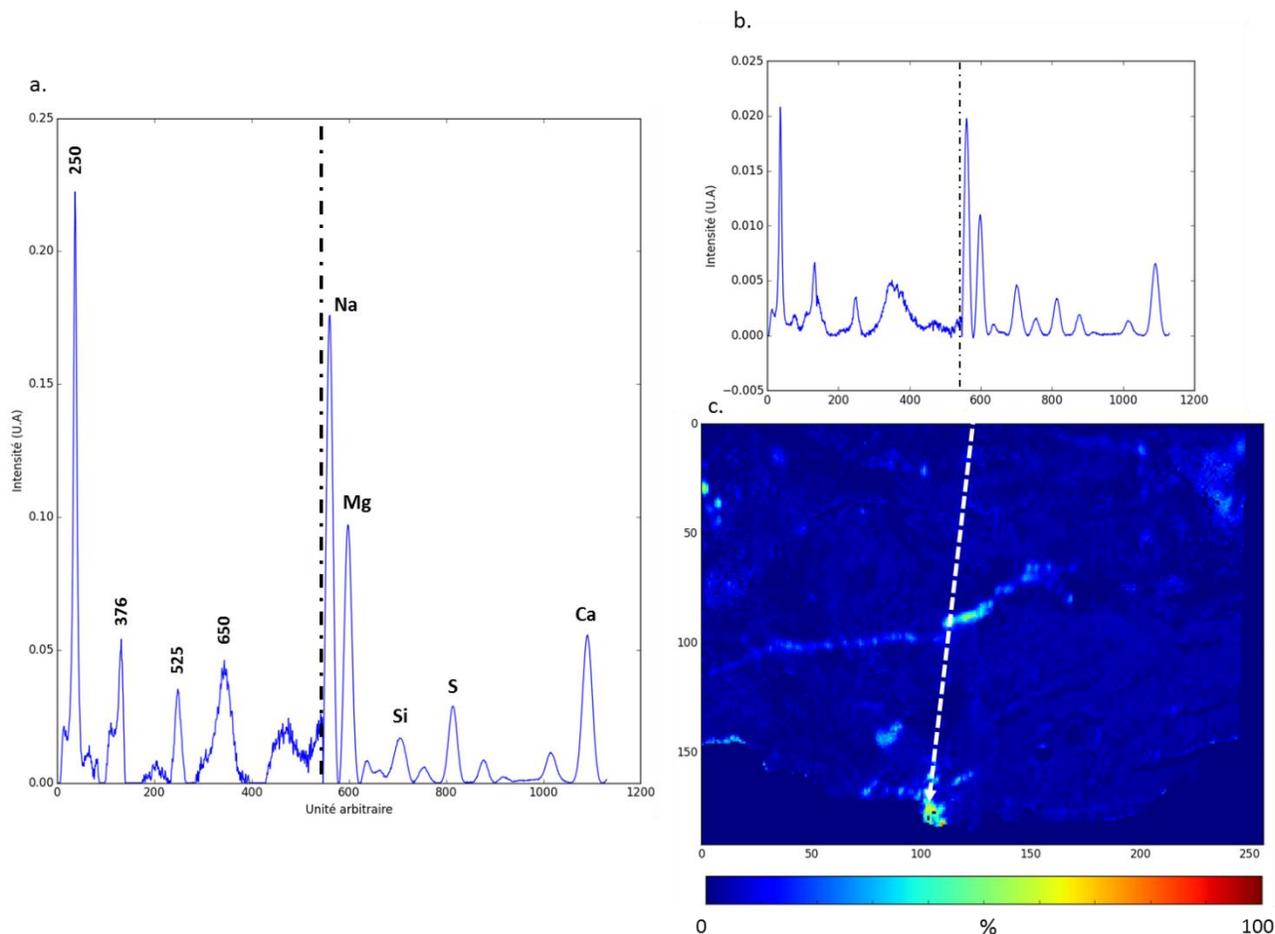


Figure 87 : a) Composante 5 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 6 extraite, représentée Figure 88.a, indique dans la partie EDS la présence de calcium et de goethite dans la partie Raman ($385, 690 \text{ cm}^{-1}$). Les zones en rouges intenses ($> 85 \%$) sur l'image de cette composante présentée sur la Figure 88.c correspondent à la localisation d'une fissure dans la couche de produit de corrosion tandis que les zones de plus faible concentration ($50 - 75 \%$) révèlent la présence simultanée de calcium et de goethite. On retrouve ici les localisations de l'élément Ca donné par les analyses en EDS par région d'intérêt spectrale présentée dans le Chapitre 3. Un spectre extrait Figure 88.b montre bien le mélange calcium - goethite dans ces zones de forte concentration qui sont cependant très localisées sur la cartographie. La présence de goethite et de Ca peut être due à un effet de colmatage de fissures formées dans la couche de produits de corrosion comme cela sera discuté dans le Chapitre 5 : Discussion. Dans les zones bleues moins intenses une colocalisation de cette composante avec la composante 4 MCR-ALS de la ferrihydrite (Figure 87) est mise en évidence.

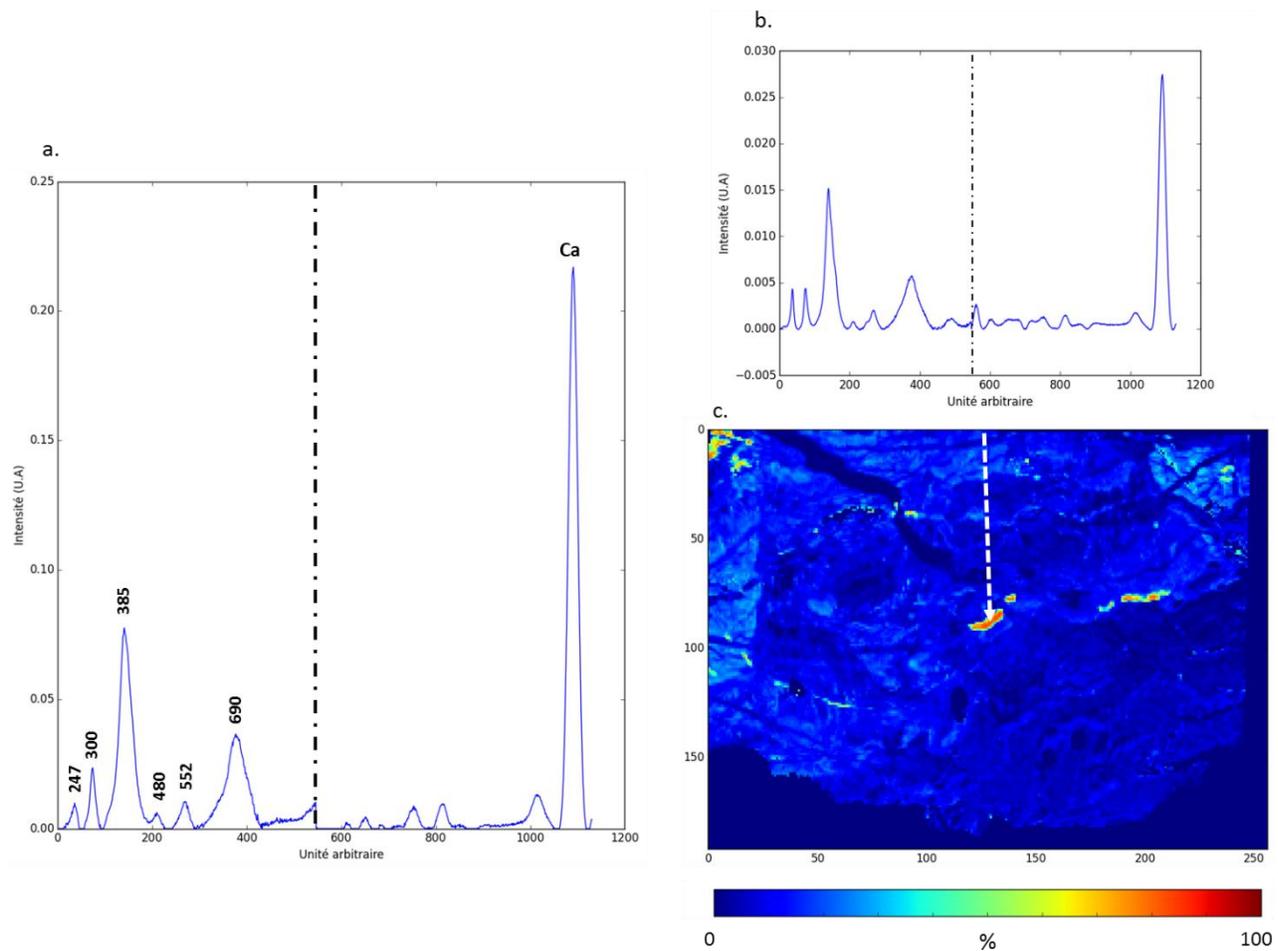


Figure 88 : a) Composante 6 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La dernière composante de la matrice spectrale, Figure 89.a, possède dans la partie EDS les informations Si et P. La partie Raman de cette composante met en évidence les pics caractéristiques de la goethite (300, 400 et 680 cm^{-1}) et est très similaire à la partie positive de la quatrième composante CPCA (Figure 80.a). La carte des concentrations est peu contrastée, les zones les plus significatives sont comprises entre 20 et 40 %. Un spectre extrait (Figure 89.b) de la région mise en avant par cette composante laisse apparaître un mélange goethite – ferrihydrite présent avec les éléments Si et P. L'information préalablement révélée par CPCA se retrouve ici. Il existerait donc sur cette zone analysée des localisations où le mélange Si, P coïnciderait avec les phases goethite - ferrihydrite. La carte des concentrations (Figure 89.c) révèle des zones identiques à celles mises en avant par l'image associée à la quatrième composante obtenue par CPCA (Figure 80.c).

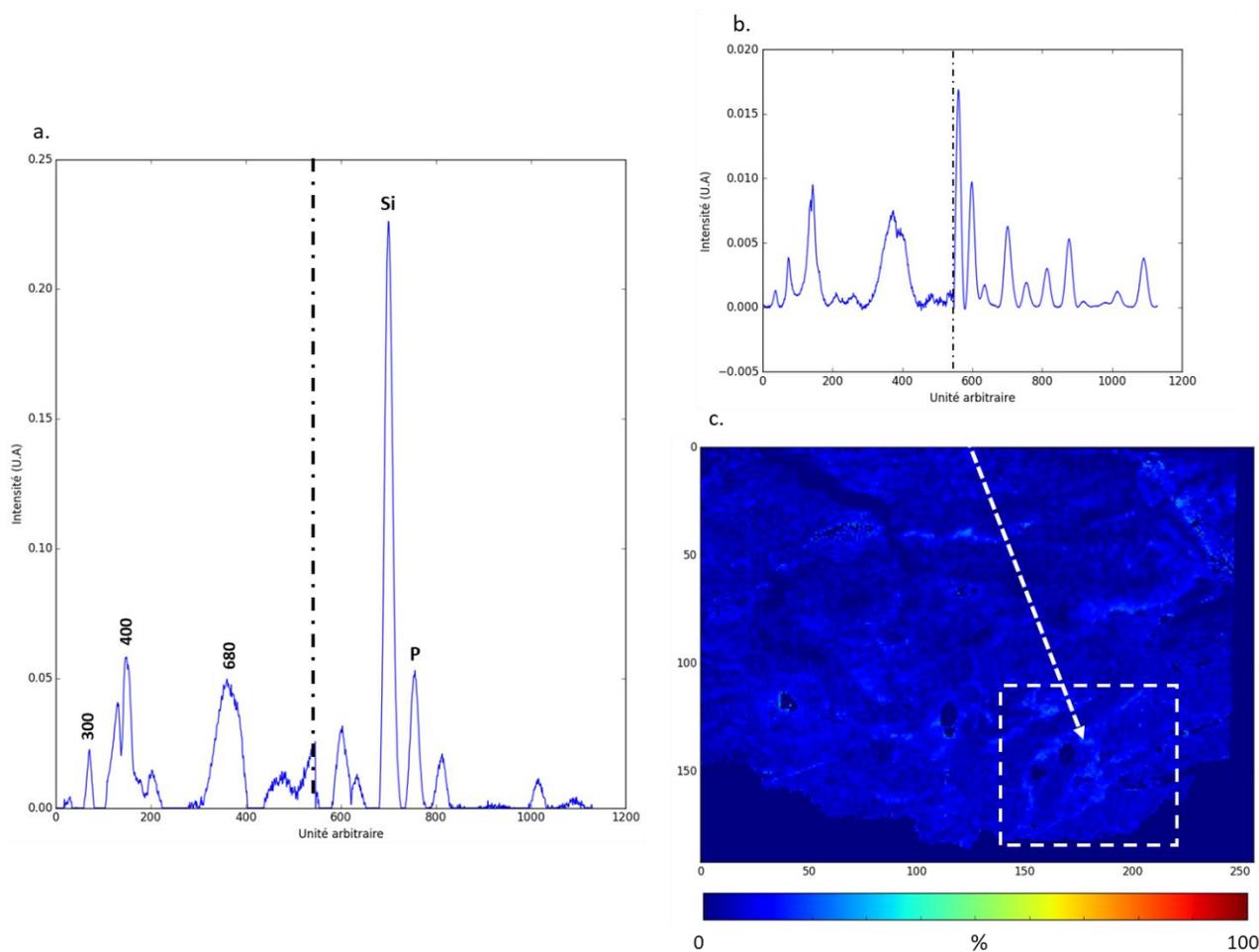


Figure 89 : a) Composante 7 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

Pour conclure, la MCR-ALS appliquée sur les données concaténées permet de mettre en évidence plusieurs co-localisations de phases et d'éléments.

Tout comme avec la CPCA, il est possible d'observer la superposition de l'akaganéite et du chlore, ce qui conforte, dans un premier temps, l'utilisation de la MCR-ALS pour traiter la concaténation des données.

Les différents degrés de cristallinité de goéthite sont identifiés avec une probable présence de Si, Cl, K pour la goéthite mieux cristallisée. Grâce aux cartes de concentrations, on remarque une association privilégiée de ces éléments avec la goéthite bien cristallisée par rapport à sa forme faiblement cristallisée. On retrouve ici une information semblable à celle trouvée par MCR-ALS sur les données Raman seules (Chapitre 4). En croisant les données MCR-ALS, on peut conclure que l'élément mineur soufre (S) est co-localisé avec les deux types de goéthite.

La ferrihydrite quant à elle est co-localisée avec les éléments mineurs P, S, K et les variations de concentration de ces informations sont lues avec la carte de concentration associée (Figure 86.c).

Le rapport d'intensité du calcium dans les fissures ressort sur la composante 6 et domine dans cette composante l'information Raman. Il est néanmoins possible de distinguer des nuances de concentration (Figure 88.c) permettant de localiser des zones où le calcium est présent en quantité moins importante.

La dernière information présente sur la composante 7 se révèle peu intense sur l'ensemble de sa carte de concentration (Figure 89.c). Cependant, les variations visibles correspondent à un mélange goethite - ferrihydrite avec les éléments Si et P. Le mélange des deux phases cristallines, qui ont tendance à être anti-corrélées, est dû à la résolution spatiale (le micron).

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 6 et sera repris et discuté dans le Chapitre 5 : Discussion.

Tableau 6 : Résumé des informations extraites de la MCR-ALS appliquée sur la concaténation des données spectrales Raman et EDS.

Composante MCR-ALS	Raman	EDS	Concentration significative (%)
1	Akaganéite	Cl	50 - 80
2	Goethite G3	Na, Mg, S	40 - 60
3	Goethite G12	Na, Mg, Si, S, Cl, K	40 - 80
4	Ferrihydrite	Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca	30 - 70
5	Lépidocrocite	Na, Mg, Si, S, Ca	50 - 80
6	Goethite	Ca	50 - 75 et > 85
7	Goethite ferrihydrite	Si, P	20 - 40

c) ACOM

Les deux techniques d'analyses précédentes mettent en évidence des co-localisations de phases et d'éléments. Cependant, elles ne permettent pas d'évaluer la quantité d'information provenant de chacune des techniques. Lors du calcul CPCA, la déflation s'applique avec les composantes globales. Elle ne prend donc pas en compte la spécificité de chacun des jeux de données mais plutôt le comportement global analysé. Pour intégrer les quantités d'information exprimées par chacun des blocs, l'Analyse en Co-inertie Multiple (ACOM) [97, 98] utilise une déflation basée sur les composantes « par bloc » pour soustraire à chaque étape la quantité d'information exprimée par chacun des jeux de données.

Afin d'étudier ce que cette méthode peut apporter sur la description des couches de produits de corrosion, le même jeu de données concaténées que dans les deux analyses précédentes est utilisé.

Le Tableau 7 résume les contributions de chacun des tableaux de données. Le premier indicateur (λ_g) est la contribution totale des composantes par bloc à la composante globale. Le deuxième indicateur (λ_k) indique la contribution de chaque bloc (k) à la part de covariance décrite par la composante globale. Enfin, la dernière ligne permet d'évaluer le degré de corrélation entre les composantes par bloc et la composante globale associée.

Tableau 7 : Tableau des indicateurs de l'ACOM appliquée sur données spectrales concaténées Raman-EDS.

Composante		1	2	3	4	5
λ_g (%)		41,71	89,39	46,12	76,24	81,32
λ_k (%)	Raman	18,97	4,26	30,56	76,04	81,23
	EDS	22,74	85,13	15,56	0,20	0,09
Corrélation avec la composante globale	Raman	0,97	0,72	0,06	1,00	1,00
	EDS	0,96	1,00	0,91	0,99	-0,99

Cette technique multibloc permet d'extraire l'information qui co-varie le plus entre plusieurs jeux de données sous forme d'une composante globale qui synthétise l'information. La composante globale donne accès à des composantes par bloc (voir paragraphe Analyse de CO-inertie Multiple (ACOM) du Chapitre 1) permettant de calculer la variance exprimée dans chacun des blocs. Le Tableau 8 résume les variances exprimées par chaque composante par bloc pour les deux types de données analysées (Raman et EDS). On observe que les variances associées aux différentes composantes diminuent rapidement. Les quatre premières composantes ACOM seront analysées. Elles expriment 90,3% de variance totale des données Raman et 99,6% des données EDS.

Tableau 8 : Variances exprimées par les composante spectrales par bloc ACOM Raman et ACOM EDS.

Composante		1	2	3	4	5
ACOM Raman	Pourcentage de variance associé	79,2	5,2	3,9	2,0	0,2
ACOM EDS	Pourcentage de variance associé	60,7	35,4	3,1	0,4	0,2

Dans cette étude, les composantes par blocs seront analysées de manières spectrale et spatiale : les informations seront lues grâce à l'étude des pics caractéristiques des phases/éléments et les images standardisées associées permettront de comparer la localisation des informations. Pour faciliter la comparaison visuelle des composantes, un masque noir correspondant aux points retirés par le prétraitement des zones d'intérêt a été superposé aux cartographies.

Sur la Figure 90, les deux premières composantes par bloc extraites de la première composante globale sont observées. La composante Raman révèle en négatif les pics caractéristiques de la goethite (300, 387, 552 cm^{-1}) tandis qu'en positif, le couple de pics 315 et 720 cm^{-1} rattache cette information à l'akaganéite.

En observant le spectre 1 (Figure 92.1) extrait d'une zone intense de l'image associée à la composante par bloc Raman (Figure 91.a), on observe que les zones positives intenses révèlent de la ferrihydrite et de l'akaganéite. La composante par bloc Raman positive exprime donc un mélange de ces deux phases.

La composante EDS révèle en positif les éléments chlore et calcium tandis qu'en négatif se sont les éléments Na et Mg qui sont observés. Les λ_k des deux composantes présentées dans le Tableau 7 sont respectivement de 18,97 % et 22,74 % pour le Raman et l'EDS. Ces valeurs sont proches et la corrélation de chacune des composantes avec la composante globale est forte comme l'indiquent les coefficients de corrélation du Tableau 7. Ces deux composantes sont donc équivalentes en termes de contribution d'information. Cependant, les images associées aux composantes par bloc (Figure 91.a et Figure 91.b) ne montrent pas d'importantes zones de recouvrement. Le mélange ferrihydrite - akaganéite et l'information chlore ne sont donc pas corrélés. De plus, la mesure de la covariance, mesurant le lien entre les tableaux de données et présentée dans le Tableau 7, est peu élevée (41,71 %) ce qui implique qu'il n'a été vraiment possible de trouver une information commune aux deux tableaux de données.

On remarque que l'association des deux composantes Raman et EDS est très proche de ce qui a été obtenu pour la première composante en CPCA. On peut voir ici que la contribution qui l'emporte le plus par la CPCA est l'information EDS puisque l'image associée à cette composante CPCA (Figure 77.c) est très similaire à celle de la composante par bloc EDS (Figure 91.b). L'ACOM permet donc d'estimer la contribution de chacun des jeux de données que ce soit à l'aide des images associées aux composantes ou des indicateurs mathématiques disponibles.

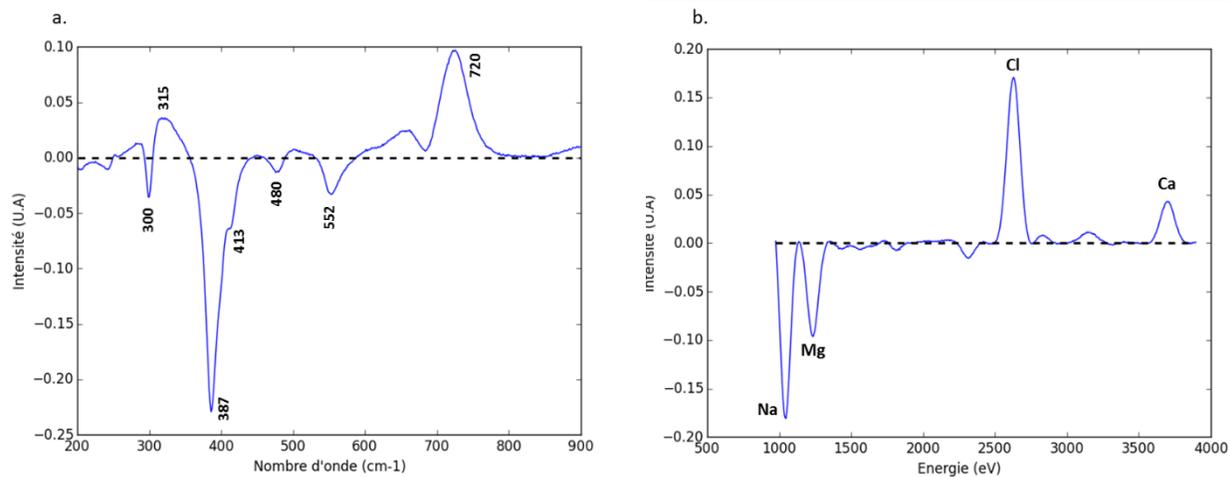


Figure 90 : Première composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

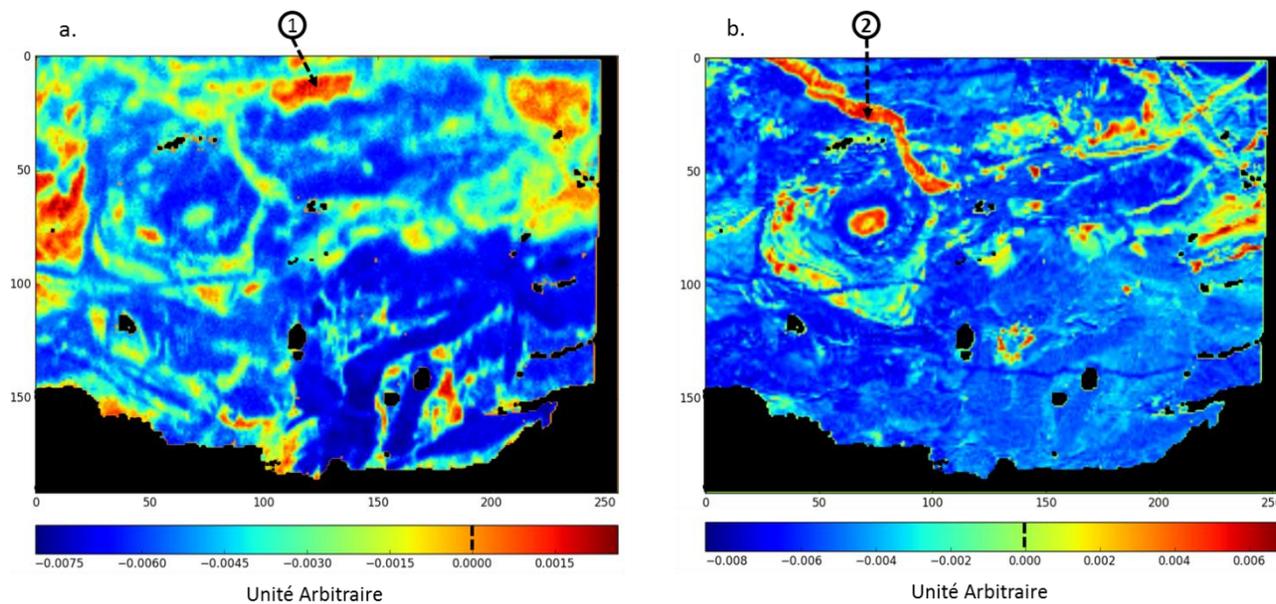


Figure 91 : Images associées à la première composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

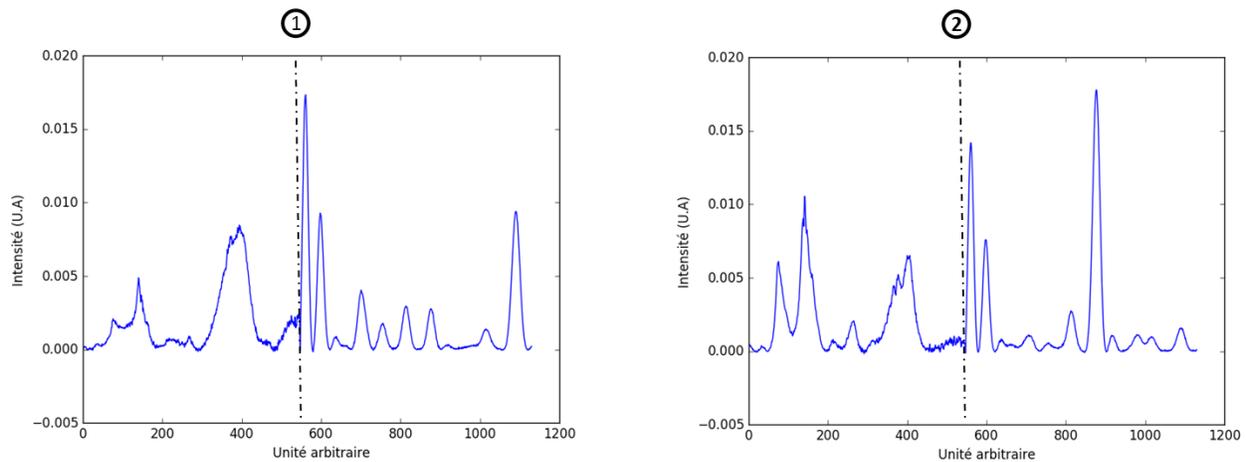


Figure 92 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 91.a et 2) de la Figure 91.b.

Les deux composantes par bloc extraites de la deuxième composante globale sont visibles Figure 93.a et Figure 93.b. En positif, la composante Raman montre un mélange d'information : un pic fin et peu intense à 250 cm^{-1} ainsi qu'une large bande autour de 700 cm^{-1} . Cette partie positive est donc représentative d'un mélange de ferrihydrite et de lépidocrocite. L'étude du spectre 1 extrait (Figure 95.1) de l'image associée (Figure 94.a) permet d'observer des zones de mélanges de ces deux espèces. Le pic caractéristique de la lépidocrocite reste faible en intensité devant celui de la ferrihydrite. En négatif, les pics caractéristiques de l'akaganéite sont visibles ($308, 388, 540$ et 720 cm^{-1}). La composante par bloc EDS associe Si, P, K et Ca à la ferrihydrite/lépidocrocite en positif et Na, Mg, Cl à l'akaganéite en négatif. On observe une bonne superposition des informations positives (rouge - jaune) et négatives (bleu) sur les cartes des images associées (Figure 94).

Cette observation est bien traduite par les indicateurs (Tableau 7) de l'ACOM. En effet, la covariance, mesurant le lien entre tableaux, est forte (82,89 %) ce qui indique qu'il a été possible d'identifier une information commune aux deux blocs de données. L'EDS contribue à hauteur de 85,13 % à la formation de la composante globale tandis que le Raman contribue à hauteur de 4,26 %. On peut expliquer cette différence par le fait que la variance associée à l'EDS est environ sept fois supérieure à celle du Raman (voir Tableau 8). Enfin, les corrélations des composantes par bloc avec la composante globale sont élevées : 0,72 pour le Raman et 1,00 pour l'EDS. Tout ceci contribue à montrer que les informations trouvées par cette deuxième composante sont liées : l'akaganéite est corrélée à la présence de chlore et la ferrihydrite, présente en mélange, est localisée avec des éléments mineurs (P, K, Ca) malgré la présence de forte zone de calcium (Figure 95).

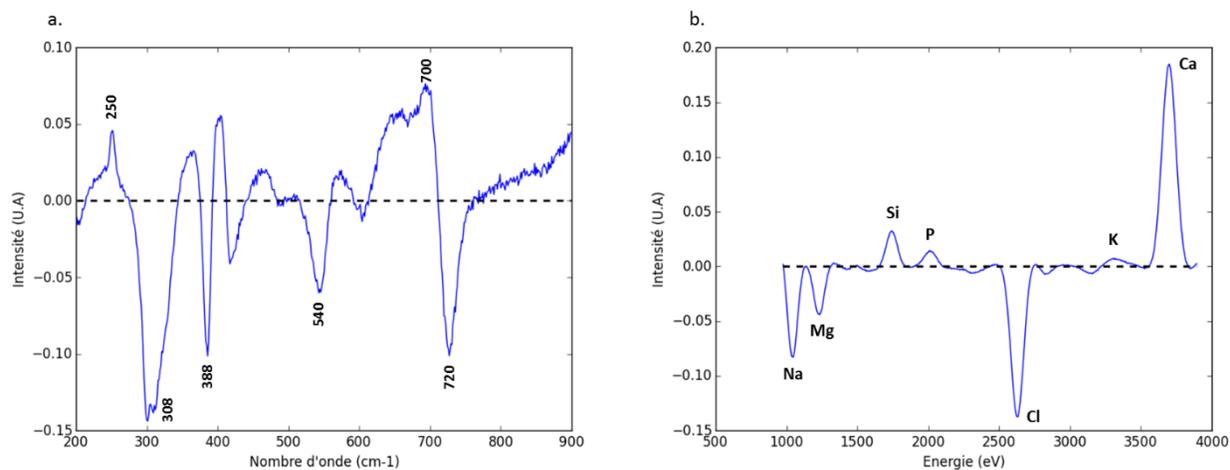


Figure 93 : Deuxième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

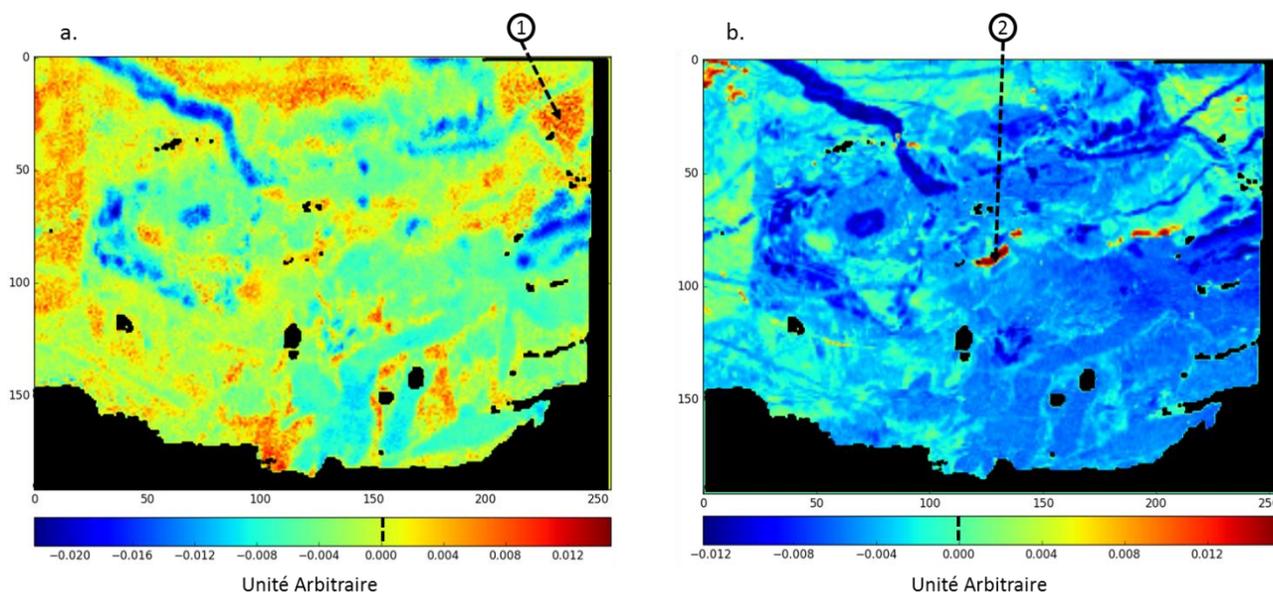


Figure 94 : Images associées à la deuxième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

On remarque que les zones révélées ici ont la même localisation que la composante 2 (Figure 78.c) de la CPCA et que la composante 4 de la MCR-ALS (Figure 86.c). Les informations de localisation se recoupent entre ces trois méthodes. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant.

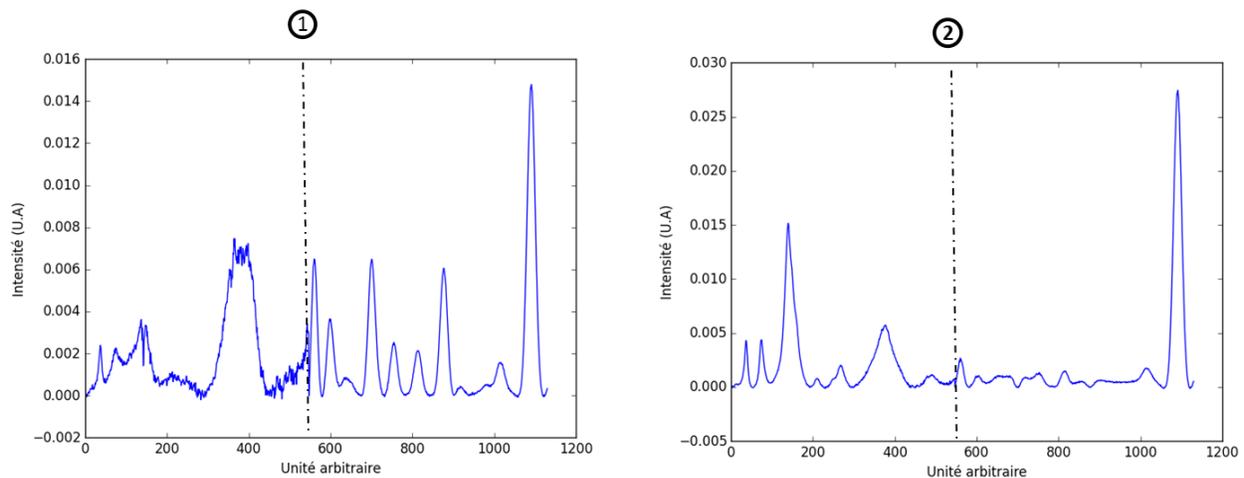


Figure 95 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 94.a et 2) de la Figure 94.b.

La troisième composante globale extraite par l'ACOM permet d'obtenir les composantes par bloc visibles Figure 96.a et Figure 96.b. On retrouve ici l'information liée à la différence de cristallinité de la goethite déjà mise en évidence par l'application de MCR-ALS et de l'ACP sur le jeu de donnée Raman seul (voir Chapitre 3). Autour de 400 cm^{-1} , il y a une brusque variation négatif/positif liée à la position du pic caractéristique de cette espèce. Un épaulement sur le pic principal est présent dans le cas de la goethite bien cristallisée et absent lorsque le degré de cristallinité est plus faible. En EDS, l'information positive exprime les éléments Na, Cl et Ca tandis qu'en négatif, un mélange Si, P est révélé.

Ce mélange de silicium et de phosphore est présent comme un liseré sur l'image par bloc EDS associée (Figure 97.b). On retrouve ici la même localisation que par CPCA (image de la composante 4, Figure 80.c) et que par la 7^{ème} composante obtenue par MCR-ALS. L'information Si, P est mélangée à l'information de la présence de goethite bien cristallisée mais aussi de celle de ferrihydrite du fait de la présence d'un large pic à 684 cm^{-1} lié à cette phase sur la composante. De plus, des zones négatives sur l'image de la composante par bloc Raman (Figure 97.a) se superposent à des zones caractéristiques de ferrihydrite (image de la composante par bloc Raman, Figure 91.a). La ferrihydrite apparaît comme étant anti-corrélée à la goethite de manière générale mais l'information Si-P est commune à ces deux phases dans cette zone. Le spectre extrait de la zone négative de l'image associée à la composante par bloc EDS est visible Figure 98.2. Il montre le mélange de ferrihydrite et de goethite dans la partie Raman de ce spectre.

La covariance globale de cette composante est de 46,12 %. Les informations extraites de ce couple de composantes ne révèlent donc pas une information grandement commune aux deux tableaux. Ceci peut s'expliquer par le faible nombre de pixels représentatifs (intenses) des informations EDS.

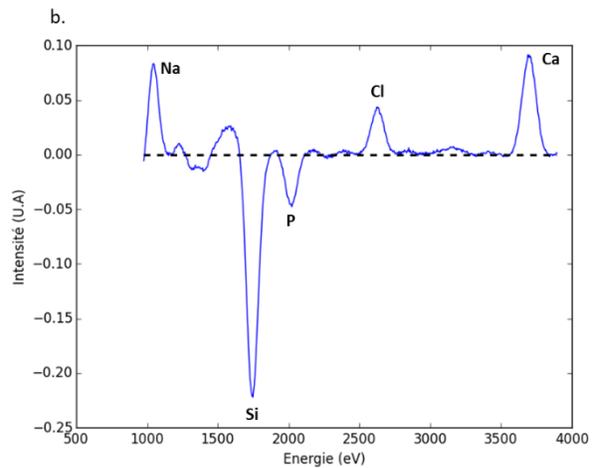
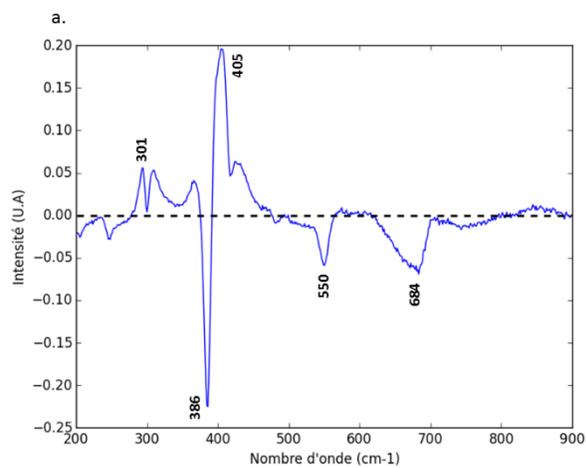


Figure 96 : Troisième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

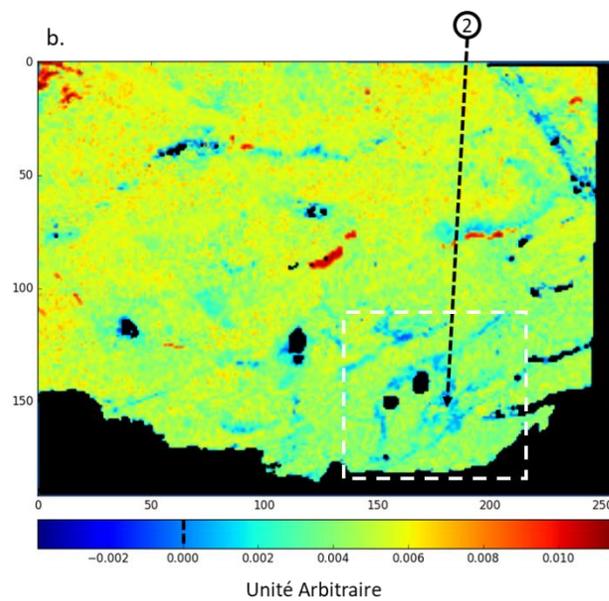
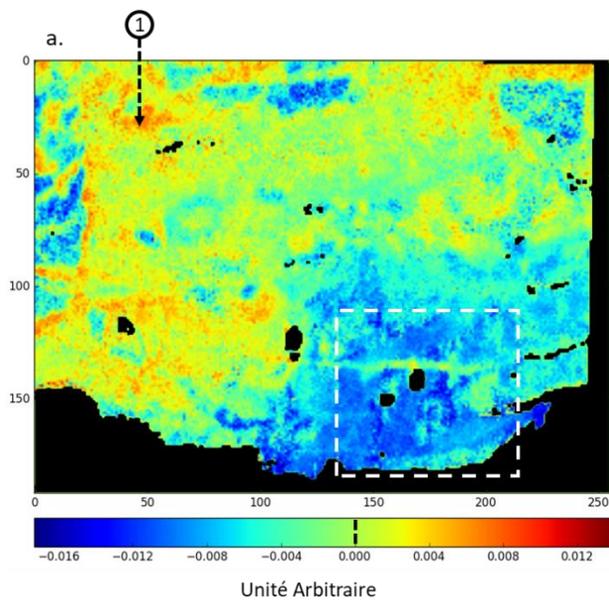


Figure 97 : Images associées à la troisième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

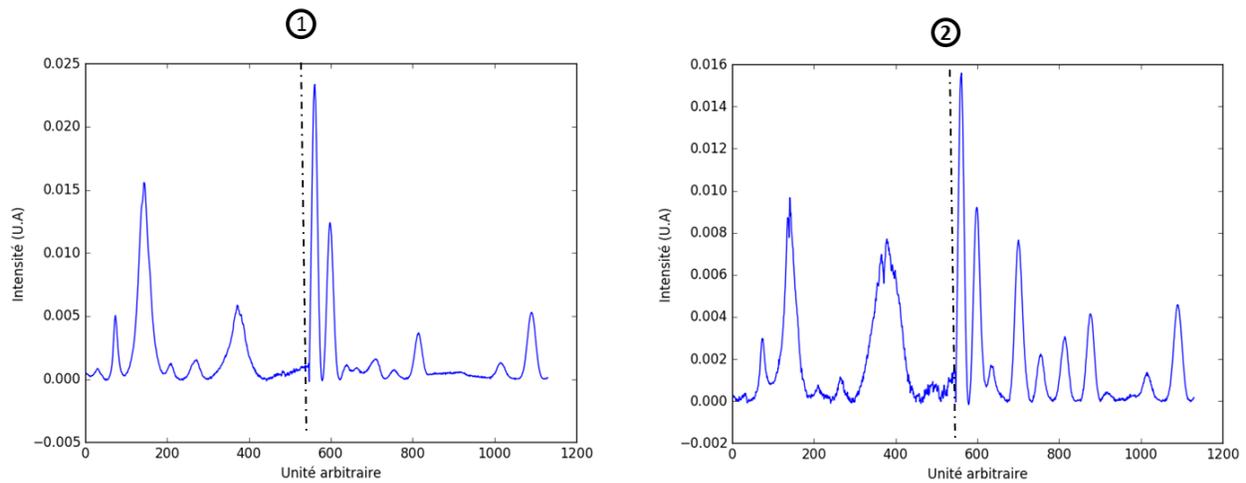


Figure 98 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 97.a et 2) de la Figure 97.b.

Le quatrième couple de composantes par bloc, visible Figure 99.a et Figure 99.b, révèle en positif la phase cristalline lépidocrocite, avec son pic caractéristique à 250 cm^{-1} , sans corrélation élémentaire et en négatif un mélange ferrihydrite - akaganéite corrélé aux éléments Na, Si, P, Cl et Ca. Il faut rester vigilant quant à l'interprétation de la contribution des données EDS car celle-ci est très faible (0,2 %) devant la contribution Raman (76,04 %). Malgré la faible variance qui leur est associée (0,5 %) les éléments révélés sont des éléments d'intérêts. Sur l'image associée à la composante par bloc Raman, Figure 100.a, on observe en positif la localisation de la lépidocrocite. On remarque, en négatif sur l'image associée à la composante par bloc EDS (Figure 100.b) que les zones bleues sombres intenses (comme celle pointée en 2 dont le spectre 2 a été extrait), se superposent bien à celles trouvées sur les scores positifs de la composante par bloc 3 Raman Figure 94.a.

Ce quatrième couple de composantes permet donc de localiser la lépidocrocite non corrélée avec des éléments spécifiques même si elle est présente avec certains éléments sur ces zones comme le montre le spectre extrait 1, Figure 101.1 dans une des zones intenses de présence de cette composante. Pour cette composante, on retiendra principalement que la lépidocrocite n'est pas préférentiellement corrélée avec des éléments mineurs.

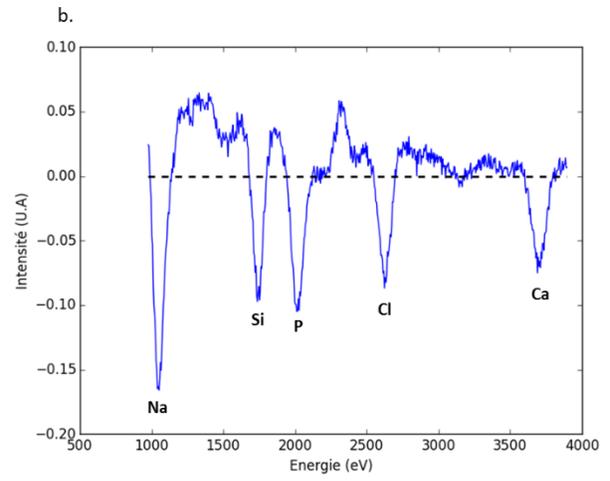
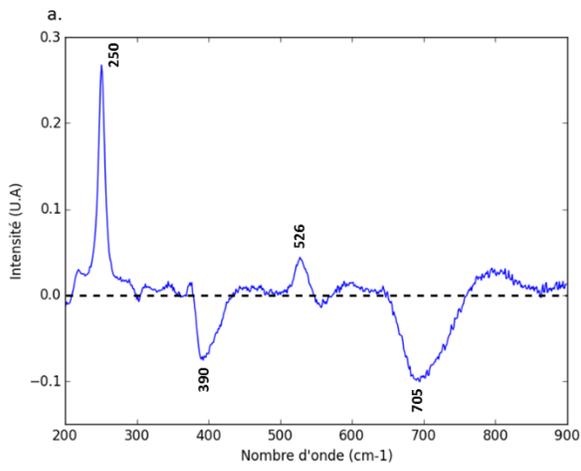


Figure 99 : Quatrième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

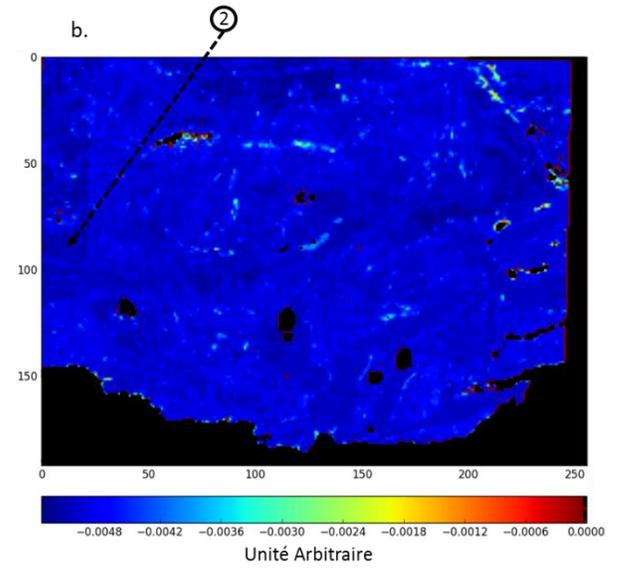
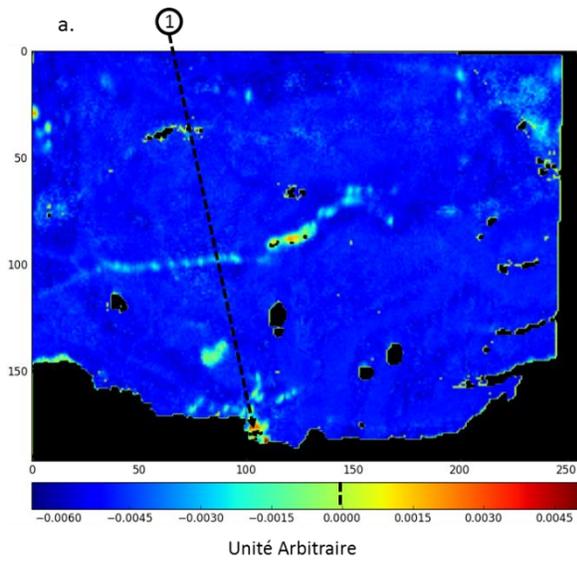


Figure 100 : Images associées à la quatrième composante par bloc (a) Raman et par bloc (b) EDS.

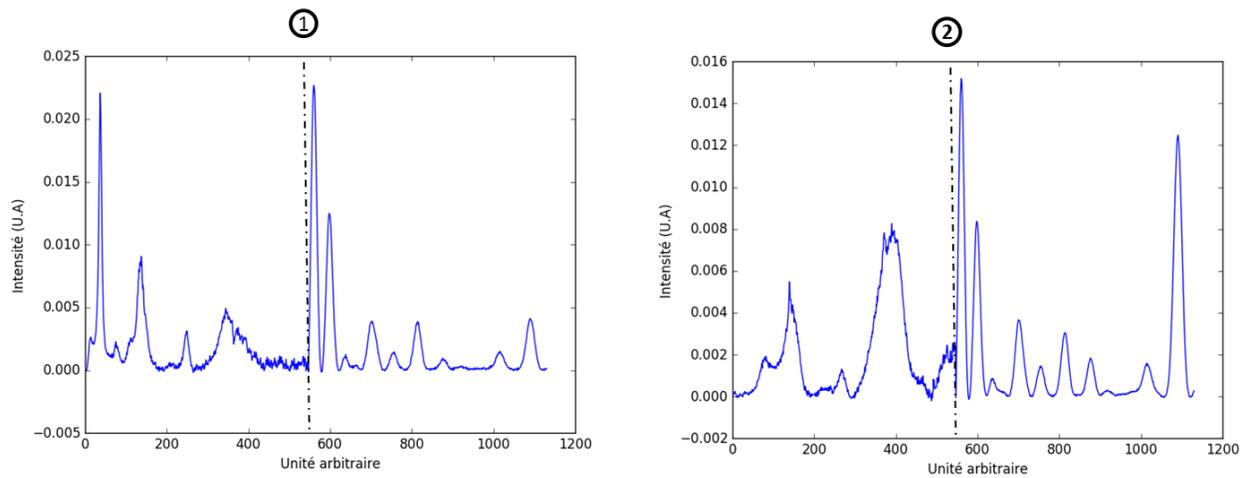


Figure 101 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 100.a et 2) de la Figure 100.b.

Les résultats de l'ACOM sur les données spectrales sont synthétisés Tableau 9. Cette méthode permet d'obtenir des composantes par blocs caractéristiques de chaque bloc de données (Raman et EDS) à partir d'une composante globale. On observe ainsi la part d'information fournie par les techniques d'analyses utilisées. Des résultats concordant avec les deux analyses précédentes sont obtenus.

Ainsi l'élément de validation qu'est la co-localisation de l'akaganéite avec le chlore est présent. La ferrihydrite est décrite en mélange avec les éléments P, K, Ca. Il semble aussi y avoir un lien avec les éléments Si, P et cette phase mélangée avec de la goethite. L'ACOM identifie bien la variation de cristallinité de la goethite. Enfin, la lépidocrocite semble ne pas être corrélée à des éléments spécifiques tout comme l'indique la cinquième composante CPCA (Figure 81.a).

Tableau 9 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée sur la concaténation des données spectrales Raman et EDS.

Composante	Partie positive (+) ou négative (-)	Raman	EDS	Comparaison des images des composantes par bloc Raman et EDS
1	+	Akaganéite Ferrihydrite	Cl, Ca	Pas de superposition
	-	Goethite	Na, Mg	Superposition des zones d'information
2	+	Ferrihydrite Lépidocrocite	Si, P, K, Ca	Superposition des zones d'information
	-	Akaganéite	Cl	Superposition des zones d'information
3	+	Goethite G3	Na, Cl, Ca	Faible superposition des zones d'information
	-	Goethite G12 Ferrihydrite	Na, Mg, S, Cl	Superposition en certaines zones
4	+	Lépidocrocite	Aucun	Non, phase non corrélée
	-	Akaganéite Ferrihydrite	Na, Cl, Ca	En certaines zones

2. Etude de la concaténation des données réduites Raman et EDS

Comme cela a été montré dans le Chapitre 3, les résultats obtenus par la méthode MCR-ALS appliquée aux données Raman permettent d'obtenir des quantifications de phases pour chaque pixel. Dans cette partie, ces données obtenues par MCR-ALS pour le Raman sont utilisées pour décrire les données de manière réduite. Ainsi le jeu de données Raman est constitué des phases goethite bien cristallisée (« G12 »), goethite peu cristallisée (« G3 »), ferrihydrite, akaganéite et lépidocrocite. Chaque canal d'information correspond à une phase déterminée par l'analyse des spectres purs résultants de la MCR-ALS. Les données réduites EDS utilisées sont les mêmes que celles étudiées dans le chapitre précédent par ACP. Pour mémoire, elles sont constituées des éléments Na, Mg, Al, S, P, Cl, K et Ca.

a) CPCA

Les données réduites ont des unités différentes : des pourcentages pour les données Raman et des nombres de coups pour les données EDS. Il faut donc centrer et réduire chaque tableau avant de concaténer les données. Cela permet à l'ensemble des variables, constituées par les phases pures pour les données Raman et la zone des intensités de chaque élément pour les données EDS, d'avoir une contribution équivalente lors de la construction des composantes principales.

L'étude de la variance exprimée permet une nouvelle fois d'évaluer un nombre significatif de composantes. Il faut noter que l'ACP appliquée sur ce jeu de données concaténé (CPCA) est limitée en nombre possible de composante. En effet, il y a 14 variables dans ces données concaténées donc il ne pourra y avoir, au maximum, que 14 composantes principales pour décrire les informations contenues dans les données. La première rupture de pente significative se produit au niveau de la 4^{ème} composante principale. Ces quatre premières composantes expriment 51% de variance.

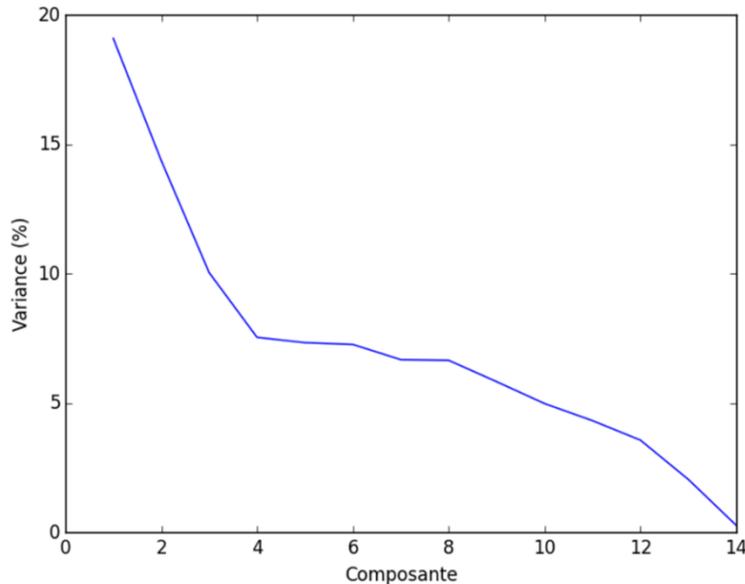


Figure 102 : Courbe de variance en fonction des composantes principales.

La première composante exprime 19,1 % de variance. Sur la Figure 103.a, la goethite bien cristallisée s'exprime seule dans la partie positive Raman. Elle semble n'être corrélée à aucun élément dans la partie EDS. Dans la partie négative Raman, on lit un mélange d'akaganéite et de ferrihydrite tandis que la partie EDS révèle la présence des éléments S, K et Ca. L'information ferrihydrite prédomine légèrement celle de l'akaganéite de par son intensité dans la composante. La carte de l'image associée (Figure 103.b) permet de localiser les informations extraites. Les zones bleues et bleues-vertes mettent en avant la ferrihydrite, seule, mais aussi en mélange avec l'akaganéite. Le spectre extrait (Figure 104.1) montre un mélange ferrihydrite – akaganéite avec les éléments S, K, Ca mis en avant par la première composante. On notera également une forte expression de Na et Mg. Les zones rouges montrent bien la présence de goethite G12 comme l'illustre le spectre extrait Figure 104.2. On observe sur ce spectre extrait que la goethite G12 est présente avec des éléments mineurs. La composante révèle donc que la goethite G12 n'est pas associée à des éléments de manière préférentielle.

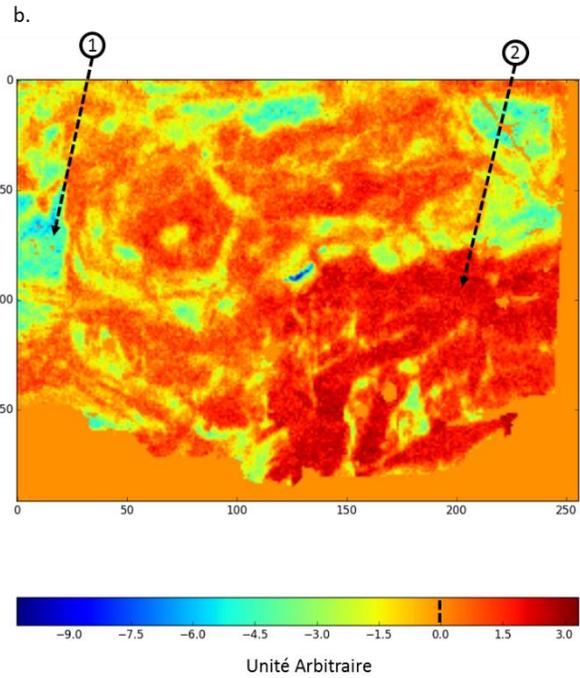
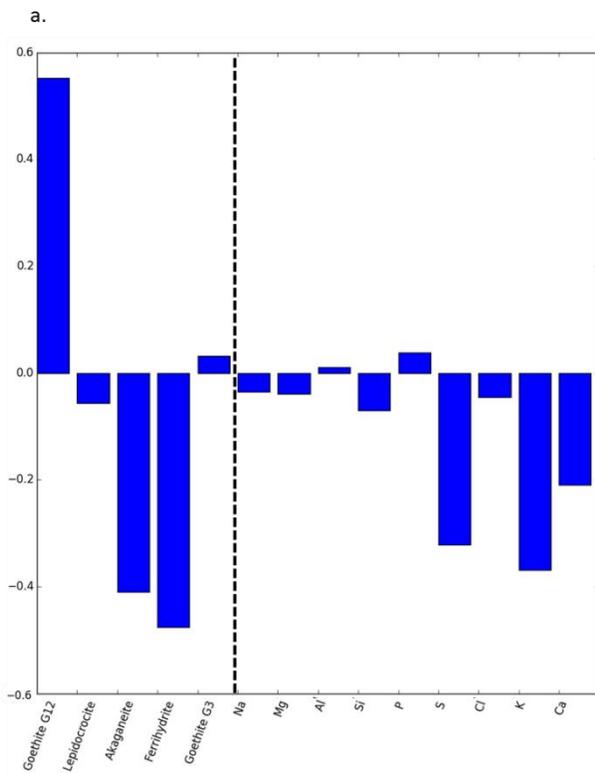


Figure 103 : a) Première composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec b) l'image correspondante.

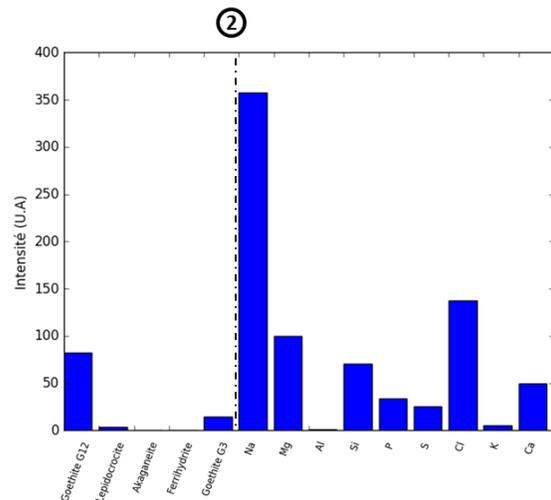
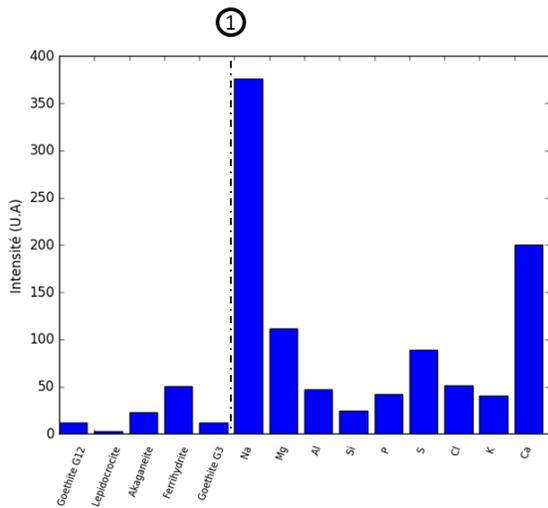


Figure 104 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 26.a et 2) de la Figure 26.b.

La deuxième composante (Figure 105.a) exprime 14,4 % de variance. La partie positive Raman exprime un mélange d'akaganéite et de ferrihydrite. L'information akaganéite domine le signal de cette composante devant celle de la ferrihydrite. La partie positive EDS révèle la présence de chlore. Ainsi les zones positives intenses de l'image associée (Figure 105.b) mettent en évidence les localisations de présence conjointe d'akaganéite et de chlore. Le spectre extrait (Figure 106.1) de cette zone montre bien la dominance de

l'akaganéite et du chlore. En négatif, il y a une expression importante de la goéthite moins bien cristallisée de type G3 corrélée aux éléments Na, Mg, S et K. Cette information s'observe dans les parties négatives de l'image associée (Figure 105.b) et sur le spectre extrait d'une de ces zones (Figure 106.2). Le spectre extrait Figure 106.2 ne montre pas la présence de goéthite G3 seule mais en mélange avec la goéthite G12. En se rapportant aux deux composantes MCR-ALS calculées seules, on remarque que la goéthite G3 et G12 sont mélangées. Ici, la composante permet de localiser les zones où la goéthite G3 est présente avec les éléments Na, Mg, S et K.

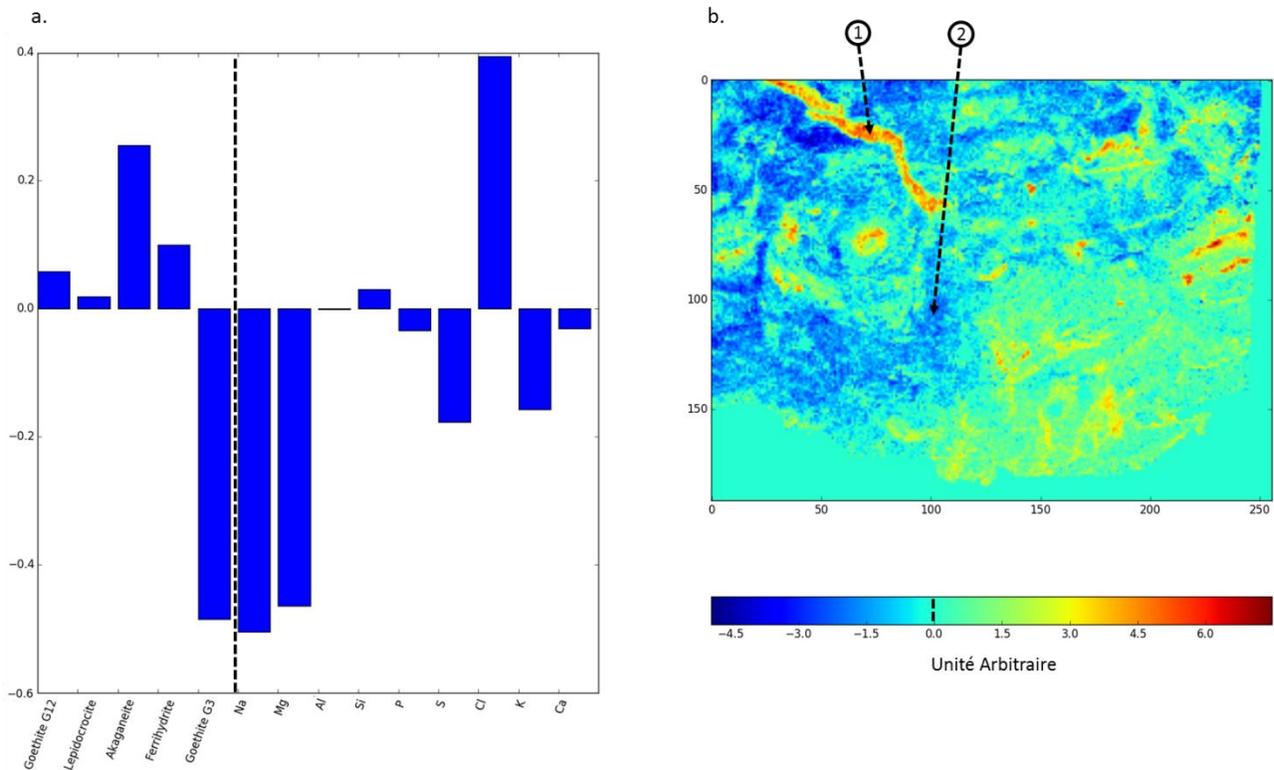


Figure 105 : a) Deuxième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec b) l'image correspondante.

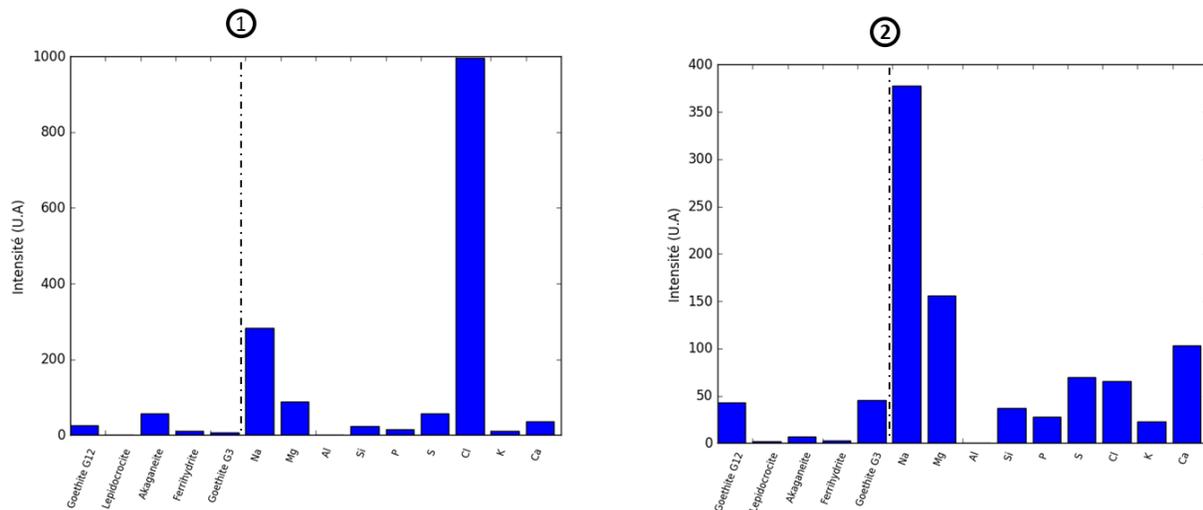


Figure 106 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 105.a et 2) de la Figure 105.b.

La troisième composante, visible Figure 107.a, exprime 11 % de la variance totale. On retrouve dans la partie positive Raman l'akaganéite mais cette fois-ci, corrélée à la goethite peu cristallisée. La partie EDS lie cette information Raman aux éléments Na, Mg et Cl. Ces informations sont similaires avec l'interprétation obtenue de la deuxième composante. Cependant, on observe que les zones rouges de l'image associée (Figure 107.b) sont plus importantes en termes de quantité de pixel que celles représentées par l'image associée à la deuxième composante (Figure 105.b). L'akaganéite est donc, d'après cette composante, en mélange avec la goethite. Le spectre extrait (Figure 108.1) de cette zone confirme cette observation.

En négatif, un mélange ferrihydrite et lépidocrocite apparaît corrélé aux éléments Si, P, K et Ca. L'information exprimée par cette composante est la même que celle analysée pour les données spectrales (Figure 93.c, par exemple). Le mélange Si et P est présent comme un liseré d'éléments visibles dans les zones vert clair de l'image associée Figure 107.b. Les zones très négatives (bleues) expriment la dominance du calcium dans la fissure (voir par exemple, Figure 78.c). La dominance de la lépidocrocite se localise dans les zones vert-bleues. Le spectre extrait Figure 108.2 montre le mélange lépidocrocite-ferrihydrite avec les éléments Si, P, K et Ca.

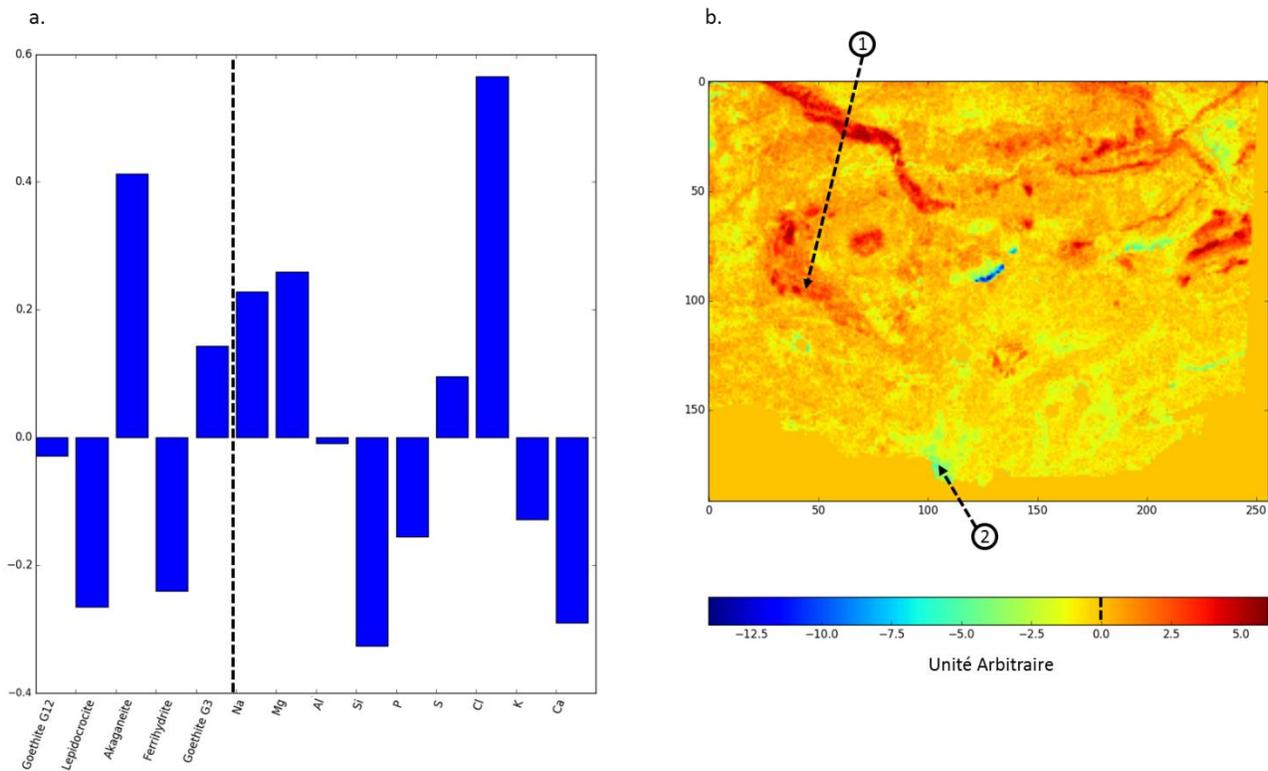


Figure 107 : a) Troisième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec b) l'image correspondante.

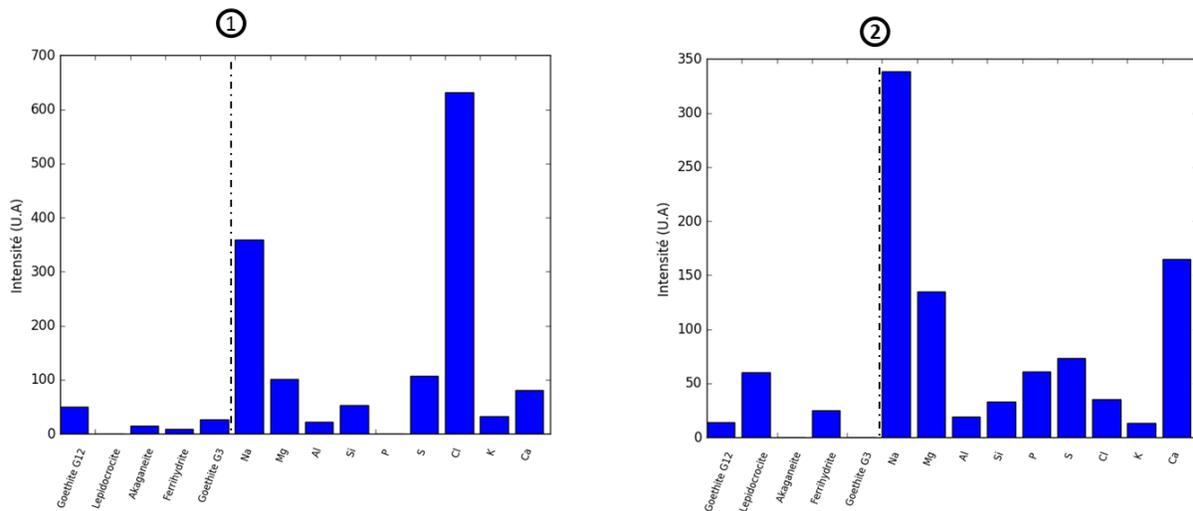


Figure 108 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 107.a et 2) de la Figure 107.b.

La quatrième composante exprime 7,5 % de variance. Figure 109.a, la partie positive de la composante met en avant la localisation de goéthite peu cristallisée avec les éléments Si, S et Ca. La partie négative représente un mélange des trois autres phases cristallines présentes : la lépidocrocite, la ferrihydrite et l'akaganéite avec les éléments Na, Mg et P. Sur l'image associée (Figure 109.b), beaucoup de pixels sont proche de la valeur nulle : l'information révélée est locale. La zone rouge positive met en avant la fissure

contenant du calcium tandis que les zones bleues mettent en avant la présence de lépidocrocite mélangée avec l'akaganéite et la ferrihydrite. Les spectres extraits des zones positives (Figure 110.1) et négatives (Figure 110.2) confirment bien ces observations.

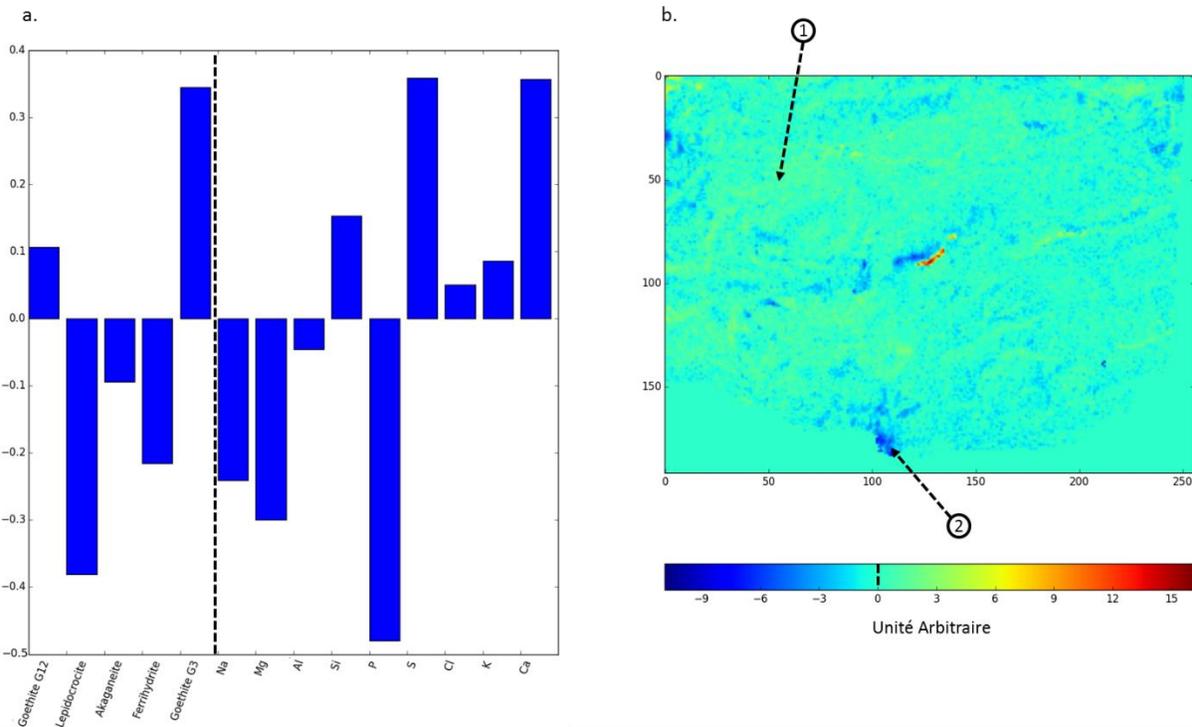


Figure 109 : a) Quatrième composante principale de la concaténation des données Raman-EDS avec b) l'image correspondante.

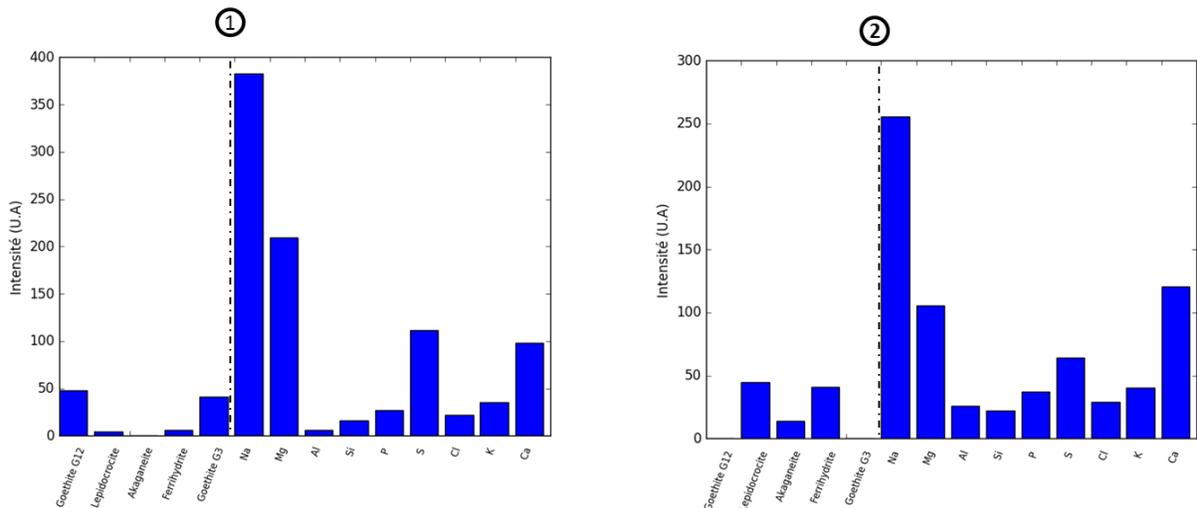


Figure 110 : Spectres extraits des pixels 1) de la Figure 109.a et 2) de la Figure 109.b.

Toutes les informations données par la CPCA sur les données réduites sont résumées dans le Tableau 10. On remarque que beaucoup de mélanges de phases sont présents dans chaque composante. De ce fait, il faut observer les images associées pour comprendre la manière dont l'information est répartie. Les zones d'intensité maximale (bleues ou rouges) présentent l'information dominante lue sur les composantes puis les zones de mélanges s'observent dans les intensités intermédiaires. Comme les données ont été centrées et réduites, les données EDS et Raman contribuent de la même manière dans l'apport d'information, il n'y a pas de hiérarchie entre les données. La CPCA permet donc d'obtenir des tendances sur la corrélation des informations spectrales obtenues par les deux techniques d'analyse.

Tableau 10 : Résumé des informations extraites de la CPCA appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS.

Composante	Partie positive (+) ou négative (-)	Raman	EDS
1	+	Goethite G12	Aucun
	-	Akaganéite Ferrihydrite	S, K, Ca
2	+	Akaganéite	Cl
	-	Goethite G3	Na, Mg, S, K
3	+	Akaganéite Goethite G3	Na, Mg, Cl
	-	Lépidocrocite Ferrihydrite	Si, P, K, Ca
4	+	Goethite G3	Si, S, Ca
	-	Lépidocrocite Ferrihydrite	Na, Mg, P

En regardant attentivement les informations Raman et EDS du Tableau 10, il est possible de dégager des corrélations redondantes malgré la présence de mélanges de phases dans les composantes. Il est donc possible, en recoupant les informations des quatre composantes de la CPCA appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS, de conclure que :

- l'akaganéite est corrélée à l'élément chlore
- la ferrihydrite aux éléments P, K et Ca
- la goethite peu cristallisée (G3) aux éléments Na, Mg et S
- la goethite bien cristallisée (G12) n'est pas corrélée à des éléments spécifiques.

La lépidocrocite n'apparaît que dans des mélanges avec la ferrihydrite et corrélée aux éléments Si, P, K, Ca, Na et Mg. On peut cependant se poser la question de sa corrélation seule avec ces éléments ou de la présence de ferrihydrite qui induit cette corrélation. Ces éléments seront discutés dans le chapitre suivant.

b) ACOM

Tout comme avec les données spectrales, les composantes par bloc de l'ACOM seront analysées avec leurs projections pour observer les corrélations entre informations. Le Tableau 11 résume, tout comme pour l'ACOM sur les données spectrales, les contributions de chacun des tableaux de données. Pour rappel, le premier indicateur (λ_g) est la contribution totale des composantes par bloc à la composante globale. Le deuxième indicateur (λ_k) indique la contribution de chaque bloc (k) à la part de covariance décrite par la composante globale et la dernière ligne permet d'évaluer le degré de corrélation entre les composantes par bloc et la composante globale associée.

Tableau 11 : Tableau des indicateurs de l'ACOM appliquée sur données réduites concaténées Raman-EDS.

Composante		1	2	3	4	5
λ_g (%)		35,97	82,89	73,80	42,26	34,78
λ_k (%)	Raman	18,63	5,50	71,40	41,68	0,12
	EDS	17,34	77,39	2,40	0,58	34,66
Corrélation avec la composante globale	Raman	0,82	-0,07	0,79	1,00	-0,90
	EDS	0,50	0,99	0,31	-0,20	0,99

Le Tableau 12 quant à lui résume les variances exprimées par chaque composante pour les deux types de données analysées (Raman et EDS). On observe que les variances exprimées par les données diminuent rapidement. Les quatre premières composantes ACOM seront analysées. Elles expriment 99,3 % de variance de chaque bloc analysé.

Tableau 12 : Variances exprimées par les composante spectrales par bloc ACOM Raman et ACOM EDS.

Composante		1	2	3	4	5
ACOM Raman	Pourcentage de variance associé	68,4	10,0	18,2	2,7	0,7
ACOM EDS	Pourcentage de variance associé	50,8	44,6	2,7	1,1	0,7

Figure 111.a et Figure 111.b sont représentées les composantes par bloc Raman et EDS. Ces premières composantes expriment en positif un mélange ferrihydrite - akaganéite avec les éléments S, K et Ca. Ce mélange révèle majoritairement la présence de ferrihydrite comme le montre la Figure 111.a. La partie négative Raman montre de manière intense l'information goethite G12 tandis que la partie négative EDS révèle des zones chlorées. L'image associée standardisée de chaque type de données (Figure 112.a et Figure 112.b) permet de localiser les informations extraites et de les comparer. A première vue, sur l'image associée EDS, l'information élémentaire est proche de zéro presque partout excepté dans les zones où le calcium est présent. Le calcium et le chlore sont très intenses dans les zones de l'image où il est mis en évidence par cette première composante.

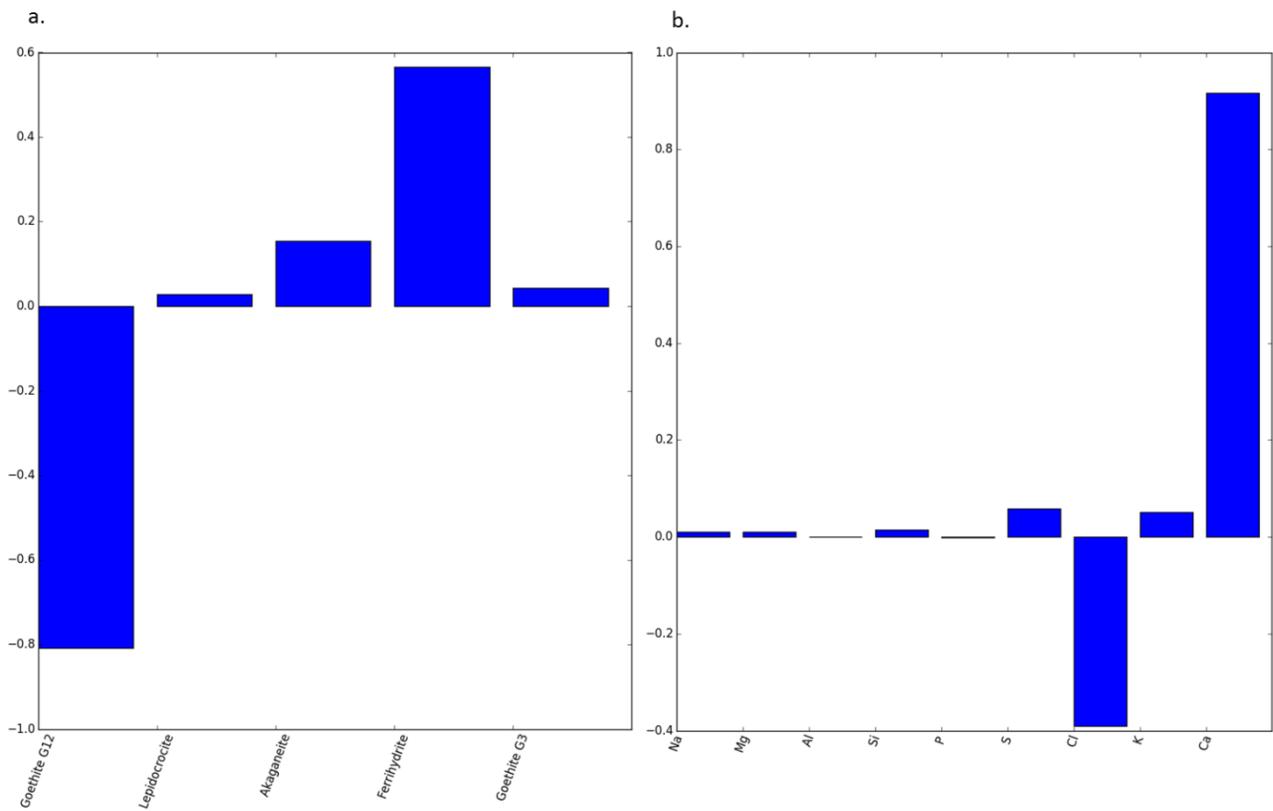


Figure 111 : Première composante par bloc a) Raman et b) EDS.

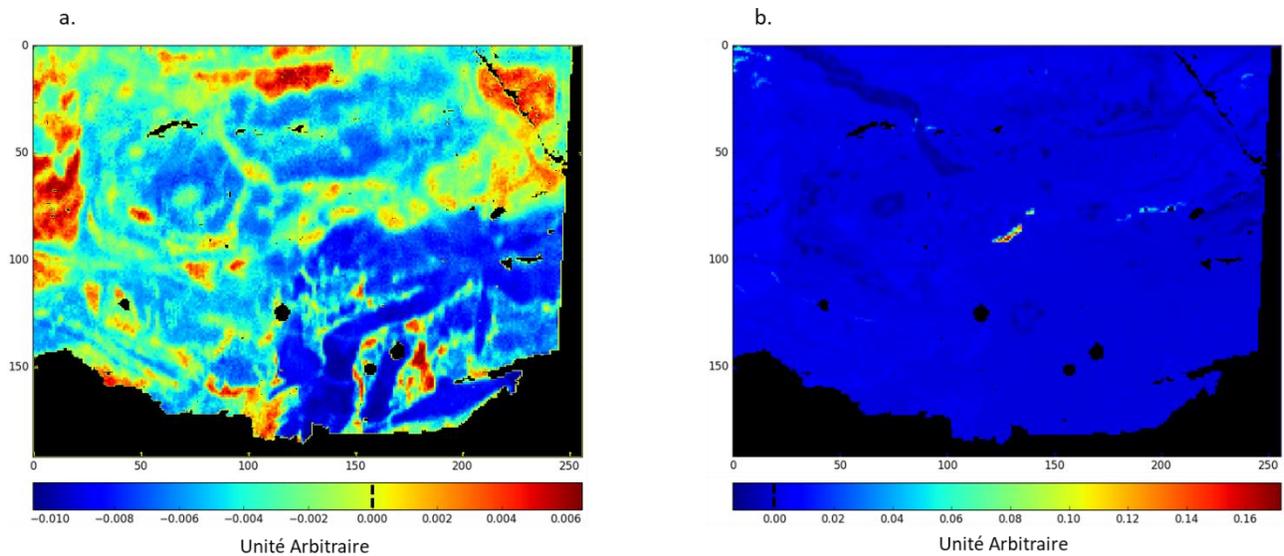


Figure 112 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) EDS.

La composante EDS est corrélée à 50 % avec la composante globale. Les fluctuations de Ca et Cl présentées par la composante par bloc EDS sont dues aux fortes intensités de ces deux éléments dans la couche de produits de corrosion. Il est visible sur l'image associée EDS (Figure 112.b) que le chlore n'est pas corrélé avec la goéthite visible dans les zones négatives de l'image associée Raman Figure 112.a. En ajustant le

contraste de l'image par bloc EDS (Figure 113.b), on observe que les zones bleu clair de l'image se superposent aux zones rouge intense de la composante Raman (Figure 113.a).

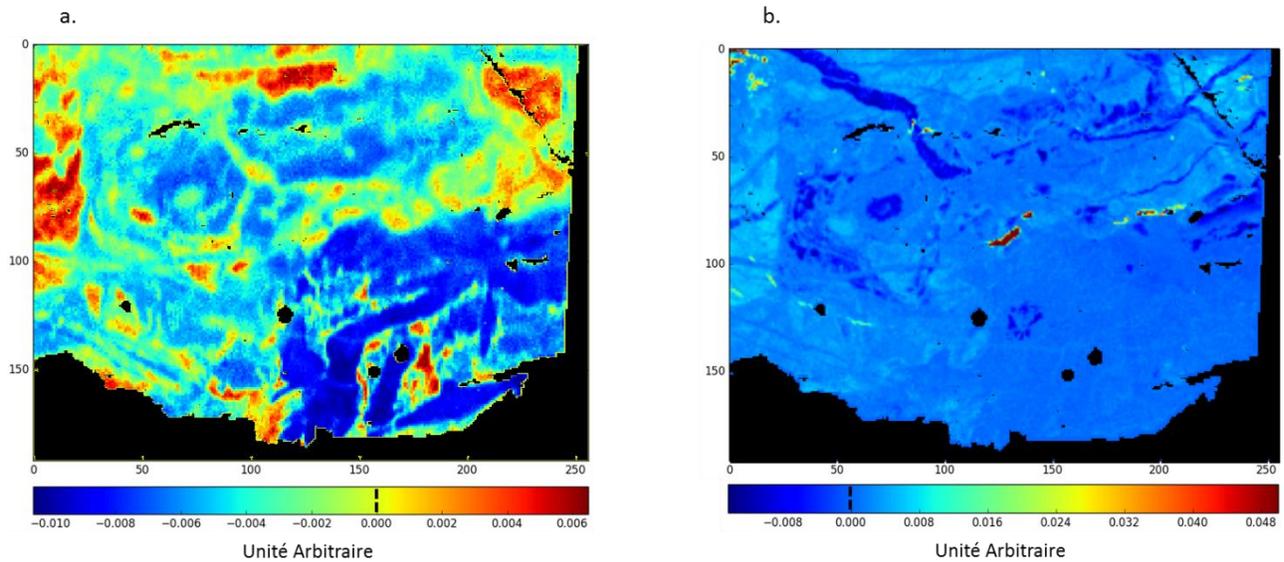


Figure 113 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) EDS avec son contraste optimisé.

Les indicateurs de l'ACOM (Tableau 11) indiquent que les deux tableaux contribuent de la même manière à la covariance puisque les λ_k sont proches. Même si la valeur de la covariance n'est pas élevée, les cartes mettent en avant des zones de coexistence entre ferrihydrite et éléments mineurs. Ceci s'explique par l'intensité importante des deux éléments Ca et Cl dans le jeu de données EDS.

Les deux composantes par bloc Raman (Figure 114.a) et EDS (Figure 114.b) provenant de la deuxième étape de l'ACOM expriment :

- en positif, la présence de l'akaganéite avec les éléments chlore et calcium ;
- en négatif, un mélange ferrihydrite - goethite avec les éléments Na, Mg.

Les images associées aux deux composantes sont visibles Figure 115.a et Figure 115.b. On observe clairement des zones de recouvrement des composantes Raman et EDS en positif : les zones intenses chlorée correspondent bien aux zones de présence d'akaganéite. Le pourcentage de covariance global est de 82,89 %, ce qui indique qu'une information commune a été trouvée. Il est aussi intéressant de noter que l'élément calcium, malgré son intensité plus faible sur la composante, emporte l'information à son maximum lorsqu'il est présent (zones rouges).

L'information EDS négative n'est pas interprétable ici car les valeurs dégagées par l'image EDS sont inexistantes. On pourra néanmoins retenir des informations négatives Raman que la goethite G3 est en mélange avec la ferrihydrite.

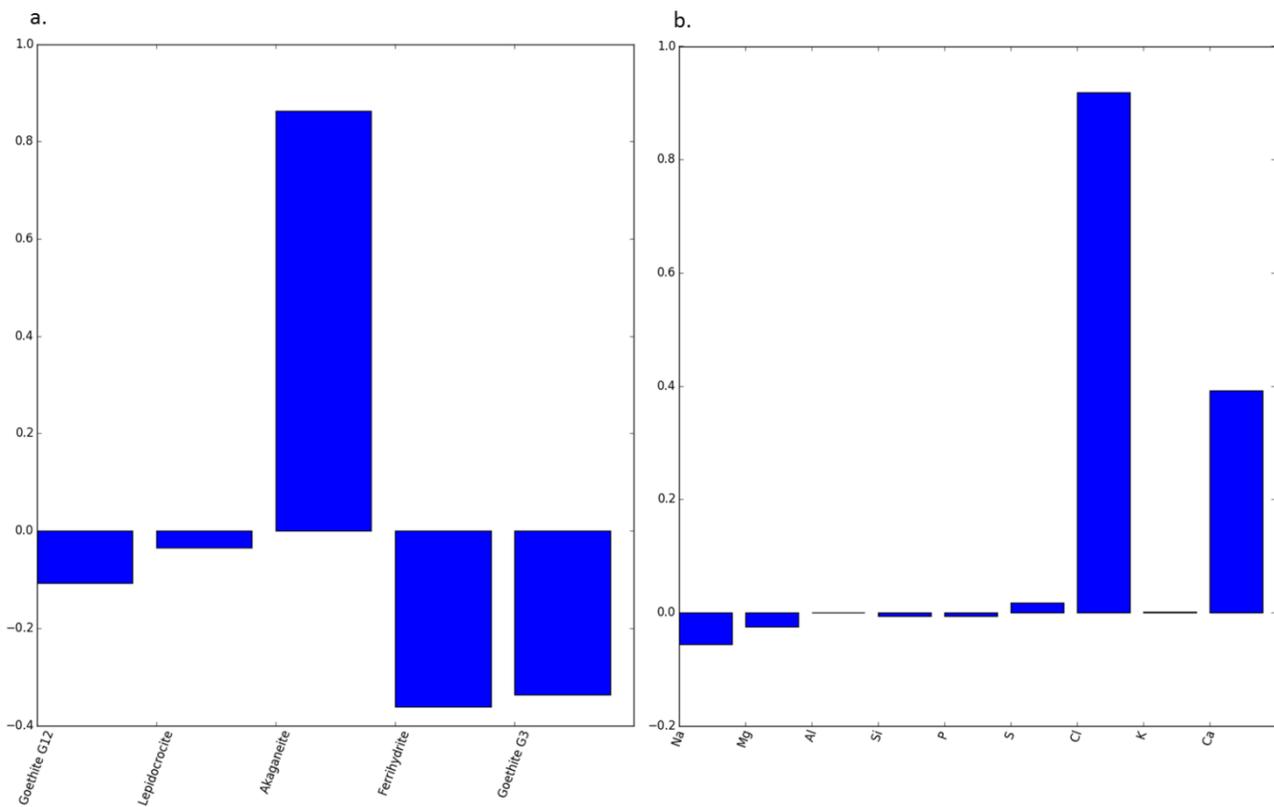


Figure 114 : Deuxième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

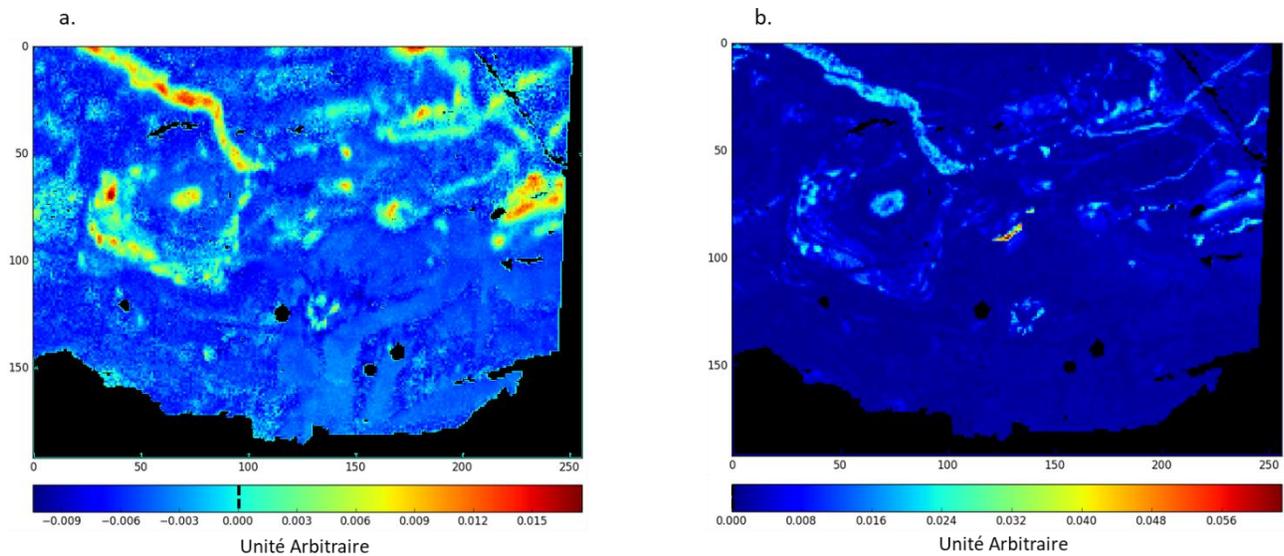


Figure 115 : Images associées à la deuxième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

La troisième composante par bloc Raman (Figure 116.a) révèle en positif un mélange goethite G12 – ferrihydrite tandis qu’en négatif, la goethite G3 est présente. Ces informations sont reliées à du silicium en positif et aux éléments Na, Mg et S en négatif par la composante par bloc EDS (Figure 116.b). Ceci met en évidence l’anti-corrélation entre les deux degrés de cristallinité de la goethite ainsi que la présence de zones de mélange entre goethite et ferrihydrite qui ont tendance à apparaître anti-corrélées dans les premières composantes.

Les images associées (Figure 117.a et Figure 117.b) ne font pas apparaître de zones significatives de corrélation entre les informations révélées par les composantes par blocs. Ceci peut s'expliquer par le fait que la part de covariance du bloc Raman est de 71,4 % tandis que celle de l'EDS est de 2,4 %. De plus, la dernière ligne du Tableau 11 montre une forte corrélation de la composante Raman tandis que la composante EDS est faiblement corrélée avec la composante globale. L'information Raman domine donc dans ce qui est révélé par la troisième composante ACOM.

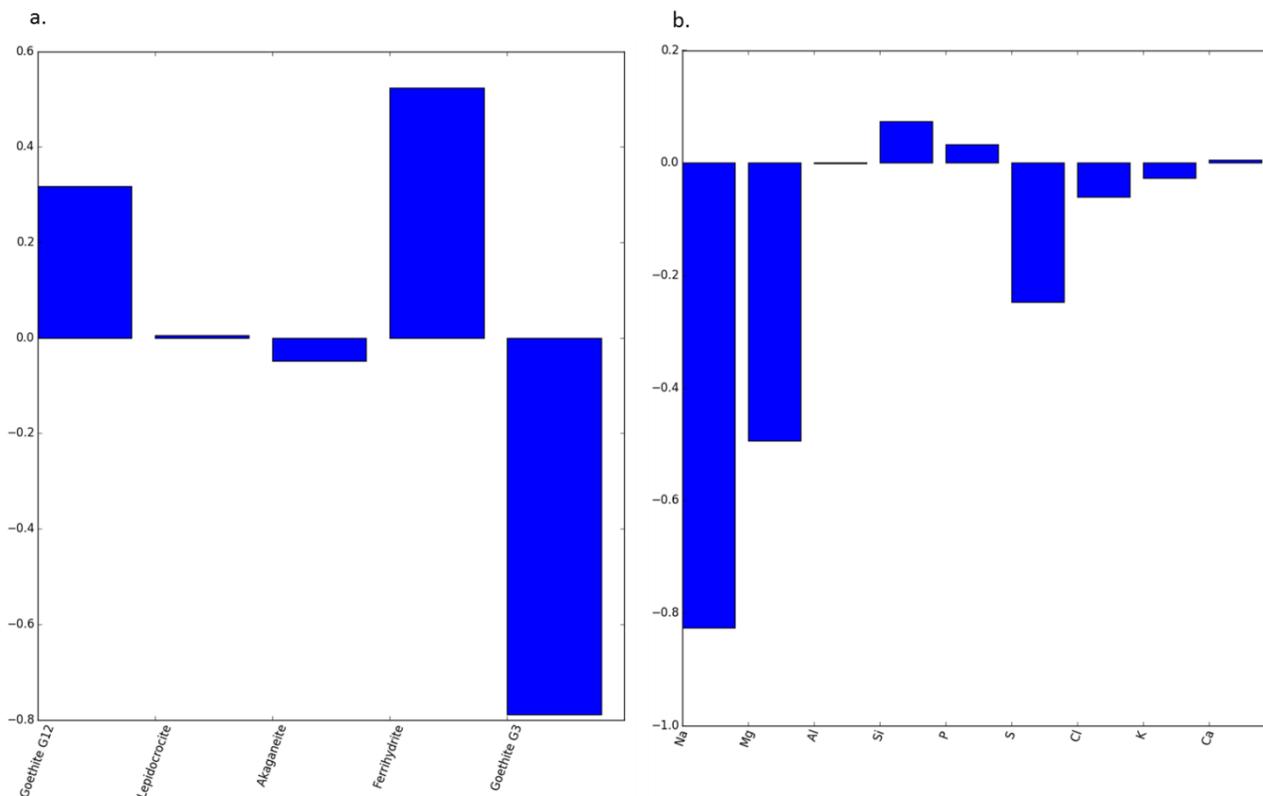


Figure 116 : Troisième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

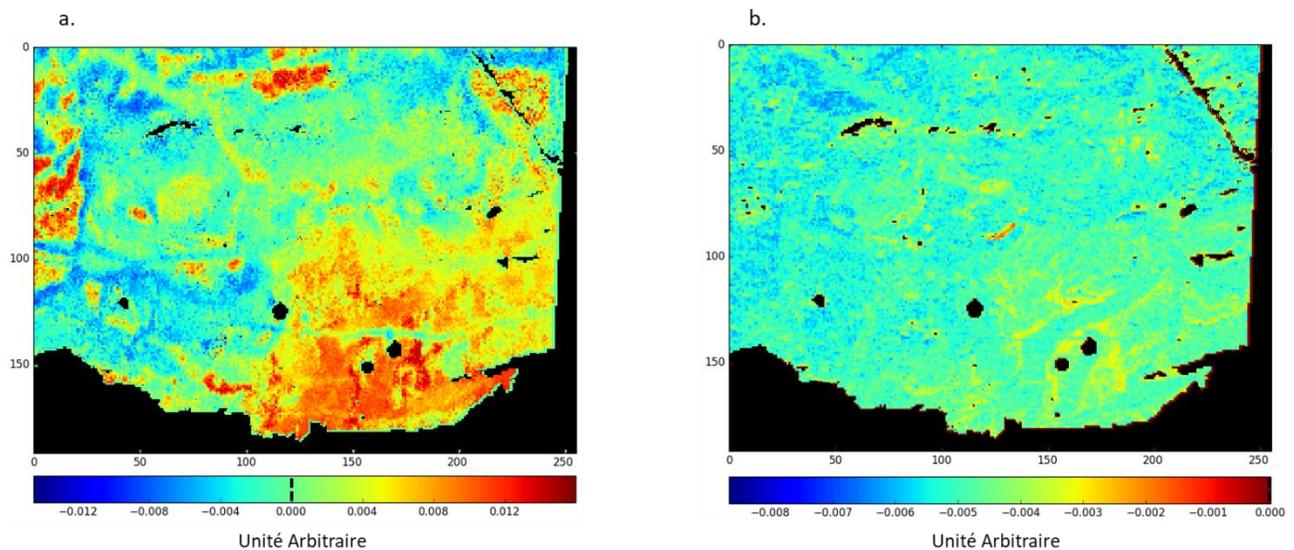


Figure 117 : Images associées à la troisième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Figure 118.a, la composante par bloc Raman montre en positif la lépidocrocite seule tandis qu'en négatif, ce sont les quatre autres phases qui sont présentes en mélange. Figure 118.b, la composante par bloc EDS met en évidence, en positif, les éléments Na, Mg et Ca alors qu'en négatif ce sont les éléments Si, S et K qui sont observés.

Les coefficients de corrélation (Tableau 12) et l'étude des images des composantes (Figure 119.a et Figure 119.b) sont en accord sur le fait que l'information fournie par la composante EDS n'est que partiellement corrélée à l'information Raman puisqu'il n'y a pas de superposition visuelle de l'information. Néanmoins, il est possible de localiser la lépidocrocite dans les régions intenses de l'image Raman (Figure 119.a). L'image EDS, Figure 119.b, montre dans les régions positives la localisation du signal intense du calcium associé à une fissure de colmatage.

Les quatrièmes composantes par blocs de l'ACOM sur les données réduites expriment donc la localisation de la lépidocrocite sans qu'elle ne soit corrélée à d'autres éléments de manière spécifique.

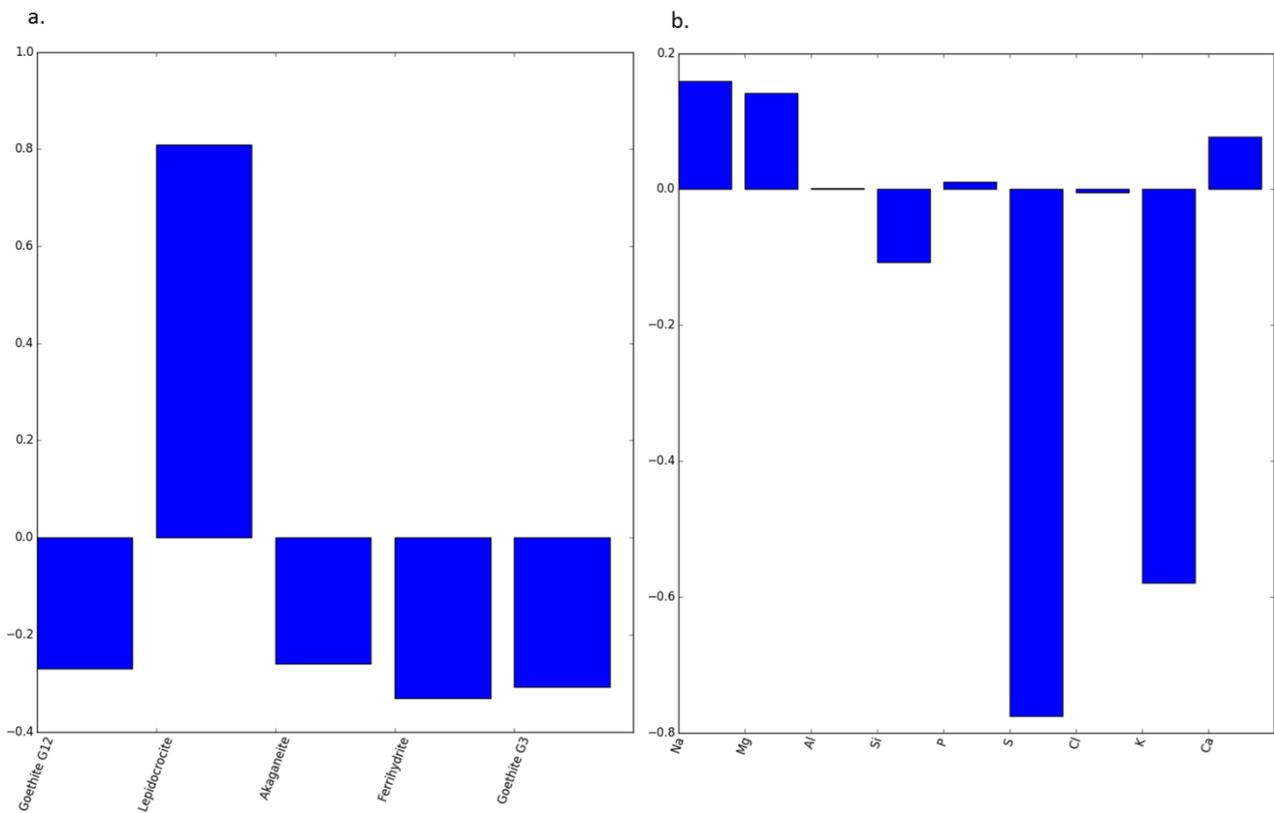


Figure 118 : Quatrième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

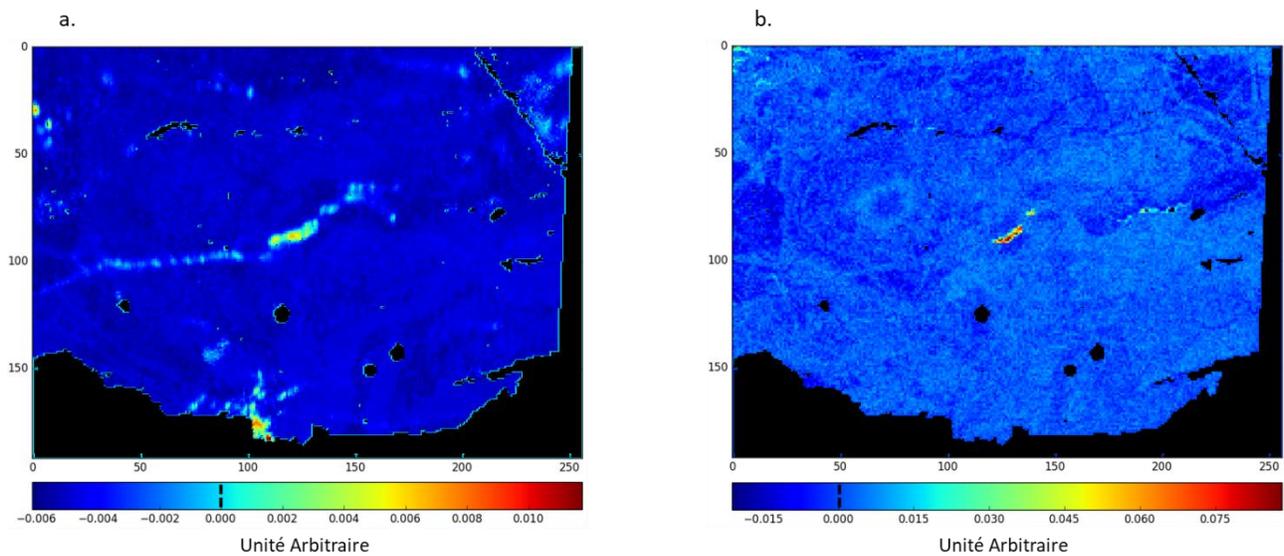


Figure 119 : Images associées à la quatrième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Les résultats de la méthode ACOM effectuée sur les données réduites Raman et EDS sont synthétisés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS.

Composante	Partie positive (+) ou négative (-)	Raman	EDS	Comparaison des images des composantes par bloc Raman et EDS
1	+	Ferrihydrite Akaganéite	S, K, Ca	Superposition des zones d'information
	-	Goethite G12	Cl	Pas de superposition entre les zones mises en évidence
2	+	Akaganéite	Cl, Ca	Superposition des zones d'information
	-	Ferrihydrite Goethite G3	Na, Mg	Information négative EDS nulle
3	+	Goethite G12 Ferrihydrite	Si, P	Information positive EDS nulle
	-	Goethite G3	Na, Mg, S	Superposition de certaines zones d'information
4	+	Lépidocrocite	Na, Mg, Ca	Pas de superposition
	-	Akaganéite Ferrihydrite Goethite G3 Goethite G12	Si, S, K	Ce mélange représente presque toute la zone et n'est pas représentatif

Comme pour chacune des analyses, la présence d'akaganéite et de chlore conforte l'approche utilisée puisque leur corrélation est clairement mise en évidence. La ferrihydrite est liée aux éléments S, K et Ca. On retrouve une corrélation entre le mélange de phases cristallines goethite G12 et la ferrihydrite reliée aux éléments Si, P. Cependant, l'image associée ne permet pas, dans le cas de l'ACOM, de visualiser de possibles zones de corrélation. Les deux cristallinités de goethite se retrouvent de manière distincte sur plusieurs composantes. La goethite bien cristallisée semble ne pas être reliée préférentiellement à des éléments tandis que la goethite peu cristallisée s'associe aux éléments Na, Mg et S. Enfin, la lépidocrocite semble, comme pour les résultats ACOM sur les données spectrales, n'être liée à aucun élément en particulier.

En recoupant les informations du Tableau 13 et en prenant en compte l'étude des images associées à chaque composante, on peut voir des points communs par rapport aux résultats mis en évidence par les analyses chimométriques précédentes. Ces points seront discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Discussion

Chapitre 5 : Discussion

Les résultats présentés dans les deux chapitres précédents laissent apparaître des co-localisations entre phases cristallines et éléments mineurs dans les couches de produits de corrosion. Dans cette partie, l'ensemble des résultats chimométriques seront résumés pour chaque méthode et chaque type de jeu de données en vue d'être ensuite comparés. Ainsi, les résultats obtenus seront confrontés aux études précédentes afin de déterminer leur apport aux observations des couches de produits de corrosion. Le but est ainsi de mieux comprendre les corrélations possibles entre phase(s) cristalline(s) et éléments mineurs présents dans la couche de produits de corrosion dans le cas d'objets corrodés en atmosphère en vue d'obtenir une description fine de la couche. Dans une première partie, les choix faits pour mener à bien ce travail seront critiqués pour mettre en avant les points forts mais aussi les points d'amélioration possibles pour poursuivre. Une deuxième partie fera le bilan de tous les résultats chimométriques et enfin, les différentes conclusions chimométriques seront confrontées aux résultats déjà établis en corrosion atmosphérique.

1. Mise en œuvre des étapes de prétraitement

a) Prétraitements des données

i. Données spectrales

Les différents choix ayant été effectués au niveau des prétraitements concernant le lissage et la soustraction du fond des données Raman et EDS seront présentés dans ce paragraphe. Tout prétraitement introduit des artefacts dans les signaux analysés. Il faut donc les effectuer avec attention.

En ce qui concerne les données Raman, elles ont subi une combinaison de plusieurs prétraitements. Contrairement à un lissage spectre à spectre, la décomposition par ACP prend en compte les variations de l'ensemble des spectres de la cartographie et en restitue l'information essentielle dans les premières composantes. Ainsi, le lissage des spectres, basé sur l'ACP, est choisi en prenant en compte les 20 premières composantes principales. Ce nombre est choisi de telle sorte à ce que les données contiennent les informations pertinentes du jeu de données.

Concernant la suppression du fond de fluorescence systématique des données Raman, il a été choisi de l'effectuer, dans le cadre de cette étude, avec l'AsLS (voir Chapitre 2). Cette méthode nécessite de fixer deux paramètres : p pour corriger l'asymétrie et λ pour corriger le lissage. Les valeurs de ces paramètres ont été choisies au regard des résultats de suppression de bruit de fond testé sur les spectres de référence des phases en présence. Comme recommandé, le paramètre p est fixé au minimum (0,001) et seule une variation de λ est envisageable. Aucun élément de validation n'est disponible mais au vu des résultats satisfaisants fournis par l'application à ces jeux de données des méthodes de traitement ACP et MCR-ALS sur les données Raman, les prétraitements semblent adaptés. L'avantage de l'AsLS est qu'une fois les paramètres λ et p fixés, l'algorithme s'applique automatiquement à chacun des spectres, ce qui facilite le traitement d'un grand nombre de spectres.

Tout comme les spectres Raman, les spectres EDS sont prétraités par le même filtre de bruit avec une reconstitution du signal fixé à 20 composantes principales. Le retrait du fond de freinage des électrons est fait par AsLS sur les spectres en énergie de 1 à 3,9 keV. Le choix de l'AsLS s'est révélé suffisant pour traiter les données EDS comme l'a démontré l'étude des données EDS dans cette configuration car les éléments d'intérêt sont positionnés à des énergies pour lesquelles ce fond de freinage est seulement décroissant.

ii. Recalage spatial des données spectrales Raman et EDS

Etant donné que les interfaces métal - couche de produits de corrosion ou résine – couche de produit de corrosion sont suffisamment mis en évidence par ACP pour le Raman et l'EDS (voir paragraphe Appariement des données du Chapitre 2 et Annexes) le recalage est effectué manuellement à partir de quatre points remarquables sélectionnés. Cette technique a été choisie car les données ont été acquises de manière à ce que les zones d'analyses soient presque superposables. Une augmentation du nombre de

points remarquables pour calculer la matrice de passage pourrait être une solution pour améliorer le recalage. Cependant mettre en place un développement algorithmique comme Allouche [83] ou Piqueras Solsona *et al.* [81] aurait nécessité un développement analytique conséquent pour automatiser l'ajustement entre pixels. Dans notre cas, les contrastes des images permettent de distinguer suffisamment bien les différentes interfaces, nous avons donc fait le choix d'effectuer le recalage grâce aux images.

Dans notre étude, l'incertitude sur le recalage des données peut être évaluée de l'ordre du micron. Les acquisitions associent en moyenne 9 pixels EDS pour un pixel Raman. L'incertitude est donc évaluée à plus ou moins 3 pixels EDS, c'est-à-dire environ 2 μm . Ainsi, les informations spatiales obtenues par les techniques multivariées-multiblocs sont fiables si les zones en question sont plus larges que l'incertitude évaluée.

b) Choix des gammes spectrales pour les spectroscopies Raman et EDS

En spectroscopie Raman, le choix de la zone spectrale a été fixé entre 200 et 900 cm^{-1} . Les pics caractéristiques des phases cristallines présentes dans les couches de produits de corrosion étudiées sont présents dans cette gamme spectrale ce qui justifie ce choix.

En MEB-EDS, la gamme énergétique est fixée entre 1 et 4 keV pour que les spectres ne décrivent que les éléments mineurs d'intérêt. Cette gamme d'énergie permet de s'affranchir des signaux de fortes intensités du fer et de l'oxygène présents entre 0 et 1 keV. Elle est donc adaptée au traitement de l'information recherchée dans le cadre de la problématique de la corrosion atmosphérique.

Cependant dans les jeux de données EDS, l'élément calcium se comporte à la fois comme un élément majeur et mineur (Figure 120) selon sa localisation dans la couche. Dans le premier cas de figure, en ce qui concerne le spectre bleu, il est présent en quantité de quelques dizaines de %mas et correspond à une fissure colmatée par de la calcite comme cela a été montré par des études précédentes sur des couches formées sur le long terme en corrosion atmosphérique [1, 2, 31]. L'information pourrait être supprimée en réduisant la gamme spectrale mais la détection du calcium en tant qu'élément mineur ne serait pas prise en compte dans le reste de la couche. Il serait envisageable de supprimer par un masque (Chapitre 2) les zones où le calcium est présent en tant qu'élément majeur dans une étude ultérieure.

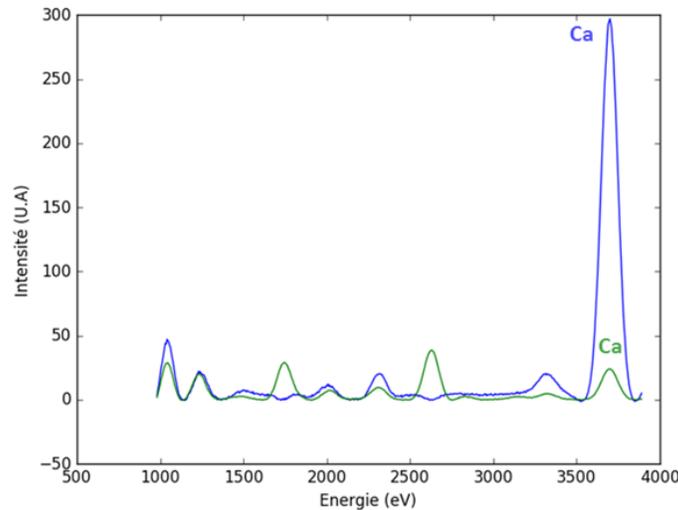


Figure 120 : Spectre EDS montrant le calcium en tant qu'élément majeur (bleu) et mineur (vert).

c) Obtention des données réduites

Les données réduites Raman sont obtenues via MCR-ALS. La comparaison des pics caractéristiques des composantes spectrales permet de les identifier à des phases de référence connues en corrosion atmosphérique (voir Figure 57 et Figure 58 du Chapitre 3). La MCR-ALS n'évalue pas l'erreur faite dans l'obtention des concentrations et la validation des quantités obtenues n'est pas directe. Cet algorithme reste néanmoins le plus fiable selon Vajna *et al.* [84, 105]. Les concentrations sont cohérentes avec une méthode de décomposition des données Raman en combinaison linéaire de spectres de référence précédemment utilisée par Monnier *et al.* [1, 55]. En « Annexe 1 : Etude MCR-ALS de données structurales Raman », l'étude de trois zones de la couche par MCR-ALS et par cette méthode a été effectuée. Les deux méthodes permettent d'obtenir des valeurs et des cartes de quantifications de phases cristallines. La comparaison des résultats de quantifications montre que les valeurs moyennes trouvées sont proches. Cette observation conforte donc l'utilisation des données MCR-ALS obtenues sur un jeu de données Raman comme quantification de phases cristallines.

La MCR-ALS peut révéler des artefacts de prétraitement en identifiant des spectres non associés aux phases cristallines. La seconde zone d'analyse d'un échantillon de la cathédrale de Metz, présentée dans le paragraphe Corpus du Chapitre 2, révèle la présence de résidus de résine malgré un retrait de la zone enrésinée (voir l'Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz). La composante correspondante à cette information peut être facilement retirée des données par la suppression du canal correspondant. Ceci ne peut pas être fait aussi aisément avec des données spectrales.

Concernant les données EDS réduites, elles sont obtenues directement par le logiciel constructeur. Selon le manuel d'utilisation, la fonction « TruMap » permet de corriger les empilements de pics et de prendre en compte le bruit de fond pour les calculs d'intensité de chaque éléments. Un nombre de coups associé aux différents éléments est donc extrait de manière automatiquement corrigée. Tout comme lors de l'étude des données spectrales, on remarque dans les résultats les fortes intensités de l'élément calcium. On pourrait penser supprimer cet élément pour mieux observer la contribution des autres éléments

mineurs mais on perdrait le comportement de cet élément lorsqu'il possède une faible intensité. La suppression des pixels où le calcium est présent de manière majeure est sans doute la meilleure façon de s'affranchir de ce signal trop intense par rapport aux informations d'intérêt.

Afin de franchir le seuil de détection de l'EDS qui est de l'ordre du pourcent massique, des acquisitions en XRF au synchrotron SOLEIL ont été effectuées (Annexe 2 : Analyse XRF de la zone Gx400 de l'échantillon AmXIVE). Cette technique d'analyse permet de collecter des spectres en énergie. Ces spectres sont transformés via l'utilisation du logiciel PyMCA en données réduites. Ce logiciel fait des combinaisons linéaires des spectres de références des éléments identifiés pour leur attribuer en chaque pixel une valeur en nombre de coups. Les données obtenues sont donc semblables aux données réduites EDS utilisées. Sur la zone analysée, comme en EDS, l'intensité du calcium emporte l'information des résultats. L'utilisation des données réduites peut permettre de supprimer aisément cet élément des données en supprimant le canal associé au calcium. Retirer cet élément a été bénéfique pour l'étude multibloc des données réalisée (voir Annexe 2 : Analyse XRF de la zone Gx400 de l'échantillon AmXIVE). Les résultats multiblocs obtenus entre les données XRF et Raman seront commentés dans le paragraphe Application à un autre type de données (XRF) ci-dessous.

2. Etude et comparaison des résultats

Dans ce paragraphe, l'ensemble des résultats obtenus par les différentes approches chimiométriques utilisées seront analysés et comparés.

a) Etude des données spectrales Raman et EDS séparément

Dans cette partie, le bilan des résultats des analyses des données Raman et EDS seules sera discuté. Les résultats obtenus par ACP et MCR-ALS sur chacun de ces jeux de données sont rapportés et les différences sur les résultats obtenus pour chaque méthode chimiométrique sont discutées.

i. Données de structure cristalline : spectroscopie Raman

L'ACP est un algorithme basé sur la décomposition de la matrice de variance-covariance sans contrainte. Ceci mène à l'analyse de composantes principales proches de profils spectraux et se présentant comme des spectres avec des valeurs de pics positifs et négatifs. Une fois les pics caractéristiques des composantes analysés, il est possible d'associer des informations se présentant de manière anti-corrélées. L'image de distribution de chaque composante permet de localiser l'information ainsi extraite et de l'observer de manière non-quantitative (unité arbitraire). La MCR-ALS permet quant à elle de calculer, avec ou sans contraintes, des composantes pures. Grâce à la contrainte de non-négativité ces composantes ressemblent aux spectres caractéristiques obtenus sur références, ce qui permet d'identifier les phases révélées. Les cartes de concentration associées permettent de visualiser l'information sous forme de données semi-quantitatives (%) [80].

A l'échelle de l'observation (1,2 μm), les phases cristallines sont présentes en mélange. Malgré cela, l'étude des quatre premières composantes principales et des cinq composantes MCR-ALS permettent de décrire les quantités relatives et les localisations des phases cristallines présentes dans la couche de produit de corrosion analysée.

Dans le cas de MCR-ALS, on distingue clairement parmi les composantes, par comparaison avec les spectres des phases de référence, la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Figure 121.c et Figure 121.d), l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) (Figure 121.a et Figure 121.b), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et la ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{mH}_2\text{O}$).

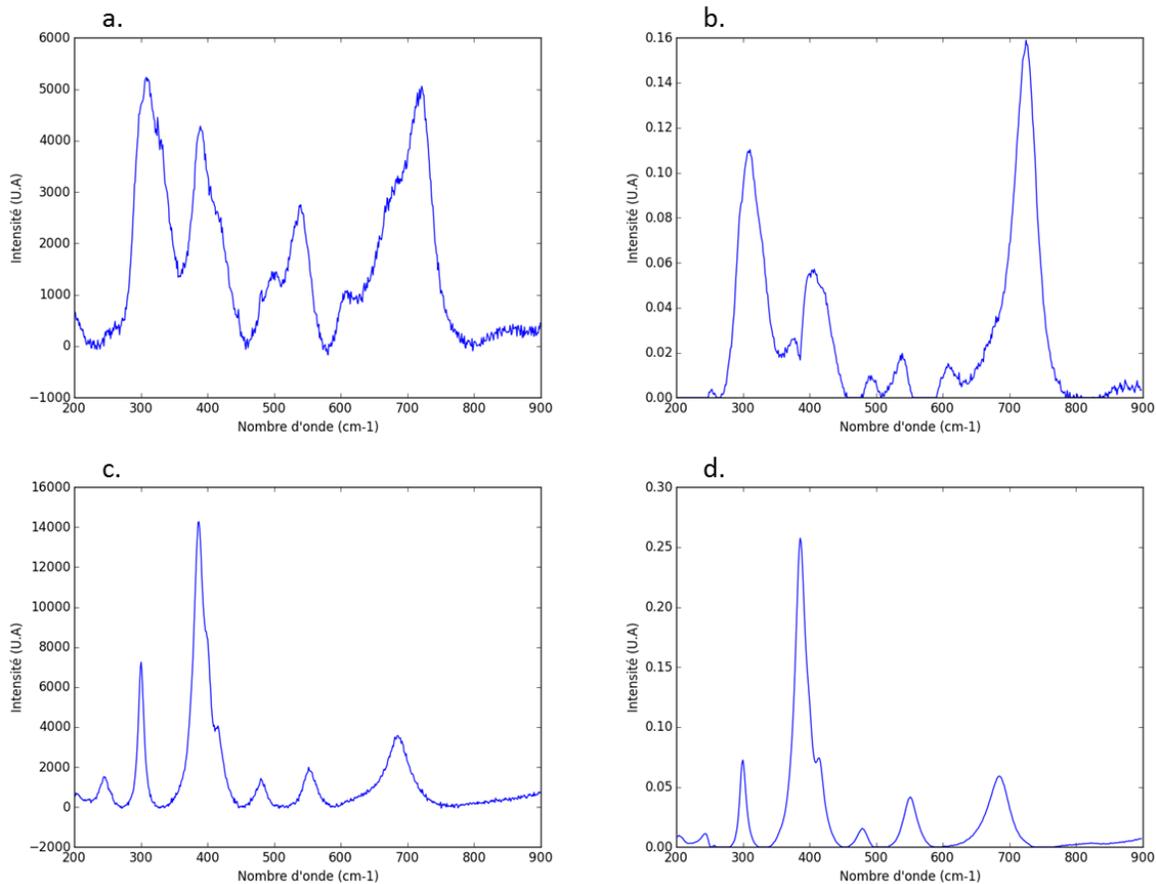


Figure 121 : Spectre de référence de a) l'akaganéite c) la goéthite et composante MCR-ALS de b) l'akaganéite et d) la goéthite.

Contrairement à Nieuwoudt *et al.* [107, 108] qui introduisent les références dans l'initialisation de la MCR-ALS, nous les obtenons sans a priori par la méthode SIMPLISMA pour décrire la zone analysée. Dans notre cas, l'erreur du modèle MCR-ALS est faible (de l'ordre du pourcent) et toutes les composantes sont interprétées par la comparaison avec les spectres des espèces de référence. En Annexe 1 : Etude MCR-ALS de données structurales Raman, deux zones supplémentaires ont été analysées par la même méthode et donnent des résultats cohérents avec de faibles valeurs d'erreur du modèle MCR-ALS (de l'ordre du pourcent). Ainsi, l'utilisation de la MCR-ALS sans a priori sur le contenu de la zone analysée donne de bons résultats.

En ACP comme en MCR-ALS, il est possible d’observer que la couche est composée d’une matrice de goethite. Comme Monnier *et al.* le décrivent [1, 31], la goethite peut être plus ou moins bien cristallisée. Dans le cadre de cette étude, les auteurs ont synthétisés deux types de goethite, l’une peu cristallisée nommée G3, et l’autre bien cristallisée nommée G12 (voir Chapitre 2). La différence de cristallinité de la goethite est mise en évidence par l’ACP sous forme d’une variation brusque autour de 400 cm^{-1} sur la deuxième composante ACP et sous forme de deux composantes distinctes dans le cas de MCR-ALS. Ainsi il a pu être mis en évidence que la goethite de type G12 est plus présente sur la surface analysée que la goethite de type G3 moins cristallisée. Dans le cas de la zone étudiée, on observe une anti-corrélation entre ces deux degrés de cristallinité de goethite. La Figure 122.a est l’image associée à la deuxième composante principale des données Raman mettant en avant l’anti-corrélation entre goethites de type G12 et G3 (voir paragraphe ACP appliquée sur les données Raman du Chapitre 3). En positif, la goethite de type G12 est observée alors qu’en négatif, c’est la goethite de type G3 qui est présente. L’étude plus fine fournie par la MCR-ALS permet de localiser des concentrations importantes ($< 80\%$) de goethite de type G12 (Figure 122.b) présente seule dans les zones rouges et des concentrations de goethite de type G3 (Figure 122.c) plus faibles (40 – 60 %). Des zones de recouvrement entre goethite de type G12 et G3 sont visibles en comparant les zones bleues de la composante ACP (Figure 122.a) et la carte des concentrations MCR-ALS associé à la goethite de type G12 (Figure 122.b). Ceci montre que différents degrés de cristallinité de goethite peuvent coexister ensemble dans la couche de produits de corrosion.

La comparaison des zones de présence des goethites dans les cartes MCR-ALS et ACP montre des différences. L’ACP présente les informations sous forme de variables synthétiques pouvant être constituées de mélange d’informations, ce qui peut laisser apparaître plusieurs informations en positif et/ou négatif. C’est le cas de certaines zones entourée Figure 122.a et Figure 122.b qui apparaissent en ACP car la partie positive de la composante décrit la présence de goethite G12 et de lépidocrocite. Cette zone entourée de pointillés sur les Figure 122.a et b correspond à la présence de lépidocrocite qui est visible par MCR-ALS sur une autre composante (voir paragraphe ACP appliquée sur les données Raman du Chapitre 3). L’analyse de cette zone illustre les limites de l’interprétation que peut apporter l’ACP notamment dans le cas de mélanges de signaux spectraux proches comme c’est le cas pour les phases de lépidocrocite et de goethite qui présentent plusieurs pics aux mêmes nombres d’onde.

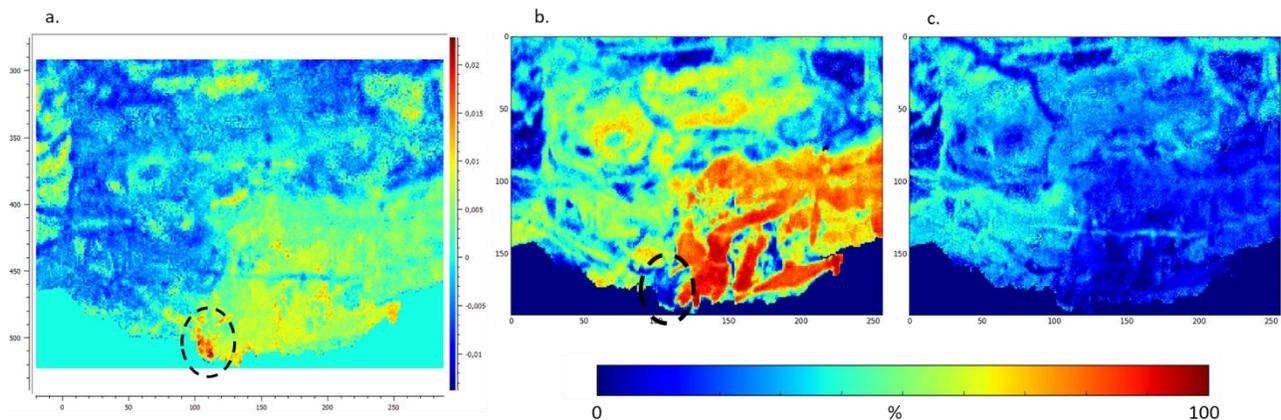


Figure 122 : a) Image associée à la deuxième composante principale Raman (voir Figure 51 du Chapitre 3) et carte de concentration MCR-ALS associée à la goethite b) G12 et c) G3.

L'akaganéite, phase chlorée, est présente dans cette couche de produits de corrosion et est observée aussi bien en ACP qu'en MCR-ALS. Elle est visible de manière locale dans les fissures où le chlore provient de l'atmosphère. Ces fissures sont localisées proche de la zone externe de la couche de produits de corrosion comme le montre la zone encadrée en pointillé sur l'image optique de la zone Figure 123.a, la carte de la troisième composante principale des données spectrales Raman Figure 123.b et les concentrations MCR-ALS associées à l'akaganéite (Figure 123.c).

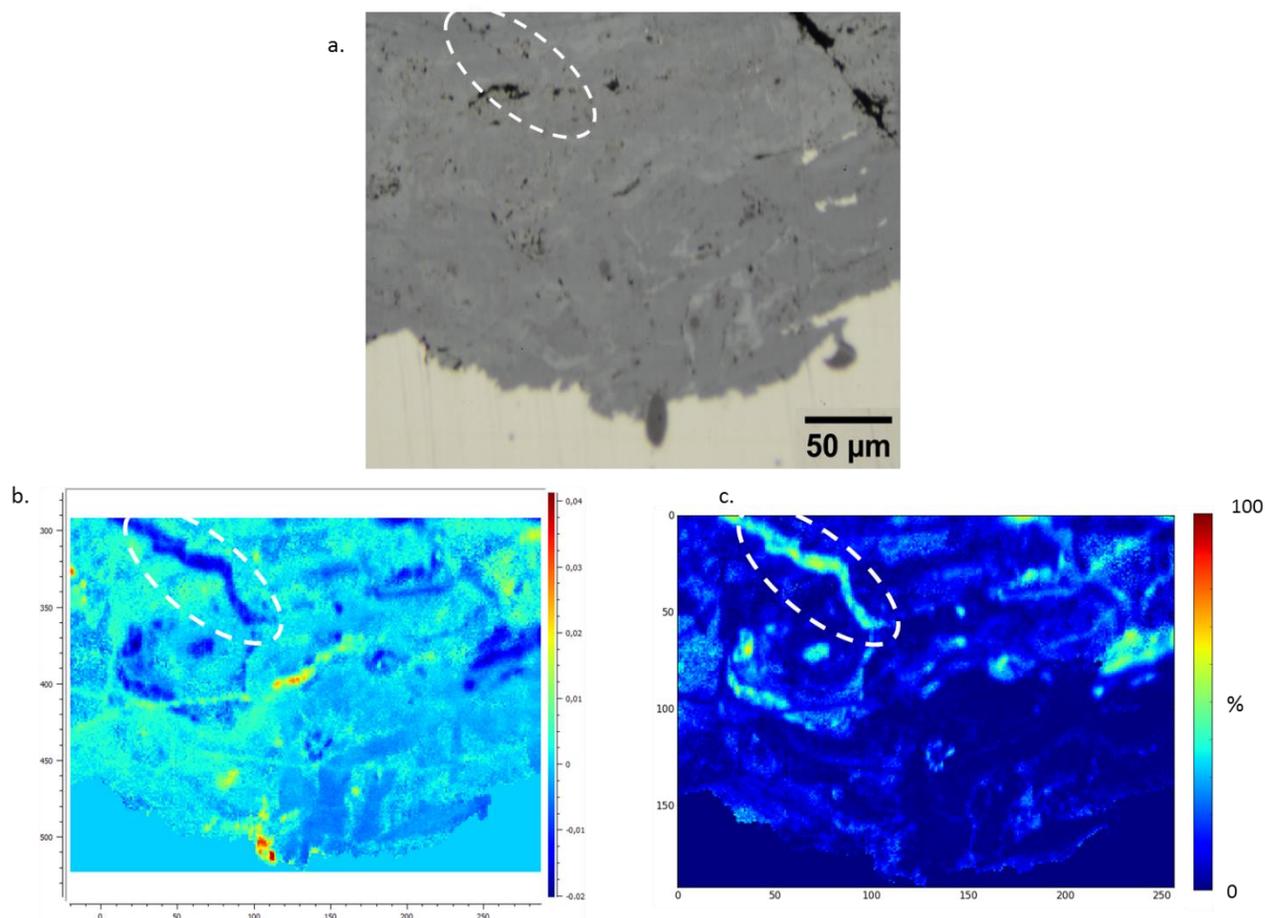


Figure 123 : a) Image optique de la zone analysée, b) troisième composante principale des données spectrales Raman avec en négatif (bleu) l'information akaganéite et c) carte des concentrations MCR-ALS associée à l'akaganéite.

La ferrihydrite apparaît clairement dans les deux techniques chimiométriques. La ferrihydrite se présente en anti-corrélation de la goéthite comme l'illustre la première composante principale des données spectrales Raman avec en positif la goéthite et en négatif la ferrihydrite (Figure 124.b). Les zones mises en évidence par l'ACP et la MCR-ALS coïncident avec la présence de marbrures claires visibles sur l'image optique de la zone comme le montre l'encadré sur les différentes images de la Figure 124.

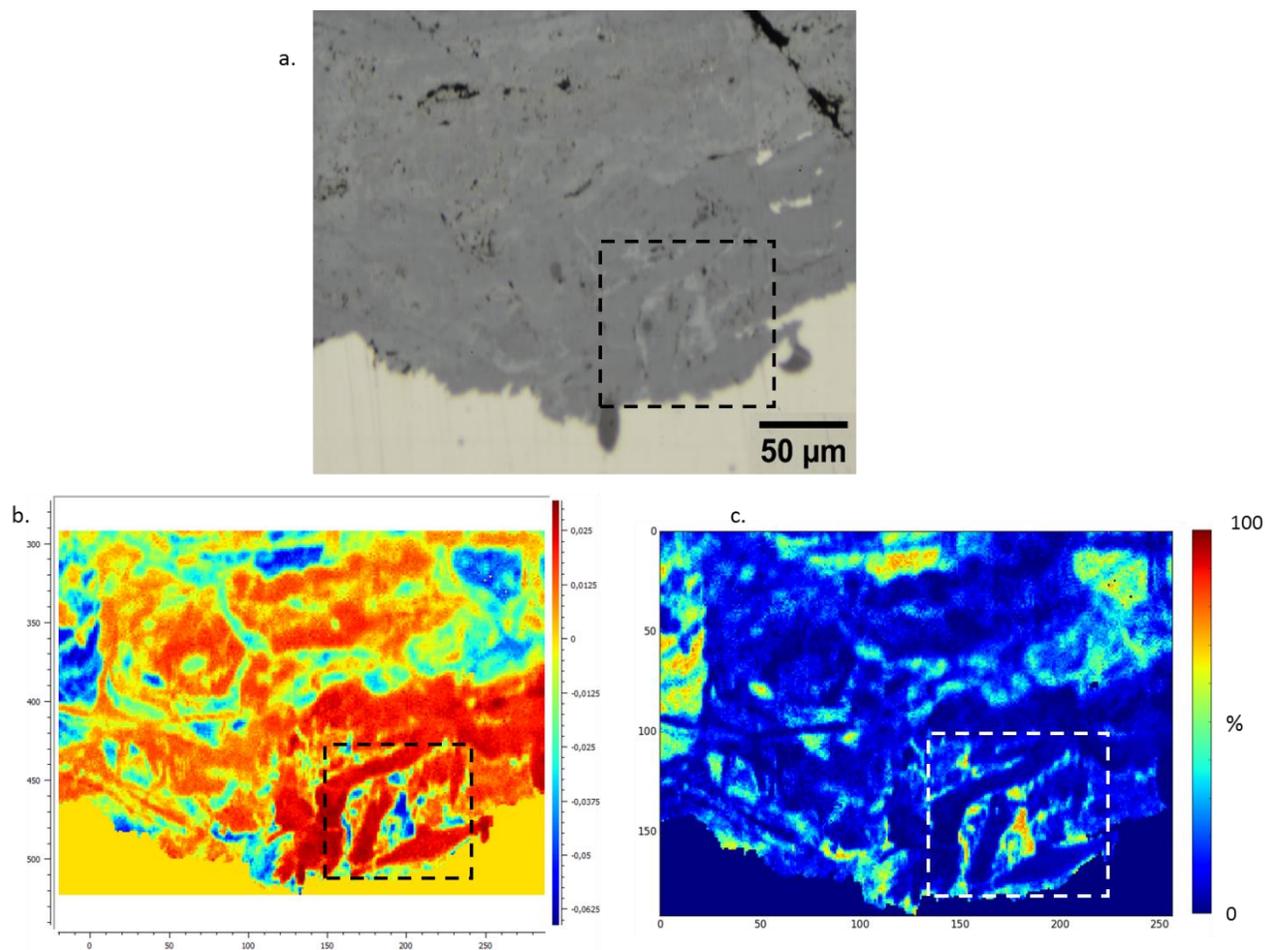


Figure 124 : a) Image optique de la zone analysée, b) première composante principale des données spectrales Raman avec en négatif (bleu) l'information ferrihydrite et c) carte des concentrations MCR-ALS associée à la ferrihydrite.

Enfin, via les deux méthodes chimiométriques ACP et MCR-ALS, la lépidocrocite est présente de manière isolée et se trouve en proportion minoritaire dans l'ensemble de la zone analysée. Elle est localisée seule proche des fissures visibles par micrographie optique ou connectée avec le métal comme le montre la Figure 125. La localisation de cette phase est en accord avec ce qui a été décrit par Monnier [1].

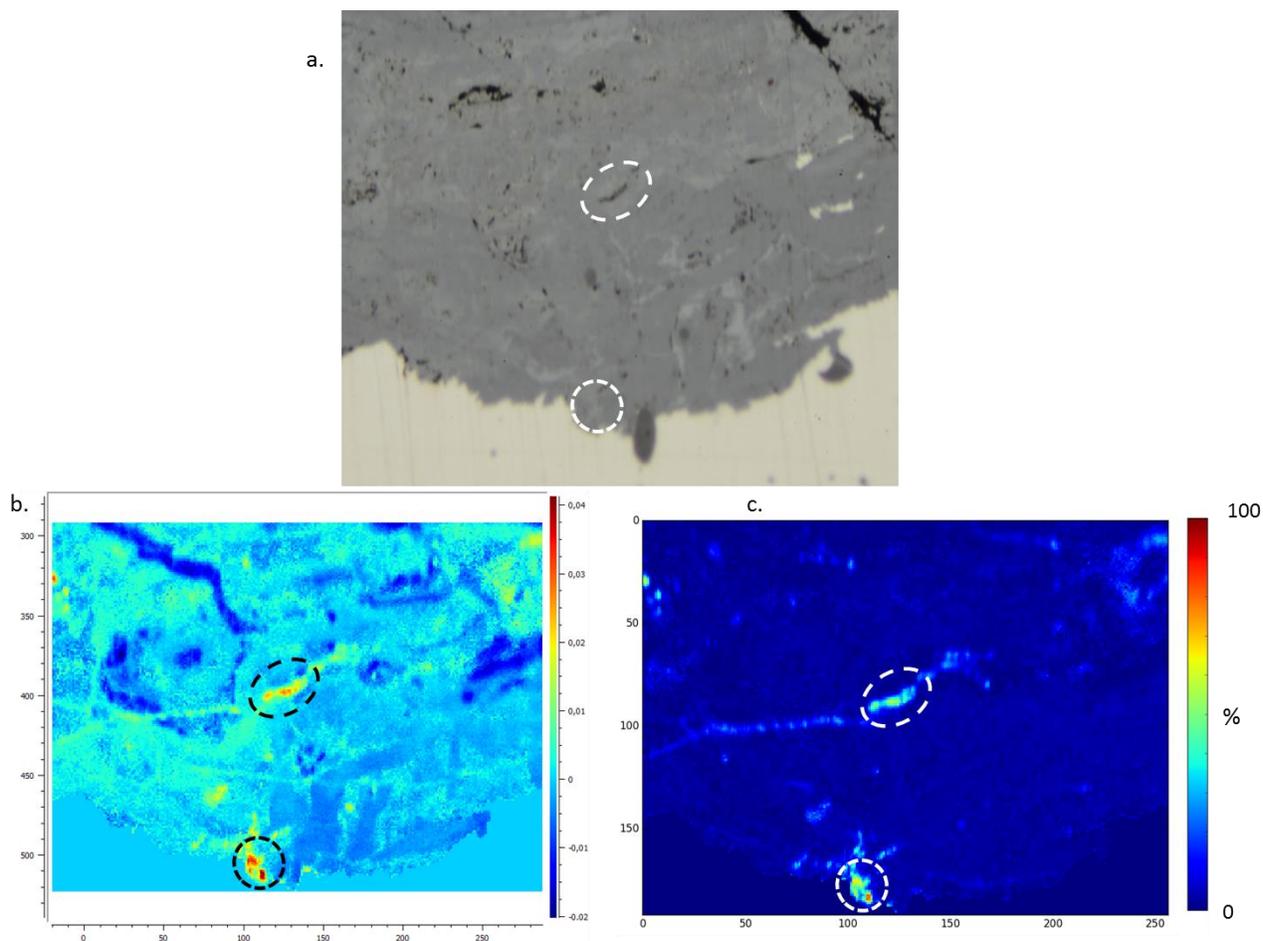


Figure 125 : a) Image optique de la zone analysée, b) troisième composante principale des données spectrales Raman avec en positif (rouge-jaune) l'information lépidocrocite et c) carte des concentrations MCR-ALS associée à la lépidocrocite.

L'ensemble des résultats est en accord avec des travaux précédents effectués sur un ensemble d'échantillons provenant du même site de prélèvement qu'a constitué la cathédrale d'Amiens [1]. Au final, l'ACP permet une exploration qualitative des données en révélant des mélanges de phases dans ces composantes tandis que la MCR-ALS permet l'obtention de cartes de concentration d'espèces pures. Les localisations des phases cristallines obtenues par MCR-ALS seront par la suite un élément de validation lors de l'interprétation des résultats obtenus par analyses multiblocs.

ii. Données de composition élémentaire : MEB-EDS

La résolution EDS est de 0,6 μm . Malgré cette taille de sonde inférieure à celle de la spectroscopie Raman, les éléments chimiques en présence sont mélangés dans l'ensemble des pixels analysés. Les analyses chimométriques sont utilisées afin de mettre en évidence la description du comportement des éléments de la couche de produits de corrosion. Le calcium et le chlore présentent de fortes intensités dans la zone d'étude tandis que les autres éléments sont observés en mélange avec des intensités plus faibles. Ainsi,

l'ACP et la MCR-ALS permettent d'extraire quatre groupes d'éléments constitués chacun de 3 à 8 éléments dans la zone analysée.

Le premier élément mis en évidence par les deux techniques d'analyse des données EDS est le calcium associé aux éléments S, P et K. L'intensité importante de cet élément dans la composante principale devant celle des autres est due au fait que Ca est présent dans des zones de plus fortes concentrations à hauteur de 20 %mas correspondant, comme cela a été mentionné auparavant à des fissures formées puis progressivement colmatées par de la calcite [1, 2, 31]. Lorsque l'intensité du calcium est comparable aux autres éléments mineurs d'autres zones sont visibles avec le mélange d'éléments S, P, K et Ca. La Figure 126.a présente la carte quantitative du calcium obtenue par le logiciel constructeur, la Figure 126.b la deuxième composante principale montre les éléments S, K, Ca en positifs et la Figure 126.d est la carte de concentrations MCR-ALS des concentrations de l'information (Na, P, S, K, Ca). Toutes ces images montrent des zones intenses (bleu clair) où le calcium est présent en mélange avec les éléments indiqués et les zones les plus intenses correspondent à la présence de Ca seul. L'information de mélanges d'éléments n'est pas disponible avec le logiciel constructeur, c'est pourquoi l'exploration des données par ACP et MCR-ALS permet de découvrir des informations entre éléments présents au sein de la couche de produits de corrosion et d'apporter des précisions sur les liens entre ces éléments.

Par ailleurs il est intéressant de noter que les zones alors localisées sont visuellement semblables à celle décrite par la phase ferrihydrite comme le montrent les cartes de concentration MCR-ALS de ferrihydrite (Figure 126.c) et la carte de concentration MCR-ALS de l'association des éléments Na, P, S, K, Ca (Figure 126.d).

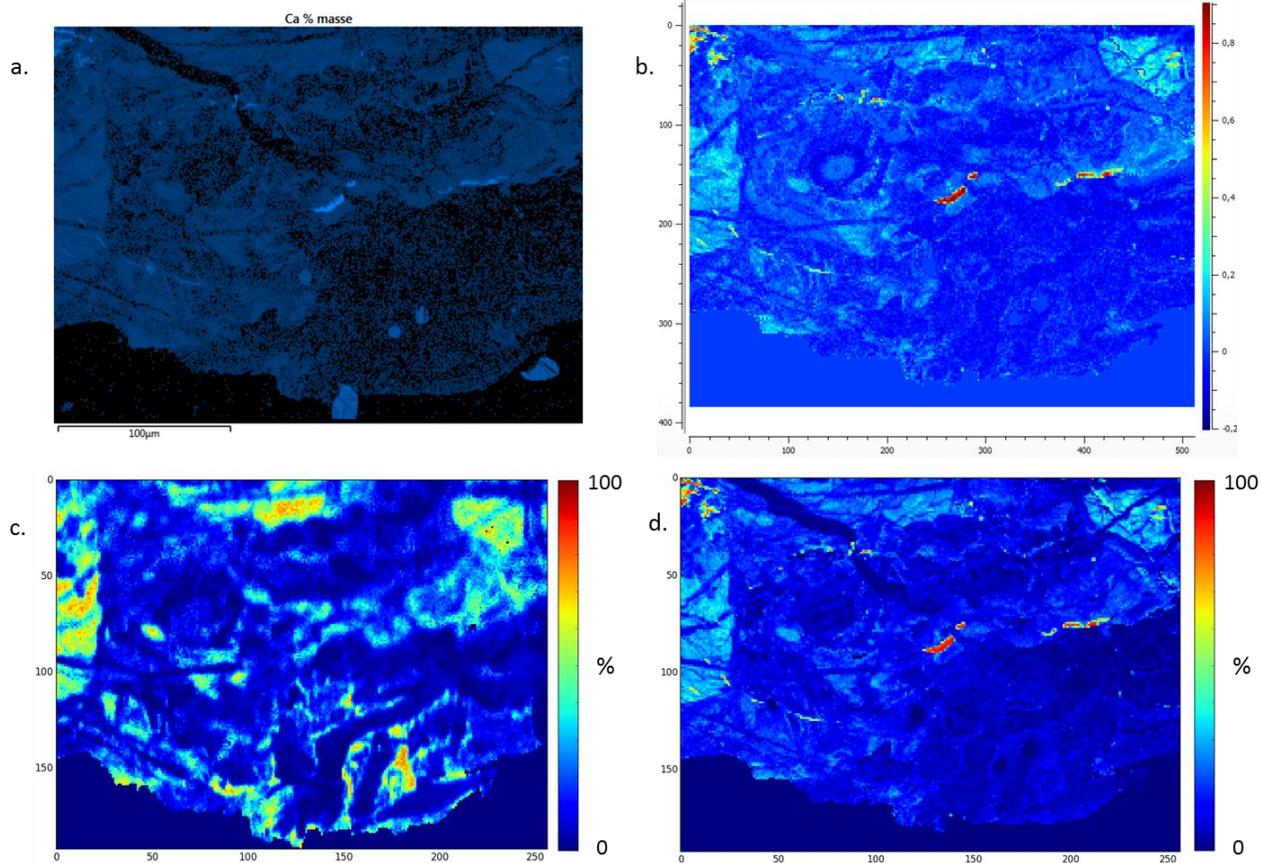


Figure 126 : a) Carte quantitative EDS du calcium, b) deuxième composante principale réduite (voir Chapitre3), c) carte de concentration MCR-ALS de la ferrihydrite et d) carte de concentration MCR-ALS de l'information (Na, P, S, K, Ca).

Un autre élément présent de manière intense et mis en évidence par les deux techniques chimiométriques est le chlore. Une comparaison visuelle entre les cartes associées au chlore et à l'akaganéite confirme bien une co-localisation entre cet élément et cette phase comme attendu.

Les éléments Na et Mg apparaissent sur les deux premières composantes principales des données spectrales et réduites EDS étudiés. Par exemple, la carte de la deuxième composante spectrale (Figure 127.a) en négatif et la carte des concentrations de la composante n°3 MCR-ALS (Figure 127.b) révèlent bien ces deux éléments au sein de la couche. La carte MCR-ALS (Figure 127.b), avec ses contrastes prononcés, montre que sur la zone analysée, Na et Mg sont localisés partout dans la couche sauf dans les zones chlorées. De plus, la comparaison entre la composante MCR-ALS et la partie positive de la deuxième composante principale permet d'observer que la présence de ces deux éléments décroît dans les zones où Si, P, K et Ca sont localisés. En effet, les zones bleu claires de la composante principale montrent une atténuation de la concentration dans l'image MCR-ALS.

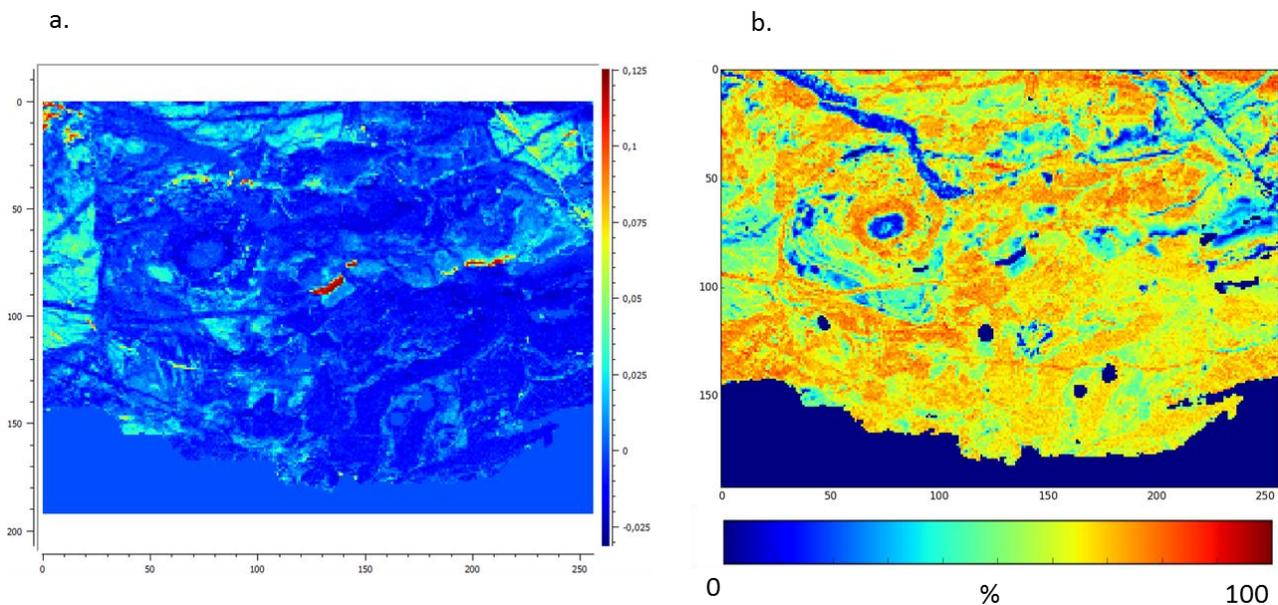


Figure 127 : a) Image associée à la deuxième composante principale spectrale révélant les éléments Si, P, K, Ca en positif (voir Figure 61 du Chapitre 3) et b) carte de concentration de l'information (Na, Mg, S) obtenue par MCR-ALS.

Enfin, des zones de Si, P sont visibles, par exemple, sur la composante 4 MCR-ALS (Figure 128.a) et sur la troisième composante principale spectrale (Figure 128.b). Les zones localisées correspondent à la présence de certaines marbrures fines large de 2 à 5 μm . La présence de Si, P peut s'expliquer par la présence endogène ou exogène de ces polluants. Ce point sera discuté ultérieurement dans la dernière partie de cette discussion.

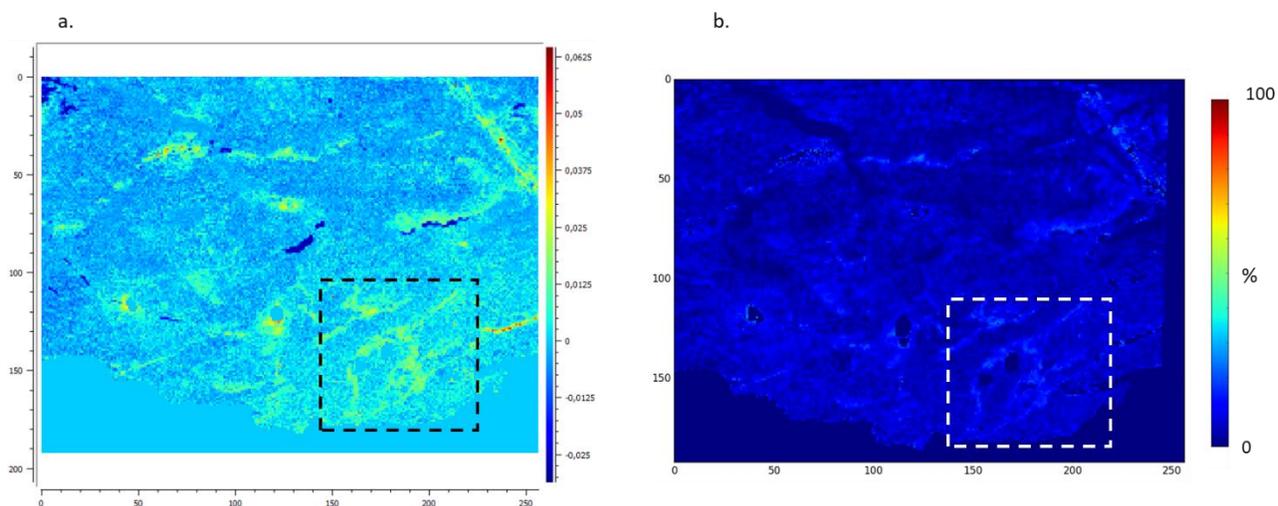


Figure 128 : a) Troisième composante principale et b) carte de concentrations de la composante 4 MCR-ALS des données spectrales EDS.

En EDS, les composantes obtenues par les techniques chimiométriques révèlent des informations en mélange montrant ainsi des associations préférentielles de certains d'entre eux dans le matériau. Plusieurs mélanges sont ainsi mis en évidence : S, P, K, Ca ; Si, P et Na, Mg.

Dans cette première partie consacrée à l'étude des données Raman et EDS séparément et même si les volumes de sonde diffèrent ($1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m} \times 10 \text{nm}$ pour la taille de sonde Raman et $0,6 \times 0,6 \times 0,8 \mu\text{m}^3$ pour l'EDS), des zones de superposition des données Raman et EDS sont mises en évidence. Par exemple, les concentrations de ferrihydrite et d'association d'éléments S, P, K et Ca extraites par MCR-ALS sur les données séparées montrent des zones communes visuellement semblables. De plus, en fin de Chapitre 3, l'akaganéite et le chlore ainsi que la ferrihydrite et les éléments K et P montrent des zones de recouvrement par le produit de matrices binaires des images quantitatives MCR-ALS et de celles du nombre de coups élémentaires EDS. Ces observations montrent que malgré des volumes analysés différents, les zones d'hétérogénéité de la présence des phases et des éléments sont similaires. Il semble donc que les phénomènes observés sont de l'ordre de la résolution spatiale la plus basse en volume, à savoir celle de la spectroscopie EDS. Les paramètres d'acquisitions ayant été optimisés, on fera par la suite l'approximation dans le raisonnement que les voxels d'analyse Raman et EDS sont proches. Cette première exploration des jeux de données permet donc de valider la possibilité de concaténer les jeux de données de spectroscopie Raman et EDS afin de les analyser par des techniques multiblocs.

La partie suivante présente donc les résultats en concaténation des données Raman et EDS afin d'étudier les comportements des phases et des éléments ensemble.

b) Etude des données structurales et élémentaire ensemble

Les données Raman et EDS ont été recalées par la méthode décrite. La matrice de corrélation des données recalées a permis de mettre en évidence des comportements corrélés (Chapitre 4), ce qui conforte la possibilité d'étude multibloc entre les données élémentaires EDS et structurales Raman.

Les deux parties suivantes présentent l'ensemble des résultats extraits des données spectrales et réduites disponibles.

i. Couplage des données spectrales

La première technique d'analyse des données spectrales concaténées utilisée est la CPCA. Cette technique étudie la variance contenue dans la concaténation des données Raman et EDS. Elle fournit des composantes principales ressemblant à des spectres Raman et EDS fusionnés avec des intensités de pics positifs et négatifs. Une fois analysées, ces composantes permettent de localiser de manière qualitative des informations de phases et d'éléments en mélange. Cette technique multibloc appliquée sur la concaténation des données spectrales Raman et EDS permet de mettre en évidence plusieurs corrélations entre phases cristallines et éléments (voir Tableau 5 du Chapitre 4) :

- l'akaganéite et le chlore sont présents ensemble, ce qui conforte l'approche utilisée (composante 1) ;

- la ferrihydrite, phase faiblement cristallisée, semble être co-localisée avec des éléments mineurs tels que P, S, K (composante 2) ;
- la lépidocrocite n'est pas corrélée à des éléments spécifiques (composante 5) ;
- les deux degrés de cristallinité de goethite sont identifiés et sont corrélés à la présence des éléments Na et Mg présents dans l'ensemble de la couche de produits de corrosion analysée (composante 1 & 2).

Concernant le comportement des phases entre elles, la ferrihydrite apparaît comme étant anti-corrélée à la goethite, tout comme lors de l'analyse ACP des données Raman seules. En comparant les zones de ferrihydrite et de goethite mises en évidence par la CPCA aux cartes MCR-ALS des données spectrales (Figure 122.b et Figure 124.c), des zones de localisations identiques sont retrouvées. Cependant, la quatrième composante CPCA (voir Figure 80 du Chapitre 4) met en avant des zones de mélanges de goethite et de ferrihydrite avec les éléments Si et P. Comme discuté ci-dessus par l'analyse ACP et MCR-ALS des données EDS seules, les deux éléments Si et P semblent être concentrés sur des zones de marbrures. La résolution des marbrures révélée ici est de l'ordre de 2 à 4 pixels, ce qui correspond de 2 à 5 μm . Des inclusions proches de cette zone indiquée peuvent laisser penser à une altération des inclusions et à la diffusion d'éléments dans la couche de produits de corrosion.

La MCR-ALS décompose le cube de données concaténées Raman et EDS sous forme d'informations pures. Dans le cas de l'application de cette technique sur le jeu de données concaténées, il est intéressant de constater que la partie Raman du spectre correspond pour l'ensemble des composantes à des spectres de référence Raman. Ainsi sur ce jeu de données, malgré l'adjonction des données EDS, le comportement des phases Raman pures est toujours identifié. L'analyse de ces composantes permet de mettre en évidence plusieurs co-localisations distinctes de phases et d'éléments (voir Tableau 6 du Chapitre 4) :

- des zones d'akaganéite et de chlore sont mises en avant avec des concentrations significatives comprises entre 50 et 80 % ;
- la ferrihydrite est co-localisée avec l'ensemble des éléments mineurs et les nuances de concentration de cette composante s'étendent de 30 à 70 % ;
- la lépidocrocite est associée aux éléments Na, Mg, Si, S et Ca dans des zones très localisées de la couche avec un pourcentage compris entre 50 et 80 % ;
- la goethite de type G12, bien cristallisée, est visible dans des zones de concentration allant de 40 à 80 % avec les éléments Na, Mg, Si, S, Cl, K ;
- la goethite de type G3 est co-localisée avec Na, Mg et S et se présente de manière moins intense (40 - 60 %).

Aucune des informations extraites n'est présente à 100%, ce qui permet de vérifier qu'à l'échelle de l'observation (1,2 μm) les phases cristallines et les éléments sont présents en mélange. La ferrihydrite est corrélée à la présence de tous les éléments mineurs présents dans la gamme d'énergie choisie. De même, la goethite de type G12 est présente en mélange avec six éléments. Il semble donc que l'extraction d'une information sur une association élémentaire particulière concernant ces deux phases est moins bien discriminée que par CPCA.

Malgré ce point faible, une information supplémentaire par rapport à la CPCA apparaît dans les composantes spectrales. L'élément mineur soufre (S) est commun à deux composantes représentant respectivement les goethites de type G3 et G12 (voir Figure 84 et Figure 85 du Chapitre 4).

Les Figure 129.a et Figure 129.b sont respectivement les cartes de concentrations associées à la goethite de type G12 avec six éléments associés (Na, Mg, Si, S, Cl et K) et la ferrihydrite avec l'ensemble des éléments présents dans la couche. Les zones mises en évidence dans l'analyse des données spectrales concaténées sont les mêmes que celles observées par MCR-ALS sur les données Raman seules, ce qui permet de valider dans un premier temps l'analyse MCR-ALS des données concaténées. Dans l'encadré indiqué sur les Figure 129.a et b, les zones de ferrihydrite et de goethite mélangés avec des éléments apparaissent sur des zones distinctes. Cependant, la composante n° 7 MCR-ALS des données concaténées indique, avec de faibles concentrations (20 - 40 %), la présence des éléments Si, P avec un mélange de goethite-ferrihydrite (Figure 129.c). Ce mélange entre goethite et ferrihydrite montre la limite de détection spatiale de la technique Raman. Il faudrait une taille de pixel plus faible pour discriminer mieux cette information.

La MCR-ALS retrouve donc les mêmes informations que la CPCA mais sous forme de cartes de concentrations. Chaque composante ne correspond qu'à une seule information en ce qui concerne la partie Raman du spectre ce qui permet une lecture et une analyse plus précise des zones révélées.

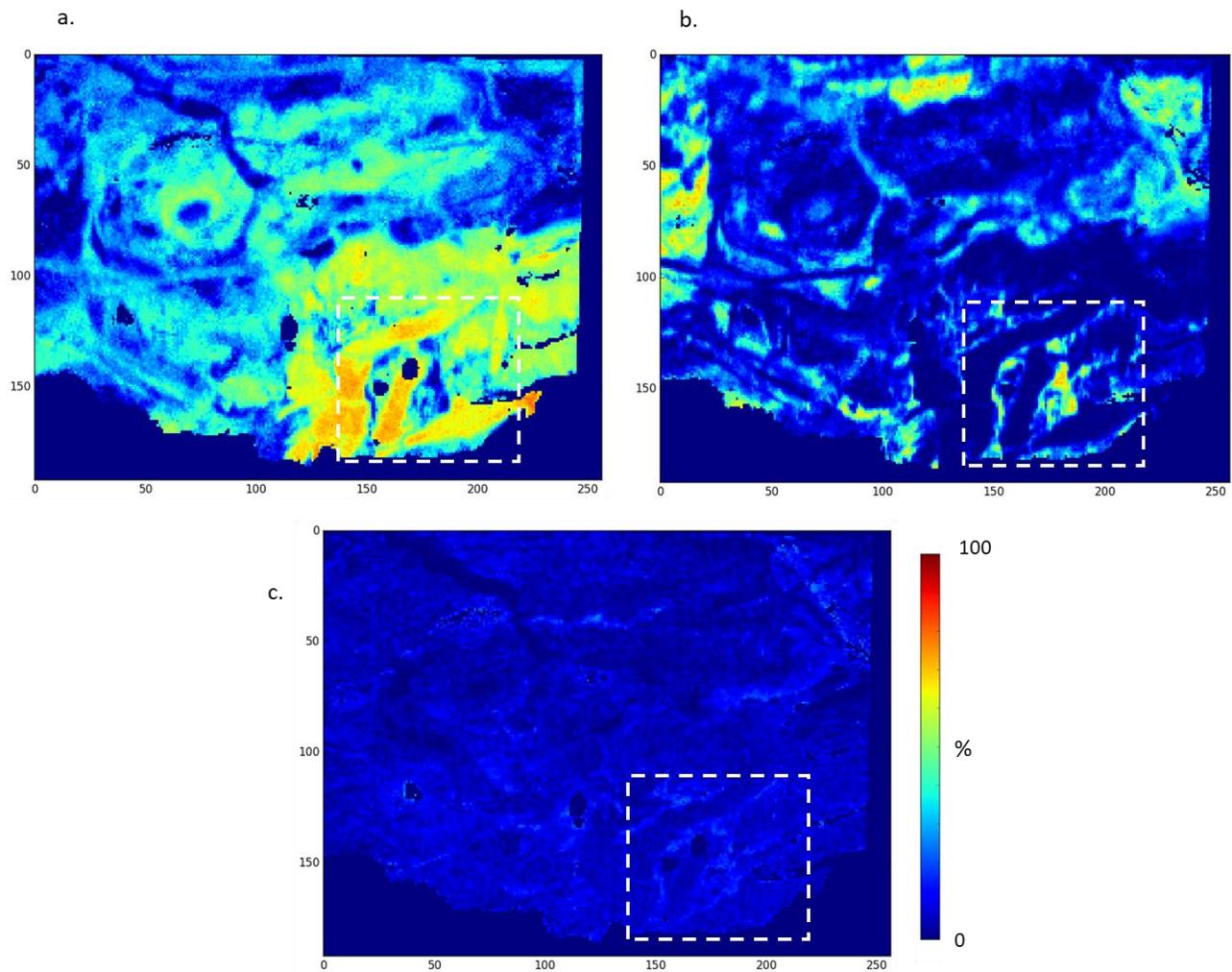


Figure 129 : Carte des concentrations MCR-ALS a) de la goethite G12 et des éléments Na, Mg, Si, S, Cl, K b) de la ferrihydrite et des éléments Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca et c) d'un mélange goethite de type G12 - ferrihydrite Si, P.

La dernière méthode appliquée à ces jeux de données spectraux concaténés est l'ACOM. Celle-ci étudie la covariance entre les données Raman et EDS et dans le cas de cette étude elle a permis de mettre en évidence que (voir Tableau 9 du Chapitre 4) :

- l'akaganéite est fortement corrélée à l'élément chlore sur la composante 2 ($\lambda_g = 89,39$) ;
- la ferrihydrite est mélangée à toutes les autres phases cristallines mais se co-localise avec une forte corrélation ($\lambda_g = 89,39$) sur la deuxième composante aux éléments Si, P, K et Ca ;
- lorsqu'elle est présente seule sur une composante (composante 4), la lépidocrocite n'est associée à aucun élément mais en mélange avec la ferrihydrite, elle est co-localisée avec les éléments Si, P, K et Ca sur la composante 2 ;
- la goethite, qu'elle soit de type G12 ou G3, est de manière générale associée aux éléments Na et Mg sur les composantes 1 et 3.

Le paramètre λ_g pour la deuxième composante ACOM est élevé ce qui indique que des informations communes ont été trouvées entre les jeux de données. Cependant, si la contribution des tableaux uniques est examinée, la grande majorité de l'information provient des données EDS. Un lien entre variance exprimée et contribution des tableaux est visible (Tableau 7 et Tableau 8 du Chapitre 4). En effet, sur cette deuxième composante, la variance exprimée par les données EDS est environ sept fois supérieure à celle des données Raman. Il est donc logique que l'information provienne en majorité des données élémentaires.

De plus, des résultats concordant avec les deux méthodes CPCA et MCR-ALS sont également mis en évidence. On retrouve sur l'étude des composantes par bloc la présence simultanée du mélange de phases goethite G12 – ferrihydrite avec les éléments Si, P. La corrélation exprimée n'est pas forte ($\lambda_g = 46,12$) mais l'existence de cette zone est confirmée par les trois méthodes d'analyses.

Afin de comparer les résultats obtenus pour l'ensemble des techniques appliquées aux jeux de données concaténées, les Tableau 14 et Tableau 15 sont proposés ci-dessous. Ils résument toutes les informations extraites de l'interprétation des composantes spectrales concaténées par phase cristalline. Le Tableau 14 résume pour les phases akaganéite, ferrihydrite et lépidocrocite les informations élémentaires associées dans les différentes composantes spectrales tandis que le Tableau 15 résume les informations élémentaires associées pour la goethite en précisant quand cela est possible s'il s'agit de la goethite de type G12 ou G3.

Tableau 14 : Ensemble des informations extraites des composantes multiblocs des données spectrales Raman et EDS des phases akaganéite, ferrihydrite et lépidocrocite. En couleur sont indiquées les informations semblables observées pour la ferrihydrite. En bleu (resp. vert), les informations Si, P, K, Ca (resp. Si, P) sont mises en évidence. (*) Une phase est considérée majoritaire si son intensité dans la composante ou son intensité sur l'image d'une composante sont élevés par rapport à l'ensemble du signal considéré (Chapitre 4).

Phase cristalline majoritaire(*)	Algorithme chimiométrique	Composante	Élément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Image associée dans le chapitre 4
Akaganéite	CPCA	1	Cl		Figure 77
	MCR-ALS	n°1	Cl		Figure 83
	ACOM	2	Cl		Figure 93
Ferrihydrite	CPCA	2	Si, P, K, Ca		Figure 78
		3	Na, Mg, S, Cl	Akaganéite	Figure 79
		4	Si, P	Goethite G12	Figure 80
		5	Si, P	Goethite	Figure 81
	MCR-ALS	n°4	Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca		Figure 86
		n°7	Si, P	Goethite G12	Figure 89
	ACOM	2	Si, P, K, Ca	Lépidocrocite	Figure 93
		3	Si, P	Goethite G12	Figure 96
Lépidocrocite	CPCA	5	Aucun		Figure 81
	MCR-ALS	n°5	Na, Mg, Si, S, Ca		Figure 87
	ACOM	4	Aucun		Figure 99

Pour toutes les techniques multiblocs utilisées, l'akaganéite apparaît associée au chlore. Cette phase est bien connue en corrosion et contient du chlore dans sa structure et les résultats obtenus montrent au premier abord que les techniques d'analyses concordent à trouver une information attendue entre une phase cristalline et un élément présent jusqu'à 7 %mas dans celle-ci. La localisation du mélange akaganéite – chlore est aisée grâce aux images des différentes techniques multiblocs (voir Figure 77, Figure 83 et Figure 94 du Chapitre 4).

La ferrihydrite, bien que mélangée avec toutes les phases sur la majorité des composantes laisse apparaître des corrélations redondantes. Dans un premier temps, analysons le comportement de la ferrihydrite décrite seule tel que cela apparaît sur deux composantes : la composante n°4 MCR-ALS présente la ferrihydrite comme étant mélangée avec tous les éléments mineurs de Na à Ca alors que la deuxième composante CPCA la présente en mélange avec les éléments Si, P, K, Ca. La composante MCR-ALS laisse apparaître deux pics intenses de Na et Mg dus à leur forte présence sur la zone analysée. Les autres éléments ont une intensité du même ordre, ce qui les lie à la présence de ferrihydrite.

Sur la deuxième composante ACOM, la ferrihydrite apparaît corrélée à la lépidocrocite visible par son pic à 250 cm⁻¹ mais la faible intensité du pic de la lépidocrocite laisse penser que la ferrihydrite est la phase majoritairement exprimée. Les éléments Si, P, K, Ca apparaissent corrélés à ce mélange de phase qui exprime principalement la ferrihydrite. Toutes ces composantes mettent en évidence un comportement

remarquable de la ferrihydrite révélé par les trois méthodes chimiométriques : elle est corrélée, sur cette zone d'analyse, aux éléments Si, P, K, Ca et dans une mesure moindre à Na, Mg et Cl. Les Figure 130.a, b, c et d montrent toutes les cartes associées à la ferrihydrite pour chaque technique multibloc. Au final, ces cartes permettent de localiser cette phase avec un bon recouvrement des zones de présence de celle-ci et avec les éléments associés en certaines zones intenses.

Une deuxième corrélation entre ferrihydrite et éléments mineurs apparaît. En effet, lorsque la ferrihydrite est mélangée à la goethite G12, on voit apparaître une corrélation entre ces phases et les éléments Si, P comme c'est le cas pour les composantes CPCA 4 et 5, MCR-ALS n°7 et ACOM 3 (voir Tableau 14, les éléments Si, P sont indiqués en vert). Cette information est visible pour les trois techniques chimiométriques utilisées. Les zones mises en évidence correspondent à la présence de marbrures claires visibles en encadré sur l'image optique Figure 124.a. A première vue, ces zones correspondent à la présence de ferrihydrite (carte des concentrations MCR-ALS Figure 130.f) englobée dans de la goethite (carte des concentrations MCR-ALS Figure 124.b). L'association des éléments Si, P a aussi été montrée par ACP et MCR-ALS sur les données spectrales EDS (Figure 128.a et b). Comme évoqué précédemment, la taille des marbrures, visibles sur l'image optique Figure 130.e, est de l'ordre du micron qui est aussi la résolution de la spectroscopie Raman. Ceci laisse penser que les frontières entre goethite et ferrihydrite ne sont pas suffisamment définies et que les algorithmes lient les deux informations de structure avec le mélange Si, P.

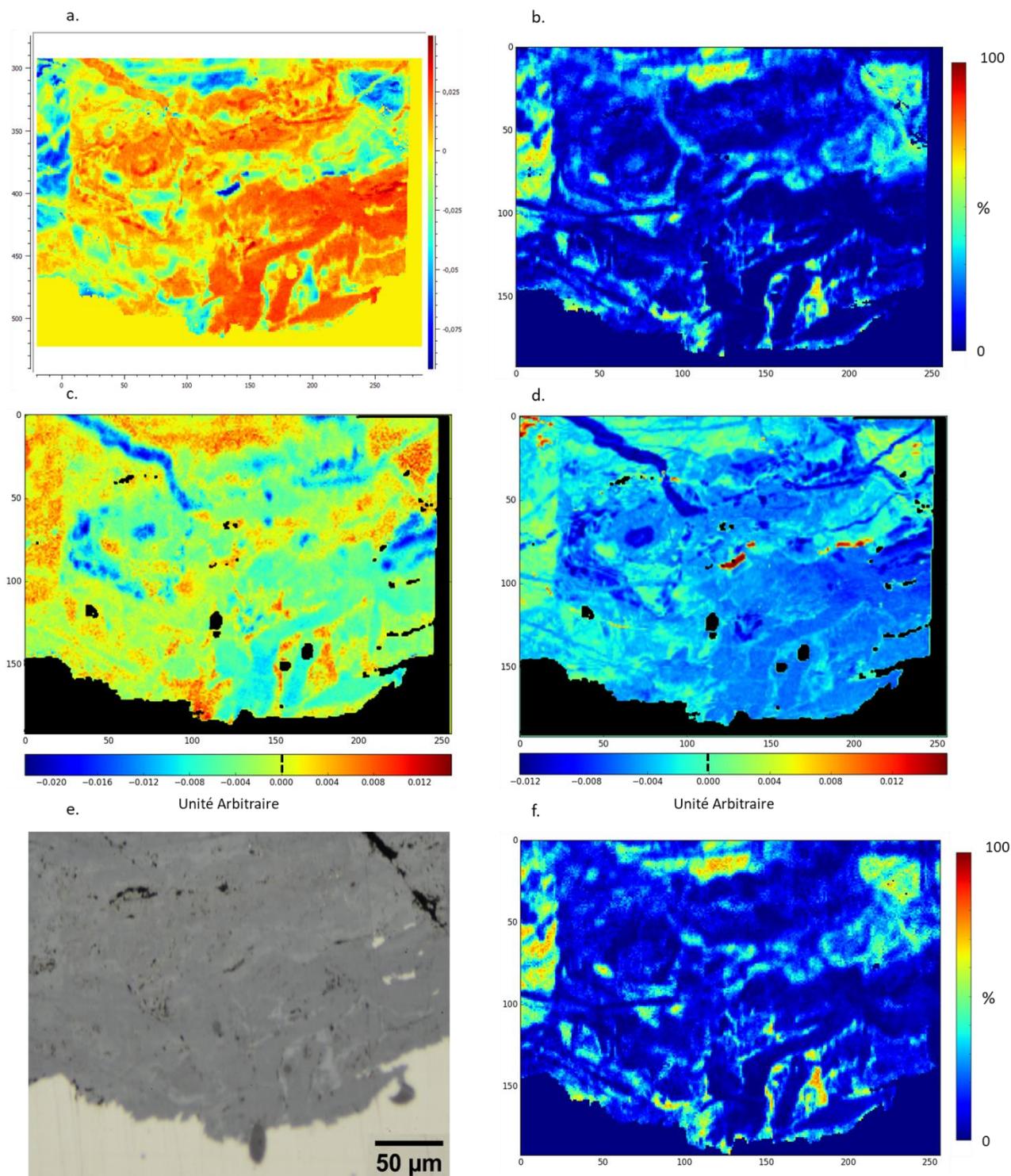


Figure 130 : Etude des cartes de ferrihydrite mélangée aux éléments mineurs. a) Carte de la deuxième composante CPCA avec en négatif la ferrihydrite mélangée aux éléments Si, P, K, Ca ; b) carte des concentrations MCR-ALS de la ferrihydrite avec tous les éléments mineurs ; c) (resp. d)) Carte associée à la composante par bloc Raman (resp. EDS) de la phase ferrihydrite (resp. des éléments Si, P, K, Ca) en positif ; e) micrographie optique de la zone analysée ; f) carte des concentrations MCR-ALS associées à la ferrihydrite.

Enfin la lépidocrocite est très localisée et ressort seule sur la majorité des composantes où elle est identifiée. La deuxième composante ACOM l'identifie en mélange avec la ferrihydrite. Sur cette composante, l'intensité du pic caractéristique de la lépidocrocite est très faible indiquant que l'information est emportée par la ferrihydrite. On peut alors proposer que d'après l'interprétation de cette composante les éléments associés (Si, P, K, Ca) sont colocalisés avec la ferrihydrite et non la lépidocrocite. La composante n°5 MCR-ALS montre la présence d'éléments Na, P, Si, S et Ca et révèle de nouveau les mêmes zones que la MCR-ALS sur les données Raman seules. L'apparition du calcium sur la composante est assimilée au fait que la lépidocrocite est proche de la fissure où le calcium est présent (20 %mas). La présence des éléments Na et Mg est expliquée par leur présence importante (en quantité de pixel) sur la zone analysée. Deux composantes, issues de la CPCA et de l'ACOM, révèlent la lépidocrocite sur des zones semblables à celles analysée par MCR-ALS des données Raman seules, comme n'étant pas corrélée avec des éléments mineurs. Par exemple, les images associées aux quatrième composantes par bloc Raman et EDS, rappelées Figure 131.a et b, montrent bien les zones très locales de lépidocrocite et la non-association aux éléments de cette phase. Les zones de localisation de la lépidocrocite par les techniques multiblocs sont les mêmes que celles obtenues par MCR-ALS sur les données Raman seules (Figure 131.c), ce qui valide les observations faites. Au final, on retiendra que la lépidocrocite n'est pas corrélée à des éléments mineurs spécifiques.

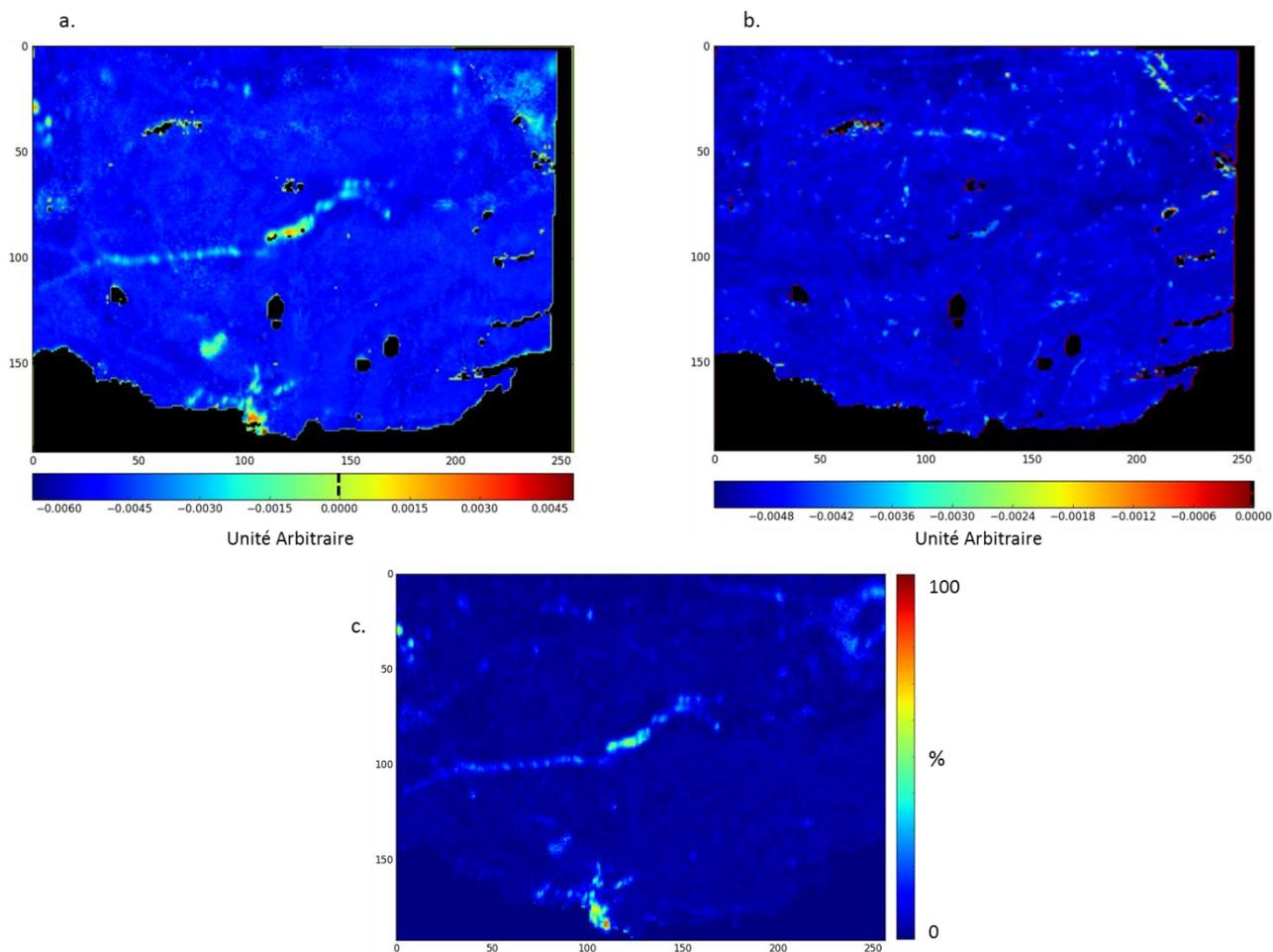


Figure 131 : Images associées à la quatrième composante ACOM par bloc (a) Raman (lépidocrocite en positif) et par bloc (b) EDS (aucuns éléments en positif), c) carte de concentrations MCR-ALS de la lépidocrocite (voir Chapitre 3).

Le Tableau 15 résume les informations élémentaires associées à la goethite en précisant quand cela est possible le degré de cristallinité (G12 ou G3).

Tableau 15 : Ensemble des informations extraites des composantes multiblocs des données spectrales Raman et EDS de la goethite. La détection de l'élément soufre est mise en évidence en bleu, (n.d. : non différenciée). (*) Une phase est considérée majoritaire si son intensité dans la composante et sa localisation sont mis en évidence lors de l'analyse des résultats Chapitre 4..

Phase cristalline majoritaire(*)	Algorithme chimiométrique	Composante	G12 ou G3 ?	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Image associée dans le chapitre 4
Goethite	CPCA	1	n. d	Na, Mg		Figure 77
		2	n. d	Na, Mg, Cl		Figure 78
		3	n. d	Ca		Figure 79
		4	G12	Si, P	Ferrihydrite	Figure 80
			G3	Na, Cl, Ca		Figure 80
	MCR-ALS	n°2	G3	Na, Mg, S		Figure 84
		n°3	G12	Na, Mg, Si, S, Cl, K		Figure 85
		n°7	G12	Si, P	Ferrihydrite	Figure 89
		n°6	n. d	Ca		Figure 88
	ACOM	1	n. d	Na, Mg		Figure 90
		3	G3	Na, Cl, Ca		Figure 96
			G12	Si, P	Ferrihydrite	Figure 96

L'ensemble des méthodes chimiométriques testées produit au moins une composante sur laquelle il est possible de distinguer les deux types de cristallinité de la goethite. Cependant lorsque celles-ci ne sont pas différenciables, la goethite apparait en présence des éléments Na et Mg. Du fait que la couche de produits de corrosion soit constituée d'une matrice de goethite et que la présence des éléments Na, Mg soit importante sur l'ensemble de la zone cartographiée, cette information est facilement identifiable par analyse multivariée. En ce qui concerne le comportement du soufre, celui-ci est mis en évidence en mélange avec la goethite de type G12 et G3 et d'autres éléments seulement sur les composantes n°2 et 3 obtenues par MCR-ALS.

Un deuxième comportement est observé : la goethite de type G12 apparait corrélée aux éléments Si, P lorsqu'elle est en mélange avec la ferrihydrite. Cette co-localisation de ces phases et de ces deux éléments est mise en évidence par toutes les techniques multiblocs utilisées. L'exemple de la Figure 129.c présentant la carte des concentrations MCR-ALS d'un mélange G12-ferrihydrite Si, P en témoigne. Ceci indique soit une limite de détection due à la résolution de la spectroscopie Raman (le micron), soit une diffusion des éléments Si, P depuis les inclusions environnantes.

A partir de l'ensemble de ces observations et interprétations des données obtenues par analyses chimiométriques des jeux de données Raman et EDS concaténées les informations les plus importantes ont été extraites. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résumé des informations extraites des analyses multiblocs des données spectrales Raman et EDS

Phase cristalline	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes
Akaganéite	Cl	
Ferrihydrite	Si, P, K, Ca	
	Si, P	Goethite G12
Lépidocrocite	Aucun	
Goethite	Na, Mg, S	
Goethite G12	Si, P	Ferrihydrite

Les trois techniques multiblocs utilisées sont complémentaires entre elles. On peut voir que les informations dans l'ensemble sont les mêmes et que les différents résultats couplés entre eux permettent d'aboutir à des conclusions pour chacune des espèces analysées. La MCR-ALS permet de nouveau la mise en évidence de toutes les phases obtenues par MCR-ALS sur les données Raman seule mais cette fois-ci avec les éléments corrélés aux espèces. La CPCA et l'ACOM montrent des composantes positives et négatives demandant l'analyse des pics caractéristiques de celles-ci. Au final, les informations convergent vers les conclusions apportées par le Tableau 16.

ii. Couplage des données structurales et élémentaires réduites

De manière générale, la lecture des résultats des données réduites est plus aisée puisqu'un canal d'information représente une information structurale ou élémentaire.

La CPCA appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS laisse apparaître plus de mélanges de phases dans les composantes que dans l'analyse des données spectrales. Malgré cela, il est possible de dégager des corrélations :

- l'akaganéite est corrélée à l'élément chlore (composante 2) ;
- sur chacune des composantes CPCA où elle est présente, la ferrihydrite est décrite en mélange avec une phase cristalline (goethite ou lépidocrocite) et s'associe aux éléments Si, S, P, K et Ca ;
- la lépidocrocite est présente en mélange avec la ferrihydrite et se retrouve associée aux éléments Si, P, K, Ca (composante 3) ;
- la goethite peu cristallisée (type G3) est corrélée aux éléments Na, Mg et S (composante 2) ;
- la goethite bien cristallisée (type G12) n'est pas corrélée à des éléments spécifiques sur la première composante.

La lépidocrocite n'apparaît que par des mélanges et dire qu'elle peut être corrélée aux éléments Si et P sur la composante 3 est peu probable au vu des analyses des données spectrales. En effet, l'information (Si, P) est associée à un mélange de goethite G12 et de ferrihydrite comme les analyses des données spectrales concaténées l'ont montré. Ceci permet de conclure que la présence du liseré de Si, P est caractéristique de la ferrihydrite.

Dans cette zone, la lépidocrocite est proche spatialement d'une fissure de calcium. L'association de la phase lépidocrocite et de l'élément Ca est due à la forte intensité de l'élément calcium qui lui est proche spatialement.

L'application de l'ACOM sur les données réduites concaténées permet d'obtenir que :

- l'akaganéite est corrélée à la présence de chlore (composante 2) ;
- la ferrihydrite se présente avec les éléments S, K et Ca sur la première composante ;
- la lépidocrocite semble, comme pour les résultats ACOM sur les données spectrales, ne se co-localiser avec aucun élément en particulier ;
- les deux degrés de cristallinité de goethite se retrouvent de manière distincte sur plusieurs composantes (1, 2 et 3). La goethite de type G12 semble ne pas être reliée préférentiellement à des éléments tandis que la goethite de type G3 s'associe aux éléments Na, Mg et S.

On retrouve une fois encore une corrélation entre le mélange de phases cristallines goethite de type G12 et ferrihydrite relié aux éléments Si, P. Cette information sera discutée ci-dessous.

Les Tableau 17 et Tableau 18 résument toutes les informations apportées par les études des données réduites concaténées par phase cristalline. Le Tableau 17 résume pour les phases akaganéite, ferrihydrite et lépidocrocite les informations élémentaires associées dans les différentes composantes CPCA et ACOM tandis que le Tableau 18 résume les informations élémentaires associées pour la goethite de type G12 et G3.

Tableau 17 : Ensemble des informations extraites des composantes multiblocs des données réduites Raman et EDS des phases akaganéite, ferrihydrite et lépidocrocite. En couleur sont indiquées les informations semblables observées pour la ferrihydrite. En bleu (resp. vert), les informations S, K, Ca (resp. Si, P) sont mises en évidence. () Une phase est considérée majoritaire si son intensité dans la composante ou son intensité sur l'image d'une composante sont élevées par rapport à l'ensemble du signal considéré.*

Phase cristalline majoritaire(*)	Algorithme chimiométrique	Composante	Élément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Image associée dans le chapitre 4
Akaganéite	CPCA	2	Cl		Figure 105
		3	Na, Mg, Cl	Goethite G3	Figure 106
	ACOM	2	Cl, Ca		Figure 114
Ferrihydrite	CPCA	1	S, K, Ca	Akaganéite	Figure 103
		3	Si, P, K, Ca	Lépidocrocite	Figure 107
	ACOM	1	S, K, Ca	Akaganéite	Figure 111
		3	Si, P	Goethite G12	Figure 116
Lépidocrocite	CPCA	3	Si, P, K, Ca	Ferrihydrite	Figure 107
		4	Na, Mg, P	Ferrihydrite	Figure 109
	ACOM	4	Na, Mg, Ca		Figure 118

Tout comme pour les analyses des données spectrales Raman et EDS concaténées, l'akaganéite est bien identifiée comme corrélée à l'élément chlore (Cl). Ce résultat conforte une fois de plus l'utilisation des outils multiblocs sur la concaténation des données Raman et EDS. Tout comme pour le traitement des données spectrales, la localisation du mélange akaganéite – chlore est facilitée grâce aux images des différentes techniques multiblocs (voir Figure 105 et Figure 114 du Chapitre 4). Lorsque l'akaganéite est présente en mélange, les éléments qui lui sont associés correspondent à des éléments liés à l'autre phase du mélange.

Avec l'étude multibloc des données réduites Raman et EDS, la ferrihydrite est systématiquement identifiée comme mélangée à une autre phase cristalline. La redondance des informations concernant cette phase met en avant deux comportements. Le premier est qu'elle est mélangée aux éléments S, K et Ca aussi bien sur les composantes CPCA qu'ACOM. Le second comportement est le même que décrit par les données spectrales : la présence d'un mélange d'éléments Si, P avec la ferrihydrite mélangée avec la goéthite de type G12. Cependant, l'information élémentaire positive de l'image associée à la troisième composante par bloc EDS de l'ACOM est nulle (Figure 132.b) ce qui indique une non-corrélation des informations élémentaires et structurales présentes en positif. L'association des éléments Si et P se retrouve sur la troisième composante CPCA en négatif mais cette fois-ci, la ferrihydrite est en mélange avec la lépidocrocite. L'image associée à cette troisième composante CPCA (Figure 132.a) laisse apparaître les zones encadrées déjà mises en évidence par la carte des concentrations MCR-ALS du mélange G12-ferrihydrite Si, P obtenue sur les données spectrales (Figure 129.c). Ceci laisse donc à penser que l'association de Si, P n'est que liée à la ferrihydrite.

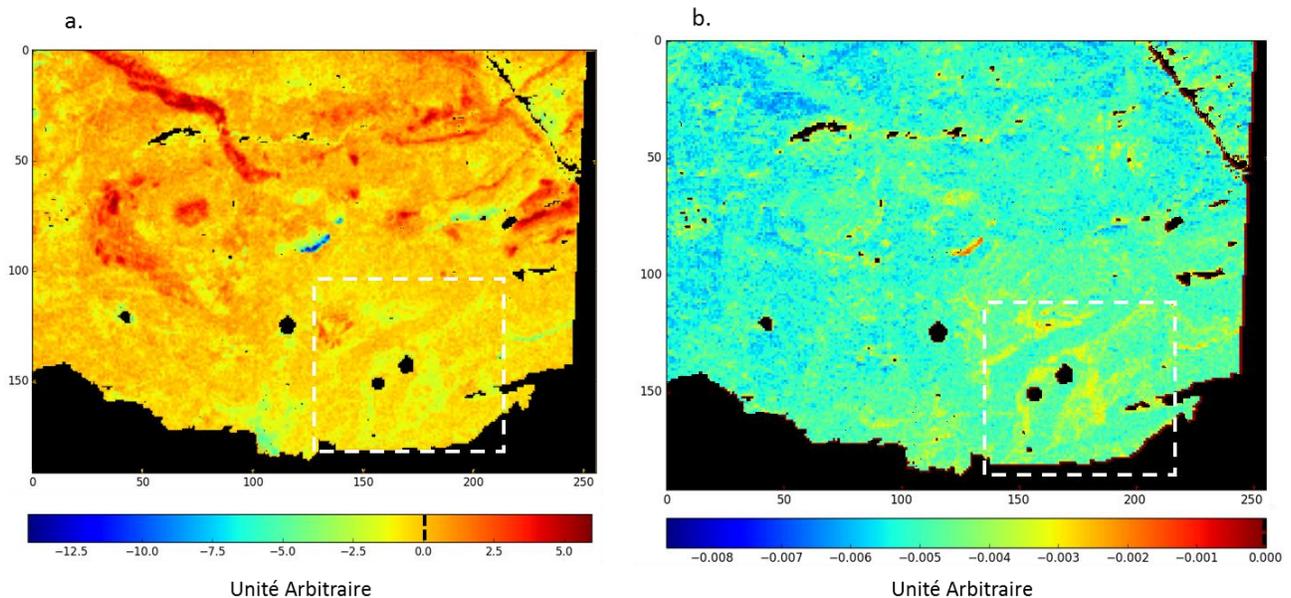


Figure 132: Images associées a) à la troisième composante CPCA et b) à la troisième composante ACOM par bloc EDS des données réduites.

La lépidocrocite est présente en mélange avec la ferrihydrite sur les composantes CPCA 3 et 4 tandis qu'elle est décrite seule avec la quatrième composante ACOM. La forte présence spatiale des éléments Na, Mg sur la zone analysée lie ces deux éléments avec cette phase. Sa proximité avec la fissure contenant de

fortes quantités de Ca la lie à cet élément. Les éléments Si, P, et K sont rattachés à la phase ferrihydrite décrite dans le paragraphe précédent. Ceci tend à conclure que la lépidocrocite n'est pas préférentiellement corrélée à la présence d'éléments mineurs.

Le Tableau 18 résume les informations élémentaires associées à la goethite de type G12 et G3.

Tableau 18 : Ensemble des informations extraites des composantes multiblocs des données réduites Raman et EDS de la goethite. La détection de l'élément soufre est mise en évidence en vert tandis que les éléments Na, Mg sont en bleu. () Une phase est considérée majoritaire si son intensité et sa localisation sont mis en évidence lors de l'analyse des résultats Chapitre 4.*

Phase cristalline majoritaire(*)	Algorithme chimométrique	Composante	G12 ou G3 ?	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Image associée dans le chapitre 4
Goethite	CPCA	1	G12	Aucun		Figure 103
		2	G3	Na, Mg, S, K		Figure 105
		4	G3	Si, S, Ca		Figure 109
	ACOM	1	G12	Cl		Figure 111
		2	G3	Na, Mg	Ferrihydrite	Figure 114
		3	G12	Si, P	Ferrihydrite	Figure 116
			G3	Na, Mg, S		Figure 116

Contrairement aux données spectrales, la différence des deux cristallinités de la goethite est distinctement définie par les données réduites obtenues par MCR-ALS des données Raman. Ceci permet de décrire deux comportements selon la cristallinité de la goethite identifiée. La goethite de type G12 se corrèle à l'élément chlore en négatif sur la première composante ACOM. Comme discuté dans le Chapitre 4, cette association est due à un effet d'intensité des deux informations chlore et goethite de type G12. Ces deux informations ne sont pas corrélées visuellement sur les cartes des composantes par blocs Raman et EDS (voir Figure 133). De plus, cet élément est lié à la phase akaganéite dans les couches de produits de corrosion. La comparaison des images EDS et Raman obtenues joue donc un rôle essentiel pour valider les informations lues sur les composantes.

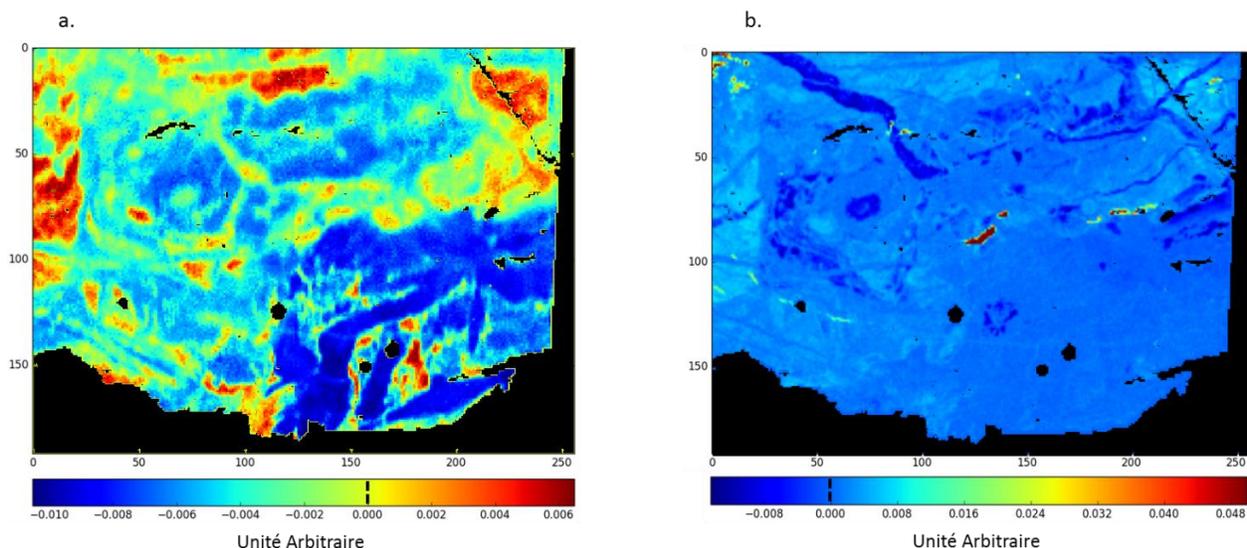


Figure 133 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) EDS des données réduites (voir Chapitre 4).

La première composante CPCA ne lie pas la goethite de type G12 avec des éléments. Au vu de ces deux observations, celle-ci, qui est une phase stable, n'est pas liée à la présence d'éléments spécifiques.

Cependant, on observe une fois de plus l'association des éléments Si, P lorsque cette phase est présente avec la ferrihydrite en positif de la troisième composante ACOM. Pour rappel, la part de covariance de la troisième composante par bloc EDS est peu significative devant l'information Raman sur cette composante et les projections positives EDS sont nulles (Figure 134.b). L'information de cette composante conduit donc à penser que le mélange ferrihydrite – goethite G12 existe mais que sur cette composante, l'information Si, P ne lui est pas liée. En effet, les zones révélées par la composante par bloc Raman (Figure 134.a) sont différentes de celles mises en évidence précédemment (carte des concentrations MCR-ALS de la ferrihydrite, Figure 130.f) par l'existence du liseré jaune de Si, P de la Figure 134.b par exemple en ACOM ou des Figure 132.a et b. Les zones mises en évidence par cette association Si, P avec goethite de type G12 et ferrihydrite sont proches de la limite de détection fixée à 2 μm (voir le paragraphe « Recalage spatial des données ») et ne contiennent peut-être dans cette composante que peu d'information de corrélation.

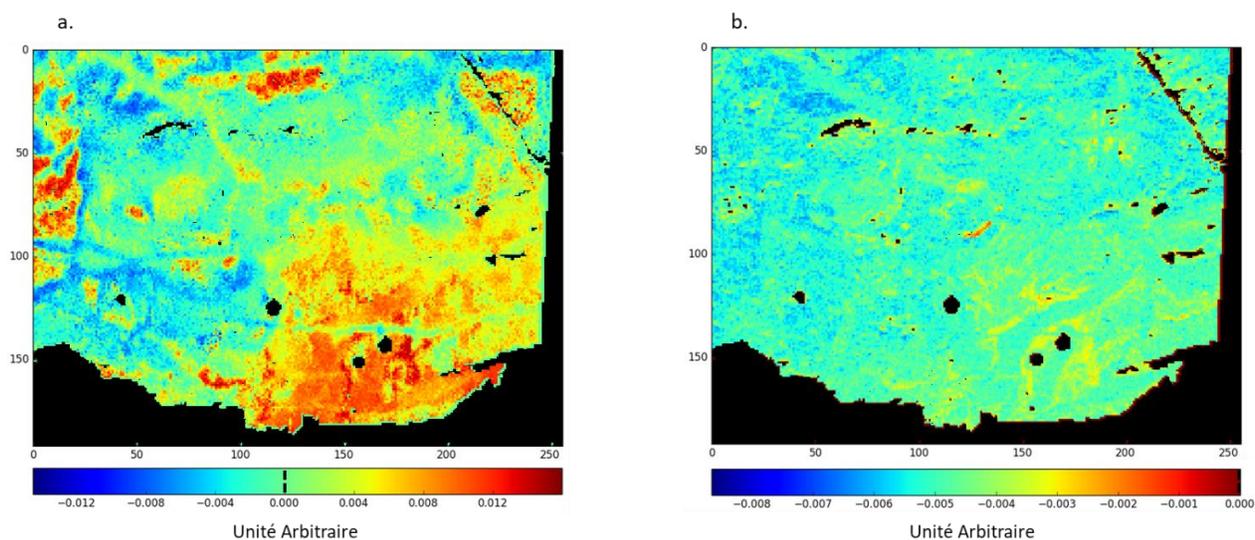


Figure 134 : Images associées à la troisième composante par bloc a) Raman et b) EDS des données réduites.

Comme mis en évidence sur le Tableau 18, la goethite de type G3 est associée sur plusieurs composantes CPCA ou ACOM sur les données réduites aux éléments Na, Mg et S. Cet état de cristallinité est plus susceptible de contenir des éléments mineurs dans sa structure.

Le Tableau 19 résume les informations extraites de toutes les conclusions obtenues avec les traitements multiblocs sur les données réduites Raman et EDS concaténées.

Tableau 19 : Résumé des informations extraites des analyses multiblocs des données réduites Raman et EDS.

Phase cristalline	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes
Akaganéite	Cl	
Ferrihydrite	S, K, Ca	Akaganéite
	Si, P, K, Ca	Lépidocrocite
	Si, P	
Lépidocrocite	Aucun	
Goethite G3	Na, Mg, S	
Goethite G12	Aucun	

Le Tableau 20 reprend les résultats obtenus par phase des analyses multiblocs des données spectrales et réduites. Dans l'ensemble, les résultats sont cohérents de par l'identification de l'akaganéite et du chlore et de la lépidocrocite non corrélée à des éléments. Néanmoins, l'étude des résultats réduits permet de donner des résultats plus précis concernant la différenciation des deux degrés de cristallinité de la goethite et de ces corrélations avec les éléments. La conclusion de l'étude des résultats multibloc des données

spectrales parvient à montrer que la goethite (sans différencier la cristallinité) est présente avec les éléments Na, Mg et S tandis que l'étude des résultats des données réduites permet d'isoler la phase goethite bien cristallisée sans corrélation élémentaire et attribue les éléments Na, Mg et S à la goethite de type G3.

Tableau 20 : Résumé des informations extraites des analyses multiblocs des données spectrales et réduites Raman et EDS.

Données spectrales			Données réduites		
Phase cristalline	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Phase cristalline	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes
Akaganéite	Cl		Akaganéite	Cl	
Ferrihydrite	Si, P, K, Ca		Ferrihydrite	S, K, Ca	Akaganéite
	Si, P	Goethite G12		Si, P, K, Ca	Lépidocrocite
				Si, P	Goethite G12
Lépidocrocite	Aucun		Lépidocrocite	Aucun	
Goethite	Na, Mg, S		Goethite G3	Na, Mg, S	
Goethite G12	Si, P	Ferrihydrite	Goethite G12	Aucun	

Les conclusions possibles pour la description fine des couches de produits de corrosion et la compréhension des mécanismes de corrosion sont discutées dans la partie suivante.

c) Application à un autre type de données (XRF)

Pour aborder les données de composition élémentaire avec des limites de de détection abaissées par rapport à celles du MEB-EDS, des analyses de microfluorescence X (XRF) ont été effectuées au synchrotron SOLEIL. Le volume sondé est plus grand que dans le cas de l'EDS et le volume analysé est d'environ : 4,2 x 4,1 x 15 μm^3 . Les détails de ces expérimentations sont donnés en Annexe 2 : Analyse XRF de la zoneGx400 de l'échantillon AmXIVE. La CPCA et l'ACOM ont été mises en œuvre sur ces jeux de données. Cependant, seule l'analyse ACOM appliquée à la concaténation des données réduites Raman et XRF est commentée dans ce chapitre car les résultats donnés par CPCA et ACOM sont semblables. De plus, ACOM permet de comparer directement les images obtenues pour les composantes Raman et EDS séparées ce qui facilite l'interprétation des données obtenues après le traitement chimométrique.

Le premier constat est que le signal du calcium emporte toute l'information dans les données. En effet, le faisceau X est réglé en énergie au-dessus du seuil de cet élément à 4,1 keV, ce qui implique une saturation en intensité de celui-ci. Etant donné que les données sont réduites, il a été décidé de supprimer l'information calcium pour mettre en évidence les corrélations des phases détectées en Raman avec les autres éléments. Une analyse ACOM est donc effectuée sans l'élément saturant qu'est le calcium. Le tableau récapitulatif des résultats est disponible en Annexe 2 : Analyse XRF de la zoneGx400 de l'échantillon AmXIVE.

Comme attendu, l'akaganéite est bien corrélée à la présence de chlore, comme cela est observé sur la première composante. La deuxième composante révèle en positif des zones de recouvrement entre un mélange de ferrihydrite-akaganéite avec les éléments Si, S, Cl et K. Des zones de recouvrements sont alors visibles lorsqu'on étudie les cartes des composantes par blocs. En négatif, seul le caractère indépendant de la goethite de type G12 est observé. La troisième composante relie en négatif la goethite de type G3 avec l'élément soufre. En bordure d'inclusion, la partie positive de la composante 3 identifie le mélange goethite G12 et ferrihydrite avec les éléments Si, P et K.

Ainsi malgré une taille de sonde plus importante, il est possible de retrouver des similitudes avec les observations faites par l'ACOM des données Raman et EDS concaténées :

- l'akaganéite est localisée avec du chlore ;
- la ferrihydrite bien que mélangée apparaît avec les éléments mineurs Si, P, S et K ;
- la goethite bien cristallisée est non reliée à des éléments particuliers ;
- la goethite de type G3 est localisée avec l'élément soufre qui a tendance à stabiliser cette phase.

L'information élémentaire Na, Mg n'est pas présente de manière aussi importante qu'en EDS. Ceci conforte le fait que, sur cette zone, ces éléments pourraient être dus à une pollution en surface de l'échantillon.

Tableau 21 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée aux données réduites Raman et XRF sans l'élément Ca.

Phase cristalline	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes
Akaganéite	Cl	
Ferrihydrite	Si, S, Cl, K	Akaganéite
	K	Goethite G3
	Si, P, K	Goethite G12
Goethite G3	S	
Goethite G12	Aucun	

d) Application des méthodes chimiométriques à un échantillon de la cathédrale de Metz

La zone étudiée ici est présentée dans le paragraphe Corpus du Chapitre 2. Les analyses chimiométriques MCR-ALS, CPCA et ACOM ont été appliquées sur cette zone pour les données Raman et EDS séparées puis réduites concaténées. Les résultats sont décrits en Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz. Le traitement des données Raman seules par MCR-ALS permet d'identifier la présence de six phases cristallines : la lépidocrocite, la magnétite, l'hématite, la goethite, la ferrihydrite et l'akaganéite. Les données élémentaires présentent les éléments Na, As, Al, Si, P, S, Cl, K et Ca. Contrairement à la zone d'analyse d'Amiens, il y a sur cette zone la présence d'arsenic et pas de magnésium.

Après une analyse des données concaténées spectrales par CPCA et MCR-ALS, on remarque que les éléments As et Ca prennent une part trop importante de l'information malgré les prétraitements adéquats effectués. Comme l'arsenic est présent dans l'ensemble de la couche, il est décidé de supprimer cette information en utilisant les données réduites « TruMap » EDS.

Une analyse ACOM est donc effectuée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS sans prendre en compte les signaux parasites pour les données Raman (une composante MCR-ALS associée à la résine ainsi qu'une à un signal bruité) ou trop intenses pour les données EDS (les éléments As et Ca). Le tableau récapitulatif des résultats ACOM est disponible en Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz. Par ailleurs dans le cas de cette zone analysée, et contrairement à l'échantillon d'Amiens XIVE examiné dans la partie précédente il n'est pas possible de distinguer deux types de goethite par MCR-ALS sur les données Raman seules. En effet la composante n°4 correspondant à la goethite présente un pic principal positionné à 387 cm^{-1} et un léger épaulement à 410 cm^{-1} . On peut conclure que cette composante reflète la présence d'une goethite de type intermédiaire entre la goethite des types G3 et G12 et comporte un degré de cristallinité intermédiaire entre ces deux pôles. Il convient également de commenter la présence de la magnétite (Fe_3O_4) et de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) qui n'ont pas été observées dans les analyses précédentes. Ces phases ont été identifiées dans les études précédentes menées par Monnier [1] et Bouchar [2] comme étant liées à la présence d'une couche formée en température lors de la mise en forme de l'objet. Cette couche reste stable vis-à-vis de la corrosion et se trouve donc englobée dans les produits de corrosion lors de l'altération de l'objet. La localisation de ces deux phases en strates de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur et parallèles à l'interface métal/produits de corrosion corrobore bien cette observation. De plus le fait que la magnétite se localise en interne et l'hématite en externe est en accord avec la formation d'une telle couche qui présente en interne une phase de magnétite de degré d'oxydation mixte Fe(II)/(III) et en externe l'hématite de degré d'oxydation Fe(III).

De l'étude des cinq premières composantes ACOM obtenues à partir des données réduites décrites précédemment, on observe que (détails en Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz) :

- l'akaganéite, bien que peu présente sur la surface analysée, est corrélée au chlore (composante 3) ;
- la ferrihydrite est corrélée au potassium et au silicium (composantes 1 et 3) ;
- la goethite se présente corrélée aux éléments aluminium et phosphore (composante 2) ;
- la magnétite, l'hématite et la lépidocrocite ne sont pas corrélées à des éléments particuliers.

Les résultats sont regroupés par phases dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée aux données réduites Raman et EDS.

Phase cristalline	Élément(s) associé(s)
Akaganéite (A)	Cl
Ferrihydrite (FH)	Si, K
Lépidocrocite (L)	Aucun
Goethite (G)	Na, Al, P
Magnétite (M)	Aucun
Hématite (H)	Aucun

Comme conclu précédemment (paragraphe Couplage des données spectrales), la comparaison des résultats entre les études multiblocs des données spectrales et réduites converge et permet d'aboutir à des informations de colocalisation de structures et d'éléments. Pour les données spectrales, les résultats de l'ACOM ou de la CPCA sont proches. En addition, une étude MCR-ALS ne peut que renforcer les résultats obtenus. Ceci montre que les différentes analyses sont complémentaires entre elles. Les résultats extraits de l'analyse des données réduites permettent une lecture facilitée des résultats. De plus, les conclusions obtenues en comparant les résultats ACOM et CPCA convergent avec les études des données spectrales. Ceci montre que l'étude des données réduites est équivalente en termes de résultats.

Pour franchir le seuil de détection de l'EDS, une analyse XRF a été menée. Les données réduites analysées par ACOM permettent de retrouver elles aussi les mêmes informations de colocalisation entre phases cristallines et éléments mineurs au sein de la couche de produits de corrosion malgré une résolution de pixel plus basse ($4,1 \times 4,2 \mu\text{m}^2$). Cette seconde étude ne donnant accès qu'à des données réduites valide l'utilisation des données réduites pour décrire les couches de produits de corrosion.

3. Description des faciès de corrosion

Cette partie a pour but de comparer les informations retenues par les analyses multiblocs des données Raman et EDS concaténées. Chaque phase identifiée sera décrite et comparée avec des travaux précédemment effectués sur le même type d'échantillon corrodé sur des monuments sur le long terme. Bien que ces deux échantillons se sont corrodés en milieu aéré, l'échantillon d'Amiens a été corrodé en atmosphère sous abri alors que celui de Metz est corrodé en contact avec la pierre ce qui peut induire des conditions légèrement plus saturées en eau que dans le cas d'une corrosion directement en contact avec l'atmosphère. L'échantillon de la cathédrale d'Amiens présente dans la couche de produit de corrosion les éléments Na, Mg, Si, P, S, Cl, K et Ca tandis que l'échantillon de la cathédrale de Metz possède les éléments Na, As, Al, Si, P, S, Cl, K et Ca. Les associations des éléments avec les phases cristallines en présence seront discutées dans cette partie.

a) L'akaganéite

Dans le cas de l'échantillon d'Amiens observé dans cette étude, l'akaganéite est localisée dans des zones de quelques dizaines de micromètres de la couche plutôt en zone externe mais avec des avancées en interne de la couche de produits de corrosion. Dans le cas de l'échantillon de Metz observé, l'akaganéite est localisée en externe de la couche de produit de corrosion, proche de la pierre. A ces localisations d'akaganéite correspondent la présence de chlore quelle que soit la méthode chimiométrique utilisée, ce qui conforte les approches analytiques effectuées. En effet, l'akaganéite est une phase cristalline connue [118, 129] comme contenant du chlore dans sa structure. Elle se localise dans l'échantillon d'Amiens au niveau des fissures en contact avec l'atmosphère permettant au chlore de passer en solution dans l'électrolyte [1, 31]. Dans le cas de l'échantillon de Metz, Bouchar rapporte que l'akaganéite ne se présente que très localement en surface de l'échantillon [2]. Ces observations sont en accord avec les résultats établis dans les études précédentes.

Dans les milieux marins, le chlore a une grande influence sur les mécanismes de corrosion et peut engendrer la destruction rapide d'objets métalliques. En corrosion atmosphérique sous abri et dans des contextes éloignés des atmosphères marines, la formation d'akaganéite permet de piéger les ions chlorure très agressifs [130]. Des études de microfluorescence X [1] ont montré que le chlore ne migre pas au sein des produits de corrosion formés sur le long terme dans ce type de milieu. Le chlore reste ainsi confiné dans les fissures en contact plus proche des zones externes. La formation d'akaganéite est donc locale et peu active dans les processus de corrosion atmosphérique sous abri.

b) La ferrihydrite

La ferrihydrite est l'une des phases les plus réactives en réduction électrochimique comme l'a montré Antony [16]. A ce titre, elle peut intervenir dans les mécanismes de corrosion atmosphérique, particulièrement dans la phase de mouillage, première étape du cycle humidification-séchage. Du fait de sa grande surface spécifique et de sa faible cristallinité, la ferrihydrite peut adsorber à sa surface des

éléments légers présents initialement dans le métal ou provenant du milieu extérieur : Si, P, S, etc [52, 68]. De plus, la présence de phosphore associé à la ferrihydrite dans des couches de produits de corrosion est susceptible de retarder, voire de bloquer la dissolution de la ferrihydrite sur des périodes de temps pouvant atteindre plusieurs années et ainsi d'amoindrir sa réactivité [2, 68]. Ainsi il est important de déterminer quelle est son interaction avec les polluants endogènes et exogènes constitutifs de la couche. Pour cela une description de sa distribution dans la couche de produits de corrosion et de son association avec des éléments présents dans celle-ci est fondamentale.

Des précédentes études ont essayé de mettre en évidence ces phénomènes. A l'aide d'une cartographie de microfluorescence X établie sur un échantillon d'Amiens, Monnier [1] rapporte que le phosphore et le potassium sont nettement corrélés avec une marbrure claire identifiée comme étant composée de feroxyhite et de ferrihydrite. De plus, les diagrammes de corrélation binaires établis par Monnier entre le potassium et différents éléments (P, S, Cl et Ca) indiquent qu'une partie des pixels de la marbrure analysée covarie. Ainsi les éléments calcium, soufre et phosphore sont corrélés avec le potassium.

Par ailleurs en comparant des données semi-quantifiées Raman obtenue par décomposition avec des phases de référence et de quantification EDS de l'élément phosphore sur une même zone d'analyse, Bouchar [2] montre que la lépidocrocite n'est pas corrélée à la présence de phosphore. En utilisant des graphiques de corrélation binaires phases - éléments en reportant les données obtenues à partir de cartographies Raman et EDS elle indique une zone de probable corrélation entre le phosphore et la ferrihydrite dans la sous-couche interne de la couche de produits de corrosion.

Dans cette étude des échantillons issus des corpus des cathédrales d'Amiens et de Metz précédemment observés, ont été étudiés par des analyses chimométriques afin de comparer les tendances obtenues avec les méthodes classiques résumées dans les paragraphes précédents et celles basées sur l'utilisation de la chimométrie dans cette étude.

Dans le cas de l'analyse ACOM de la zone de l'échantillon de la cathédrale de Metz, seuls les éléments Si et K sont corrélés à la ferrihydrite. Ni les micrographies optiques, ni les analyses EDS ne laissent apparaître des inclusions permettant de conclure que le silicium ne provient pas de ces zones. Des analyses locales EDS dans le métal révèlent la présence de silicium à 0,02 %mas, ce qui peut indiquer qu'il provient du métal. La ferrihydrite dans la zone étudiée est connectée au métal. Cette phase est susceptible d'augmenter la surface réactive de corrosion comme a pu le montrer Monnier *et al.* [1] lors de la remise en corrosion en milieu marqué de couches de produits de corrosion présentant des marbrures de ferrihydrite connectées au métal.

Dans le cas de l'analyse de la zone de l'échantillon de la cathédrale d'Amiens, la ferrihydrite se localise en certaines zones (visibles, par exemple, sur la carte des concentrations MCR-ALS, Figure 124.c) s'apparentant à des marbrures claires visibles en optique (Figure 124.a) sur l'ensemble de la zone analysée. Certaines de ces marbrures présentent du silicium et du phosphore comme le mettent en évidence les analyses des données EDS (Figure 128). La zone localisée de silicium se trouve proche d'inclusions. Cet élément peut dans ce cas provenir de la dégradation d'inclusions et scories de la métallurgie présentes dans les couches ou provenir de polluants exogènes liés au quartz et aux colloïdes d'argile présents dans l'atmosphère. S'il provient des inclusions, l'élément Si peut avoir migré au cours des divers cycles de corrosion et précipiter dans une matrice poreuse comme celle de la ferrihydrite. La taille de la marbrure dans cette zone est de l'ordre de quelques micromètres, ce qui explique que cette information se retrouve plusieurs fois en mélange avec la goëthite de type G12 abondante dans cette région sur les composantes des analyses multiblocs. Ainsi, les zones de marbrures visibles proches d'inclusions seraient stabilisées par migration de phosphore depuis les inclusions voisines.

Malgré deux types de localisations différentes dans la couche de produits de corrosion (proche du métal pour Metz et dans les marbrures claires pour Amiens), les zones de ferrihydrite analysées sur deux échantillons d'un corpus de corrosion atmosphérique sous abri montre qu'elle est corrélée avec les éléments Si et K. Dans les cas de la zone de la cathédrale d'Amiens, le phosphore se corrèle également à la ferrihydrite. La présence de ces éléments au sein de la ferrihydrite ne peut qu'abaisser la surface spécifique de la phase et la rendant ainsi plus difficilement réactive.

c) La lépidocrocite

Au vu des résultats chimiométriques des deux échantillons des cathédrales d'Amiens et de Metz analysés dans cette étude, la lépidocrocite est identifiée comme non-corrélée avec les éléments mineurs présents dans la couche de produit de corrosion. Ceci indique que la lépidocrocite ne voit pas sa réactivité diminuée par une adsorption préférentielle d'éléments dans sa structure.

Pour le corpus d'Amiens, on trouve à proximité de cette phase présente de manière très locale, la fissure de calcium ; remarque évoquée dans la thèse de Monnier [1]. Pour le corpus de Metz, la lépidocrocite est trouvée en surface de la sur-couche des produits de corrosion. Ces deux informations spatiales sont retrouvées avec l'étude des images hyperspectrales Raman seules ou concaténées avec les données élémentaires. De plus, les résultats des analyses chimiométriques permettent de conforter la conclusion que cette phase ne se localise pas avec des éléments préférentiels. La lépidocrocite est une phase très réactive qui se forme dans les premiers instants de la corrosion ou en conditions très oxydantes. Dans le cas de couches de produits de corrosion formées sur le long terme elle est peu abondante et semble n'avoir donc aucun lien avec les éléments polluants.

d) Goethite

La goethite est une phase présente sous différents degrés de cristallinité dans les couches de produits de corrosion. Lorsqu'elle est peu cristallisée, le signal Raman de la phase devient moins intense et le pic caractéristique à environ 400 cm^{-1} s'élargit confirmant ainsi la moins bonne cristallinité de la goethite (voir le paragraphe *Spectres de référence Raman* du Chapitre 2). Monnier [1] identifie deux types de degrés de cristallinité de la goethite et la littérature [16] montre que la phase moins bien cristallisée est plus réactive en réduction que son homologue bien cristallisé. Lorsqu'ils quantifient les produits de corrosion, Monnier *et al.* [55] somment les contributions des goethites pour évaluer en moyenne la quantité de cette phase sur l'ensemble des zones analysées estimant difficile de les distinguer par la méthode de décomposition par spectres de référence. Bouchar [2] n'identifie pas les deux degrés de cristallinité de la goethite dans le cas des échantillons provenant de la cathédrale de Metz.

Dans le cas d'application de la MCR-ALS (concaténée ou non) utilisée dans cette étude, les deux degrés de cristallinité sont identifiés pour l'échantillon d'Amiens mais pas pour la zone d'analyse de l'échantillon de Metz. En effet, la zone de Metz présente des spectres avec un pic caractéristique à 400 cm^{-1} plus large et un léger épaulement à 415 cm^{-1} . Ces résultats sont en accord avec les précédentes observations. Par la suite, la goethite sera distinguée de type G12 ou G3 pour l'échantillon d'Amiens uniquement.

Du point de vue élémentaire, les éléments Na, Mg sont visibles sur l'ensemble de la zone analysée de la cathédrale d'Amiens tandis que les éléments Na et As sont visibles sur la zone de Metz. As est même retiré des données de Metz car son signal est trop intense. Ces éléments n'ont jamais été mis en évidence de manière aussi importante dans les couches de produits de corrosion observées dans les études précédentes. Une analyse complémentaire en XRF effectuée sur la zone d'analyse d'Amiens ne détecte pas ces éléments. Comme le volume analysé est plus grand, il est possible de conclure que ces éléments sont dus à une pollution en surface.

Ainsi la corrélation révélée par chimométrie entre les éléments Na, Mg et la goethite est due au fait de l'abondance des deux informations sur la surface analysée.

La goethite est une phase présente dans les deux corpus d'étude. Les couches de produits de corrosion présentent d'après les cartes de concentration MCR-ALS des fortes quantités de goethite (spatialement et quantitativement) ce qui implique, dans les deux cas d'étude, la présence d'une matrice de cette phase. Dans l'étude de l'échantillon de Metz cette phase est reliée à l'élément mineur phosphore. Cette information est visible sur les deuxième et cinquième composantes ACOM. La cinquième composante ne révélant pas de superposition entre les images Raman et EDS associées, cette information est peu fiable. La deuxième composante montre en négatif des informations disparates concernant la localisation en surface du phosphore, la colocalisation de cette information n'est pas présente au sein de toute la zone de goethite identifiée ce qui permet de douter de la corrélation entre le phosphore et la goethite. La goethite est dans ce cas considérée comme non-corrélée à P.

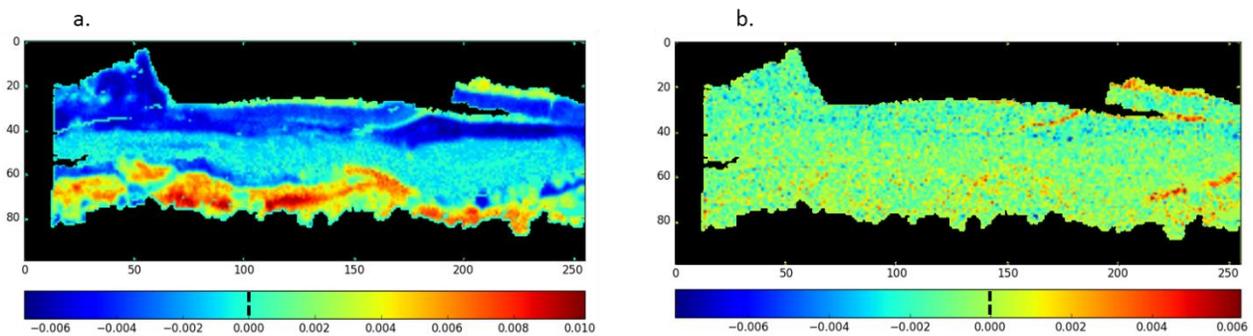


Figure 135 : Images associées à la deuxième composante par bloc a) Raman (goethite en négatif) et b) EDS (Na, Al, P en négatif).

Dans les deux paragraphes suivants la présence des deux types de goethite dans le cas de l'échantillon d'Amiens est commentée.

i. Goethite de type G12

La goethite de type G12 est une phase faiblement active électrochimiquement et bien cristallisée. C'est la phase la plus stable d'après Pons [131] et Misawa [61]. Elle n'a donc pas de surface disponible pour adsorber des éléments mineurs. C'est ce qu'on retrouve à l'aide des techniques multiblocs utilisées sur la zone d'analyse, ceci explique que la couche de corrosion soit constituée d'une matrice stable de goethite de type G12.

ii. *Goethite de type G3*

Par rapport à son homologue bien cristallisé, la goethite de type G3 est une phase plus réactive en réduction [16]. Elle est donc susceptible de participer au processus de corrosion au sein de la couche de corrosion selon le mécanisme proposé par Stratmann [15]. On remarque que cette phase est faiblement présente en termes de pourcentage sur la carte de concentration MCR-ALS associée à cette phase (voir Figure 136). Cependant, sa présence n'est pas à négliger du point de vue de la réactivité des couches.

Ainsi, la goethite de type G3 est observée, par les résultats chimiométriques, en présence de sodium, magnésium et soufre. Comme les éléments Na et Mg sont associés à une pollution de surface de la zone d'analyse, on ne considère plus que le soufre. Cet élément, présent dans les milieux industriels sous forme de SO₂ tend à accélérer les processus de corrosion. Cependant Marco et al. [25] rappellent que la présence de dioxyde de soufre en tant que polluant atmosphérique peut néanmoins favoriser la formation de goethite. Les méthodes chimiométriques permettent donc de renforcer les hypothèses proposées sur la possible stabilisation de la goethite en présence de soufre. Il faut rester cependant vigilant quant à cette interprétation car le soufre en atmosphère industrielle tend à accélérer la vitesse de corrosion [14, 20].

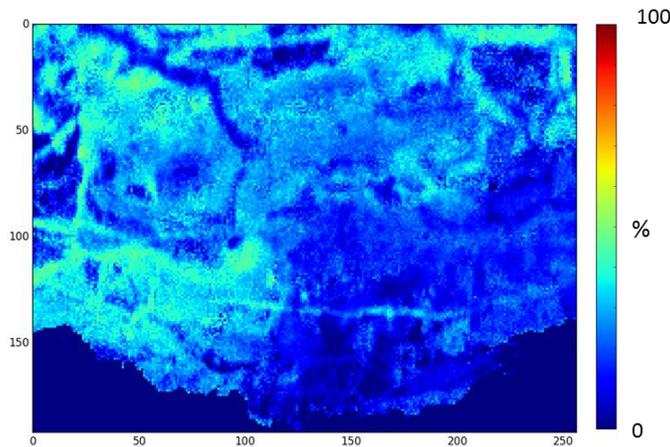


Figure 136 : Carte de concentration MCR-ALS associée à la goethite de type G3.

e) Magnétite et hématite

En certaines zones de ces échantillons, Monnier [1] détecte de la magnétite par spectrométrie Raman dans le liseré formé à chaud pendant le forgeage de l'objet. Sur la zone analysée, la magnétite n'a pas été observée dans la zone analysée de l'échantillon d'Amiens. Les observations optiques et chimiométriques ne l'identifient pas sur la zone présentée dans les chapitres 3 et 4. En revanche deux autres zones ont été analysées par spectroscopie Raman seule et l'une d'entre elles présente de la magnétite comme le montre une analyse MCR-ALS présentée en Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz. La magnétite est également présente dans l'échantillon de Metz et est visible sur l'image optique du paragraphe Corpus du Chapitre 2.

En ce qui concerne l'hématite, cette phase est présente dans l'échantillon de Metz. La présence de ces deux phases est liée à la persistance de la couche d'oxydation à chaud formée lors du forgeage de l'objet comme cela a été montré lors des études précédemment effectuées sur ce type d'objets. Il est intéressant de constater que les outils chimométriques permettent de les identifier sans ambiguïté et de ne pas les confondre avec les phases formées lors des processus de corrosion. L'analyse ACOM a validé le fait que ces deux phases ne sont liées à aucun élément mineur préférentiel. Cela tend à montrer qu'elles ne sont pas affectées par les processus de corrosion et qu'elles peuvent, comme dans le cas des échantillons de Metz, rester intactes dans les produits de corrosion.

Cette couche d'oxydation à chaud est un bon marqueur de la surface d'origine de l'objet. Sa présence au sein de la couche de produits de corrosion met en évidence que les processus de corrosion progressent en direction du métal mais que des phases précipitent également au-dessus de la surface d'origine pour compenser l'expansion volumique produite par la corrosion du métal. Ce phénomène est en accord avec les observations faites par Burger *et al.* [65] à l'aide de marqueurs d'or déposés à la surface de coupons de fer et mis ensuite en corrosion en chambre climatique. Les auteurs ont montré que la couche externe est formée par des mécanismes de dissolution-reprécipitation successives de phases proches de la surface externe. Les observations effectuées sur l'échantillon de Metz concordent bien avec cette étude qui montre que les phases les plus récentes, formées par la corrosion, sont localisées en-dessous de cette surface d'origine et sont constituées de ferrihydrite alors que les phases les plus anciennes et issues de ces processus de dissolution-reprécipitation sont localisés plutôt en externe. Le fait qu'aucun élément mineur leur soit associé et que cependant ces éléments mineurs soient néanmoins présents au-dessus et en-dessous de celle-ci par rapport au métal montre que leur compacité ne permet pas de précipitation ou d'adsorption d'espèces dans leur matrice mais qu'elles restent néanmoins perméables à la migration des espèces au sein de la couche.

En conclusion, l'ensemble des phases réactives présentes dans les couches de produits de corrosion d'une zone d'une découpe du chaînage de la cathédrale d'Amiens et de la cathédrale de Metz sont localisées aisément par les techniques multivariées et multiblocs testées dans ce travail à l'exception de la maghémite. Les phases goethite de type G12 et lépidocrocite ne sont pas localisées avec des éléments spécifiques tout comme les phases de la couche à chaud magnétite et hématite. L'akaganéite est localisée avec le seul élément constitutif de sa structure, le chlore. Enfin les deux phases actives en réduction liées à des éléments mineurs sont les phases ferrihydrite et goethite de type G3. La ferrihydrite est localisée avec deux éléments dans les deux zones analysées de Metz et d'Amiens : le silicium et le potassium. Dans le cas de la cathédrale d'Amiens, le phosphore, élément stabilisateur, est présent au sein de la structure de la ferrihydrite. La goethite de type G3 est observée avec du soufre qui lui aussi stabilise sa réactivité.

Les techniques multiblocs ont donc permis d'établir des diagnostics sur la présence d'éléments mineurs présents au sein de phases cristallines de corrosion. Les résultats des données spectrales et réduites sont complémentaires et sont utilisés ensemble pour établir le diagnostic d'une zone d'analyse. L'étude des données spectrales permet de conserver toute l'information des données d'acquisition tandis que les données réduites offrent, après un traitement, une analyse plus facilement interprétable des données.

La MCR-ALS semble être une technique de choix pour décrire les phases en présence sur la zone d'analyse tandis que l'ACP met plus en évidence des comportements de corrélation pouvant présenter des mélanges de phases dans ses composantes spectrales.

Les résultats multiblocs sont quant à eux complémentaires. Associer les résultats de l'ACOM ou de la CPCA avec une étude MCR-ALS permet de mieux comprendre les comportements des données.

Les résultats chimiométriques obtenus dans ce travail concordent avec les observations de Monnier *et al.* et de Bouchar *et al.* ce qui permet de poser la question : qu'en est-il sur l'ensemble de la couche de corrosion ? Si les phases actives sont stabilisées par la présence d'éléments polluants exogènes et endogènes, la couche sera alors stabilisatrice du point de vue de la corrosion et ralentira les effets de corrosion au sein de la couche.

Conclusion

Conclusion

La description des phénomènes chimiques hétérogènes influençant les propriétés physicochimiques d'un matériau nécessite le développement d'outils adaptés pour produire une description fine de ceux-ci à leur échelle fonctionnelle. Ainsi comprendre l'évolution des couches de produits de corrosion de matériaux ferreux formés sur le long terme est un enjeu pour les objets métalliques du patrimoine par exemple. En effet, comprendre les mécanismes de corrosion nécessite une description prenant en compte la localisation des phases cristallines et des éléments mineurs présents dans ces couches à l'échelle du micromètre. Les études chimométriques réalisées, dans le but de comprendre et de décrire finement les couches de produits de corrosion d'objets ferreux formés sur le long terme, se sont articulées autour de deux axes. Les données ont été tout d'abord explorées par des analyses multivariées puis dans un deuxième temps, analysées à l'aide de méthodes multiblocs. Les données structurales et élémentaires acquises sur de larges zones de l'ordre de la centaines de micromètre de large ont été analysées d'abord en couplant les données spectrales Raman et EDS pour conserver l'information des données d'origine puis les mêmes données préalablement réduites ont permis une étude et une interprétation plus simple des résultats. L'ensemble des opérations nécessaires pour la préparation des jeux de données (retrait d'une ligne de base, retrait de zones sans informations pour la problématique et recalage des jeux de données) ainsi que les traitements par les méthodes basées sur l'ACP ont été intégrées dans un logiciel développé dans le cadre de ce projet. Ce logiciel permet d'examiner les données spectrales, des images ainsi que les composantes à chaque étape des opérations afin de permettre à l'utilisateur de valider chaque étape du traitement.

Deux corpus ont été étudiés, le premier est une découpe extraite sur le chaînage du triforium de la cathédrale d'Amiens datant de la fin du XV^{ème} siècle et le second une agrafe de consolidation extraite de

la tour de Mutte de la cathédrale Saint Etienne de Metz datant du XIV^{ème} siècle et corrodé en contact avec la pierre. L'exploration de deux zones d'analyse sur ces deux corpus de corrosion atmosphérique a permis de retrouver des résultats établis précédemment. Les couches de produits de corrosion sont composées d'une matrice de goethite (α -FeOOH) mais aussi de lépidocrocite (γ -FeOOH) de manière locale. Les zones de présence d'akaganéite (β -FeOOH) sont retrouvées corrélées à la présence de chlore et la ferrihydrite est identifiée connectée ou non au métal. Tout ceci permet de valider les approches chimométriques utilisées et de caractériser efficacement des jeux de données volumineux. La MCR-ALS est une méthode de choix pour révéler les informations des données Raman et permet d'obtenir des données réduites de concentrations associées à chacune des phases cristallines identifiées. L'exploration des données EDS permet aussi de mettre en évidence des comportements remarquables de mélange d'éléments révélant ainsi des zones caractéristiques se recouvrant avec certaines phases. En plus de la superposition visuelle entre l'akaganéite et le chlore les éléments Si, P, K et Ca sont visibles sur des zones comparables à celles de la ferrihydrite.

Pour confirmer les superpositions visuellement obtenues par l'exploration des données structurales et élémentaires séparées, plusieurs techniques multiblocs ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, les données spectrales ont été étudiées de manière conjointe puisqu'elles possèdent le maximum d'information des spectres d'acquisition. L'ACOM et la CPCA appliquées à ces jeux de données permettent d'obtenir des informations qualitatives en dévoilant des corrélations entre phases et éléments. La goethite peu cristallisée est ainsi reliée à l'élément soufre ou à aucun élément si elle est bien cristallisée. Il faut néanmoins être vigilant dans l'interprétation des résultats car des effets d'intensité peuvent être présents et masquer des informations de plus faible variation. Par exemple le calcium s'est révélé être à la fois un élément majeur dans les fissures et mineur dans d'autres zones. La MCR-ALS appliquée aux jeux de données spectrales concaténées quant à elle permet de retrouver les résultats de localisation des phases obtenus lors de l'étude des données Raman seules mais cette fois ci, elle les lie à des éléments mineurs comme par exemple l'akaganéite et le chlore. Les cartes de concentrations obtenues sont alors des cartes de proportions d'informations. On remarque tout de même que la MCR-ALS associe des éléments aux phases que l'ACOM ou la CPCA présente comme non corrélée aux éléments mineurs présents dans la couche. La ferrihydrite est liée à tous les éléments mineurs présents dans la gamme d'énergie choisie par application de la MCR-ALS tandis que seuls les éléments Si et K sont présentés comme étant corrélés à cette phase avec les techniques ACOM et CPCA. De même, la lépidocrocite est non-corrélée aux éléments mineurs en ACOM et CPCA mais est extraite en présence des éléments Na, Mg, Si, S et Ca par MCR-ALS. Malgré ces différences, les études multiblocs sont complémentaires et permettent d'aboutir à des résultats pour l'étude de la corrosion.

L'analyse des résultats obtenus par l'étude conjointe des données réduites retrouve les mêmes tendances dévoilées que l'étude conjointe des données spectrales. Par exemple, la ferrihydrite est retrouvée corrélée aux éléments Si et K et la lépidocrocite à aucun élément tout comme lors des études multiblocs des données spectrales. Ces données réduites se présentent comme des concentrations de phase en Raman et des nombres de coups par élément en MEB-EDS, ce qui facilite l'interprétation des résultats. Ceci valide le second axe d'analyse permettant une étude simplifiée des données Raman et EDS malgré l'étape de traitement MCR-ALS nécessaire pour l'obtention de données réduites Raman.

Les résultats des deux axes d'étude multibloc permettent d'établir des diagnostics sur la présence d'éléments mineurs présents au sein de phases cristallines de corrosion. Le premier résultat important qui valide les approches effectuées est que l'akaganéite, de formule β -FeO(OH_xCl_(1-x)), est colocalisée avec l'élément chlore présent dans sa structure. La lépidocrocite et la goethite bien cristallisée ne sont pas

corrélés à des éléments spécifiques ayant ainsi peu d'influence sur leur réactivité. Lors de sa formation, la goethite peut présenter différents degrés de cristallinité. Lorsqu'elle est peu cristallisée, elle est localisée dans la couche avec l'élément soufre. Cet élément pourrait avoir un effet stabilisateur du point de vue de la réactivité de cette phase. Lors du forgeage de l'objet, une couche formée en température peut apparaître composée d'hématite et de magnétite. Ces deux phases cristallines, lorsqu'elles sont visibles sur l'échantillon, sont présentes indépendamment de la présence d'éléments mineurs. Ceci montre qu'elles ne sont pas affectées par les processus de corrosion. Enfin, la ferrihydrite, phase peu cristallisée et avec une grande réactivité en réduction, se trouve colocalisée avec les éléments Si et K sur les deux zones d'analyses. Elle est même colocalisée avec l'élément phosphore qui peut stabiliser cette phase en réduisant sa réactivité sur l'échantillon d'Amiens.

Ce travail offre de multiples perspectives comme par exemple celle d'acquérir des zones plus larges pour comprendre les mécanismes de corrosion atmosphérique à l'échelle de l'objet afin de conforter les tendances obtenues par ces premières analyses sur un corpus restreint. La mise en place d'un logiciel centralisant le prétraitement et le traitement des données au laboratoire permettra de poursuivre ce travail.

Toutes ces observations sont cohérentes avec ce qui peut avoir été observé dans d'autres études. La méthodologie présentée dans cette thèse peut être applicable à d'autres études atmosphériques comme l'étude des aciers patinables pour comprendre comment se localisent les éléments mineurs au sein des phases cristallines. En effet les mécanismes de protection proposés pour ces aciers reposent sur le fait que les couches de produits de corrosion formées sur ces aciers présentent des tailles de grain différentes qui rendent ces couches plus compactes et donc plus protectrices. Les éléments mineurs pourraient expliquer ces propriétés différentes des couches. D'autres oxydes métalliques pourraient aussi être étudiés comme les cuivreux qui forment en surface une couche de produits de corrosion fine dont le rôle protecteur n'est pas encore bien compris. L'application pourrait concerner également de nombreux matériaux hétérogènes nécessitant une description conjointe de deux types d'informations pouvant être complémentaires comme l'étude de l'altération des minéraux contenus dans les roches.

Bibliographie

1. Monnier, J., *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*. 2008, Paris-Est.
2. Bouchar, M., *Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux : Le cas des renforts de la cathédrale de Metz*. 2015, Paris Saclay. p. 294.
3. Dillmann, P., *Les métaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIXe siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, 2007. **semestriel 2**: p. 92-97.
4. Dillmann, P., *From Soissons to Beauvais : the use of iron in some French cathedrals.*, in *The archaeometallurgy of Iron – Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, J. Hosek, Henry Cleere, and L. Mihok, Editors. 2011: Prague. p. 173-196.
5. Taupin, J.-L., *Le fer dans les cathédrales*. Monumental, 1996. **13**: p. 18-27.
6. L'Héritier, M. and P. Dillmann, *Fer ou acier ? Caractérisation des alliages ferreux utilisés dans la construction des églises gothiques au Moyen Âge et à la période moderne L'exemple de Troyes et de Rouen*, in *L'acier en Europe avant Bessemer*, P. Dillmann, L. Perez, and C. Verna, Editors. 2011, CNRS-Université de Toulouse-Le Mirail: Toulouse. p. 263-284.
7. Viollet-Le-Duc, E.-E., ed. *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XIe au XVe siècle*. Vol. I. 1854, Bance: Paris. 507.
8. Haas, W., *Die rolle des eisens in der vorindustriellen arkitektur dargestellt an ostbayerischen beispielen*, in *Die Oberpfalz ein Europäisches Eisenzentrum 1600 Jahre Grosse Hammereinigung*. 1987, Ostbayern Bergbau und Industrie Museum: Amberg. p. 495-504.
9. Bouchar, M., D. Philippe, and D. Neff, *New Insights in the Long-Term Atmospheric Corrosion Mechanisms of Low Alloy Steel Reinforcements of Cultural Heritage Buildings*. *Materials*, 2017. **10**(670): p. doi:10.3390/ma10060670.
10. Foct, F. and J.-M. Gras. *Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal*. in *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.
11. Landolt, D., *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux*, ed. U.d. Lausanne. 1993, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes. 552.
12. Béranger, G., G. Henry, and G. Sanz, *Le livre de l'acier*. 1994, Paris: Technique et documentation - Lavoisier. 1491.
13. Philibert, J., et al., *Métallurgie du minerai au matériau*. 1998, Paris: Masson. 1107.
14. Graedel, T.E. and R.P. Frankenthal, *Corrosion Mechanism for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990. **137**: p. 2385-2394.
15. Stratmann, M., *The atmospheric corrosion of iron and steel*. *Metallurgica I Odlewnictwo*, 1990. **16**(1): p. 46-52.
16. Antony, H., *Etude électrochimique des composés du fer - Apport à la compréhension des processus environnementaux*. 2005, Evry: Evry. p. 213.
17. Lair, V., et al., *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron*. *Corrosion Science*, 2006. **48**: p. 2050-2063.
18. Hoerlé, S., et al., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron II - Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles*. *Corrosion Science*, 2004. **46**(6): p. 1431-1465.
19. Leygraf, C., et al., *Atmospheric corrosion*. 2016: John Wiley & Sons.
20. de la Fuente, D., et al., *Long-term atmospheric corrosion of mild steel*. *Corrosion Science*, 2011. **53**(2): p. 604-617.
21. Cole, I.S., D.A. Paterson, and W.D. Ganther, *Holistic model for atmospheric corrosion Part 1 - Theoretical framework for production, transportation and deposition of marine salts*. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2003. **38**: p. 129-134.

22. Lau, N.T., et al., *A microscopic study of the effects of particle size and composition of atmospheric aerosols on the corrosion of mild steel*. Corrosion Science, 2008. **50**(10): p. 2927-2933.
23. Shahack-Gross, R., et al., *Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites*. Journal of Archaeological Science, 2004. **31**(9): p. 1259-1272.
24. Karkanis, P., et al., *Ash Bones and Guano: a Study of the Minerals and Phytoliths in the Sediments of Grotte XVI, Dordogne, France*. Journal of Archeological Science, 2002. **29**(7): p. 721 -732.
25. Marco, J.F., et al., *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 753-771.
26. Reguer, S., P. Dillmann, and F. Mirambet, *Sauvegarde d'objets archéologiques en fer : caractérisation et mécanismes de formation de phases chlorées*. Conservation - restauration des biens culturels. Cahier Technique, 2009. **17**: p. 29-36.
27. Rémazeilles, C. and P. Refait, *On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments*. Corrosion Science, 2007. **49**: p. 844-857.
28. Leidheiser, H. and I. Czako-Nagy, *A Mössbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 1984. **24**(7): p. 569-577.
29. de la Fuente, D., J.G. Castaño, and M. Morcillo, *Long-term atmospheric corrosion of zinc*. Corrosion Science, 2007. **49**(3): p. 1420-1436.
30. Morcillo, M., et al., *Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review*. Corrosion Science, 2013. **77**(0): p. 6-24.
31. Monnier, J., et al., *A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques*. Corrosion Science, 2010. **52**(3): p. 695-710.
32. Monnier, J., et al. *The long term indoor atmospheric corrosion of iron: rust layer characterisation and electrochemical study*. in *Metal07*. 2007. Amsterdam: ICOM.
33. Bouchar, M., et al., *The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies*. Corrosion Science, 2013. **76**: p. 361-372.
34. Yamashita, M., et al., *Mössbauer spectroscopic study of X-ray amorphous substance in the rust layer of weathering steel subjected to long term exposure in North America*. Corrosion Engineering, 2000. **49**(2): p. 133-144.
35. Balasubramaniam, R., A.V.R. Kumar, and P. Dillmann, *Characterization of rust on ancient indian iron*. Current Science, 2003. **85**(11): p. 101-110.
36. Dillmann, P., F. Mazaudier, and S. Hoerle, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I - Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2004. **46**(6): p. 1401-1429.
37. Misawa, T., et al., *Mechanism of atmospheric rusting and effect of Cu and P on rust formation of low alloyed steels*. Corrosion Science, 1971. **11**(1): p. 35-&.
38. Misawa, T., et al., *The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel*. Corrosion Science, 1974. **14**: p. 279-289.
39. Kashima, K., et al., *Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement*. Corrosion Engineering, 2000. **49**(1): p. 25-37.
40. Balasubramaniam, R., *On the corrosion resistance of the Dehli iron pillar*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 2103-2129.
41. Keiser, J.T., C.W. Brown, and R.H. Heidersbach, *Characterization of the passive film formed on weathering steels*. Corrosion Science, 1983. **23**(3): p. 251-259.
42. Oh, S.J., D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments*. Corrosion Science, 1999. **41**(9): p. 1687-1702.

43. Neff, D., et al., *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study*. Journal of Raman Spectroscopy, 2006. **37**(10): p. 1228-1237.
44. Bellot-Gurlet, L., et al., *Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media*. Journal of Nano Research, 2009. **8**: p. 147-156.
45. Balasubramaniam, R. and A.V.R. Kumar, *Characterization of Delhi Iron Pillar Rust by X-ray Diffraction, Fourier Infrared Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy*. Corrosion Science, 2000. **42**: p. 2085-2101.
46. Dillmann, P., R. Balasubramaniam, and G. Béranger, *Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses*. Corrosion Science, 2002. **44**(10): p. 2231-2242.
47. H. Leidheiser, J. and S. Music, *The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy*. Corrosion Science, 1982. **22**(12): p. 1089-1096.
48. Dillmann, P., et al., *Vers un diagnostic de l'altération des métaux ferreux du patrimoine*. Techne, 2008(Hors Série Actes du colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel): p. 136-142.
49. Dillmann, P., P. Bernardi, and P. Fluzin. *Use of iron for the building of medieval monuments. The Palais des Papes in Avignon and other french buildings*. in *Archaeometallurgy in Europe*. 2003. Milano: Associazione Italiana di Metallurgia.
50. Neff, D., et al., *A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems*. Journal of Nuclear Materials, 2010. **402**(2-3): p. 196-205.
51. Vega, E., *Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes*. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.
52. Cornell, R. and U. Schwertmann, *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 664.
53. Raman, R.K.S., *Characterisation of 'rolled-in', 'fragmented' and 'red' scale formation during secondary processing of steels*. Engineering Failure Analysis, 2006. **13**: p. 1044-1050.
54. Cook, D.C., *Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments*. Corrosion Science, 2005. **47**: p. 2550-2570.
55. Monnier, J., et al., *A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products*. Journal of Raman Spectroscopy, 2010: p. 773-781.
56. Marc Michel, F., et al., *The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material*. Science, 2007. **316**.
57. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *Iron Oxydes in the laboratory*, ed. Wiley-VCH. 2000, Weinheim: Wiley-VCH. 137.
58. Manceau, A. and V.A. Drits, *Local Structure of Ferrihydrite and Feroxyhite by EXAFS Spectroscopy*. Clay Minerals, 1993. **28**: p. 165-184.
59. Drits, V.A., et al., *Structural model for ferrihydrite*. Clay minerals, 1993. **28**(2): p. 185-207.
60. Janney, D.E., J.M. Cowley, and P.R. Buseck, *Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction*. American Mineralogist, 2000. **85**: p. 1180-1187.
61. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. Corrosion science, 1974. **14**: p. 131-149.
62. Refait, P., M. Abdelmoula, and J.-M.R. Génin, *Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions*. Corrosion Science, 1998. **40**(9): p. 1547-1560.
63. Génin, J.-M., et al., *Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution*. Applies Geochemistry, 2001. **16**: p. 559-570.

64. Bouchar, M., D. Neff, and P. Dillmann. *Atmospheric corrosion of iron-based reinforcement of gothic cathedrals – Overview of possible corrosion systems and influence of the structure and composition of the corrosion layers on the corrosion diagnosis*. in *Metal 2013*. 2013. Edinburgh: ICOM.
65. Burger, E., et al., *Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion*. *Corrosion Science*, 2011. **53**(6): p. 2122-2130.
66. Monnier, J., et al., *X-rays absorption study on medieval corrosion layers for the understanding of very long-term indoor atmospheric iron corrosion*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2010. **99**(2): p. 399-406.
67. Balasubramaniam, R. and A.V.R. Kumar, *Corrosion resistance of the Dhar iron pillar*. *Corrosion science*, 2003. **45**: p. 2451-2465.
68. Benali, O., et al., *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate : The transformation of green rust to ferrihydrite*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2001. **65**(11): p. 1715-1726.
69. Monnier, J., et al., *X-ray absorption spectroscopy study of the various forms of phosphorus in ancient iron samples*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. **26**(5): p. 885-891.
70. Wold, S., *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?* *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995: p. 109-115.
71. Smilde, A., R. Bro, and P. Geladi, *Multi-way Analysis : Applications in the Chemical Sciences*, ed. Wiley. 2005: Chichester. 396.
72. Bertrand, D. and E. Dufour, *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, ed. Lavoisier. 2000: Tec et Doc.
73. Reiner Salzer and H.W. Siesler, *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*. 2009: Wiley-VCH.
74. Savitzky, A. and M.J.E. Golay, *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. *Anal. Chem.*, 1964. **36**(8): p. 1627-1639.
75. Massart, D.L., et al., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. 1998: Elsevier Science Ltd.
76. Liu, J. and J.L. Koenig, *A New Baseline Correction Algorithm Using Objective Criteria*. *Applied Spectroscopy*, 1987. **41**(3): p. 447-449.
77. Eilers, P.H.C. and H.F.M. Boelens, *Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing*. 2005: Leiden University Medical Centre Report.
78. Eilers, P.H.C., *Parametric Time Warping*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**(2): p. 404-411.
79. Piqueras, S., et al., *Resolution and segmentation of hyperspectral biomedical images by Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares*. *Analytica Chimica Acta*, 2011. **705**(1–2): p. 182-192.
80. de Juan, A., et al., *Chemometric Tools for Image Analysis*, in *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 65-109.
81. Piqueras Solsona, S., et al., *A new matching image preprocessing for image data fusion*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2017. **164**: p. 32-42.
82. Robert, P., M.-F. Devaux, and D. Bertrand, *Beyond prediction: extracting relevant information from near infrared spectra*. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1996. **4**: p. 75-84.
83. Allouche, F., *Analyse multibloc d'images hyperspectrales multimodales et multirésolutions : cartographie des parois de tiges de maïs par microspectroscopies en rayonnement synchrotron*. 2012, Nantes Angers Le Mans. p. 221.
84. Vajna, B., et al., *Testing the performance of pure spectrum resolution form Raman hyperspectral images of differently manufactures pharmaceutical tablets*. *Analytica Chimica Acta*, 2012. **712**: p. 45-55.
85. Tauler, R. and D. Barcelo, *Multivariate curve resolution applied to liquid chromatography—diode array detection*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1993. **12**(8): p. 319-327.
86. de Juan, A. and R. Tauler, *Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution*. *Analytica Chimica Acta*, 2003. **500**(1–2): p. 195-210.

87. Windig, W. and J. Guilment, *Interactive self-modeling mixture analysis*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(14): p. 1425-1432.
88. de Juan, A., J. Jaumot, and R. Tauler, *Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem*. Analytical Methods, 2014. **6**(14): p. 4964-4976.
89. Najafpour, M.M., et al., *Self-healing for nanolayered manganese oxides in the presence of cerium (IV) ammonium nitrate: new findings*. New Journal of Chemistry, 2015. **39**(4): p. 2547-2550.
90. Tucker, L.R., *An inter-battery method of factor analysis*. Psychometrika, 1958. **23**(2): p. 111-136.
91. Wold, S., et al., *Multi-way principal components - and PLS-analysis*. Journal of chemometrics, 1987. **1**: p. 41-56.
92. Westerhuis, J.A., T. Kourti, and J. Macgregor, F., *Analysis of multiblock and hierarchical PCA and PLS models*. Journal of chemometrics, 1998. **12**: p. 301-321.
93. Wold, S., N. Kettaneh, and K. Tjessem, *Hierarchical multiblock PLS and PC models for easier model interpretation and as an alternative to variable selection*. Journal of chemometrics, 1996. **10**: p. 463-482.
94. Hanafi, M., H. Kohler, and E.M. Qannari, *Shedding new light on Hierarchical Principal Component Analysis*. Journal of chemometrics, 2010.
95. Qannari, E.M., et al., *Defining the underlying sensory dimensions*. Food Quality and Preference, 2000. **11**(1): p. 151-154.
96. Mazerolles, G., et al., *Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006. **81**(1): p. 41-49.
97. Chessel, D. and M. Hanafi, *Analyses de la co-inertie de K nuages de points*. Revue de statistique appliquée, 1996. **44**: p. 35-60.
98. Hanafi, M., A. Kohler, and E.-M. Qannari, *Connections between multiple co-inertia analysis and consensus principal component analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011. **106**(1): p. 37-40.
99. Smilde, A.K., J.A. Westerhuis, and S. de Jong, *A framework for sequential multiblock component methods*. Journal of chemometrics, 2003. **17**(6): p. 323-337.
100. Coimbra, M.A., et al., *FTIR spectroscopy as a tool for the analysis of olive pulp cell-wall polysaccharide extracts*. Carbohydrate Research, 1999. **317**(1-4): p. 145-154.
101. Mishra, P., et al., *Application of independent components analysis with the JADE algorithm and NIR hyperspectral imaging for revealing food adulteration*. Journal of Food Engineering, 2016. **168**: p. 7-15.
102. Robert, P., D. Bertrand, and M.F. Devaux, *Multivariate Analysis Applied to Near-Infrared Spectra of Milk*. Analytical Chemistry, 1987. **59**: p. 2187-2191.
103. Mishra, P., et al., *Application of independent components analysis with the JADE algorithm and NIR hyperspectral imaging for revealing food adulteration*. Journal of Food Engineering, 2016. **168**: p. 7-15.
104. Ammari, F., L. Redjdal, and D.N. Rutledge, *Detection of orange juice frauds using front-face fluorescence spectroscopy and Independent Components Analysis*. Food Chemistry, 2015. **168**: p. 211-217.
105. Vajna, B., et al., *Comparison of chemometric methods in the analysis of pharmaceuticals with hyperspectral Raman imaging*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(11): p. 1977-1986.
106. Amigo, J. and C. Ravn, *Direct quantification and distribution assessment of major and minor components in pharmaceutical tablets by NIR-chemical imaging*. Pharmaceutical sciences, 2009. **37**: p. 76-82.
107. Nieuwoudt, M.K., J.D. Comins, and Cukrowski, I., *The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman microspectroscopy and electrochemical polarization. Part II : In situ Raman spectra of the passive film surface during growth by electrochemical polarization*. Journal of Raman spectroscopy, 2011. **42**: p. 1353-1365.

108. Nieuwoudt, M.K., J.D. Comins, and I. Cukrowski, *Analysis of the composition of the passive film on iron under pitting conditions in 0.05 M NaOH/NaCl using Raman microscopy in situ with anodic polarisation and MCR-ALS*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **43**(7): p. 928-938.
109. Burt. P. J and E.H. Adelson, *The Laplacian Pyramid as a Compact Image Code*. IEEE Transactions on Communications, 1983. **31**(4): p. 532-540.
110. Jaillais, B., V. Morrin, and G. Downey, *Image processing of outer-product matrices – A new way to classify samples Examples using visible/NIR/MIR spectral data*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007. **86**: p. 179-188.
111. Allouche, F., et al., *Coupling hyperspectral image data having different spatial resolutions by extending multivariate inter-battery Tucker analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012. **113**: p. 43-51.
112. Allouche, F., et al., *Coupling hyperspectral image data having different spatial resolutions using Multiple CO-inertia Analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012. **117**: p. 200-212.
113. JUSTO, M.J. and M.G.S. FERREIRA, *The corrosion of mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres*. Corrosion Science, 1989. **29**(11/12): p. 1353-1369.
114. Barbillat, J., et al., *Spectrométrie Raman*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 1999. **Vol. 9**: p. 1-31.
115. Renishaw. *Raman spectroscopy Renishaw: Streamline (TM), generate chemical images rapidly*. 2015; Available from: <http://www.renishaw.com/en/streamline-generate-chemical-images-rapidly--9449>.
116. Renishaw. *Raman spectroscopy Renishaw: Streamline (TM), Slalom*. 2015; Available from: <http://www.renishaw.com/en/streamline-slalom--25499>.
117. D. Shannon, R., et al., *Refractive index and dispersion of fluorides and oxides*. Journal of physical and chemical reference data, 2002. **31**(4): p. 931-970.
118. Reguer, S., *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation*. 2005, université Paris sud, XI. p. 330.
119. Eberhart, J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. 1989: DUNOD. 614.
120. Potts, P.J., *A Handbook of silicate rock analysis*. 1987: Blackie & Son Ltd.
121. Soille, P., *Morphological image analysis: principles and applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
122. Reed, S.J.B. and S.J.B. Reed, *Electron microprobe analysis*. Vol. 2. 1975: Cambridge University Press Cambridge.
123. *The OpenCV Reference Manual*. 2014; 2.4.9.0:[Available from: <http://opencv.org/>].
124. Itseez. *Open Source Computer Vision Library*. 2015; Available from: <https://github.com/itseez/opencv>.
125. Pedregosa, F., et al., *Scikit-learn: Machine Learning in Python*. J. Mach. Learn. Res., 2011. **12**: p. 2825-2830.
126. Jaumot, J., et al., *A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2005. **76**(1): p. 101-110.
127. Jaumot, J., A. de Juan, and R. Tauler, *MCR-ALS GUI 2.0 : New features and application*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2015. **140**: p. 1-12.
128. Cordella, C.B. and D. Bertrand, *SAISIR: A new general chemometric toolbox*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **54**: p. 75-82.
129. Selwyn, L.S., W.R. Mckinnon, and V. Argyropoulos, *Models for chloride ion diffusion in archaeological iron*. Studies in conservation, 2001. **46**: p. 109-120.
130. Morcillo, M., et al., *Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review*. Corrosion Science, 2014. **83**: p. 6-31.

131. Pons, E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*. 2002, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 239.
132. Eberhart, J.-P., *Analyse structurale et chimique des matériaux*. 1989: Dunod.
133. Solé, V., et al., *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007. **62**(1): p. 63-68.

Annexes

Annexe 1 : Etude MCR-ALS de données structurales Raman

Afin de tester l'algorithme MCR-ALS, deux zones d'acquisition supplémentaires ont été acquises en spectroscopie Raman sur l'échantillon de la cathédrale d'Amiens. Les images optiques correspondantes sont présentées dans les encadrés de la Figure 137.a et Figure 137.b. La zone 1 présente d'importantes fissures de couleur noire sur l'image optique Figure 137.a et la zone 2 (Figure 137.b) montre des résidus de couche à chaud dans la zone en pointillée.

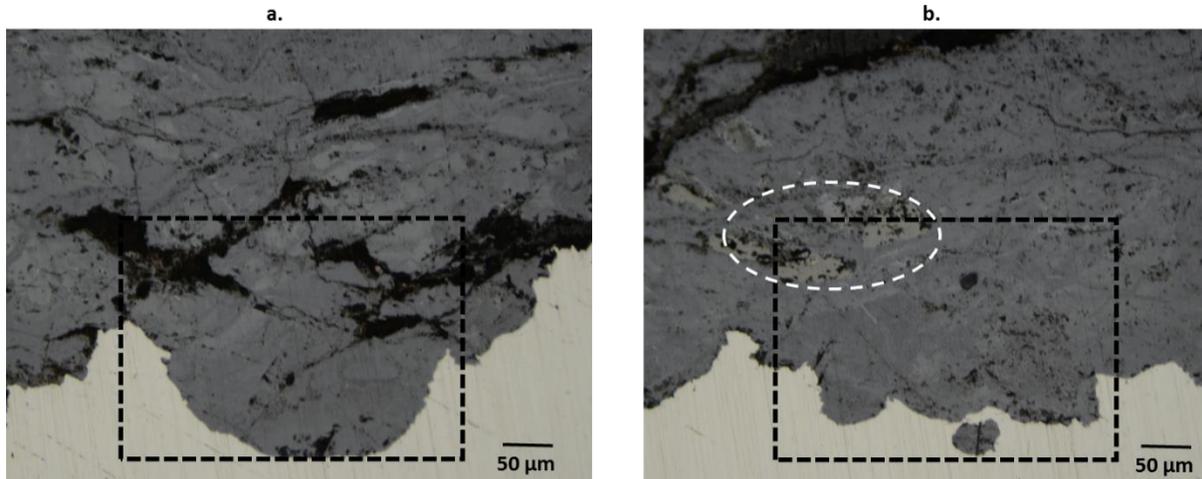


Figure 137 : Images optique de la a) zone 1 et b) zone 2 d'analyse sur l'échantillon de la cathédrale d'Amiens.

Ces deux zones ont été cartographiées avec un pas de $1,2 \mu\text{m}$ sur 256×192 pixels, soit une surface d'environ $310 \times 230 \mu\text{m}^2$. La puissance laser a été fixée à 1mW avec un faisceau Streamline (voir Spectroscopie Raman du Chapitre 2) et un temps d'acquisition de 50 s par point.

Les spectres des deux jeux de données ont été prétraités comme ceux du jeu de données présenté dans le corps de la thèse.

1. MCR-ALS

Une SVD permet de définir un rang de 6 pour la matrice spectrale de la zone 1 et de 7 pour la zone 2. Les composantes spectrales initiales ont été estimées via SIMPLISMA avec un niveau de bruit autorisé de 5 %.

Après convergence de l'algorithme, le pourcentage de variance exprimé pour la zone 1 (resp. zone 2) est de 98,7 % (resp. 98,6 %) et l'erreur d'estimation du modèle MCR-ALS est de 1,8 % (resp. 2,3 %). Ces paramètres indiquent que la MCR-ALS a correctement reconstitué le jeu de données.

Les composantes spectrales obtenues sur les trois zones analysées sont présentées sur la Figure 138. Le premier constat est que la MCR-ALS appliquée sur les trois zones séparément révèle des composantes semblables pouvant être assimilées aux phases de références connues.

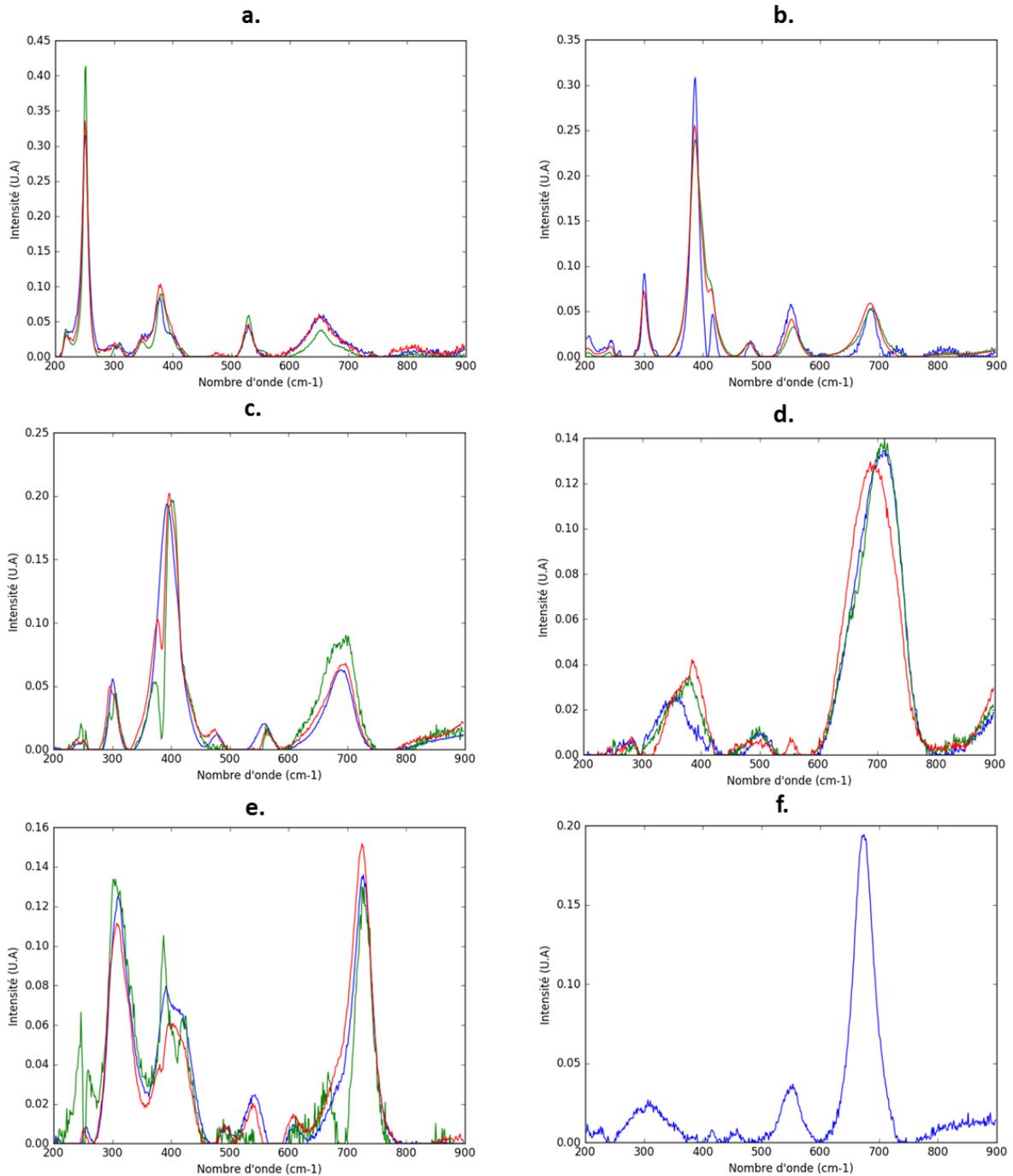


Figure 138 : Composantes spectrales MCR-ALS des trois zones d'analyses de l'échantillon Am-XIVe. En rouge, les composantes spectrales extraites des données de la zone présentée dans le corps de thèse, en vert, celles de la zone 1 et en bleu, celles de la zone 2. Les phases identifiées sont a) la lépidocrocite, b) la goethite de type G12, c) la goethite de type G3, d) la ferrihydrite, e) l'akaganéite et f) la magnétite.

Sur la Figure 138, les spectres rouges sont ceux associés à la zone présentée dans le Chapitre 2 ; les verts à la zone 1 et les bleus à la zone 2 de cette annexe. Les phases ainsi identifiées sont Figure 138.a la lépidocrocite, Figure 138.b la goethite bien cristallisée de type G12, Figure 138.c la goethite mal cristallisée de type G3, Figure 138.d la ferrihydrite, Figure 138.e l'akaganéite et Figure 138.f la magnétite.

La dernière composante révélée par les zones 1 et 2 est une composante bruitée. Elle peut correspondre à une défocalisation du laser ou bien à des défauts topologiques (présence de fissures) de la couche de produits de corrosion.

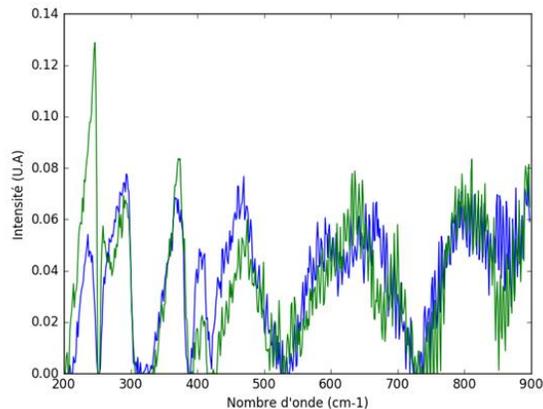


Figure 139 : Composante MCR-ALS bruitée.

Les composantes spectrales, bien que calculées indépendamment, sont très similaires. Ceci indique que la MCR-ALS est capable de retrouver, sans a priori sur le contenu des données, l'ensemble des phases cristallines présentes dans les couches de produits de corrosion et ce de manière reproductible.

Les cartes de concentrations associées aux composantes de la zone 1 sont visibles Figure 140. Elles sont présentées dans le même ordre que les composantes spectrales de la Figure 138. Ainsi, on retrouve les mêmes phases cristallines que celles identifiées dans le paragraphe MCR-ALS appliquée sur les données structurales Raman du Chapitre 3 et discuté dans le Chapitre 5. La lépidocrocite (Figure 140.a) est présente de manière locale tandis que l'akaganéite (Figure 140.e) est présente au niveau des fissures visibles en microscopie optique (Figure 137.a).

La couche est composée d'une matrice de goethite (de type G3 et G12) dans laquelle est présente la ferrihydrite. Ces deux phases ont tendance à être distinctes et non mélangées comme le montrent leurs cartes de concentrations (Figures 4 b, c, d). La couche est ici principalement composée de goethite de type G3 et non de type G12 comme la zone analysée dans le Chapitre 3.

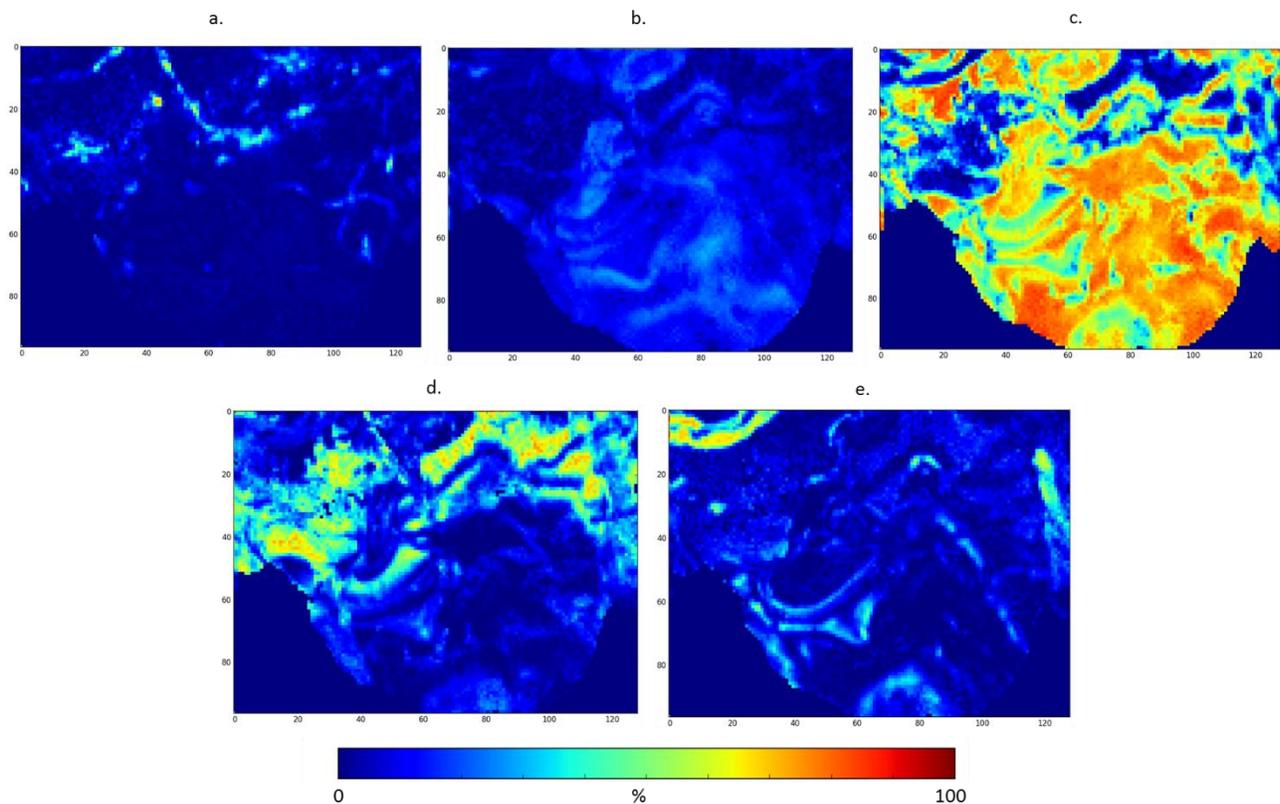


Figure 140 : Cartes de concentration MCR-ALS des phases a) lépidocrocite, b) goethite de type G12, c) goethite de type G3, d) ferrihydrite et e) akaganéite associées aux composantes spectrales de la zone 1.

Les cartes de concentrations associées aux composantes spectrales de la zone 2 sont présentées Figure 141. Les cartes sont présentées dans le même ordre que les composantes spectrales de la Figure 138.

Ainsi, on retrouve les mêmes phases cristallines que celles identifiées lors de nos précédentes acquisitions. La présence de phase magnétite est liée quant à elle au résidu de couche à chaud, formée en température lors du forgeage (voir Chapitre 1).

On retrouve, comme pour la zone1, la présence locale de lépidocrocite sur sa carte de concentration (Figure 141.a). L'akaganéite est très peu présente dans la zone analysée comme le montre l'image Figure 141.e ce qui indique que les ions chlorure n'ont pas réussi à pénétrer depuis l'extérieur dans la matrice de produits de corrosion. La magnétite est retrouvée comme attendue au niveau des zones de couche à chaud visibles en microscopie optique dans la zone pointillée Figure 137.b. Enfin, on détecte de nouveau la matrice de goethite et la ferrihydrite lui étant anti-corrélée. La matrice de goethite est cette fois-ci constituée principalement de goethite de type G12 et minoritairement de goethite de types G3. Enfin, les zones de ferrihydrite peuvent être ou non connectées au métal.

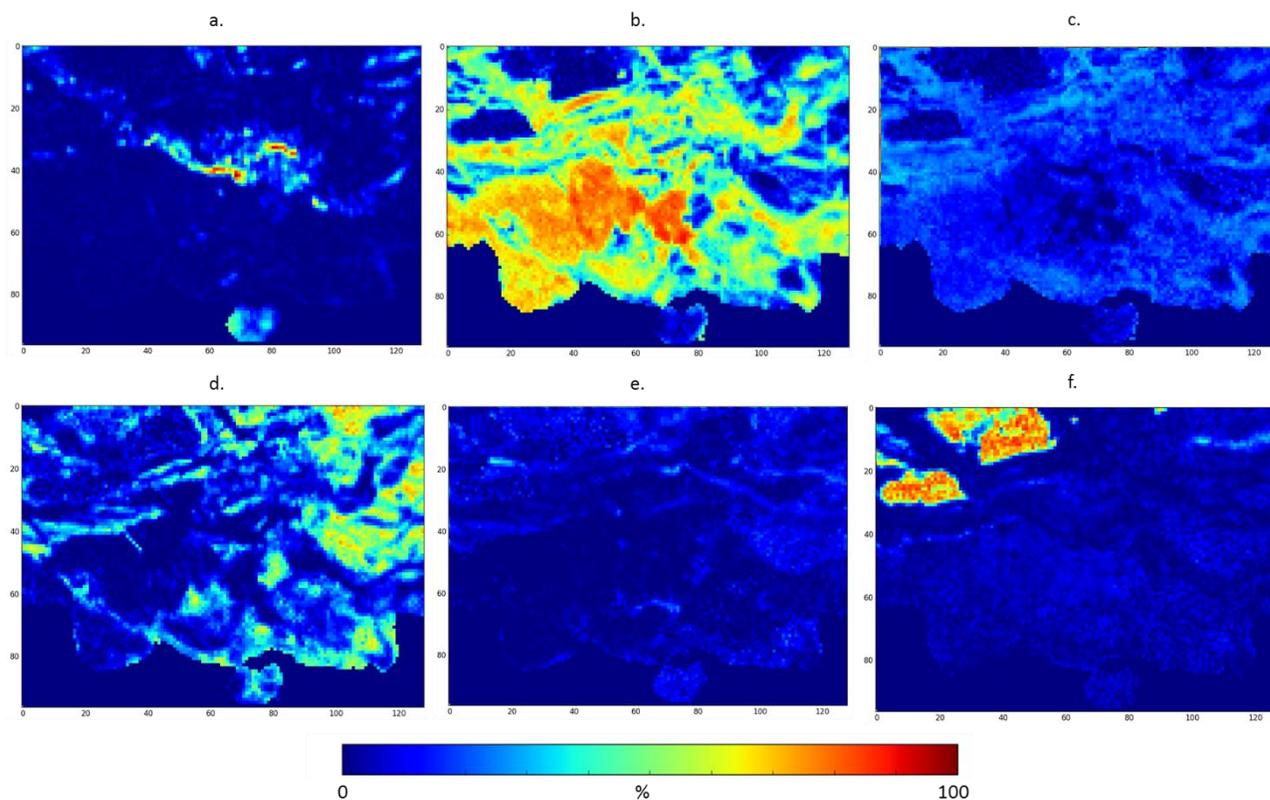


Figure 141 : Cartes de concentration MCR-ALS des phases a) lépidocrocite, b) goethite de type G12, c) goethite de type G3, d) ferrihydrite, e) akaganéite et f) magnétite associées aux composantes spectrales de la zone 2.

En comparant les composantes spectrales MCR-ALS et les spectres de références de phases connues, l'analyse MCR-ALS nous permet donc de décrire et quantifier l'ensemble des espèces présentes sur plusieurs zones d'étude. La localisation de ces phases étant donnée par les cartes de concentrations associées à chaque composante spectrale.

Afin d'évaluer la cohérence de ces résultats, nous allons dans la suite comparer les quantifications obtenues à celles générées par un logiciel de décomposition de spectres par phases de références. Nous appliquerons cette méthode à nos données et concluons enfin sur des quantifications acquises lors d'une précédente étude sur des échantillons du même site archéologique.

2. Etude des concentrations

Comme il est difficile d'évaluer l'erreur absolue de la quantification obtenue par MCR-ALS, il a été décidé de comparer les valeurs de quantification obtenues sur les trois zones avec celles obtenues par la méthode de décomposition par spectres de référence disponible par exemple dans le programme LADIR-CorATmo

(LADIR-CAT) développé par Monnier *et al.* [55]. Ce programme décompose chaque spectre Raman en une combinaison linéaire de spectres de phases de références données par l'utilisateur. Cette méthode a été appliquée par les auteurs sur des échantillons issus de la cathédrale d'Amiens, proches de ceux de cette étude. Nous allons donc pouvoir comparer dans des conditions proches, les résultats de LADIR-CAT avec ceux de la MCR-ALS sur les trois zones décrites précédemment. Les résultats donnés par la MCR-ALS sont visibles Tableau 23 tandis que ceux obtenus par LADIR-CAT sur les mêmes zones correspondantes sont présents dans le Tableau 24.

En regardant les concentrations calculées sur l'ensemble des trois zones (ligne « Global »), les valeurs moyennes proposées par les deux méthodes de calcul sont du même ordre de grandeur. Cependant, les valeurs MCR-ALS décrivent les données avec un plus faible écart-type que celui obtenu avec LADIR-CAT, pointant ici une possible amélioration dans l'estimation des concentrations. De plus, un manque de détection de la goethite de type G12 est à noter pour l'algorithme LADIR-CAT. Pour l'étude de Monnier *et al.* avec LADIR-CAT, le calcul de concentration finale de goethite a été réalisé en sommant les concentrations des différents degrés de cristallinité de la goethite sous une seule et même phase.

Dans les deux cas d'estimation, l'écart-type est élevé par rapport à la mesure moyenne pour les phases peu présentes dans la couche de produits de corrosion étudiée : la lépidocrocite, l'akaganéite, la ferrihydrite et la magnétite. Seule la goethite, très présente sur l'ensemble de la couche, est estimée avec un écart-type faible par rapport à la mesure de concentration obtenue.

Tableau 23: Résultats de quantification obtenus par MCR-ALS sur les trois zones d'analyses.

Nombre de spectre			Goethite G12	Goethite G3	Lépidocrocite	Akaganéite	Ferrihydrite	Magnétite
Zone 1	10794	<m> (%)	50,0	23,6	3,2	8,5	14,8	n.d
		σ (%)	20,5	11,3	4,6	9,8	15,1	n.d
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	n.d
		max (%)	97,5	52,4	69,8	67,3	79,9	n.d
Zone 2	10272	<m> (%)	9,5	52,5	3,9	8,6	18,3	n.d
		σ (%)	6,5	23,0	6,3	10,8	17,7	n.d
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	n.d
		max (%)	29,8	89,7	73,0	72,6	77,7	n.d
Zone 3	10183	<m> (%)	43,8	14,3	4,8	4,3	18,2	8,5
		σ (%)	22,4	7,4	9,3	0,5	17,0	16,5
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		max (%)	89,7	34,3	98,1	41,3	77,6	77,6
Global	31249	<m> (%)	34,4	30,1	4,0	7,1	17,1	8,5
		σ (%)	16,5	13,9	6,7	7,0	16,6	16,5
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		max (%)	97,5	89,7	98,1	72,6	79,9	77,6
<m> est la moyenne, σ l'écart type, min (resp. max) est le minimum (resp. le maximum) Global est la moyenne des résultats sur les trois zones analysées								

Tableau 24 : Résultats de quantification obtenus par LADIR-CAT sur les trois zones d'analyses.

Nombre de spectre		Goethite G12	Goethite G3	Lépidocrocite	Akaganéite	Ferrihydrite	Magnétite	
Zone 1	10794	<m> (%)	3,8	74,2	1,2	2,2	18,9	n.d
		σ (%)	3,1	24,0	3,9	6,0	24,3	n.d
		min (%)	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	n.d
		max (%)	18,4	99,1	55,4	48,6	98,5	n.d
Zone 2	10272	<m> (%)	2,0	65,9	2,3	3,3	26,7	n.d
		σ (%)	1,7	31,7	5,4	9,1	30,3	n.d
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	n.d
		max (%)	8,4	100,0	68,9	93,1	99,5	n.d
Zone 3	10183	<m> (%)	2,0	29,7	5,2	0,9	25,4	8,5
		σ (%)	1,8	30,7	12,3	2,6	27,8	16,5
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		max (%)	10,5	99,1	99,5	33,1	99,3	77,6
Global	31249	<m> (%)	2,6	56,6	2,9	2,1	23,7	7,0
		σ (%)	2,2	28,8	7,2	5,9	27,4	16,4
		min (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		max (%)	18,4	100,0	99,5	93,1	99,5	77,6
<m> est la moyenne, σ l'écart type, min (resp. max) est le minimum (resp. le maximum) Global est la moyenne des résultats sur les trois zones analysées								

Les résultats obtenus par MCR-ALS et LADIR-CAT sont équivalents, ce qui conforte l'utilisation des données MCR-ALS en tant que données descriptives réduite des zones d'analyses.

Annexe 2 : Analyse XRF de la zone Gx400 de l'échantillon AmXIVE

1. Données XRF (X Ray Fluorescence)

La fluorescence des rayons X (XRF) sert à qualifier ou quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides de manière non destructrice. Le principe physique de la technique est basé sur l'interaction lumière-matière et peut être trouvé facilement dans des ouvrages comme [132]. Le seuil de détection de la XRF est bas et atteint les parties par million (ppm) ce qui permet d'être sous le seuil de détection du MEB-EDS. On notera cependant que le volume analysé est plus important avec une profondeur sondée de l'ordre de la dizaine de μm .

Les acquisitions ont été réalisées sur la ligne de lumière LUCIA située au synchrotron SOLEIL. Le faisceau de rayons X, de taille $4,2 \times 4,1 \mu\text{m}^2$, est réglé à 4,1 keV (seuil du calcium). Une fois les zones repérées au microscope optique, des balayages rapides avec des pas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ont été effectués pour optimiser les durées d'acquisition sur des zones incluant les zones d'intérêt définies par spectrométrie Raman et MEB-EDS. La taille de pixel a été fixée à $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. La profondeur de pénétration dépend de la matrice de l'échantillon analysé. Dans notre cas d'analyse d'oxyhydroxydes de fer, elle se situe dans une gamme de 10 à 20 μm . Pour rappel, le volume sondé par la technique du MEB-EDS est de de l'ordre 0,8 μm .

2. Prétraitements

Les données brutes XRF ne sont pas exploitables en l'état. Le logiciel PyMca [133] permet d'extraire des nombres de coups par éléments par déconvolution des données avec des courbes de simulation des raies de fluorescence associés à ces éléments. On obtient donc un jeu de données réduites grâce aux quantifications extraites du logiciel comme le montre le spectre réduit Figure 142.

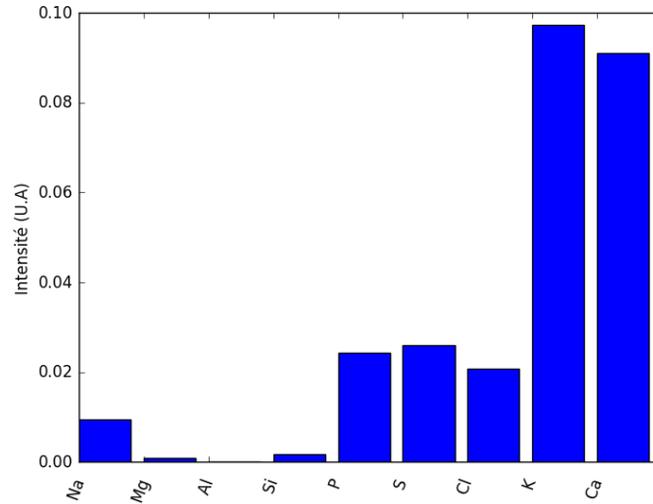


Figure 142 : Exemple de spectre XRF.

Superposition des données Raman et XRF

Comme décrit au paragraphe Appariement des données du Chapitre 2, les deux jeux de données sont dans un premier temps recalés. Les images élémentaires XRF ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) sont ainsi superposées avec les images structurales Raman ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$). La zone d'acquisition XRF, bien que beaucoup plus large, inclut notre zone d'analyse Raman. Les deux cartographies présentent des points communs remarquables, représentés par des croix noires sur la Figure 1, que nous pouvons associer afin de calculer la matrice de passage entre les deux jeux de données.

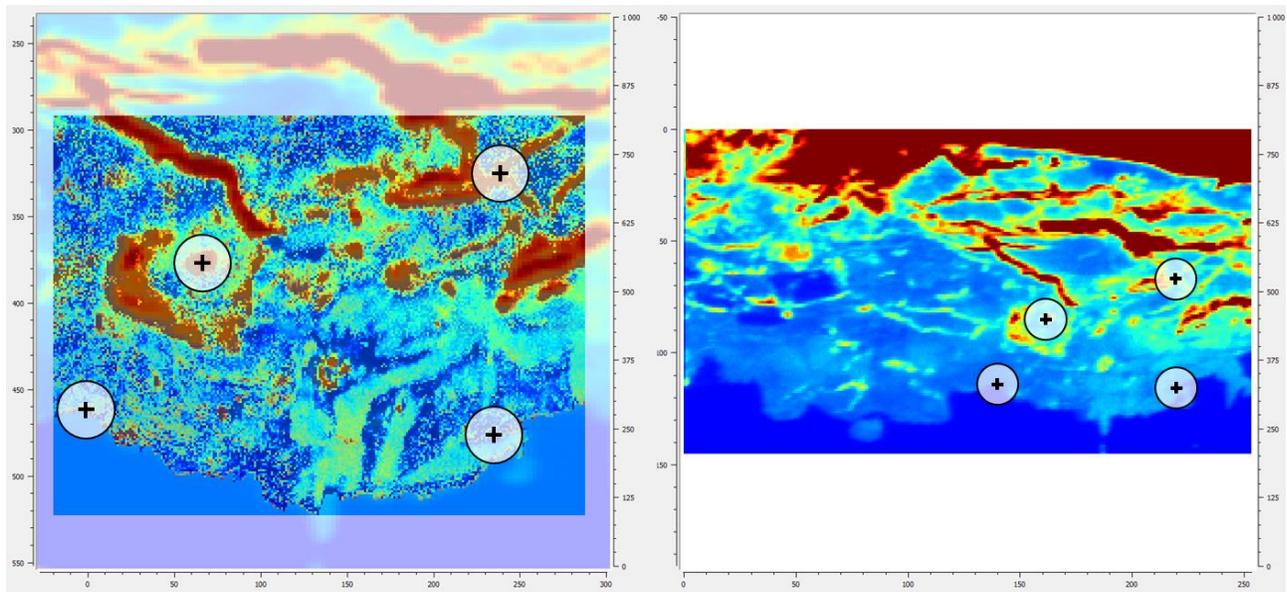


Figure 143 : Extrait du logiciel, (gauche) image associée à la quatrième composante principale des données Raman et (droite) image associée à la deuxième composante principale des données XRF. Les quatre points choisis pour le calcul de la matrice de passage sont sous forme de croix.

Comme décrit dans le chapitre 2, la reconstitution des spectres Raman à la résolution des données XRF se fait pour des pixels ayant un taux de recouvrement supérieur à 10 %. S'en suit une suppression des zones d'inclusions et de métal par k-means clustering (voir paragraphe Retrait des zones sans produits de corrosion du Chapitre 2). L'image finale est de taille 108 x 77 pixels.

3. Chimiométrie

Les données prétraitées sont examinées ici par ACOM pour obtenir des cartes comparatives entre les spectroscopies Raman et XRF.

En prenant en compte les mêmes éléments pour l'XRF que pour le MEB EDS (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca), on obtient les indicateurs ACOM suivants :

Tableau 25: Indicateurs de l'ACOM appliquée sur données réduites concaténées Raman-XRF

Composante		1	2	3	4	5
λ_g (%)		61,98	80,69	93,40	92,74	98,63
λ_k (%)	Raman	13,55	80,59	91,85	92,19	98,63
	XRF	48,43	0,10	1,55	0,55	0,00
Corrélation avec la composante globale	Raman	-0,19	1,00	1,00	1,00	1,00
	XRF	0,95	0,01	0,15	0,88	0,96

Et les variances associées suivantes :

Tableau 26 : Variances exprimées par les composante spectrales par bloc ACOM Raman et ACOM XRF.

Composante		1	2	3	4	5
ACOM Raman	Pourcentage de variance associé	70,1	18,3	9,0	2,4	0,3
ACOM XRF	Pourcentage de variance associé	98,1	1,5	0,3	0,1	0,0

Le pourcentage de variance associé à la première composante par bloc XRF est proche de 100 %. Ceci indique qu'une information importante, voire saturante est révélée.

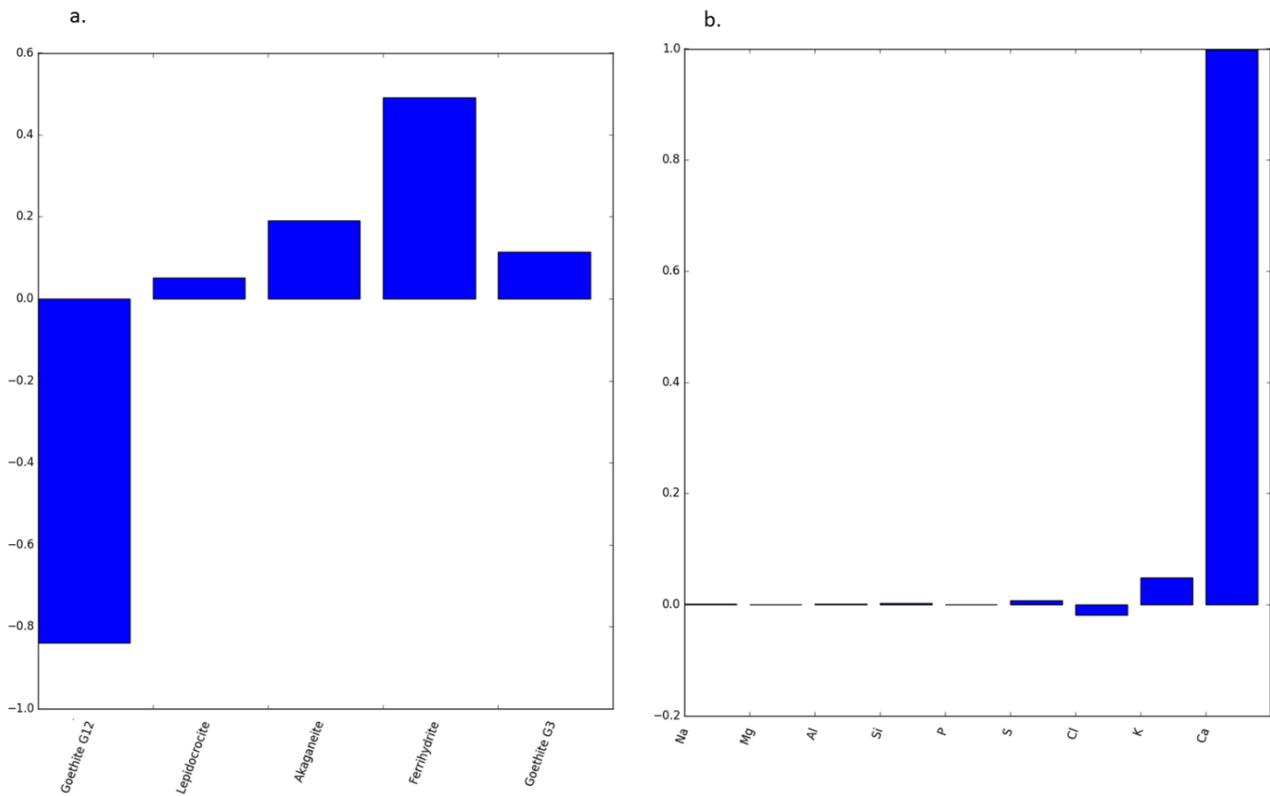


Figure 144 : Première composante par bloc a) Raman et b) XRF, en présence de Ca.

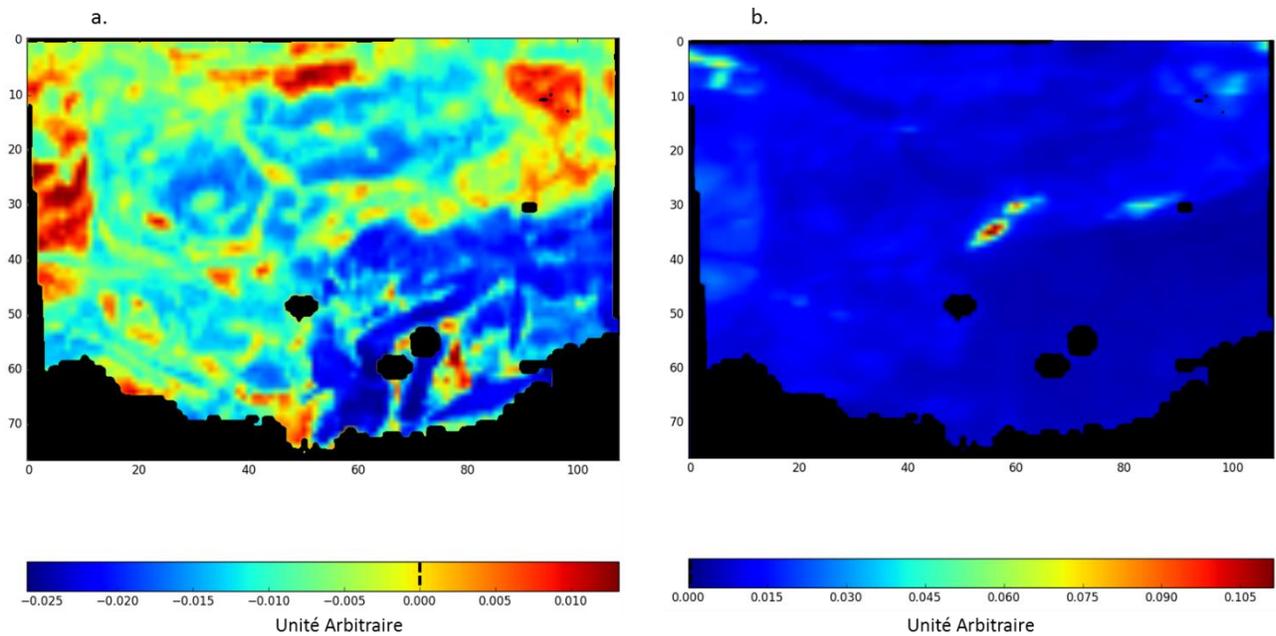


Figure 145 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) XRF, en présence de Ca.

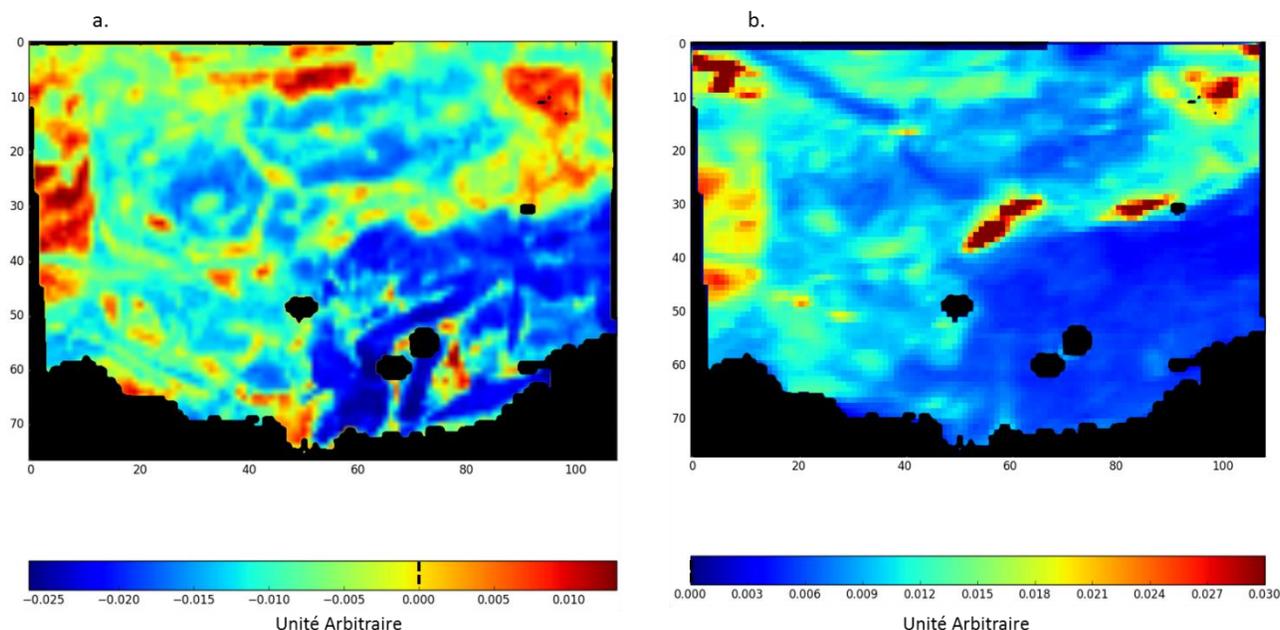


Figure 146 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) XRF avec son contraste optimisé, en présence de Ca.

On retrouve ici les mêmes informations que sur l'ACOM des données réduites XRF : la goethite G12 n'est pas reliée à des éléments et des zones de superpositions existent entre ferrihydrite, S, K et Ca. Ces zones sont visibles en comparant visuellement les cartes des composantes par bloc Raman (Figure 146.a) et XRF (Figure 146.b) après une optimisation du contraste. Le calcium est fortement présent dans la fissure colmatée. Le faisceau X est réglé en énergie au seuil de cet élément, ce qui implique une saturation en intensité de cet élément sur les zones où il est présent de manière abondante. Etant donné que les données sont réduites, il est possible de mettre de côté l'information calcium afin de concentrer notre analyse sur les autres éléments d'intérêt.

Données réduites Raman-XRF en l'absence de Ca

Une nouvelle ACOM est effectuée sans Ca. Les indicateurs ACOM sont obtenus Tableau 27 et les variances associées Tableau 28.

Tableau 27 : Indicateurs de l'ACOM appliquée sur données réduites concaténées Raman-XRF sans l'élément Ca.

Composante		1	2	3	4	5
λ_g (%)		92,19	83,83	96,54	87,13	99,36
λ_k (%)	Raman	5,05	64,75	96,36	87,03	0,00
	XRF	87,14	19,08	0,18	0,10	99,36
Corrélation avec la composante globale	Raman	0,30	0,80	1,00	1,00	-0,96
	XRF	1,00	0,05	-0,16	-0,78	1,00

Tableau 28 : Variances exprimées par les composantes spectrales par bloc ACOM Raman et ACOM XRF sans l'élément Ca.

Composante		1	2	3	4	5
ACOM Raman	Pourcentage de variance associé	11,8	68,7	17,2	2,3	0,0
ACOM XRF	Pourcentage de variance associé	81,8	17,8	0,2	0,1	0,0

On observe que les variances sont mieux réparties. Les trois premières composantes décrivant 97,7 % de variance des données Raman et 99,9 % de variance des données XRF sont représentées.

Les deux premières composantes par bloc sont visibles Figure 147. La composante par bloc Raman décrit en positif un mélange de goethite de type G3 et ferrihydrite tandis qu'en négatif, c'est l'akaganéite qui est révélée. La composante par bloc XRF montre en positif l'élément potassium et en négatif l'élément chlore. Les cartes associées à ces composantes sont représentées Figure 148.a et Figure 148.b.

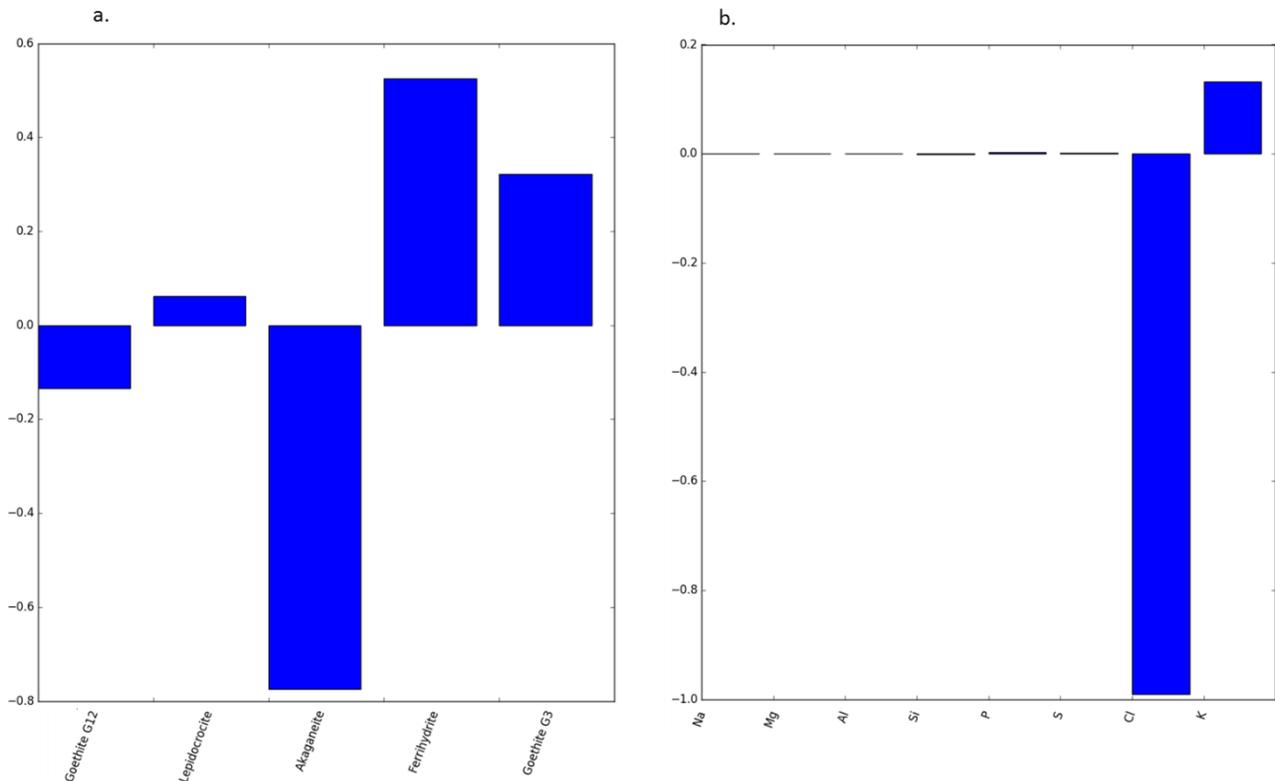


Figure 147: Première composante par bloc a) Raman et b) XRF.

En regardant l'échelle Figure 148.b, on constate que l'information positive XRF est nulle : la présence de potassium ne peut donc pas être prise en compte. Néanmoins, les zones de mélanges entre ferrihydrite et

goethite de type G3 sont visibles Figure 148.a dans la partie positive. Dans la partie négative, on observe la colocalisation de l'akaganéite et du chlore. Le λ_g associé à la première composante est élevé ce qui montre qu'une information commune a été trouvée : l'akaganéite est corrélée au chlore. Les différences de contributions entre données Raman et XRF s'explique par des différences d'intensité. Le chlore ressort avec une contribution importante ($\lambda_k = 87,14\%$) lorsqu'il est localisé avec l'akaganéite (jusqu'à 7 %mas) alors que les autres éléments recherchés sont proche, voire en dessous du %mas. La variance associée au chlore dans le jeu de données XRF est importante puisque c'est l'élément qui ressort de la manière la plus intense. Ceci peut expliquer la différence de contribution (λ_k) des tableaux de données.

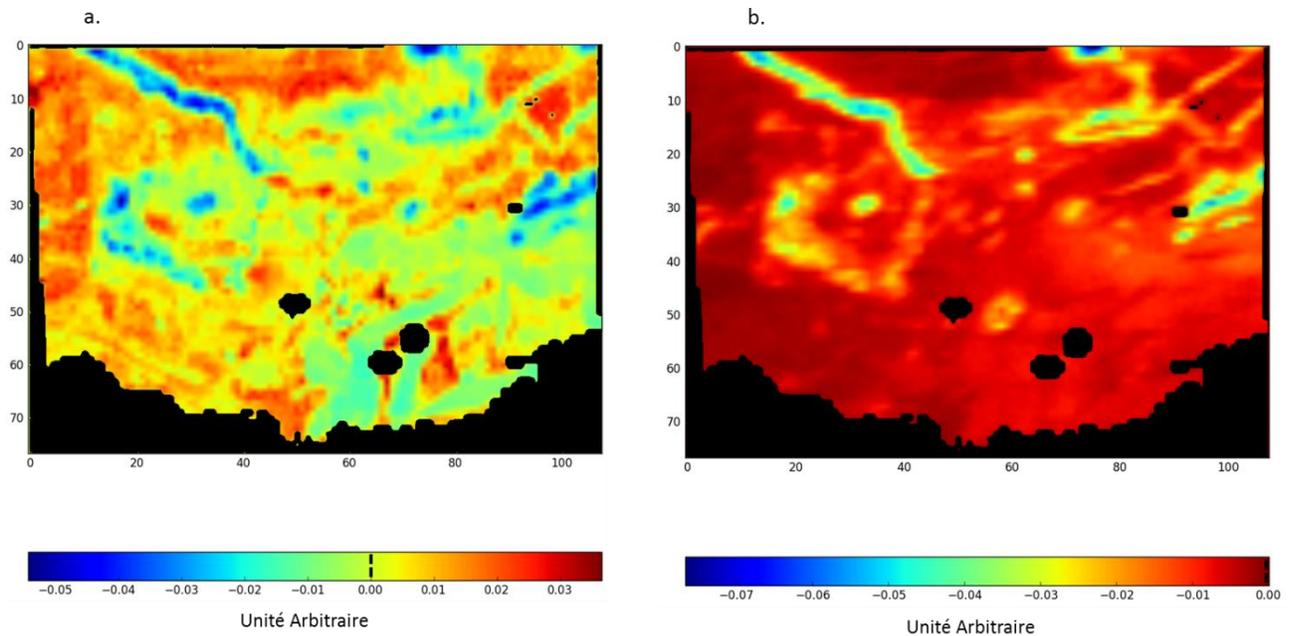


Figure 148 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) XRF.

Les deux composantes par bloc Raman (Figure 149.a) et XRF (Figure 149.b) provenant de la deuxième étape de l'ACOM expriment :

- en positif, la présence d'un mélange akaganéite – ferrihydrite avec les éléments Si, S, Cl, Ca ;
- en négatif, la goethite G12 sans association avec des éléments.

Les images associées aux deux composantes sont visibles Figure 150.a et Figure 150.b. On observe des zones de recouvrement des composantes Raman et XRF en positif. Ceci indique qu'il a été possible de trouver des informations communes aux deux jeux de données. De plus, le λ_g associé à cette composante est élevé (83,83%), ce qui conforte l'idée que l'information est commune. Sur l'image par bloc Raman Figure 150.a, il est possible d'observer en négatif les zones de goethite G12.

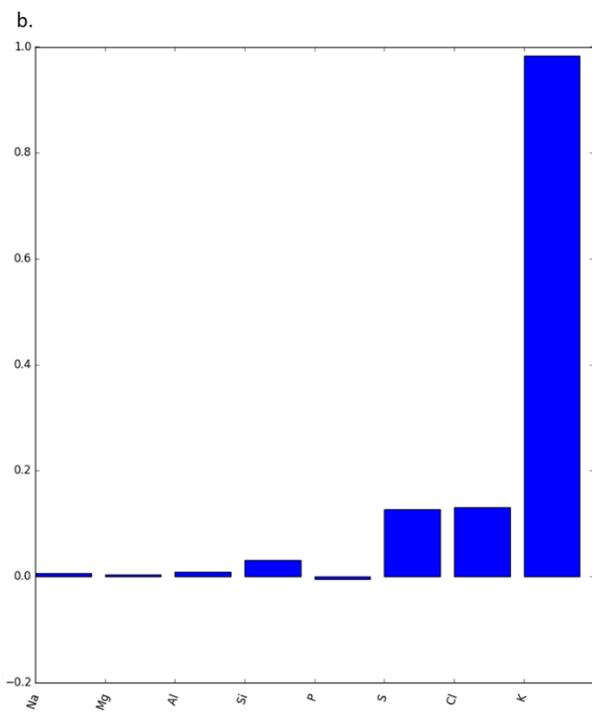
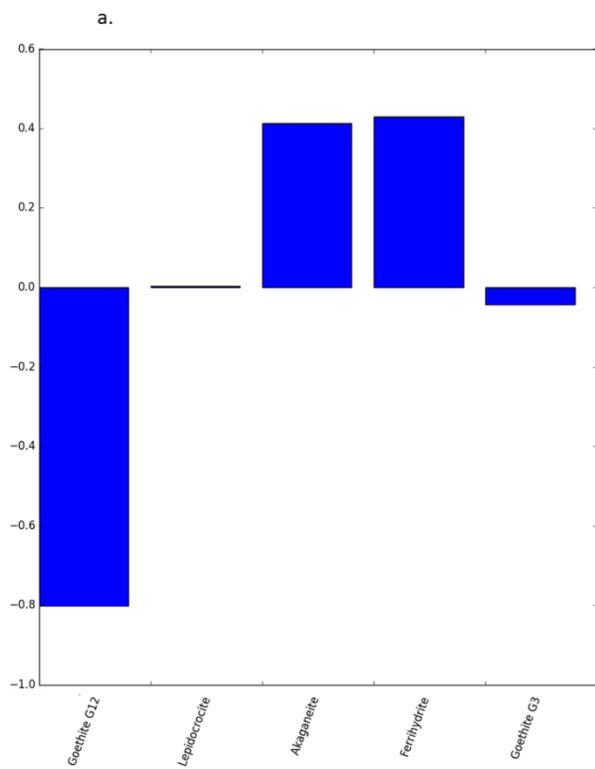


Figure 149 : Deuxième composante par bloc a) Raman et b) XRF.

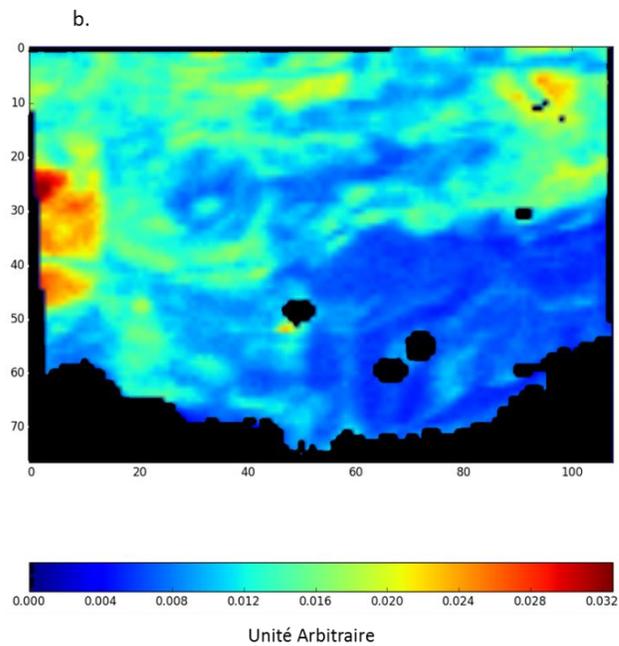
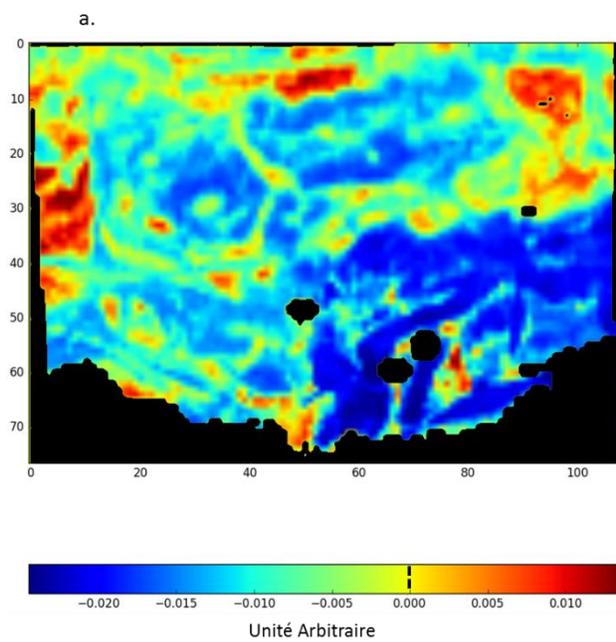


Figure 150 : Images associées à la deuxième composante par bloc a) Raman et b) XRF.

La troisième composante par bloc Raman (Figure 151.a) révèle en positif un mélange de goethite G12 – ferrihydrite tandis qu’en négatif, la goethite G3 est exprimée. Grâce à la lecture de la composante par bloc XRF, on constate que la partie positive Raman est liée aux éléments Si, P, K (Figure 151.b) et la partie négative à l’élément soufre.

Sur les cartes associées (Figure 152.a et Figure 152.b), il n’est pas possible de voir des zones apparaître de manière distincte. Ceci est sans doute dû à la résolution spatiale plus faible de l’acquisition XRF par rapport au Raman. Cependant, on distingue des zones proches d’inclusions (encadrées sur les Figure 152.a et Figure 152.b) où le retrait d’inclusion a été effectué.

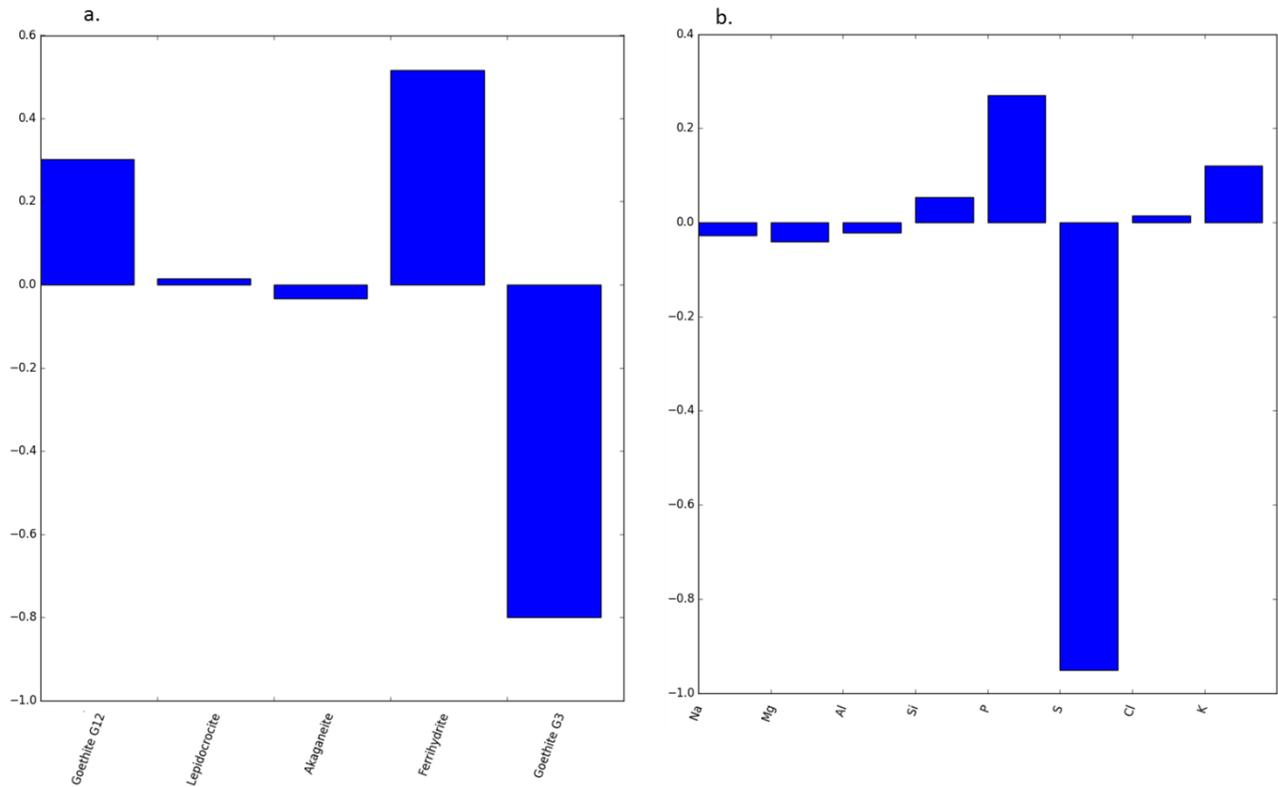


Figure 151 : Troisième composante par bloc a) Raman et b) XRF.

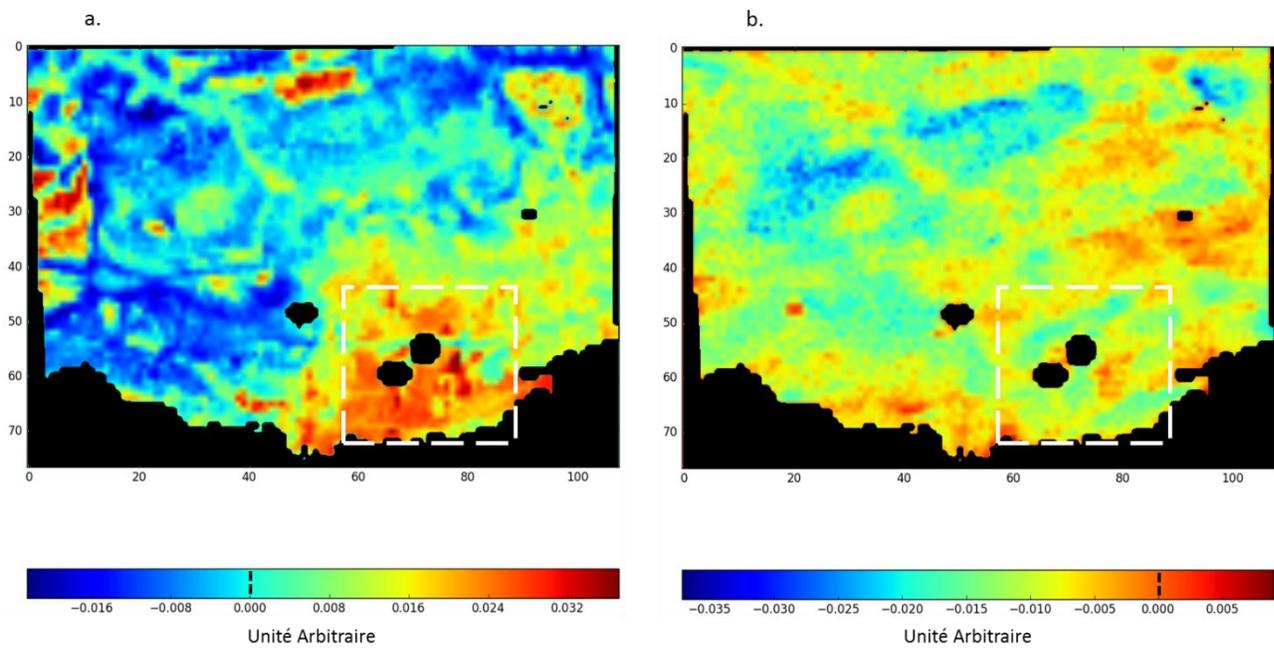


Figure 152 : Images associées à la troisième composante par bloc a) Raman et b) XRF.

Les résultats de l'analyse ACOM des données réduites XRF concaténées à des données réduites Raman sont résumés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et XRF.

Composante	Partie positive (+) ou négative (-)	Raman	XRF	Comparaison des images des composantes par bloc Raman et XRF
1	+	Ferrihydrite Goethite G3	K	Pas d'information en positif XRF
	-	Akaganéite	Cl	Superposition des zones
2	+	Akaganéite Ferrihydrite	Si, S, Cl, K	Superposition en certaines zones intenses
	-	Goethite G12	Aucun	Pas d'information en négatif XRF
3	+	Goethite G12 Ferrihydrite	Si, P, K	Superposition aux abords d'inclusions
	-	Goethite G3	S	Superposition en certaines zones

Annexe 3 : Analyse de zone « surf7 » de l'échantillon de Metz

1. Etude multivariée des données Raman par MCR-ALS

La zone analysée est constituée de 256 x 100 pixels de taille environ 300 x 120 μm^2 . La SVD permet d'évaluer le rang de la matrice spectrale \mathbf{S}^T à 8. L'initialisation de la matrice est réalisée avec SIMPLISMA comme décrit dans le Chapitre 2 puis la MCR-ALS est utilisé avec la contrainte de non-négativité des spectres et des concentrations. Après convergence, l'erreur est estimée à 2,6 % et la variance exprimée à 99,1 %.

On obtient alors 8 composantes correspondant à la lépidocrocite, la magnétite, l'hématite, la goethite, la ferrihydrite, l'akaganéite, la résine et du bruit associé soit à une défocalisation du laser, soit à un défaut topologique de surface. Chacune de ces composantes est présentée avec sa composante spectrales et la carte de concentration associée dans les figures suivantes.

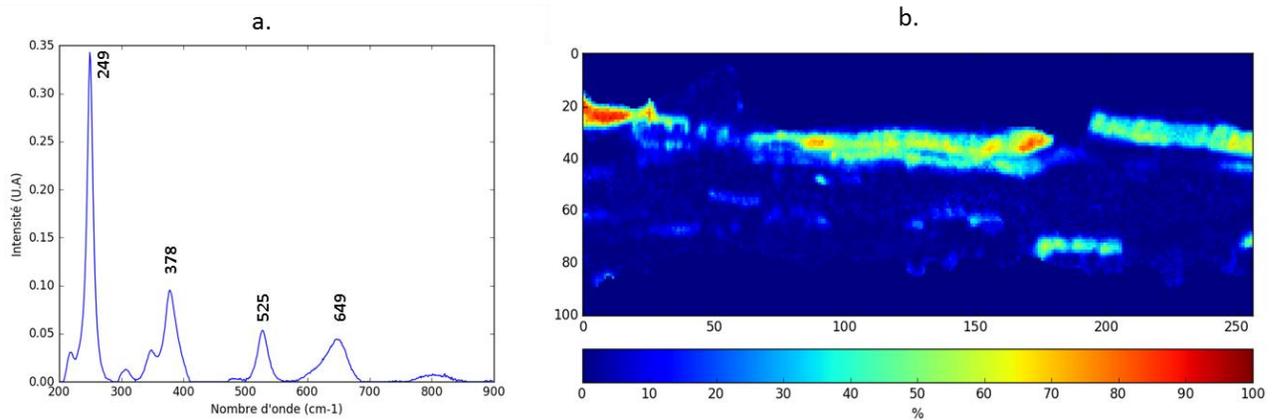


Figure 153 : a) Composante MCR-ALS représentant la lépidocrocite avec b) les concentrations associées.

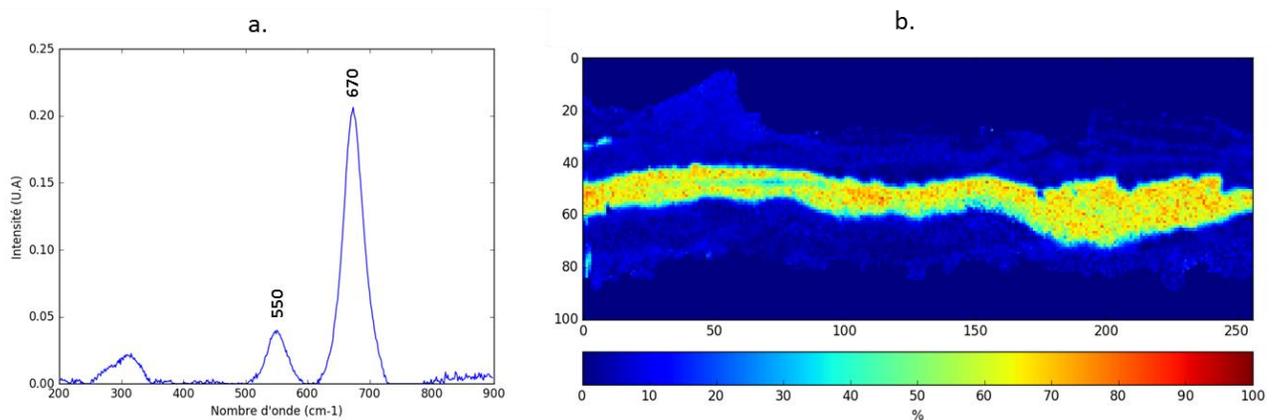


Figure 154 : a) Composante MCR-ALS représentant la magnétite avec b) les concentrations associées.

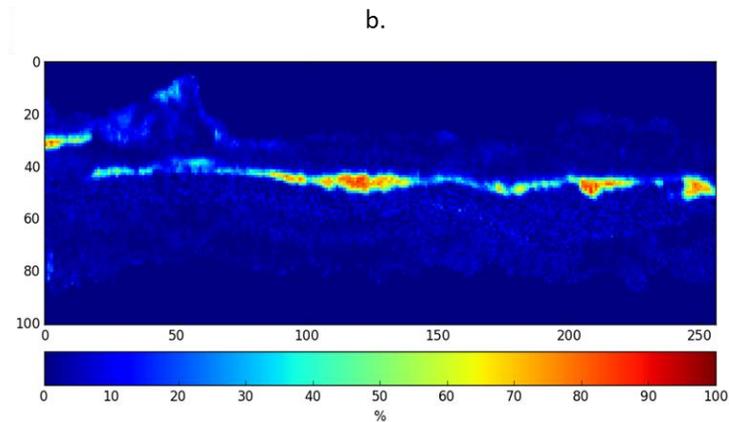
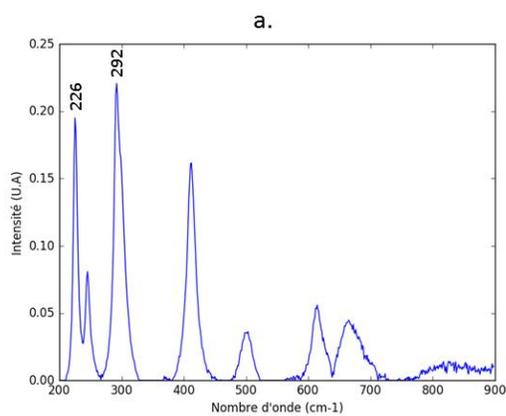


Figure 155 : a) Composante MCR-ALS représentant l'hématite avec b) les concentrations associées.

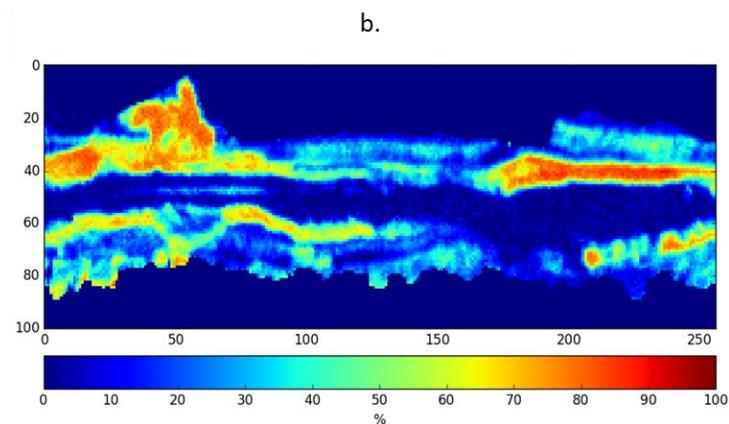
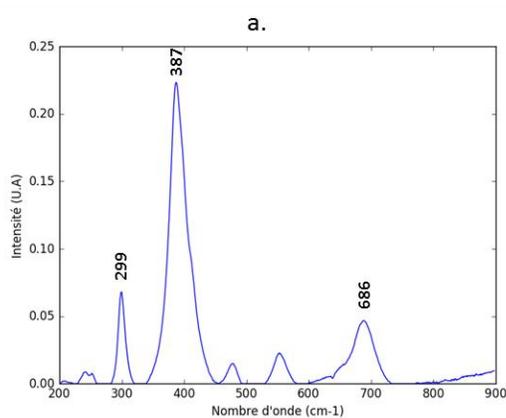


Figure 156 : a) Composante MCR-ALS représentant la goethite avec b) les concentrations associées.

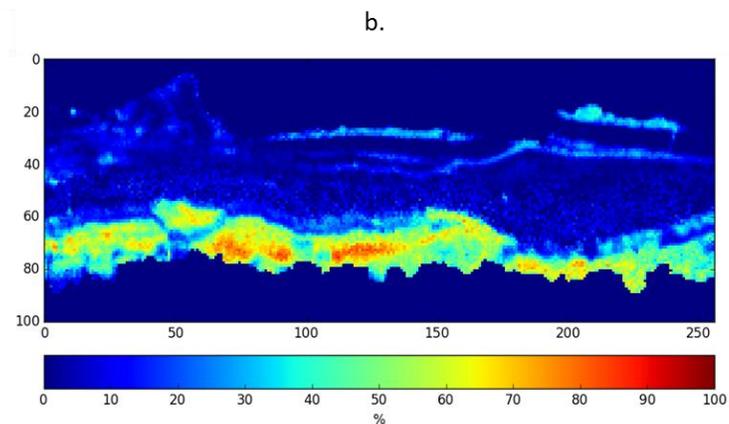
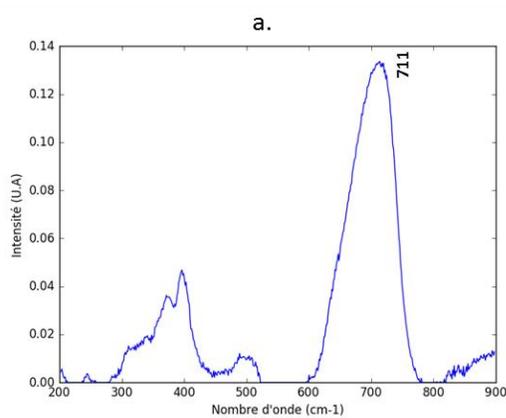


Figure 157 : a) Composante MCR-ALS représentant la ferrihydrite avec b) les concentrations associées.

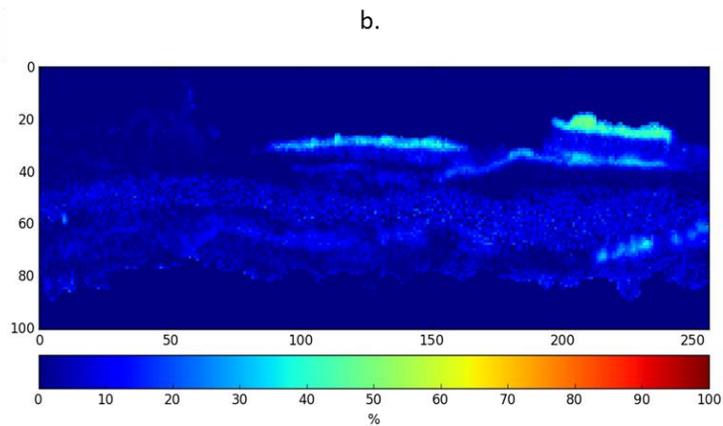
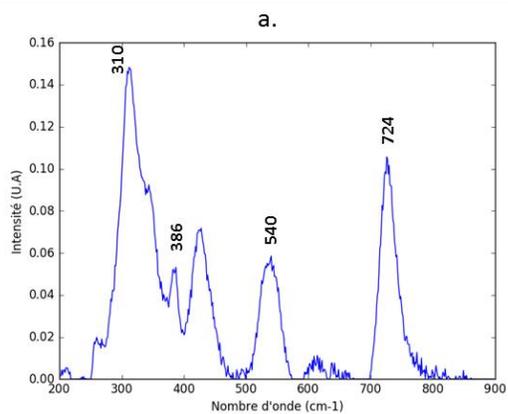


Figure 158 : a) Composante MCR-ALS représentant l'akaganéite avec b) les concentrations associées.

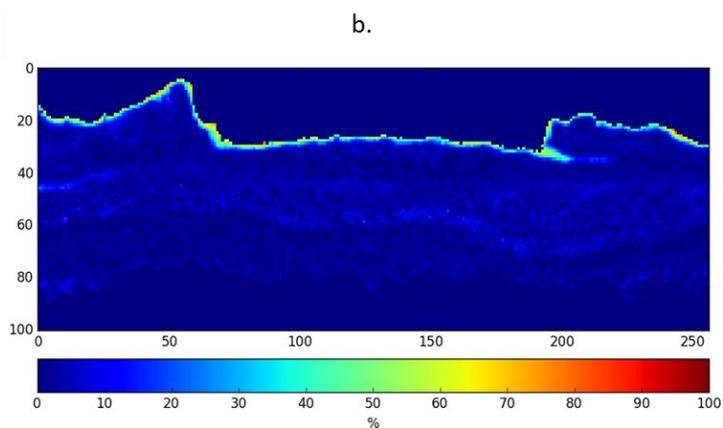
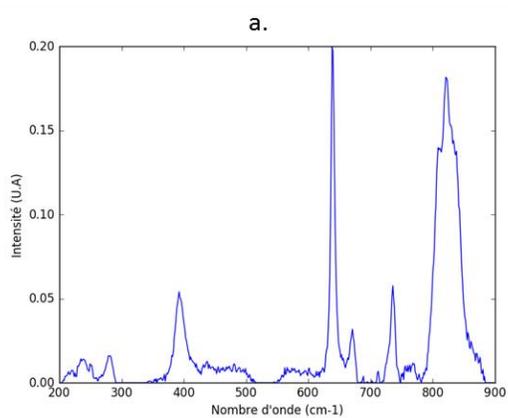


Figure 159 : a) Composante MCR-ALS représentant le signal de la résine avec b) les concentrations associées.

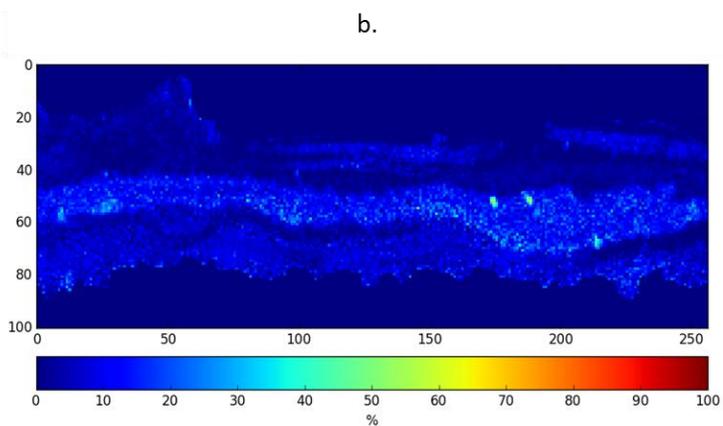
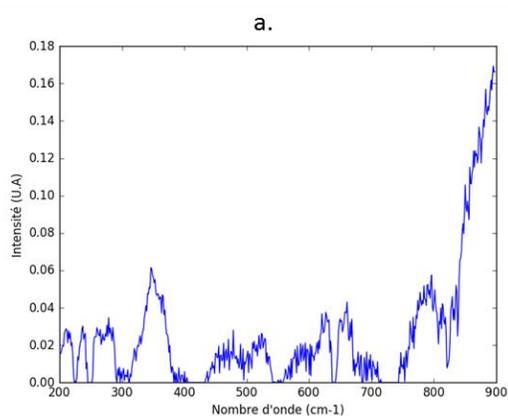


Figure 160 : a) Composante MCR-ALS représentant un signal bruité avec b) les concentrations associées.

2. Etudes multiblocs des données Raman et EDS concaténées

Après l'application de l'ensemble des prétraitements présentés dans le Chapitre 2 les données Raman et EDS ont été recalées (Figure 161) en vue de leur concaténation. Les données spectrales associées à ces deux techniques d'analyse ont ensuite été traitées par CPCA et MCR-ALS tandis que les réduites ont été traitées par l'analyse ACOM. Une étude préalablement faite via les cartes des éléments disponibles en MEB-EDS présente les éléments Na, As, Al, Si, P, S, Cl, K et Ca dans la couche de produits de corrosion étudiée.

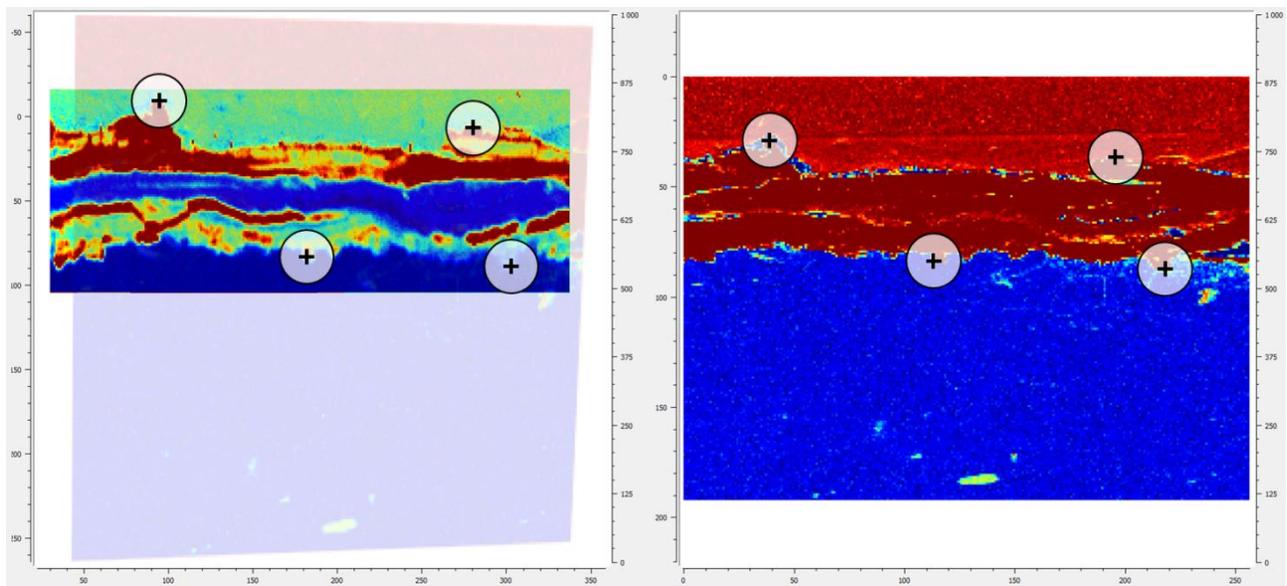


Figure 161 : Capture d'écran du logiciel, (gauche) image associée à la deuxième composante principale des données Raman et (droite) image associée à la quatrième composante principale des données EDS. Les quatre points choisis pour le calcul de la matrice de passage sont présentés sous forme de croix.

a) Analyse conjointe des données spectrales

i. CPCA

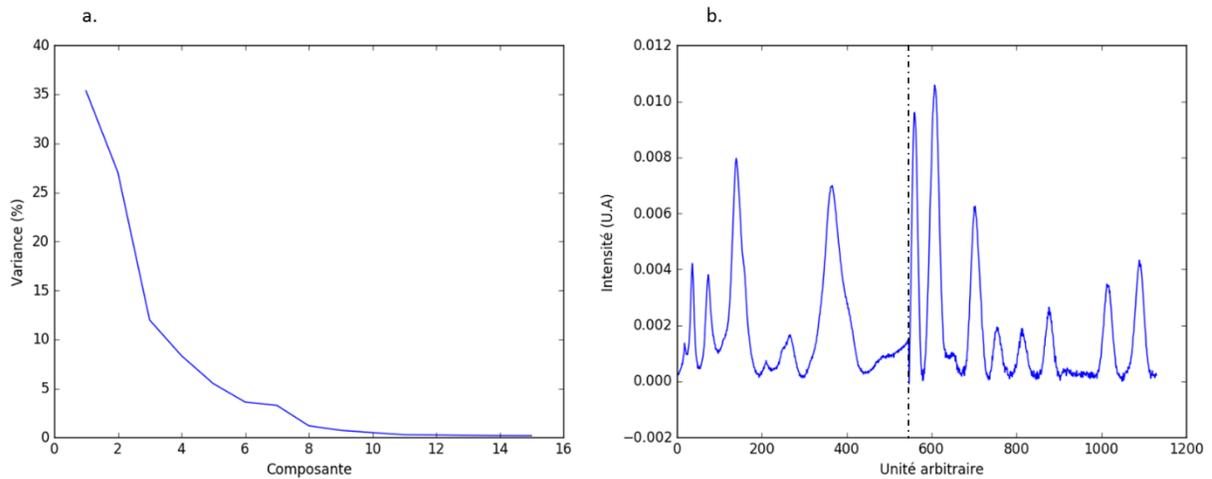


Figure 162 : a) Courbe de variance en fonction des composantes principales et b) spectre moyen des données concaténées.

Sur la courbe de variance Figure 162.a, la rupture de pente s'observe à la 6^{ème} composante. Les six premières composantes CPCA décrivant 92 % de la variance des données seront analysées.

La première composante (Figure 163.a) exprime 35,4 % de la variance totale. En positif, on identifie la présence des phases magnétite et ferrihydrite et les éléments As et Si. En négatif, un mélange de goethite et de lépidocrocite est visible avec les éléments Na et Ca. Il est possible de localiser ces informations sur la carte associée Figure 163.c. Les deux spectres extraits des zones intenses positives (Figure 163.d) et négatives (Figure 163.b) vérifie les informations révélées par la composante.

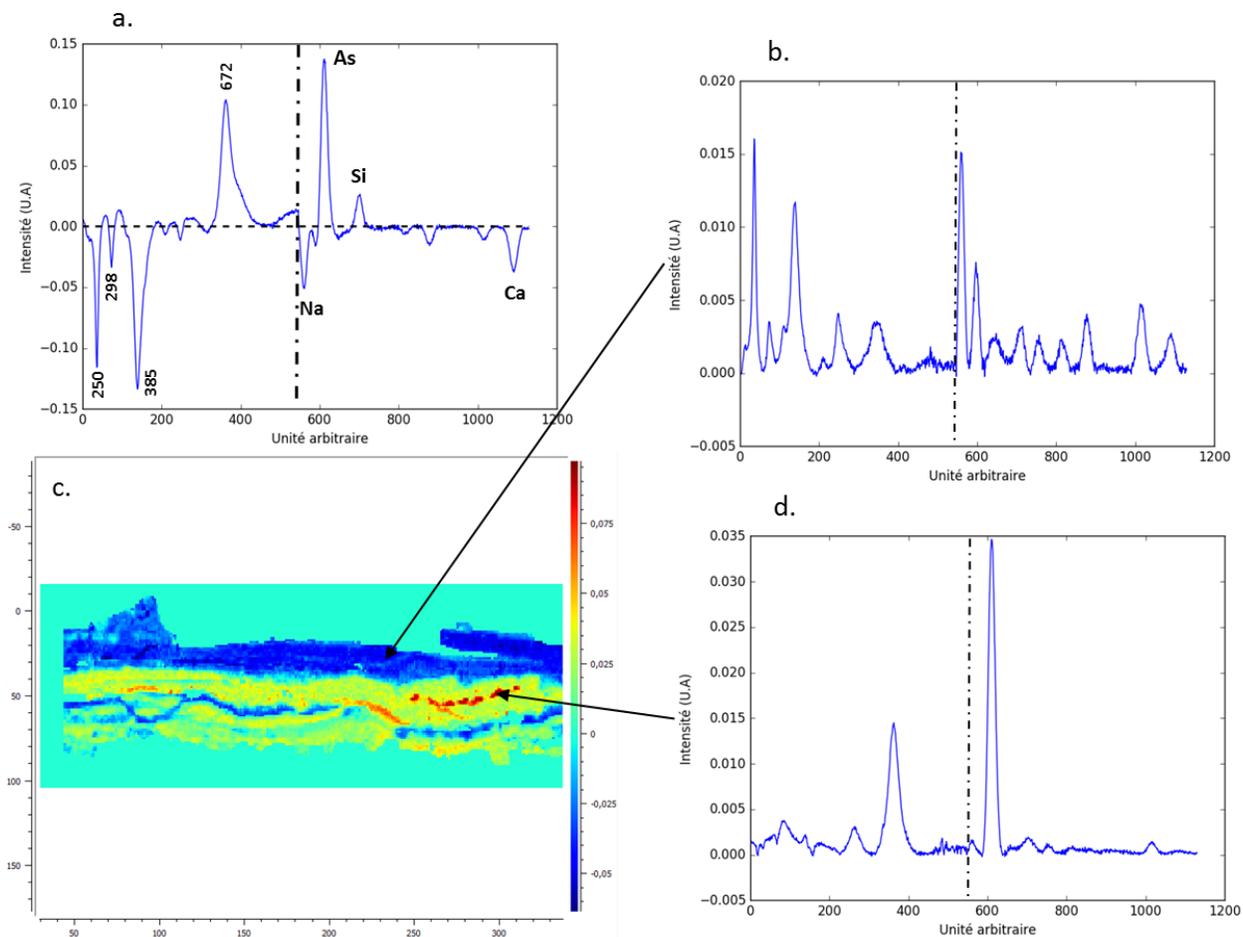


Figure 163 : a) Première composante principale de la CPCA appliquée aux données concaténées Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie d) positive et b) négative de l'image associée à la première composante.

La deuxième composante est visible Figure 164.a et exprime 27,1 % de variance. En positif, on identifie les phases goéthite et ferrihydrite mélangées à l'élément arsenic (As) tandis qu'en négatif la magnétite ressort mélangée avec les éléments Si et Ca. La localisation de ces mélanges est présentée Figure 164.c. Sur les spectres extraits de la zone positive, on retrouve la goéthite (Figure 164.d) et la ferrihydrite (Figure 164.e) en mélange avec As tandis qu'en négatif, la magnétite (Figure 164.b) est bien en mélange avec Si et Ca.

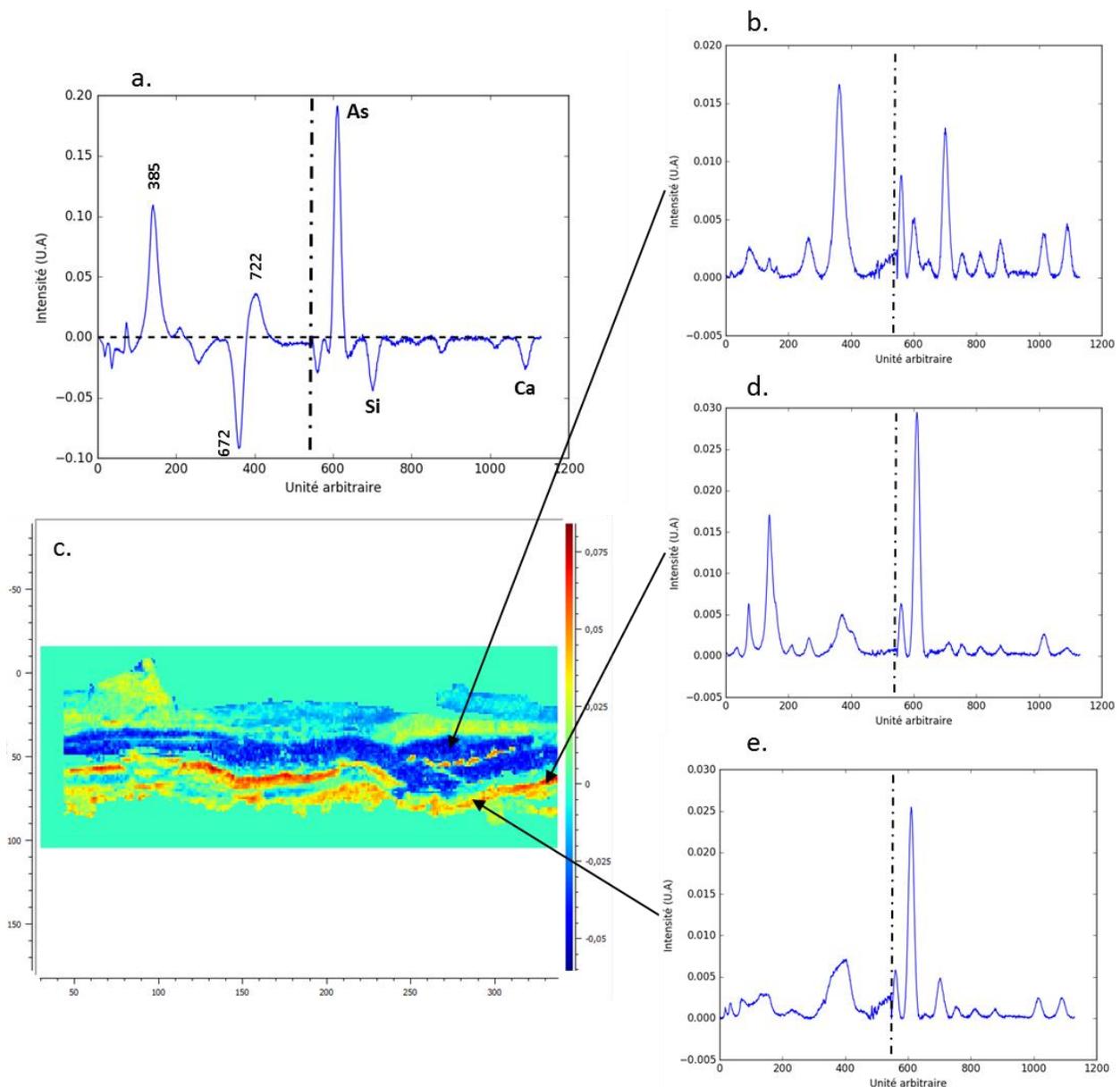


Figure 164 : a) Deuxième composante principale de la CPCA appliquée aux données concaténées Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectres extraits dans la partie b) négative et (d, e) positive de l'image associée à la deuxième composante.

Sur la Figure 165.a, la troisième composante exprimant 12 % de variance est visible. La partie positive indique que le calcium s'exprime seul et de manière très intense. La partie négative de la composante révèle la phase lépidocrocite avec les éléments Na et As. Le spectre extrait des zones positives intenses (Figure 165.b) montre l'existence du calcium seul. Ce calcium provient très probablement de la pierre avec laquelle l'échantillon était en contact avant d'être prélevé. Sur la carte de la composante (Figure 165.c), l'information en négatif se localise au niveau de la surface de la couche de produits de corrosion comme décrit en MCR-ALS (Figure 153.a). Le spectre extrait Figure 165.d montre bien la présence de lépidocrocite avec les éléments Na, As.

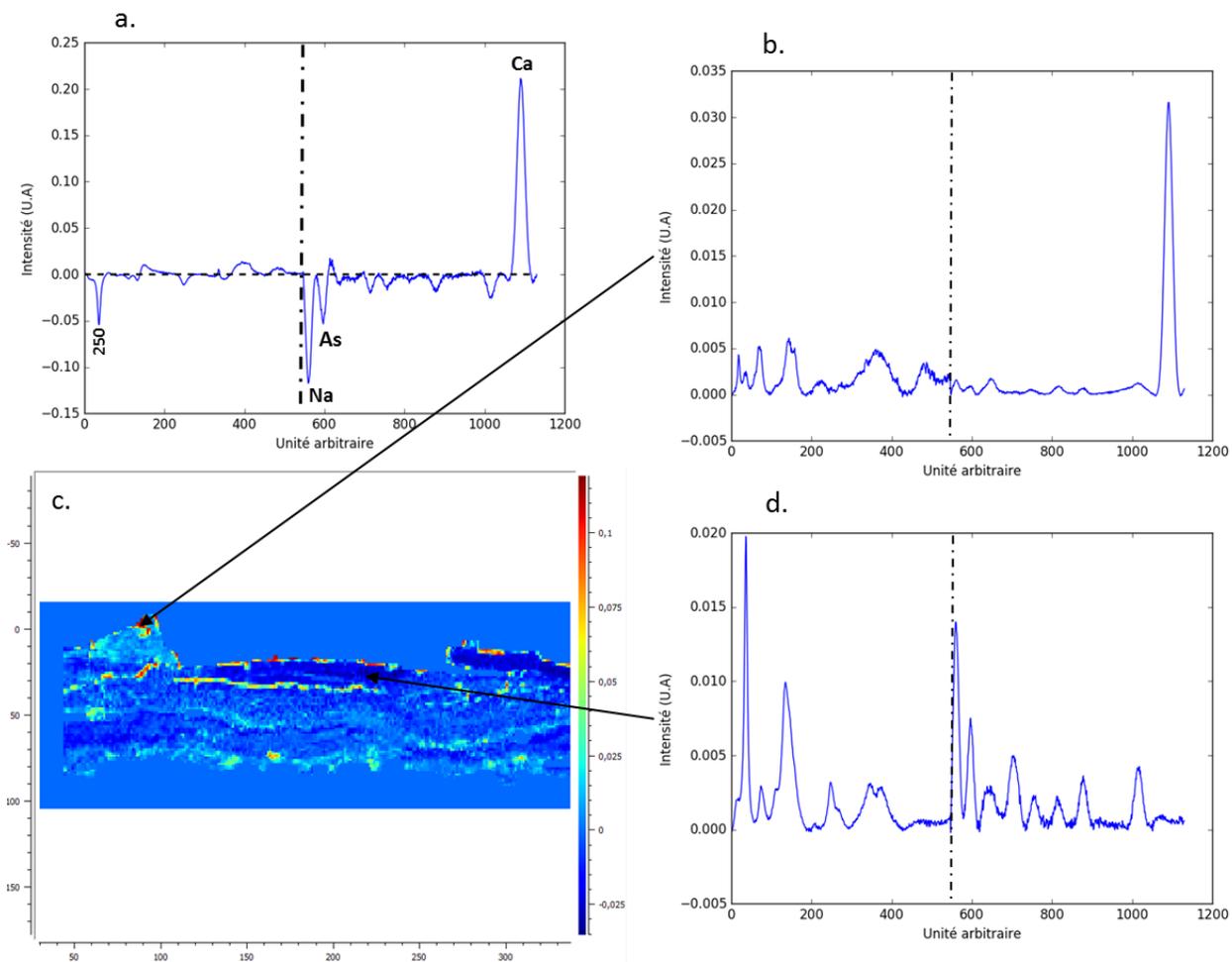


Figure 165 : a) Troisième composante principale de la CPCA appliquée aux données concaténées Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie b) positive et d) négative de l'image associée à la troisième composante.

La quatrième composante exprimant 8,4 % de variance est visible Figure 166.a. On lit en positif le pic caractéristique de la lépidocrocite (250 cm^{-1}) et l'élément As et Ca tandis qu'en négatif, la goethite est identifiée mélangée avec du silicium (Si). Les spectres extraits des zones intenses positives (Figure 166.b) et négatives (Figure 166.d) de la cartographie associée (Figure 166.c) illustrent bien les informations mises en évidence par la composante.

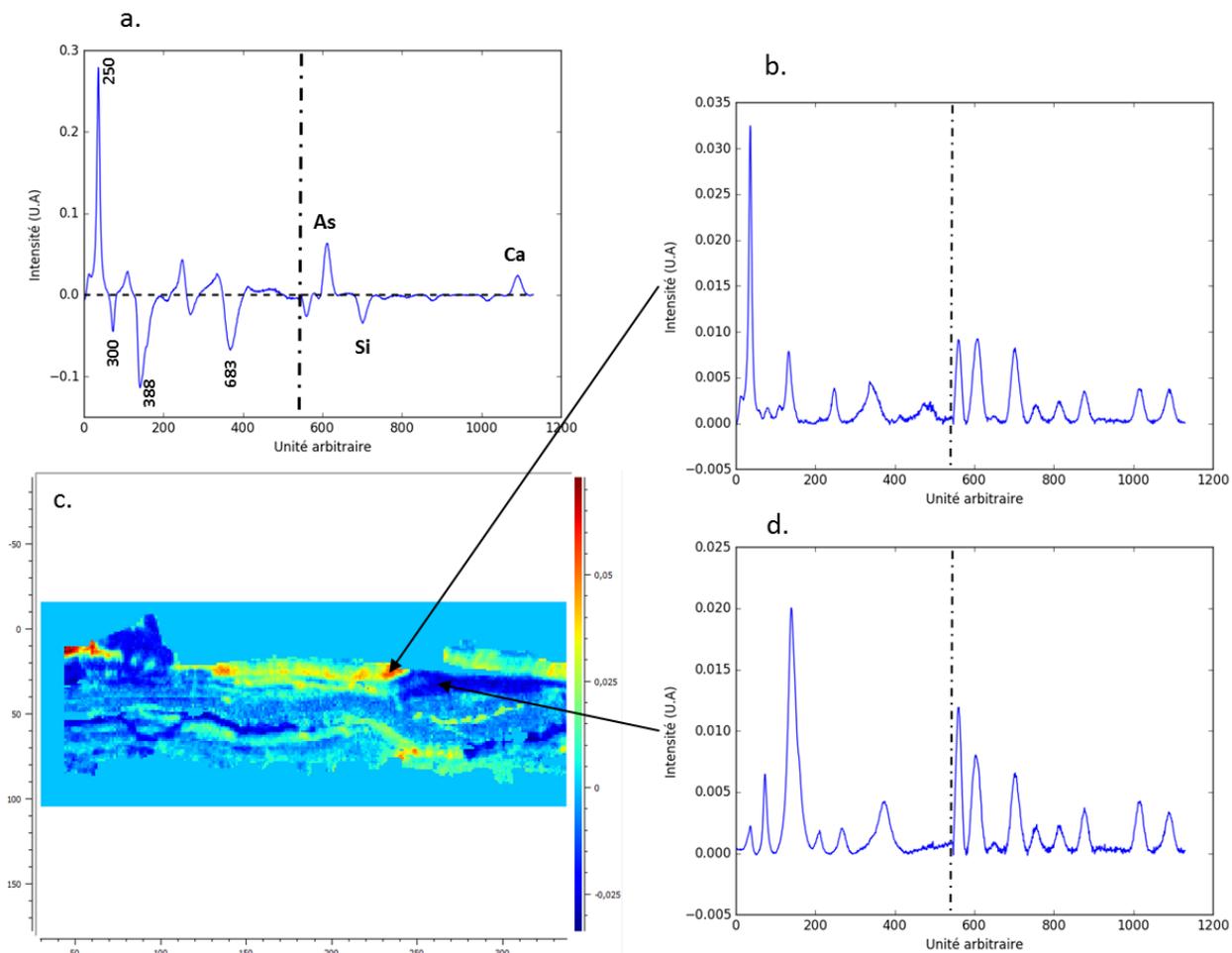


Figure 166 : a) Quatrième composante principale de la CPCA appliquée aux données concaténées Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectre extrait dans la partie b) positive et d) négative de l'image associée à la troisième composante.

La cinquième composante observable Figure 167.a exprime 5,5 % de variance. Elle révèle en positif un mélange de ferrihydrite et d'akaganéite présent avec les éléments Na, Cl et K. En négatif, l'hématite s'exprime avec les éléments As et Si. Comme pour les autres composantes, la carte associée permet de localiser les informations (Figure 167.c) et de se rendre compte grâce aux spectres extraits qu'en positif, le pic exprimé à 722 cm^{-1} est dû aux espèces ferrihydrite (Figure 167.e) et akaganéite (Figure 167.d). Ces phases sont localisées dans deux régions distinctes de la zone d'analyse, comme l'a montré la MCR-ALS des données Raman en première partie. L'hématite est quant à elle bien définie dans les zones négatives (spectre extrait Figure 167.b).

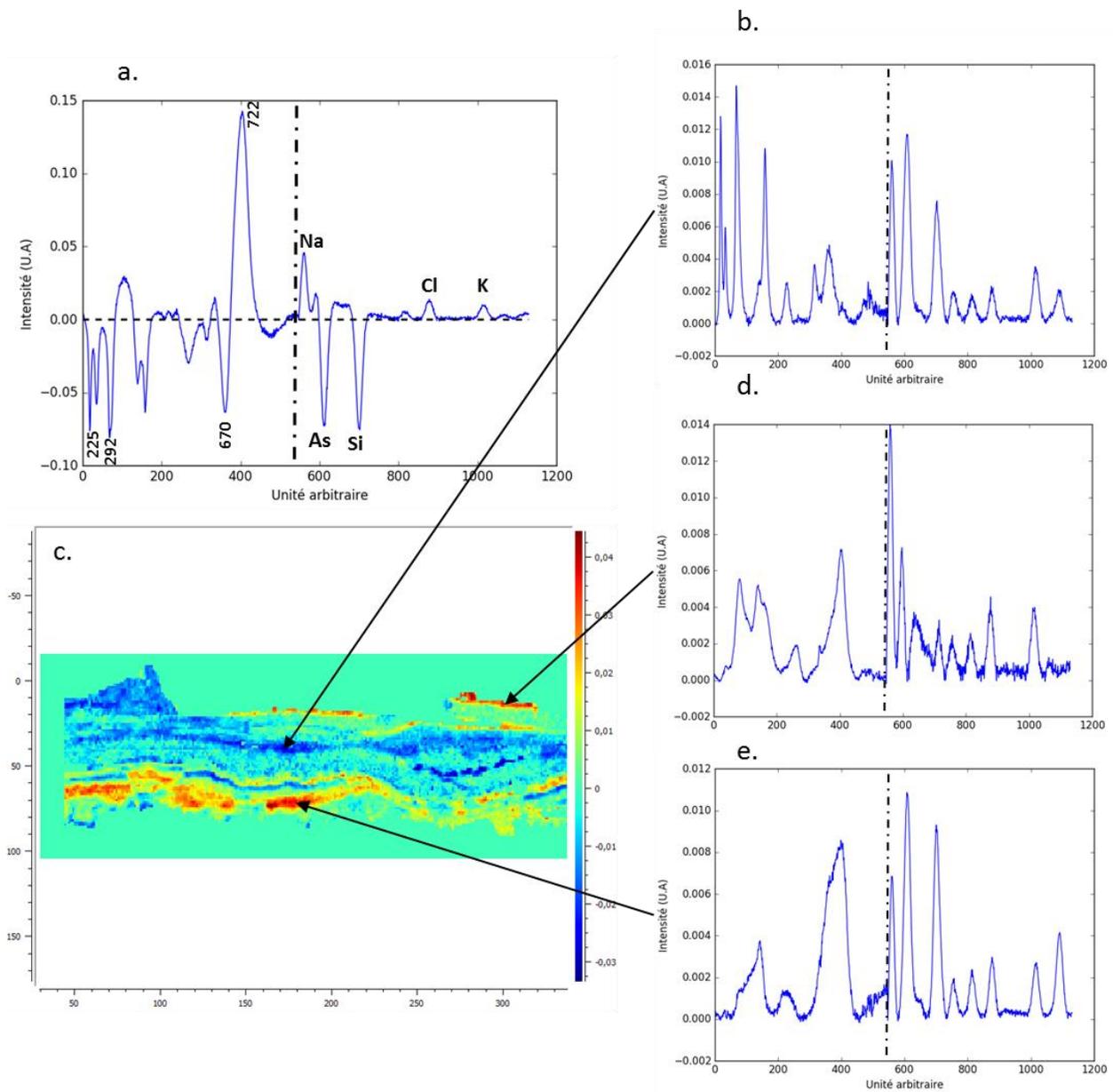


Figure 167 : a) Cinquième composante de la CPCA appliquée aux données concaténées des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectres extraits dans la partie b) négative et (d, e) positive de l'image associée à la deuxième composante.

Enfin, la sixième composante (Figure 168.a) avec 3,6 % de variance exprime en positif l'hématite mélangée au silicium. En négatif, un mélange de trois phases cristalline est visible (lépidocrocite, goethite et magnétite) non corrélé à la présence d'éléments spécifiques. Les zones intenses en hématite sont visibles sur la cartographie associée (Figure 168.c) et le spectre extrait Figure 168.b.

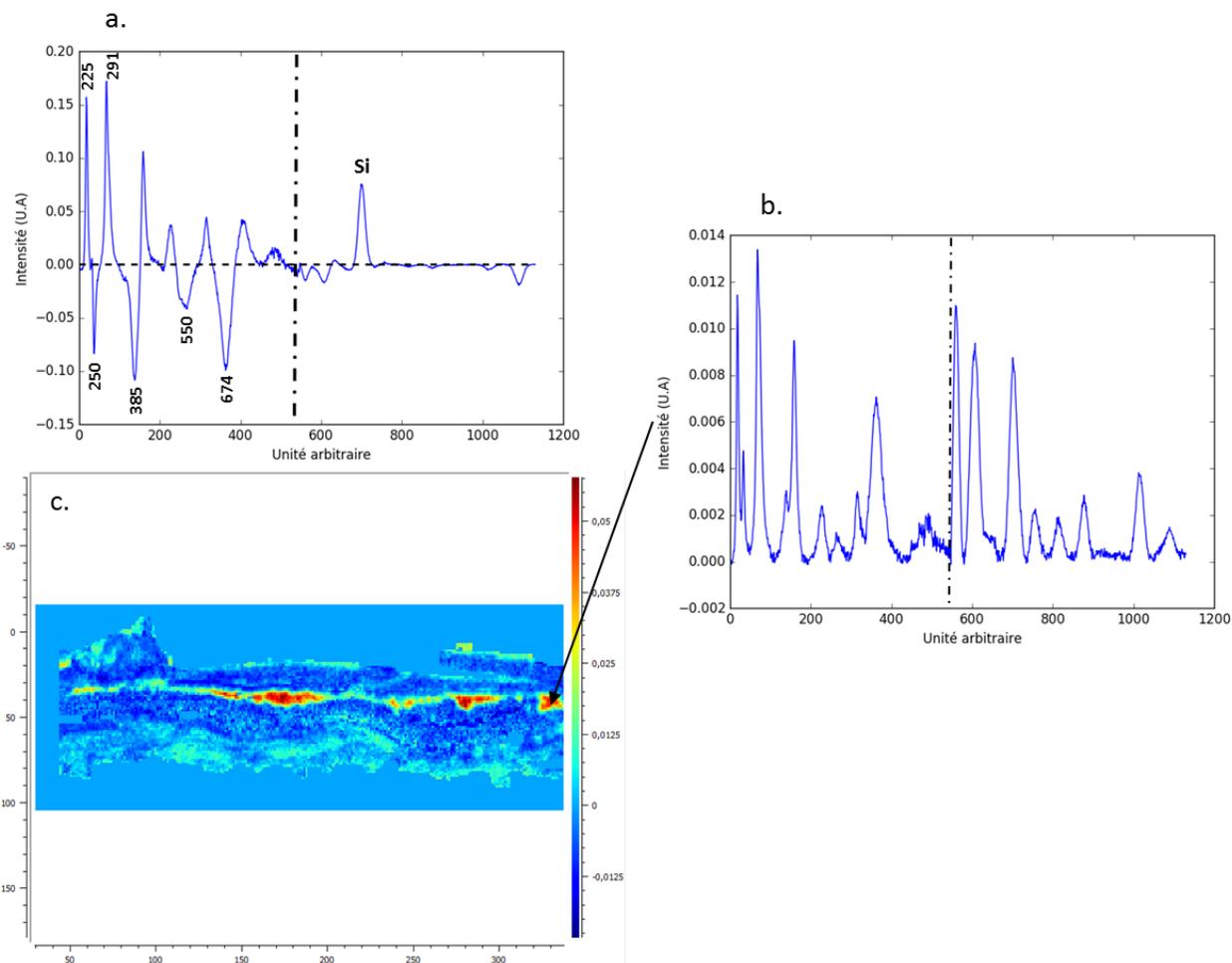


Figure 168 : a) Sixième composante de la CPCA appliquée aux données concaténées des données Raman-EDS avec c) l'image correspondante. Spectres extraits dans la partie b) positive.

On retrouve toute les phases révélées par MCR-ALS lors de l'analyse des données Raman seules. L'As et le Ca sont présents de manière intense dans la couche. Le calcium est proche de la surface car l'objet était en contact avec la pierre. L'As peut aussi être un des constituants de la pierre, ce qui peut expliquer sa présence importante. Dans la suite, nous appliquerons la MCR-ALS à ces mêmes données concaténées.

ii. MCR-ALS

Comme lors de l'étude MCR-ALS des données Raman présentés paragraphe MCR-ALS appliquée sur les données structurales Raman du Chapitre 3, il est nécessaire de déterminer le rang de la matrice spectrale S^T pour fixer le nombre de composantes à calculer par MCR-ALS. Pour cela, on utilise la méthode de la décomposition en valeurs singulières (SVD). La rupture de pente significative s'observe, Figure 169, à 8 composantes. Le rang le plus probable de S^T est donc de 8.

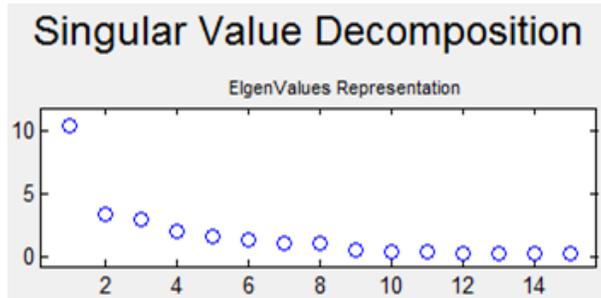


Figure 169 : Représentation graphique des valeurs propres obtenues par application de la SVD, extraite du logiciel MCR-GUI [126].

Les composantes et leurs images de concentration sont représentées sur les Figures 170 à 177. L'abscisse des composantes correspond aux différentes variables des données spectrales concaténées, du canal 0 à 547, les nombres d'onde Raman de 200 à 900 cm^{-1} , de 548 à 1130, les énergies MEB de 1 à 3,9 eV.

La composante 1, représentée Figure 170.a, montre dans la partie Raman le pic caractéristique de la lépidocrocite (250 cm^{-1}) et dans la partie EDS les éléments Na, As, Si, P, S, Cl et K. La carte des concentrations (Figure 170.c) permet de retrouver ici les zones mises en évidence par la MCR-ALS sur les données Raman seules. Le spectre extrait Figure 170.b permet de retrouver l'information MCR-ALS obtenue.

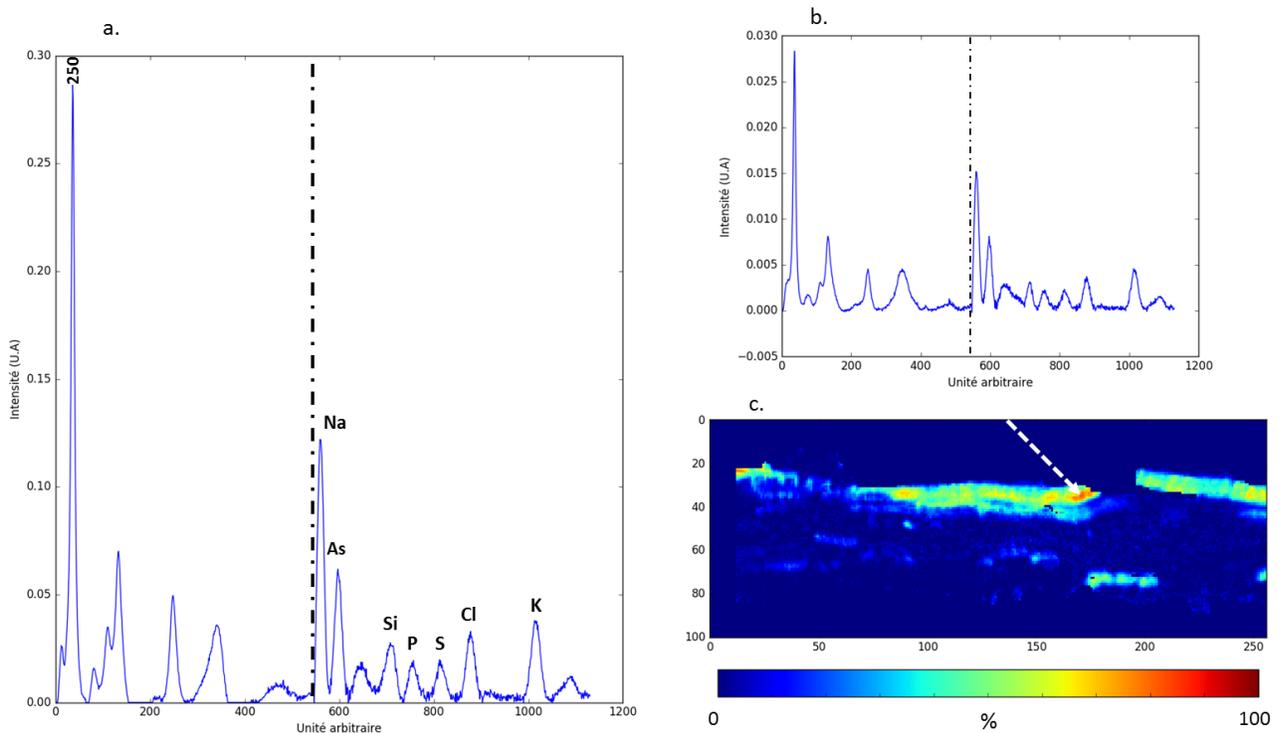


Figure 170 : a) Composante 1 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 2 (Figure 171.a) extraite de la matrice spectrale indique la présence de magnétite avec l'ensemble des éléments identifiés dans la couche (Na, As, Si, P, S, Cl, K et Ca). Le pic somme du fer apparaît aussi entre les pics de l'arsenic et du silicium, ce qui indique une présence plus importante du fer avec la magnétite. Ceci peut s'expliquer par le fait que la magnétite est un oxyde de fer Fe_3O_4 possédant plus d'atome de fer dans sa structure que les oxyhydroxydes de fer. La carte des concentrations Figure 171.c localise la magnétite dans la couche formée en température décrite Chapitre 2 et le spectre extrait (Figure 171.b) confirme bien l'information de mélange entre la magnétite et les éléments mineurs.

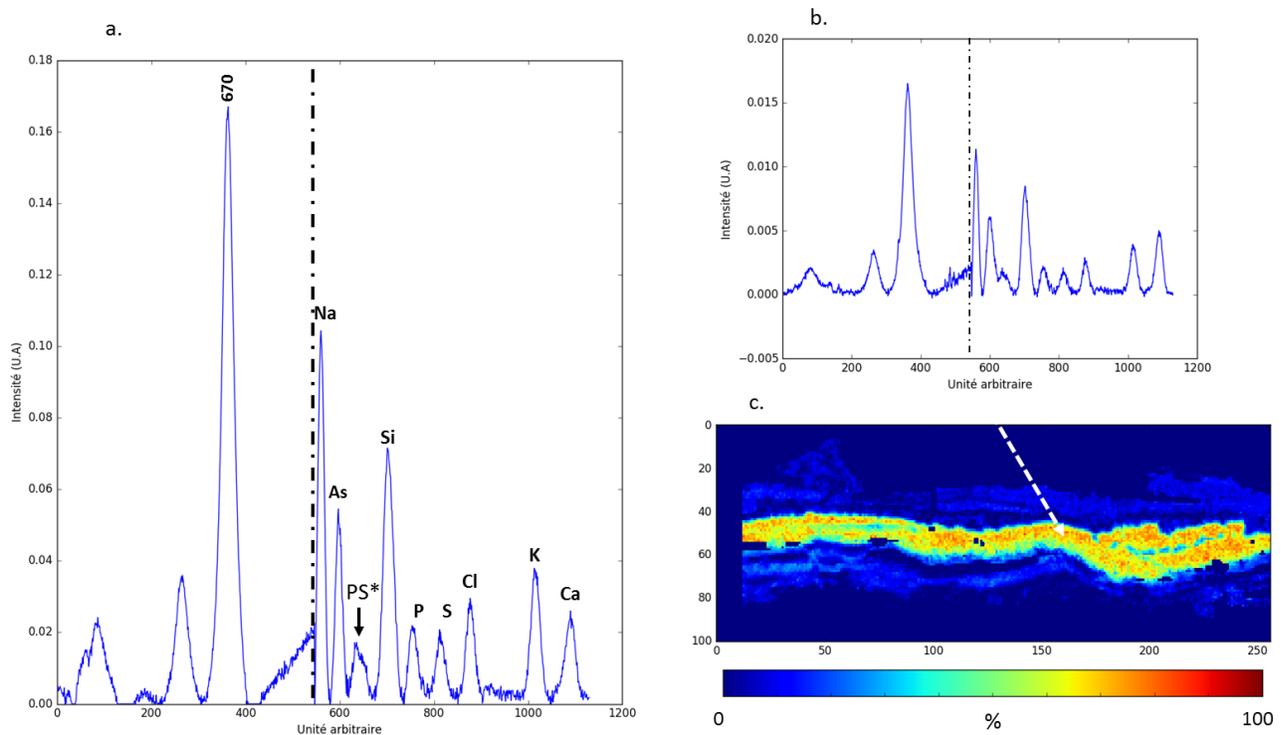


Figure 171 : a) Composante 2 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense. PS* : pic somme du fer.

La carte des concentrations (Figure 172.c) de la composante 3 MCR-ALS (Figure 172.a) permet de localiser la phase cristalline goethite en présence des éléments Na, As, Si, P, S, Cl, K et Ca. La goethite se localise de part et d'autre de la couche formée en température. Le spectre extrait Figure 172.b montre la goethite mélangée avec les éléments indiqués.

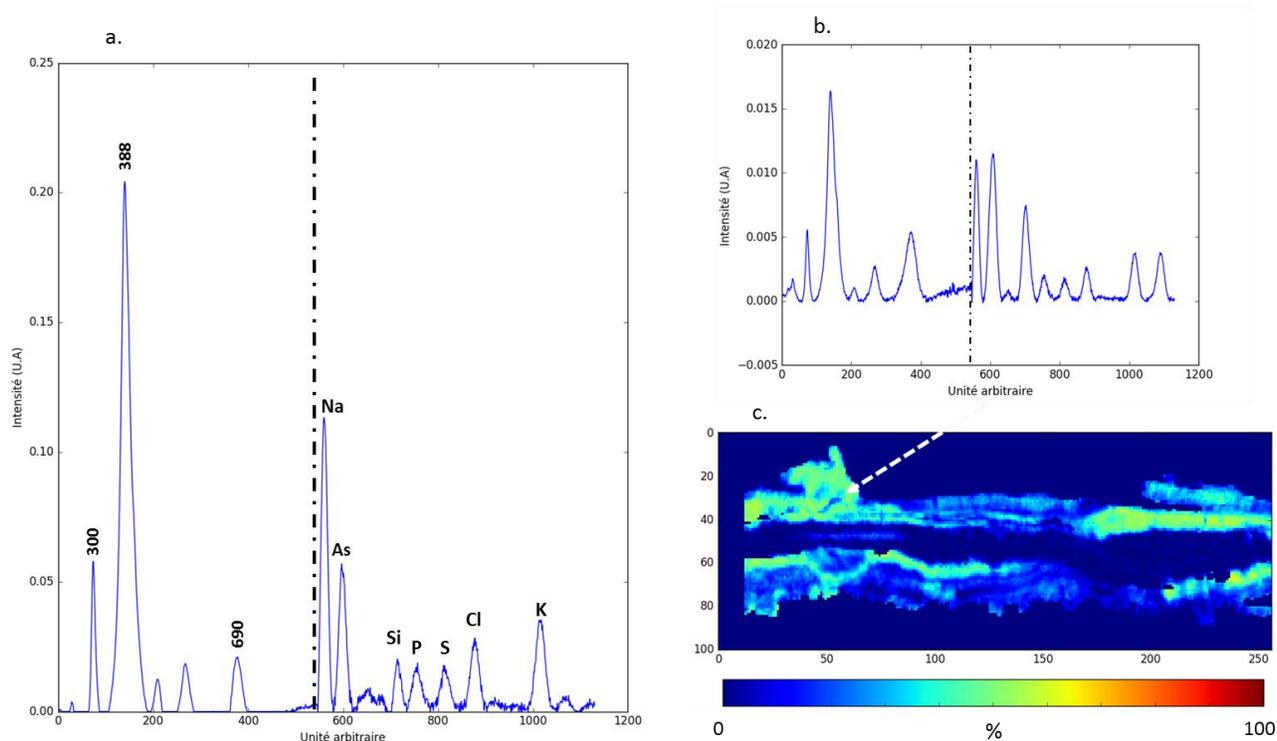


Figure 172 : a) Composante 3 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 4 représentée Figure 173.a révèle que l'hématite est présente avec le même groupe d'éléments que la goéthite et la lépidocrocite précédemment observées. Les zones de présence de l'hématite, visible sur la carte des concentrations Figure 173.c, sont les mêmes que celles analysées par MCR-ALS sur les données spectrales Raman seules. Le spectre extrait Figure 173.b montre bien la présence des huit éléments.

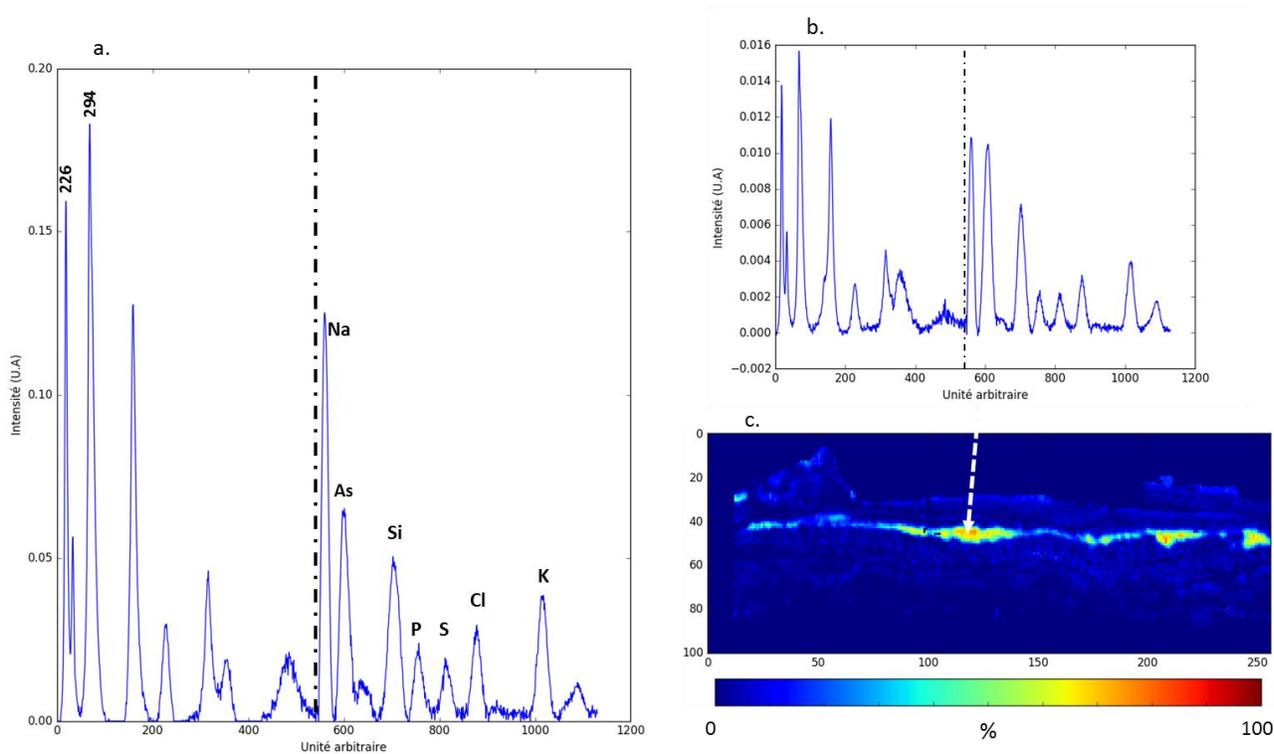


Figure 173 : a) Composante 4 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 5 visible Figure 174.a présente dans la partie Raman un pic caractéristique à 720 cm^{-1} et les éléments Na, As, Si, P, S, Cl et K. En observant la carte des concentrations Figure 174.c il est possible de voir que les zones mises en évidence présente les zones de ferrihydrite et d'akaganéite identifiées par la MCR-ALS appliquée sur les données spectrales Raman. Les spectres extraits des deux zones confirment bien l'existence des deux phases décrites par une seule composante spectrale MCR-ALS. On retrouve ici l'information extraite de cinquième composante CPCA (Figure 167). Ceci peut être expliqué par le fait que l'akaganéite est faiblement présente (en termes de pixels) dans le jeu de données. En effet, les études de Vajna [84, 105] ont conclu que la MCR-ALS est capable d'estimer les composants présents en quantité conséquente dans les données. Cette composante met en avant l'importance de l'initialisation de l'algorithme car le rang global des données peut différer de manière locale et laisser apparaître d'autres spectres caractéristiques.

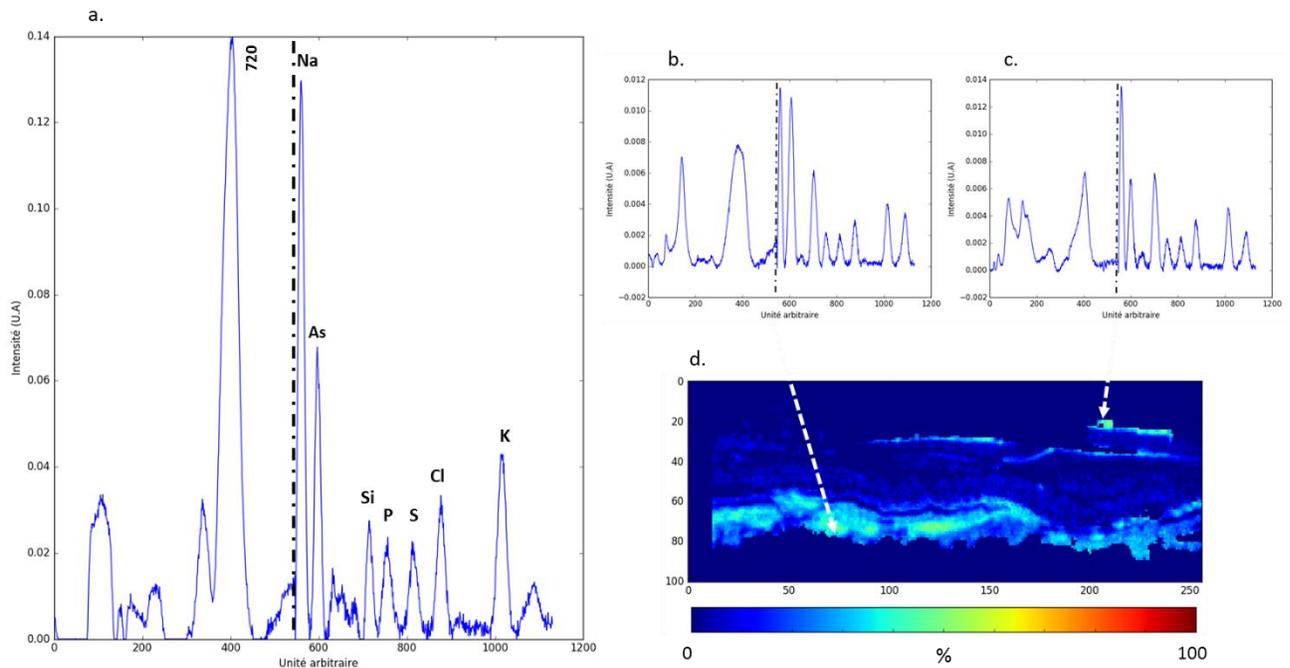


Figure 174 : a) Composante 5 MCR-ALS avec d) les concentrations associées et (b, c) un spectre extrait de la zone intense.

La composante 6 de la MCR-ALS des données spectrales concaténées (Figure 175.a) met en évidence l'existence de zones où le silicium est présent en grande quantité. Cet élément est rattaché à la goethite mais l'intensité de la partie EDS de la composante laisse penser que l'information majoritairement exprimée ici est la présence de silicium. Les zones localisées sur la carte des concentrations (Figure 175.c) ne sont pas très intenses et lorsqu'on extrait un spectre (Figure 175.b) des zones de plus forte concentration (30 – 40 %), le silicium s'exprime de manière plus intense que dans le reste de la couche. Ainsi la composante 6 de la MCR-ALS des données spectrales concaténées permet de mettre en évidence des zones de présence de silicium.

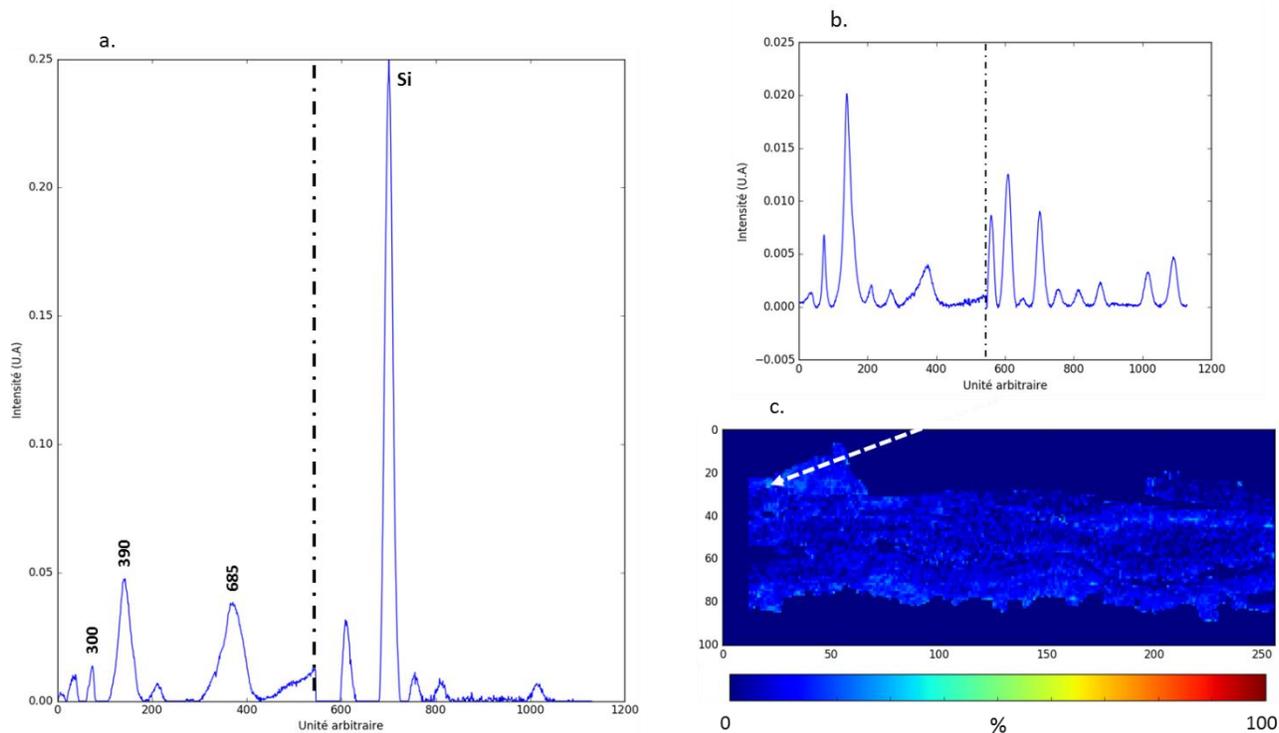


Figure 175 : a) Composante 6 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

La composante spectrale 7, visible Figure 176.a, indique dans la partie Raman la phase magnétite et dans la partie EDS l'élément As. L'information de la composante est dominée par l'intensité de l'élément As. Le spectre extrait Figure 176.b des zones très intenses (60 – 80 %) de la carte des concentrations (Figure 176.c) met en avant l'existence de zones où l'arsenic est présent en forte quantité. Un pointé quantitatif effectué sur les zones intenses révèle la présence de l'arsenic à hauteur de 16 %mas.

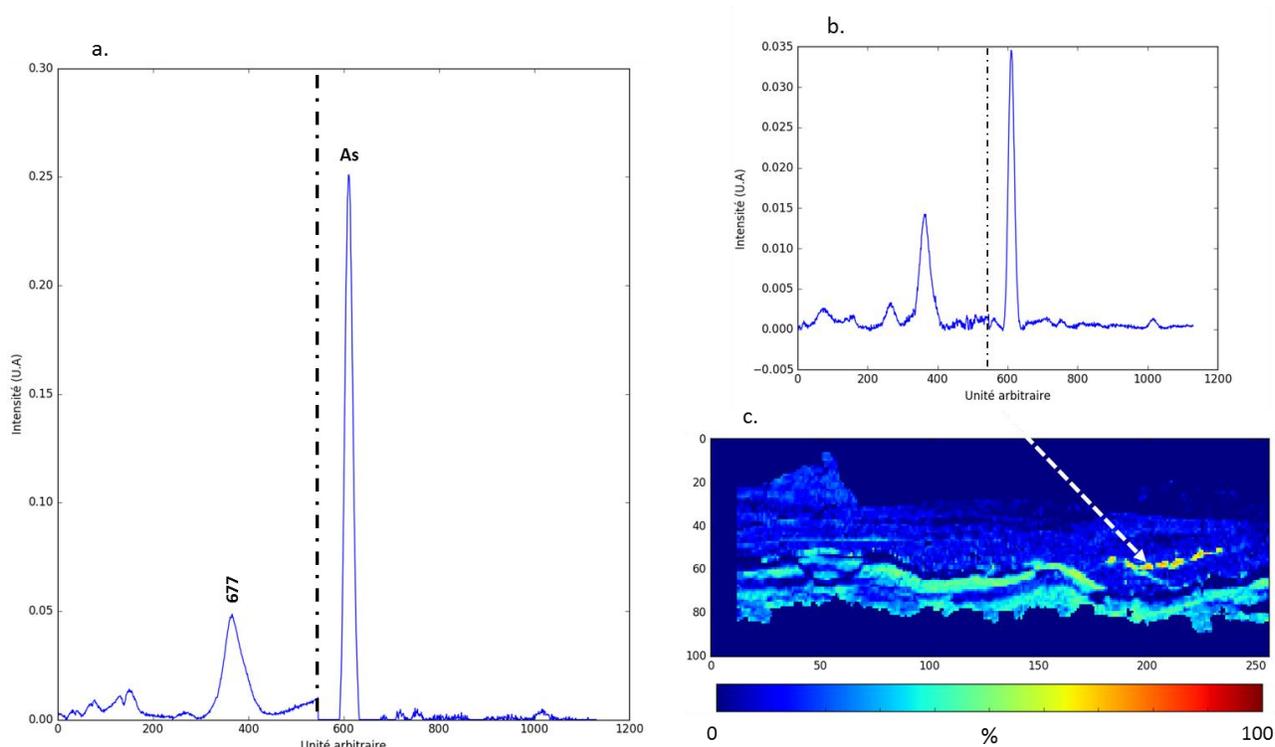


Figure 176 : a) Composante 7 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

Enfin la composante 8 présentée Figure 177.a présente dans la partie Raman la phase de goethite et l'élément Ca dans la partie EDS. Cette information se démarque ici sous forme de points rouges intenses sur la carte des concentrations (Figure 177.c). En observant un spectre issu de cette zone (Figure 177.b), le calcium apparaît très intense devant les informations Raman. Une étude quantitative EDS permet de quantifier le Ca comme étant présent à hauteur 25 % mas dans les zones intenses révélées.

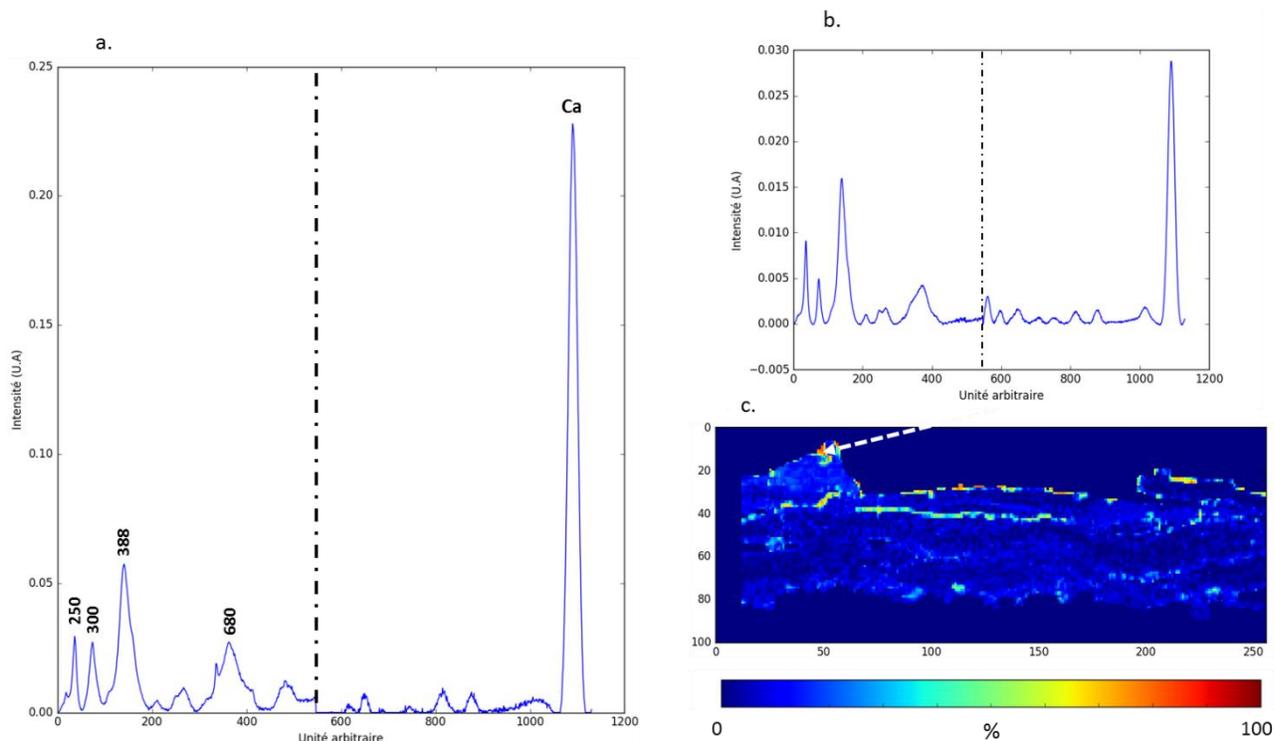


Figure 177 : a) Composante 8 MCR-ALS avec c) les concentrations associées et b) un spectre extrait de la zone intense.

Les analyses spectrales multiblocs effectuées par CPCA et MCR-ALS font ressortir l'ensemble des phases déjà identifiées lors de l'analyse des données Raman. Toutefois, l'apport des données EDS à notre analyse est mitigé du fait de la présence prédominante des informations de l'As et du Ca dans les données EDS. On se propose donc d'utiliser les données réduites pour exclure ces signaux avant d'effectuer nos analyses multiblocs.

b) Données réduites

Dans l'étude MCR-ALS des données Raman, deux des signaux obtenus par MCR-ALS sur les données Raman seules ne décrivent pas une information utile. Ces canaux, correspondant à la résine et à un bruit parasite ne seront donc pas pris en compte dans les jeux de données réduits. L'étude des données spectrales ayant montré que l'arsenic et le calcium sont beaucoup plus intenses que les autres éléments mineurs présents dans la couche. L'As étant localisé dans l'ensemble de la couche avec une concentration pouvant atteindre plusieurs %mas, le filtre permettant la suppression de zones spécifiques ne peut être appliqué comme dans le cas de la suppression d'inclusions. L'utilisation des données réduites permet donc aisément de supprimer les différents canaux correspondant à ces informations soit de non-intérêt soit trop intenses pour pouvoir observer les signaux des éléments mineurs (> 1 %mas).

C'est donc sur la concaténation des données Raman et EDS réduites privée de ces canaux que l'ACOM est appliquée. Le Tableau 30 résume les contributions de chacun des tableaux de données. Pour rappel, le premier indicateur (λ_g) est la contribution totale des composantes par bloc à la composante globale. Le deuxième indicateur (λ_k) indique la contribution de chaque bloc (k) à la part de covariance décrite par la composante globale. Enfin, la dernière ligne permet d'évaluer le degré de corrélation entre les composantes par bloc et la composante globale associée.

Tableau 30: Tableau des indicateurs de l'ACOM appliquée sur données réduites concaténées Raman-EDS.

Composante		1	2	3	4	5	6
λ_g (%)		71,28	75,05	58,10	52,47	44,05	63,78
λ_k (%)	Raman	59,12	73,73	2,31	52,06	43,87	0,06
	EDS	12,16	1,32	55,79	0,41	0,18	63,72
Corrélation avec la composante globale	Raman	0,89	1,00	0,22	1,00	1,00	-0,80
	EDS	0,79	0,36	0,97	0,18	-0,30	1,00

Le Tableau 31 résume les variances exprimées par chaque composante par bloc pour les deux types de données analysées (Raman et EDS). On notera que les variances exprimées par les données ne sont pas présentées selon un ordre croissant en ce qui concerne la composante globale comme en ACP. Ceci est dû au fait que l'ACOM a classé les informations en fonction de la covariance entre les données. Les cinq premières composantes ACOM seront analysées. Elles expriment 99 % de variance totale des données Raman et 32,7 % des données EDS.

Tableau 31 : Variances exprimées par les composantes réduites par bloc ACOM Raman et ACOM EDS.

Composante		1	2	3	4	5	6
ACOM Raman	Pourcentage de variance associé	44,7	27,7	5,8	12,6	8,2	1,0
ACOM EDS	Pourcentage de variance associé	32,9	9,3	32,7	9,6	8,2	7,3

Pour faciliter la comparaison visuelle des composantes, un masque noir correspondant aux points retirés par le prétraitement des zones d'intérêt a été superposé aux cartographies.

Figure 178.a et Figure 178.b sont représentées les composantes par bloc Raman et EDS. La partie négative des composantes présente la phase magnétite comme n'étant pas corrélée aux éléments mineurs analysés. Dans la partie positive, la ferrihydrite et la goethite sont présentes avec les éléments Na, Si, Cl, K. Les cartes associées à la première composante par bloc Raman (Figure 179.a) et EDS (Figure 179.b) permettent d'observer des superpositions d'informations entre les phases ferrihydrite-goethite et les éléments révélés. De plus, les zones nulles sur la carte de la composante par bloc EDS coïncident avec les zones de magnétite en négatif de la carte par bloc Raman. Les indicateurs du Tableau 30 pour la première composante sont en accord avec cette observation. Le paramètre λ_g est important (71,28 %) ce qui indique qu'une corrélation entre les données concaténées a pu être trouvée. De plus, la corrélation des

composantes par blocs avec la composante globale est elle aussi importante exprimant ainsi que les informations Raman et EDS sont toutes deux représentatives dans la composante.

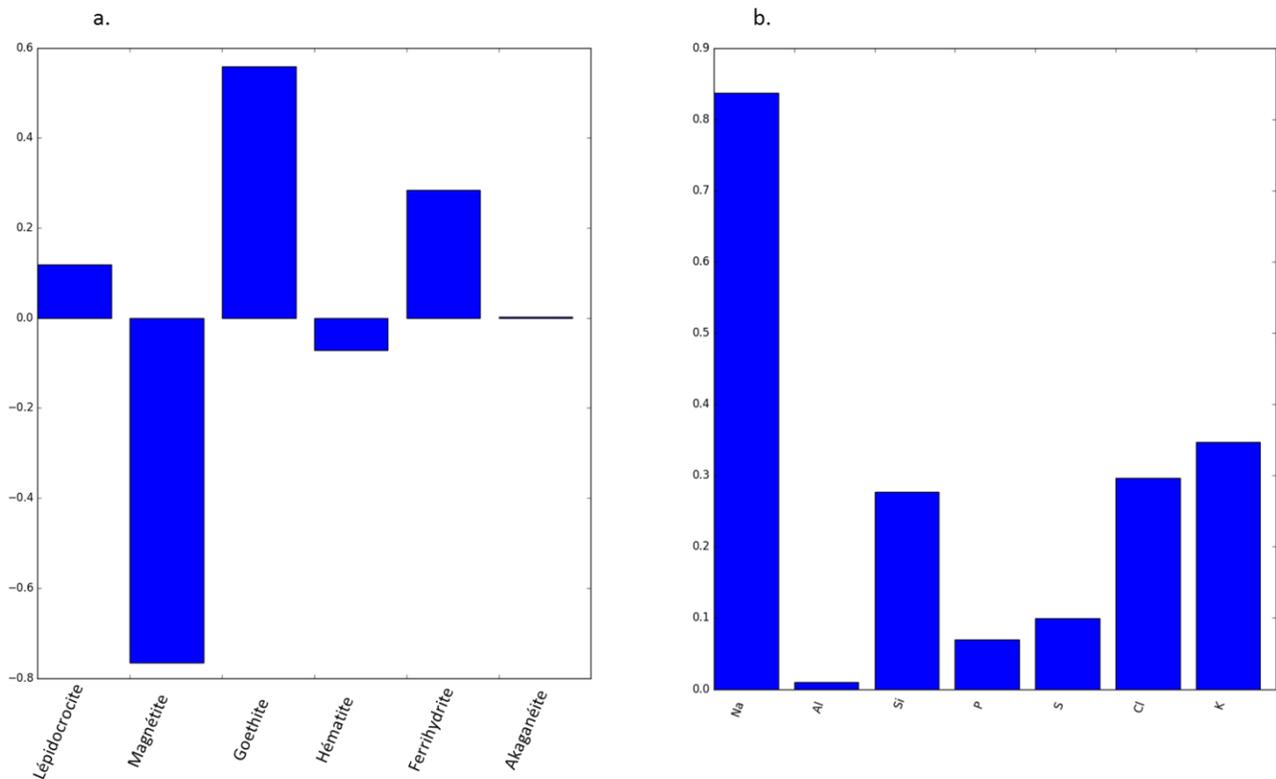


Figure 178 : Première composante par bloc a) Raman et b) EDS.

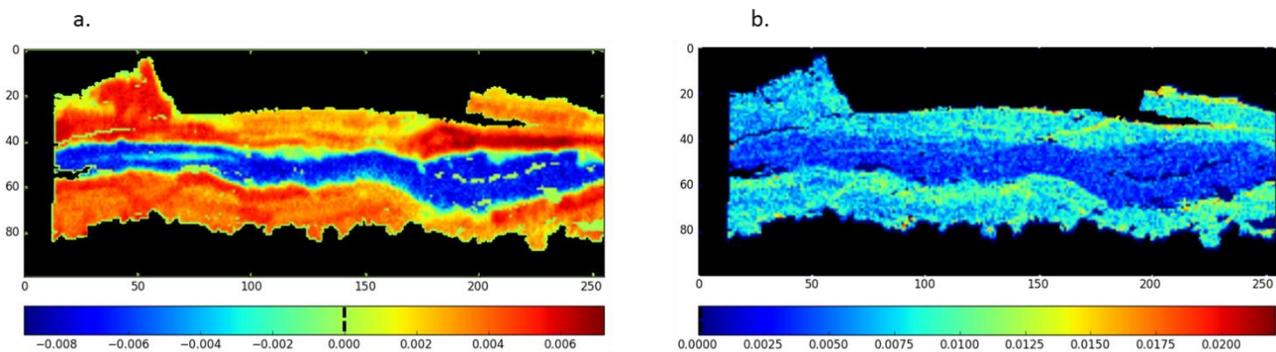


Figure 179 : Images associées à la première composante par bloc a) Raman et b) EDS

La deuxième composante globale ACOM permet d'obtenir les deux composantes par blocs Raman et EDS visibles Figure 180.a et Figure 180.b. En négatif, on lit que la goethite est corrélée aux éléments Na, Al et P tandis qu'en négatif, la phase ferrihydrite est corrélée aux éléments Cl et K. Les images associées aux composantes par blocs Raman et EDS sont visibles Figure 181.a et Figure 181.b. L'anti-corrélation des deux phases goethite et ferrihydrite est retrouvée dans cette composante. L'information provient en majorité des données Raman dans cette deuxième composante, la variance Raman exprimée est en effet trois fois

plus grande que celle de l'EDS. Le paramètre λ_g est encore une fois important (75,05 %) ce qui indique que des informations s'expriment ensembles ont été trouvées.

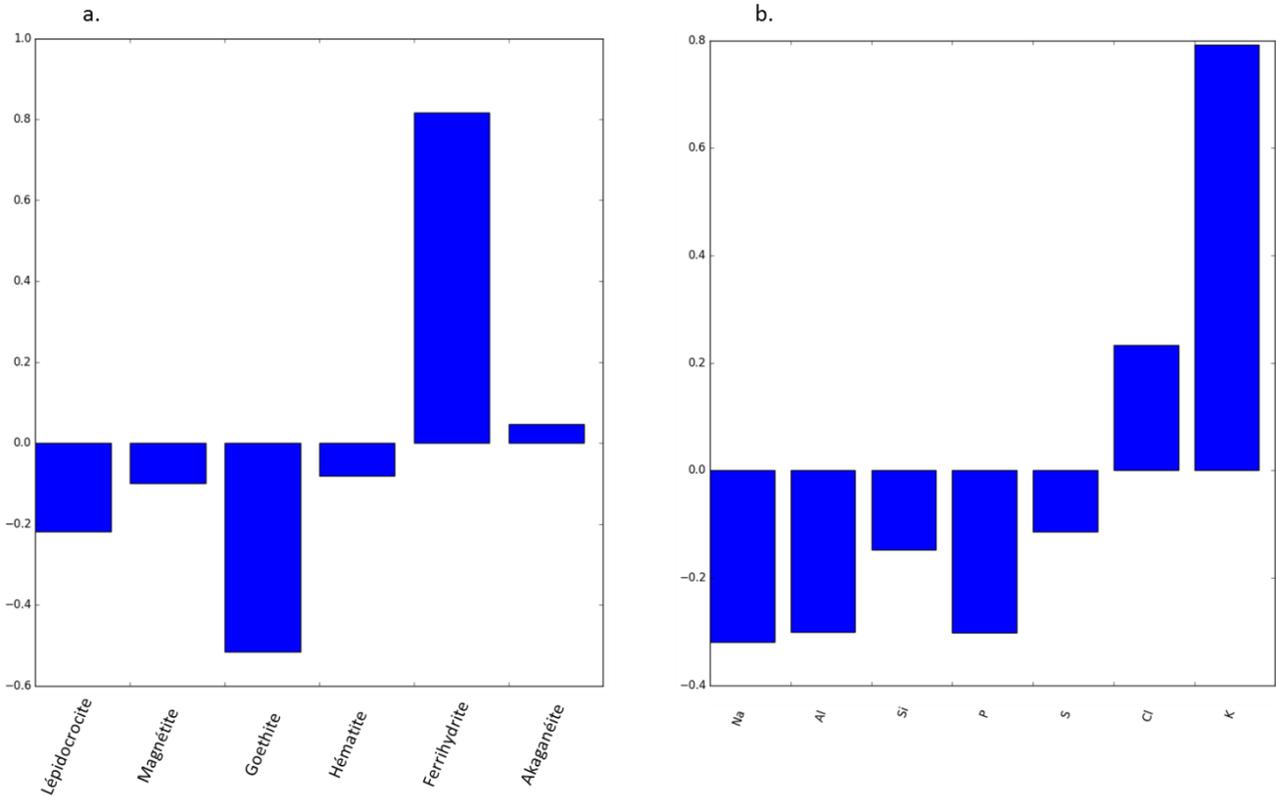


Figure 180 : Deuxième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

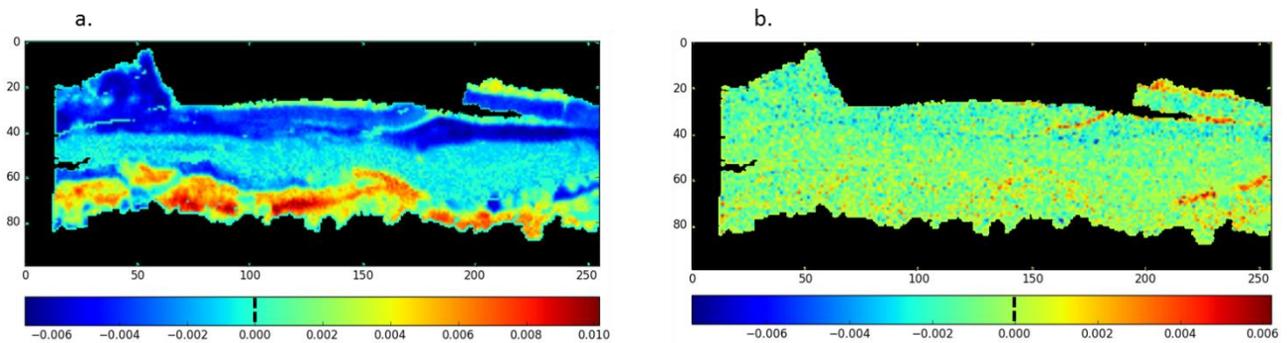


Figure 181 : Images associées à la deuxième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Les troisièmes composantes par bloc Raman et EDS sont visibles Figure 182.a et Figure 182.b. En négatif, la phase cristalline akaganéite est reliée à l'élément chlore. En positif, c'est un mélange de phase (magnétite, goethite et ferrihydrite) qui est relié aux éléments Na, Si et K. Sur les cartes Raman et EDS (Figure 183.a et Figure 183.b), des zones de superpositions sont visibles pour les informations négatives

trouvées mais les informations positives sont plus difficilement localisables puisque le mélange des phases représente presque la totalité de la surface analysée. De plus, le paramètre λ_g n'est pas aussi important que pour les deux premières composantes (58,10 %) ce qui n'indique pas de manière certaine que les informations soient bien corrélées. L'information akaganéite corrélée au chlore n'est pas présente sur beaucoup de pixels et l'information positive n'est pas localisée sur des regroupements de pixels mais partout dans la couche de produits de corrosion. Ces deux facteurs peuvent expliquer la faible valeur de λ_g .

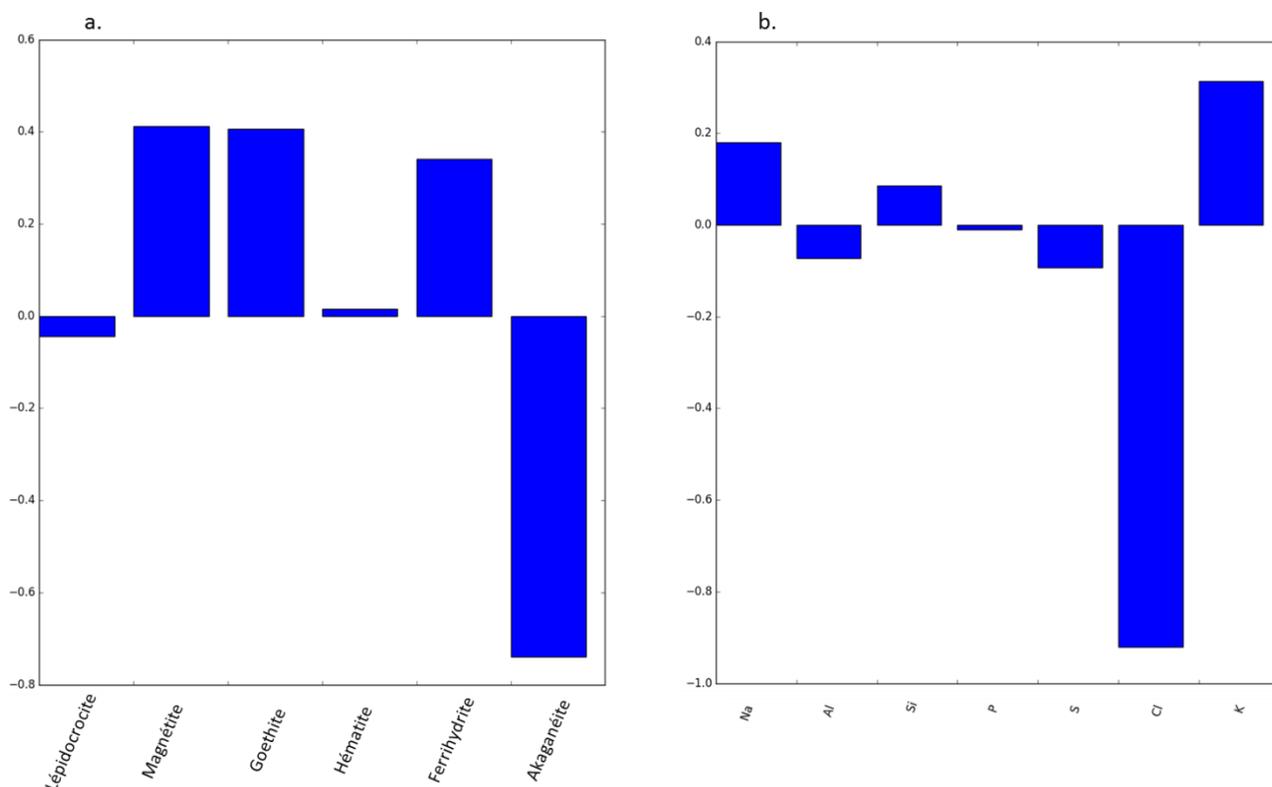


Figure 182 : Troisième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

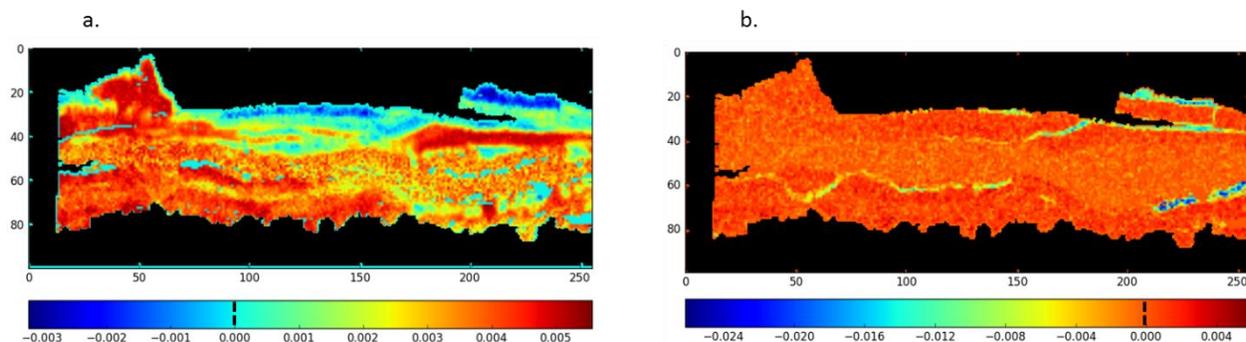


Figure 183 : Images associées à la troisième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Figure 184.a et Figure 184.b sont représentées les composantes par bloc Raman et EDS. La partie positive des composantes présente la phase lépidocrocite comme étant corrélée aux éléments mineurs Na, Al et S. Dans la partie négative, la goethite et l'akaganéite sont présentes avec l'élément Si. Les cartes associées à la quatrième composante par bloc Raman (Figure 185.a) et EDS (Figure 185.b) ne permettent pas de mettre en évidence des zones de superpositions de phases et d'éléments. La faible valeur du paramètre λ_g (52,47 %) conforte le fait que les informations ne covarient pas entre elles. La corrélation avec la composante globale est maximale avec les données Raman, ce qui indique que l'information Raman s'exprime fortement : les zones de lépidocrocite précédemment trouvées par MCR-ALS sont retrouvées. Ceci indique que la lépidocrocite n'est pas préférentiellement reliée aux éléments indiqués.

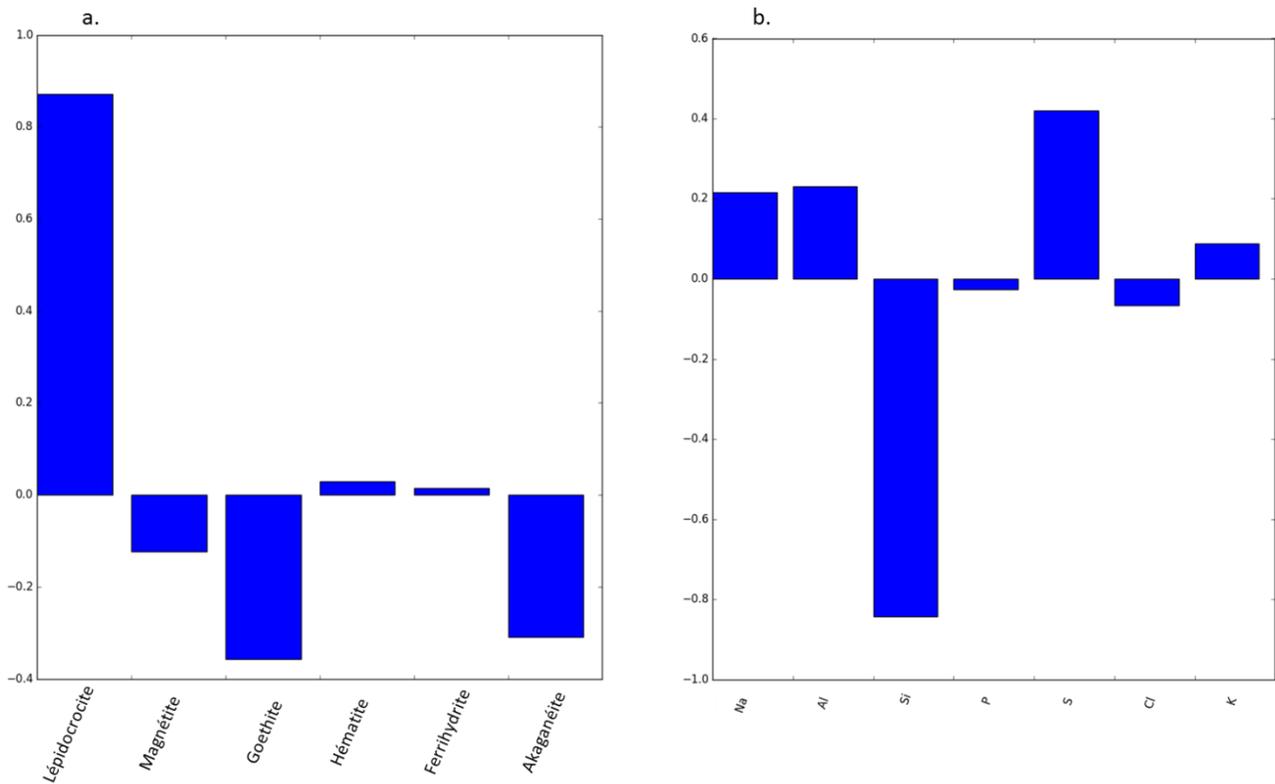


Figure 184 : Quatrième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

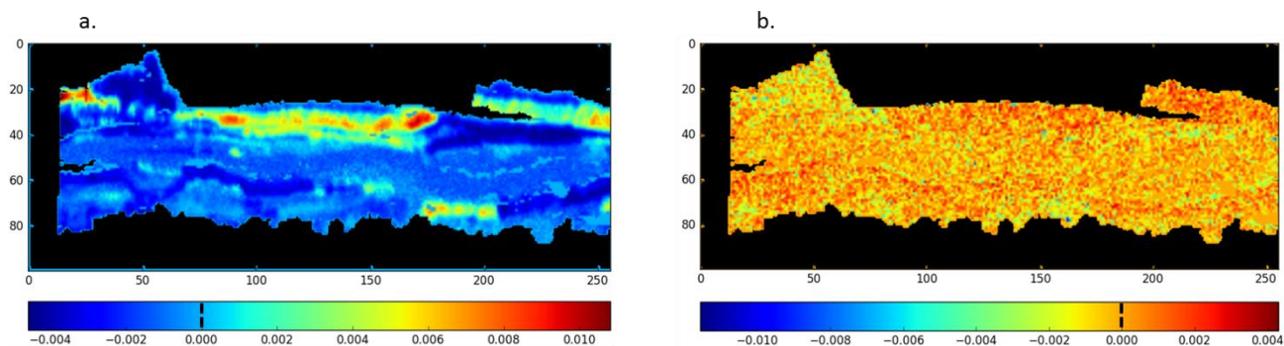


Figure 185 : Images associées à la quatrième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Les cinquièmes et dernières composantes par blocs étudiées sont représentées Figure 186.a pour les informations Raman et Figure 186.b pour l'EDS. Dans la partie positive Raman, la phase hématite est présente seule en positif tandis qu'en négatif les phases lépidocrocite, magnétite, goethite et akaganéite sont présentes. Pour la partie EDS, on lit dans la partie positive les éléments Al, Si et S et en négatif les éléments Na et P. La carte associée en EDS (Figure 187.b) montre que l'information révélée aussi bien en positif que négatif est répartie de manière uniforme tandis que la carte Raman (Figure 187.a) dévoile la localisation de l'hématite précédemment analysée en MCR-ALS. La faible valeur du paramètre λ_g (44,05 %) appuie le fait que les informations présentée par les cinquièmes composantes par bloc ne covarient pas entre elles. La corrélation avec la composante globale est maximale avec les données Raman, ce qui indique que l'information est résumée essentiellement par la composante Raman.

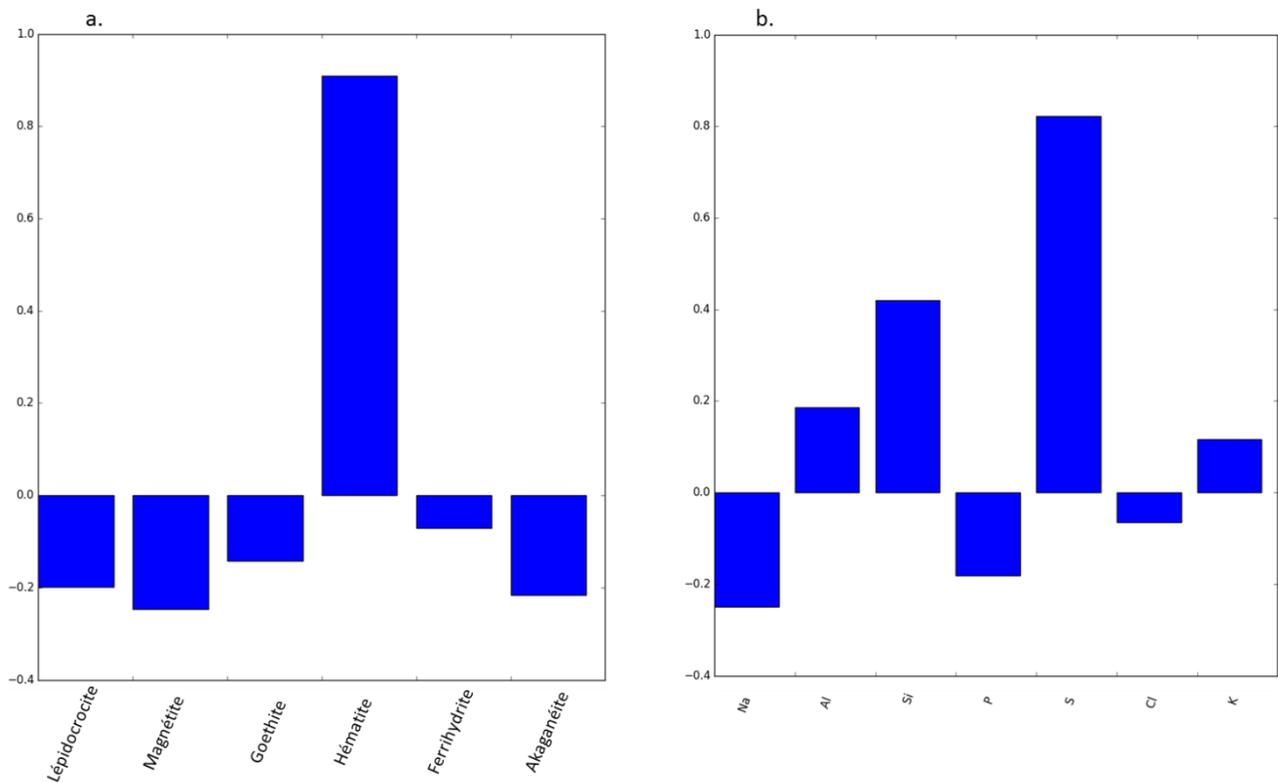


Figure 186 : Cinquième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

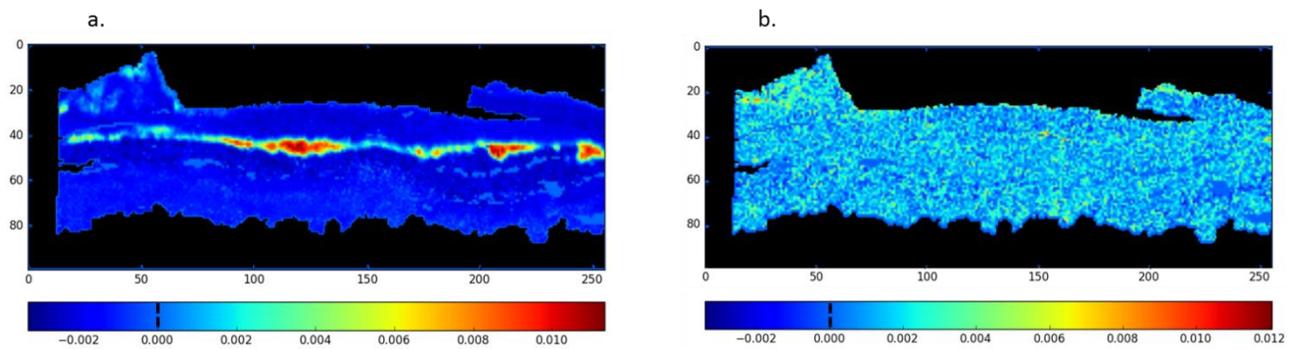


Figure 187 : Images associées à la cinquième composante par bloc a) Raman et b) EDS.

Les résultats de la méthode ACOM effectuée sur les données réduites Raman et EDS sont synthétisés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée sur la concaténation des données réduites Raman et EDS.

Composante	Partie positive (+) et negative (-)	Raman	EDS	Comparaison des images des composantes par bloc Raman et EDS
1	+	Goethite Ferrihydrite	Na, Si, Cl, K	Superposition des zones d'information
	-	Magnétite	Aucun	Superposition des zones d'information
2	+	Ferrihydrite	Cl, K	Superposition des zones d'information malgré la disparité de l'information
	-	Goethite	Na, Al, P	Superposition des zones d'information malgré la disparité de l'information
3	+	Magnétite Goethite Ferrihydrite	Na, Si, K	Superposition des zones d'information
	-	Akaganéite	Cl	Superposition des zones d'information
4	+	Lépidocrocite	Na, Al, S	Pas de superposition
	-	Goethite Akaganéite	Si	Pas de superposition
5	+	Hématite	Al, Si, S	Pas de superposition
	-	Lépidocrocite Magnétite Goethite Akaganéite	Na, P	Pas de superposition

Toutes les informations réunies dans le Tableau 32 sont redistribuées en fonction des différentes observations faites dans ce paragraphe. Ainsi, les informations des trois premières composantes permettent de décrire la ferrihydrite, la goethite, la magnétite et l'akaganéite sous forme de phase seule mélangée ou non avec des éléments et les corrélations visuelles entre les cartes Raman et EDS sont observées. Ceci permet de lier les éléments associés aux phases présentes.

Les composantes ACOM 4 et 5 ne présentent pas de superpositions visuelles entre images associées aux blocs Raman et EDS. Cependant, les localisations de la lépidocrocite et l'hématite correspondent aux zones révélées par MCR-ALS appliquée sur les données spectrales Raman. Ceci conforte l'analyse ACOM effectuée et permet de conclure que la lépidocrocite et l'hématite ne sont pas liées à des éléments spécifiques. Toutes ces observations sont résumées sur le Tableau 33 reprenant les éléments et les phases majoritairement observées.

Tableau 33 : Ensemble des informations extraites des composantes multiblocs des données réduites Raman et EDS de l'ensemble des phases présentes sur la zone analysée. La détection des éléments Si et K est mise en évidence en bleu. (*) Une phase est considérée majoritaire si son intensité et sa localisation sont mises en évidence lors de l'analyse des résultats.

Phase cristalline majoritaire(*)	Composante	Elément(s) associé(s)	Phases secondaires présentes	Image associée
Akaganéite (A)	3	Cl		Figure 182
Ferrihydrite (FH)	1	Na, Si, Cl, K	G	Figure 178
	2	Cl, K		Figure 180
	3	Na, Si, K	M	Figure 182
Lépidocrocite (L)	4	Na, Al, S		Figure 184
Goethite (G)	1	Na, Si, Cl, K	FH	Figure 178
	2	Na, Al, P		Figure 180
	3	Na, Si, K	M + FH	Figure 182
Magnétite (M)	1	Aucun		Figure 178
Hématite (H)	5	Al, Si, S		Figure 186

Malgré sa faible présence, l'akaganéite est trouvée corrélée à la présence de chlore. Malgré la faible teneur en akaganéite de notre échantillon, l'ACOM permet de retrouver une corrélation avec le chlore, ce qui permet de valider l'approche analytique menée ici. On observe plusieurs fois la présence de Si et K avec la ferrihydrite tout comme la goethite est associée à l'élément Na. Sur la deuxième composante ACOM, il existe des zones de superpositions entre la goethite et les éléments Na, Al, P. La goethite est donc liée dans cette zone d'analyse aux éléments Al et P. De plus, l'analyse des composantes où la lépidocrocite et l'hématite sont présentes seules montre qu'elles ne sont pas liées à des éléments particuliers. Tout ceci permet d'obtenir le Tableau 34 qui résume l'ensemble des phases et des associations d'éléments correspondantes.

Tableau 34 : Résumé des informations extraites de l'ACOM appliquée aux données réduites Raman et EDS.

Phase cristalline	Elément(s) associé(s)
Akaganéite (A)	Cl
Ferrihydrite (FH)	Si, K
Lépidocrocite (L)	Aucun
Goethite (G)	Na, Al, P
Magnétite (M)	Aucun
Hématite (H)	Aucun