



# Propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites

Maxime Moreaud

## ► To cite this version:

Maxime Moreaud. Propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites. Engineering Sciences [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. English. NNT: . pastel-00002221

**HAL Id: pastel-00002221**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00002221>**

Submitted on 24 Apr 2007

**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.



\_\_\_\_\_

le 25 octobre 2006

Président / Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de Thèse  
Directeur de Thèse



---

## Résumé

Les nanocomposites noir de carbone sont obtenus par la dispersion de charge de noir de carbone dans une matrice. En fonction des conditions de mélange, l'arrangement spatial de ces charges peut présenter des hétérogénéités à plusieurs échelles. Dans le but de prédire les propriétés effectives de ce type de composites (comme la permittivité diélectrique), il est nécessaire de connaître les propriétés des deux constituants (la charge et la matrice) ainsi que leur arrangement spatial. Pour mener à bien ce projet, nous avons développé une méthodologie générale en plusieurs étapes : la morphologie est modélisée par des modèles aléatoires multi-échelles permettant de tenir compte des hétérogénéités de la distribution des agrégats. L'identification du modèle est réalisée à l'aide de l'analyse d'images d'observation de coupes minces. Dans un deuxième temps, des simulations tridimensionnelles du modèle sont réalisées pour estimer le seuil de percolation des nanocomposites (chargés en noir de carbone ou en nanotubes de carbone), et pour prédire la permittivité diélectrique effective par homogénéisation numérique. Les fluctuations statistiques de la permittivité à petite échelle sont utilisées pour accéder à la notion de V.E.R. (Volume Élémentaire Représentatif). Cette approche morphologique est une première étape menant à l'optimisation des propriétés diélectriques effectives de nanocomposites [Jeulin et Moreaud, 2006e].

La démarche a été appliquée à deux types de matériaux pour l'aéronautique utilisés par E.A.D.S..

Une étude portant sur la morphologie de catalyseurs à support de silice mésoporeux et nanoparticules de cérine a aussi été réalisée. Le but de cette étude est de comprendre et améliorer le procédé d'obtention de ces matériaux.





---

## Abstract

Carbon-Black nanocomposites are obtained by dispersing a carbon black charge in a matrix. Due to the conditions of mixing, the arrangement of the charge usually presents some heterogeneity at different scales. In order to predict the effective properties of such composites (like the dielectric permittivity or the elastic moduli), it is necessary to know the properties of the two components (charge and matrix), and their spatial distribution. To fulfil this project, we developed a general methodology in several steps: the morphology is summarized by multi-scale random models accounting for the heterogeneous distribution of aggregates. The identification of the model is made from image analysis of thin slices. In a second step, 3D simulations of the model are generated to estimate the percolation threshold of nanocomposites (including carbon black or carbon nanotubes charges), and to predict the effective dielectric permittivity by numerical homogenization. Small scale statistical fluctuations of the permittivity are used to assess the notion of RVE (Representative Volume Element). This morphological approach is a first step towards the optimization of the effective dielectric properties of nanocomposites [Jeulin and Moreaud, 2006e].

The approach was applied to two kinds of materials for aeronautics used by EADS.

A study of the morphology of catalysts with cerine nanoparticles embedded in a silica network is also performed. The aim is to understand and to improve the manufacture process of this kind of materials.

---

---

## Remerciements

---

Ce travail de doctorat a été réalisé au Centre de Morphologie Mathématique à Fontainebleau et en étroite collaboration avec le Centre des Matériaux à Evry, appartenant tout deux à l'Ecole des Mines de Paris. Je tiens à remercier Fernand Meyer et Jean Pierre Trottier de m'y avoir accueilli. Cette étude a été financée par une bourse de la Délégation Générale pour l'Armement, et à ce titre je tiens à remercier Philippe Masclet.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Dominique Jeulin du Centre de Morphologie Mathématique et à Alain Thorel du Centre des Matériaux, directeurs de cette thèse. Tout au long de ce travail de recherche, ils m'ont apporté leurs compétences respectives en morphologie mathématique / modèles aléatoires et en microscopie en transmission, ainsi que leur soutien, leur confiance et leurs encouragements.

Je remercie François Carmona, Professeur à l'Université de Bordeaux I et au Centre de Recherche Paul Pascal C.N.R.S. (U.P.R. 8641), Karam Sab, Directeur du Laboratoire Analyse des Matériaux et Identifications de l'E.N.S.P.C., Gérard Pascal Piau ingénieur au Centre Commun de Recherche du groupe E.A.D.S. à Suresnes, et Alain Priou Professeur à l'université Paris X, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'être membres du jury.

Je remercie Arnaud Grosjean du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris pour son aide concernant la préparation des matériaux par cryo-ultramicrotome, l'observation en microscopie électronique en transmission, et les analyses E.D.X..

Je tiens à remercier le Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares à Thiais pour la préparation des matériaux par cryo-ultramicrotome.

Je remercie le Laboratoire Hubert Curien (ex T.S.I.) de Saint Etienne et son antenne située à C.P.E. Lyon, et en particulier Michel Jourlin, qui m'a fait découvrir l'analyse d'image, ainsi que Jean Marie Becker, Thierry Fournel, Catherine Mennessier et David Odin pour leur conseils divers en traitements d'images et pour leur bonne humeur. Je tiens aussi à remercier les doctorants de passage qui m'ont permis de passer d'agréables moments en leur compagnie : Loic Denis, Corinne Fournier, Estelle Parra, Laurent Saroul, Matthieu Hébert, Jean François Menudet ...

Je tiens à remercier les différents membres du Centre de Morphologie Mathématique qui m'ont rendu si agréable ces trois années : Jean Serra, Serge Beucher, Jean-Claude Klein, Beatriz Marcotegui, Etienne Decencière, Michel Bilodeau, Petr Dokladal, Francis Bach, John-Richard Ordoñez Varela, Laura Andriamasinoro et Catherine Moysan pour son aide si précieuse.

Pour finir, je terminerai en remerciant les doctorants et collègues du Centre de Morphologie Mathématique et du Centre des Matériaux qui m'ont permis de passer ces trois années dans la bonne humeur : Franck N'Guyen, Kamel Madi, Anne Sophie Bilat, Aurélie Jean, Jesus Angelo, Souhaïl Outal, Nicolas Laveau, Timothée Faucon, Thibault Nyon, Jean Stawiaski, Guillaume Noyel, Thomas Walter, Gabriel Fricout, Costin Calciu, Raffi Enficiaud, Romain Lerallut, Jaromir Brambor, Thomas Retornaz ...

---

---

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUME .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>REMERCIEMENTS .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>TABLE DES MATIERES .....</b>  | <b>11</b> |
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>I. MORPHOLOGIE.....</b>   | <b>19</b> |
| INTRODUCTION .....   | 21        |
| 1.1. ANALYSE MORPHOLOGIQUE DE CATALYSEURS A SUPPORT DE SILICE MESOPOREUX ET NANOPARTICULES DE CERINE ..... | 23        |
| <i>Introduction.....</i>   | 23        |
| 1.1.1. <i>Présentation des catalyseurs .....</i>   | 23        |
| 1.1.2. <i>Préparation et observation au microscope électronique en transmission haute résolution .....</i> | 24        |
| 1.1.3. <i>Traitements des images .....</i>   | 24        |
| 1.1.3.1. Détection du réseau hexagonal de pores .....  | 24        |
| 1.1.3.2. Détection de la silice et des nanoparticules de cérine .....                                      | 27        |
| 1.1.3.3. Séparation des phases cérine et silice .....  | 28        |
| 1.1.3.4. Illustrations des différents traitements .....  | 30        |
| 1.1.4. <i>Analyse des images traitées .....</i>  | 31        |
| 1.1.4.1. Isotropie et homogénéité de la distribution des nanoparticules de cérine .....                    | 31        |
| 1.1.4.2. Taille moyenne des nanoparticules de cérine.....  | 32        |
| 1.1.4.3. Analyse des porosités formées à partir du réseau de crayons de co-polymères .....                 | 35        |



|  |     |
|--|-----|
| 1.1.4.4. Répartition des nanoparticules de cérine par rapport aux pores.....   | 36  |
| 1.1.5. Synthèse des résultats.....   | 40  |
| Conclusion.....  | 41  |
| 1.2. MODELISATION DE MATERIAUX COMPOSITES.....   | 42  |
| Introduction.....  | 42  |
| 1.2.1. Modèles de structures aléatoires.....   | 42  |
| 1.2.1.1. Processus de Points de Poisson.....   | 42  |
| 1.2.1.2. Construction et caractérisation d'un schéma booléen.....  | 43  |
| 1.2.1.3. Protocole de calage d'un modèle aléatoire.....  | 45  |
| 1.2.2. Etude de matériaux composites à matrice élastomère.....   | 46  |
| 1.2.2.1. Préparation et observation.....   | 46  |
| 1.2.2.2. Prétraitements des images.....  | 47  |
| 1.2.2.3. Mesures morphologiques.....   | 48  |
| 1.2.2.4. Modèle de simulation.....   | 54  |
| 1.2.2.5. Conclusion.....   | 62  |
| 1.2.3. Etude de matériaux nanocomposites noir de carbone.....  | 63  |
| 1.2.3.1. Préparation et observation.....   | 63  |
| 1.2.3.2. Prétraitements des images.....  | 65  |
| 1.2.3.3. Mesure des courbes de covariance.....   | 68  |
| 1.2.3.4. Covariance d'un schéma booléen de sphéro-cylindres dont les rayons suivent une loi exponentielle.....   | 69  |
| 1.2.3.5. Formule de correction d'épaisseur.....  | 70  |
| 1.2.3.6. Calage d'un modèle multi-échelles avec correction d'épaisseur.....  | 71  |
| 1.2.3.8. Observations M.E.T. et analyses E.D.X. complémentaires.....   | 77  |
| 1.2.3.7. Conclusion.....   | 79  |
| Conclusion.....  | 80  |
| 1.3. SIMULATION D'AGREGATS MULTI-ECHELLES. APPLICATIONS AUX NANOCOMPOSITES ET A L'ESTIMATION DES SEUILS DE PERCOLATION.....  | 81  |
| Introduction.....  | 81  |
| 1.3.1. Simulation numérique d'agrégats aléatoires multi-échelles.....  | 81  |
| 1.3.1.1. Distribution homogène : simulation d'un modèle à une échelle.....   | 83  |
| 1.3.1.2. Distribution non homogène : simulation d'un modèle à deux échelles.....   | 84  |
| 1.3.1.3. Distribution non homogène complexe : simulation d'un modèle à trois échelles.....   | 86  |
| 1.3.1.4. Fusion des agrégats.....  | 86  |
| 1.3.1.5. Sauvegarde incrémentale.....  | 88  |
| 1.3.1.6. Méthode d'estimation du seuil de percolation.....   | 89  |
| 1.3.1.7. Objets à la profondeur z connectés à un bord du volume simulé.....  | 91  |
| 1.3.1.8. Temps de calcul.....  | 91  |
| 1.3.2. Simulation d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles et seuils de percolation.....  | 93  |
| 1.3.2.1. Simulation à base de sphères.....   | 93  |
| 1.3.2.2. Estimation du seuil de percolation par passage à zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique.....   | 99  |
| 1.3.2.3. Validation par l'estimation du seuil de percolation du schéma booléen de sphères et influence de la taille du volume simulé.....  | 100 |
| 1.3.2.4. Estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen de sphères.....  | 101 |
| 1.3.2.5. Estimation du seuil de percolation du schéma Booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle.....  | 102 |
| 1.3.2.6. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes d'agrégats de sphères : simulation à deux échelles.....  | 102 |
| 1.3.2.7. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes complexes d'agrégats de sphères : simulation à trois échelles.....   | 104 |
| 1.3.2.8. Conclusion.....   | 106 |
| 1.3.3. Simulation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres multi-échelles et seuils de percolation.....   | 107 |
| 1.3.3.1. Simulations à base de sphéro-cylindres : méthode de calcul de l'intersection entre sphéro-cylindres et temps de calcul.....   | 107 |
| 1.3.3.2. Estimation des seuils de percolation par la méthode analytique du volume exclu.....   | 110 |
| 1.3.3.3. Estimation des seuils de percolation par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique.....   | 110 |
| 1.3.3.2. Estimation du seuil de percolation : influence du facteur de forme des sphéro-cylindres et de la taille du volume simulé. Validation par comparaison avec les méthodes analytiques..... | 111 |
| 1.3.3.4. Estimations des seuils de percolation d'agrégats de sphéro-cylindres orientés.....  | 113 |
| 1.3.3.5. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes de sphéro-cylindres : simulation à deux échelles.....  | 114 |
| 1.3.3.6. Conclusion.....   | 116 |

|   |            |
|---|------------|
| 1.3.4. Application aux matériaux réels .....  | 117        |
| 1.3.4.1. Application à un matériau nanocomposite et estimation de son seuil de percolation .....              | 117        |
| 1.3.4.2. Estimation du seuil de percolation de matériaux nanocomposites .....                                 | 125        |
| Conclusion.....   | 126        |
| CONCLUSION.....   | 127        |
| <b>II. HOMOGENEISATION .....</b>  | <b>129</b> |
| INTRODUCTION .....  | 131        |
| 2.1. PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ET PERMEABILITE MAGNETIQUE.....  | 133        |
| 2.1.1. Résolution par méthode numérique par FFT .....   | 133        |
| 2.1.1.1. Permittivité diélectrique effective.....   | 133        |
| 2.1.1.2. Perméabilité magnétique effective.....   | 134        |
| 2.1.2 Validation .....  | 136        |
| 2.2. VOLUME ELEMENTAIRE REPRESENTATIF (V.E.R.) ET PORTEE INTEGRALE.....                                       | 140        |
| 2.2.1. Notion de V.E.R. et portée intégrale.....  | 140        |
| 2.2.2. Présentation des modèles aléatoires étudiés .....  | 141        |
| 2.2.2.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 141        |
| 2.2.2.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques .....                              | 143        |
| 2.2.2.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien .....   | 143        |
| 2.2.2.4. Propriétés des modèles autoduaux.....  | 145        |
| 2.2.2.5. Schéma booléen de sphères .....  | 145        |
| 2.2.3. Influence de la résolution des images et convergence des itérations .....                              | 146        |
| 2.2.4. Portée intégrale de la fraction surfacique ou fraction volumique.....                                  | 147        |
| 2.2.4.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 147        |
| 2.2.4.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques .....                              | 148        |
| 2.2.4.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien .....   | 149        |
| 2.2.4.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D .....            | 150        |
| 2.2.4.5. Schéma Booléen de sphères.....   | 150        |
| 2.2.5. Portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste entre phases ..... | 151        |
| 2.2.5.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 151        |
| 2.2.5.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques .....                              | 156        |
| 2.2.5.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien .....   | 158        |
| 2.2.5.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D .....            | 160        |
| 2.2.5.5. Schéma booléen de sphères .....  | 160        |
| 2.2.6. Volume Élémentaire Représentatif pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective.....      | 163        |
| 2.2.6.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 163        |
| 2.2.6.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques .....                              | 164        |
| 2.2.6.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien .....   | 164        |
| 2.2.6.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D .....            | 164        |
| 2.2.6.5. Schéma Booléen de sphères.....   | 165        |
| 2.2.7. Analyse des champs déplacement électrique – courbes de covariance .....                                | 166        |
| 2.2.7.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 166        |
| 2.2.7.2. Comparaison des trois modèles aléatoires autoduaux 2D .....  | 172        |
| 2.2.7.3. Schéma Booléen de sphères.....   | 174        |
| 2.2.8. Analyse des champs déplacement électrique – histogrammes.....  | 178        |
| 2.2.8.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés .....                               | 178        |
| 2.2.8.2. Comparaison pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D.....                                      | 181        |
| 2.2.8.3. Schéma booléen de sphères .....  | 181        |
| 2.2.9. Conclusion.....  | 185        |
| 2.3. APPLICATION : MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE ELASTOMERE .....  | 186        |
| 2.3.1. Modélisation de la structure des matériaux .....   | 186        |
| 2.3.2. Estimation de la perméabilité de la poudre métallique par méthode inverse.....                         | 187        |
| 2.3.3. Vérification à l'aide des bornes complexes .....   | 187        |
| 2.3.4. Estimation de la perméabilité magnétique effective du matériau 37.....                                 | 189        |
| 2.3.5. Résumé des résultats.....  | 190        |
| Conclusion.....   | 191        |
| CONCLUSION.....   | 192        |
| <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>  | <b>193</b> |
| <b>ANNEXE : OUTILS D'ANALYSES MORPHOLOGIQUES.....</b>   | <b>197</b> |

|   |            |
|---|------------|
| A.1. COVARIANCE.....  | 199        |
| A.2. GRANULOMETRIE PAR OUVERTURES MORPHOLOGIQUES .....                      | 200        |
| A.3. FRACTION SURFACIQUE APRES EROSION PAR DES SEGMENTS ET DES DISQUES..... | 200        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>   | <b>203</b> |

---

## **Introduction générale**

---

La prévision des propriétés physiques macroscopiques des matériaux hétérogènes, à partir de modèles basés sur des observations expérimentales de leur microstructure, répond à un objectif pratique évident pour la conception de matériaux présentant des propriétés optimales.

Dans le cas des nanocomposites à base de noir de carbone, utilisés pour des applications d'absorption électromagnétique dans la gamme des ondes radar, il s'agit d'étudier le comportement diélectrique en fréquence en fonction de l'agencement spatial du noir de carbone dans une matrice (composites présentant plusieurs échelles de structure), mis en évidence par microscopie électronique en transmission. Le but du travail présenté dans cette thèse est donc d'élaborer des modèles prédictifs des propriétés diélectriques des matériaux composites en tenant compte des procédés de mise en œuvre dont dépend justement la microstructure.

Cette étude est financée par une bourse D.G.A. (Délégation Générale pour l'Armement) / C.N.R.S. (Centre National de la Recherche Scientifique). Elle est basée sur une collaboration entre la D.G.A., E.A.D.S. (European Aeronautic Defence and Space Company) C.C.R. (Centre Commun de Recherche) Suresnes, et deux Centres de recherche de l'Ecole des Mines de Paris. Ces deux Centres sont le C.M.M. (Centre de Morphologie Mathématique) Fontainebleau, et le C.d.M. (Centre des Matériaux) Evry. Elle fait suite à l'étude présentée dans la thèse d'A. Delarue [Delarue, 2001].

Pour mener à bien ce projet, une méthodologie générale en plusieurs étapes a été développée. La morphologie des matériaux est modélisée par des modèles aléatoires multi-échelles permettant de tenir compte des hétérogénéités de la distribution des agrégats. L'identification du modèle est réalisée à l'aide de l'analyse d'image d'observations au microscope électronique en transmission de coupes minces. Dans un deuxième temps, une nouvelle méthode de simulation d'agrégats multi-échelles a été développée. Celle-ci permet d'estimer le seuil de percolation des nanocomposites de structure complexe (chargés en noir de carbone ou en nanotubes de carbone). Les simulations réalisées à l'aide de cette méthode permettent aussi de prédire la permittivité diélectrique effective par homogénéisation numérique. Le V.E.R. (Volume Élémentaire Représentatif) a été étudié pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective. Nous présenterons dans cette thèse une application de cette méthodologie à des matériaux utilisés par E.A.D.S. Cette approche morphologique est une première étape menant à l'optimisation des propriétés diélectriques effectives de nanocomposites.

Une étude portant sur la morphologie de catalyseurs à support de silice mésoporeux et nanoparticules de cérine a aussi été réalisée. Le but de cette étude a été de comprendre et améliorer le procédé d'obtention de ces matériaux, qui est lié à la répartition spatiale des nanoparticules de cérine. Pour ce faire, des observations au microscope électronique en transmission de ces catalyseurs ont été réalisées, puis les images obtenues analysées.

---

---

# **I. Morphologie**



---

## Introduction

Dans une première partie, nous étudions la morphologie de catalyseurs à support de silice mésoporeux et nanoparticules de cérine élaborés par Rhodia. Dans cette étude, nous nous intéressons à la répartition des particules de cérine qui assurent la fonctionnalité catalytique. Pour cela, nous présentons des traitements d'images permettant de segmenter efficacement les nanoparticules de cérine et autorisant ensuite une analyse de la répartition de celles-ci.

Nous consacrons la partie suivante à la modélisation de la structure 3D de deux types de matériaux élaborés par EADS. Le premier est un matériau à matrice élastomère chargée d'une poudre métallique. Le second matériau est à base d'une matrice élastomère et est chargé, d'après les informations initiales fournies par EADS, en nanoparticules de noir de carbone. Nous étudions la morphologie de ce second matériau au cours de son processus de fabrication. Nous présentons les traitements d'images ainsi que les analyses morphologiques et statistiques permettant le calage de modèles aléatoires pour simuler ces deux types de matériaux.

Dans une dernière partie, nous présentons une méthode de construction d'agrégats aléatoires multi-échelles permettant de simuler des structures complexes. Cette méthode, basée sur un découpage du volume à simuler, permet des simulations rapides et l'estimation de seuils de percolation. Nous l'appliquons à des agrégats de sphères et de sphéro-cylindres de facteur de forme variable et d'orientation uniforme ou non, pour lesquels nous estimerons les seuils de percolation pour des distributions homogènes et hétérogènes. Nous appliquons aussi notre modèle de simulation à l'estimation des seuils de percolation de matériaux réels.

---

## 1.1. Analyse morphologique de catalyseurs à support de silice mésoporeux et nanoparticules de cérine

### Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons la morphologie de catalyseurs silice-cérine élaborés par Rhodia et observés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. La fonctionnalité catalytique de ces matériaux est assurée par des nanoparticules de cérine débouchant dans des pores formés à partir d'un réseau de crayons de copolymères. Le but de cette étude est de comprendre et d'améliorer le procédé d'obtention de ces matériaux. Pour répondre au problème posé, plusieurs types de catalyseurs ont été développés par Rhodia, en utilisant différents processus de fabrication. Nous chercherons à caractériser ces matériaux en utilisant des images obtenues par microscopie électronique en transmission. Les différents constituants à caractériser sont des pores, de la silice vitreuse et des nanoparticules de cérine. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la localisation des nanoparticules de cérine pour répondre aux questions suivantes : débouchent-elles dans les pores, et plus généralement comment se situent-elles par rapport aux pores ? Nous détaillerons les différents traitements d'images utilisés, puis nous présenterons les résultats obtenus pour trois types de catalyseurs.

#### 1.1.1. Présentation des catalyseurs

Un catalyseur est une substance augmentant la vitesse d'une réaction chimique. Il participe à la réaction mais n'en est ni un des réactifs ni un des produits. Il est constitué d'un support inerte très poreux et de particules catalytiques déposées sur ce support. Plus celles-ci seront en contact avec l'espèce chimique transitant dans les pores lors de la réaction chimique, plus le catalyseur sera efficace.

Concernant les matériaux mésoporeux, ceux-ci font l'objet de nombreuses études et présentent un fort intérêt dans le domaine de la catalyse [Nooney et al., 2002], [Che et al., 2003], [Tian et al., 2003], [Corma et al., 2004]. Les catalyseurs silice-cérine conçus par Rhodia sont élaborés à partir de silice mésoporeuse (*cf. Fig. 1.1.1*). Cette silice mésoporeuse est formée par précipitation minérale sur un réseau de crayons de copolymères auto-assemblés en réseau hexagonal. Ce réseau est ensuite éliminé par calcination, méthode consistant à chauffer l'échantillon sous air à haute température. La fonctionnalité catalytique de ces matériaux est assurée par des nanoparticules de cérine  $\text{CeO}_2$  de 5nm de diamètre débouchant dans les pores au moment de la minéralisation des interstices entre crayons de co-polymères [Chane-Ching et al., 2005], [Shinkai et al., 2003]. Les propriétés de ces catalyseurs ainsi que son procédé d'élaboration peuvent être améliorés à partir de la connaissance d'informations morphologiques [Nooney et al., 2002] sur les particules de cérine : compacité, sphéricité, distribution des particules, et localisation dans les pores et murs de silice.

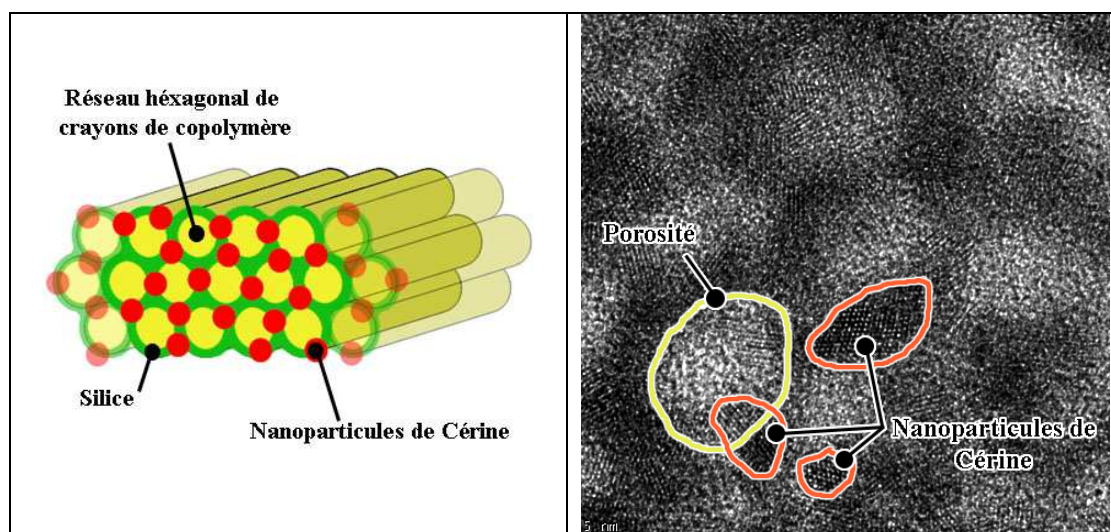


Fig. 1.1.1 : A gauche, représentation schématique de la composition des catalyseurs. A droite, image en microscopie électronique en transmission d'un des matériaux étudiés (0.07 nm par pixel).

### 1.1.2. Préparation et observation au microscope électronique en transmission haute résolution

Pour observer ces catalyseurs, ceux-ci ont été imprégnés de résine puis coupés en lames minces d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres par ultra-microtomie. Ils ont ensuite été observés à l'aide d'un microscope électronique en transmission Tecnai 20F ST. Ces observations ont été réalisées au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris [Thorel, 2003]. Les images obtenues comportent 256 niveaux de gris par pixel et ont une résolution de 0.07nm par pixel. La résolution réelle est celle du microscope, et est de l'ordre de 0.2nm. Nous ne pouvons séparer « physiquement » 2 points de l'image que s'ils correspondent dans l'objet à une distance de plus de 0.2nm. Sinon cela n'a aucune signification physique.

### 1.1.3. Traitements des images

Le niveau de résolution réelle des images de 0.2nm permet une localisation précise des nanoparticules de cérine. Trois types de catalyseurs différents ont été observés (lots 1, 2 et 3). Nous présenterons dans les parties suivantes les traitements d'images permettant de différencier de manière automatique les porosités, la résine d'imprégnation, la silice et les nanoparticules de cérine.

#### 1.1.3.1. Détection du réseau hexagonal de pores

Les porosités étant imprégnées de résine, elles apparaissent comme des amas clairs sur les images. Pour les extraire, nous proposons d'utiliser une ouverture morphologique avec un disque de diamètre 10 pixels comme élément structurant, suivie d'une binarisation en utilisant

un seuillage par maximisation de la variance interclasse [Otsu, 1979]. Cette première étape nous donne une image  $I_m$  servant de marqueur pour extraire les amas.

$$I_m = S((I \ominus D_{10}) \oplus D_{10}, s_0)$$

Avec  $I$  image initiale,  $D_{10}$  disque de diamètre 10 pixels,  $S$  opérateur de seuillage binaire et  $s_0$  seuil de binarisation déterminé par maximisation de la variance interclasse.

Le seuillage en deux classes par maximisation de la variance interclasse opère sur l'histogramme de l'image.

Soient  $I$  l'image à binariser,  $s$  un seuil,  $C_0^s$  la classe des pixels de l'image  $I$  dont la valeur est inférieure à  $s$ , et  $C_1^s$  la classe des pixels de l'image  $I$  dont la valeur est supérieure à  $s$ .

Soient  $M_0^s$  la moyenne en niveau de gris des pixels de  $I$  appartenant à la classe  $C_0^s$ ,  $M_1^s$  la moyenne en niveau de gris des pixels de  $I$  appartenant à la classe  $C_1^s$  et  $M$  la moyenne en niveaux de gris des pixels de  $I$ .

Soient  $N_0^s$  le nombre de pixels de  $I$  appartenant à la classe  $C_0^s$ ,  $N_1^s$  le nombre de pixels de  $I$  appartenant à la classe  $C_1^s$  et  $N$  le nombre de pixels de  $I$ .

Pour  $s \in [0; 255]$ , la variance interclasse associée  $V(s)$  est égale à :

$$V(s) = (M_0^s - M)^2 \frac{N_0^s}{N} + (M_1^s - M)^2 \frac{N_1^s}{N}$$

Le seuil optimal  $s_0$  est alors tel que :

$$V(s_0) = \max_{s \in [0, 255]} V(s)$$

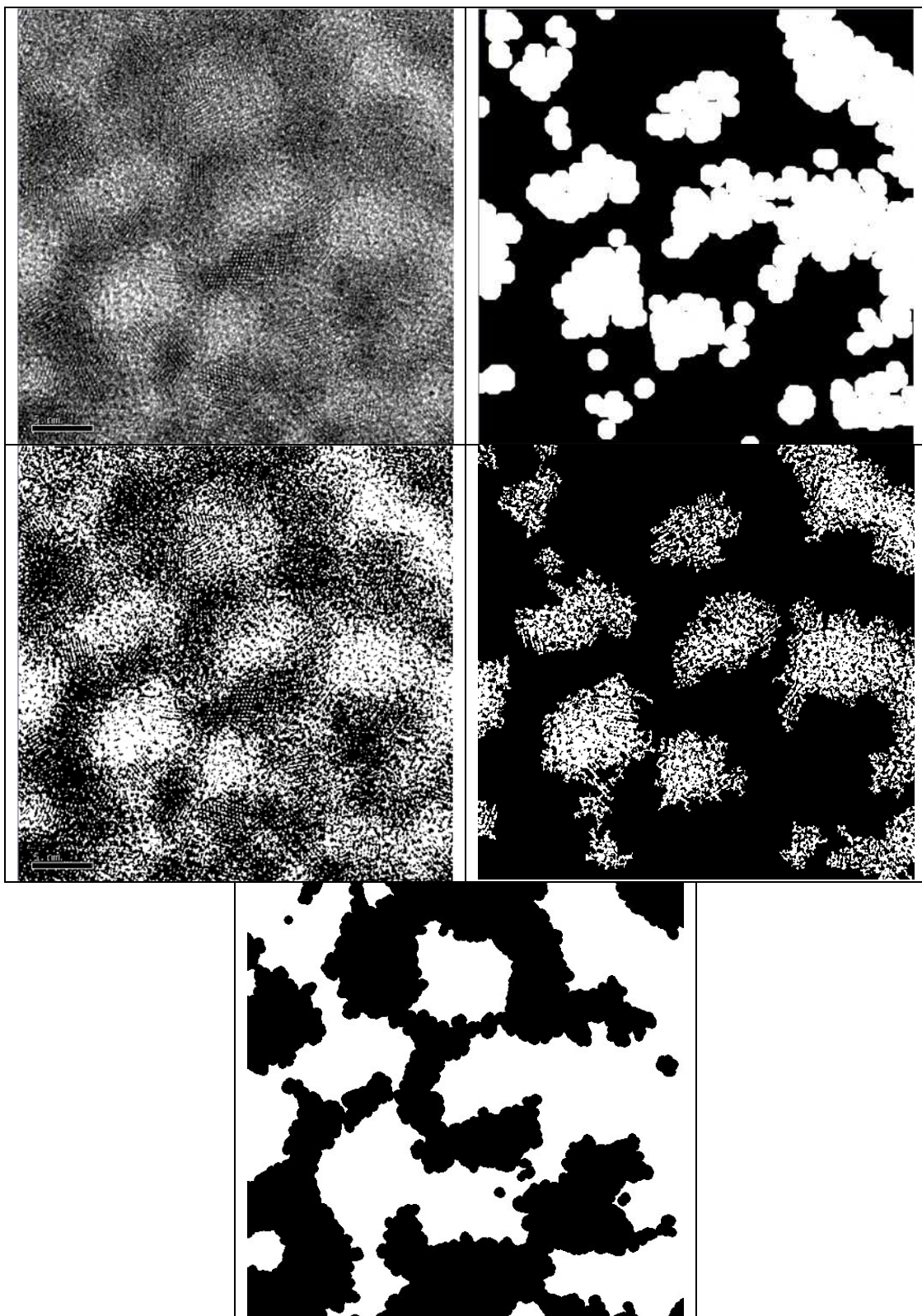
L'image binaire  $I_p$  permettant de représenter précisément les pores est obtenue en deux étapes :

- Tout d'abord nous effectuons une reconstruction morphologique à l'aide des images  $I_m$  et  $S(I, s_0)$ .  $S(I, s_0)$  désigne l'image initiale binarisée par maximisation de la variance interclasse.
- Puis nous réalisons une fermeture morphologique par un disque de diamètre 5. Cette étape est utilisée pour supprimer les trous restant dans les pores.

$$I_p = (\text{Rec}_{\oplus}(I_m, S(I, s_0)) \oplus D_5) \ominus D_5$$

Avec  $\text{Rec}_{\oplus}$  opérateur de reconstruction morphologique.

Nous présentons une illustration de ce traitement dans la *Fig. 1.1.2* ci-après.



**Fig. 1.1.2 :** Présentation sur l'image 16.tif tirée du lot 1 des différentes étapes permettant d'obtenir l'image des pores  $I_p$ . De gauche à droite et de haut en bas: image initiale  $I$ , image  $I_m$ , image  $S(I, S_0)$ , image  $\text{Rec}(I_m, S(I, S_0))$ , et image  $I_p$  correspondant à l'image des pores.



### 1.1.3.2. Détection de la silice et des nanoparticules de cérine

La silice et les nanoparticules de cérine correspondent à des zones qui contiennent localement de nombreuses petites particules d'une taille de l'ordre de 2 à 7 pixels. Pour extraire ces particules, nous proposons tout d'abord de convoluer l'image initiale  $I$  par un filtre gaussien centré normé  $G$  de taille  $7 \times 7$  et écart type 3,5 pour obtenir l'image  $I_g$ . Cette image correspond à l'image initiale sans ses « détails » de taille inférieure à 7 pixels.

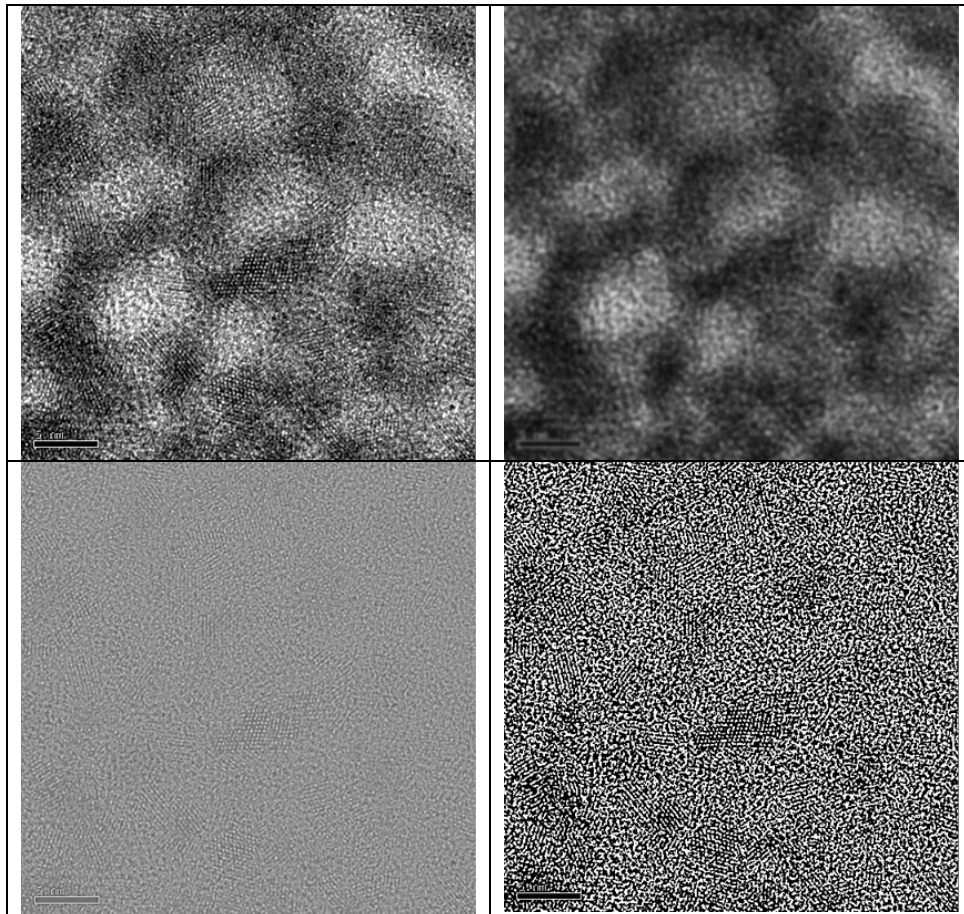
$$G(x, y) = \frac{1}{76.97} e^{-\frac{x^2+y^2}{24.5}} \text{ pour } x, y \in [-3, 3]$$

$$I_g = I * G$$

Nous réalisons ensuite une soustraction entre  $I$  et  $I_g$  pour obtenir les « détails » de  $I$ . Nous binarisons ensuite cette image à l'aide d'un seuillage par maximisation de la variance interclasse pour obtenir l'image binaire des phases silice et cérine  $I_{sc}$ .

$$I_{sc} = S(I - I_g, s_0).$$

Nous avons réalisé ce traitement à titre d'exemple sur l'image 16.tif (cf. Fig. 1.1.3).



**Fig. 1.1.3 :** Obtention des phases cérine et silice de l'image 16.tif tirée du lot 1. De gauche à droite :  $I$  image initiale, image  $I_g$  (lissage par un filtre gaussien),  $I - I_g$  (image des « détails » de  $I$ ), image finale  $I_{sc}$  (seuillage binaire de  $I - I_g$  par maximisation de la variance interclasse).



### 1.1.3.3. Séparation des phases cérine et silice

A fin de l'étape précédente, nous avons obtenu une image binaire représentant les zones de silice et de cérine. Pour différencier ces deux phases, nous allons utiliser le fait que la cérine est cristallisée, et donc qu'elle présente une périodicité à l'échelle atomique visible sur les images. La silice est quant à elle vitreuse, sans périodicité, avec cependant une distance caractéristique liée à la géométrie du tétraèdre de silice  $\text{SiO}_4$  (cf. Fig. 1.1.4). En effet, la silice ne montre qu'un ordre à courte distance (tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ) et une longueur de cohérence liée aux dimensions de ce tétraèdre : la fréquence spatiale visible dans les images est due à la réticulation de ces tétraèdres par le sommet. Pour la cérine, les périodicités sont dues à la structure cristalline et/ou atomique. Une transformée de Fourier appliquée localement permet de mettre en évidence ces phénomènes en faisant apparaître dans l'espace de Fourier plusieurs pics en plus du pic central lorsqu'il y a présence de périodicités et/ou alignements (cf. Fig. 1.1.5). La méthode proposée est donc la suivante : nous prélevons pour chaque pixel de l'image un voisinage centré où nous réalisons une TFR (Transformée de Fourier Rapide). Nous réalisons un seuillage binaire du module de cette image en utilisant un seuil égal à une fraction de la valeur du pic central. Ceci nous permet de faire apparaître ou non des pics d'alignement ou de périodicité. Ce traitement, paramétré par une taille de fenêtre pour la transformée de Fourier (voisinage) et un paramètre de seuillage (fraction de la valeur du pic central), nous permet d'obtenir l'image  $I_c$  désignant les particules de cérine. Après plusieurs essais de paramètres (cf. Fig. 1.1.6), nous avons pu déterminer ceux qui paraissent visuellement optimaux (cf. Fig. 1.1.7). La taille de fenêtre à utiliser pour la Transformée de Fourier est de 32x32. Le seuil à utiliser est égal à (valeur du pic central) / 4.5. Ces paramètres sont les mêmes pour toutes les images que nous avons traitées.

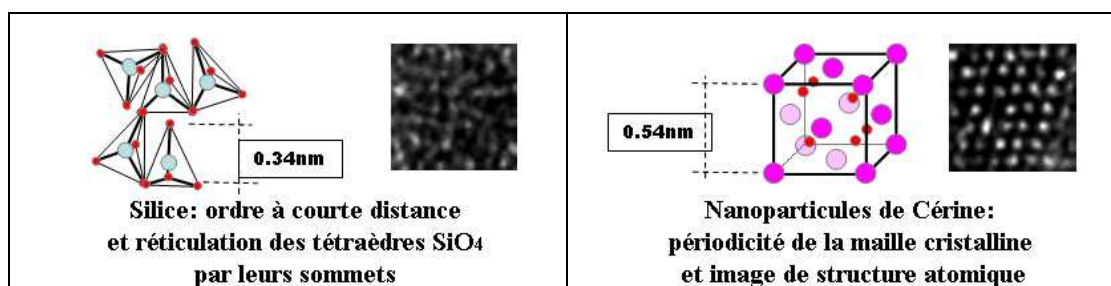


Fig. 1.1.4 : Différence de l'organisation atomique entre silice et nanoparticules de cérine.

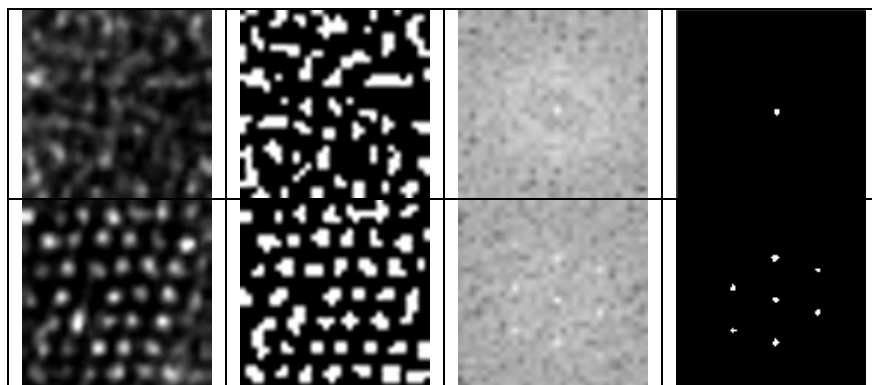


Fig 1.1.5 : Comparaison entre silice (en haut) et cérine (en bas), images de taille 32 x 32 pixels. De gauche à droite : images initiales I, images désignant silice et cérine  $I_{sc}$ , TFR de  $I_{sc}$ , seuillage de la TFR.

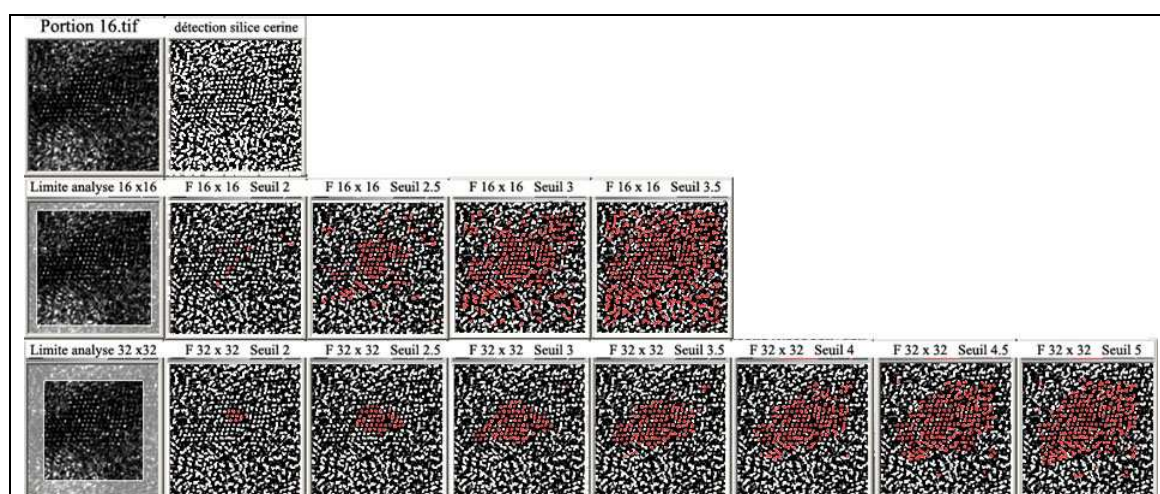


Fig. 1.1.6 : Essais de différents paramètres. 'F' désigne la taille de la fenêtre de traitement utilisée pour la Transformée de Fourier. 'Seuil' désigne le paramètre de seuillage égal à (valeur du pic central)/'Seuil'. En rouge, nanoparticules de cérine détectées. La taille de fenêtre 32x32 associée à un paramètre de seuillage à 4.5 apparaissent optimaux visuellement.

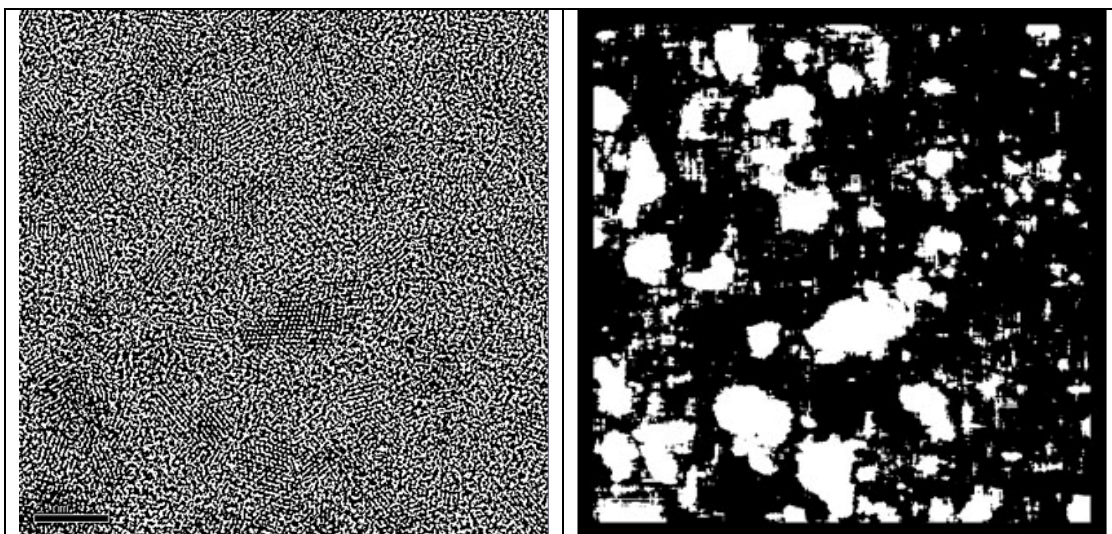


Fig. 1.1.7 : Séparation des phases silice et cérine sur l'image 16.tif (lot 1). A gauche, image  $I_{sc}$  représentant silice et cérine. A droite image  $I_c$ , extraction de la phase cérine seule.

#### 1.1.3.4. Illustrations des différents traitements

Nous pouvons maintenant séparer clairement les pores, la silice et la cérine. La détection de ces phases permettra de réaliser ensuite de nombreuses mesures, telles que le pourcentage de cérine débouchant dans les pores par exemple. Celles-ci seront présentées dans la partie suivante. A titre d'illustration, la *Figure 1.1.8* montre la détection et le chevauchement des différentes phases pour l'image 16.tif appartenant au lot 1.

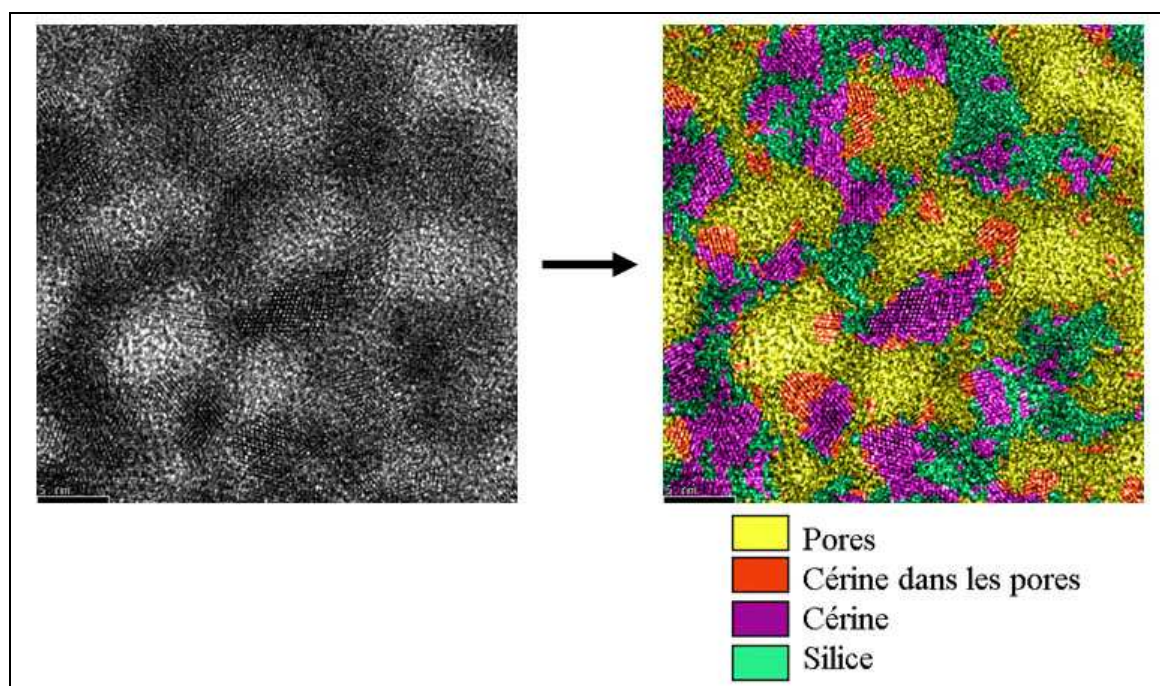


Fig. 1.1.8 : Analyse de l'image 16.tif.



### 1.1.4. Analyse des images traitées

Suite aux différents traitements réalisés sur les images de microscopie électronique en transmission, nous avons obtenu les différents composants des catalyseurs : les pores formés à partir du réseau de crayons de co-polymères sur l'image  $I_p$  et les nanoparticules de cérine sur l'image  $I_c$ . La localisation de la silice peut être facilement déterminée en prenant le complémentaire de  $I_c$  :  $I_s = I_c^c$ . Nous nous intéresserons maintenant à la morphologie des nanoparticules de cérine et à leur localisation par rapport aux pores. Nous nous poserons plusieurs questions :

- La distribution des nanoparticules de cérine est-elle isotrope ?
- La distribution des nanoparticules de cérine présente-t-elle des périodicités ?
- Quelle est la taille moyenne des nanoparticules de cérine ? Quelle est la distribution des tailles des nanoparticules ?
- Quelle est la fraction surfacique de cérine présente à l'intérieur des pores ?
- Quelle est la répartition surfacique des nanoparticules de cérine à l'intérieur et à l'extérieur des pores ?

Nous utiliserons cinq images pour chacun des trois types de catalyseurs étudiés (Lot 1, 2, et 3). Nous utiliserons les outils d'analyse morphologique décrits dans la partie Annexe.

#### *1.1.4.1. Isotropie et homogénéité de la distribution des nanoparticules de cérine*

La covariance, mesurée pour différentes directions (cf. Annexe), permet de déterminer si une distribution de particules est isotrope ou non. En effet, un matériau isotrope possède une covariance invariante par rotation [Matheron, 1975], [Jeulin, 1991], [Serra, 1982]. La covariance  $C(h)$  est définie comme la probabilité pour qu'un bipoint suivant un vecteur  $h$  appartienne à un ensemble  $A$  :

$$C(h) = P\{x \in A \cap A_{-h}\}$$

Nous avons mesuré les covariances horizontale et verticale pour les cinq images de chaque lot et nous en avons calculé la moyenne. Nous avons comparé les trois courbes obtenues pour chaque lot et celles-ci sont assez proches les uns des autres aux fluctuations statistiques près (cf. *Fig. 1.1.9*) : la distribution des nanoparticules de cérine est donc isotrope pour les catalyseurs des 3 lots.

Les courbes de covariance permettent aussi de déterminer si les nanoparticules de cérine sont distribuées de façon aléatoire ou périodique: si périodicité il y a, celle-ci doit se retrouver sur les courbes de covariance. Pour les trois lots, nous ne constatons pas de périodicité dans la courbe obtenue : la distribution des nanoparticules de cérine est donc aléatoire (cf. *Fig. 1.1.9*).

De même, la covariance permet aussi de déterminer la fraction surfacique  $A_a$  des nanoparticules de cérine : celle-ci est donnée par  $C(0)$ . Elle est directement égale à la fraction volumique :  $A_a = V_v$ . Les catalyseurs des lots 1, 2 et 3 contiennent des fractions volumiques de nanoparticules de cérine d'environ 33%, 61% et 59% respectivement. Les catalyseurs des lots 2 et 3 apparaissent donc plus chargés en cérine.

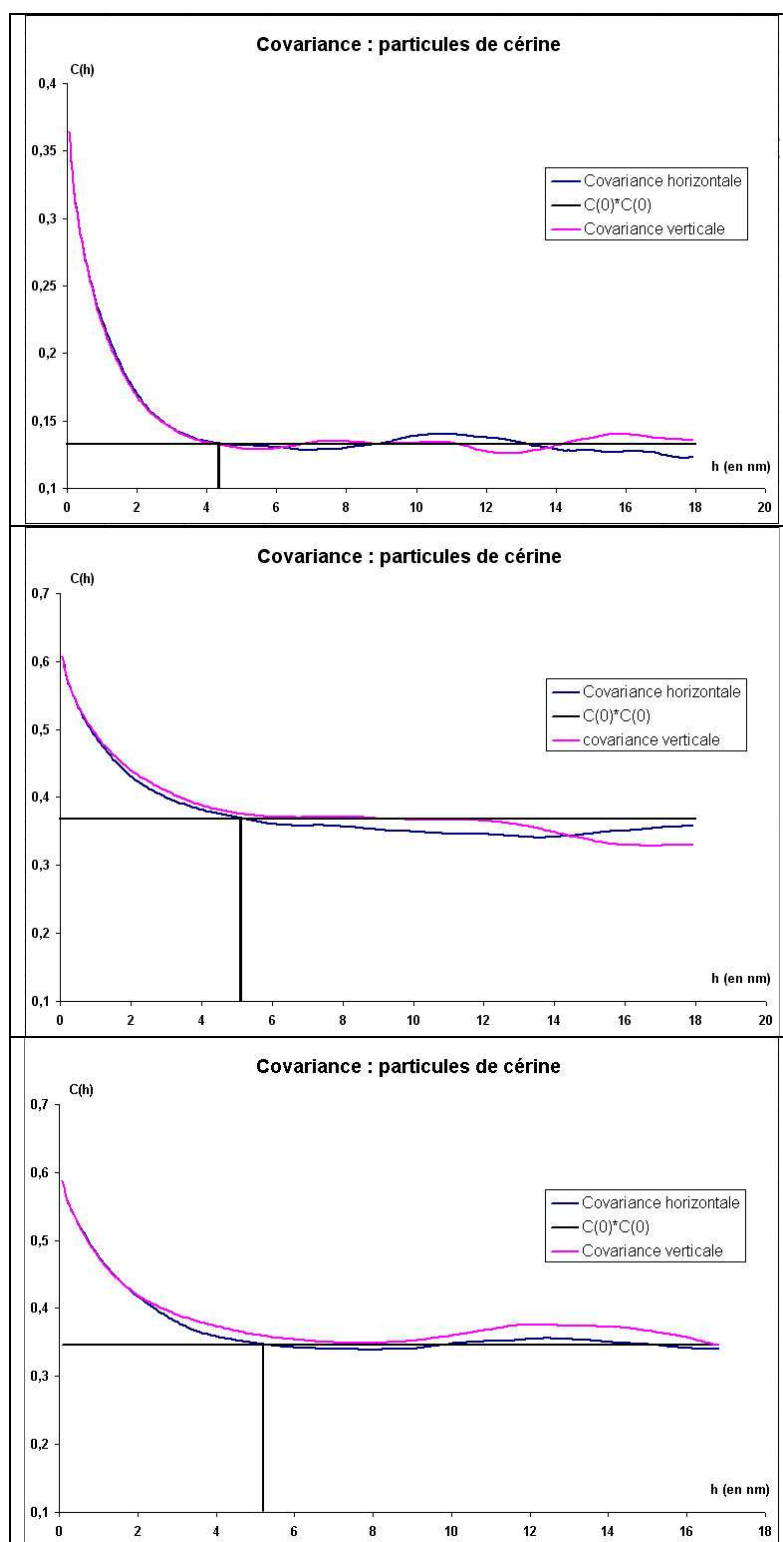
### ***1.1.4.2. Taille moyenne des nanoparticules de cérine***

La taille moyenne des domaines de cérine peut être obtenue en mesurant la portée des trois courbes de covariance précédemment obtenues qui correspond à la taille moyenne de la structure analysée (cf. Annexe). La portée est la longueur pour laquelle la covariance atteint son niveau asymptotique, c'est-à-dire lorsque  $C(h) = C(0)^2$ . Nous obtenons une taille moyenne des domaines de cérine d'environ 4.4 nm pour le lot 1, 5.2nm pour le lot 2 et 5.3nm pour le lot 3 (cf. Fig. 1.1.9). Ceci est cohérent avec la taille des nanoparticules de cérine d'un diamètre de 5nm insérées dans le matériau au moment de la minéralisation des interstices entre crayons de co-polymères.

Nous avons aussi mesuré la distribution des tailles des nanoparticules de cérine par granulométrie par ouvertures  $G(t)$  par des disques de tailles croissantes [Serra, 1982] donnée par la formule suivante (cf. Annexe):

$$G(t) = A_a(I_c) - A_a(I_c \ominus D_t \oplus D_t)$$

Nous avons mesuré  $G(t)$  pour les cinq images  $I_c$  de chaque lot et nous en avons fait la moyenne. Nous obtenons pour les trois lots une répartition linéaire en début de courbe (cf. Fig. 1.1.10) correspondant à une distribution quasi uniforme en surface des tailles de domaines de cérine.



**Fig. 1.1.9 : Comparaison des courbes de covariance moyenn  es mesurées horizontalement et verticalement sur les images du lot 1, 2 et 3 (de haut en bas). Les deux courbes mesurées verticalement et horizontalement sont relativement proches l'une de l'autre dans chacun des cas : la distribution des nanoparticules de cérine est isotrope.**

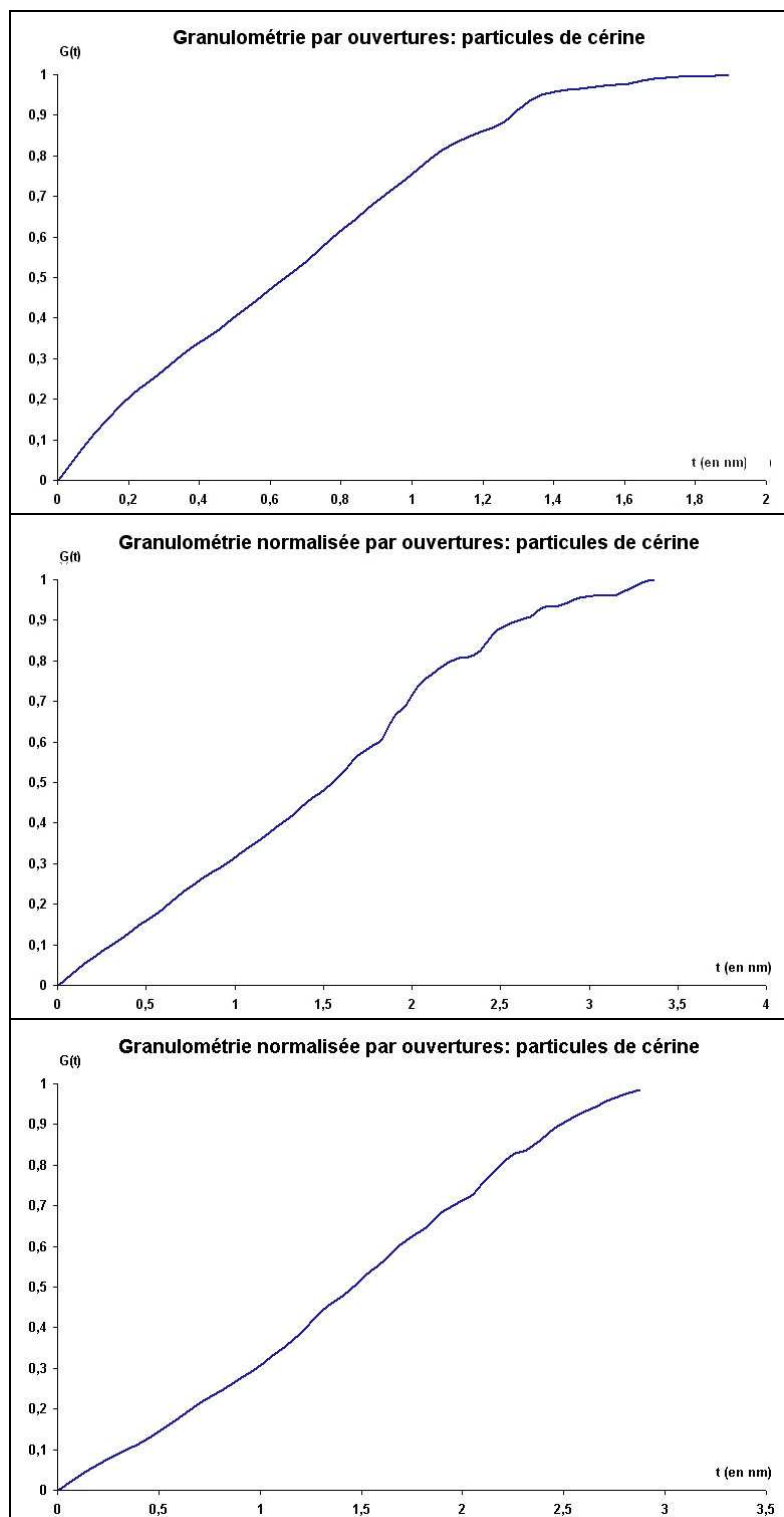
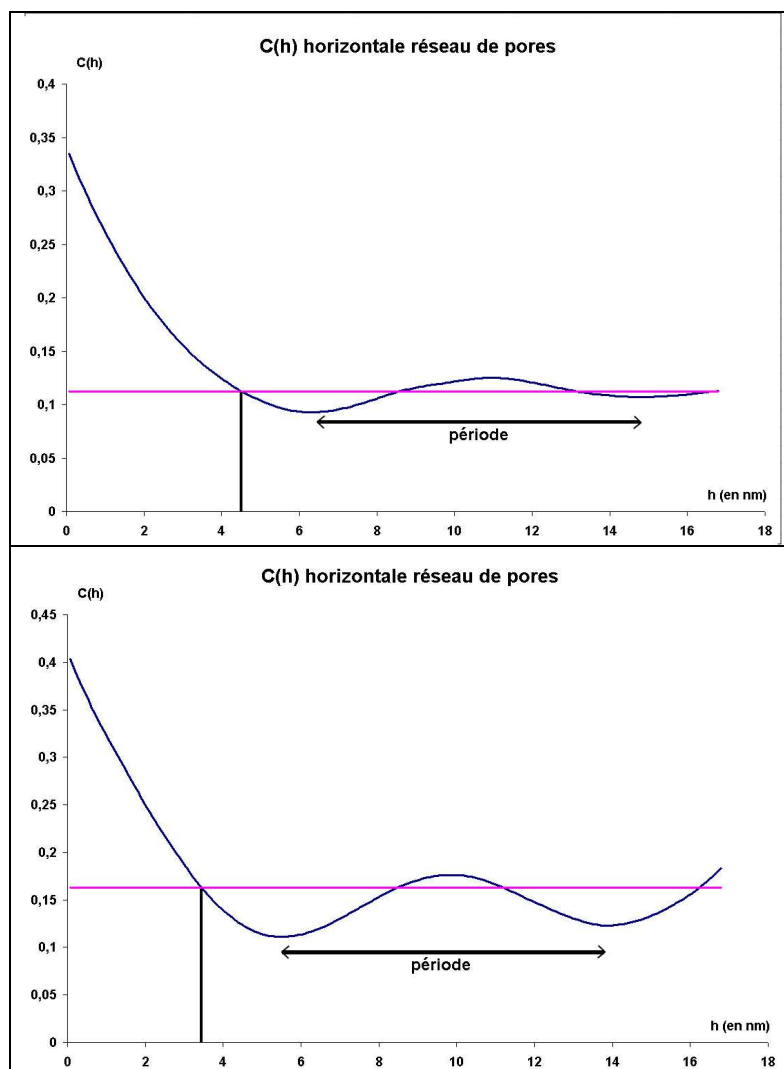


Fig. 1.1.10 : Moyenne des courbes de granulométrie par ouvertures  $G(t)$  des cinq images du lot 1, 2 et 3 (de haut en bas).

### 1.1.4.3. Analyse des porosités formées à partir du réseau de crayons de co-polymères

En utilisant les images des porosités  $I_p$ , nous pouvons déterminer la fraction surfacique  $A_a$  des pores formés à partir du réseau de crayons de co-polymères. Les trois catalyseurs contiennent approximativement les fractions surfaciques de pores suivantes : 33% pour le lot 1, 40% pour le lot 2 et 46% pour le lot 3.

Nous avons aussi vérifié que les pores forment un réseau quasi périodique car des périodicités sont visibles dans les courbes de covariance. La période du réseau est d'environ 8.5 nm pour les catalyseurs des lots 1 et 2. Pour le catalyseur du lot 3, le réseau de pores apparaît différent : nous notons une quasi-périodicité dans une direction, avec une période de 11 nm (cf. Fig. 1.1.11). Pour les catalyseurs des lots 1 et 3 la taille moyenne des pores (donnée par la portée de la covariance) est d'environ 4.5 nm contre environ 3.5 nm pour le catalyseur du lot 2 (cf. Fig. 1.1.11).



**Fig. 1.1.11 (1/2) : Courbes de covariance horizontale du réseau de pores pour les catalyseurs du lot 1 et 2 (de haut en bas). Nous pouvons constater pour les deux catalyseurs une quasi-périodicité dans la distribution des pores qui est plus marquée pour les pores du lot n° 2.**



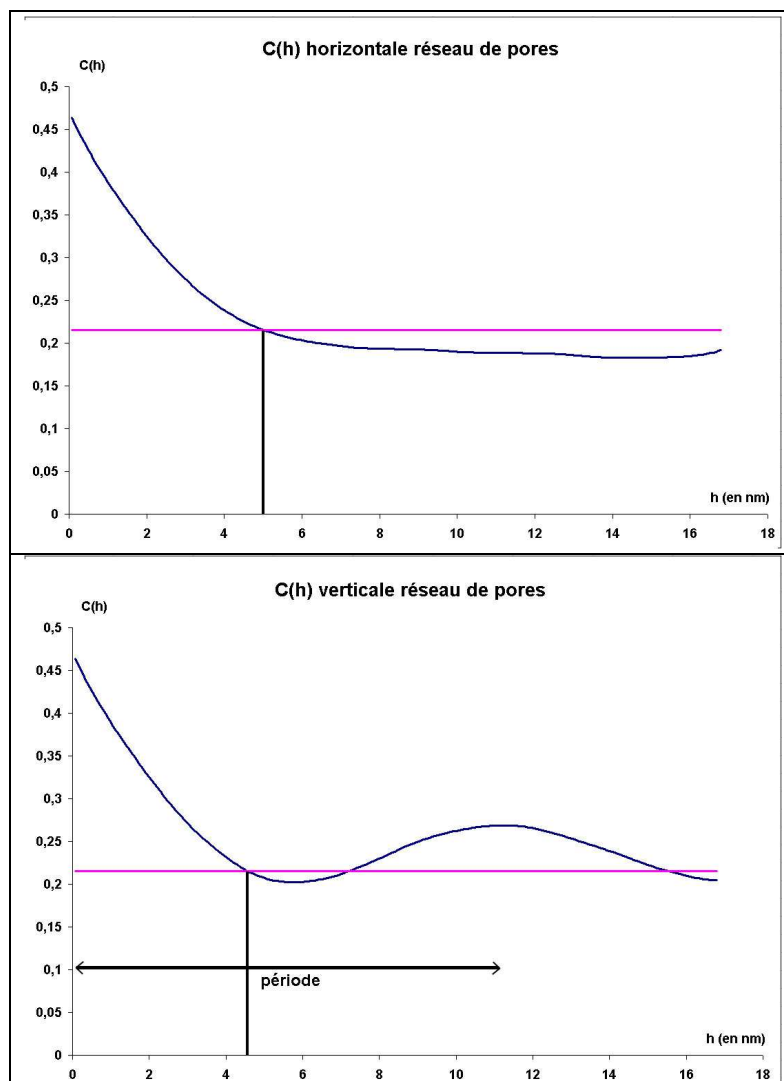


Fig. 1.1.11 (2/2) : De haut en bas, courbes de covariance horizontale et verticale pour le lot3. Nous pouvons noter une quasi-périodicité dans une des deux directions.

#### 1.1.4.4. Répartition des nanoparticules de cérine par rapport aux pores

Un des points importants de cette étude porte sur la répartition des nanoparticules de cérine par rapport au réseau de pores. Nous pouvons, à l'aide des images  $I_p$  (représentant les porosités P) et  $I_c$  (représentant les nanoparticules de cérine C), et en faisant les moyennes des résultats obtenus pour les cinq images de chaque lot, connaître les fractions surfaciques des nanoparticules de cérine présentes à l'intérieur et à l'extérieur des pores (cf. *Tab. 1.1.1*). Tout d'abord, nous pouvons constater que, pour les trois types de catalyseurs, la fraction de surface totale de cérine débouchant dans les pores est significative : 6% pour le catalyseur du lot 1, 20% pour le catalyseur du lot 2 et 22% pour le catalyseur du lot 3. De plus, 33% et 38% de la fraction des nanoparticules de cérine des catalyseurs des lots 2 et 3 débouchent dans les pores contre seulement 18% pour le catalyseur du lot 1; 49% et 48% de la fraction des pores contiennent de la cérine pour les catalyseurs des lots 2 et 3, contre 17% pour le catalyseur du lot 1. Il apparaît donc, logiquement, qu'une augmentation de la quantité de cérine permet d'augmenter le pourcentage de particules de cérine débouchant dans les pores.

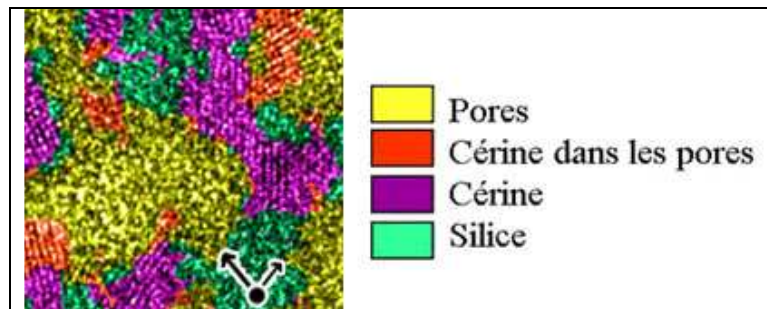
| Catalyseur  | Lot 1 | Lot 2 | Lot 3 |
|---|-------|-------|-------|
| Fraction de surface des pores $Aa(P)$   | 0.33  | 0.4   | 0.46  |
| Fraction de surface des particules de cérine $Aa(C)$                                | 0.36  | 0.61  | 0.59  |
| Fraction de la surface totale présentant de la cérine dans les pores $Aa(P \cap C)$ | 0.06  | 0.2   | 0.22  |
| Pourcentage de cérine débouchant dans les pores $Aa(P \cap C) / Aa(C)$              | 0.17  | 0.33  | 0.38  |
| Fraction de surface des pores contenant de la cérine $Aa(P \cap C) / Aa(P)$         | 0.18  | 0.49  | 0.48  |

**Tab. 1.1.1 : Fraction surfacique  $Aa$  des pores  $P$  et des nanoparticules de cérine  $C$  pour les trois types de catalyseurs. Les nanoparticules de cérine débouchent bien dans les pores, et plus la fraction surfacique de cérine est élevée (0.33 - 0.6 - 0.59), plus le pourcentage de cérine débouchant dans les pores est important (0.18 - 0.33 - 0.38).**

Toujours avec les images  $I_p$  et  $I_c$ , nous pouvons déterminer les distributions suivantes [Jeulin, 1986]:

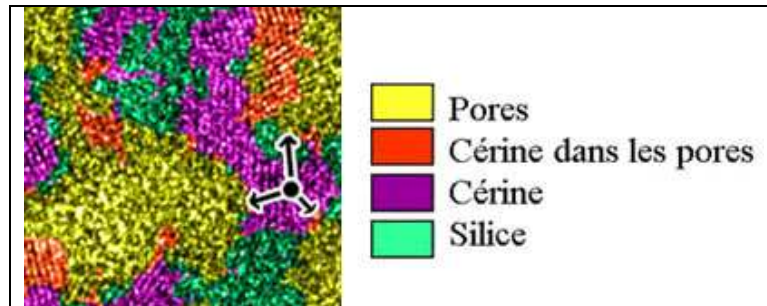
- $F(P,r)$ , distribution des distances à la frontière des pores d'un point pris aléatoirement à l'extérieur des pores

$$F(P,r) = P\{d(x,P) < r \mid x \in P^c\} = \frac{Aa(I_p \oplus D_r) - Aa(I_p)}{1 - Aa(I_p)}$$



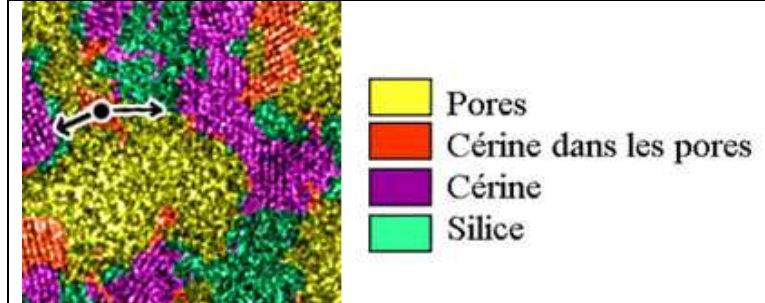
- $F_C(P,r)$ , distribution des distances à la frontière des pores d'un point pris aléatoirement dans les nanoparticules de cérine

$$F_C(P,r) = P\{d(x,P) < r \mid x \in C\} = \frac{Aa((I_p \oplus D_r) \cap I_c)}{Aa(I_c)}$$



- $F_C(P^c, r)$ , distribution des distances à la frontière du complémentaire des pores d'un point pris aléatoirement dans les nanoparticules de cérine

$$F_C(P^c, r) = P\{d(x, P^c) < r \mid x \in C\} = \frac{Aa((I_P^c \oplus D_r) \cap I_C)}{Aa(I_C)}$$



A l'aide de ces distributions, nous pouvons définir un critère d'association ou de répulsion entre la cérine et les pores :

$$\rho_C(P, r) = \frac{F_C(P, r)}{F(P, r)}$$

Si  $\rho_C(P, r)$  est supérieur à un, nous pouvons noter une association forte à la distance  $r$  entre les pores et les nanoparticules de cérine. Si  $\rho_C(P, r)$  est inférieur à un, alors un effet de répulsion à la distance  $r$  existe entre cérine et pores.

En analysant les courbes de  $F_C(P^c, r)$  et  $F_C(P, r)$  obtenues pour les trois types de catalyseurs, nous pouvons noter que globalement les nanoparticules de cérine des catalyseurs des lots 2 et 3 se trouvent plus proches des pores que celles du catalyseur du lot 1. 50% de la fraction des nanoparticules de cérine est à l'intérieur des pores ou à une distance des frontières des pores inférieure à 0.5 nm pour les catalyseurs des lots 2 et 3, contre 1.1 nm pour le catalyseur du lot 1 (cf. *Fig. 1.1.12*). En ce qui concerne les courbes  $\rho_C(P, r)$ , nous pouvons constater globalement pour les trois catalyseurs une attraction forte entre les particules de cérine et les pores. De plus, les catalyseurs des lots 2 et 3 présentent une association plus forte entre cérine et pores (cf. *Fig. 1.1.13*). Ceci conforte l'idée qu'une augmentation de la quantité de cérine permet d'augmenter le pourcentage de nanoparticules de cérine débouchant dans les pores.

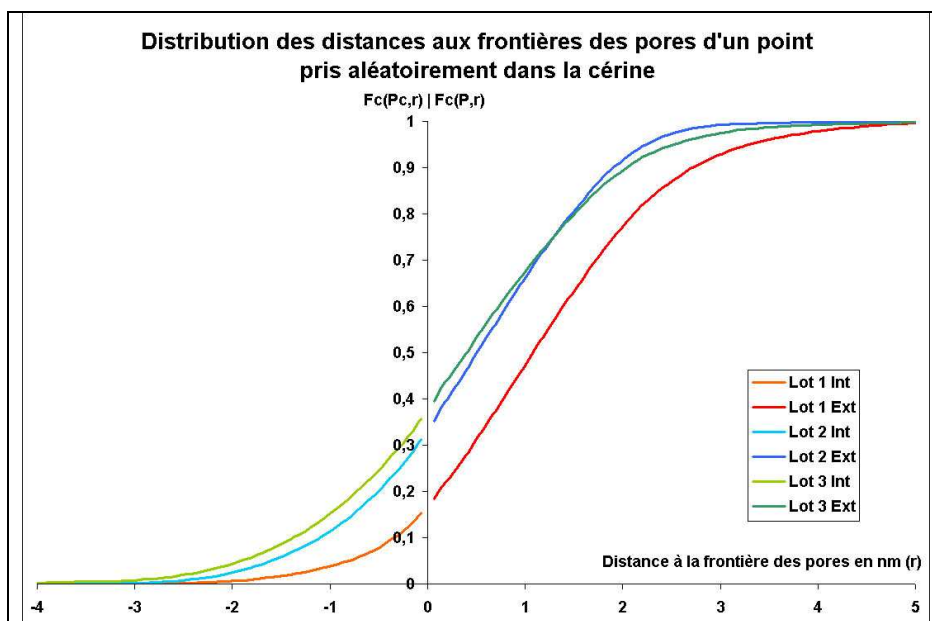


Fig. 1.1.12 : Tracé de  $F_c(P^c, r)$  et  $F_c(P, r)$  pour les trois types de catalyseurs.

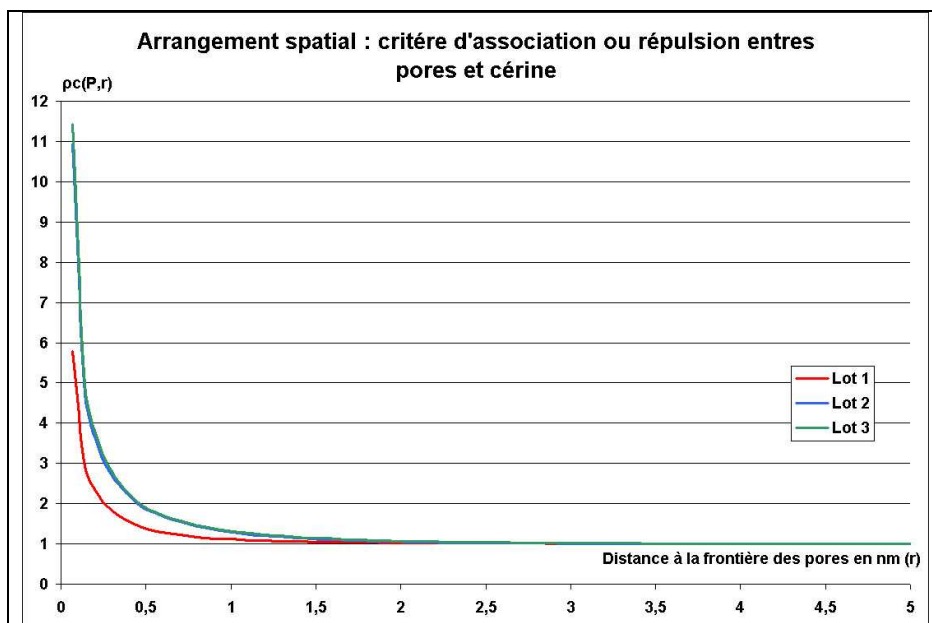


Fig. 1.1.13 : Tracé de  $\rho_c(P, r)$  pour les trois types de catalyseurs.

### 1.1.5. Synthèse des résultats

Suite aux différentes analyses effectuées, nous avons observé les résultats suivants :

- La distribution des nanoparticules de cérine est aléatoire et isotrope pour les trois catalyseurs.
- Le catalyseur du lot 1 est moins chargé en cérine que les deux autres catalyseurs des lots 2 et 3 (36% contre 61% et 59%). D'après les données d'élaboration, le catalyseur du lot 3 a été élaboré sans silice. Nous sommes numériquement très proche de ce résultat : il y a 59% de cérine dont 22% dans la porosité, ce qui donne environ 20% de silice. Ces 20% correspondent à une légère imprécision sur la détection des bords des porosités ou à la non-détection de quelques nanoparticules de cérine, ce qui peut être le cas si l'orientation de la particule s'écarte trop des conditions de diffraction de Bragg lors de l'observation (alors la structure atomique n'est pas imagée, aucune périodicité n'est visible, et le traitement par analyse de Fourier devient inopérant pour séparer la cérine de la silice).
- La taille moyenne des particules de cérine est de respectivement 4.4nm, 5.2nm et 5.3nm pour les catalyseurs des lots 1, 2 et 3. La distribution des tailles de ces particules est quasi-uniforme.
- Les pores, constitués à partir du réseau de crayons de co-polymères, forment un réseau quasi périodique et occupent une fraction de surface de 33% et 40% pour les catalyseurs des lots 1 et 2 respectivement. La période du réseau est d'environ 8.5nm. La taille moyenne des pores est d'environ 4.5nm pour le premier catalyseur contre environ 3.5nm pour le deuxième catalyseur. Pour le catalyseur du lot 3, le réseau de pores apparaît différent : nous notons une quasi périodicité suivant une direction de période 11nm. Ceci est sans doute relié à l'absence de silice.
- Des nanoparticules de cérine débouchent dans les pores pour les trois catalyseurs (6% de la surface totale du premier catalyseur, 20% pour le deuxième et 22% pour le troisième). 17% de la fraction des particules de cérine débouchent dans les pores pour le premier catalyseur, contre 33% pour le deuxième, et 38% pour le troisième ; ceci représente 18% de la surface des pores contenant de la cérine pour le premier catalyseur contre 49% pour le deuxième et 48% pour le troisième.
- Les particules de cérine des deuxième et troisième catalyseurs se trouvent plus proches des pores que celles du premier catalyseur. 50% de la fraction des particules de cérine est à l'intérieur des pores, ou à une distance des frontières des pores inférieure à 0.5nm et 0.4nm pour les catalyseurs des lots 2 et 3, contre 1.1 nm pour le premier catalyseur. Il y a une attraction notable entre les particules de cérine et les pores pour les trois catalyseurs. Les deuxième et troisième catalyseurs présentent une association cérine-pores plus forte que le premier catalyseur. Pour le catalyseur du lot 3, l'absence de silice fait que la cérine touche les pores et y débouche naturellement. Nous retrouvons numériquement ce résultat.

Nous pouvons constater que des nanoparticules de cérine débouchent dans les porosités des trois catalyseurs. De plus, une augmentation de la quantité de nanoparticules de cérine permet d'augmenter le pourcentage de celles-ci débouchant dans les pores. L'absence de silice permet aux nanoparticules de cérine de déboucher plus facilement dans la porosité.

Les catalyseurs des lots 2 et 3 ont une morphologie assez semblable concernant la phase cérine. Nous notons une différence de morphologie pour le réseau de pores qui semble lier à l'absence de silice. Tous ces résultats sont résumés dans le tableau *Tab. 1.1.2* ci-après.

| <b>Critères d'analyse</b>   | <b>Lot 1</b>                    | <b>Lot 2</b>                    | <b>Lot 3</b>                                      |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---|
| <b>Réseau de pores</b>  | Quasi périodique, période 8.5nm | Quasi périodique, période 8.5nm | Quasi périodique dans une direction, période 11nm |
| <b>Fraction de surface des pores</b>  | 33%                             | 40%                             | 46%   |
| <b>Taille moyenne des pores</b>   | 4.5nm                           | 3.5nm                           | 4.5nm   |
| <b>Distribution des particules de cérine</b>                                    | Aléatoire - Isotrope            | Aléatoire - Isotrope            | Aléatoire - Isotrope                              |
| <b>Fraction de surface des particules de cérine</b>                             | 36%                             | 61%                             | 59%   |
| <b>Distribution en tailles des domaines des particules de cérine</b>            | Quasi-uniforme                  | Quasi-uniforme                  | Quasi-uniforme                                    |
| <b>Taille moyenne des domaines de cérine</b>                                    | 4.4nm                           | 5.2nm                           | 5.3nm   |
| <b>Fraction de la surface totale présentant de la cérine dans les pores</b>     | 6%                              | 20%                             | 22%   |
| <b>Pourcentage de cérine débouchant dans les pores</b>                          | 17%                             | 33%                             | 38%   |
| <b>Fraction de surface des pores contenant de la cérine</b>                     | 18%                             | 49%                             | 48%   |
| <b>Distance aux pores pour laquelle 50 % de cérine se trouve dans les pores</b> | 1.1nm                           | 0.5nm                           | 0.4nm   |

**Tab. 1.1.2 : Synthèse des résultats de l'analyse des catalyseurs.**

## Conclusion

Nous avons présenté des méthodes de traitements d'images permettant d'analyser automatiquement la morphologie de trois catalyseurs silice-cérine élaborés par Rhodia et observés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Ces méthodes ont permis de différencier les différents constituants de ces catalyseurs, à savoir : des porosités formées par la calcination d'un réseau de crayons de co-polymères auto-assemblés, des nanoparticules de cérine et une phase de silice vitreuse. La fonction catalytique de ces catalyseurs étant assurée par la présence des particules de cérine débouchant à l'intérieur des pores, nous avons caractérisé la distribution des particules de cérine en utilisant des outils de morphologie mathématique et statistique.

## 1.2. Modélisation de matériaux composites

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la modélisation de la morphologie tridimensionnelle de deux types de matériaux utilisés par EADS. Le premier est un matériau à propriétés magnétiques constitué d'une matrice élastomère chargée d'une poudre métallique. Le second est aussi un matériau à matrice élastomère, chargée, d'après les informations initiales données par EADS, en nanoparticules de noir de carbone (NC). Nous ferons dans une première partie un rappel sur les modèles aléatoires de structure, en particulier sur le schéma booléen. Nous étudierons ensuite chacun des deux matériaux en expliquant comment ceux-ci ont été préparés et observés. Nous expliquerons ensuite les prétraitements qui ont été appliqués aux images pour permettre une segmentation des constituants. Nous détaillerons ensuite les mesures morphologiques et statistiques effectuées sur les images segmentées des matériaux, puis nous finirons par la proposition de modèles aléatoires permettant de modéliser la structure tridimensionnelle de ces matériaux.

### 1.2.1. Modèles de structures aléatoires

Considérons des matériaux composés de deux constituants comme ceux utilisés par E.A.D.S. et que nous étudierons dans la prochaine partie (cf. *Fig. 1.2.1*). Les propriétés mécaniques, thermiques, diélectriques ou autres de ce type de matériaux sont fonction des propriétés de ses constituants et de sa structure [Delarue, 2001]. Dans une problématique d'améliorations des propriétés d'un matériau, les possibilités sont donc soit de changer ses constituants, soit de modifier sa structure. Concernant ce second point, il faut donc pouvoir modéliser la structure du matériau, mais aussi pouvoir faire varier cette structure de manière réaliste (en liaison avec des procédés de fabrication). Les modèles de structures aléatoires répondent à ces critères [Matheron, 1967] [Jeulin, 1996b] ; ils s'appuient sur un placement aléatoire de grains dans l'espace et sur des formes aléatoires de grains. Nous décrirons dans ce qui suit un modèle aléatoire particulier : le schéma booléen [Matheron, 1975] [Serra, 1982]. Ce modèle aléatoire servira ensuite pour la modélisation des matériaux utilisés par E.A.D.S.

#### 1.2.1.1. Processus de Points de Poisson

Un processus de Points de Poisson [Matheron, 1975] [Kingman, 1993] permet un placement aléatoire de points dans l'espace. Nous utilisons deux de ses propriétés pour réaliser ce placement aléatoire :

- Le nombre de points à placer suit une loi de Poisson de paramètre  $\theta$  (ce nombre dépend du volume moyen des grains primaires du matériau et de la fraction volumique  $V_v$  qu'ils occupent).

$$1 - V_v = \exp(-\theta \bar{V}(A'))$$

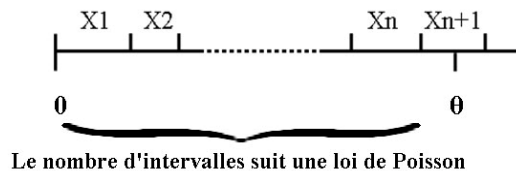
Avec  $A'$  ensemble des grains primaires du matériau, et  $\bar{V}$  volume moyen.

- Les points sont implantés de manière uniforme (points mutuellement indépendants), c'est-à-dire que les coordonnées des points suivent une loi uniforme.

Pour simuler un tirage au sort suivant une loi de Poisson, nous pouvons utiliser la méthode suivante : une variable aléatoire  $N$  suit une loi de Poisson de moyenne  $\theta$  si sa fonction de répartition est égale à :

$$P\{N = n\} = e^{-\theta} \frac{\theta^n}{n!}$$

Considérons la propriété de la loi de Poisson suivante : si des intervalles indépendants  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , dont la longueur suit une loi exponentielle de moyenne 1 sont concaténés à partir de 0, alors le nombre de ces intervalles totalement contenus dans l'intervalle  $[0, \theta]$  suit une loi de Poisson de moyenne  $\theta$ .



Cette propriété est facilement utilisable pour réaliser un algorithme simulant une loi de Poisson et utilisant un générateur de nombres aléatoires suivant une loi uniforme  $U$  :

```
Initialisation : n=0 et A=1
Tant que (A>exp(-theta))
{
  A = A . rand()
  n = n + 1
}
Retourner n
```

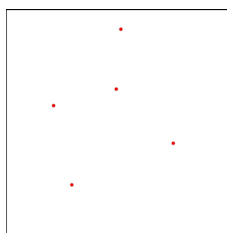
### ***1.2.1.2. Construction et caractérisation d'un schéma booléen***

Un schéma booléen  $A$  est obtenu par implantation de grains primaires aléatoires  $A'$ , avec possibilités de recouvrement, sur des points Poissoniens  $x_k$  avec une intensité  $\theta$ .

$$A = \bigcup_{x_k} A'_{x_k}$$

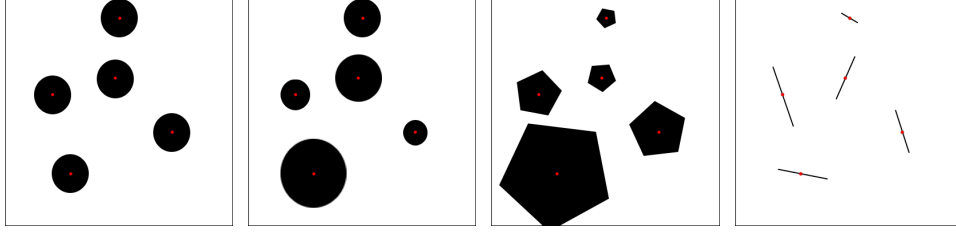
Sa construction se réalise en deux étapes :

- Premièrement, réalisation d'un processus de Points de Poisson d'intensité  $\theta$  (correspondant aux germes où seront implantés les grains primaires).





- Ensuite, nous implantons en chacun des points un fermé aléatoire  $A'$  (grains primaires). Ces fermés peuvent être, par exemple, des disques, des sphères, des polygones ou des segments.



L'union des ces grains primaires forme un schéma booléen  $A$  de paramètre  $(\theta, A')$ .

La réalisation d'un schéma booléen nécessite donc la connaissance du nombre et du type de grains à planter. Pour déterminer ces paramètres, nous pouvons utiliser la capacité de Choquet qui permet de caractériser l'ensemble aléatoire. Cette capacité de Choquet  $T(K)$  est la probabilité qu'un compact  $K$  soit complètement inclus dans l'ensemble aléatoire. Dans le cas stationnaire, pour un schéma booléen de grains primaires  $A'$ , elle est donnée par:

$$T(K) = 1 - Q(K) = 1 - \exp(-\theta \bar{\mu}_n(A' \oplus K)) = 1 - q^{\frac{\bar{\mu}_n(A' \oplus K)}{\bar{\mu}_n(A')}} = 1 - q$$

Avec  $q = P\{x \in A^c\}$ ,  $K$  transposée de  $K$ , et  $\bar{\mu}_n$  mesure de Lebesgue dans  $R^n$  moyennée sur différentes réalisations.

En prenant pour compact  $K$  un bi-point  $B_h = \{x, x+h\}$ , nous pouvons définir la covariance  $C(h)$  d'un ensemble aléatoire :

$$C(h) = P\{x \in A, x+h \in A\} = T(B_h) = 1 - \exp(-\theta[2K(0) - K(h)])$$

En effet, nous avons  $\bar{\mu}_n(A' \oplus B_h) = 2\bar{\mu}_n(A') - \bar{\mu}_n(A' \cap A'_h) = 2K(0) - K(h)$  avec  $K(h)$  covariogramme géométrique.

De la même manière, nous pouvons définir  $Q(h)$ , probabilité qu'un bi-point appartienne au complémentaire d'un ensemble aléatoire :

$$Q(h) = P\{x \in A^c, x+h \in A^c\} = Q(B_h) = \exp(-\theta[2K(0) - K(h)])$$

$$Q(h) = q^2 \exp(\theta K(h)) = q^{2-r(h)}$$

Avec  $r(h) = \frac{K(h)}{K(0)}$  le covariogramme géométrique normalisé.

Les intérêts de la covariance sont multiples : elle est facile à mesurer sur les images, son expression analytique est connue pour certains types de grains primaires spécifiques (disques, sphères...), et elle permet aussi d'obtenir des informations sur la structure (fraction volumique et taille moyenne des grains primaires, périodicité...). Ceci sera présenté plus en détails dans la partie 1.2.2.3.

D'autres compacts que le bi-point doivent être utilisés pour caractériser un modèle aléatoire. Pour des grains convexes, nous pouvons utiliser  $Q(l)$  qui est la mesure de l'érodé du complémentaire d'un ensemble aléatoire par des segments de tailles croissantes :

$$Q(l) = \exp(-\theta \bar{\mu}_n(A' \oplus l)) = \exp(-\theta(K(0) - lK'(0))) = q^{1-lr'(0)}$$

Nous pouvons aussi utiliser la mesure de l'érodé du complémentaire d'un ensemble aléatoire par des disques de tailles croissantes. Cette mesure est notée  $Q(r)$ . Ces trois mesures,  $Q(h)$ ,  $Q(l)$  et  $Q(r)$  seront utilisées pour les caractérisations de matériaux composites présentées dans les parties 1.2.2. et 1.2.3.

### ***1.2.1.3. Protocole de calage d'un modèle aléatoire***

Pour déterminer le modèle aléatoire permettant de modéliser un matériau, ainsi que pour en estimer les paramètres, nous pouvons utiliser le protocole suivant :

- Sur des images d'observation du matériau, nous mesurons les courbes moyennes  $Q(h)$ ,  $Q(l)$  ... ainsi que d'autres paramètres comme par exemple la fraction volumique moyenne ou la granulométrie des grains.
- Ensuite, nous déterminons un modèle aléatoire, avec ses paramètres, pour lesquels les expressions théoriques analytiques de  $Q(h)$ ,  $Q(l)$ ... se calent sur les courbes tracées à partir de mesures réalisées sur les images. Ce modèle, une fois déterminé, sera le modèle aléatoire permettant de modéliser le matériau étudié.
- Nous pouvons enfin réaliser des simulations du matériau. Des mesures réalisées à partir de ces simulations peuvent être comparées aux mesures réalisées sur le matériau réel et permettent de valider le modèle choisi.

La modification des paramètres de simulation permet de créer de nouveaux matériaux virtuels. Nous pouvons par exemple faire varier la fraction volumique des grains, leur taille, leur forme ou leur distribution spatiale. Ces variations de paramètres, réalistes en termes de faisabilité au niveau de la production, peuvent être effectuées simplement en modifiant les paramètres des modèles aléatoires.

### 1.2.2. Etude de matériaux composites à matrice élastomère

Dans cette partie, nous aborderons l'observation, l'étude et la modélisation de matériaux composites à matrice élastomère à propriétés magnétiques. Ces matériaux, élaborés par EADS, sont fabriqués à l'aide d'une poudre métallique mélangée à un élastomère. Ils ont été observés par microscopie électronique à balayage. Nous commencerons dans un premier temps par la description, la préparation et l'observation de ces matériaux. Ensuite nous expliquerons les prétraitements qui ont été appliqués pour l'étude des images. Nous verrons ensuite les mesures morphologiques qui ont été effectuées sur ces images, puis nous présenterons un modèle de milieu aléatoire adapté à ce type de matériaux.

#### 1.2.2.1. Préparation et observation

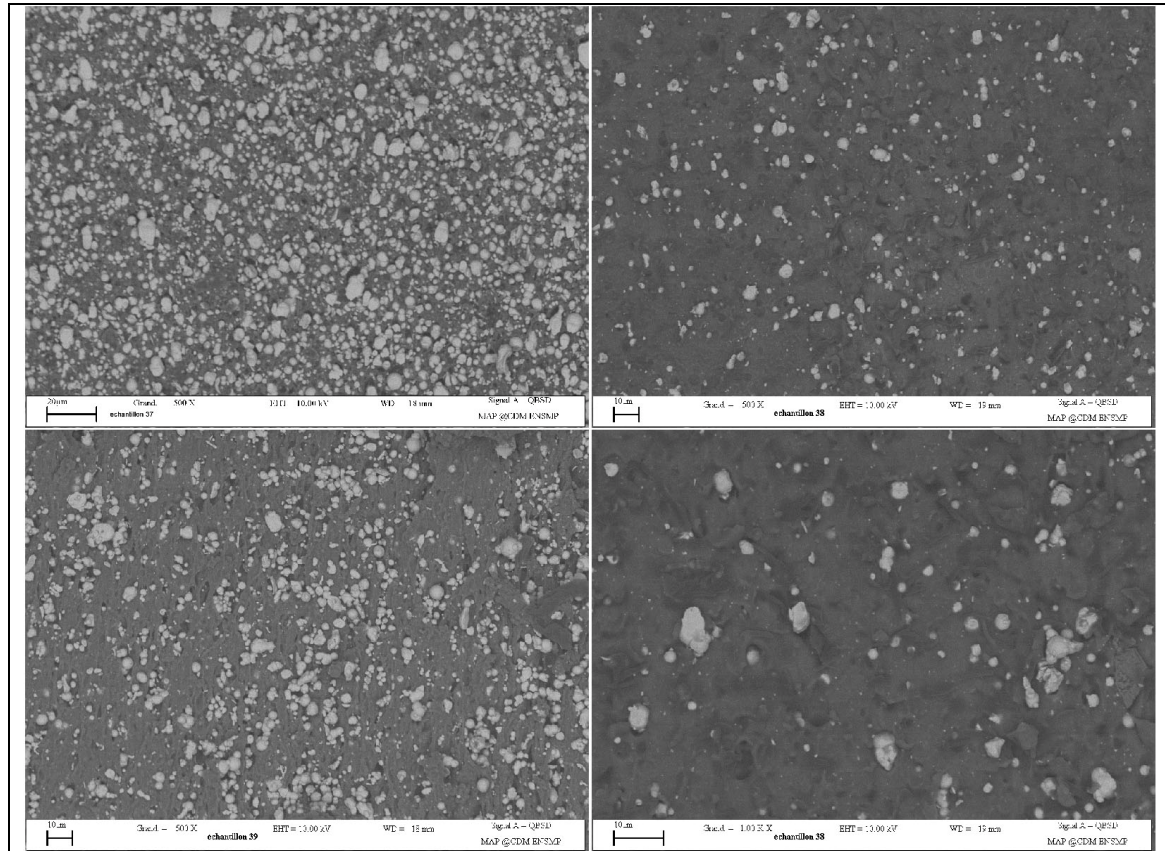
Trois types de matériaux composites à matrice élastomère sont utilisés par E.A.D.S. Ces matériaux ont été préparés et observés au Centre de Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à Evry.

Concernant la préparation, ceux-ci ont été découpés grossièrement : en effet le matériau de par sa nature élastique empêche une découpe fine, celui-ci se contractant sur lui-même. Cette manipulation induit une surface de matériau imparfaitement plane et un arrachement de certains grains.

L'observation a été réalisée par microscopie électronique à balayage en mode rétrodiffusé. Les images obtenues sont de bonne qualité et n'ont pas besoin d'un lourd prétraitement. Nous avons observé sur les images de la plaque 38 une forte proportion de grains arrachés en raison de la difficulté de préparation (cf. *Fig. 1.2.1*). Par la suite, nous ne détaillerons donc pas tous les résultats obtenus pour ce matériau car ceux-ci comportent une forte part d'imprécision. Plusieurs grossissements ont été utilisés et ont permis d'obtenir trois résolutions d'images (cf. *Tab. 1.2.1*).

| Plaques | Images                       | Résolution   |
|---------|------------------------------|--------------|
| 37      | 37-200-1.tif, 37-200-2.tif   | 0.25µm/pixel |
|         | 37-500-1.tif, 37-500-2.tif   | 0.10µm/pixel |
|         | 37-1000-1.tif, 37-1000-2.tif | 0.05µm/pixel |
| 38      | 38-200-1.tif, 38-200-2.tif   | 0.25µm/pixel |
|         | 38-500-1.tif, 38-500-2.tif   | 0.10µm/pixel |
|         | 38-1000-1.tif, 38-1000-2.tif | 0.05µm/pixel |
| 39      | 39-200-1.tif, 39-200-2.tif   | 0.25µm/pixel |
|         | 39-500-1.tif, 39-500-2.tif   | 0.10µm/pixel |
|         | 39-1000-1.tif, 39-1000-2.tif | 0.05µm/pixel |

**Tab. 1.2.1 : Images MEB des matériaux composites à matrice élastomère.**



**Fig. 1.2.1 : De gauche à droite et de haut en bas, image 37-500-1.tif du matériau 37, 38-500-1.tif du matériau 38, 39-500-1.tif du matériau 39. En bas à droite, image 38-1000-2.tif du matériau 38. Nous observons sur cette image que de nombreux grains ont été arrachés.**

#### ***1.2.2.2. Prétraitements des images***

Le but de ces prétraitements est de segmenter les images pour pouvoir distinguer clairement matrice et grains. Les images étant de bonne qualité et peu bruitées, nous avons seulement réalisé en prétraitement une convolution des images par un filtre médian de taille 3 x 3 permettant de supprimer ce bruit.

Soit  $I$  une image à support spatial  $D$ , et  $Me$  le filtre médian de taille  $N$ . L'image débruitée  $I'$  est obtenue par :

$$I' = I * Me(I) \text{ avec } Me(I) = I_{N/2}(x) \text{ et } I_0(x) < \dots < I_{N/2}(x) < \dots < I_N(x)$$

Puis, pour binariser les images, nous effectuons un seuillage par maximisation de la variance interclasse (cf. Fig. 1.2.2) (cf. partie 1.1.3.1). Ce prétraitement a été appliqué à toutes les images.

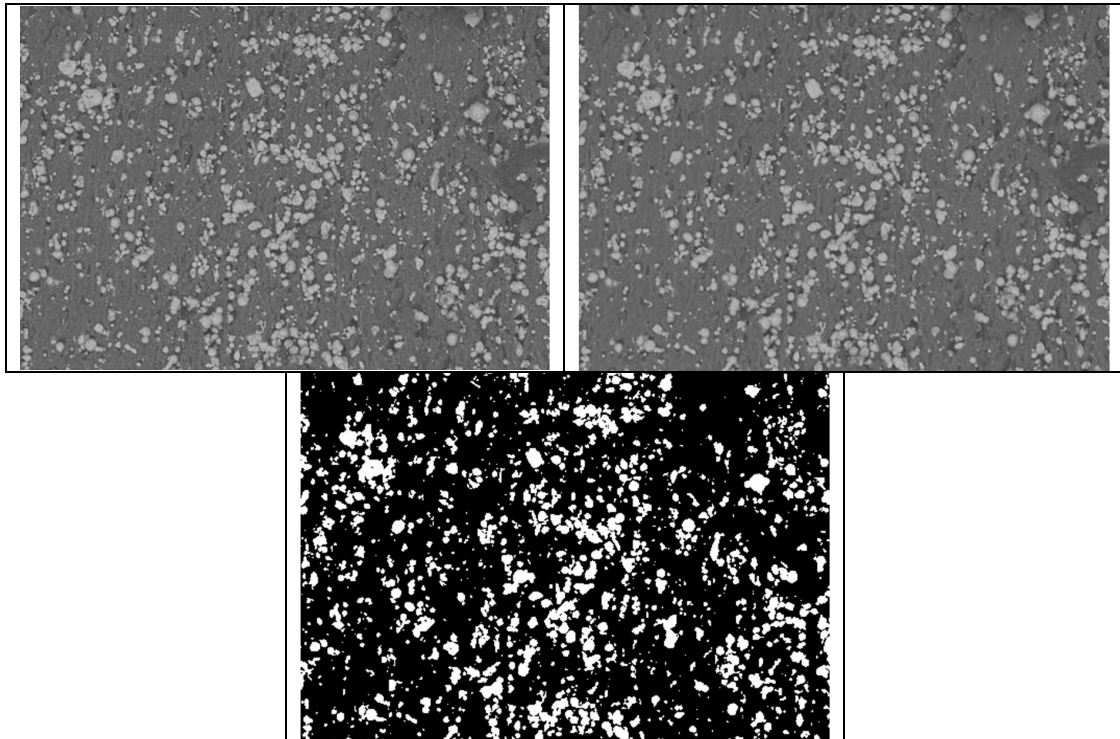


Fig. 1.2.2 : Exemple de prétraitement sur l'image 39-500-1. A droite image initiale, à gauche résultat après filtrage par le filtre médian 3 x 3, en bas image binaire.

### *1.2.2.3. Mesures morphologiques*

Ces mesures morphologiques effectuées sur les images binarisées vont permettre de caractériser le matériau pour lui appliquer un modèle de simulation. Nous avons mesuré la covariance dans plusieurs directions, la granulométrie par ouvertures morphologiques, puis les fractions de surface après érosion de tailles croissantes par des segments et des disques (cf. Annexe). Ces différents résultats nous permettront de dire si la structure est observée à une échelle correcte et de donner la proportion des grains dans le matériau. Ils permettront aussi de donner la taille moyenne des grains, de déterminer si la structure est isotrope, et de soumettre des hypothèses de modèles de simulation à utiliser.

Nous avons utilisé les images de résolution intermédiaire car la forme des grains est facilement discernable et le champ observé important. Nous rappelons que les résultats pour la plaque 38 sont forcément entachés d'erreurs du fait de l'arrachement important des grains.

### *Covariance*

Nous avons mesuré la covariance horizontale et verticale des différentes images (cf. Annexe). Les mesures obtenues nous permettent de dire que les matériaux sont isotropes car les covariances mesurées verticalement et horizontalement sont identiques (cf. Fig. 1.2.4). Les matériaux ont été observés à une échelle convenable et ne présentent pas d'agrégat au vu de l'allure des courbes de covariance. Nous avons aussi mesuré la portée et la fraction surfacique des grains (cf. Tab. 1.2.2).

| Plaque | Résolution    | Fraction surfacique des grains (%) | Portée (µm) |
|--------|---------------|------------------------------------|-------------|
| 37     | 0.2 µm/pixel  | 35.4                               | 3 +/- 1     |
|        | 0.1 µm/pixel  | 35.7                               | 4 +/- 1     |
|        | 0.05 µm/pixel | 37.1                               | 3 +/- 1     |
| 38     | 0.2 µm/pixel  | 3.8                                | 2.5 +/- 1   |
|        | 0.1 µm/pixel  | 5.2                                | 2.5 +/- 1   |
|        | 0.05 µm/pixel | 6.3                                | 2.5 +/- 1   |
| 39     | 0.2 µm/pixel  | 17.3                               | 2.5 +/- 1   |
|        | 0.1 µm/pixel  | 18.1                               | 2.5 +/- 1   |
|        | 0.05 µm/pixel | 28.3                               | 3.5 +/- 0.5 |

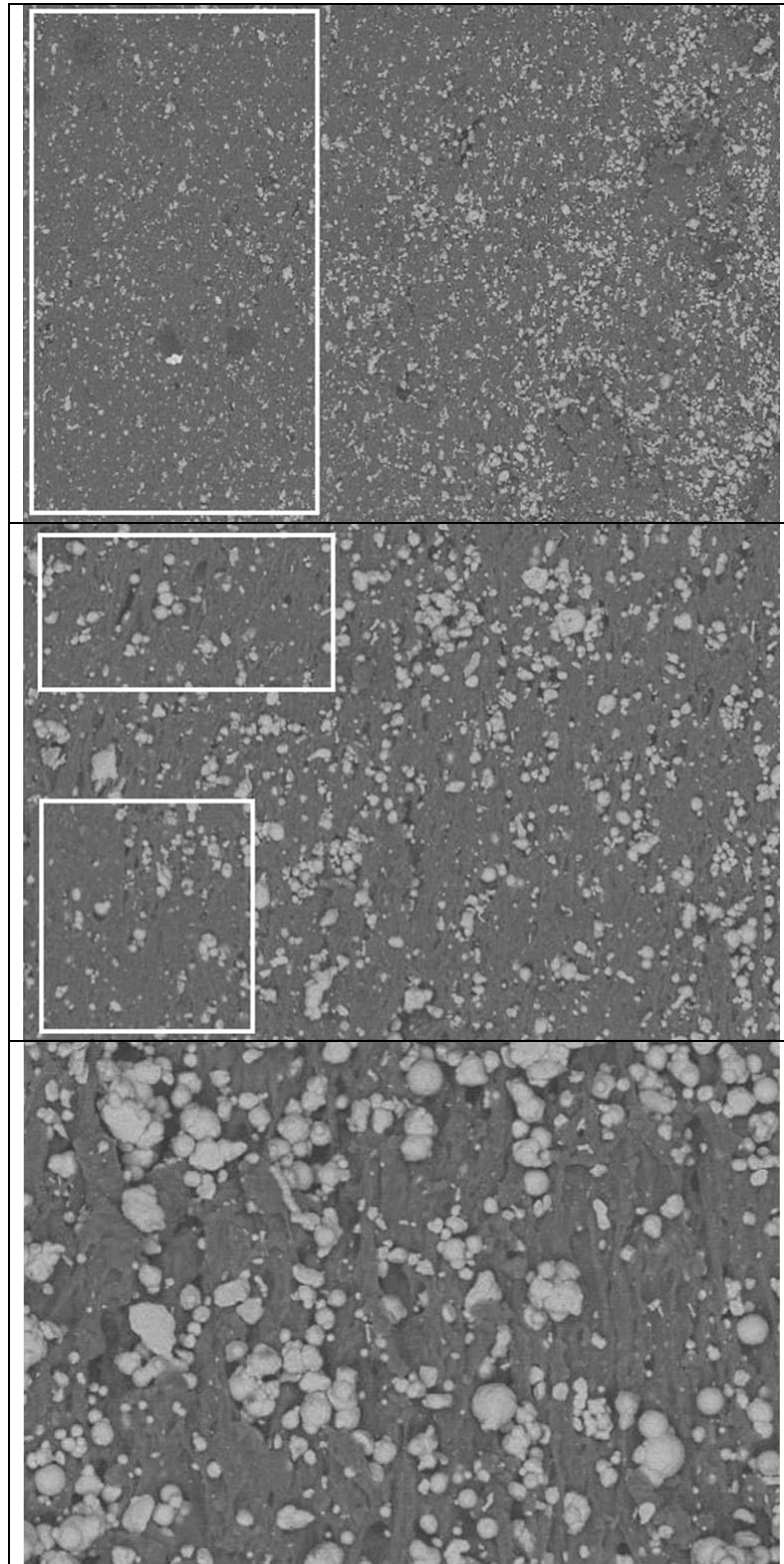
Tab. 1.2.2 : Mesures de la fraction surfacique des grains et de la portée.

### *Commentaires sur les résultats*

Nous pouvons faire les remarques suivantes concernant les résultats obtenus :

- Les résultats de la plaque 38 ne sont pas exploitables à cause d'un arrachement trop important des grains. Ceci est remarquable visuellement sur les images M.E.B. et confirmé par le calcul par rapport aux données fournies par E.A.D.S. (cf. Tab 1.2.3). Par la suite, nous ne présenterons donc pas les résultats obtenus pour ce matériau.
- Les résultats de la plaque 37 (à toutes les résolutions) et 39 (aux résolutions 0.2 µm/pixel et 0.1 µm/pixel) sont en dessous des résultats attendus (cf. Tab 1.2.3). Ceci peut s'expliquer aussi par un arrachement des grains dû à la préparation, arrachement qui serait moins prononcé que pour la plaque 38.
- Pour la plaque 39, nous observons une surestimation de la fraction surfacique des grains sur les images de résolutions 0.05 µm/pixel par rapport aux fractions surfaciques calculées d'après les données fournies par E.A.D.S.. Ceci pourrait s'expliquer de deux manières : premièrement, nous n'avons pas travaillé sur une coupe de matériau « infiniment mince ». En effet, sur les images M.E.B. obtenues, nous observons entièrement tout le volume des grains, c'est-à-dire que chaque grain est représenté par son diamètre maximum. Les observations étant réalisées en contraste d'électrons rétrodiffusés (10kV), des électrons peuvent passer au travers de la matrice polymère puis être rétrodiffusés par les bords des particules métalliques, même si celles-ci sont sous-jacentes, lorsque l'épaisseur du polymère à cet endroit n'est pas trop grande. Le contraste sur l'image apparaîtra alors blanc sans aucune trace de polymère. Ce type de contraste peut donc sonder le matériau un peu en profondeur et donc conduire à une surestimation de la fraction surfacique des grains. Ceci ne serait pas le cas sur une « vraie » coupe, les diamètres maximums des grains n'apparaissant pas forcément. Deuxièmement, nous observons un arrachement localisé des grains du matériau 39 (cf. Fig. 1.2.3). Ces zones d'arrachement ne sont pas observées sur les images de résolution 0.05 µm/pixel et n'entraînent donc pas de sous-estimations.





**Fig. 1.2.3 : Images de la plaque 39 de résolution faible à élevée (de haut en bas). Les cadres en blanc délimitent des zones où l'on peut repérer un fort arrachement de grains.**

| Plaque | Résolution                      | Aa mesurée* (%) | Aa calculée** (%) |
|--------|---------------------------------|-----------------|-------------------|
| 37     | 0.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 35.4            | 46                |
|        | 0.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 35.7            |                   |
|        | 0.05 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ | 37.1            |                   |
| 38     | 0.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 3.8             | 10.7              |
|        | 0.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 5.2             |                   |
|        | 0.05 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ | 6.3             |                   |
| 39     | 0.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 17.3            | 23.16             |
|        | 0.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$  | 18.1            |                   |
|        | 0.05 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ | 28.3            |                   |

Tab. 1.2.3 : Fraction surfacique des grains mesurée sur les images MEB (\*) et calculée grâce aux données communiquées par EADS (\*\*).

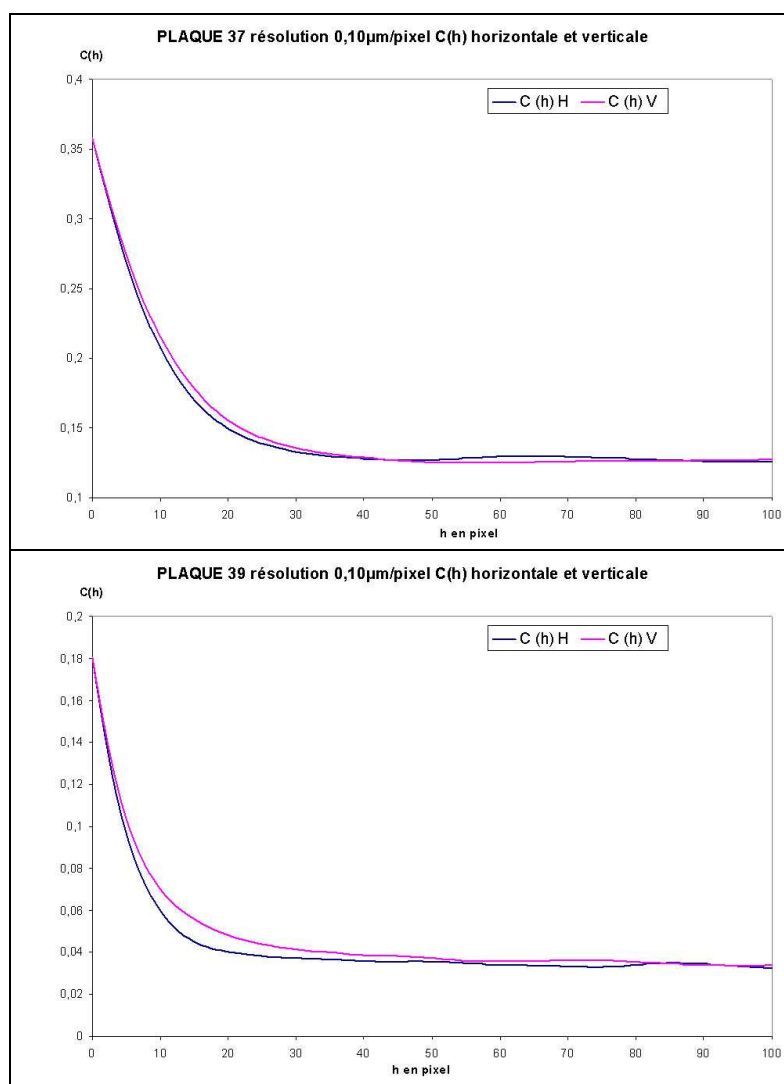


Fig. 1.2.4 : Mesures des covariances horizontale et verticale sur les plaques 37 et 39.



### Granulométrie par ouvertures morphologiques

Les résultats obtenus pour les images des plaques 37 et 39 sont donnés ci-après (cf. *Fig. 1.2.5*) (cf. *Annexe*). Nous pouvons observer des grains de tailles diverses avec une forte proportion de grains de petites tailles. Ceci est typique de grains dont les diamètres suivent une loi exponentielle.

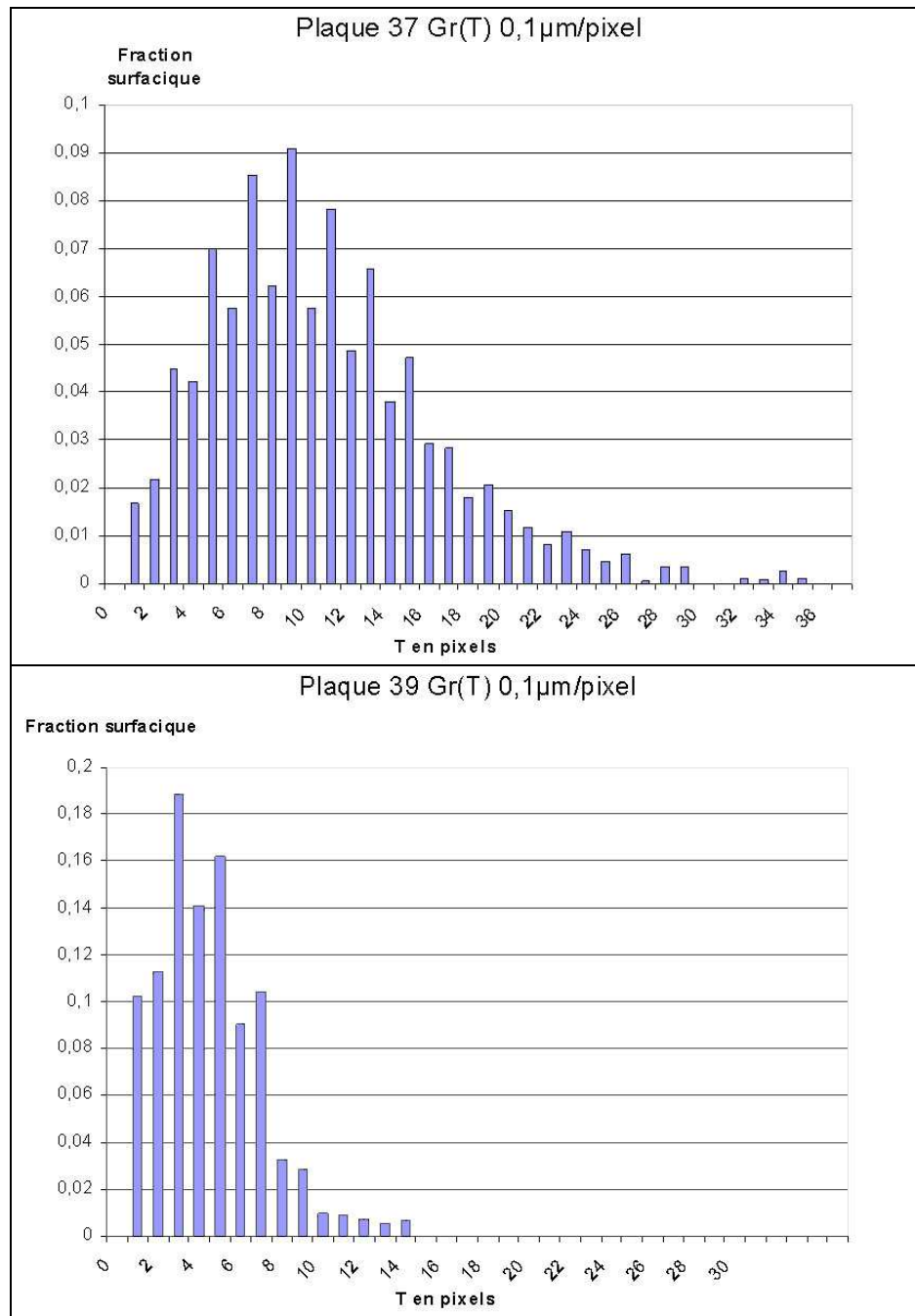
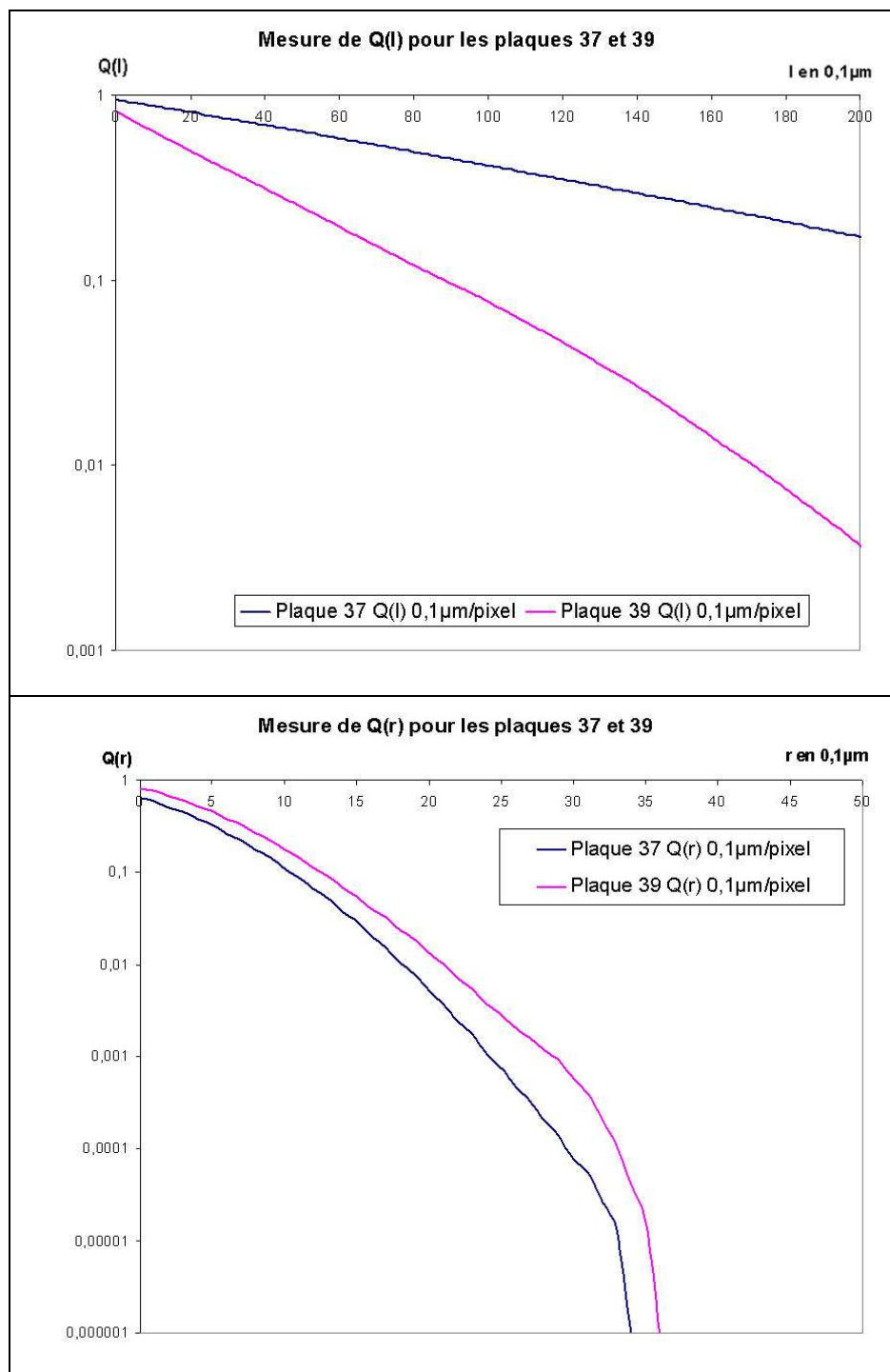


Fig. 1.2.5 : Granulométrie des matériaux 37 et 39

### *Fraction surfacique après érosion par des segments et des disques*

Les mesures de  $Q(l)$  et  $Q(r)$  (cf. Annexe) sont présentées ci-après (cf. Fig. 1.2.6). L'allure en exponentielle des courbes de  $Q(l)$ , ainsi que l'allure en exponentielle - trinôme des courbes de  $Q(r)$ , laissent présager de la possibilité de simuler les matériaux 37 et 39 à l'aide d'un modèle de type schéma booléen à grains primaires convexes.



**Fig. 1.2.6 : Mesures de  $Q(r)$  et  $Q(l)$  pour les plaques 37 et 39. L'axe des ordonnées est représenté en échelle logarithmique.**

### 1.2.2.4. Modèle de simulation

Les résultats obtenus au chapitre précédent laissent présager qu'un schéma booléen de sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle pourrait convenir pour simuler le matériau des plaques 37 et 39. Lorsque le modèle sera calé avec les bons paramètres, nous ferons une vérification pratique à l'aide des images simulées de matériaux. Pour cela nous nous servirons des résultats obtenus sur les mesures de covariance ainsi que sur les mesures d'érosion de la matrice par des segments ou des disques de tailles croissantes.

#### Calage du modèle

Supposons que les images des plaques 37 et 39 puissent être simulées par un schéma booléen de sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle. Si tel est le cas, la courbe de covariance moyenne de la matrice mesurée sur ces images doit suivre une expression théorique connue.

Pour un schéma booléen, la covariance du complémentaire des grains  $Q(h)$  a une expression de la forme :

$$Q(h) = q^{2-r(h)}$$

avec  $q$  fraction surfacique de la matrice et  $r(h)$  covariogramme géométrique normalisé. Pour une sphère dont le diamètre suit une loi exponentielle,  $r(h)$  est donné par :

$$r(h) = \left(1 + \frac{h}{2D}\right) e^{-\frac{h}{D}} \text{ pour } h \geq 0, D \text{ désignant un paramètre à déterminer.}$$

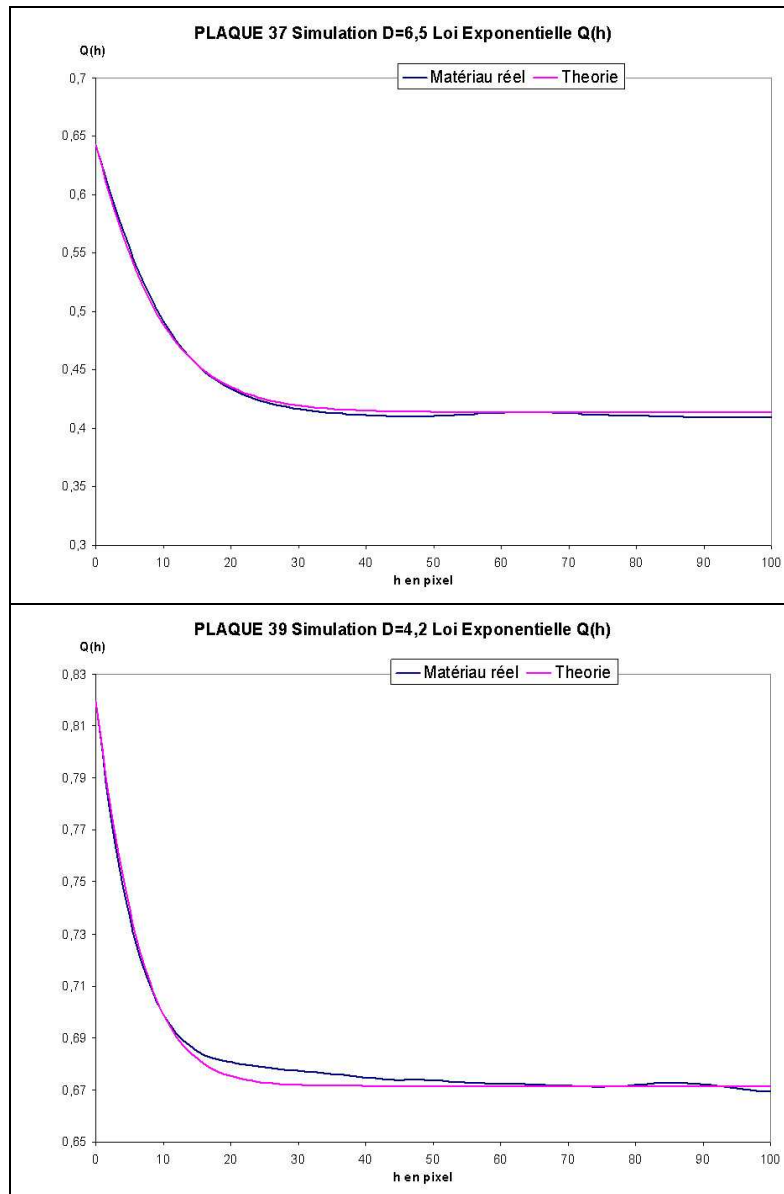
Ces équations permettent de valider le modèle choisi et de caler la valeur de  $D$  à l'aide des courbes de covariance. Pour cela, nous ajustons par les moindres carrés les courbes théoriques sur les courbes mesurées sur les images de résolution  $0.1\mu\text{m}/\text{pixel}$  des plaques 37 et 39.

La valeur de  $D$  retenue est telle que  $\sum_h \sqrt{(Q_{\text{théorie}}(h) - Q_{\text{mesurée}}(h))^2}$  soit minimum.

Nous pouvons observer que les covariances  $Q(h)$  mesurées sur les images suivent assez bien l'équation du modèle choisi (cf. Tab. 1.2.4 et Fig. 1.2.7), les coefficients de détermination étant de 0.94 et 0.89 pour les matériaux 37 et 39 respectivement.

| Plaque                                | 37    | 39    |
|---------------------------------------|-------|-------|
| p (fraction surfacique des grains)    | 0.357 | 0.181 |
| q (fraction surfacique de la matrice) | 0.643 | 0.819 |
| D (déterminé d'après $Q(h)$ )         | 6.5   | 4.2   |

Tab 1.2.4 : Détermination de  $D$  pour les plaques 37 et 39 observées par MEB.



**Fig. 1.2.7 : Calage de la covariance théorique sur les mesures de Q(h) des images des plaques 37 et 39.**

Pour vérifier si les estimations de D et le modèle de simulation sont corrects, nous pouvons aussi utiliser les courbes  $Q(l)$  (fraction surfacique de la matrice après érosion par des segments) établies précédemment.

Pour un schéma booléen,  $Q(l)$  a une expression de la forme :

$$Q(l) = q^{1 - l r'(0)}$$

Pour des sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle, l'expression de  $r(h)$  est :

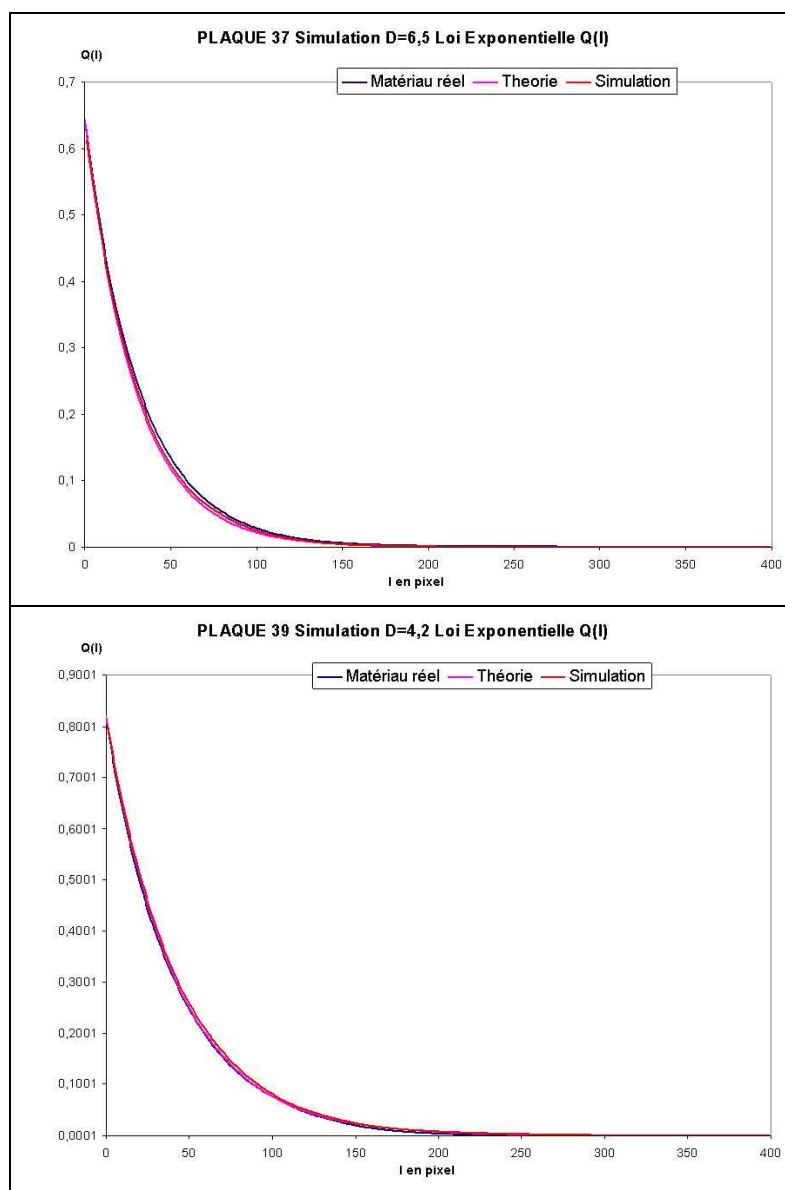
$$r(h) = \left(1 + \frac{h}{2D}\right) e^{-\frac{h}{2D}}, \text{ soit } r'(h) = -\frac{1+h}{2D} e^{-\frac{h}{2D}} \text{ d'où } r'(0) = -\frac{1}{2D}$$

Pour les matériaux 37 et 39, les estimations de  $D$  donnent les expressions théoriques suivantes pour  $Q(l)$  :

Plaque 37 :  $Q(l) = 0.643^{1 - \frac{1}{2 \times 6.5}}$

Plaque 39 :  $Q(l) = 0.819^{1 - \frac{1}{2 \times 4.2}}$

Nous pouvons observer que les courbes théoriques suivent bien les courbes mesurées sur les images réelles (cf. *Fig. 1.2.8*), ce qui valide le choix du modèle ainsi que les estimations de  $D$ .



**Fig. 1.2.8 : Comparaisons entre les mesures de  $Q(l)$  sur les images réelles et celles calculées dans le cadre d'un schéma booléen de sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle.**

### ***Simulation et validation du modèle***

La création des images 3D de peut se décomposer en trois étapes :

- Tout d'abord, nous devons estimer le nombre de points à simuler. Celui-ci suit une loi de Poisson de paramètre  $\theta$ , avec

$$\theta = \frac{-\ln(1 - V_v)}{\bar{V}(A')} \quad \text{avec } \bar{V}(A') = 8D^3$$

- Ensuite, le placement des centres des sphères se fait suivant une loi uniforme.
- Puis, pour chaque sphère, nous tirons au sort son rayon en suivant une loi exponentielle :

Soit  $x$  le diamètre de la sphère. Nous voulons que  $x$  suive la densité de probabilité suivante:

$$f(x) = \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{D}x}$$

La fonction de répartition correspondante est :

$$F(x) = 1 - e^{-\frac{1}{D}x}, F(x) \in [0;1]$$

En exprimant  $x$  en fonction de  $F(x)$ , nous obtenons :

$$x = -D \ln(1 - y) \quad \text{avec } y = F(x)$$

Nous pouvons alors générer  $x$  en générant  $y$  à partir de  $U$  entre  $[0; 1]$ , ce qui est par exemple facilement réalisable en langage C par l'utilisation de la fonction « random ».

Des images tridimensionnelles des matériaux 37 et 39 ont été générées à l'aide du modèle aléatoire précédemment déterminé (cf. *Fig. 1.2.9*). Les paramètres de simulation sont rappelés dans le tableau *Tab. 1.2.5*.

| Matériaux | 37    | 39    |
|-----------|-------|-------|
| $V_v$     | 0.357 | 0.181 |
| $D$       | 6.5   | 4.2   |

**Tab. 1.2.5 : Paramètres de simulation des matériaux 37 et 39. Le modèle utilisé est un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle.**

Nous avons prélevé des coupes 2D (cf. *Fig. 1.2.10*) et réalisé des mesures de  $Q(h)$ ,  $Q(l)$  et  $Q(r)$ , que nous avons comparées aux mesures obtenues sur les images réelles (cf. *Fig. 1.2.11* et *1.2.12*). Nous pouvons constater que la covariance et la fraction surfacique de la matrice après érosion par des segments et par des disques sont bien reproduites. Les légères différences observées pour les résultats de la plaque 39 viennent probablement de l'arrachement de quelques grains sur ce matériau au cours de la préparation. Nous pouvons considérer que le modèle de schéma booléen de sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle permet de simuler correctement les plaques 37 et 39.

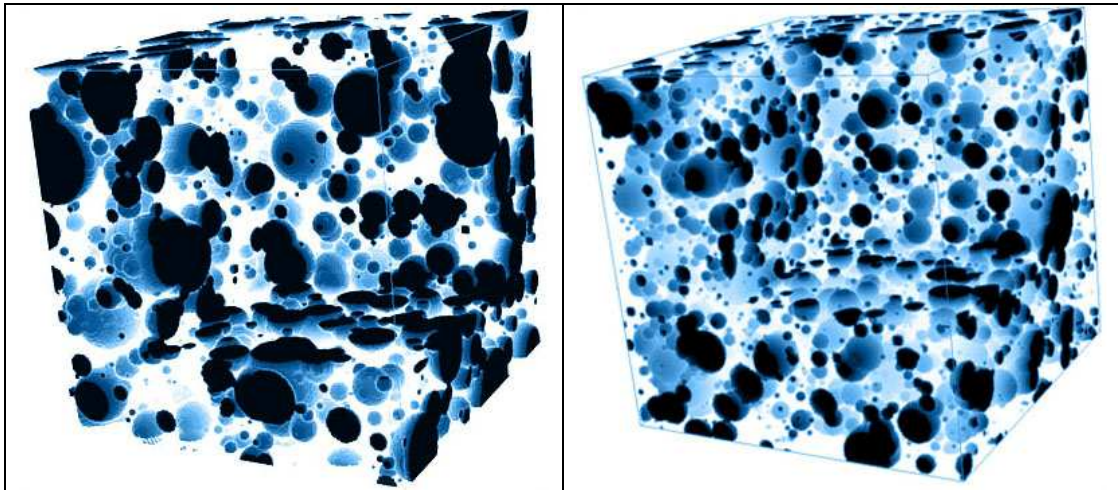


Fig. 1.2.9 : Simulations 3D des matériaux 37 (à gauche) et 39 (à droite). Volume :  $200^3$  voxels, échelle :  $0.2\mu\text{m}/\text{voxel}$ .

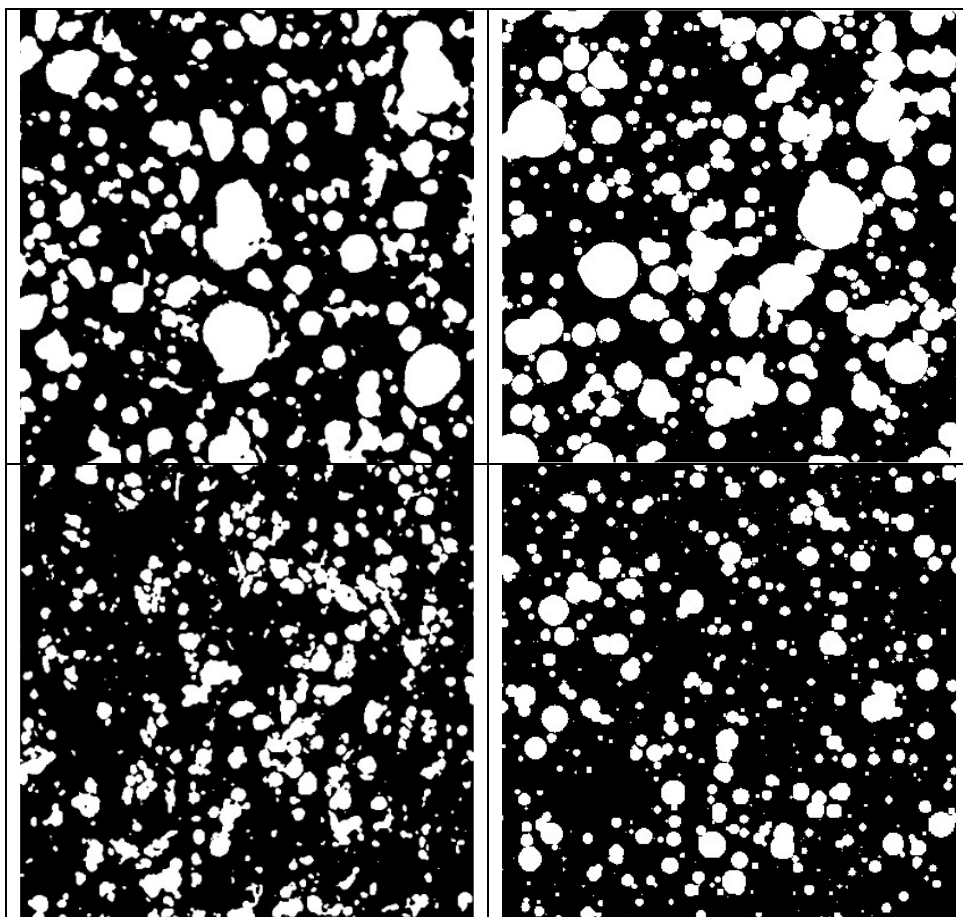


Fig. 1.2.10 : Comparaison entre images MEB des matériaux (à gauche) et coupes 2D des simulations (à droite). En haut, matériau 37; en bas, matériau 39. Résolution :  $0.1\mu\text{m}/\text{pixel}$ .

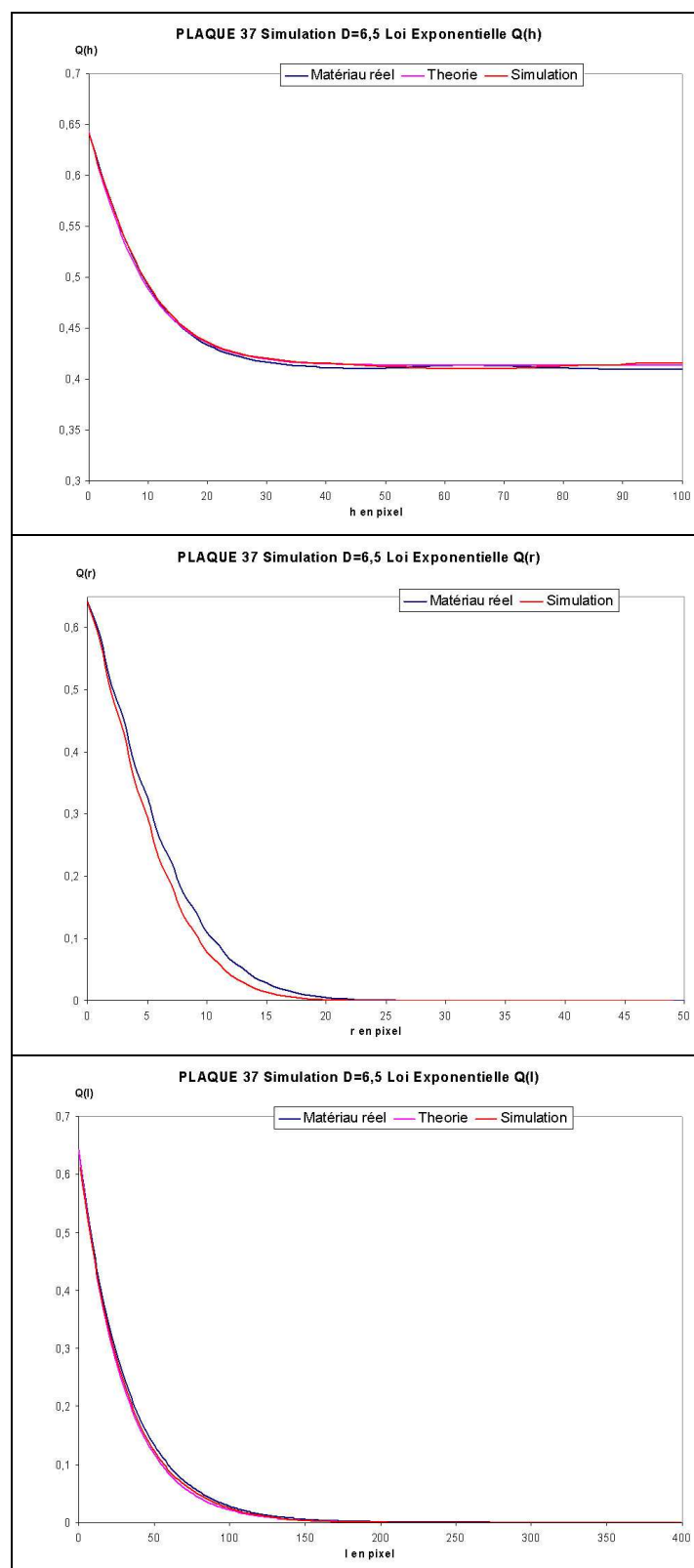
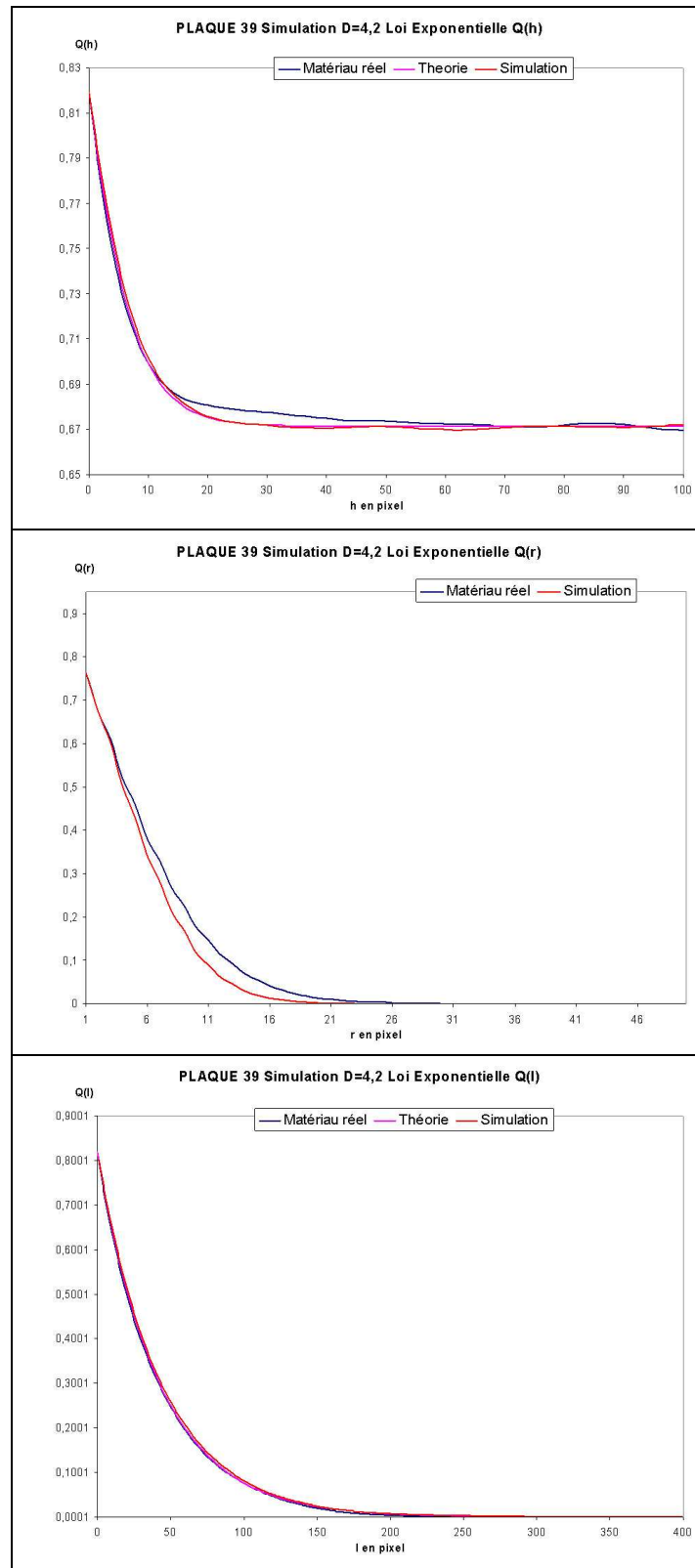


Fig. 1.2.11 : Comparaisons des courbes  $Q(h)$ ,  $Q(r)$  et  $Q(l)$  entre images réelles et simulées pour la plaques 37.

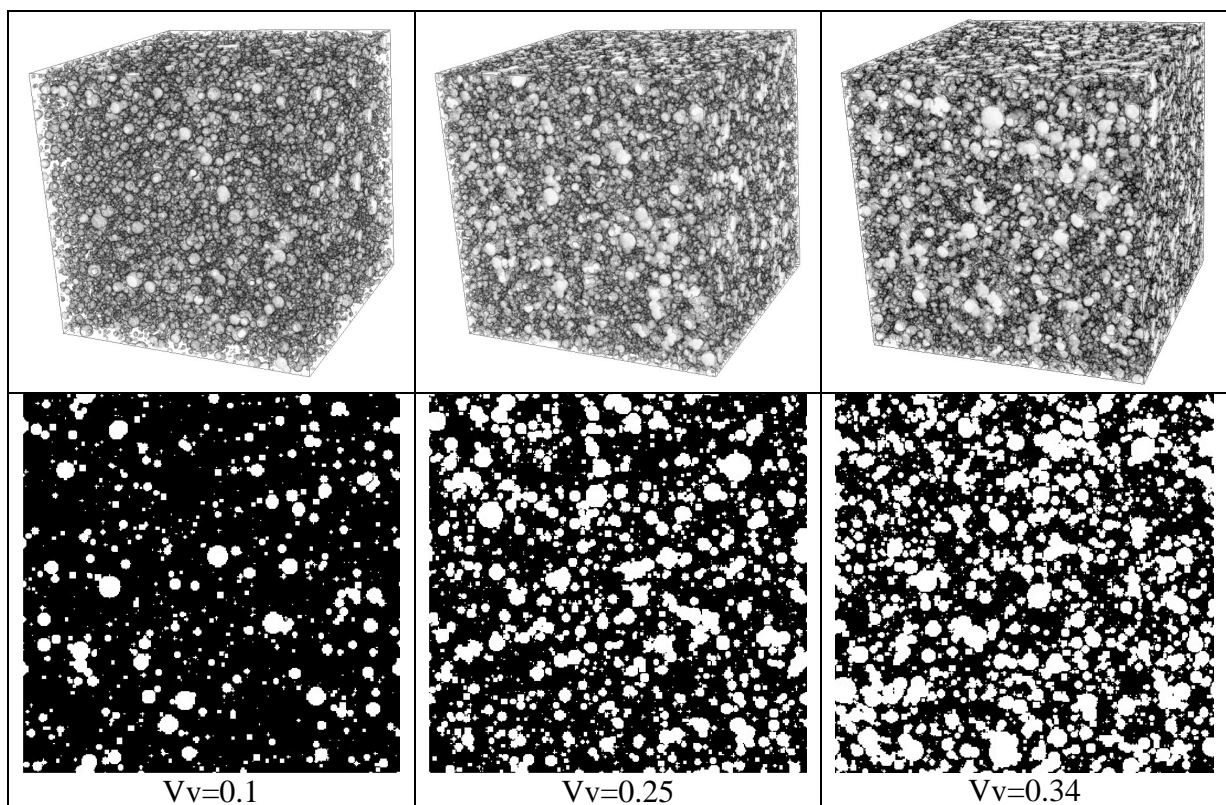




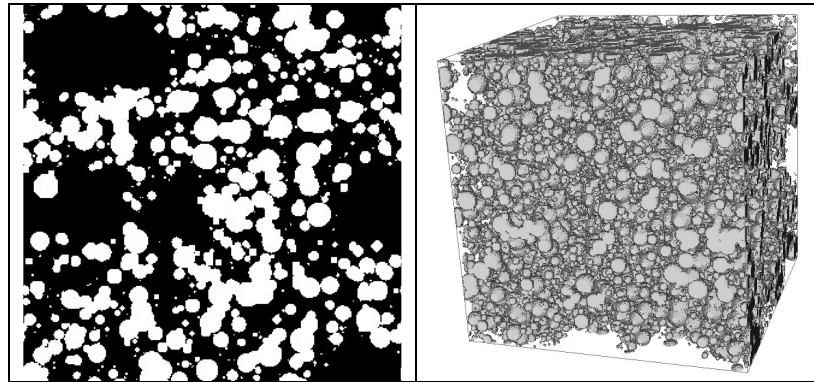
**Fig. 1.2.12 : Comparaisons des courbes  $Q(h)$ ,  $Q(r)$  et  $Q(l)$  entre images réelles et simulées pour la plaques 39.**

### ***Extensions : création de matériaux virtuels***

Un des intérêts des modèles aléatoires est de permettre facilement la création de nouveaux matériaux virtuels. De plus, ces nouveaux matériaux peuvent être reliés à des procédés de fabrication réalistes. Si nous prenons comme exemple le modèle aléatoire servant à modéliser les matériaux élastomères utilisés par E.A.D.S., c'est-à-dire un schéma booléen de sphères dont le rayon suit une loi exponentielle, ce modèle comporte deux paramètres. Le premier est la fraction volumique des grains du matériau : en faisant varier ce paramètre, nous pouvons créer de nouveaux matériaux virtuels, correspondant à des matériaux réels fabriqués avec une quantité de poudre métallique différente (cf. *Fig. 1.2.13*). Le deuxième paramètre la loi des rayons des sphères. Un changement de cette loi (par exemple utilisation de la loi Gamma en remplacement de loi exponentielle) correspond à un changement du type de poudre métallique qui pourrait être utilisé pour fabriquer le matériau. Nous pouvons aussi faire varier la distribution spatiale des grains dans la matrice en utilisant une modélisation multi-échelles [Jeulin, 1991] [Delarue, 2001]. Cet aspect sera abordé en détail dans la partie 1.3. Au niveau du procédé de fabrication, ceci peut être relié à un mode de mélange différent (énergie ou durée du mélange) (cf. *Fig. 1.2.14*).



**Fig. 1.2.13 : Création de nouveaux matériaux virtuels. Variations de la fraction volumique du modèle aléatoire. Ceci correspond à une variation de la quantité de poudre métallique.**



**Fig. 1.2.14 : Création de nouveaux matériaux virtuels. Un changement de la durée ou de l'énergie de mélange lors de la fabrication du matériau peut être simulé en utilisant des modèles aléatoires multi-échelles.**

### ***1.2.2.5. Conclusion***

Des matériaux composites de matrice élastomère à propriétés magnétiques conçus par EADS ont été observés par microscopie électronique à balayage en contraste d'électrons rétrodiffusés. Le travail de préparation et d'observation a été réalisé au Centre des Matériaux de l'ENSMP à Evry. Deux des trois matériaux ont pu être analysés: il s'agit des matériaux 37 et 39. La plaque 38 a subi de fortes détériorations au cours de sa préparation (arrachement des grains visible sur les images MEB) et n'a pas pu être analysée correctement. Les images obtenues ont été prétraitées pour être ensuite binarisées. Ce traitement a consisté en l'application d'un filtre médian, puis d'un seuillage par maximisation de la variance interclasse. Des mesures morphologiques ont été réalisées sur ces images binaires : covariance, granulométrie par ouverture, fraction surfacique de la matrice après érosion par des segments et par des disques. Celles-ci ont permis de proposer un modèle de simulation qui a pu être validé. Ce modèle, permettant de modéliser les matériaux 37 et 39, est un schéma booléen de sphères dont les diamètres suivent une loi exponentielle.

### 1.2.3. Etude de matériaux nanocomposites noir de carbone

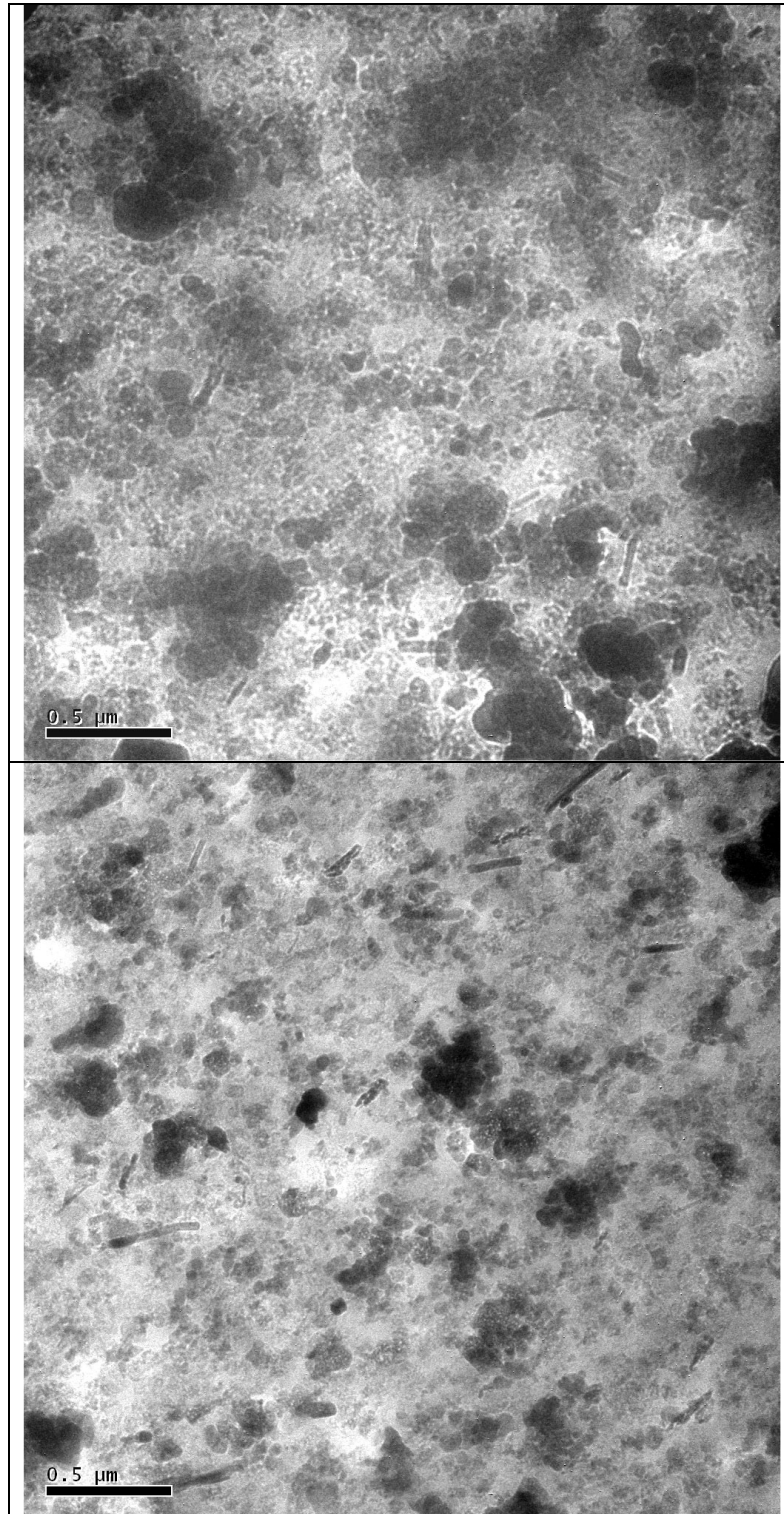
Dans cette partie, nous aborderons la préparation, l'observation, l'étude et la modélisation d'un matériau nanocomposite à matrice élastomère. D'après les informations initiales fournies par EADS, ce matériau est chargé en noir de carbone. Nous nous intéresserons au changement de la morphologie du matériau au cours du mélange. Pour ce faire, différents prélèvements ont été effectués au cours du mélange. A partir de ces prélèvements, des échantillons ont été préparés à l'aide d'un cryo-ultramicrotome pour être observés par microscopie électronique en transmission. Nous aborderons dans un premier temps la description, la préparation et l'observation de ces matériaux. Ensuite nous expliquerons les traitements d'images qui ont été appliqués permettant la segmentation charge – matrice élastomère. Nous verrons ensuite les mesures morphologiques qui ont été effectuées sur ces images, puis présenterons enfin un modèle de milieu aléatoire adapté à ce type de matériaux.

#### 1.2.3.1. Préparation et observation

E.A.D.S. utilise un matériau nanocomposite à matrice élastomère dans le but d'obtenir des propriétés électriques spécifiques. L'élaboration est réalisée à l'aide d'une poudre de noir de carbone mélangée à une matrice élastomère. Pour cette étude, nous nous intéressons au changement de morphologie de la structure du matériau au cours du mélange de la charge avec la matrice élastomère. Six prélèvements ont été effectués. Le premier a été réalisé à deux minutes de temps de mélange. Les cinq autres sont espacés d'un intervalle de deux minutes. Dans ce chapitre, nous étudierons les prélèvements 1 (2 minutes de mélange) et 6 (12 minutes de mélange) (cf. Fig. 1.2.15).

En raison de sa nature proche de celle du caoutchouc, la préparation du matériau a été réalisée à froid à l'aide d'un cryo-ultramicrotome. Cet appareil permet un refroidissement par azote liquide de l'échantillon et est muni de couteaux motorisés, permettant la découpe contrôlée de lames minces, ainsi que d'un microscope optique permettant d'observer l'opération. Cette partie a été effectuée au Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares à THIAIS. L'appareil utilisé est un LEICA UltraCut (LEICA EM FCS pour le cryo-ultramicrotome, LEICA MZ6 pour le microscope de contrôle). Pour réaliser les coupes de lames minces, l'échantillon est refroidi à environ  $-20^{\circ}\text{C}$ , et la vitesse de découpe fixée à  $0.2\text{mm.s}^{-1}$ . L'épaisseur des lames minces obtenues est de l'ordre de 40 à 80 nm.

L'observation des échantillons a été réalisée au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à EVRY à l'aide d'un microscope électronique en transmission TECNAI 20F ST. Les images obtenues comportent 256 niveaux de gris par pixel et ont une résolution de 3nm par pixels (cf. Fig. 1.2.15).



**Fig. 1.2.15 : en haut, observation d'une lame mince tirée du prélèvement 1 (2 minutes de temps de mélange). En bas, observation d'une lame mince tirée du prélèvement 6 (12 minutes de temps de mélange).**

### 1.2.3.2. Prétraitements des images

Pour chacun des deux prélèvements, une douzaine d'images prises au microscope électronique en transmission ont été sélectionnées. Sur ces images, la charge apparaît noir et la matrice élastomère blanche. Nous pouvons observer que la charge apparaît différemment lorsqu'ils débouchent à la surface supérieure de la coupe (ils sont très noirs et nets) et lorsqu'ils sont situés dans l'épaisseur (la charge apparaît alors un peu flous et gris clairs), ceci en raison de mécanismes de diffusion des électrons par la matrice élastomère. Pour pouvoir segmenter correctement la charge et la matrice élastomère, nous allons devoir au préalable débruiter et rendre les images les plus homogènes possibles. Pour cela nous allons effectuer la série de traitements ci-après, en travaillant sur les images en négatifs (la charge apparaît blancs et la matrice élastomère apparaît noire). Nous illustrerons cette série de traitements sur une image du prélèvement 1 (Fig. 1.2.16 à Fig. 1.2.19) :

- Dans un premier temps nous allons débruiter le léger bruit des images à l'aide d'un filtre médian de taille 3x3 (cf. *partie 1.2.2.2.*). De petits points noirs de l'ordre de 1 à 2 pixels subsistent encore sur la charge. Pour les enlever, nous effectuons une fermeture morphologie avec un disque de rayon 2 pixels comme élément structurant. Nous obtenons l'image  $I_1$  (cf. Fig. 1.2.16).

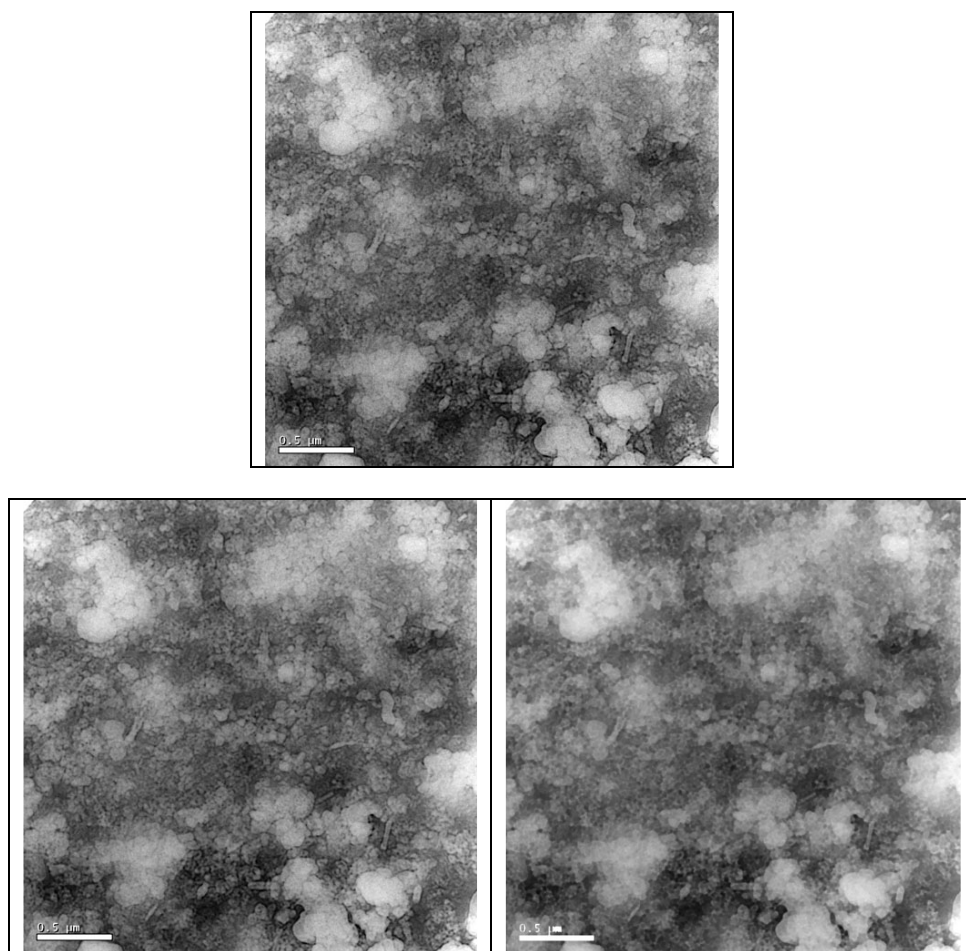
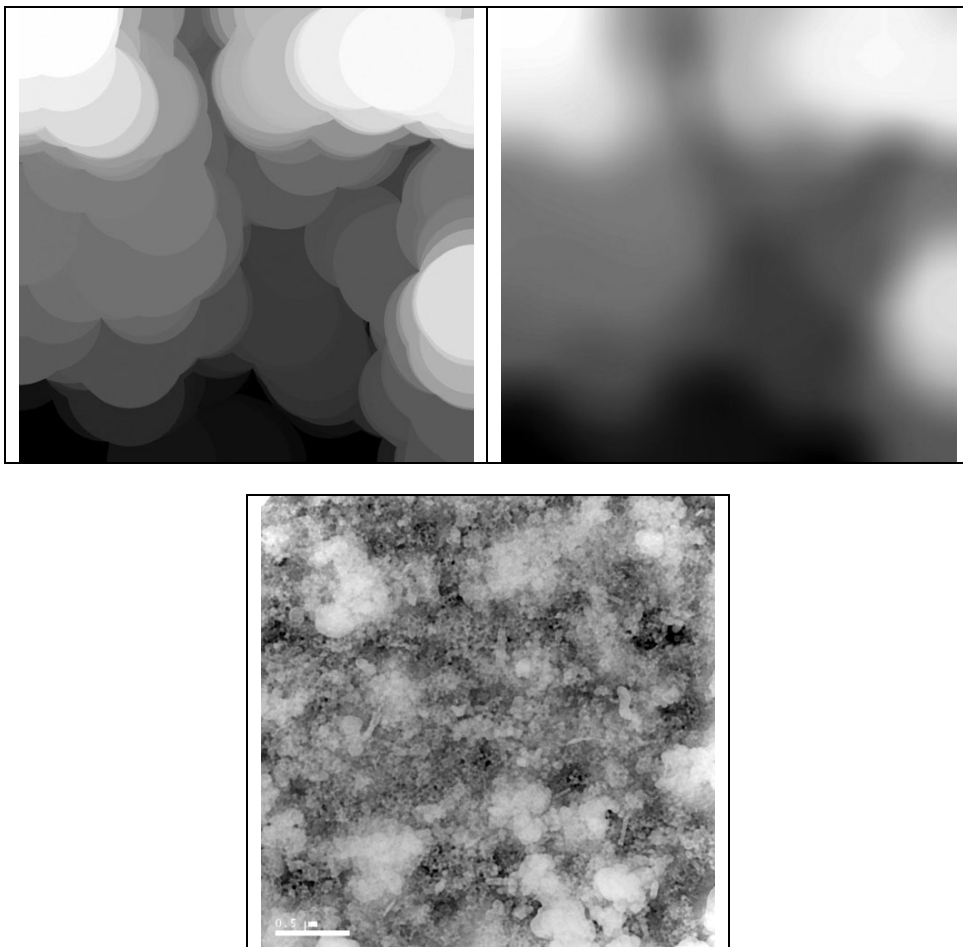


Fig. 1.2.16 : En haut, image négative initiale. A gauche, image après filtrage médian et à droite après filtrage par fermeture morphologique (image  $I_1$ ).

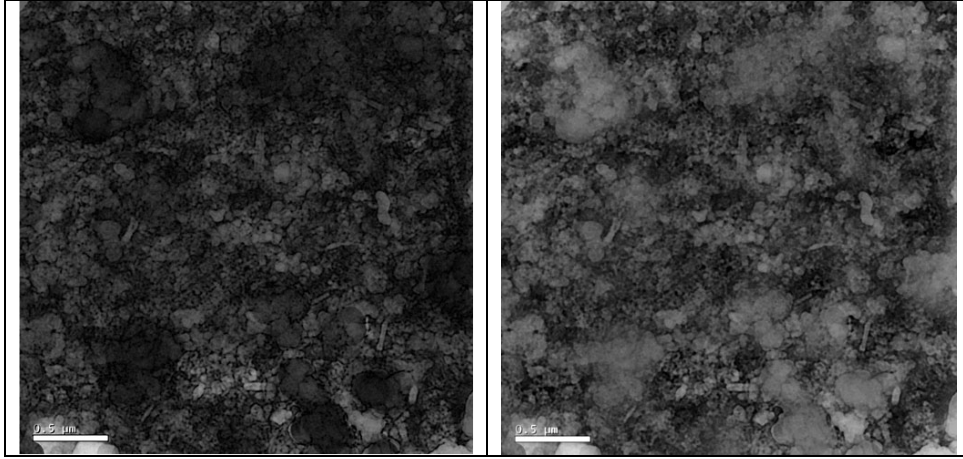


- Pour rendre la charge observée dans l'épaisseur aussi blanc qu'en surface, nous allons réaliser une correction de dérive. Cette méthode est inspirée de la méthode du « Top Hat » [Serra, 1982]. Nous effectuons sur l'image  $I_1$  une ouverture morphologique de très grande taille, supérieure à la taille des agrégats de la charge, avec un disque de rayon 120 comme élément structurant. Nous lisons cette image à l'aide d'un « Box Filter » (filtrage « passe bas » composé de coefficients de convolution de poids uniforme) de taille 120x120. Nous obtenons l'image  $I_2$ . L'image corrigée de sa dérive sera obtenue en effectuant une soustraction LIP (Logarithmic Image Processing) [Jourlin et Pinoli, 2001] entre l'image  $I_1$  et  $I_2$ . L'utilisation de la soustraction LIP, à la place de la soustraction classique, permet dans notre cas d'obtenir de meilleurs résultats en évitant des saturations locales de l'image. Ceci est dû au fait que la charge observée dans l'épaisseur a une réponse en contraste logarithmique en fonction de la profondeur. Nous obtenons après cette correction de dérive l'image  $I_3$  (cf. Fig. 1.2.17).



**Fig. 1.2.17 :** A gauche, image après ouverture morphologique et à droite après « Box filter » ( image  $I_2$  ) .  
En bas, soustraction LIP de  $I_1 \triangle I_2$  (image  $I_3$ ).

- Certains grains de la charge présents dans l'épaisseur de la coupe mince n'apparaissent encore que faiblement blanc sur l'image  $I_3$ . Pour augmenter leur valeur en niveau de gris, nous effectuons un « Top Hat » sur l'image  $I_1$  avec comme élément structurant un disque de rayon 30. Nous obtenons l'image  $I_4$  que nous additionnons pixel par pixel à l'image  $I_3$  pour obtenir l'image  $I_5$  (cf. Fig. 1.2.18).



**Fig. 1.2.18 : A gauche, image après « Top Hat » sur l'image  $I_1$  (image  $I_4$ ). A droite addition des image  $I_4$  et  $I_3$  (image  $I_5$ ).**

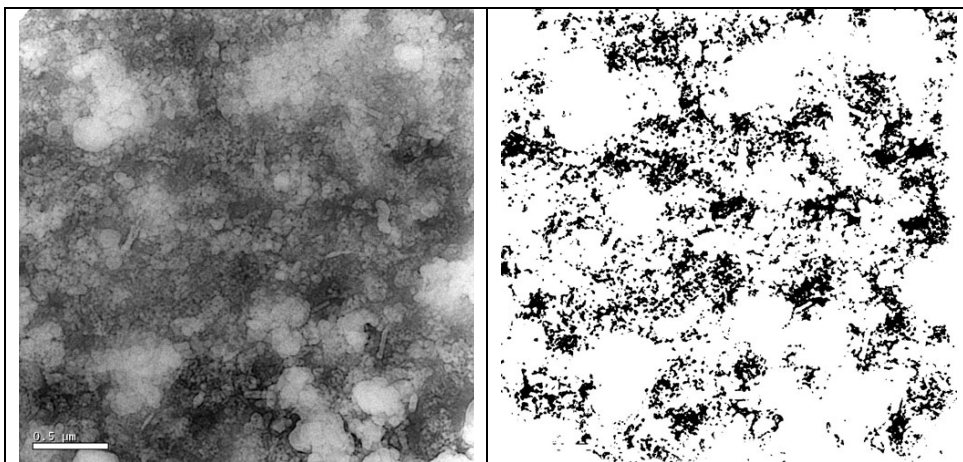
- L'image finale est obtenue en utilisant un seuillage binaire automatique (cf. *Fig. 1.2.19*). Dans notre cas, le seuillage par préservation des moments est très efficace [Tsai, 1985][Sahoo et al., 1988]. Dans cette méthode, la valeur du seuil est calculée pour préserver les moments du signal initial et les moments du signal seuillé. Les moments d'ordre  $\alpha$  sont calculés par :

$$m_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{L-1} i^\alpha h(i)$$

Avec  $N$  nombre de pixels de l'image,  $h$  histogramme non normalisé de l'image, et  $L$  taille de l'histogramme. Le seuil  $t$  recherché est alors obtenu par la formule suivante :

$$t = \frac{z - m_1}{\sqrt{c_1^2 - 4c_0}}$$

$$\text{Avec } c_0 = \frac{m_1 m_3 - m_2^2}{m_2 - m_1^2}, \quad c_1 = \frac{m_1 m_2 - m_3}{m_2 - m_1^2}, \quad \text{et } z = \frac{1}{2} \left( \sqrt{c_1^2 - 4c_0} - c_1 \right).$$

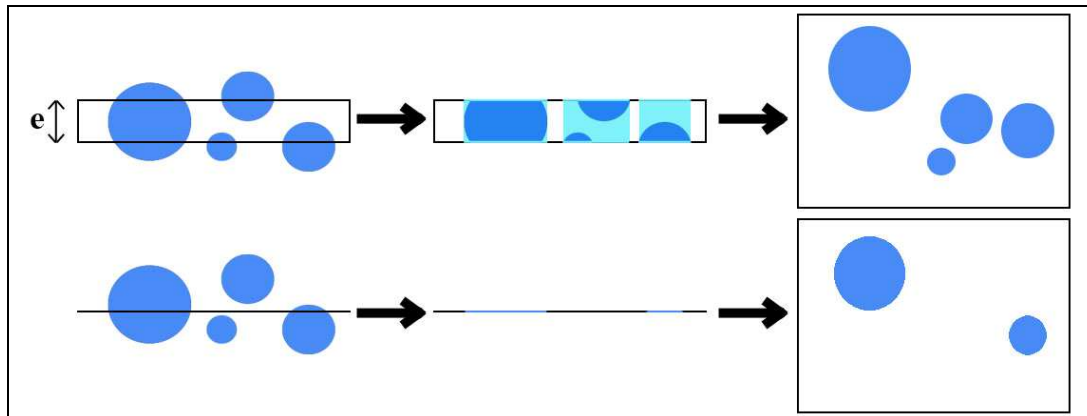


**Fig. 1.2.19 : A gauche, image initiale. A droite, image finale après la série de traitement.**



### 1.2.3.3. Mesure des courbes de covariance

Nous avons effectué des mesures de courbes de covariance sur les images après traitement (cf. *partie 1.2.3.2*). Des mesures suivant les directions horizontale et verticale ont permis de vérifier que la morphologie du matériau est bien isotrope. Nous obtenons les courbes de covariance moyennes suivantes pour le prélèvement 1 et 6 (cf. *Fig. 1.2.21*). Le calage d'un modèle aléatoire peut se faire à l'aide des mesures de covariance effectuées sur des coupes infiniment minces (cf. *partie 1.2.1.3*). Nous pouvons observer sur les images MET que les grains constituant la charge sont de tailles variées avec une forte proportion de grains de petites tailles, et qu'ils apparaissent globalement sphérique. Nous pouvons faire l'hypothèse que le matériau est modélisable par un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle [Moreaud et Jeulin, 2004]. Cependant, nous n'avons à notre disposition que les courbes tracées d'après les mesures de covariance effectuées sur les observations de coupes non infiniment minces, comme c'est le cas aussi dans les travaux précurseurs de cette étude [Savary et al., 1998] [Savary et al., 1999] (cf. *Fig. 1.2.20*). Il faut donc caler un modèle de schéma booléen de sphéro-cylindres [Jeulin, 2006]. Ce calage permet ensuite de remonter à un schéma booléen de sphères, que nous observerions effectivement si nous avions accès à une coupe infiniment mince. Celui-ci correspond à la modélisation réelle de notre matériau. Dans la partie suivante, nous expliciterons comment obtenir une estimation de la covariance de sphéro-cylindres dont les rayons suivent une loi exponentielle. Un calage de cette covariance théorique sur les mesures de covariance effectuées sur les coupes non infiniment minces permet d'estimer le paramètre de la loi exponentielle et la fraction volumique apparente. Nous donnerons ensuite une formule de correction d'épaisseur permettant d'estimer la fraction volumique réelle.



**Fig. 1.2.20 : Illustration de la différence entre l'observation d'un même schéma booléen de sphères par une coupe mince d'épaisseur  $e$  (en haut) et d'une coupe infiniment mince (en bas). Pour la coupe d'épaisseur  $e$ , nous observons en réalité un schéma booléen de sphères dilatées par un segment de longueur  $e$  correspondant à l'observation d'un schéma booléen de sphéro-cylindres de longueur  $e$ .**

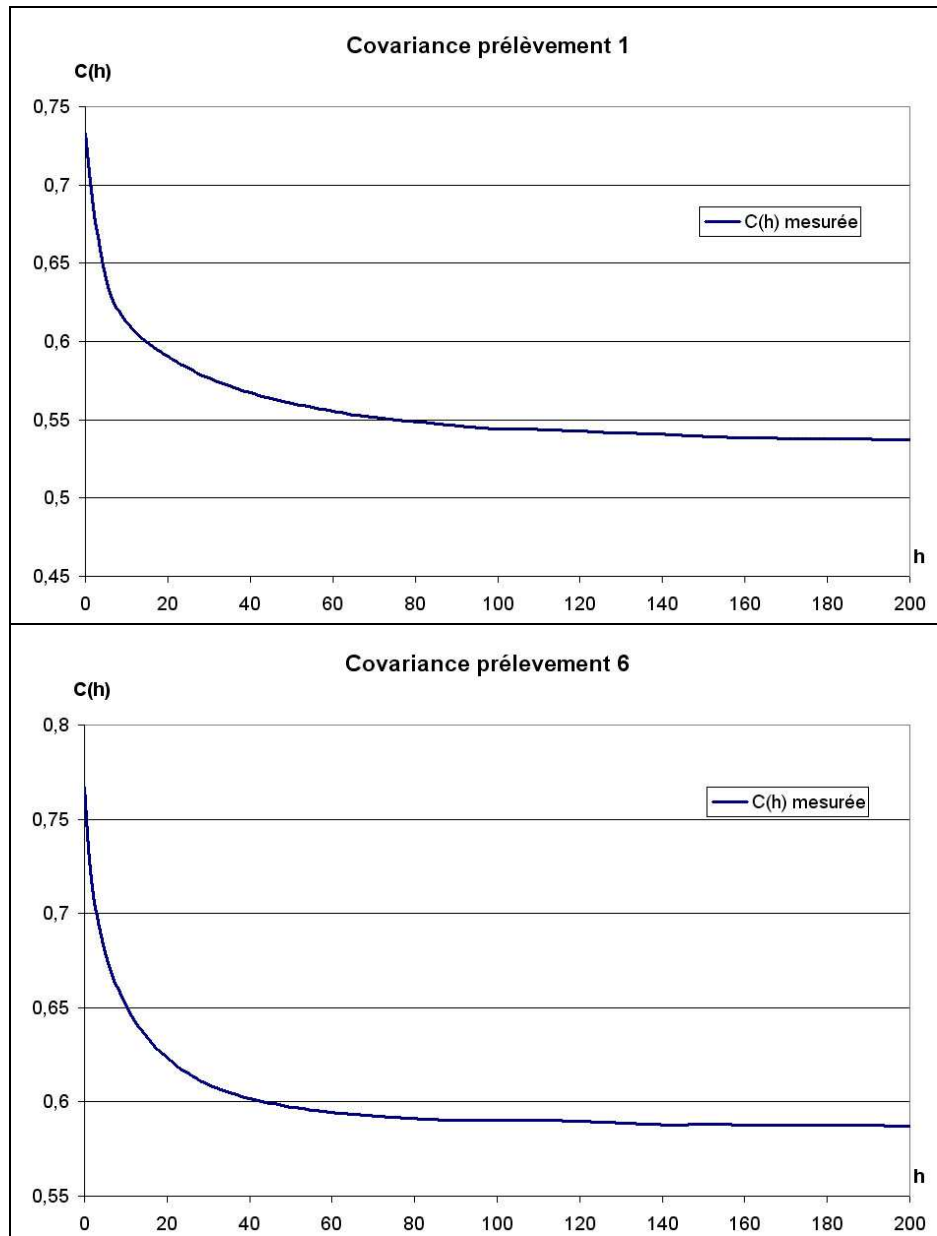


Fig. 1.2.21 : Courbes de covariance moyennes mesurée sur les images après traitement du prélèvement 1 en haut et prélèvement 6 en bas.

#### 1.2.3.4. Covariance d'un schéma booléen de sphéro-cylindres dont les rayons suivent une loi exponentielle

La covariance du complémentaire d'un schéma booléen  $A = \cup A'_k$  de grains primaires  $A'$  peut être exprimée par [Matheron, 1975] [Jeulin, 2002]:

$$Q(h) = q^{2-r(h)}$$

avec  $r(h)$  covariogramme géométrique normalisé des grains primaires  $A'$ . Pour connaître l'expression théorique de la covariance, il faut donc déterminer l'expression de  $r(h)$ . Nous

pouvons estimer numériquement  $r(h)$  dans le cas où  $A'$  est un sphéro-cylindre dont le rayon  $r$  suit une loi exponentielle de paramètre  $D$ . Le protocole à réaliser est le suivant :

- tirage au sort du rayon  $r$  suivant une loi exponentielle de paramètre  $D$ . Pour réaliser cela, la fonction de densité de la loi exponentielle de paramètre  $D$  est donnée par :

$$f(x) = \frac{1}{D} e^{-\frac{x}{D}}$$

La formule utilisée pour le tirage au sort de la valeur  $r$  d'une variable aléatoire suivant une telle loi utilise une variable aléatoire  $u$  suivant une loi uniforme sur  $[0, 1]$  :

$$r = -D \ln(u)$$

- Pour chaque rayon  $r$ , en notant  $e$  l'épaisseur de la couche mince, calculer  $r(h)$  par la formule suivante :

$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)}$$

$$\text{avec } K(h) = \frac{4}{3} \pi r^3 \left( 1 - \frac{3h}{4r} + \frac{h^3}{16r^3} \right) + e 2r^2 \left( \arccos\left(\frac{h}{2r}\right) - \frac{h}{2r} \sqrt{1 - \left(\frac{h}{2r}\right)^2} \right)$$

En réalisant un grand nombre de tirages au sort pour  $r$ , et en moyennant  $r(h)$  pour toutes ces réalisations, nous pouvons obtenir une estimation de  $Q(h)$ . La covariance  $C(h)$  est obtenue par  $C(h) = 1 - 2Q(h)$ .

Nous pouvons donc caler un modèle de schéma booléen de sphéro-cylindres dont les rayons suivent une loi exponentielle en ajustant cette estimation de la covariance avec la courbe de covariance moyenne mesurée à partir des observations du matériau. Ceci nous permet d'estimer le paramètre  $D$  de la loi exponentielle et la fraction volumique apparente. Nous verrons dans la partie suivante comment obtenir la fraction volumique réelle du schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle.

### 1.2.3.5. Formule de correction d'épaisseur

Pour un schéma booléen  $A = \cup A'_k$ , nous avons la relation suivante reliant la fraction volumique apparente mesurée sur une coupe non infiniment mince d'épaisseur  $e$  à la fraction volumique réelle [Savary et al., 1999] [Jeulin, 2006] :

$$q = q^* \frac{\bar{\mu}_3(A')}{\bar{\mu}_3(A'')}$$

Avec  $\bar{\mu}_3(A')$  : volume moyen de Lebesgue d'un grain  $A'$ ,  $A'' = A' \oplus e$  : grain apparent correspondant au grain initial dilaté par un segment de longueur  $e$  correspondant à l'épaisseur,  $q$  et  $q^*$  : fractions volumiques respectivement réelle et apparente du complémentaire de l'ensemble  $A$ .

Nous avons donc pour un schéma booléen dont les grains sont des sphères dont le rayon suit une loi exponentielle de paramètre D :

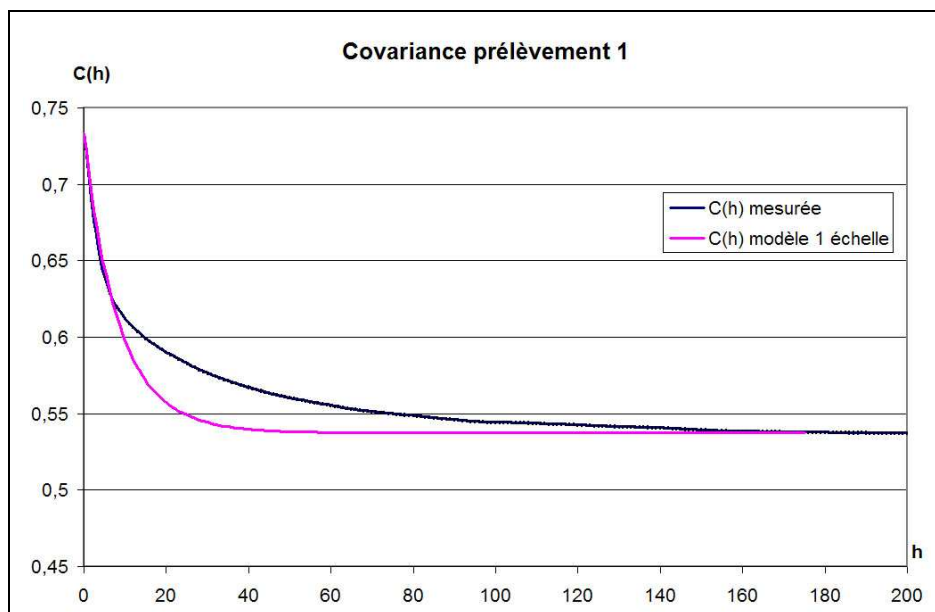
$$\bar{\mu}_3(A') = V(A') = 8\pi D^3$$

$$\bar{\mu}_3(A'') = V(A' \oplus e) = 8\pi D^3 + 2e\pi D^2$$

$$q = q^* \frac{1}{1 + \frac{e}{4D}}$$

### 1.2.3.6. Calage d'un modèle multi-échelles avec correction d'épaisseur

Nous avons essayé de caler un modèle à une échelle à notre matériau, à savoir un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle. Pour caler le modèle, nous avons estimé la fraction volumique apparente ( $V_v=0.73$ ), et le paramètre D de la loi exponentielle des rayons des sphères ( $D=2.5$ ). Ce modèle n'est pas convenable pour modéliser le matériau : il n'est pas possible d'approximer correctement la courbe de covariance mesurée avec la courbe du modèle (cf. Fig. 1.2.22.).



**Fig. 1.2.22 : Exemple de calage de la courbe de covariance d'un modèle à une échelle (schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle,  $V_v=0.73$   $D=2.5$ ) sur la courbe de covariance mesurée à partir des observations du prélèvement 1. Nous observons que la courbe du modèle n'approxime pas du tout la courbe mesurée.**

Si nous observons plus attentivement les images M.E.T. du matériau, nous pouvons remarquer des regroupements de la charge en agrégats. Nous proposons d'utiliser un modèle à deux échelles pour pouvoir modéliser le matériau :

- Pour modéliser la charge, nous proposons d'utiliser un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle.
- Pour modéliser les agrégats, nous proposons d'utiliser un schéma booléen de sphères dont le rayon est constant.

La modélisation du matériau sera alors l'intersection de ces deux modèles.

La correction d'épaisseur ne peut pas s'appliquer à la covariance de l'intersection de deux schémas booléens car son expression théorique est inconnue. En faisant l'hypothèse que le rayon des sphères du schéma booléen modélisant l'échelle des agrégats est grand devant l'épaisseur de la coupe mince, nous pouvons négliger la correction pour cette échelle. En appliquant la correction seulement à la petite échelle modélisant la charge, nous obtenons en première approximation :

$$C^*(h) = C^*_1(h) C_2(h)$$

Où  $C^*(h)$  est la covariance expérimentale mesurée sur la charge des coupes minces (cf. Fig. 1.2.22),  $C^*_1(h)$  est déduite de  $Q_1^*(h)$  (covariance du schéma booléen de sphéro-cylindres dont le rayon suit une loi exponentielle), et  $C_2(h)$  est déduite de  $Q_2(h)$  (covariance du schéma booléen de sphères de rayons constants). Nous avons donc :

$$C^*(h) = (1 - 2q^*_1 + Q^*_1(h)) (1 - 2q_2 + Q_2(h))$$

$$C^*(h) = (1 - 2q^*_1 + q^{*1}_{1^{2-r_1(h)}}) (1 - 2q_2 + q^{2-r_2(h)}_2)$$

Avec  $q^*_1$  fraction volumique apparente de l'échelle modélisant la charge,  $q_2$  fraction volumique de l'échelle modélisant le regroupement en agrégats de la charge,  $r_1(h)$  covariogramme géométrique normalisé de sphéro-cylindres dont les rayons suivent une loi exponentielle (cf. partie 1.2.3.4), et  $r_2(h)$  covariogramme géométrique normalisé de sphères dont le rayon est constant :

$$r_2(h) = 1 - \frac{3h}{2D} + \frac{1}{2} \left( \frac{h}{D} \right)^3 \text{ pour } 0 \leq h \leq D \text{ avec } D \text{ diamètre de la sphère.}$$

Nous avons donc cinq paramètres à estimer pour caler notre modèle :

- $e$  correspondant à l'épaisseur de l'échantillon.
- $D$  correspondant au paramètre de la loi exponentielle du rayon des sphères modélisant les grains de la charge.
- $R$  correspondant au rayon des sphères modélisant la taille des agrégats de la charge.
- $q_1^*$  fraction volumique apparente du complémentaire de l'échelle des grains de la charge. Ce paramètre permet de remonter à l'estimation  $p_1$  de la fraction volumique réelle en utilisant une formule de correction d'épaisseur (cf. partie 1.2.3.5.):

$$p_1 = 1 - q_1 = 1 - q^*_1 \frac{1}{1 + \frac{e}{4D}}$$

- $q_2$  fraction volumique du complémentaire de l'échelle modélisant le regroupement en agrégats de la charge.

Nous obtenons les estimations suivantes permettant de caler les courbes théoriques du modèle sur les mesures des courbes de covariance (cf. *Tab 1.2.6* et *Fig. 1.2.23*). Les courbes théoriques sont ajustées aux courbes expérimentales par la méthode des moindres carrés. La fraction volumique réelle en noir du carbone du matériau est estimé par  $p = p_1 + p_2$ . Nous pouvons remarquer que le rayon  $R$  des sphères du schéma booléen modélisant l'échelle des agrégats est grand devant l'épaisseur des coupes minces. Ceci justifie l'approximation que nous avons faite concernant la correction d'épaisseur.

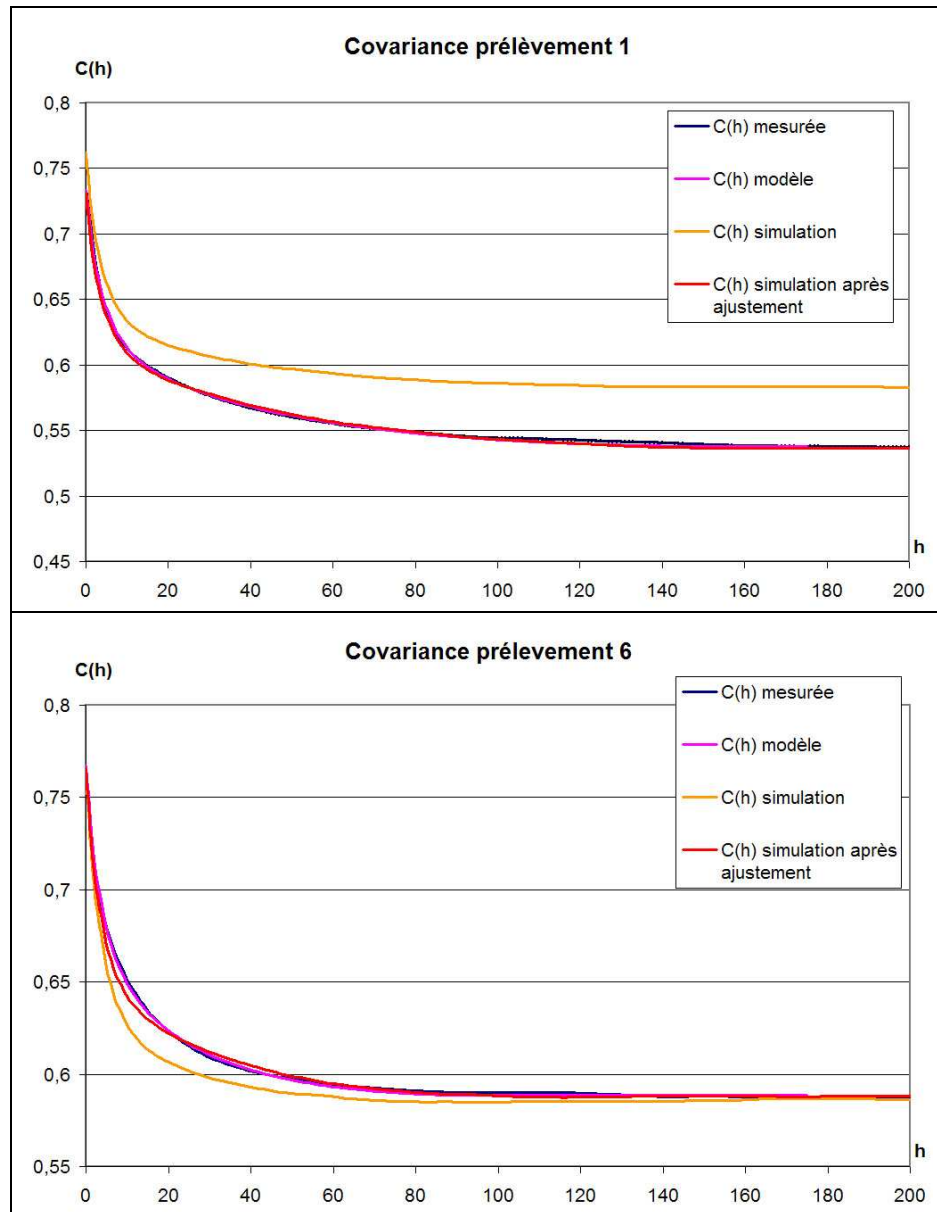
|                   | Prélèvement 1 | Prélèvement 6 |
|-------------------|---------------|---------------|
| e (épaisseur)     | 73 nm         | 85 nm         |
| D                 | 7.5 nm        | 7.5 nm        |
| R                 | 240 nm        | 144 nm        |
| $p_1$ ( $p_1^*$ ) | 0.41 (0.84)   | 0.41 (0.86)   |
| $p_2$             | 0.87          | 0.89          |
| $p$ ( $p^*$ )     | 0.36 (0.73)   | 0.36 (0.77)   |

**Tab. 1.2.6 : paramètres du modèle aléatoire multi-échelles avec correction d'épaisseur pour la modélisation du matériau EADS. Le symbole '\*' désigne les fractions volumiques apparentes. Ces paramètres ne modélisent pas parfaitement le matériau.**

Nous avons réalisé des simulations 3D avec le modèle utilisant les paramètres du tableau 1.2.6., et tracé les courbes de covariance théoriques sur les coupes minces de même épaisseur que celle des coupes minces des prélèvements (cf. *Fig. 1.2.23*). Nous pouvons observer que les courbes du modèle n'ajustent pas parfaitement les courbes réelles. En effet, la courbe de covariance que nous avons utilisée pour caler notre modèle n'est qu'une approximation. Il faut donc encore ajuster légèrement les paramètres du modèle à l'aide des simulations. Nous obtenons alors les paramètres du tableau 1.2.7. permettant de modéliser efficacement le matériau.

|               | Prélèvement 1 | Prélèvement 6 |
|---------------|---------------|---------------|
| e (épaisseur) | 73 nm         | 85 nm         |
| D             | 7.5 nm        | 7.5 nm        |
| R             | 240 nm        | 180 nm        |
| $p_1$         | 0.42          | 0.42          |
| $p_2$         | 0.85          | 0.85          |
| $p$           | 0.36          | 0.36          |

**Tab. 1.2.7 : paramètres du modèle aléatoire multi-échelles avec correction d'épaisseur et ajustement des paramètres sur les simulations permettant la modélisation du matériau EADS.**



**Fig. 1.2.23 : Calage des courbes de covariance du modèle multi-échelles avec correction d'épaisseur sur les mesures réelles des courbes de covariance (prélèvement 1 en haut et prélèvement 6 en bas). En jaune et rouge, courbes de covariance mesurées sur les simulations en utilisant comme paramètres respectivement les paramètres non ajustés et ajustés à l'aide des simulations.**

Nous présentons ci-après une visualisation 3D du modèle aléatoire (cf. Fig. 1.2.24) et une comparaison visuelle entre images réelles et le modèle (cf. Fig. 1.2.25).

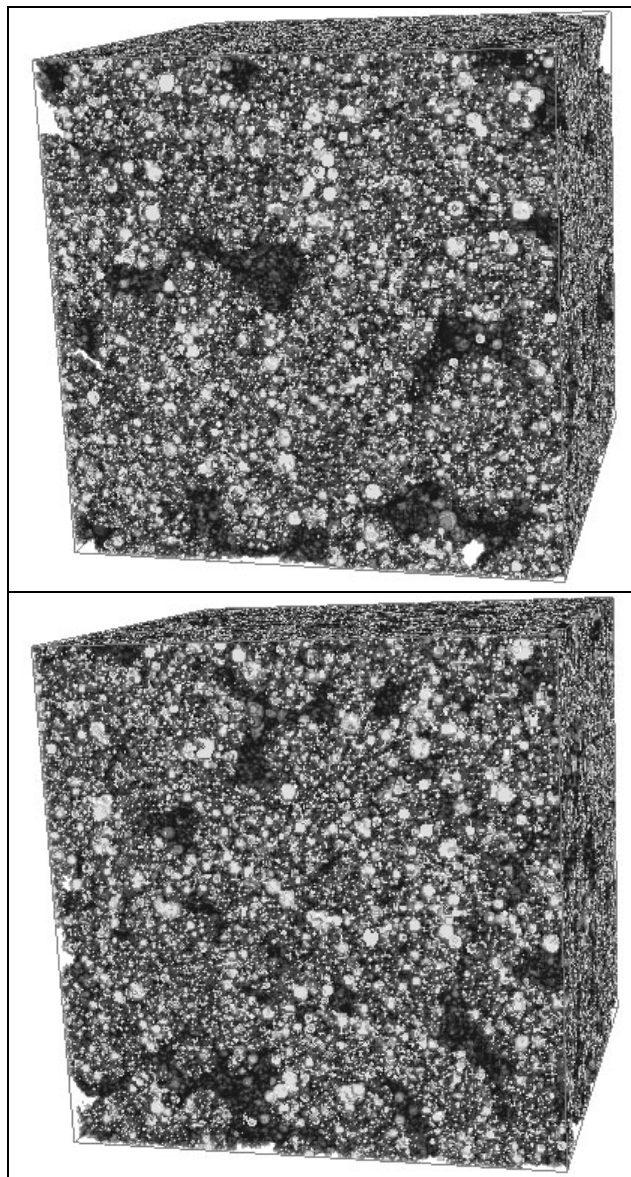
Nous pouvons les remarques suivantes :

- Les estimations de  $e$  sont réalistes par rapport à ce qui était attendu (les coupes minces réalisées à l'aide du cryo-ultramicrotome ont été calibrées entre 40 et 80nm)
- Entre les modélisations des deux prélèvements, seul change le rayon modélisant l'échelle d'agrégats (les fractions volumiques sont pratiquement identiques). Le rayon des agrégats

diminue avec le temps de mélange, ce qui correspond logiquement à une meilleure dispersion des grains pour un temps croissant.

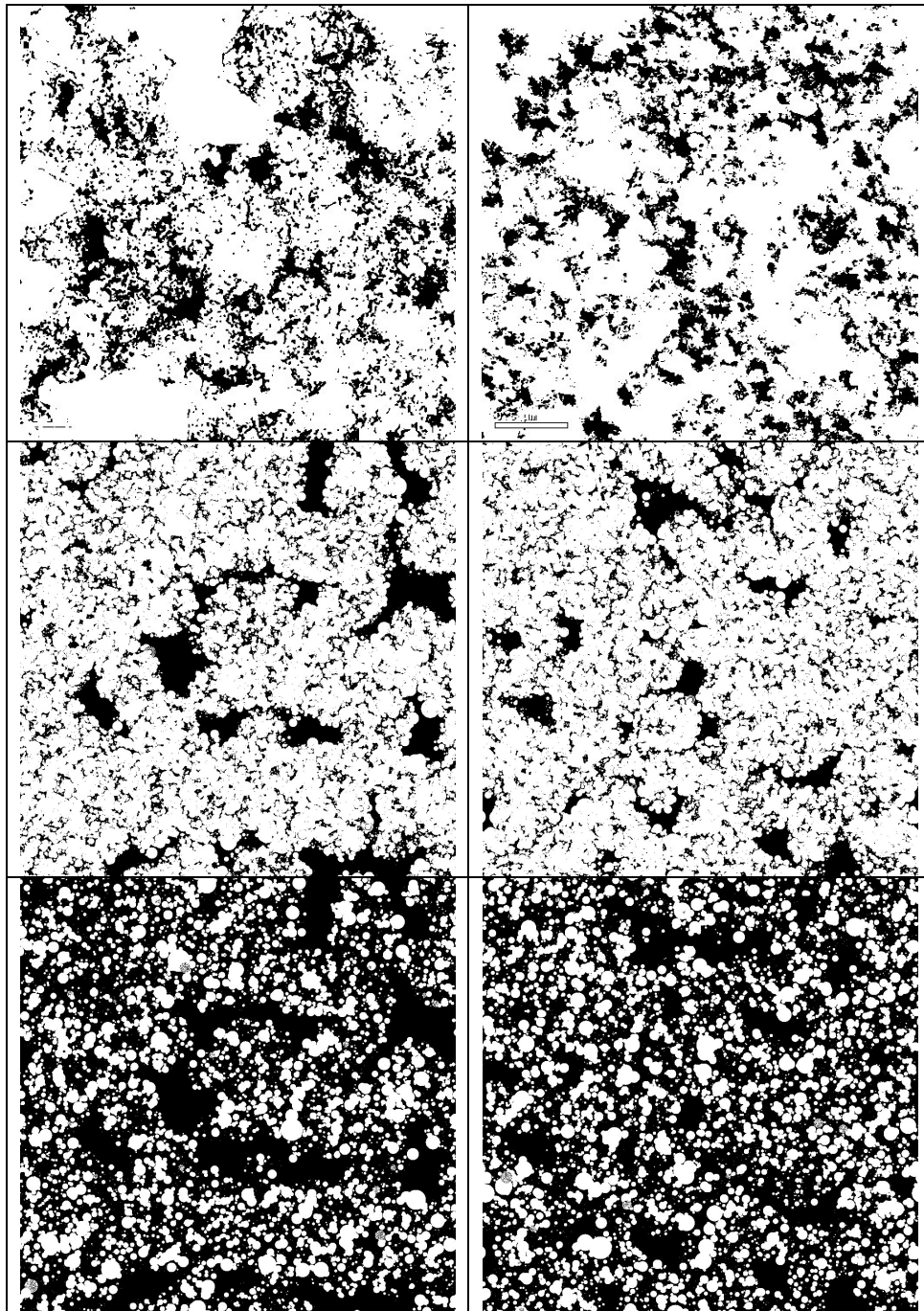
- La fraction volumique de noir de carbone est très nettement supérieure à celle attendue : 36% pour 4% attendue ! En effet, le matériau est chargé avec environ 5% en fraction massique de noir de carbone. La densité du noir de carbone étant de 1,81 et celle de l'élastomère de 1,28, ceci correspond à une fraction volumique d'environ 4%.

Cette différence peut venir d'un problème de segmentation, ou d'un problème d'échelle de travail pour la segmentation, ou encore de la présence d'autres charges que le noir de carbone. Nous avons donc réalisé une étude complémentaire avec de nouvelles observations M.E.T. et analyses chimiques élémentaires E.D.X. permettant de caractériser les différents constituants du matériau. Ces dernières analyses ont été réalisées courant octobre 2006.



**Fig. 1.2.24 : Modélisation 3D du matériau EADS à l'aide du modèle aléatoire 2 échelles (en haut prélèvement 1, en bas prélèvement 6). Taille des simulations :  $300^3$ .**





**Fig. 1.2.25 : Comparaison images réelles - simulation. De haut en bas : image réelle (coupe mince), image simulée (coupe mince), image simulée (coupe infiniment mince). A gauche, prélèvement 1, à droite, prélèvement 6.**

### 1.2.3.8. Observations M.E.T. et analyses E.D.X. complémentaires

Réalisées lors du dernier mois de l'étude (octobre 2006), de nouvelles observations au M.E.T., couplées à des analyses chimiques élémentaires E.D.X., ont pu mettre en évidence la présence de charges autres que le noir de carbone. Nous avons constaté que le matériau comportait de la silice en quantité non négligeable, ainsi que des particules d'oxyde de zinc (cf. Fig. 1.2.26 et Fig. 1.2.27). Ces données ont ensuite été confirmées par de nouvelles informations données par E.A.D.S. : les matériaux contiendraient des particules d'oxyde de zinc ainsi que de la silice avec une fraction massique de 3,3%, soit une fraction volumique de 2%. La segmentation initiale présentée dans les parties précédentes segmente toutes les charges du matériau, et non pas seulement le noir de carbone. Pour une étude future, il conviendrait de revoir toutes les étapes de traitements d'images et de segmentation, pour séparer toutes les différentes phases correctement. Ceci permettrait ensuite de modéliser le matériau à l'aide d'un modèle aléatoire multi-phasé.

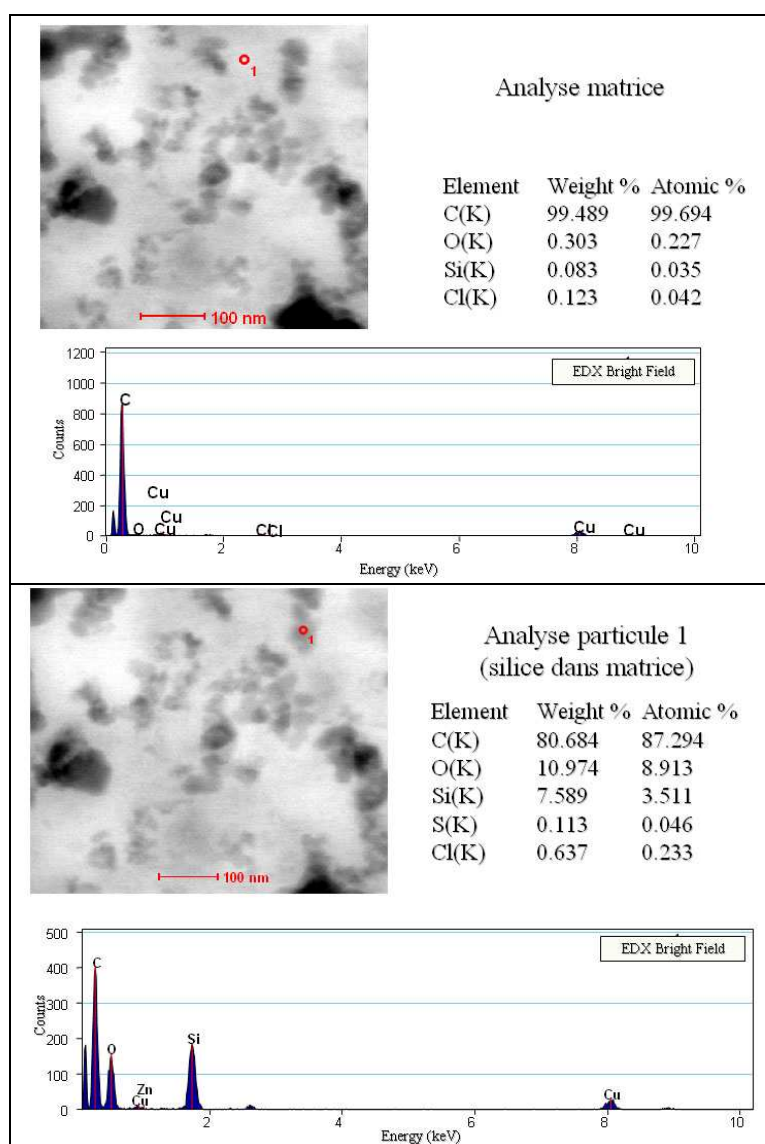


Fig. 1.2.26 (1/2) : Analyses chimiques élémentaires E.D.X. en MET.

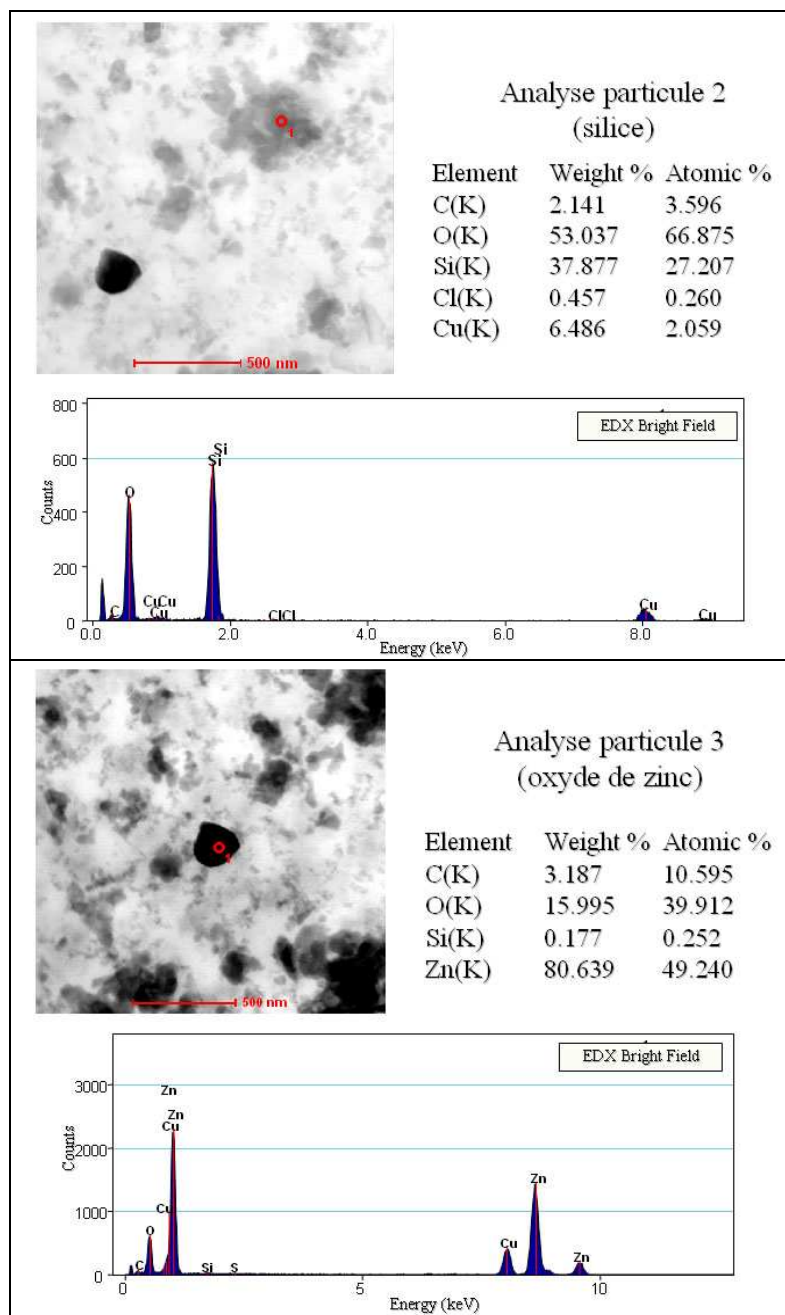


Fig. 1.2.26 (2/2) : Analyses chimiques élémentaires E.D.X. en MET.

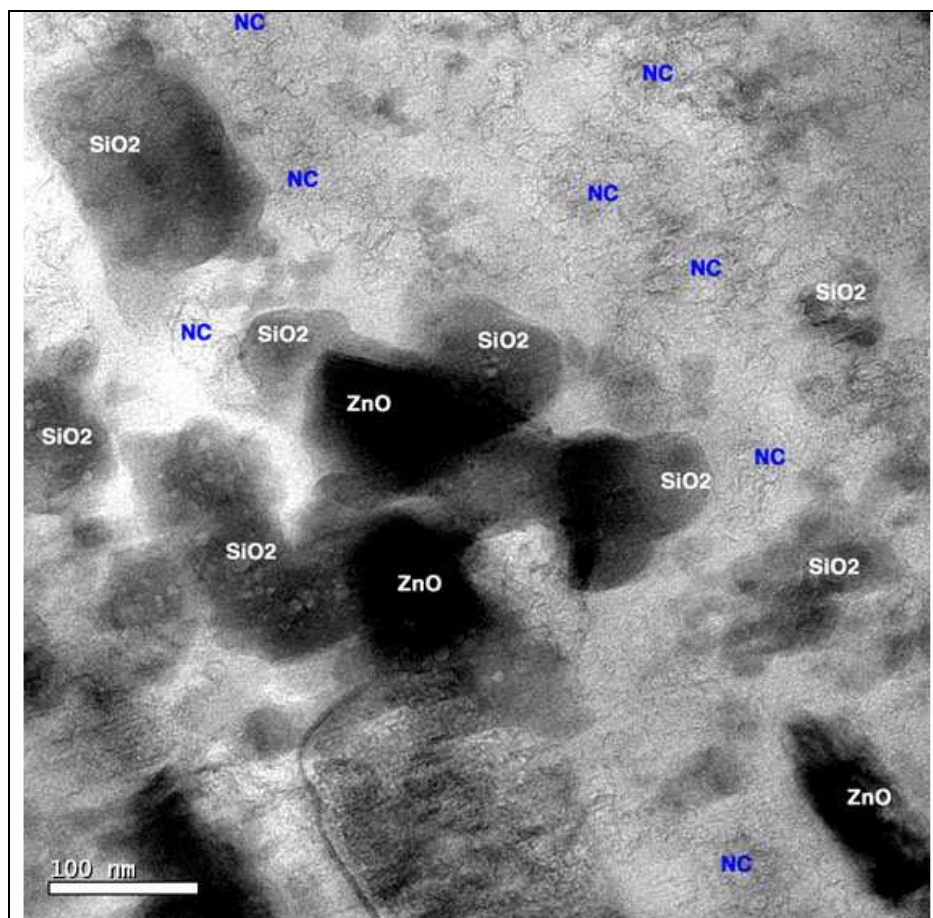


Fig. 1.2.27 : Observation M.E.T. avec indication des différentes charges composant le matériau.

### 1.2.3.7. Conclusion

EA.D.S. utilise un matériau à matrice élastomère chargée en nanoparticules de noir de carbone, d'après des informations initiales fournies par E.A.D.S. Nous nous sommes intéressés aux changements de la structure du matériau au cours du processus de dispersion de la charge dans la matrice. Pour ce faire, différents prélèvements ont été effectués au cours du mélange. Ceux-ci ont été préparés en coupes minces à l'aide d'un cryo-ultramicrotome puis observés au microscope électronique en transmission. Les images obtenues ont été prétraitées pour permettre une segmentation de la matrice et de la charge. Des mesures statistiques ont été réalisées en prenant en compte une correction d'épaisseur pour se ramener à l'étude de coupes infiniment minces. Elles ont permis de modéliser la structure tridimensionnelle du matériau par le calage d'un modèle aléatoire multi-échelles. Ce modèle est un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle (modélisant les grains de la charge) intersecté par un schéma booléen de sphères dont les rayons sont constants (pour modéliser les agrégats de la charge). Ce modèle permet de modéliser la dispersion de la charge à l'intérieur de la matrice élastomère : un changement du rayon des sphères modélisant l'échelle des agrégats permet de reproduire un temps de mélange plus ou moins long. De plus, cette étude a mis en évidence le fait que le matériau était constitué d'une charge multiphasique et non simplement de noir de carbone. Ceci a été confirmé par de nouvelles informations données par E.A.D.S..

### **Conclusion**

Nous avons étudié la structure de deux types de matériaux élaborés par EADS. Nous avons détaillé la préparation d'échantillons pour l'observation de cette structure (un des matériaux a été préparé à l'aide d'un cryo-ultramicrotome au Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares à Thiais), ainsi que les observations proprement dites, au microscope électronique à balayage pour l'un, et au microscope électronique en transmission pour le second. Ces observations ont été réalisées au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris à Evry. La segmentation des images obtenues, ainsi que leur étude à l'aide d'outils morphologiques et statistiques et correction d'épaisseur (liée au fait que les images sont tirées de l'observation d'échantillons d'épaisseur non nulle) ont permis le calage de modèles aléatoires permettant des simulations tridimensionnelles de ces matériaux. Ces modèles aléatoires permettent de créer des matériaux virtuels par des modifications appropriées de leurs paramètres en lien avec les procédés de fabrication. Ces matériaux virtuels permettront la prospection de nouvelles microstructures optimisées pour une propriété visée.

## 1.3. Simulation d'agrégats multi-échelles. Applications aux nanocomposites et à l'estimation des seuils de percolation

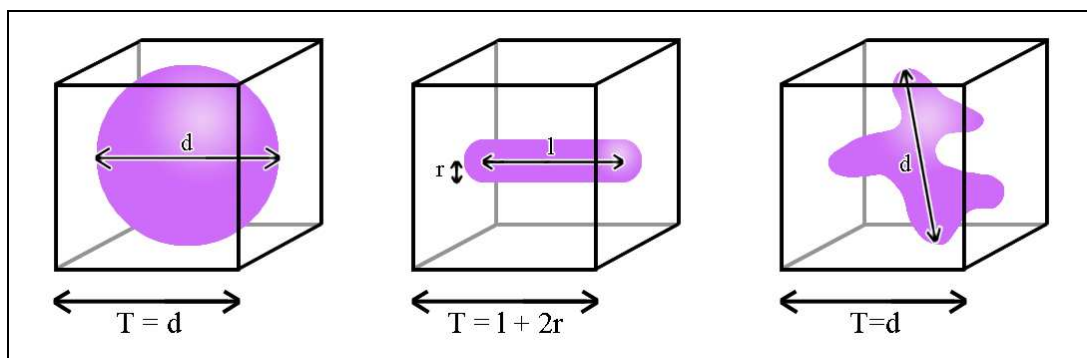
### Introduction

Les nanocomposites comportant des sphères de noir de carbone ou des nanotubes de carbone de découverte récente [Iijima, 1991] permettent d'élaborer des composites présentant des propriétés mécaniques, électriques et chimiques remarquables, essentiellement grâce à leur seuil de percolation très faible. L'agencement spatial des charges présente généralement plusieurs échelles : agrégats de nanoparticules, et zones de répulsion entre agrégats.

Nous présentons une méthode de construction rapide et efficace, permettant de simuler la microstructure de matériaux composites de ce type, et d'estimer leur seuil de percolation. Cette méthode permet de simuler une distribution aléatoire 3D multi-échelles de sphères, ou de sphéro-cylindres de facteur de forme variable et d'orientation non uniforme, correspondant à des situations rencontrées dans les composites [Jeulin et Moreaud, 2006c]. A fraction volumique de charges donnée, il est possible d'abaisser significativement leur seuil de percolation, et d'optimiser les propriétés de nanocomposites.

### 1.3.1. Simulation numérique d'agrégats aléatoires multi-échelles

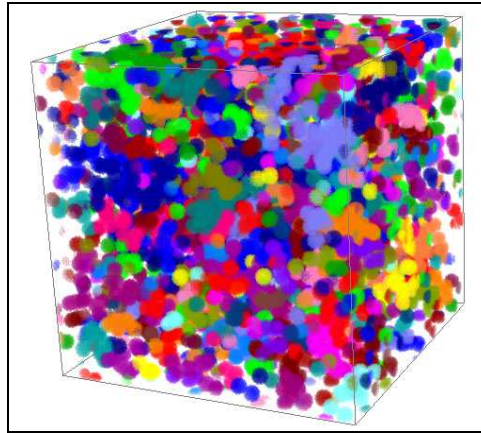
La méthode que nous présentons est applicable pour tout type de simulations d'agrégats d'objets de diamètre fini, implantés aléatoirement suivant un processus de Poisson multi-échelles. Par objet de diamètre fini, nous entendons objet pouvant être contenu complètement dans un cube englobant, de côté  $T$  (cf. *Fig. 1.3.1*).



**Fig. 1.3.1** : à gauche, sphère ( $T = \text{diamètre de la sphère}$ ) ; au centre, sphéro-cylindre ( $T = \text{longueur} + 2 \times \text{rayon}$ ) ; à droite, forme quelconque ( $T = \text{diamètre de la forme}$ )

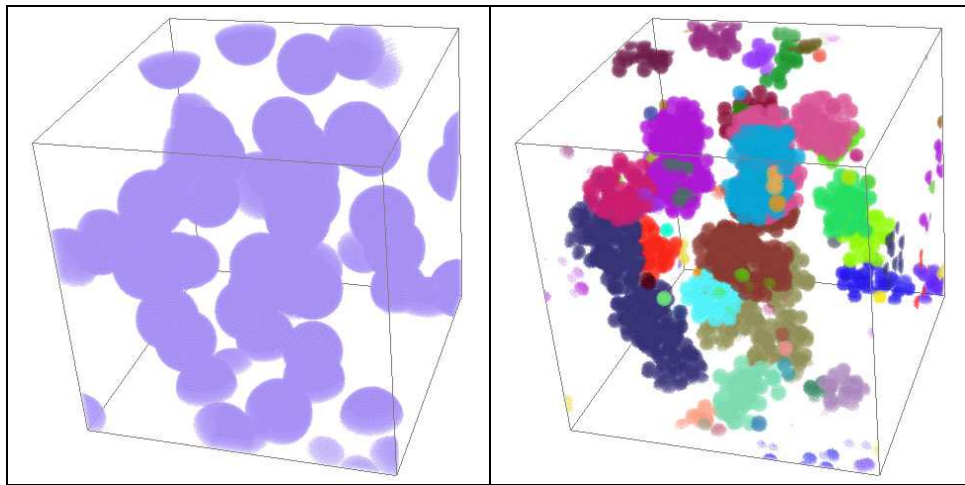
Pour illustrer les types de structures multi-échelles que notre méthode peut simuler, prenons comme objets des sphères. En appliquant notre méthode de simulation d'agrégats, nous pouvons modéliser des matériaux constitués de grains sphériques distribués de manière uniforme. Ceci correspond à la simulation d'un schéma booléen (cf. *Fig. 1.3.2*).





**Fig. 1.3.2 : Simulation d'un schéma booléen**

Nous pouvons aussi simuler des matériaux constitués de grains sphériques pouvant être regroupés dans des zones d'inclusion. Ces matériaux peuvent être modélisés à l'aide de simulations à deux échelles (cf. *Fig. 1.3.3*) et correspondent à l'intersection de deux schémas booléens [Savary et al., 1999].



**Fig. 1.3.4 : Simulation à deux échelles. A gauche, sphères décrivant les zones d'inclusion. A droite, sphères correspondant aux grains sphériques du matériau.**

D'autres matériaux plus complexes peuvent être caractérisés par des zones d'exclusion exemptes de tout grain sphérique. Ces matériaux peuvent être modélisés par des simulations comportant trois échelles (cf. *Fig. 1.3.5*). C'est le cas par exemple de nanomatériaux à base de noir de carbone [Delarue, 2001] [Paciornik et al., 2003].

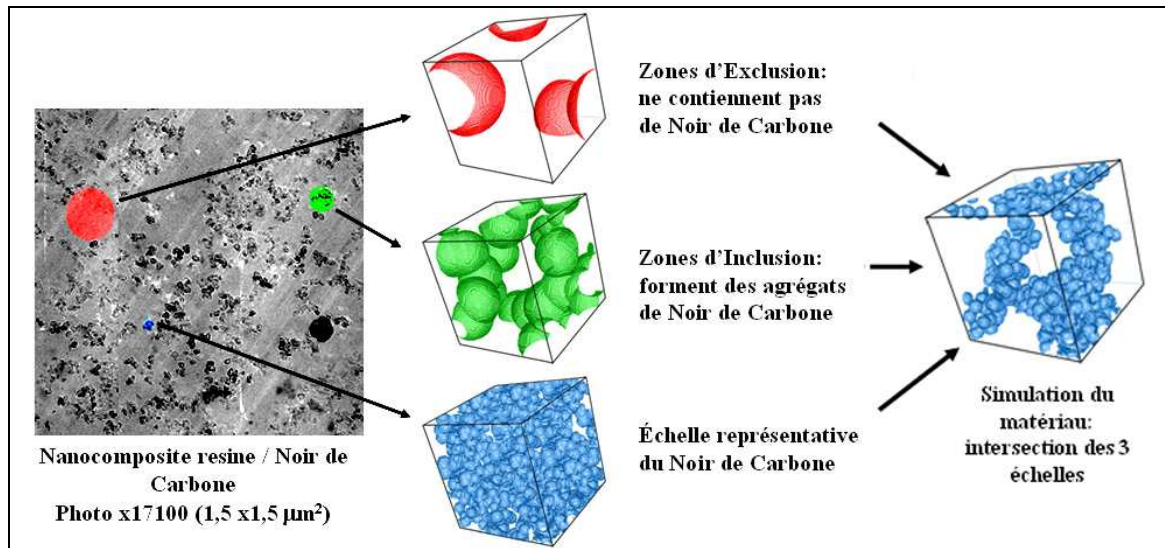


Fig. 1.3.5. Modélisation d'un nanocomposite à matrice résine chargée de noir de carbone par un modèle multi-échelles.

#### 1.3.1.1. Distribution homogène : simulation d'un modèle à une échelle

Considérons une implantation des centres d'objets quelconques de diamètre maximal  $T$  suivant un processus de Poisson de densité  $\theta$ . Tout volume  $V$  contient alors un nombre aléatoire d'objets  $N$  suivant une loi de Poisson de moyenne  $\theta V$ . Nous pouvons utiliser deux propriétés du processus de Poisson [Jeulin, 2004] [Jeulin et Moreaud, 2005]:

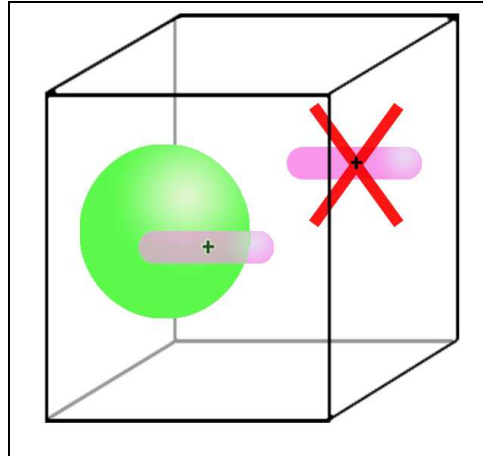
- Les nombres de points  $N_1$  et  $N_2$  contenus dans les volumes disjoints  $V_1$  et  $V_2$  sont des variables indépendantes.
- Conditionnellement au nombre de points tombant dans  $V$ , ceux-ci sont distribués de manière uniforme dans  $V$ .

Les agrégats d'objets sont constitués par des objets s'interpénétrant. Pour la simulation, nous devons retenir pour chaque objet les informations suivantes : coordonnées du centre, paramètre(s) de forme (par exemple le rayon pour une sphère, la longueur et le rayon pour un sphéro-cylindre), et un label correspondant à un numéro d'agrégat. Dans le but d'obtenir une méthode de construction rapide, il est intéressant de limiter le nombre de tests d'intersection entre les objets. Pour ce faire, nous divisons le volume complet à simuler en cubes de côté  $T$  égal au diamètre maximal des objets. Nous explorons ces cubes dans un ordre déterminé (cf. Fig. 1.3.6). Dans chacun de ces cubes, nous tirons au sort un nombre d'objets à implanter. Ce nombre aléatoire suit une loi de Poisson d'intensité  $\theta$ . Ensuite, pour chaque nouvel objet à implanter:

- Nous tirons les coordonnées du centre de manière uniforme et indépendante dans le cube courant.
- Nous déterminons les 13 cubes adjacents au cube courant (cf. Fig. 1.3.7)
- Pour chacun des objets contenus dans ces cubes, nous réalisons un test d'intersection.



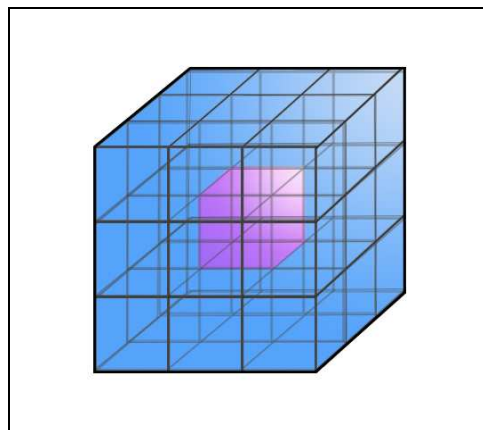




**Fig. 1.3.8 : exemple de simulation à deux échelles. Les sphéro-cylindres, correspondant aux objets de la petite échelle, sont conservés si leurs centres sont à l'intérieur des sphères correspondant aux objets de plus grande dimension.**

La simulation est réalisée en deux étapes :

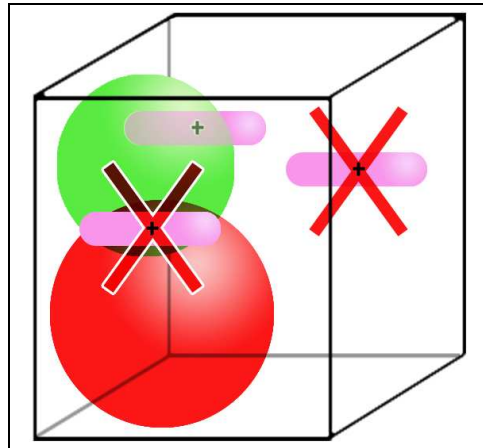
- Dans un premier temps, nous appliquons la simulation d'un modèle à une échelle pour les objets de grande taille sans réaliser de tests d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet a dû être divisé en cubes  $V_{2i}$  de côté  $T_2$ .
- Dans un deuxième temps, nous appliquons la simulation d'un modèle à une échelle pour les objets de petite taille en ajoutant une nouvelle condition. Pour chaque nouvel objet à implanter, nous déterminons le cube  $V_2$  qui contient le centre de cet objet ainsi que ses vingt-six cubes adjacents (cf. Fig. 1.3.9). Nous réalisons un test d'inclusion du centre du nouvel objet dans chacun des objets de grandes tailles contenues dans ces volumes.



**Fig. 1.3.9 : les 26 volumes adjacents (bleu) au volume  $V_2$  (violet).**

### ***1.3.1.3. Distribution non homogène complexe : simulation d'un modèle à trois échelles***

Considérons maintenant une troisième échelle plus macroscopique correspondant à des zones vides de tout objet (cf. Fig. 1.3.10). Ces zones d'exclusion peuvent être modélisées par un schéma booléen d'objets de tailles maximales  $T_3 > T_2 > T_1$ . Nous ne conservons que les objets de la petite échelle dont le centre tombe à l'extérieur de ces objets de taille maximale  $T_3$ .



**Fig. 1.3.10 : exemple de simulation à trois échelles. Les sphéro-cylindres (objets de la petite échelle) sont conservés si leurs centres sont à l'intérieur des sphères vertes (objets de l'échelle d'inclusion), et à l'extérieur des sphères rouges (objets de l'échelle d'exclusion).**

La simulation est réalisée en trois étapes :

- Simulation d'un modèle à une échelle pour les objets d'exclusion de taille maximale  $T_3$  sans réaliser de test d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet a dû être divisé en cube  $V_{3i}$  de côté  $T_3$ .
- Simulation d'un modèle à une échelle pour les objets d'inclusion de taille maximale  $T_2$  sans réaliser de test d'intersection. Pour réaliser cette simulation, le volume complet a dû être divisé en cube  $V_{2i}$  de côté  $T_2$ .
- Simulation d'un modèle à deux échelles pour les objets de petite taille maximale  $T_1$  en ajoutant une troisième condition. Pour chaque nouvel objet à implanter, nous déterminons le cube  $V_3$  qui contient le centre de cet objet ainsi que ces vingt-six cubes adjacents. Nous réalisons un test d'exclusion du nouveau centre dans chacun des objets de taille maximale  $T_3$  contenus dans ces volumes.

### ***1.3.1.4. Fusion des agrégats***

La manière dont sont fusionnés les agrégats est l'un des points importants concernant l'implémentation informatique. Cette fusion doit se faire le plus rapidement possible. Pour cela, nous proposons de mettre à jour les labels des sphères en fin de simulation en adaptant un algorithme d'étiquetage [Maître, 2003]. Ceci évite de multiples parcours des objets au cours de la simulation qui peuvent être très coûteux en temps de calcul lorsque plusieurs millions d'objets sont implantés.

Nous utilisons un tableau intermédiaire (List\_Agregat) reliant les numéros des labels des objets en cours de simulation avec les numéros de label que les objets auront en fin de simulation. Chaque objet  $O_i$  possède un numéro de label  $O_i.ag$  correspondant à l'agrégat auquel il appartient. Plusieurs cas peuvent se présenter lors des tests d'intersection d'un nouvel objet  $O_n$  à implanter, avec les objets déjà implantés  $O_i$  (??) étant susceptibles d'entraîner une interpénétration :

- Si le nouvel objet n'intersecte aucun objet déjà implanté, alors il y a création d'un nouvel agrégat. Nous affectons un nouveau numéro de label d'agrégat  $O_n.ag = new\_label$  et  $List\_Agregat[new\_label] = new\_label$ .
- Si le nouvel objet intersecte un objet de label  $p$ , et que  $List\_Agregat[O_n.ag]$  est différent de  $List\_Agregat[O_p.ag]$ , alors les deux agrégats doivent être fusionnés. Nous changeons le label de l'objet qui était le plus grand en lui donnant le label le plus petit, et nous mettons à jour  $List\_Agregat$ . En fin de simulation, nous répercutons dans  $List\_Agregat$  tous les changements de labels entraînés par les fusions. L'intérêt est de répercuter les mises à jour de label dues aux fusions d'agrégats seulement sur la liste des labels d'agrégats et non sur les labels des sphères. L'algorithme à mettre en œuvre est le suivant :

Lors de chaque intersection:

```
Si (List_Agregat [On.ag] > List_Agregat [Op.ag])
{
  List_Agregat[On.ag] = List_Agregat[Op.ag]
  On.ag = List_Agregat[Op.ag]
}
Sinon
{
  List_Agregat[Op.ag] = List_Agregat[On.ag]
  Op.ag = List_Agregat[On.ag]
}
```

En fin de simulation, réorganiser List\_Agregat :

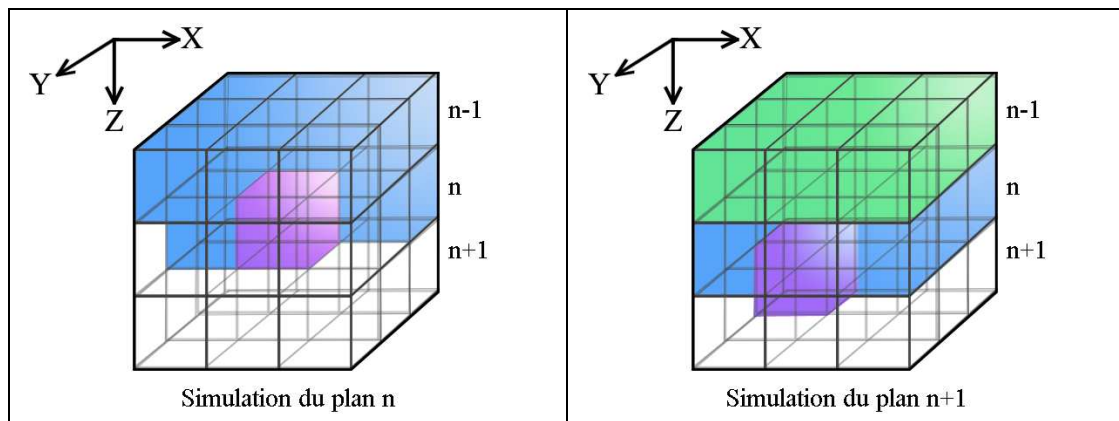
```
Pour i allant de 0 à taille_de_List_Agregat
{
  A = i
  Tant que (List_Agregat [A] ≠ A)
  {
    B = List_Agregat [A]
    List_Agregat [A] = List_Agregat [B]
    A = B
  }
}
```

Puis mettre à jour les labels des objets :

```
Pour i allant de 0 à nombre_total_d'objets
{
  Oi.ag = List_Agregat[Oi.ag]
}
```

### 1.3.1.5. Sauvegarde incrémentale

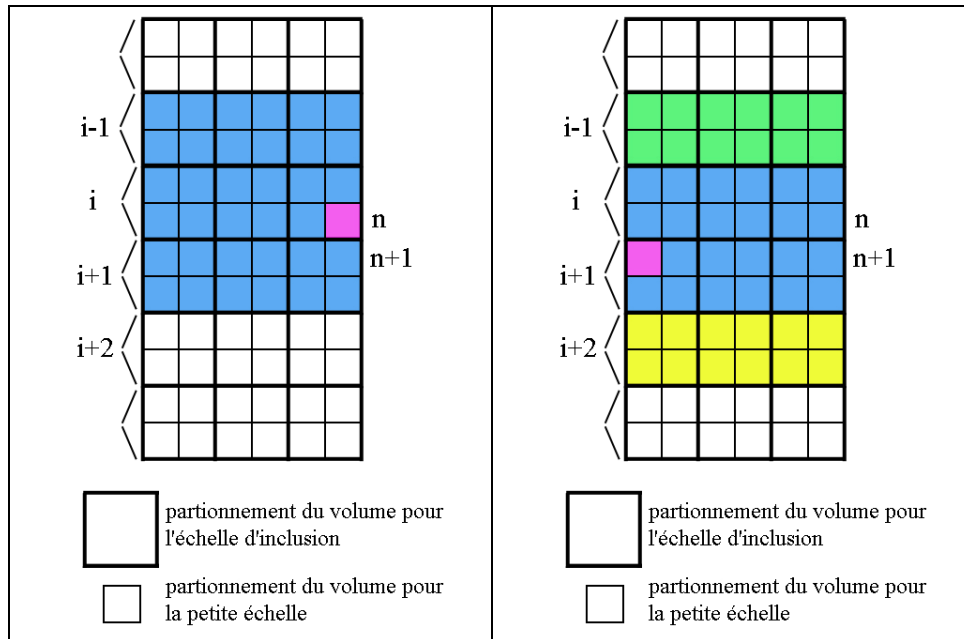
Pour permettre la simulation de volumes de très grande dimension, seules les informations essentielles doivent être conservées dans l'espace mémoire RAM. Considérons que les simulations soient décomposées par des volumes suivant un ordre de parcours x, y puis z. Nous pouvons décomposer la simulation en fonction de l'avancement des simulations des cubes suivant l'axe z. Considérons la simulation d'un modèle à une échelle et la simulation des cubes du niveau n suivant l'axe z. Nous devons seulement garder en mémoire la liste de tous les agrégats (qui servira en fin de simulation à gérer les fusions d'agrégats), les objets des cubes du niveau n-1 et ceux du niveau n : seuls ces objets peuvent entraîner de nouvelles interpénétrations. Lors du passage de la simulation du niveau n au niveau n+1, les informations de placement et de formes des objets des cubes du niveau n-1 peuvent être sauvegardées dans un fichier temporaire et peuvent être effacées de la mémoire RAM. La simulation suit alors son cours avec le tirage au sort du nombre et placement des objets des cubes du nouveau niveau (cf. Fig. 1.3.11). En fin de simulation, les labels d'agrégats du fichier temporaire doivent être réactualisés à l'aide de la liste des agrégats après fusion. Par cette méthode, le nombre d'objets simulables est limité par l'espace mémoire RAM disponible et par la taille maximale possible de la liste des agrégats. L'implémentation de cet algorithme en langage C++ utilisant la class vector de la Standard Template Librairie, autorise par exemple des simulations jusqu'à environ  $10^9$  objets.



**Fig. 1.3.11 : stockage en mémoire RAM des objets au cours de la simulation. En violet, cube courant actuellement simulé, les objets de ce cube sont stockés en mémoire RAM. En bleu, cube dont les objets sont stockés en mémoire RAM. En vert, cubes dont les objets sont effacés de la mémoire RAM et sauvegardés dans un fichier temporaire.**

Pour les simulations à deux échelles, considérons la simulation des cubes du niveau n de la plus petite échelle d'objets. Considérons que les cubes de ce niveau appartiennent aux cubes du niveau i de l'échelle d'inclusion. Concernant cette échelle, il faut garder en mémoire RAM les objets susceptibles d'intervenir dans la simulation des cubes de la petite échelle du niveau n, c'est-à-dire les objets d'inclusion appartenant aux cubes de niveau i-1, i et i+1. Au cours de la simulation, considérons que les cubes du niveau n+1 de la petite échelle d'objets n'appartiennent plus aux cubes de niveau i de l'échelle d'inclusion, mais à ceux du niveau i+1. Les objets de l'échelle d'inclusion des cubes du niveau i-1 pourront être effacés de la mémoire RAM. Le tirage au sort du nombre et placement des objets d'inclusion des cubes du

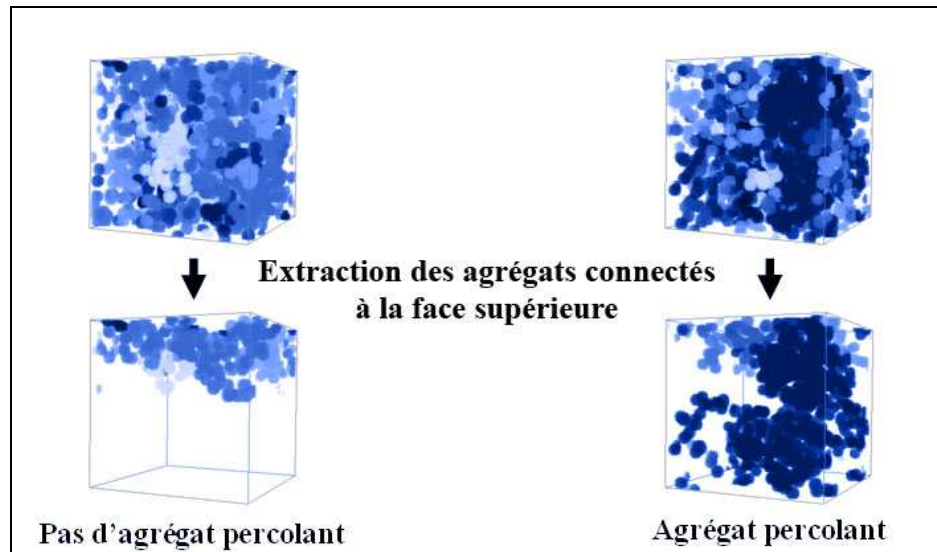
niveau  $i+2$  devra alors être effectué et stocké en mémoire RAM (cf. Fig. 1.3.12). Pour les simulations à trois échelles, la méthode reste similaire.



**Fig. 1.3.12 : schéma en 2D du stockage en mémoire RAM des objets au cours de la simulation. A gauche, simulation des objets des cubes de niveau  $n$  de la plus petite échelle. A droite, simulation des objets des cubes de niveau  $n+1$ . En violet, cube courant actuellement simulé. En bleu, cubes de l'échelle d'inclusion dont les objets sont stockés en mémoire. En vert, cubes de l'échelle d'inclusion dont les objets sont effacés de la mémoire RAM. En jaune, cubes de l'échelle d'inclusion dont les objets sont tirés au sort puis stockés en mémoire.**

### 1.3.1.6. Méthode d'estimation du seuil de percolation

Une simulation percole lorsqu'il existe un agrégat d'objets reliant deux faces opposées de la simulation (cf. Fig. 1.3.13). Pour savoir si une simulation percole suivant l'axe  $z$  pour les objets de la plus petite échelle, il faut tout d'abord connaître le nombre  $N$  d'objets appartenant aux cubes du premier niveau suivant l'axe  $z$ . Il suffit ensuite de le comparer avec les numéros de labels des objets appartenant aux cubes du dernier niveau suivant l'axe  $z$  venant d'être entièrement simulé: si l'on met à jour les labels en les fusionnant et si aucun de ces numéros de labels est inférieur à  $N$ , alors la simulation ne peut pas percoler. Si nous nous intéressons seulement aux estimations des seuils de percolation, ce test, réalisé à chaque changement de niveau suivant l'axe  $z$ , permet de stopper rapidement une simulation qui ne percolera pas.



**Fig. 1.3.13 : Illustrations de simulations d'agrégats de sphères dont une est non percolante (à gauche) et l'autre percolante (à droite).**

Avec notre méthode, il est possible de lancer de multiples réalisations de simulations 3D et de tester la présence d'au moins un agrégat reliant deux bords opposés du champ. Le seuil de percolation est obtenu lorsque 50% des réalisations percolent pour une fraction volumique d'objets donnée. Le seuil de percolation est alors égal à cette fraction volumique.

Lorsque nous réalisons des simulations multi-échelles, il est intéressant de connaître le seuil de percolation des objets de la plus petite échelle en laissant constante les fractions volumiques des objets des autres échelles (inclusion et exclusion). Nous utilisons une recherche dichotomique pour estimer le seuil de percolation. L'algorithme utilisé est le suivant :

Les simulations à réaliser sont fonctions de la fraction volumique  $V_v$  de la plus petite échelle. Nous les notons  $\text{Simu}(V_v)$ . La fonction  $\text{Percolation}(\text{Simu}(V_v))$  renvoie la valeur vraie si la simulation percole. Le seuil de percolation est donné par la valeur de  $\text{seuil\_perco}$  à la fin de l'algorithme.

Initialisation :

min: fraction volumique minimale pour les sphères de la petite échelle

max: fraction volumique maximale pour les sphères de la petite échelle

compteur\_perco: compteur du nombre de réalisations qui percolent, que nous initialisons à 0

seuil\_perco: valeur du seuil de percolation, que nous initialisons à -1

$\epsilon$  : précision sur le seuil de percolation

n : nombre de réalisations

$V_v$ : fraction volumique des sphères de la petite échelle, que nous initialisons à  $(\text{max} + \text{min})/2$

$V_{vold}$ : fraction volumique des sphères de la petite échelle de l'itération précédente

Détermination du seuil de percolation par dichotomie :

Faire

```
{
  compteur_perco=0
  Pour i allant de 0 à n
  {
    Vvold=Vv
    Simu(Vv)
    Si (Percolation(Simu(Vv)) renvoie vrai), alors incrémenter compteur_perco
  }
  Si (compteur_perco égal (n/2)) alors seuil_percolation=Vv
  Si (compteur_perco < n/2) alors max=n/2
  Si (compteur_perco > n/2) alors min=n/2
  Vv=(max+min)/2
} Tant que ((seuil_perco égal -1) ou ( |Vv-Vvold| > ε))
```

### ***1.3.1.7. Objets à la profondeur z connectés à un bord du volume simulé***

Lorsqu'une simulation est réalisée, nous avons la liste des centres des objets ainsi que leur label d'appartenance à un agrégat. Il est alors facile de connaître l'intersection des amas situés à une profondeur z et connectés à la surface [Pécastaings, 2005], comme le fait le Résiscope [Ravier, 2001]. Nous pouvons en effet ne conserver que les objets connectés à la surface (ils auront des labels d'agrégats identiques aux labels d'agrégats des objets connectés à la surface), et déterminer en fonction de la profondeur le nombre d'objets, le nombre d'agrégats ou la fraction volumique d'objets connectés à la surface. Nous pouvons aussi construire des images bitmap des objets situés à la profondeur z et connectés à surface. Ceci nous permet d'obtenir alors des images comparables au Résiscope pour visualisation et mesures morphologiques. Une application de ces mesures est présentée partie 1.3.4.1.

### ***1.3.1.8. Temps de calcul***

Le temps de calcul de ce type de simulation d'agrégats d'objets pour un modèle à une échelle est surtout dépendant du nombre de tests d'intersection à réaliser entre les objets. Considérons la méthode naïve de construction d'agrégats d'objets ; le nombre  $S_1$  de tests d'intersection entre objets est égal à :

$$S_1 = \sum_{i=1}^{n-1} i = \frac{n(n-1)}{2}$$

avec n le nombre d'objets à simuler. Pour n grand, l'expression tend vers :

$$S_1 \approx \frac{1}{2} n^2$$

En utilisant notre méthode de simulation d'agrégats qui réduit le nombre de tests d'intersection par une division du volume de simulation, le nombre total de tests  $S_2$  pour n grand peut être approximé par la formule suivante :



$$S_2 \approx n 14 n \frac{T^3}{V^3} \approx 14 \frac{T^3}{V^3} n^2$$

avec  $n$  nombre d'objets à simuler,  $T$  diamètre maximal des objets et  $V$  volume de simulation.

Pour se rendre compte du gain en temps de calcul de notre méthode de simulation par division du volume, prenons un exemple numérique. Soit la simulation d'un volume  $V=v^3=2000^3$  avec 5000000 d'objets de diamètre  $T=10$ . La méthode naïve entraîne  $S_1=12,5.10^{12}$  tests d'intersection. En comparaison, notre méthode de simulation par division du volume entraîne seulement  $S_2=43,75.10^6$  tests d'intersection.

### 1.3.2. Simulation d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles et seuils de percolation

Le seuil de percolation d'un matériau est un paramètre déterminant pour de nombreuses propriétés physiques. Pour permettre l'estimation de ce seuil pour des matériaux à morphologie complexe composés d'une matrice chargée en grains de forme sphérique, nous proposons d'utiliser notre méthode de construction d'agrégats aléatoires multi-échelles avec comme objets des sphères. Nous pouvons ainsi réaliser des simulations tridimensionnelles de grande taille et extraire facilement les amas de sphères connectés aux bords du champ. Ceci permet de déterminer avec précision le seuil de percolation.

#### 1.3.2.1. Simulation à base de sphères

Des matériaux à grains sphériques et à morphologie complexe peuvent être modélisés en utilisant notre méthode de simulation d'agrégats à trois échelles. Pour cela, il faut utiliser la méthode présentée dans la partie 1.3.1. avec comme objets des sphères. Ces simulations comportent trois échelles de modélisation (cf. Fig. 1.3.14):

- Une échelle d'agrégats correspondant aux grains initiaux du matériau.
- Une échelle d'inclusion modélisée par des sphères d'inclusion et correspondant à des zones où les grains initiaux peuvent être implantés aléatoirement.
- Une échelle d'exclusion modélisée par des sphères d'exclusion et correspondant à des zones du matériau complètement vides de grains.

Le matériau à simuler est obtenu par l'intersection de ces trois échelles de modélisation.

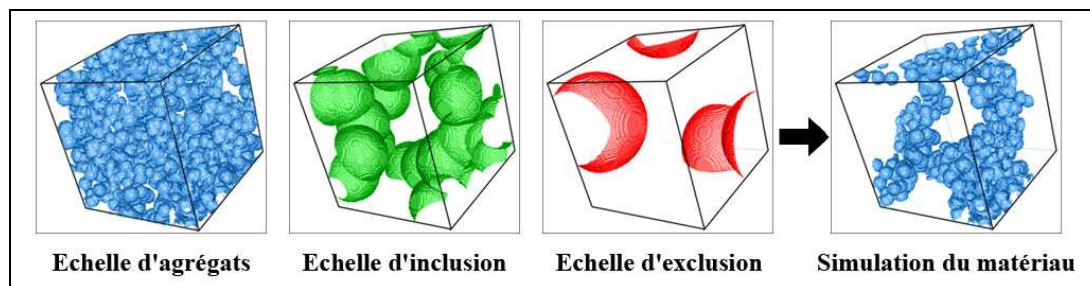


Fig. 1.3.14 : les trois échelles de simulation.

Pour utiliser notre méthode, il faut préciser les tests d'intersection, d'inclusion et d'exclusion entre les sphères. Soient deux sphères  $S_1$  et  $S_2$ , de rayons  $R_1$  et  $R_2$ , de centres  $M_1(x_1, y_1, z_1)$  et  $M_2(x_2, y_2, z_2)$  :

- Test d'intersection : les deux sphères sont en contact si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 < (R_1 + R_2)^2$$

- Test d'inclusion : le centre de  $S_1$  est à l'intérieur de  $S_2$  si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2 < R_2^2$$

- Test d'exclusion : le centre de  $S_1$  est à l'extérieur de  $S_2$  si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$(x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2 > R_2^2$$

Pour bien comprendre la méthode de construction de ces simulations multi-échelles, nous l'illustrons à l'aide des figures 1.3.18, 1.3.19 et 1.3.20. Nous présentons les étapes de la méthode de simulation en deux dimensions en partant de l'échelle la plus grande.

Pour ce type de matériaux à grains sphérique, il est intéressant de connaître le nombre et la morphologie des agrégats (cf. Fig. 1.3.15), d'extraire les agrégats connectés (cf. Fig. 1.3.16), et aussi d'estimer le seuil de percolation (cf. Fig. 1.3.17).

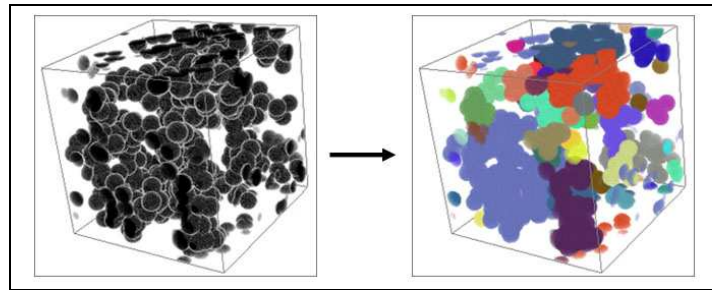


Fig. 1.3.15 : Etiquetage des agrégats permettant leur comptage et l'étude de leur morphologie.

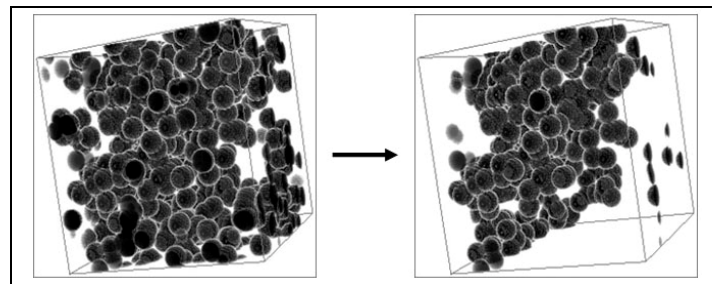


Fig. 1.3.16 : extraction des agrégats connectés à la face supérieure.

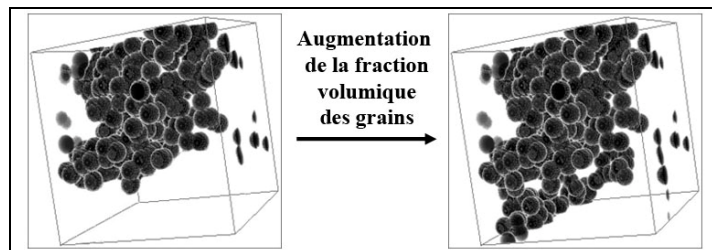


Fig. 1.3.17 : estimation du seuil de percolation.

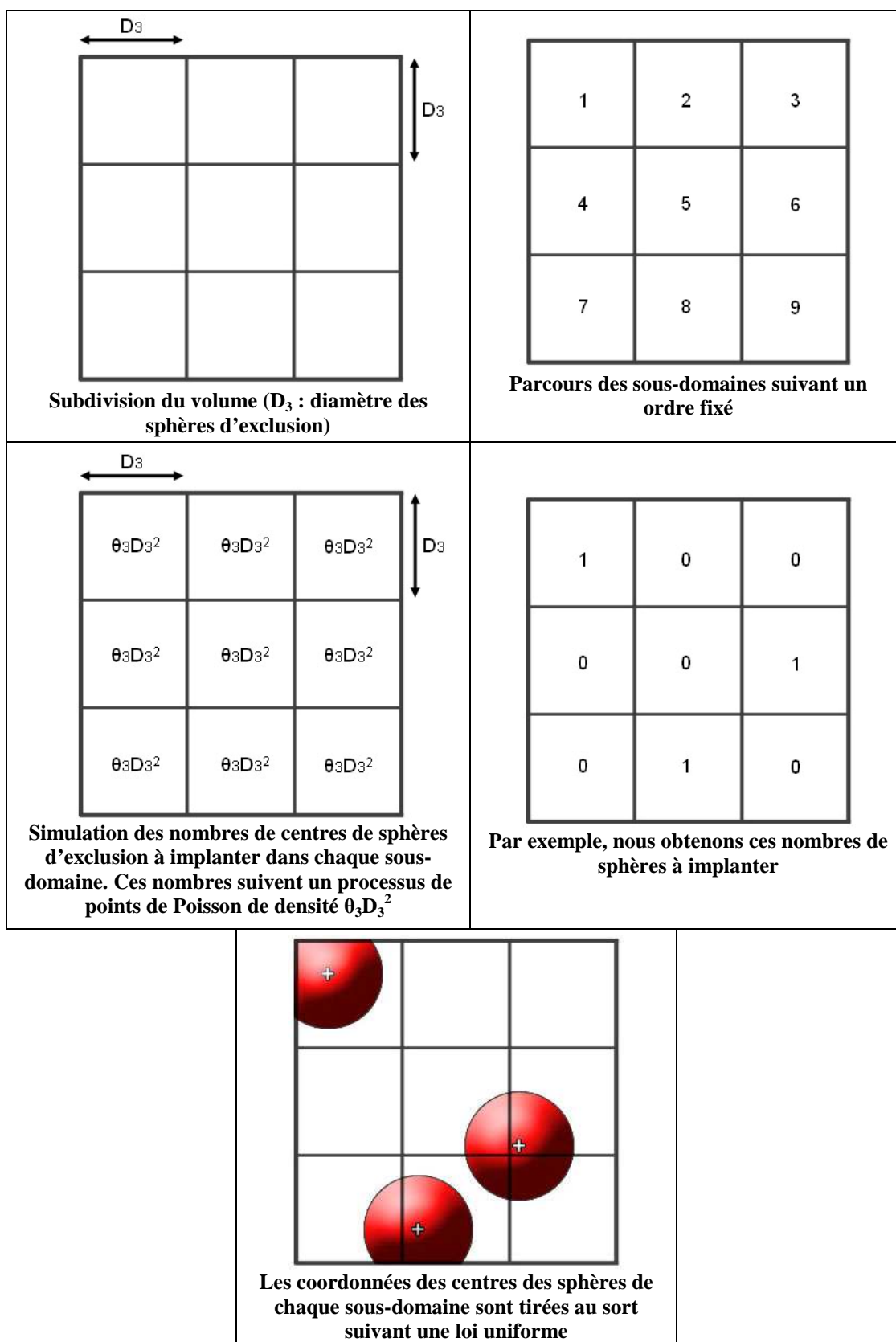


Fig. 1.3.18 : simulation des sphères de l'échelle d'exclusion

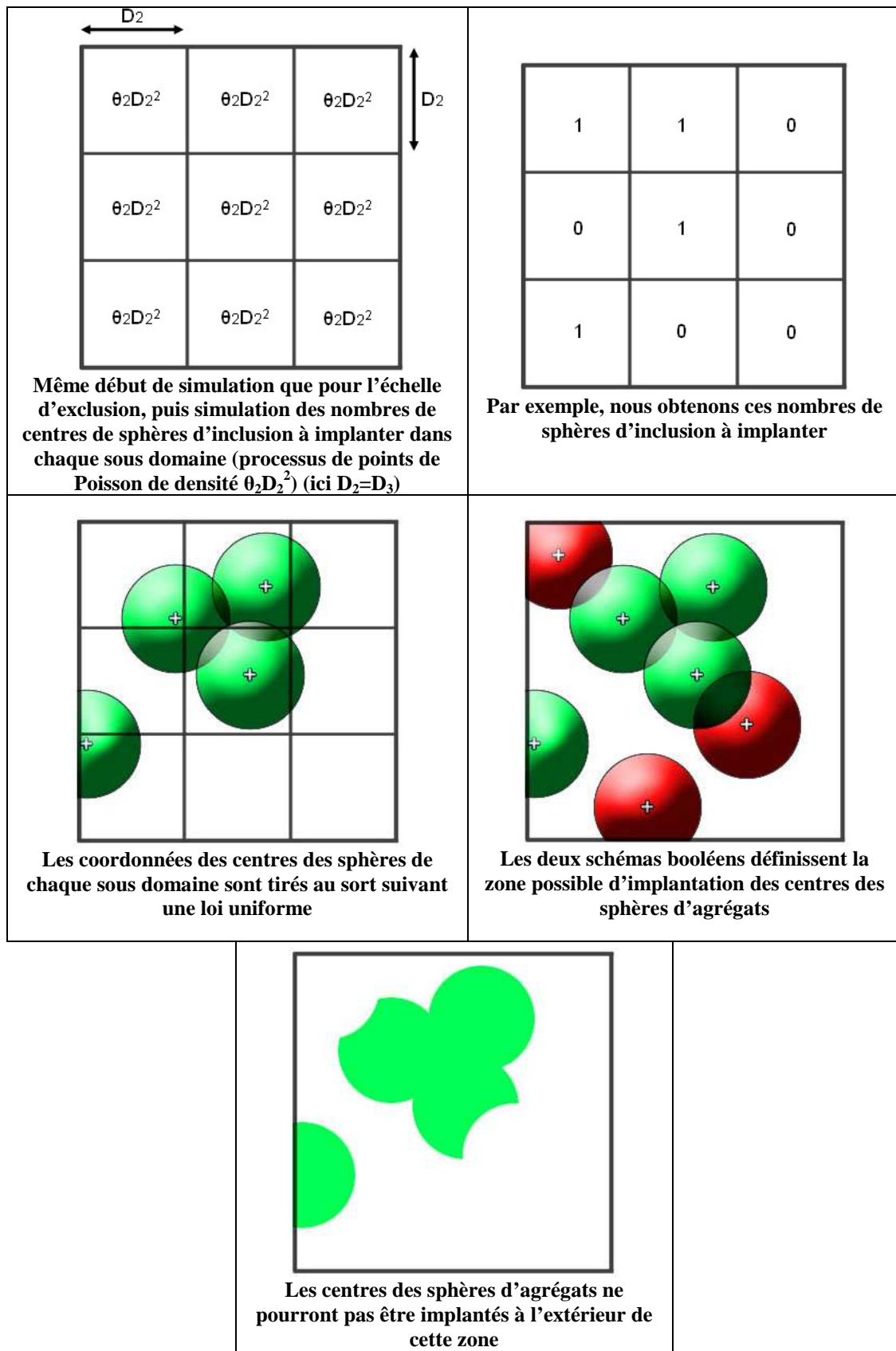


Fig. 1.3.19 : simulation des sphères de l'échelle d'inclusion

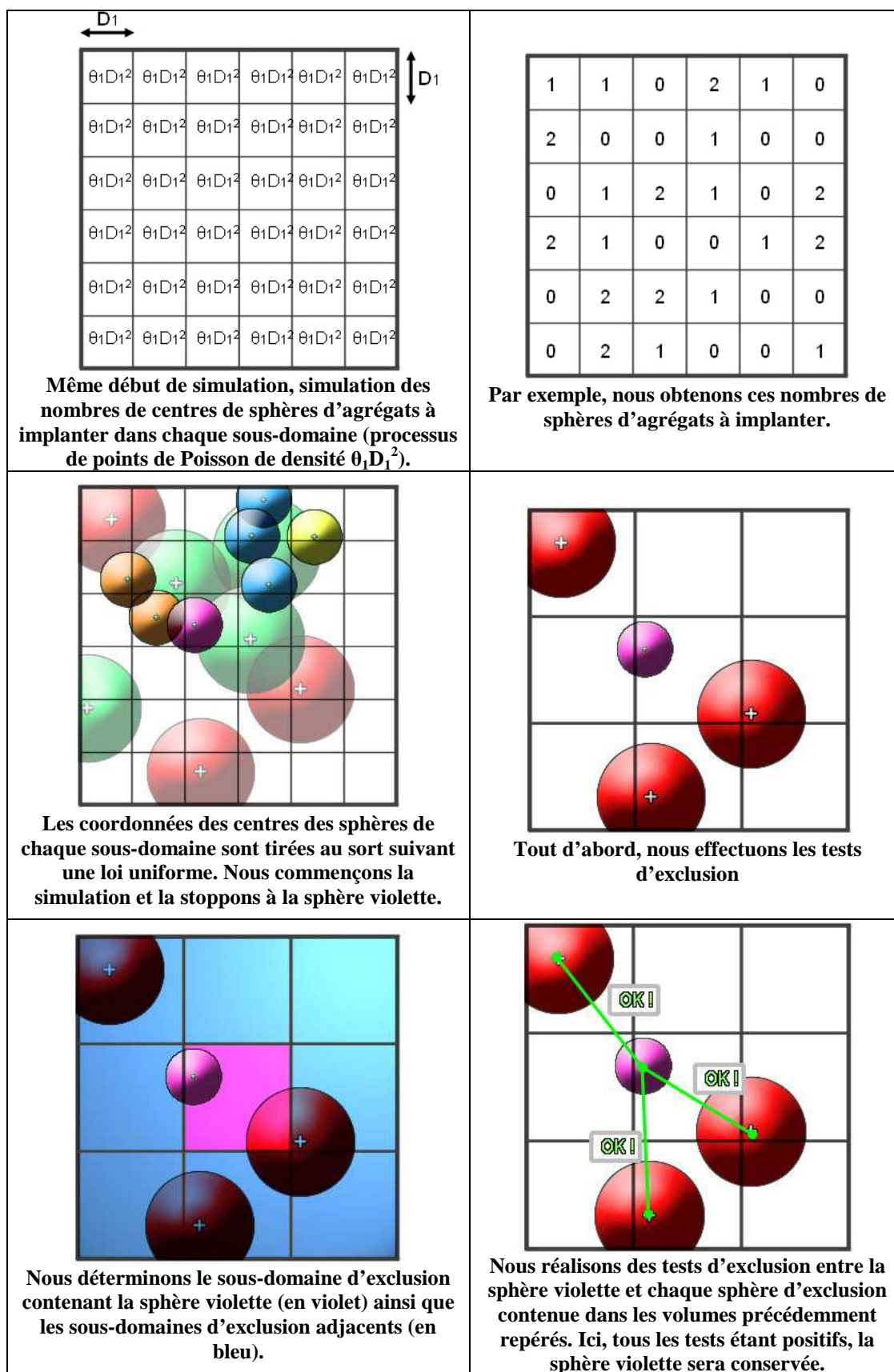


Fig. 1.3.20 (1/2) : simulation des sphères de l'échelle d'agrégats

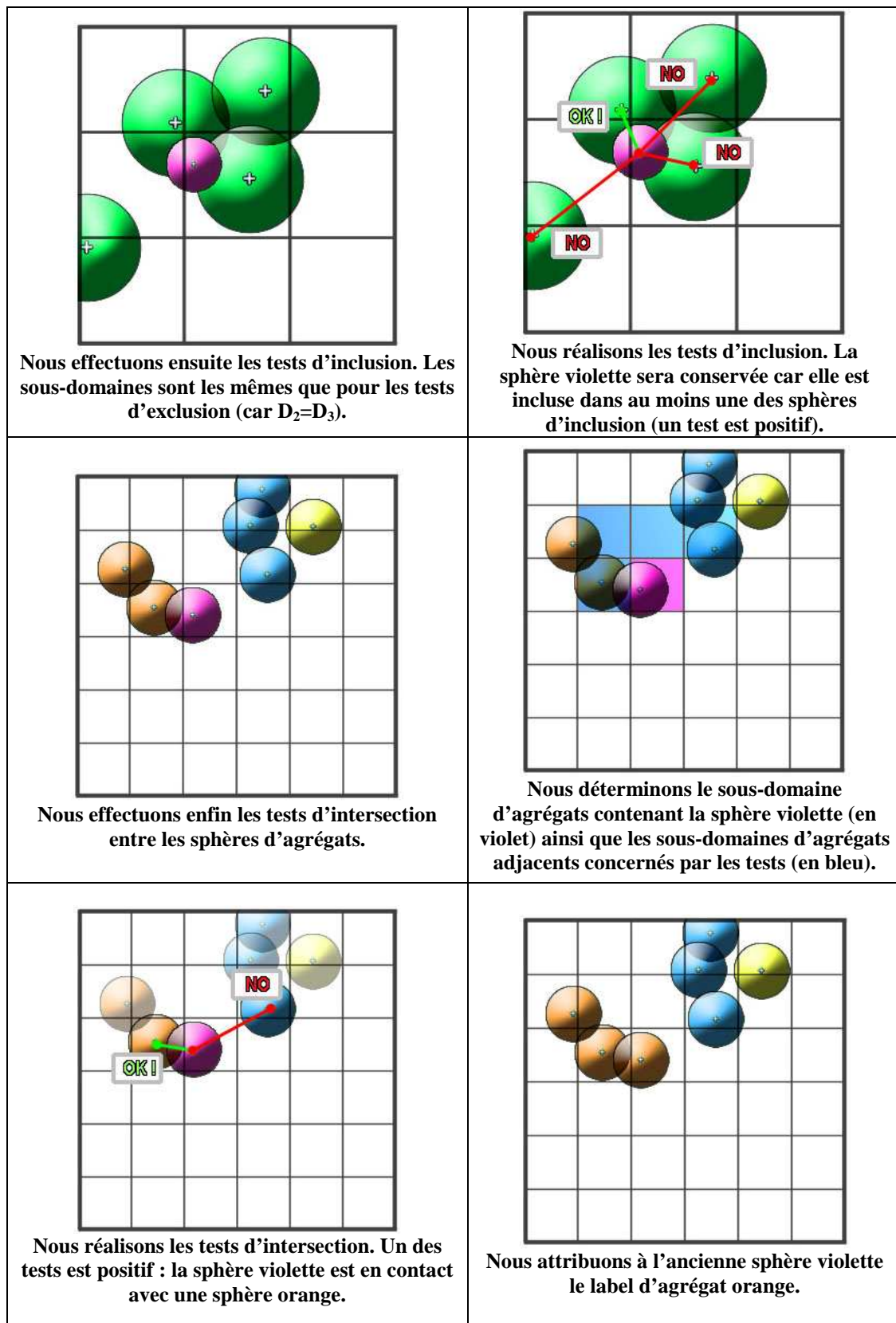


Fig. 1.3.20 (2/2) : simulation des sphères de l'échelle d'agrégats



### 1.3.2.2. Estimation du seuil de percolation par passage à zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique

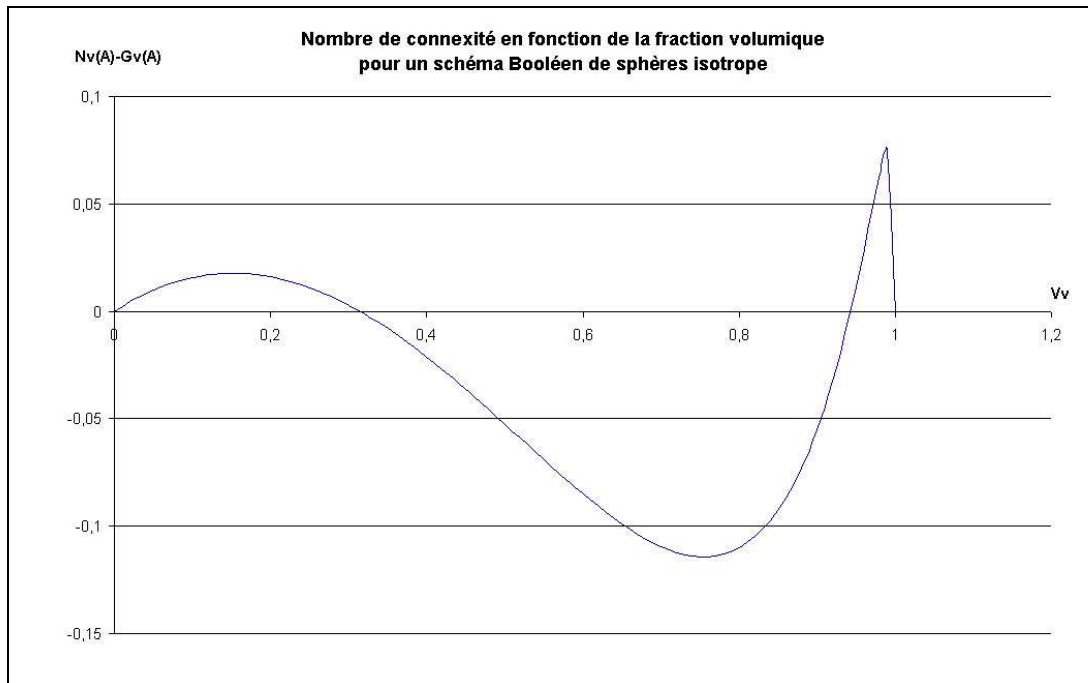
Pour un schéma booléen A de grains primaires isotropes A', le nombre de connexité dans  $R^3$  peut s'exprimer par la relation suivante [Miles, 1976] :

$$N_v(A) - G_v(A) = q \left( \theta - \theta^2 \frac{\overline{M}(A') \overline{S}(A')}{4\pi} + \frac{\pi}{6} \theta^3 \left( \frac{\overline{S}(A')}{4} \right)^3 \right)$$

où M est l'intégrale de la courbure moyenne, S l'aire dans  $R^3$ , q la fraction volumique de  $A^c$  et  $\theta$  la densité de grains primaires implantés. Pour un schéma booléen de sphères de rayon r nous avons :

$$\overline{M}(A') = 4\pi r, \quad \overline{S}(A') = 4\pi r^2, \quad \theta = -\frac{\ln q}{\overline{V}(A')} \text{ et } \overline{V}(A') = \frac{4}{3}\pi r^3$$

La courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique  $V_v = p$  passe deux fois par la valeur zéro pour un schéma booléen (cf. Fig. 1.3.21) [Bretheau et Jeulin, 1989]. Le premier passage par zéro correspond par conjecture au seuil de percolation de la structure [Mecke et Stoyan, 2005]. Ceci nous permet donc de donner une estimation du seuil de percolation du schéma booléen de sphères égal à 0.31, que nous comparons dans la partie suivante à nos estimations obtenues par simulations numériques.

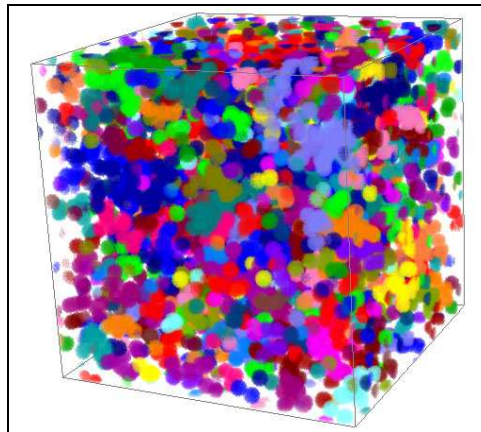


**Fig. 1.3.21 : Nombre de connexité en fonction de la fraction volumique pour un schéma booléen de sphères. La courbe présente un premier passage par zéro pour une fraction volumique de 0.31. Cette valeur donne une estimation du seuil de percolation.**



### ***1.3.2.3. Validation par l'estimation du seuil de percolation du schéma booléen de sphères et influence de la taille du volume simulé***

Le seuil de percolation est un paramètre théoriquement défini pour un volume de taille infinie. Notre méthode de construction d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles étant une méthode numérique, nous ne pouvons réaliser qu'une estimation de ce seuil pour des volumes de tailles finies. Il apparaît donc intéressant d'étudier l'influence (de la taille) du volume simulé (ou indirectement du nombre de sphères simulé) sur le seuil de percolation. Nous proposons de quantifier cette influence en estimant le seuil de percolation du schéma booléen (simulation avec une seule échelle de sphères) (cf. *Fig. 1.3.22*), que nous pouvons comparer avec d'autres résultats donnés dans la littérature. Nous réalisons plusieurs estimations en utilisant différents volumes. Nous utilisons le protocole d'estimation du seuil de percolation décrit dans la partie 1.3.1.6 avec vingt réalisations pour chaque fraction volumique étudiée. Les résultats sont présentés dans le *tableau 1.3.1*.



**Fig. 1.3.22 : Schéma booléen de sphères. Volume: 300x300x300. Sphères: Diamètre=10,  $V_v=0.25$ .**

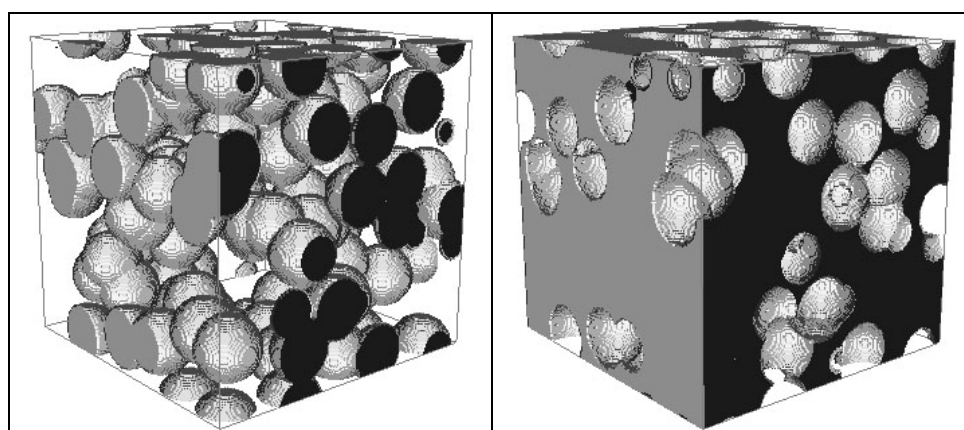
Une estimation du seuil de percolation peut être obtenue par des méthodes analytiques comme nous l'avons présenté dans la partie précédente. Nous obtenons, par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de  $V_v$ , une estimation égale à 0.31. Dans la littérature, une estimation plus récente nous est donnée à environ  $0.2895 \pm 0.005$  [Rintoul et Torquato, 1997]. L'estimation obtenue avec les simulations de volume  $2000^3$  est très proche de 0.2895, ce qui valide notre méthode. Nous pouvons observer que le seuil de percolation est surestimé pour des simulations de petites tailles et que l'intervalle de confiance est plus faible pour les simulations de grandes tailles. D'autre part, les simulations avec un volume de côté égal à 2000 demandent un temps de calcul important. Pour une étude systématique des seuils de percolation de structures multi-échelles comme celle présentée dans les parties 5 et 6, nous choisirons donc d'utiliser des volumes de simulation de côté 1000 avec des sphères de rayon 5 pour la plus petite échelle.

| Côté du volume de simulation | Nombre moyen de sphères simulées | Temps de calcul moyen pour une réalisation | Seuil de percolation |
|------------------------------|----------------------------------|--|----------------------|
| 250                          | 10220                            | <1s  | $0.2977 \pm 0.01$    |
| 500                          | 81763                            | <1s  | $0.2933 \pm 0.002$   |
| 750                          | 275951                           | 1s   | $0.2924 \pm 0.0015$  |
| 1000                         | 654107                           | 7s   | $0.2904 \pm 0.0008$  |
| 2000                         | $5,23 \cdot 10^6$                | 48s  | $0.2897 \pm 0.0004$  |

**Tab. 1.3.1 : seuil de percolation du schéma booléen (simulation à une échelle). L'estimation du seuil de percolation se fait par dichotomie. Les temps de calcul sont donnés pour un PC équipé d'un PIV2.6Ghz et 768Mo de Ram. L'intervalle de confiance pour l'estimation du seuil de percolation est donné par  $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ .**

#### ***1.3.2.4. Estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen de sphères***

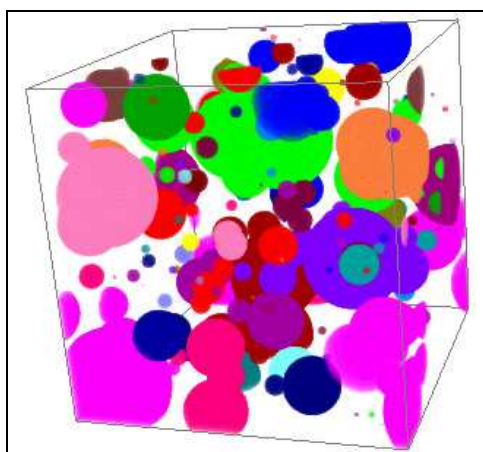
Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le schéma booléen de sphères percole pour une fraction volumique égale à 0.2895. Nous pouvons aussi nous intéresser au seuil de percolation de son complémentaire (cf. Fig. 1.3.23). Notre méthode de simulation d'agrégats aléatoires de sphères multi-échelles peut permettre d'estimer ce seuil. Il convient alors d'utiliser des simulations à deux échelles (sphères d'agrégats et d'exclusion) et d'utiliser le protocole d'estimation du seuil de percolation décrit dans la partie 1.3.1.6 en le modifiant : nous déterminons par dichotomie la fraction volumique limite des sphères d'exclusion permettant une percolation des sphères d'agrégats pour 50% des réalisations. Cette fraction volumique de sphères d'exclusion nous donne une estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen. Nous avons utilisé des simulations de taille  $2000 \times 2000 \times 2000$ , avec des sphères d'agrégats de rayon 5, et des sphères d'exclusion de rayon 150. Nous avons lancé 100 réalisations pour chaque fraction volumique de sphères d'exclusion étudiée. Nous obtenons par cette méthode une estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen égale à  $0.0540 \pm 0.005$ .



**Fig. 1.3.23 : schéma booléen de sphères (à gauche) et son complémentaire (à droite).**

### ***1.3.2.5. Estimation du seuil de percolation du schéma Booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle***

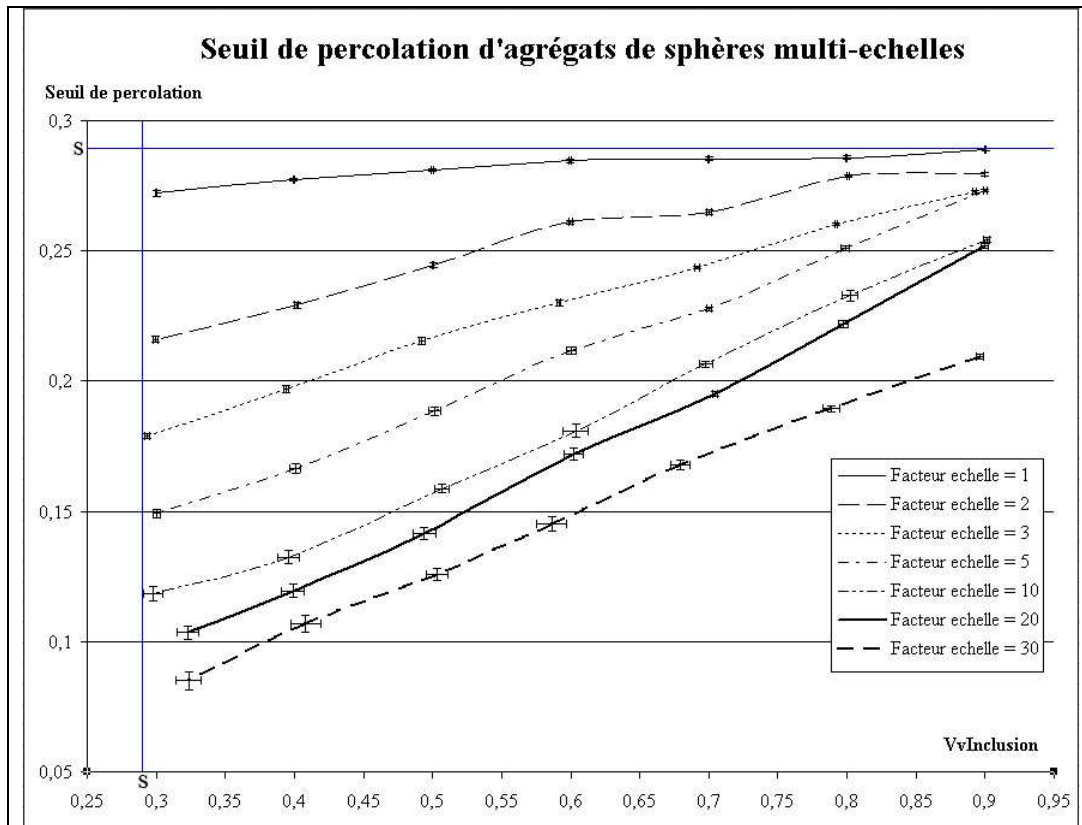
Considérons le schéma Booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle de paramètre  $D$  (cf. partie 1.2.2.4) (cf. Fig. 1.3.24). Nous pouvons estimer par dichotomie les seuils de percolation de ce modèle aléatoire (cf. protocole de la partie 1.3.1.6). Nous fixons  $D=5$ . Pour utiliser notre méthode de simulation basée sur une découpe du volume, nous avons fixé un rayon maximum  $r_{\max}=15D$ . Cette valeur entraîne peu de biais sur les réalisations car la proportion de rayons supérieurs à  $r_{\max}$  est alors égale à  $1-F(15D)=e^{-15}$  ( $F$  fonction de répartition de la loi exponentielle). Nous simulons 20 réalisations pour chaque fraction volumique étudiée. La taille des réalisations est de  $2000^3$ . Nous obtenons un seuil de percolation de  $0.3082 \pm 0.0001$  légèrement supérieur au seuil de percolation du schéma booléen de sphères de rayon constant.



**Fig. 1.3.24 : Schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle de paramètre  $D$ .  
Volume:  $300 \times 300 \times 300$ . Sphères:  $D=10$ ,  $V_v=0.25$ .**

### ***1.3.2.6. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes d'agrégats de sphères : simulation à deux échelles***

Avec notre modèle de construction, nous pouvons estimer le seuil de percolation d'agrégats aléatoires de sphères à deux échelles (sphères de petites tailles implantées aléatoirement dans des sphères de plus grandes tailles) (cf. Fig. 1.3.26). Nous utilisons le protocole d'étude détaillé dans la partie trois. Pour chaque fraction volumique fixée de sphères de grandes tailles, nous déterminons par dichotomie le seuil de percolation. Nous réalisons l'étude pour différents facteurs d'échelles (rapport entre le rayon des petites sphères et le rayon des grandes sphères). Les simulations sont réalisées avec des petites sphères de rayon 5. Nous utilisons des simulations de taille  $1000 \times 1000 \times 1000$  pour les facteurs d'échelle allant de 1 à 10. Des simulations de dimensions  $2000 \times 2000 \times 2000$  sont utilisées pour les facteurs d'échelle de 20 et 30. Les résultats sont présentés dans la figure 1.3.25.



**Fig. 1.3.25 : seuils de percolation d'agrégats aléatoires de sphères à deux échelles pour différents facteurs d'échelles. Les incertitudes sont données par  $2\sigma/\sqrt{n}$ .**

En observant les courbes obtenues, nous pouvons faire plusieurs remarques :

- De manière évidente, pour que la structure percole, il faut que la fraction volumique des grandes sphères soit supérieure à  $s$  (\*).
- Le seuil de percolation varie quasi-linéairement en fonction de la fraction volumique des grandes sphères.
- Plus la fraction volumique des grandes sphères est faible, plus le seuil de percolation est faible.
- Plus le facteur d'échelle est important, plus le seuil de percolation est faible.
- Pour un facteur d'échelle tendant vers l'infini et pour une fraction volumique des grandes sphères tendant vers  $s$ , le seuil de percolation apparaît tendre vers  $s^2$ .

(\*)  $s$  : seuil de percolation du schéma booléen, égal à  $0.2895$ .  $s^2 = 0.2895^2 = 0.0838$ .

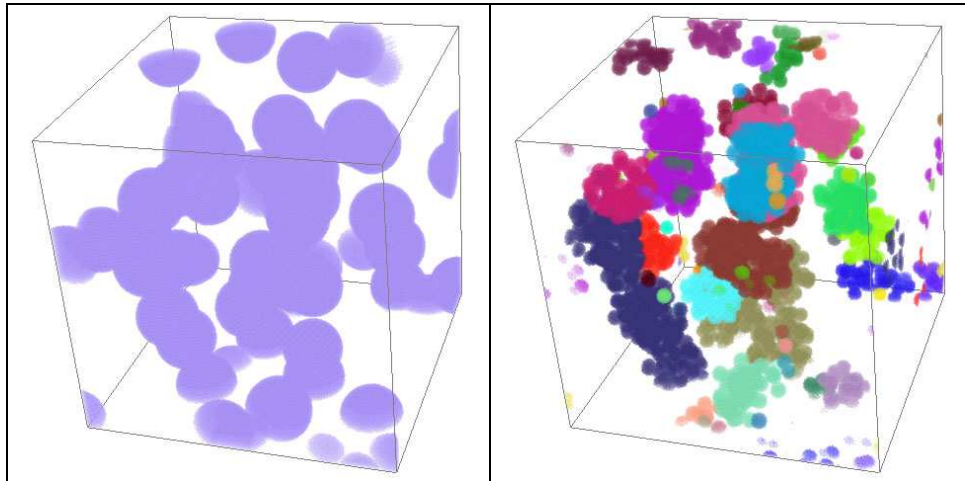


Fig. 1.3.26 : Simulation à deux échelles. A gauche, sphères désignant les zones d'inclusion. A droite, sphères correspondant aux grains sphériques d'un matériau.

#### ***1.3.2.7. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes complexes d'agrégats de sphères : simulation à trois échelles***

Pour estimer les seuils de percolation des agrégats aléatoires de sphères à trois échelles, nous utilisons notre modèle de construction en simulant des petites sphères représentant les grains sphériques constituant un matériau, ainsi que des sphères représentant des zones d'exclusion (sans aucun grain) et des sphères représentant des zones d'inclusion (possédant des grains) (cf. Fig. 1.3.27).

En utilisant le protocole d'étude détaillé dans la partie 1.3.1.6, nous fixons les fractions volumiques des sphères d'exclusion et d'inclusion pour déterminer par dichotomie le seuil de percolation des petites sphères représentant les grains sphériques. Les fractions volumiques étudiées vont de 0.3 à 0.9 pour les sphères d'inclusion, et de 0.1 à 0.9 pour les sphères d'exclusion. Nous réalisons l'étude pour de multiples facteurs d'échelles (rapport entre le rayon des petites sphères et le rayon des sphères d'exclusion ou d'inclusion) : 1, 2, 3, 5, 10, 20 et 30. Les simulations sont réalisées avec des petites sphères de rayon 5. Nous utilisons des simulations de taille  $1000^3$  pour les facteurs d'échelle allant de 1 à 10, et des simulations de dimension  $2000^3$  pour les facteurs d'échelle de 20 et 30.

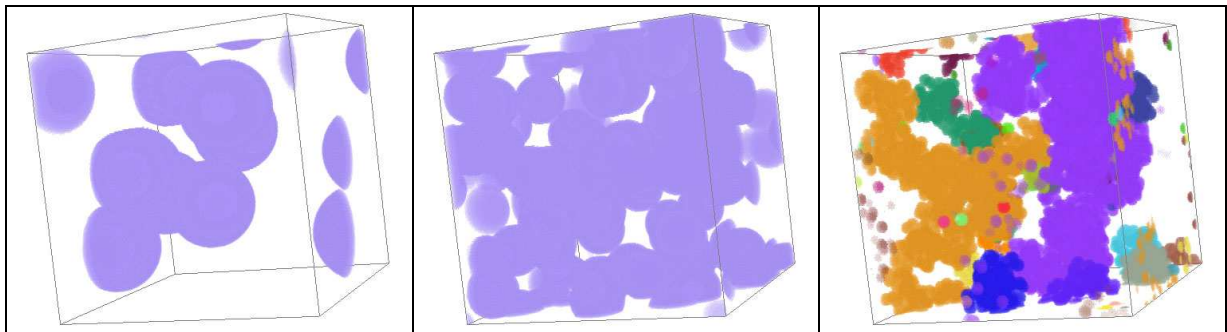
Pour ces deux derniers facteurs d'échelle, les volumes simulés de taille  $2000^3$  sont trop faibles pour avoir des estimations précises des seuils de percolation. En effet, les fractions volumiques des sphères des échelles d'inclusion et exclusion sont très variables d'une simulation à l'autre du fait du trop petit nombre de sphères simulées. Ceci influe fortement sur le seuil de percolation et le rend instable. Dans la figure 1.3.28 nous présentons les résultats obtenus pour certains facteurs d'échelle.

L'observation des résultats obtenus nous permet de formuler les constations suivantes :

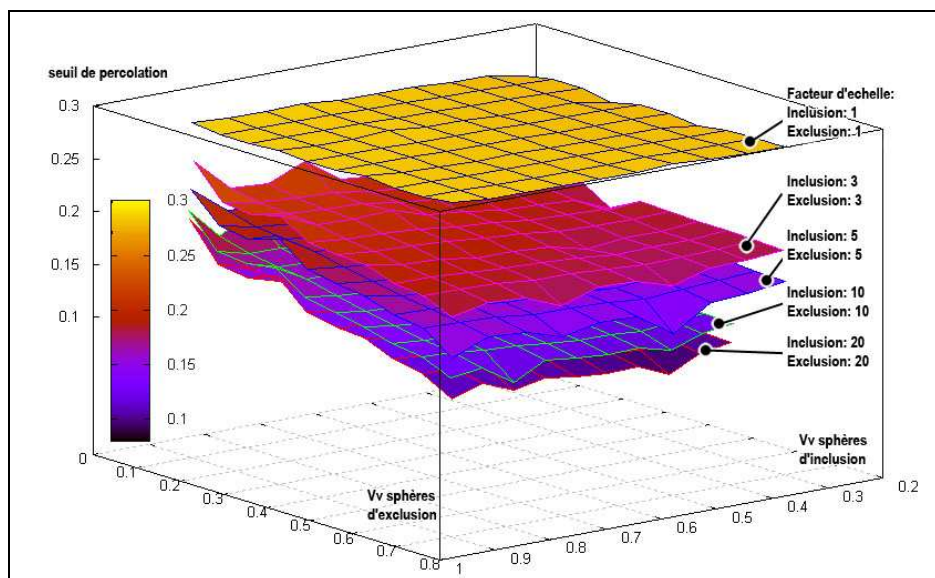
- Pour que la structure percole, la fraction volumique des sphères d'inclusion doit être supérieure à  $s$ , et la fraction volumique des sphères d'exclusion inférieure à  $1-s'$ ,  $s'$  étant le seuil de percolation du complémentaire d'un schéma booléen de sphères.



- Le seuil de percolation apparaît varier linéairement en fonction des fractions volumiques des sphères d'inclusion et d'exclusion.
- Plus la fraction volumique des sphères d'inclusion est faible et plus la fraction volumique des sphères d'exclusion est élevée, et plus le seuil de percolation est faible.
- Plus le facteur d'échelle des sphères d'inclusion est important, plus le seuil de percolation est faible. Il en est de même pour le facteur d'échelle des sphères d'exclusion : plus celui-ci est important plus le seuil de percolation diminue.



**Fig. 1.3.27 : Simulation à trois échelles. A gauche, sphères correspondant aux zones d'exclusion. Au centre, sphères désignant les zones d'inclusion. A droite, sphères correspondant aux grains sphériques d'un matériau.**



**Fig. 1.3.28 : seuils de percolation d'agrégats aléatoires de sphères à trois échelles pour différents facteurs d'échelle.**

### 1.3. Simulation d'agrégats multi-échelles. Applications aux nanocomposites et à l'estimation des seuils de percolation

Dans le *tableau 1.3.2*, nous résumons les estimations des seuils de percolation obtenus pour les agrégats de sphères à une, deux et trois échelles. Nous présentons également des extrapolations de ces seuils dans le cas de facteurs d'échelle infinis dans ce même tableau.

| Nombre d'échelles des simulations d'agrégats |   | 1                 | 2                             | 3                               |
|--|---|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Estimations obtenues par simulations         | Facteur d'échelle des sphères d'inclusion |                   | 30                            | 30                              |
|  | Vv des sphères d'inclusion                |                   | 0.3236                        | 0.41                            |
|  | Facteur d'échelle des sphères d'exclusion |                   |                               | 20                              |
|  | Vv des sphères d'exclusion                |                   |                               | 0.70                            |
|  | SEUIL DE PERCOLATION                      | <b>0.2897</b>     | <b>0.0849</b>                 | <b>0.046</b>                    |
| Extrapolation                                | Facteur d'échelle des sphères d'inclusion |                   | $\infty$                      | $\infty$                        |
|  | Vv des sphères d'inclusion                |                   | 0.2895 (s)                    | 0.2895 (s)                      |
|  | Facteur d'échelle des sphères d'exclusion |                   |                               | $\infty$                        |
|  | Vv des sphères d'exclusion                |                   |                               | 0.9460 (1-s')                   |
|  | SEUIL DE PERCOLATION                      | <b>0.2895 (s)</b> | <b>0.0838 (s<sup>2</sup>)</b> | <b>0.0045 (s<sup>2</sup>s')</b> |

**Tab. 1.3.2 : Seuils de percolation des agrégats de sphères à une, deux et trois échelles obtenus, et extrapolation de ces seuils dans le cas de facteurs d'échelle infinis.  $s=0.2895$  correspond au seuil de percolation du schéma booléen [Rintoul et Torquato, 1997].  $s'=0.0540$  est l'estimation du seuil de percolation du complémentaire du schéma booléen (voir partie 1.3.2.4).**

#### 1.3.2.8. Conclusion

Les seuils de percolation de structures constituées d'agrégats de sphères multi-échelles ont pu être étudiés. Pour cela, nous avons utilisé une méthode originale de construction permettant des simulations de très grandes dimensions. De telles structures sont modélisables par une échelle de sphères correspondant aux grains sphériques initiaux, une échelle de sphères d'inclusion correspondant aux zones où peuvent être localisées les grains initiaux, et une dernière échelle d'exclusion désignant des zones vides de tous grains. Nous nous sommes intéressés à l'influence du facteur d'échelle entre les grains initiaux et les zones d'inclusion et d'exclusion sur le seuil de percolation. A l'aide de simulations numériques, nous avons pu constater que le seuil de percolation varie linéairement en fonction des fractions volumiques des échelles d'inclusion et d'exclusion. De plus, le seuil de percolation diminue sensiblement lorsque les facteurs d'échelle augmentent.

### 1.3.3. Simulation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres multi-échelles et seuils de percolation

Depuis leur découverte en 1991 [Iijima, 1991], les matériaux composites à base de nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études. Ils possèdent des propriétés mécaniques, électriques et chimiques remarquables [Chazeau et al., 2003]. Ces matériaux percolent pour de très faibles fractions volumiques de nanotubes de carbone. Ceci en fait des matériaux très intéressants pour des applications nécessitant des matériaux peu coûteux, légers et possédant des propriétés électriques caractéristiques. Des modèles analytiques de prédiction du seuil de percolation pour ce genre de matériaux existent, mais ne sont valides que pour des facteurs de forme (longueur / rayon) des nanotubes très importants et des distributions spatiales homogènes [Balberg et al., 1984] [Balberg, 1985]. Nous proposons une méthode de simulation numérique permettant de simuler et de prédire le seuil de percolation de matériaux possédant des distributions de nanotubes non homogènes (structure multi-échelles), avec des rapports de formes quelconques. Cette méthode minimise les calculs d'intersection entre nanotubes et utilise peu d'espace mémoire. Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus par une autre méthode numérique [Grujicic et al., 2004], et aux prédictions de modèles analytiques. Nous étudierons l'influence du volume de simulation et du facteur de forme des nanotubes sur le seuil de percolation. Nous estimerons des seuils de percolations d'agrégats de sphéro-cylindres ayant des orientations privilégiées ou des distributions non homogènes.

#### 1.3.3.1. Simulations à base de sphéro-cylindres : méthode de calcul de l'intersection entre sphéro-cylindres et temps de calcul

A l'aide de la méthode de simulation d'agrégats aléatoires multi-échelles présentée dans la partie 1.3.1, il est possible de réaliser des simulations en utilisant comme objets des sphéro-cylindres. Ceux-ci peuvent être définis à l'aide d'un centre, d'une longueur, d'un rayon et d'une orientation (cf. Fig. 1.3.29).

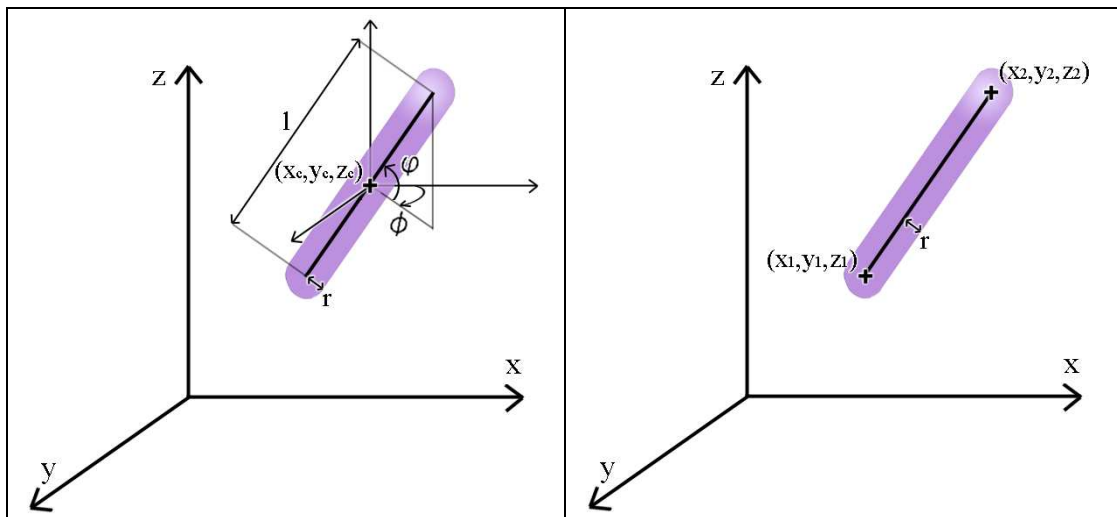


Fig. 1.3.29 : à gauche, paramètres permettant de définir et tirer aléatoirement un sphéro-cylindre. À droite, paramètres permettant de définir un sphéro-cylindre pour les tests d'intersection.



Pour le placement aléatoire de ces sphéro-cylindres, le(s) centre(s) est (sont) distribué(s) uniformément. La longueur, le rayon et l'orientation peuvent être constants ou tirés au sort suivant des lois quelconques. Les seules limitations sont de borner la longueur et le rayon par des valeurs maximales  $l_{\max}$  et  $r_{\max}$ . Celles-ci serviront alors à déterminer la longueur des côtés  $T = l_{\max} + 2 r_{\max}$  des cubes permettant de partitionner la simulation. Pour l'implémentation informatique et les tests d'intersection entre sphéro-cylindres, il peut être utile de stocker les sphéro-cylindres sous la forme de deux points et d'un rayon (cf. Fig. 1.3.29).

Il faut aussi être capable de déterminer l'intersection entre deux sphéro-cylindres. Ceci revient à calculer la distance les séparant. Un sphéro-cylindre peut être vu comme un segment tridimensionnel de longueur  $l$  dilaté par une sphère de rayon  $r$ . La distance entre deux sphéro-cylindres se résume alors au calcul de distance entre deux segments 3D.

Une méthode rapide de calcul de distance entre deux segments 3D est donnée par [Sunday, 2004]. Considérons un premier segment  $S_1$  défini par deux points,  $P_0$  et  $P_1$ , engendrant une droite  $L_1$ ; et un deuxième segment  $S_2$  défini par les points  $Q_0$  et  $Q_1$ , engendrant une droite  $L_2$ . Nous pouvons définir les points appartenant à ces segments sous forme d'équations paramétriques :

$S_1$  : points de  $L_1$  tel que  $P(s) = P_0 + s (P_1 - P_0) = P_0 + s u$  avec  $s \in [0,1]$

$S_2$  : points de  $L_2$  tel que  $Q(t) = Q_0 + t (Q_1 - Q_0) = Q_0 + t v$  avec  $t \in [0,1]$

La première étape consiste à déterminer la distance séparant les droites  $L_1$  et  $L_2$ . Celle-ci sera obtenue en minimisant la norme du vecteur  $w(s, t) = P(s) - Q(t) = w_0 + s u + t v$  avec  $w_0 = (P_0 - Q_0)$ . Le vecteur  $w$  a une norme minimale lorsqu'il est perpendiculaire aux deux droites en même temps, ce qui est équivalent à satisfaire les deux équations  $u \cdot w = 0$  et  $v \cdot w = 0$  :

$$(u \cdot u) s - (u \cdot v) t = -u \cdot w_0$$

$$(v \cdot u) s - (v \cdot v) t = -v \cdot w_0$$

En posant  $a = u \cdot u$ ,  $b = u \cdot v$ ,  $c = v \cdot v$ ,  $d = u \cdot w_0$  et  $e = v \cdot w_0$ , la norme minimale de  $w$  est obtenu lorsque  $s$  et  $t$  prennent les valeurs  $s_c$  et  $t_c$  suivantes :

$$s_c = \frac{b e - c d}{a c - b^2} \text{ et } t_c = \frac{a e - b d}{a c - b^2}$$

Nous pouvons remarquer que le dénominateur  $a c - b^2$  est toujours positif ou nul. Si celui-ci est nul, les droites  $L_1$  et  $L_2$  sont parallèles et nous pouvons fixer un des deux paramètres (par exemple  $s = 0$ ,  $t = d / b$ ). Si ce n'est pas le cas, la distance entre  $L_1$  et  $L_2$  est donnée par :

$$d(L_1, L_2) = \left| w_0 + \frac{(b e - c d) u - (a e - b d) v}{a c - b^2} \right|$$

Si  $s_c \in [0,1]$  et  $t_c \in [0,1]$ , alors  $d(S_1, S_2) = d(L_1, L_2)$ . Dans le cas contraire, il faut déterminer de nouveaux points minimisant  $|w|$  et appartenant aux segments  $S_1$  et  $S_2$ . Minimiser  $|w|$  revient à minimiser  $|w|^2 = w \cdot w = (w_0 + s u - t v) \cdot (w_0 + s u - t v)$  qui est une fonction quadratique en

s et t. Dans le plan (s, t), elle définit un paraboloïde ayant son minimum en  $C(s_c, t_c)$  et étant strictement croissant le long de toute demi-droite orientée d'origine C. Dans le plan (s, t), le minimum que nous recherchons appartient à la sous-région  $G = [0,1] \times [0,1]$ , et plus précisément à la frontière de G visible depuis C (cf. Fig. 1.3.30). Le minimum appartient donc à un des côtés visibles et il suffit de réaliser un rapide calcul pour déterminer la distance entre  $S_1$  et  $S_2$ .

Prenons comme exemple le cas présenté dans la figure 1.3.27. Le point C voit les deux côtés ( $s=0$ ) et ( $t=0$ ). Pour le côté ( $s=0$ ), nous avons  $|w|^2 = (w_0 - t v) \cdot (w_0 - t v)$ . Annulons la dérivée suivant la variable t :  $0 = \frac{d}{dt} |w|^2 = -2 v (w_0 - t v)$ . Ceci nous donne un minimum  $t_0 = \frac{v \cdot w_0}{v \cdot v}$ .

Si  $t_0 \in [0,1]$ , alors  $|w| = |P(0) - Q(t_0)|$  est la distance entre  $S_1$  et  $S_2$ . Sinon, il faut chercher de manière similaire un minimum sur le côté ( $t=0$ ). Si ce nouveau minimum n'appartient pas à l'intervalle  $[0,1]$ , alors la distance recherchée est égale à  $\min(|P(0) - Q(0)|, |P(0) - Q(1)|, |P(1) - Q(0)|)$ .

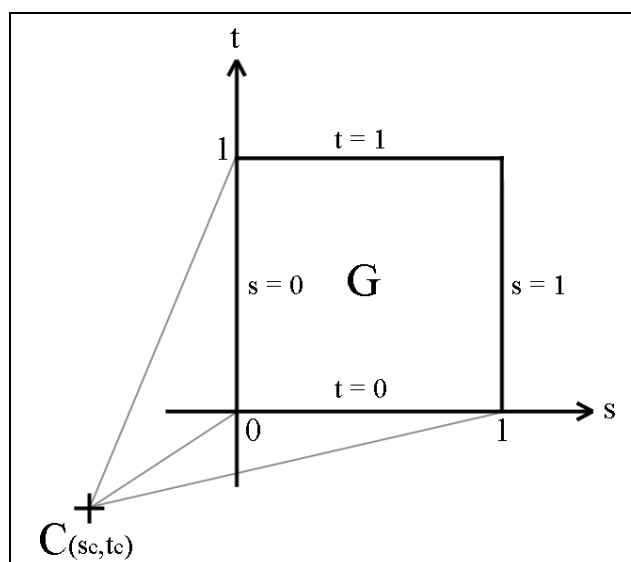


Fig. 1.3.30 : plan (s, t) et sous région G.

Deux sphéro-cylindres définis par  $(S_1, r_1)$  et  $(S_2, r_2)$  seront en contact si l'inégalité suivante est vérifiée:

$$d(S_1, S_2) < (r_1 + r_2)$$

Pour donner un ordre d'idée du temps de calcul de notre méthode de construction d'agrégats aléatoires, la simulation d'un volume de  $1000^3$ , comportant des sphéro-cylindres de longueur 50, rayon 2 et avec une fraction volumique de 0.2 (soit environ 340000 sphéro-cylindres), demande environ 67 secondes sur un PC équipé d'un Pentium IV 2.4ghz et 768 Mo RAM. Le temps de calcul est essentiellement dépendant du nombre d'objets à simuler dans chaque cube décomposant la simulation (cf. partie 1.3.1.8).

### ***1.3.3.2. Estimation des seuils de percolation par la méthode analytique du volume exclu***

Par cette méthode analytique du volume [Balberg et al., 1984] [Balberg, 1985], le seuil de percolation  $\rho_c$  du schéma booléen de sphéro-cylindres d'orientation uniforme est donné par le rapport entre le volume  $V$  du sphéro-cylindre et le volume exclu  $V_{ex}$  (volume autour d'un sphéro-cylindre non accessible par le centre d'un autre sphéro-cylindre similaire sans entraîner un contact) :

$$\rho_c = \frac{V}{V_{ex}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l}{\frac{32}{3}\pi r^3 + 8\pi r^2 l + \pi l^2 r}$$

Cette formule reste strictement valable pour un facteur de forme des sphéro-cylindres tendant vers l'infini.

### ***1.3.3.3. Estimation des seuils de percolation par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique***

Pour un schéma booléen  $A$  de grains primaires isotropes  $A'$ , le nombre de connexité dans  $R^3$  peut s'exprimer par la relation donnée par [Miles, 1976] (cf. *partie 1.3.2.2*). Pour un schéma booléen isotrope de sphéro-cylindres de longueur  $l$  et rayon  $r$  (cf. *Fig. 1.3.29*), nous avons :

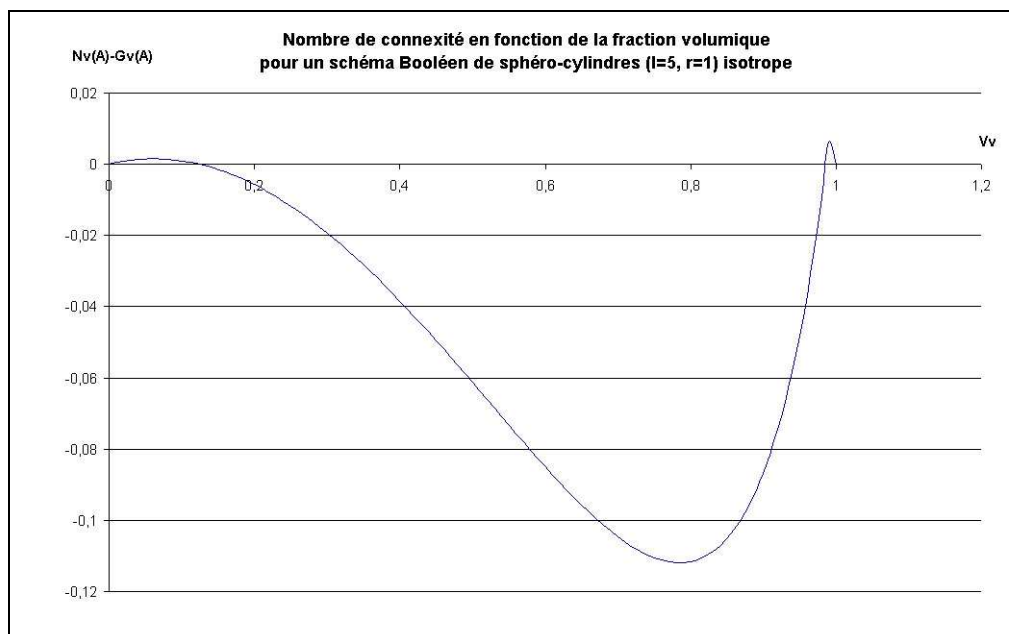
$$\overline{M}(A') = 2\pi l + 4\pi r$$

$$\overline{S}(A') = 4\pi r^2 + 2\pi r l$$

$$\theta = -\frac{\ln q}{\overline{V}(A')}$$

$$\overline{V}(A') = \frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l$$

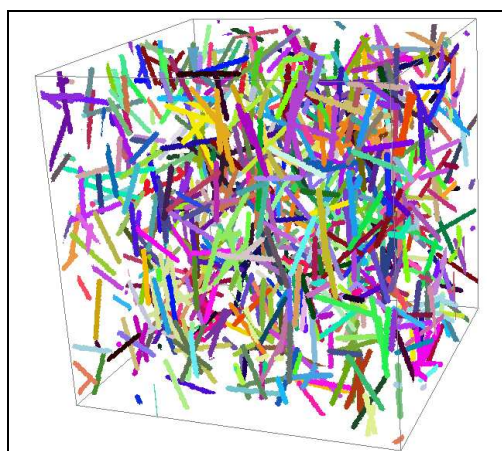
La courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique  $V_v=p$  passe deux fois par la valeur zéro pour un schéma booléen (cf. *Fig. 1.3.31*). Le premier passage par zéro correspond par conjecture au seuil de percolation de la structure. Ceci nous permet donc de donner une estimation du seuil de percolation que nous comparons dans la partie suivante à nos estimations obtenues par simulations numériques.



**Fig. 1.3.31 :** Exemple d'allure de courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique pour un schéma booléen de sphéro-cylindres isotropes, ici pour  $l=5$  et  $r=1$ . La courbe présente un premier passage par zéro pour une fraction volumique de 0.125. Cette valeur donne une estimation du seuil de percolation pour un rapport de forme des sphéro-cylindres de 5.

### ***1.3.3.2. Estimation du seuil de percolation : influence du facteur de forme des sphéro-cylindres et de la taille du volume simulé. Validation par comparaison avec les méthodes analytiques***

Le seuil de percolation est un paramètre théoriquement défini pour un volume infini. Notre méthode de construction d'agrégats aléatoires multi-échelles étant une méthode numérique, nous ne pouvons réaliser qu'une estimation de ce seuil pour des volumes de tailles finies. Comme pour les simulations d'agrégats de sphères, il semble donc intéressant d'étudier l'influence de la taille du volume simulé (ou indirectement le nombre de sphéro-cylindres simulés) sur le seuil de percolation.



**Fig. 1.3.32 :** Schéma booléen de sphéro-cylindres ( $l=50$ ,  $r=2$ ,  $Vv=0.02$ ). Volume: 300x300x300.

Pour quantifier l'influence du facteur de forme des sphéro-cylindres, ainsi que l'influence de la taille du volume simulé sur le seuil de percolation, nous proposons d'utiliser notre modèle de simulation à une seule échelle (cf. *Fig. 1.3.32*) et d'estimer les seuils de percolation du schéma booléen de sphéro-cylindres. L'orientation des sphéro-cylindres est uniforme, et les simulations sont périodiques suivant les axes  $x$  et  $y$ . Pour estimer les seuils de percolation, nous utilisons le protocole décrit dans la partie 1.6 avec 50 réalisations pour chaque fraction volumique. Nous avons utilisé différents facteurs de formes plus ou moins réalistes [Dalmas, 2005]. Nous avons estimé les seuils de percolation pour trois tailles de volumes : les côtés des volumes simulés sont des multiples de trois, sept ou quinze, de la longueur des sphéro-cylindres. Nous avons comparé ces résultats aux estimations obtenues analytiquement par la méthode du volume exclu et du passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de la fraction volumique. Les résultats sont présentés dans le *tableau 1.3.3* ci après.

|                    |                  |                  |                   |                  |                  |                   |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Facteur de forme F | 3000             |                  |                   | 1000             |                  |                   |
| $\rho_c$ Vex       | 0.00033          |                  |                   | 0.00099          |                  |                   |
| $\rho_c$ NbConnex  | 0.00033          |                  |                   | 0.00095          |                  |                   |
| Volume simulé      | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ |
| $\rho_c$           | 0.00027          | 0.00035          | 0.00037           | 0.00082          | 0.00108          | 0.00112           |
| Facteur de forme F | 500              |                  |                   | 100              |                  |                   |
| $\rho_c$ Vex       | 0.00197          |                  |                   | 0.00937          |                  |                   |
| $\rho_c$ NbConnex  | 0.00195          |                  |                   | 0.0097           |                  |                   |
| Volume simulé      | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ |
| $\rho_c$           | 0.00192          | 0.00222          | 0.00232           | 0.00866          | 0.01146          | 0.01145           |
| Facteur de forme F | 50               |                  |                   | 10               |                  |                   |
| $\rho_c$ Vex       | 0.01764          |                  |                   | 0.05944          |                  |                   |
| $\rho_c$ NbConnex  | 0.0185           |                  |                   | 0.0765           |                  |                   |
| Volume simulé      | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ | $(3 \times F)^3$ | $(7 \times F)^3$ | $(15 \times F)^3$ |
| $\rho_c$           | 0.02282          | 0.02714          | 0.02822           | 0.07724          | 0.09666          | 0.09780           |

**Tab. 1.3.3 : estimations des seuils de percolation  $\rho_c$  de schémas booléens de sphéro-cylindres pour différents facteurs de forme  $F = l/r$ , et pour différents volumes  $V$  de simulation. Une comparaison avec les méthodes d'estimation analytique par volume exclu (Vex) et par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de  $V_v$  est présentée.**

Les résultats concernant les estimations du seuil de percolation pour un facteur de forme de 3000 sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par [Grujicic et al., 2004] qui estime des seuils de percolation par méthode numérique pour des facteurs d'échelle de cet ordre.

Nous pouvons constater que la taille du volume de simulation influence peu l'estimation des seuils de simulation. Un volume de simulation trop faible semble tout de même engendrer une légère sous-estimation du seuil de percolation. Plus les facteurs de forme des sphéro-cylindres sont élevés et plus les seuils de percolation estimés sont faibles. Les estimations analytiques par méthode du volume exclu sont proches des estimations par méthode numérique pour des facteurs de forme élevés. Ceci est concordant, cette méthode analytique étant seulement strictement valide pour un facteur de forme infini. Concernant les estimations obtenues par passage par zéro de la courbe du nombre de connexité en fonction de  $V_v$ , celles-

ci sont relativement semblables à celle obtenues par la méthode du volume exclu, et ce d'autant plus que le rapport de forme est élevé.

#### 1.3.3.4. Estimations des seuils de percolation d'agrégats de sphéro-cylindres orientés

Certains matériaux, comme le papier ou des matériaux composites sous contrainte à base de nanotubes [Cantournet et al., 2005], sont composés de fibres orientées suivant une direction privilégiée. Il est possible d'estimer le seuil de percolation de telles structures en utilisant notre méthode de simulation [Jeulin et Moreaud, 2006]. Pour l'orientation des sphéro-cylindres, le tirage de l'angle  $\Phi$  doit être uniforme et celui de l'angle  $\varphi$  compris entre  $+x$  et  $-x$ ,  $x$  désignant un angle maximum permettant de simuler une orientation privilégiée (cf. Fig. 1.3.33). Une illustration d'une telle structure est donnée figure 1.3.34. Les estimations des seuils de percolation sont réalisées en suivant le protocole décrit *partie 1.6*. Les simulations sont périodiques suivant les axes  $x$  et  $y$ . Plusieurs facteurs de formes et plusieurs angles limitant pour  $\varphi$ , permettant de simuler une orientation privilégiée, ont été étudiés. Les résultats sont présentés dans le *tableau 1.3.4* ci après.

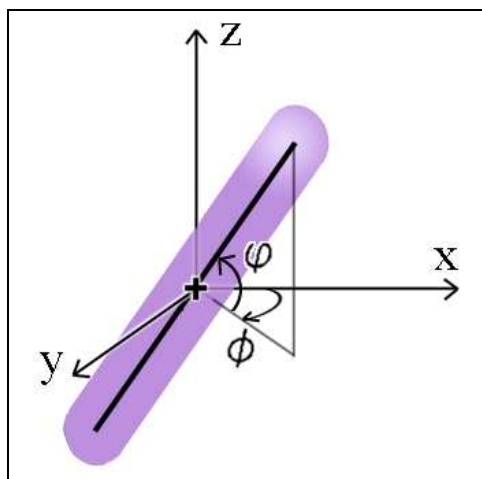


Fig. 1.3.33 : l'orientation suivant  $\Phi$  est uniforme. L'orientation suivant  $\varphi$  est limitée entre des angles  $+x$  et  $-x$ .

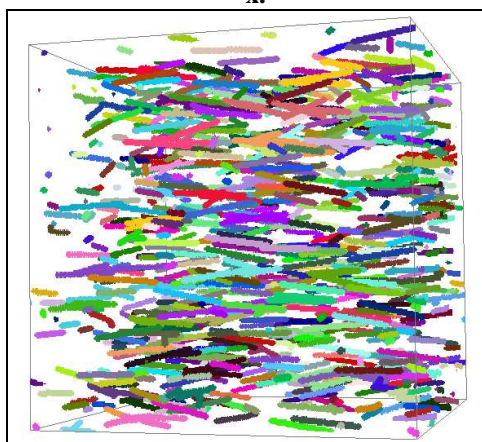


Fig. 1.3.34 : schéma booléen de sphéro-cylindres avec orientation privilégiée. Volume: 300x300x300. Sphéro-cylindres:  $l=50$ ,  $r=2$ ,  $V_v=0.02$ ,  $\Phi$  uniforme,  $\varphi$  compris entre  $\pm 15^\circ$ .

| Facteur de forme       | 1000    |         |         |         | 100     |         |         |         |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Angle limite $\varphi$ | 5       | 15      | 40      | 60      | 5       | 15      | 40      | 60      |
| $\rho_c Z$             | 0.00176 | 0.00154 | 0.0013  | 0.00118 | 0.02506 | 0.01975 | 0.0149  | 0.01403 |
| $\rho_c XY$            | 0.00153 | 0.00134 | 0.00116 | 0.00116 | 0.01922 | 0.0165  | 0.01378 | 0.01322 |

| Facteur de forme       | 10      |        |        |       |
|------------------------|---------|--------|--------|-------|
| Angle limite $\varphi$ | 5       | 15     | 40     | 60    |
| $\rho_c Z$             | 0.16125 | 0.1556 | 0.1325 | 0.125 |
| $\rho_c XY$            | 0.1294  | 0.1275 | 0.1175 | 0.12  |

Tab. 1.3.4 : estimations des seuils de percolation  $\rho_c$  suivant l'axe Z et le plan XY en fonction du facteur de forme et de l'angle limitant  $\varphi$  des sphéro-cylindres. Les volumes simulés sont de  $(10 \times F)^3$ .

### 1.3.3.5. Estimations des seuils de percolation pour des distributions non homogènes de sphéro-cylindres : simulation à deux échelles

A l'aide de notre modèle de simulation, nous pouvons estimer les seuils de percolation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres possédant une distribution non homogène. Pour cela, nous utilisons un modèle de simulation à deux échelles suivant un processus de points de Cox : la première échelle simule les sphéro-cylindres, la deuxième simule des zones où ils sont susceptibles d'être implantés. Pour simuler ces zones, nous utilisons des sphères (cf. Fig. 1.3.35). Les sphéro-cylindres, dont les centres tirés au sort n'appartiennent pas à l'union des sphères, sont exclus de la simulation. Nous avons estimé les seuils de percolation pour plusieurs facteurs de forme des sphéro-cylindres, et pour plusieurs diamètres et fractions volumiques de sphères constituant l'échelle d'inclusion. L'orientation des sphéro-cylindres est uniforme, et les simulations sont périodiques suivant les axes x et y. Pour estimer les seuils de percolation, nous utilisons le protocole décrit dans la partie 1.6 avec vingt réalisations pour chaque fraction volumique. Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau 1.3.5*. Nous pouvons constater que les seuils obtenus sont plus faibles que lorsque la distribution des sphéro-cylindres est homogène. La fraction volumique, mais aussi le diamètre des sphères modélisant l'échelle d'inclusion, jouent un rôle important sur ce seuil : plus le diamètre est important et plus la fraction volumique faible, plus le seuil de percolation des sphéro-cylindres est faible. Les simulations étant obtenues approximativement comme l'intersection entre un schéma booléen de sphéro-cylindres et un schéma booléen de sphères, nous pouvons estimer le seuil de percolation  $\rho_c$  analytiquement :

$$\rho_c = Vv_s \frac{V}{V_{ex}}$$

Avec  $Vv_s$  fraction volumique du schéma booléen de sphères,  $V$  volume des sphéro-cylindres et  $V_{ex}$  volume exclu des sphéro-cylindres. Cette formule est utilisable dans le cas de sphéro-cylindres ayant un facteur de forme élevé, et lorsque le diamètre des sphères est grand en regard du rapport de forme des sphéro-cylindres (cf. *Tab.1.3.5*).

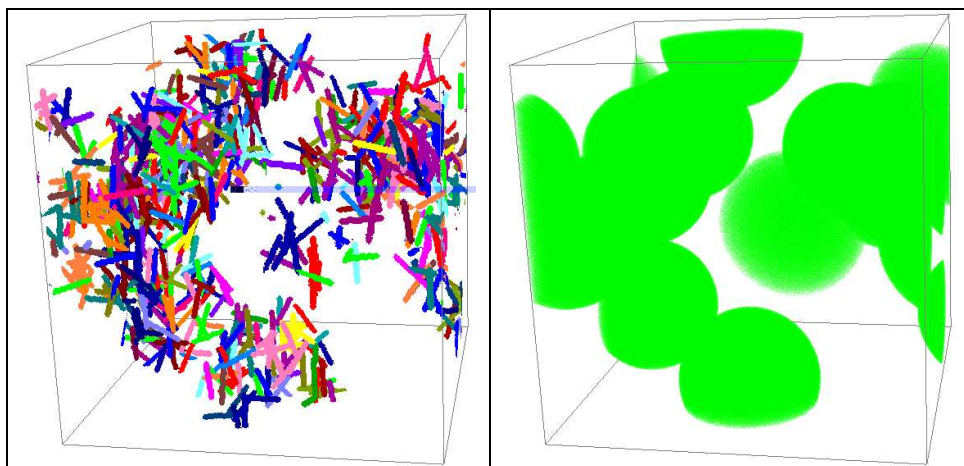


Fig. 1.3.35 : à gauche, simulation d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres avec une distribution non homogène (simulation 2 échelles). A droite, sphères représentant les zones autorisant l'implantation des sphéro-cylindres. Paramètres de simulation : volume 300x300x300; sphéro-cylindres :  $l=30$ ,  $r=2$ ,  $V_v=0.05$ ; sphères :  $r=60$ ,  $V_v=0.3$ .

|                  |         |         |         |
|------------------|---------|---------|---------|
| Facteur de forme | 1000    |         |         |
| Diamètre sphères | 2 x F   |         |         |
| $V_v$ sphères    | 0.51    | 0.44    | 0.34    |
| $\rho_c$ ana     | 0.0005  | 0.00043 | 0.00033 |
| $\rho_c$         | 0.00051 | 0.00047 | 0.00049 |

|                  |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Facteur de forme | 100    |        |        |        |        |        |
| Diamètre sphères | 2 x F  |        |        | 5 x F  |        |        |
| $V_v$ sphères    | 0.49   | 0.4    | 0.33   | 0.5    | 0.39   | 0.32   |
| $\rho_c$ ana     | 0.0046 | 0.0037 | 0.0031 | 0.0047 | 0.0036 | 0.003  |
| $\rho_c$         | 0.0091 | 0.0083 | 0.0076 | 0.0069 | 0.0062 | 0.0056 |

|                  |       |        |        |        |        |        |
|------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Facteur de forme | 50    |        |        |        |        |        |
| Diamètre sphères | 2 x F |        |        | 5 x F  |        |        |
| $V_v$ sphères    | 0.51  | 0.42   | 0.35   | 0.5    | 0.43   | 0.35   |
| $\rho_c$ ana     | 0.009 | 0.0074 | 0.0062 | 0.0088 | 0.0076 | 0.0062 |
| $\rho_c$         | 0.014 | 0.016  | 0.019  | 0.014  | 0.012  | 0.012  |

|               |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| F             | 10     |        |        |        |        |        |        |        |        |
| D sphères     | 2 x F  |        |        | 5 x F  |        |        | 10 x F |        |        |
| $V_v$ sphères | 0.5    | 0.41   | 0.34   | 0.49   | 0.43   | 0.35   | 0.49   | 0.43   | 0.35   |
| $\rho_c$ ana  | 0.0297 | 0.0244 | 0.0202 | 0.0291 | 0.0256 | 0.0208 | 0.0291 | 0.0255 | 0.0208 |
| $\rho_c$      | 0.076  | 0.073  | 0.084  | 0.064  | 0.058  | 0.054  | 0.061  | 0.054  | 0.048  |

Tab. 1.3.5 : estimations des seuils de percolation  $\rho_c$  d'agrégats aléatoires de sphéro-cylindres présentant une distribution non homogène (simulation 2 échelles). «  $\rho_c$  ana » désigne le seuil de percolation calculé à l'aide de la formule analytique. Les tailles des volumes simulés sont de  $(10 \times D)^3$  pour les facteurs de forme 10 et 50 ; et de  $(5 \times D)^3$  pour les facteurs de forme 100 et 1000.



#### ***1.3.3.6. Conclusion***

Notre méthode de simulation d'agrégats aléatoires multi-échelles a été appliquée pour des simulations à base de sphéro-cylindres. Elle a permis d'estimer les seuils de percolation de schémas booléens de sphéro-cylindres d'orientation aléatoire uniforme en fonction de la dimension du volume simulé et du facteur de forme des sphéro-cylindres (longueur / rayon). Il en ressort que la dimension du volume simulé a peu d'influence sur le seuil. Le facteur de forme a quand à lui une grande incidence sur le seuil de percolation. Nous nous sommes aussi intéressés à des simulations de schémas booléens de sphéro-cylindres ayant une orientation privilégiée, et nous en avons estimé les seuils de percolation correspondant. Enfin, nous avons utilisé notre modèle multi-échelles pour simuler des répartitions non homogènes de sphéro-cylindres. Les seuils de percolation estimés sont différents de ceux obtenus pour une répartition homogène. Cette méthode multi-échelles ouvre la voie à des études plus précises concernant des matériaux de ce type possédant une structure complexe.

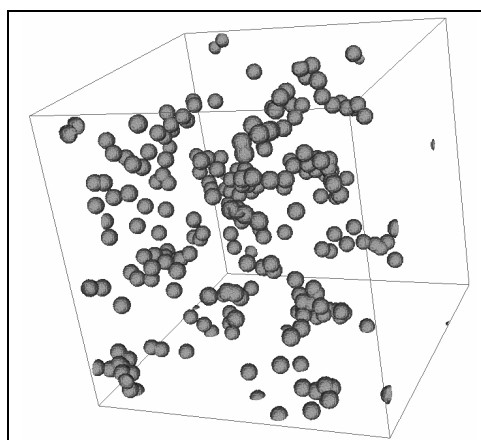
### 1.3.4. Application aux matériaux réels

#### 1.3.4.1. Application à un matériau nanocomposite et estimation de son seuil de percolation

En application de notre modèle de simulation d'agrégats de sphères multi-échelles à un cas réel d'estimation du seuil de percolation, nous avons utilisé des données réelles issues de précédentes études sur un matériau nanocomposite [Savary et al., 1999] [Delarue, 2001]. Ce matériau à base de noir de carbone et matrice résine peut être modélisé par la combinaison de trois schémas booléens (cf. *Tab. 1.3.6* et *Fig. 1.3.36*). Ce matériau a une fraction volumique de noir de carbone égale à 0.03.

| Echelle   | Diamètre réel | Distribution des diamètres | Diamètre de Simulation (en pixels) | Fraction volumique |
|-----------|---------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Agrégat   | 32nm          | Constante                  | 16                                 | 0.141              |
| Inclusion | 130nm         | Constante                  | 64                                 | 0.461              |
| Exclusion | 100nm         | Exponentielle              | 50                                 | 0.532              |

**Tab. 1.3.6: Paramètres de simulation du matériau nanocomposite.**



**Fig. 1.3.36: Simulation du matériau nanocomposite. Il n'y pas d'agrégat de sphères de noir de carbone percolant en utilisant les fractions volumiques initiales (cf. Tab. 1.3.6).**

En utilisant notre modèle de simulation et notre protocole de détermination du seuil de percolation présentés partie 1.3.1.6, nous pouvons estimer le seuil de percolation de ce matériau. Pour ce faire, nous fixons les fractions volumiques des zones d'inclusion et d'exclusion et estimons par dichotomie le seuil de percolation des petites sphères représentant les grains sphériques du matériau. L'échelle d'exclusion est modélisée par des sphères avec des rayons aléatoires suivant une distribution exponentielle. Pour utiliser notre modèle de simulation, il est impératif que les rayons des sphères soient de longueur finie. Deux types de simulations ont donc été réalisés :

- Premièrement, avec des sphères d'exclusion possédant un rayon constant égal au rayon moyen de la distribution exponentielle.
- Deuxièmement, avec des sphères d'exclusion possédant des rayons aléatoires suivant une loi exponentielle tronquée à deux fois le rayon moyen.

Des volumes de dimensions 2000x2000x2000 ont été utilisés pour les simulations, avec des conditions de périodicité suivant les axes x et y. Les tests de percolation sont réalisés suivant l'axe z avec cinquante réalisations pour chaque fraction volumique. Les temps de calcul sont d'environ 28s par réalisation, ce qui correspond à la simulation d'environ 1300000 petites sphères représentant les grains sphériques du matériau (réalisé sur un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM). Nous avons estimé un seuil de percolation de 0.120 pour le premier type de simulation, et de 0.098 pour le deuxième type de simulation (cf. *Tab. 1.3.7*).

| Distribution des diamètres des sphères d'exclusion | Seuil de percolation |
|--|----------------------|
| Constante  | 0.120                |
| Exponentielle                                      | 0.098                |

**Tab. 1.3.7: Estimation du seuil de percolation du matériau pour les deux types de simulations.**

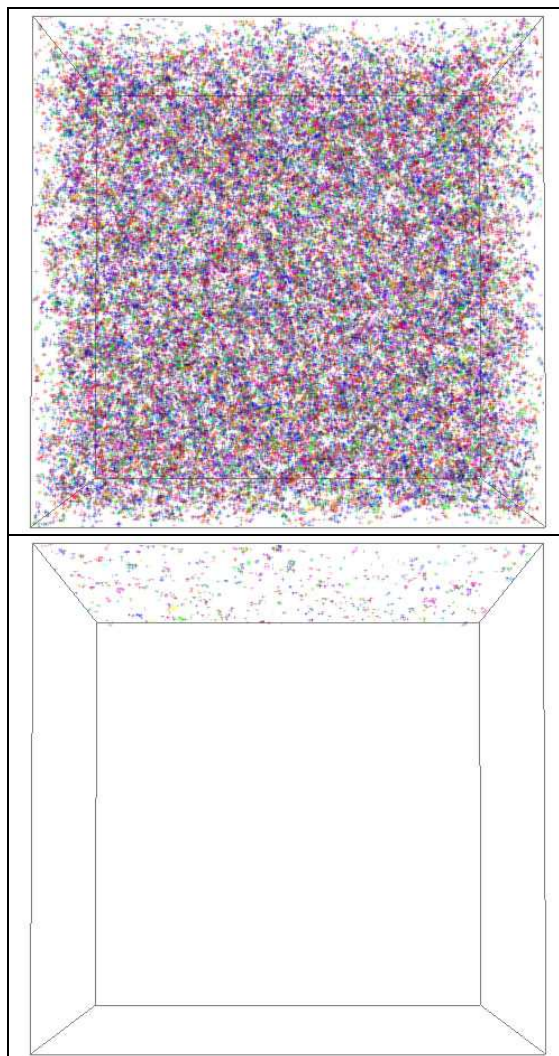
Nous pouvons aussi très facilement mesurer en fonction de la profondeur le nombre de sphères ou d'agrégats connectés à la surface (plan  $z=0$ ) (cf. *Fig. 1.3.37*). Nous présentons *figure 1.3.38* les courbes obtenues pour le matériau initial (non percolant) et pour des matériaux percolants avec les mêmes paramètres que ceux utilisés précédemment pour l'estimation du seuil de percolation.

Nous pouvons remarquer que le nombre d'agrégats connectés en fonction de la profondeur décroît très rapidement, pour tendre vers 0 pour la simulation non percolante. Ce nombre tend aussi assez rapidement vers 1 pour les deux simulations percolantes : à partir d'une certaine profondeur, il ne reste qu'un seul agrégat de très grande taille.

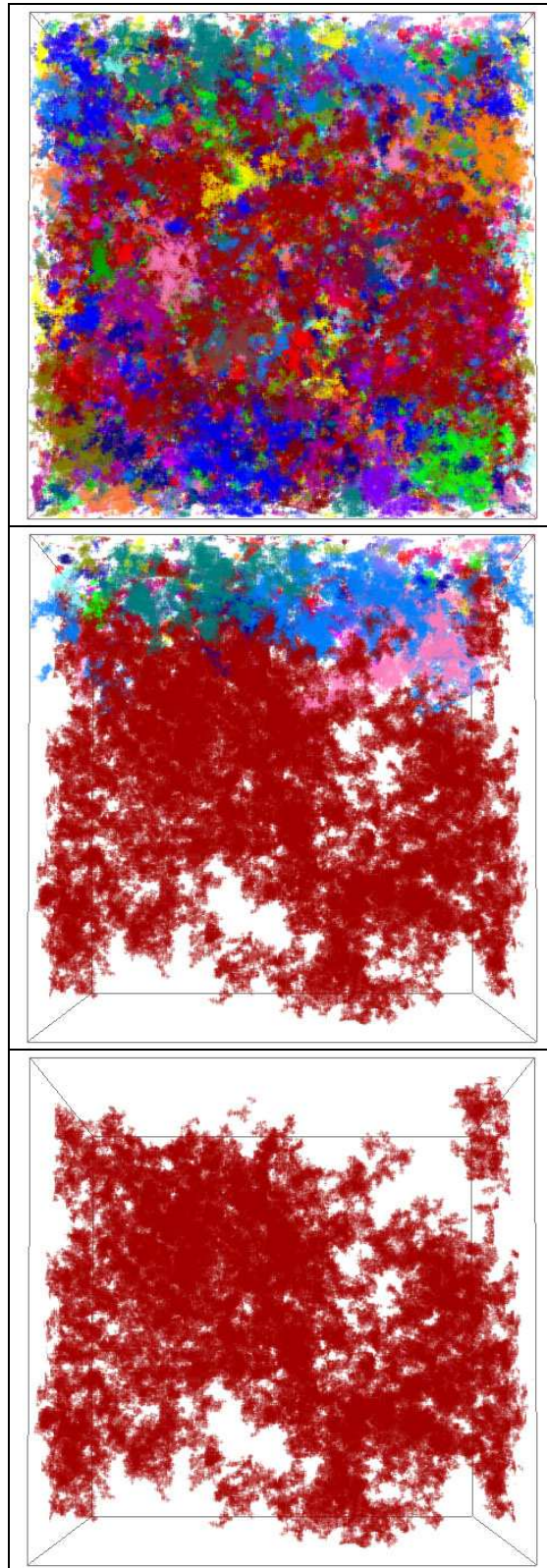
Le nombre de sphères connectées en fonction de la profondeur décroît très rapidement pour la simulation non percolante pour atteindre la valeur zéro. Il décroît lentement pour atteindre une valeur pratiquement constante pour les deux simulations percolantes.

Nous pouvons constater que le nombre d'agrégats en fonction de la profondeur reste pratiquement constant. Ce nombre est plus faible pour les simulations percolantes (il y a moins d'agrégats car plus de sphères sont en contact les unes avec les autres).

Ces résultats sont utilisables pour des études complémentaires comme par exemple des comparaisons avec des mesures de résistivité.

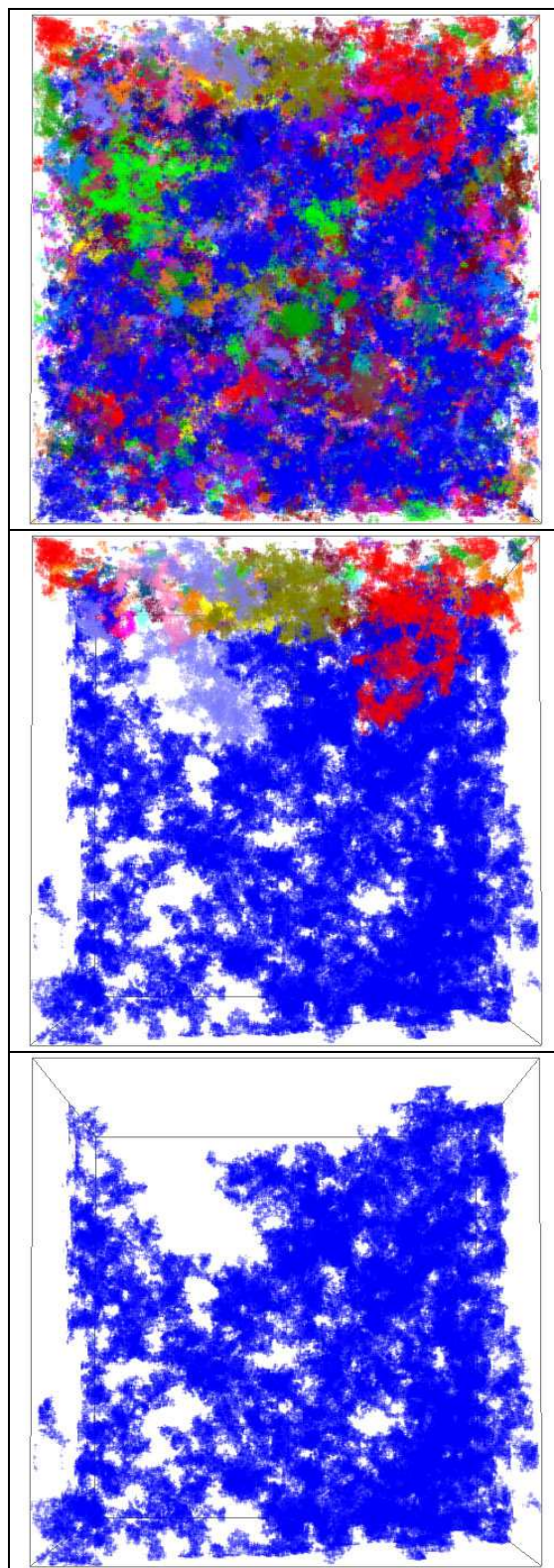


**Fig. 1.3.37 (1/3) : Matériau initial. En haut, simulation complète du matériau. En bas, extraction des sphères connectées au plan  $z=0$ . Taille de la simulation :  $2000 \times 2000 \times 2000$ , diamètre des sphères : 16 voxels. Chaque agrégat de sphères est représenté par une couleur différente.**

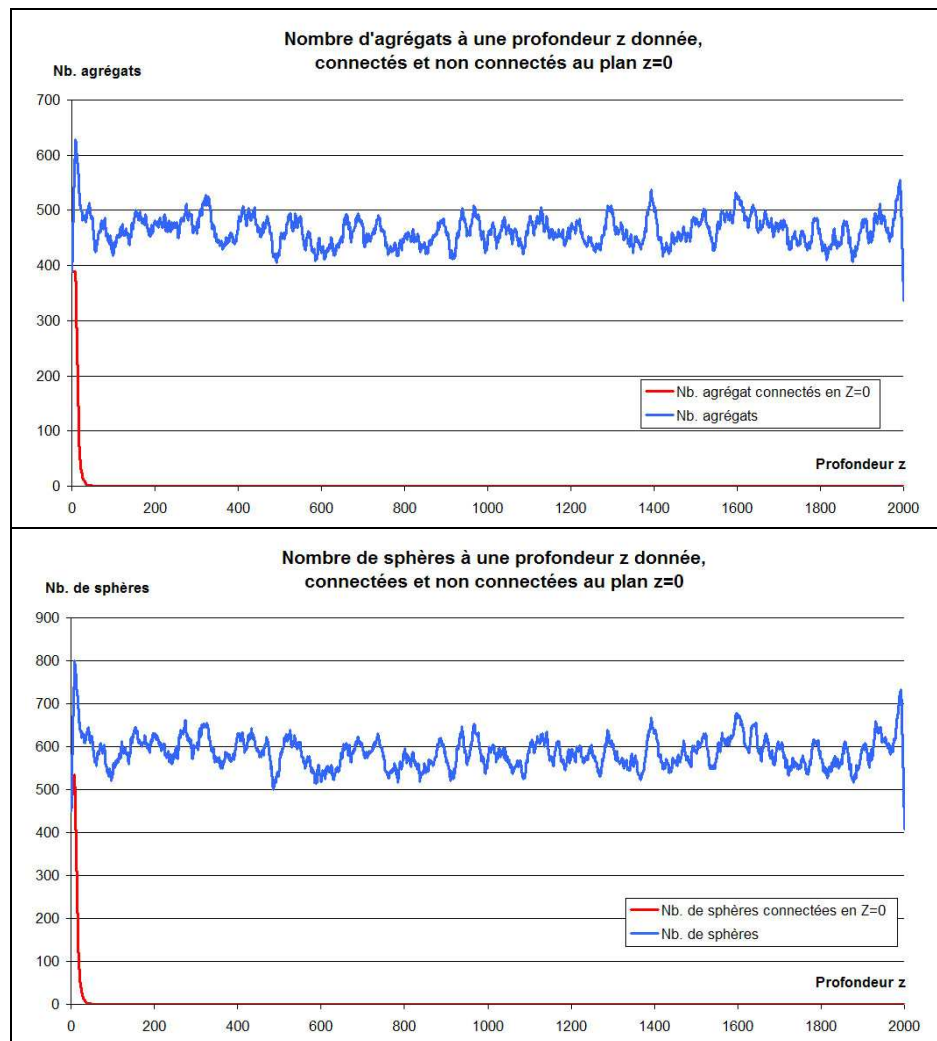


**Fig. 1.3.37 (2/3) : Matériau percolant, diamètre des sphères de l'échelle d'exclusion constant. En haut, simulation complète du matériau. Au milieu, extraction des sphères connectées au plan  $z=0$ . En bas, extraction de l'agrégat percolant. Taille de la simulation :  $2000 \times 2000 \times 2000$ , diamètre des sphères : 16 voxels. Chaque agrégat de sphères est représenté par une couleur différente.**

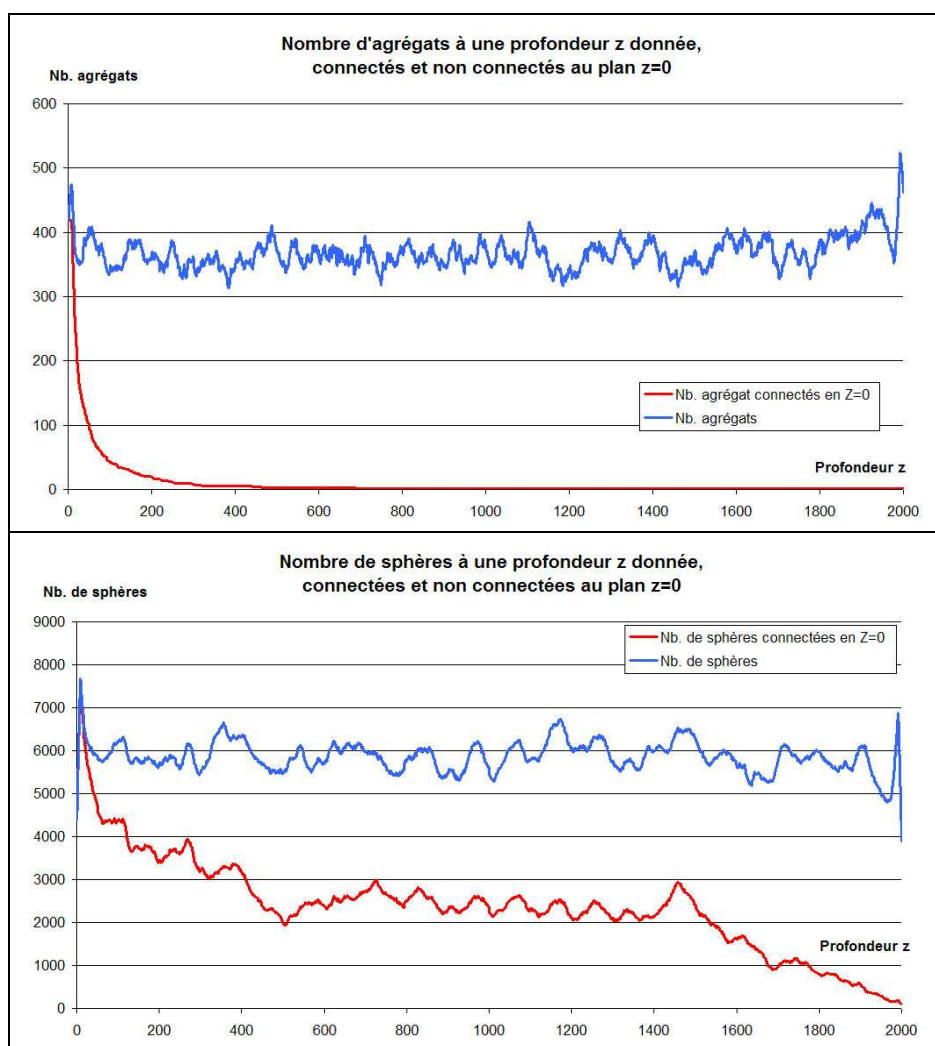




**Fig. 1.3.37 (3/3) : Matériau percolant, diamètre des sphères de l'échelle d'exclusion suivant une distribution exponentielle. En haut, simulation complète du matériau. Au milieu, extraction des sphères connectées au plan  $z=0$ . En bas, extraction de l'agrégat percolant. Taille de la simulation :  $2000 \times 2000 \times 2000$ , diamètre des sphères compris entre 1 et 32 voxels. Chaque agrégat de sphères est représenté par une couleur différente.**

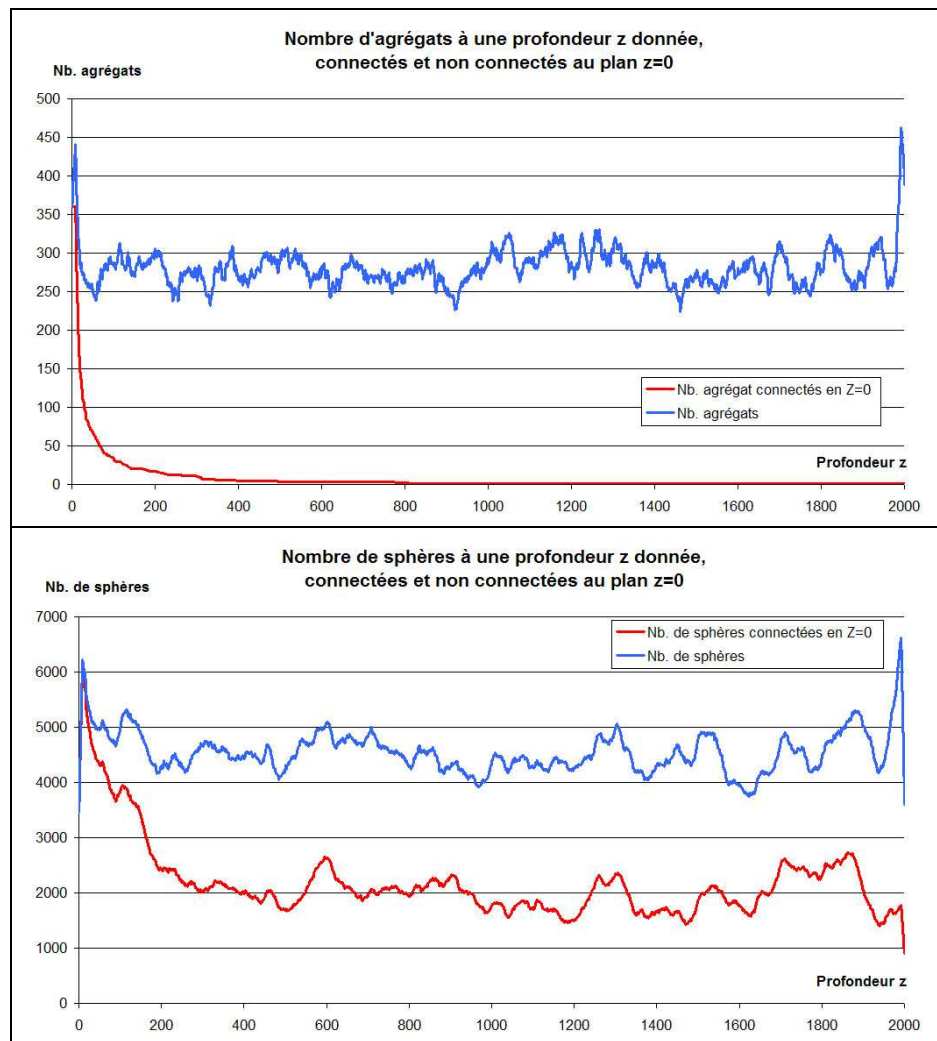


**Fig. 1.3.38 (1/3) : Matériau initial. Analyse du nombre d'agrégats et du nombre de sphères connectées au plan  $z=0$  en fonction de la profondeur. Taille de la simulation : 2000x2000x2000, diamètre des sphères 16 voxels.**



**Fig. 1.3.38 (2/3) : Matériau percolant, sphères d'exclusion diamètre constant. Analyse du nombre d'agrégats et du nombre de sphères connectées au plan  $z=0$  en fonction de la profondeur. Taille de la simulation : 2000x2000x2000, diamètre des sphères 16 voxels.**





**Fig. 1.3.38 (3/3) : Matériau percolant, sphères d'exclusion avec un diamètre suivant une distribution exponentielle. Analyse du nombre d'agrégats et du nombre de sphères connectées au plan  $z=0$  en fonction de la profondeur. Taille de la simulation :  $2000 \times 2000 \times 2000$ , diamètre des sphères compris entre 1 et 32 voxels.**

### 1.3.4.2. Estimation du seuil de percolation de matériaux nanocomposites.

Nous allons nous intéresser à l'estimation du seuil de percolation du matériau utilisé par E.A.D.S. et étudié en *partie 1.2.3.* du point de vue de sa modélisation par des modèles aléatoires. Pour rappel, ce matériau est constitué d'une matrice élastomère et d'une charge multiphasiques (noir de carbone, silice, oxyde de zinc). Plusieurs prélèvements ont été réalisés au cours du mélange de la charge à l'intérieur de la matrice. Nous nous intéresserons aux prélèvements réalisés à 2 minutes de temps de mélange (prélèvement 1) et à 12 minutes de temps de mélange (prélèvement 6). Ces deux prélèvements sont modélisables par un modèle aléatoire à deux échelles, intersection des deux schémas booléens suivants (cf. *Fig. 1.3.39*):

- Un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle pour modéliser la charge.
- Un schéma booléen de sphères dont le rayon est constant servant à modéliser le regroupement en agrégats de la charge.

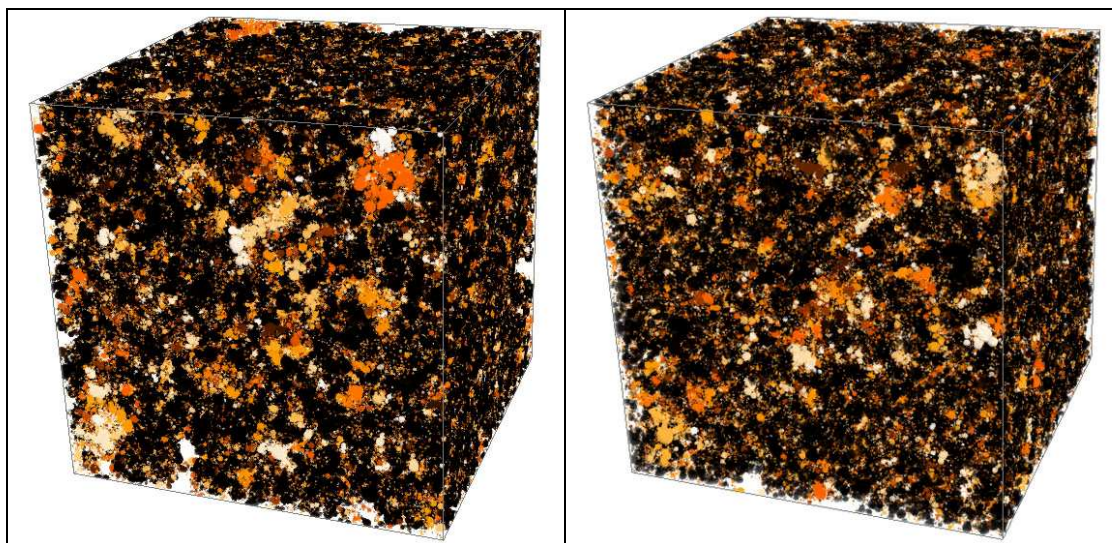
Nous rappelons les paramètres de modélisation dans le tableau 1.3.8. ci-après :

| Paramètres de simulation   | Prélèvement<br>1 | Prélèvement<br>6 |
|--|------------------|------------------|
| D (paramètre de la loi exponentielle des rayons des sphères modélisant la charge)  | 7.5 nm           | 7.5 nm           |
| R (rayon constant des sphères de l'échelle modélisant le regroupement en agrégats) | 240 nm           | 180 nm           |
| $p_1$ (fraction volumique des sphères modélisant la charge)                        | 0.42             | 0.42             |
| $p_2$ (fraction volumique des sphères modélisant le regroupement en agrégats)      | 0.85             | 0.85             |
| $p$ (fraction volumique de la simulation)  | 0.36             | 0.36             |

**Tab. 1.3.8 : paramètres du modèle aléatoire multi-échelles permettant la modélisation du matériau EADS.**

Le modèle de simulation et le protocole de détermination du seuil de percolation présentés *partie 1.3.1.*, permettent d'estimer le seuil de percolation de ce matériau. Pour ce faire, nous fixons la fraction volumique des sphères modélisant le regroupement en agrégats de la charge et estimons par dichotomie le seuil de percolation des petites sphères dont les rayons suivent la loi exponentielle estimée *partie 1.2.3.*.

Des volumes de dimension 1000x1000x1000 voxels<sup>3</sup> (résolution 3nm par voxel) ont été utilisés pour les simulations, avec des conditions de périodicité suivant les axes x et y. Les tests de percolation sont réalisés suivant l'axe z avec vingt réalisations pour chaque fraction volumique. Les temps de calcul sont d'environ 12 minutes par réalisation (PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM), ce qui correspond à la simulation d'environ 1300000 petites sphères représentant la charge. Nous avons estimé un seuil de percolation de 0.274 pour le prélèvement 1, et de 0.277 pour le prélèvement 2 (cf. *Tab. 1.3.9*). Ce seuil est proche de celui d'un schéma booléen de sphères de rayon fixe [Jeulin et Moreaud, 2005].



**Fig. 1.3.39 :** Simulation ( $500^3$ ) du prélèvement 1 à gauche et prélèvement 6 à droite. Les sphères en contacts (agrégats) sont étiquetées (chaque couleur correspond à un agrégat). Pour les deux prélèvements, l'agrégat noir représente l'agrégat percolant.

|               | Seuil de percolation de la charge<br>( $V_v$ / % massique) |
|---------------|--|
| Prélèvement 1 | 0.274 / 3.06%  |
| Prélèvement 6 | 0.277 / 3.10%  |

**Tab. 1.3.9:** Estimation du seuil de percolation du matériau pour les deux prélèvements.

Le seuil de percolation estimé est nettement inférieur à la fraction volumique de la charge du matériau que nous avons estimé à 36%. Il serait possible d'élaborer un matériau dont les propriétés physiques correspondent au cahier des charges en utilisant un taux plus faible de charge. Ces résultats permettent d'estimer que le matériau percolerait encore avec une fraction volumique de la charge diminuée à environ 28%.

## Conclusion

Précédemment étudiés dans la partie 1.2, deux types de matériaux ont été modélisés par des modèles aléatoires multi-échelles. Nous avons appliqué notre méthode de simulation d'agrégats aléatoires à ces deux types de matériaux pour en estimer les seuils de percolation. Pour le premier matériau, nous avons présenté des analyses complémentaires réalisables facilement à l'aide de notre méthode de simulation, comme par exemple l'étude du nombre d'agrégats connectés en fonction de la profondeur. Ces résultats pourraient être utilisés ultérieurement pour des études complémentaires. Pour le deuxième matériau, nous avons montré qu'un abaissement de la fraction volumique de la charge de l'ordre de 8% permettrait encore une percolation du matériau.

## Conclusion

Nous avons étudié la morphologie de catalyseurs silice-cérine par des méthodes d'analyse d'images permettant de segmenter automatiquement les nanoparticules de cérine. L'analyse de ces segmentations à l'aide d'outils morphologiques et statistiques a permis de caractériser efficacement la répartition des nanoparticules de cérine. Ceci permet de mieux comprendre et quantifier le pouvoir catalytique de ces matériaux.

Nous avons ensuite consacré la partie suivante à l'étude et à la modélisation de deux types de matériaux utilisés par E.A.D.S.. Le premier, un matériau à matrice élastomère chargée d'une poudre métallique, a été modélisé à l'aide d'un modèle aléatoire à une échelle. Le second matériau, constitué d'une matrice élastomère chargée en nanoparticules de noir de carbone, été étudié au cours de son processus de fabrication. Pour ce matériau, il a été nécessaire d'utiliser un modèle aléatoire multi-échelles. Le calage de ce modèle a fait intervenir une correction d'épaisseur. La prospection de nouveaux matériaux optimaux pour une propriété visée est rendue possible en créant de nouveaux matériaux virtuels par la modification des paramètres de simulation en lien avec les procédés de fabrication.

Nous avons présenté une méthode originale et rapide de construction d'agrégats aléatoires multi-échelles. A l'aide de cette méthode, nous avons estimé les seuils de percolation d'agrégats de sphères de distribution homogène et hétérogènes (simulation multi-échelles). Nous avons pu constater que le seuil de percolation variait linéairement en fonction des fractions volumique des échelles modélisant les agrégats et les zones vides de sphères. Nous avons aussi constaté que le seuil de percolation diminuait sensiblement lorsque les facteurs d'échelles augmentaient. Nous avons utilisé notre méthode pour réaliser des simulations à base de sphéro-cylindres et en estimer les seuils de percolation. Nous avons constaté que le facteur de forme, l'orientation non uniforme, ou la distribution non homogène des sphéro-cylindres avaient une grande incidence sur ces seuils. Globalement, cette méthode de simulation d'agrégats multi-échelles ouvre la voie à des études plus précises concernant des matériaux possédant une structure complexe.

Dans une dernière partie, nous avons appliqué notre méthode de simulation à deux cas réels. Nous avons estimé le seuil de percolation d'un matériau utilisé par E.A.D.S. et étudié lors d'une précédente étude [Savary et al., 1999] [Delarue, 2001]. Nous avons aussi estimé le seuil de percolation du matériau nanocomposite à matrice élastomère dont nous avons présenté la modélisation précédemment. Pour ce dernier matériau, nous avons pu estimer qu'un abaissement de 8% de la fraction volumique de la charge autorisait encore une percolation du matériau.

---

---

## II. Homogénéisation

---

## Introduction

Une méthode efficace pour résoudre le problème de l'homogénéisation des propriétés physiques de milieux hétérogènes, comme par exemple la permittivité diélectrique, est la mise en œuvre de solutions numériques, avant d'estimer les propriétés effectives par moyenne spatiale de la solution. L'image d'entrée peut être une image 3D du milieu étudié obtenue par tomographie, ou par simulation de réalisations d'un modèle de structure aléatoire, après identification à partir d'images 2D. Par simulations, nous ouvrons la voie aux "Matériaux numériques", pour lesquels nous pouvons prédire un comportement complexe.

Nous avons utilisé une méthode de calcul basée sur des Transformée de Fourier Rapide pour résoudre les équations de l'électrostatique en milieu hétérogène.

Le recours à des simulations numériques conduit à s'interroger sur la représentativité de l'estimation de propriétés macroscopiques dans un domaine borné extrait de la microstructure. En d'autres termes, quelle est la taille du V.E.R. (Volume Élémentaire Représentatif)? Pour répondre à cette question, il faut connaître la variance statistique de la moyenne des champs (par exemple du déplacement électrique) en fonction du volume du domaine. Cette information permet de donner un intervalle de confiance de la permittivité diélectrique estimée, en fonction du volume de l'échantillon et du nombre de réalisations, à partir d'un paramètre d'échelle issu de la géostatistique, la portée intégrale (ou intégrale de la fonction de corrélation).

La méthode utilisée, développée initialement pour le comportement élastique de milieux biphasés, a été validée pour un milieu aléatoire 2D autodual, pour lequel la permittivité effective et le moment d'ordre deux du champ sont connus analytiquement, puis est appliquée à des composites aléatoires 3D construits à partir d'un schéma booléen de sphères. Dans les deux cas, l'étude du VER a été réalisée pour un contraste variable des propriétés de milieux biphasés. La variation de la taille du VER en fonction du contraste est reliée au comportement des fonctions de corrélation des champs estimées à partir des simulations. Nous présenterons une application de cette méthodologie sur des matériaux composites utilisés par E.A.D.S..



---

## 2.1. Permittivité diélectrique et perméabilité magnétique

### 2.1.1. Résolution par méthode numérique par FFT

La méthode que nous allons présenter est tirée des travaux de [Moulinec et Suquet, 1994] [Moulinec et Suquet, 1998], puis [Eyre et Milton, 1999], et [Delarue et Jeulin, 2002]. Elle consiste, connaissant la structure d'un matériau ainsi que les propriétés de ses constituants, à déterminer la constante diélectrique macroscopique équivalente  $\varepsilon^*$ . Nous verrons que cette méthode nous permettra aussi de déterminer les propriétés magnétiques du matériau.

#### 2.1.1.1. Permittivité diélectrique effective

Nous cherchons à déterminer à l'intérieur du matériau le champ  $E(x)$ , connaissant la permittivité diélectrique locale du matériau  $\varepsilon(x)$  et en s'imposant un champ extérieur constant  $E_0$ . Nous imposons des conditions aux limites périodiques, à savoir  $E = E_0$  et  $D = D_0$  aux bords du champ. Il vient alors à résoudre :

$$\nabla \times E(x) = 0, \nabla \cdot D(x) = 0, \langle E(x) \rangle = E_0 \text{ avec } D(x) = \varepsilon(x) E(x)$$

Nous pouvons ensuite définir le champ de vecteur polarisation  $P(x)$  :

$$D(x) = \varepsilon_0 E(x) + P(x)$$

Avec  $\varepsilon_0$  permittivité diélectrique du milieu de référence.

En utilisant la fonction de Green périodique  $\Gamma$ , nous pouvons obtenir le champ  $E$  par la relation suivante :

$$E(x) = -\Gamma P + E_0$$

Cette relation peut être résolue dans l'espace de Fourier, l'opérateur  $\Gamma$  s'écrivant alors avec le vecteur fréquence  $k$ :

$$\hat{\Gamma} = \frac{k \otimes k}{k \varepsilon_0 k}$$

En utilisant les précédentes équations, nous pouvons écrire le champ de polarisation :

$$P = -2 (I - \gamma z)^{-1} \varepsilon_0 E_0$$

Avec  $\gamma = 2 \varepsilon_0 \Gamma - I$ ,  $z = (\varepsilon_0 + \varepsilon) (\varepsilon_0 - \varepsilon)^{-1}$  et  $\varepsilon_0 = -\sqrt{\alpha \beta}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  désignant les valeurs extrêmes des permittivités diélectriques locales.

L'opérateur inverse  $(I - \gamma z)^{-1}$  peut être calculé en utilisant le développement de Neuman :

$$(I - \gamma z)^{-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (\gamma z)^j$$

Nous obtenons enfin une formule d'itération sur la polarisation qui sera utilisée dans l'algorithme présenté ci-après :

$$P_{m+1} = \gamma z P_m - 2 \varepsilon_0 E_0$$

L'algorithme utilise une image 3D vectorielle complexe pour stocker le champ de polarisation  $P$ , ainsi qu'une image 3D scalaire complexe pour les propriétés diélectriques locales  $L$ . Il prend en paramètres d'entrée l'image 3D des propriétés diélectriques locales (structure du matériau) ainsi que la valeur vectorielle du champ électrique initial  $E_0$ . La transformée de Fourier utilisée est tridimensionnelle et est calculée avec des complexes stockés en double précision, ce qui permet de s'affranchir d'erreurs dues à des problèmes d'arrondis. De plus, elle entraîne implicitement des conditions limites périodiques.

Voici les différentes étapes de l'algorithme :

- Initialisation :  $P_0 = -2 \varepsilon_0 E_0$ ,  $\varepsilon_{old}=0$ ,  $c$  = constante d'arrêt (définie par rapport à la précision voulue sur le résultat)

- Itérer :

$$P(x) = z(x) P(x)$$

$$\hat{P}(k) = \Phi [ P(x) ] \text{ avec } \Phi \text{ Transformée de Fourier Rapide}$$

$$\hat{P}(0) = \hat{P}_0 \text{ et } \hat{P}(k) = \hat{\gamma} \hat{P}(k) \text{ pour } k \neq 0$$

$$P(x) = \Phi^{-1} [ \hat{P}(k) ]$$

$$E_{moy} = \langle (\varepsilon(x) - \varepsilon_0)^{-1} P(x) \rangle$$

$$D_{moy} = \langle (\varepsilon(x) - \varepsilon_0)^{-1} \varepsilon(x) P(x) \rangle$$

$$\varepsilon_{eff} = \frac{D_{moy}}{E_{moy}}$$

Si  $|\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{old}| > c$ .  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_{old} = \varepsilon_{eff}$  et continuer à itérer, sinon stopper et  $\varepsilon^* = \varepsilon_{eff}$ . D'autres façons de tester la convergence sont possibles [Moulinec et al., 2002] [Moulinec et Suquet, 2003].

### 2.1.1.2. Perméabilité magnétique effective

Nous pouvons de la même manière utiliser la méthode présentée précédemment pour déterminer la perméabilité magnétique par similitude des équations à résoudre :

$$D = \varepsilon E \leftrightarrow B = \mu H$$

Nous cherchons à estimer la perméabilité magnétique effective  $\mu^*$ :

$$\begin{aligned} B(x) &= \mu(x) H(x) \\ \langle B \rangle &= \langle \mu(x) H(x) \rangle \\ \langle B \rangle &= \mu^* \langle H \rangle \end{aligned}$$

Nous allons donc déterminer  $H(x)$  à l'intérieur du matériau, connaissant la perméabilité magnétique locale du matériau  $\mu(x)$ .

Nous imposons un champ extérieur constant  $H_0$  et des conditions aux limites périodiques. Il vient à résoudre:

$$\begin{aligned}\nabla \times H(x) &= 0 \\ \nabla \cdot B(x) &= 0 \\ \langle H \rangle &= H_0\end{aligned}$$

Nous pouvons ensuite définir le champ de polarisation  $P(x)$  :

$$B(x) = \mu_0 H(x) + P(x)$$

Avec  $\mu_0$  : perméabilité magnétique du milieu de référence.

En utilisant la fonction de Green périodique  $\Gamma$ , nous pouvons obtenir le champ  $H$  par la relation suivante :

$$H(x) = -\Gamma P + \mu_0 H_0$$

Relation qui peut être résolue dans l'espace de Fourier, l'opérateur  $\Gamma$  s'écrivant alors avec le vecteur fréquence  $k$ :

$$\hat{\Gamma} = \frac{k \otimes k}{k^2 \mu_0}$$

En utilisant les précédentes équations, nous pouvons récrire le champ de polarisation :

$$P = -2 (I - \gamma z)^{-1} \mu_0 H_0$$

Avec  $\gamma = 2 \mu_0 \Gamma - I$ ,  $z = (\mu_0 + \mu) (\mu_0 - \mu)^{-1}$  et  $\mu_0 = -\sqrt{\alpha \beta}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  désignant les valeurs extrêmes des perméabilités magnétiques locales.

L'opérateur inverse  $(I - \gamma z)^{-1}$  peut être calculé en utilisant le développement de Neuman :

$$(I - \gamma z)^{-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (\gamma z)^j$$

Nous obtenons enfin une formule d'itération sur la polarisation utilisable dans un algorithme itératif :

$$P_{m+1} = \gamma z P_m - 2 \mu_0 H_0$$

Nous pouvons définir une constante  $C$  comme critère d'arrêt de l'algorithme égale à une précision concernant la valeur de  $\mu^*$  à estimer. Nous stoppons les itérations lorsque  $|\mu_{m+1}^* - \mu_m^*| < C$ ,  $\mu_m^*$  étant donnée par :

$$\mu_m^* = \frac{B_m}{H_m} = \frac{\langle (\mu(x) - \mu_0)^{-1} P_m(x) \rangle}{\langle (\mu(x) - \mu_0)^{-1} \mu(x) P_m(x) \rangle}$$

L'algorithme est identique à celui utilisé pour l'estimation de la permittivité diélectrique.

## 2.1.2 Validation

La validation de l'algorithme d'homogénéisation a été réalisée par le calcul du champ électrique  $E$  résultant pour une sphère isolée dans le vide (tests tridimensionnels).

Soit une sphère isolée de permittivité  $\epsilon$  placée dans le vide possédant un champ électrique uniforme  $E_0$ . Pour tout vecteur  $r$ , en prenant comme origine le centre de la sphère, on a :

$$\vec{E}(r) = \vec{E}_0 - \frac{\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} [1 - 3\vec{h} \otimes \vec{h}] \frac{1}{r^3} \vec{E}_0 \text{ à l'extérieur de la sphère, et}$$

$$\vec{E}(r) = \frac{3}{3 + \epsilon_1} \vec{E}_0 \text{ à l'intérieur de la sphère, avec } \epsilon_1 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} \text{ et } \vec{h} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$$

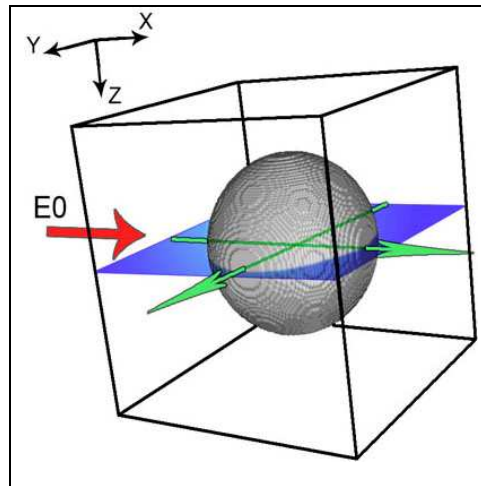
Si  $\vec{E}_0 = E_x \vec{e}_x$  vecteur unitaire suivant l'axe  $x$  et si  $\vec{h} = \vec{e}_x$  alors

$$\vec{E}(r) = E_x + \frac{2\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} \frac{E_x}{r^3}$$

Si  $\vec{E}_0 = E_x \vec{e}_x$  vecteur unitaire suivant l'axe  $x$  et si  $\vec{h} = \vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  alors

$$\vec{E}(r) = E_x - \frac{\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} \frac{E_x}{r^3}$$

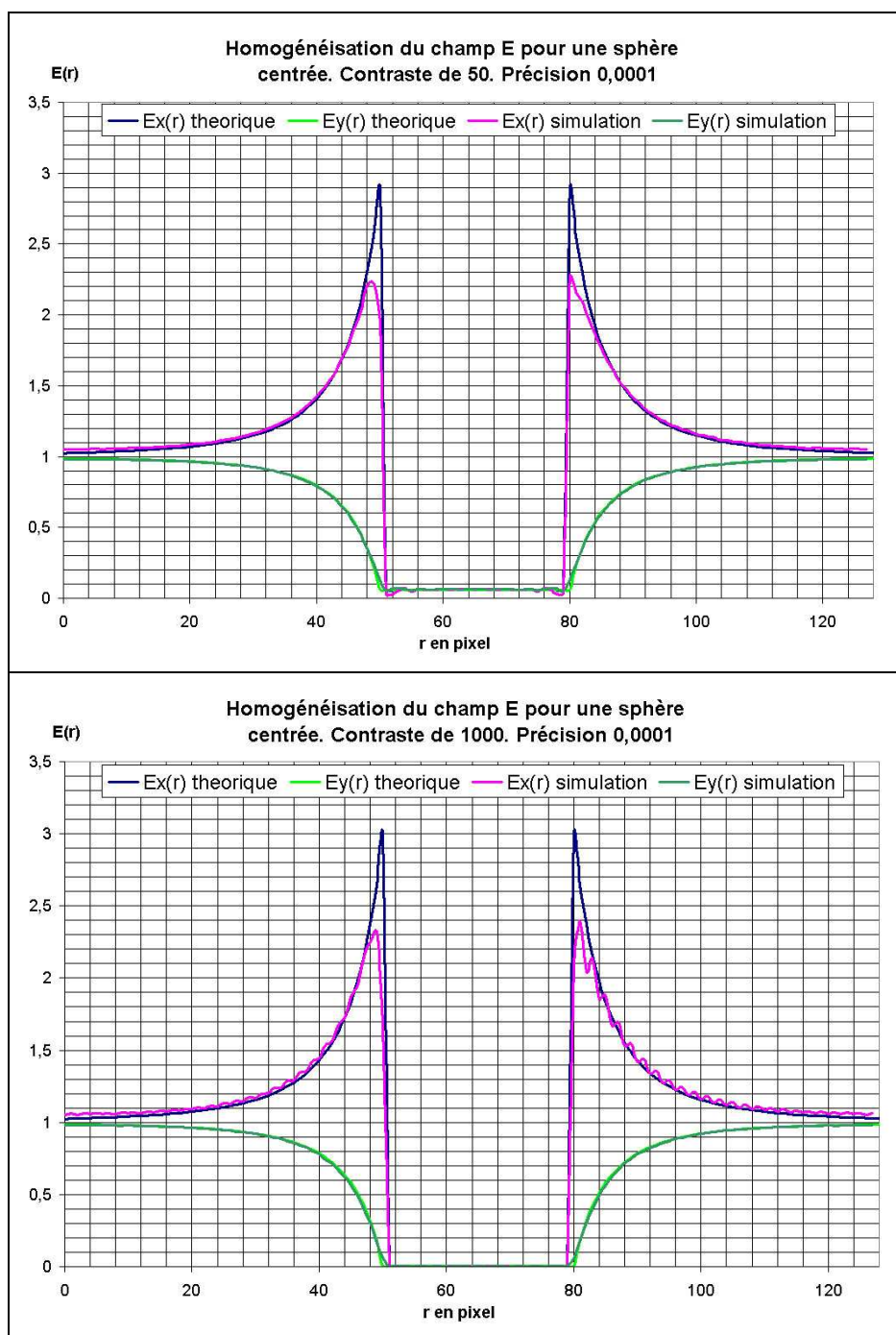
Le code de calcul étant basé sur des transformées de Fourier, nous faisons l'hypothèse implicite qu'un réseau périodique de sphères en maille cubique crée le même champ électrique qu'une sphère isolée. Les tests ont été réalisés sur des images 3D de taille 128 x 128 x 128 voxels avec une sphère centrée de diamètre 30 voxels, ce qui correspond à une fraction volumique égale à 0.0067. Nous avons fait varier la permittivité de la sphère en prenant les valeurs réelles suivantes : 50, 1000 et 10000, la permittivité extérieure étant fixée à 1. Nous avons tracé les profils de ligne suivant les axes  $x$  et  $y$  dans le plan de normale  $z$  et passant par le centre de la sphère (cf. *Fig. 2.1.1*). Les résultats sont présentés ci-après (cf. *Tab. 2.1.1* et *Fig. 2.1.2* et *2.1.3*) et sont très proche des résultats théoriques.



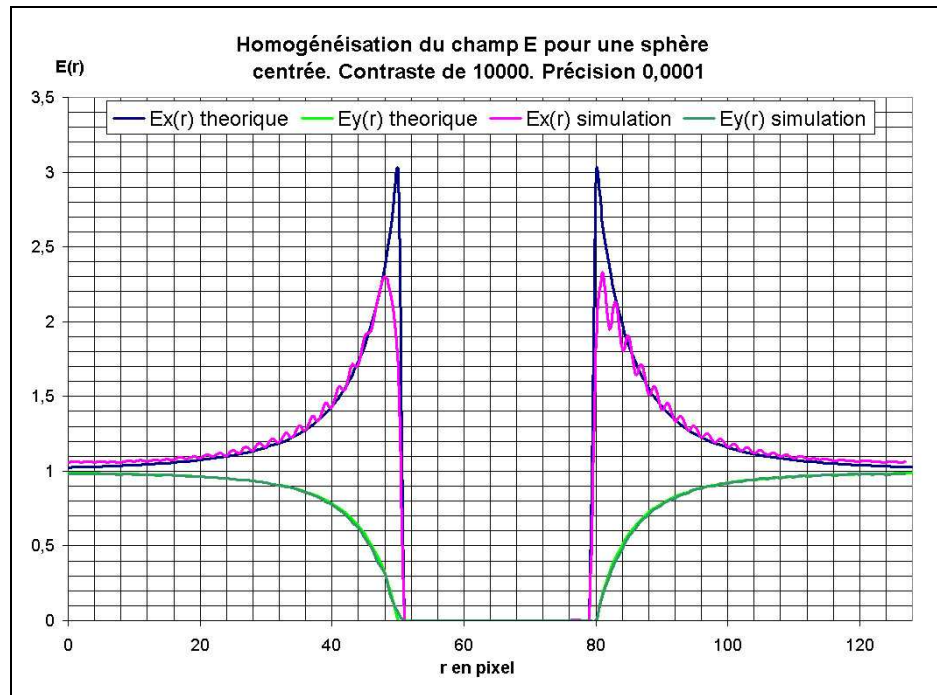
**Fig. 2.1.1. : Sphère de diamètre 30 voxels centrée dans un volume de  $128^3$ . Le champ  $E_0$  initial est unitaire et suivant l'axe x (flèche rouge). Des profils de ligne du champ électrique suivant les axes x et y (flèches vertes) sont prélevés dans le plan passant par le centre de la sphère et de normale l'axe z (plan bleu).**

|                            |        |         |         |
|----------------------------|--------|---------|---------|
| contraste                  | 50     | 1000    | 10000   |
| Précision sur $\epsilon^*$ | 0.0001 | 0.0001  | 0.0001  |
| Nombre d'itérations        | 16     | 61      | 159     |
| Temps de calcul            | 4min57 | 17min39 | 46min30 |

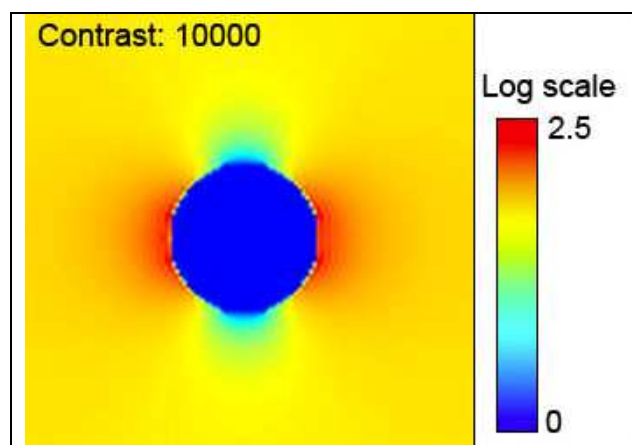
**Tab. 2.1.1 : Précision sur les tests d'homogénéisation réalisés pour une sphère isolée dans le vide. L'image 3D est de taille  $128 \times 128 \times 128$ , la sphère de diamètre 30 voxels et le PC utilisé est un PIV3.2Ghz avec 2Go de RAM.**



**Fig. 2.1.2 (1/2) : Comparaison entre théorie et code de calcul d'homogénéisation pour la mesure du champ électrique suivant les axes x et y d'une sphère isolée dans le vide (origine au centre de la sphère). La permittivité de la sphère varie de 50 (haut) à 1000 (bas).**



**Fig. 2.1.2 (2/2) :** Comparaison entre théorie et code de calcul d'homogénéisation pour la mesure du champ électrique suivant les axes x et y d'une sphère isolée dans le vide (origine au centre de la sphère). La permittivité de la sphère est de 10000.



**Fig. 2.1.3. :** Cartographie du champ électrique pour une sphère isolée avec une permittivité de 10000 dans le vide ( $\epsilon=1$ ) dans le plan passant par le centre de la sphère et de normale z.



## 2.2. Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) et portée intégrale

L'étude du comportement électromagnétique de matériaux nanocomposites est possible en utilisant une méthode d'homogénéisation permettant d'estimer la permittivité diélectrique effective. La microstructure des nanocomposites étant modélisée à l'aide de modèles aléatoires, la permittivité diélectrique effective est alors obtenue en homogénéisant plusieurs réalisations et en en prenant la moyenne. La permittivité diélectrique effective est fonction de la microstructure et du contraste de propriétés entre les constituants des matériaux. Nous proposons d'étudier la taille des microstructures à simuler, ainsi que le nombre de réalisations à effectuer, afin d'obtenir une estimation de la permittivité diélectrique effective avec une marge d'erreur contrôlée. Cette étude se fera en fonction du contraste entre les constituants de la microstructure. Nous utiliserons la méthode d'homogénéisation présentée dans la partie précédente. Nous rappellerons la définition de la portée intégrale et nous définirons le Volume Élémentaire Représentatif. Ensuite, nous aborderons l'estimation du V.E.R. sur trois modèles aléatoires 2D autoduals :

- un modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés.
- un modèle aléatoire gaussien autodual à base de fonction de dilution de disques.
- un modèle aléatoire gaussien autodual à base de bruit gaussien.

Ces trois modèles sont intéressants car leur permittivité diélectrique effective est connue analytiquement. Nous réaliserons aussi une estimation du V.E.R. sur un modèle aléatoire 3D :

- un schéma booléen de sphères.

Nous comparerons les résultats obtenus sur ces modèles, en particulier pour les trois modèles autoduals bidimensionnels [Jeulin et Moreaud, 2006d].

### 2.2.1. Notion de V.E.R. et portée intégrale

Considérons différentes réalisations d'un modèle de fonction aléatoire ergodique et stationnaire  $Z(x)$ , et intéressons-nous aux fluctuations d'une mesure moyenne obtenue sur ces volumes. La variance de cette propriété moyenne dépend comme suit du volume et de la portée intégrale de  $Z(x)$  [Matheron 1971] [Matheron 1989] [Lantuejoul 1991]:

$$D_z^2(V) = D_z^2 \frac{A}{V}$$

Avec  $D_z^2(V)$  variance de la valeur moyenne  $Z(V)$  de la fonction  $Z(x)$  sur le volume  $V$ ,  $D_z^2$  la variance en un point de  $Z(x)$  et  $A$  la portée intégrale de la fonction  $Z(x)$ . Dans le cas 3D, la portée intégrale s'exprime comme fonction de la fonction de corrélation centrée  $W_2(h)$  par :

$$A_3 = \frac{1}{D_p^2} \int_{\mathbb{R}^3} \overline{W}_2(h) dh$$

Considérons maintenant la détermination d'un Volume Élémentaire Représentatif. Celui-ci sera défini pour une propriété physique donnée (ici la permittivité diélectrique), pour un contraste déterminé entre les phases, et pour une précision désirée sur l'estimation de la propriété effective [Kanit et al., 2003] [Jeulin et al., 2004]. Dans la théorie de l'échantillonnage, l'erreur absolue et relative sur une valeur moyenne avec  $n$  réalisations de volume  $V$  est donnée par :

$$\varepsilon_{\text{abs}} = \frac{2D_z(V)}{\sqrt{n}} \text{ et } \varepsilon_{\text{rela}} = \frac{2D_z(V)}{Z\sqrt{n}}$$

Des relations précédentes, nous pouvons obtenir des relations reliant erreur absolue et relative et portée intégrale :

$$\varepsilon_{\text{abs}}^2 = \frac{4AD_z^2}{nV} \text{ et } \varepsilon_{\text{rela}}^2 = \frac{4AD_z^2}{Z^2 nV}$$

Le volume élémentaire représentatif peut être défini par exemple comme le volume permettant, à partir d'une réalisation, d'obtenir la propriété  $Z$  avec une erreur  $\varepsilon_{\text{rela}}$  donnée. Il est également utile de déterminer un volume minimal  $V_{\min}$ , n'entraînant pas de biais sur la mesure moyenne, et un nombre d'itérations  $n_{\min}$  correspondant, permettant d'obtenir une erreur relative identique. Ceci nous est donné par la valeur de  $n_{\min} V_{\min}$  :

$$n_{\min} V_{\min} = \frac{4AD_z^2}{Z^2 \varepsilon_{\text{rela}}^2}$$

## 2.2.2. Présentation des modèles aléatoires étudiés

Nous réaliserons des estimations de Volumes Élémentaires Représentatifs sur trois modèles aléatoires 2D autoduals. Ces modèles ont la particularité de présenter une permittivité diélectrique effective connue analytiquement. Nous réaliserons de même une étude de V.E.R. sur un modèle aléatoire 3D [Jeulin et Moreaud, 2006b].

### 2.2.2.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés

Les modèles de feuilles mortes permettent de simuler des images aléatoires comportant des objets en avant-plan recouvrant partiellement des objets situés en arrière-plan. Ces processus sont utilisés par exemple pour modéliser des poudres observées par microscopie électronique. Ils permettent d'estimer la composition de ces poudres ou leur distribution de tailles. Ces schémas ont été décrits originellement par [Matheron 1968], puis par [Jeulin, 1979] [Jeulin, 1997] avec l'introduction d'une version multicomposantes.

Nous présentons tout d'abord la méthode de construction du modèle de feuilles mortes classique. Considérons  $\theta(t)$  une intensité dépendant du temps, une famille de grains primaires  $A'(t)$  et un schéma booléen infinitésimal  $A(t, dt)$  obtenu avec une intensité  $\theta(t)dt$ . La construction dans  $R^n$  se réalise de la façon suivante :

- Au temps  $t=0$ , nous commençons par un ensemble vide.

- Entre  $t$  et  $t+dt$ , nous implantons des réalisations indépendantes de grains primaires fermés  $A'(t)$ , aux points aléatoires obtenus par un processus de Poisson infinitésimal d'intensité  $\theta(t)dt$ .

- Les grains apparus entre  $t$  et  $t+dt$  recouvrent des portions de grains générés au temps  $u < t$ . Au temps  $t$ , les frontières apparentes forment un ensemble aléatoire de fermés. Ceci définit une partition sur  $R^n$ .

Pour construire la version multicomposantes du modèle de feuilles mortes, nous considérons une partition de  $R^n$  en  $n+1$  phases ( $n$  composantes  $A_i(t)$  et leur complémentaire  $A^c(t)$  avec  $A(t) = \bigcup_{i=1, n} A_i(t)$ ) dépendant du temps  $t > 0$ . Entre  $t$  et  $t+dt$ , la partition est changée par l'insertion de  $(n-1)$  schémas booléens infinitésimaux indépendants (IBRS)  $A_i(t,dt)$  de grains primaires  $A_i'(t)$  et d'intensité  $\theta_i(t)$ . Nous pouvons utiliser deux méthodes pour insérer ces IBRS :

- Construction par recouvrement : les IBRS insérés entre  $t$  et  $t+dt$  recouvrent les éléments de la partition courante de la façon suivante :

$$A_i(t+dt) = (A_i(t) \cup A_i(t,dt)) \cap B_i(t,dt)^c \quad \text{avec } B_i(t,dt)^c = \bigcup_{i \neq j} A_j(t,dt)$$

- Construction par germination : les IBRS insérés entre  $t$  et  $t+dt$  "germent" à l'intérieur de la phase  $A^c(t)$  :

$$A_i(t+dt) = A_i(t) \cup (A_i(t,dt) \cap A^c(t))$$

Les deux processus conduisent à la même partition si nous renversons l'échelle de temps d'un des deux modes de construction (remplacement de  $t$  en  $-t$  et commencement du processus de construction en  $-\infty$ ).

Un ensemble aléatoire est dit autodual lorsque toutes ses parties  $A_i$  ont une capacité de Choquet  $T(K)$  identique.

Les schémas de feuilles mortes de disques biphasés, que nous utilisons dans la suite de l'étude, sont construits en utilisant comme grains primaires des disques de diamètre constant. Les disques blanc et noir sont implantés avec la même densité  $p=0.5$  pour obtenir un schéma autodual (cf. Fig. 2.2.1). Les simulations sont périodiques.

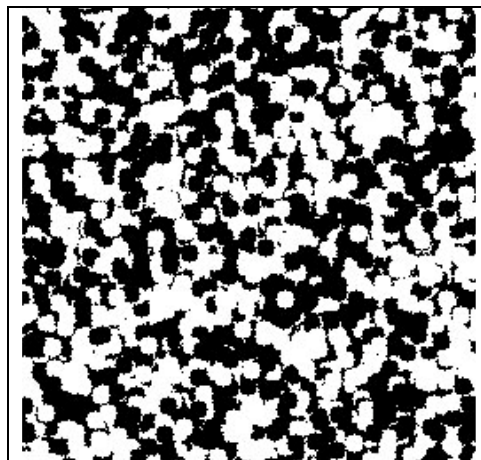


Fig. 2.2.1. : Schéma autodual de feuilles mortes de disques biphasés. Les fractions surfaciques des disques blancs et des disques noirs sont égales à  $p=0.5$ . Diamètre des disques : 40 pixels. Taille:  $512^2$  pixels.

### 2.2.2.2. *Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques*

Ce modèle aléatoire est créé en plusieurs étapes. Il est basé sur un processus de points de Poisson de densité  $\theta$ . En chacun des points Poissonniens sont implantés indépendamment des disques de diamètre constant. La somme de tous ces objets est ensuite réalisée pour obtenir un modèle de dilution [Serra 1968]. En faisant tendre  $\theta$  vers l'infini, ce modèle tend vers un modèle aléatoire gaussien. En seuillant binairement à la valeur moyenne, nous obtenons un modèle autodual (cf. Fig. 2.2.2).

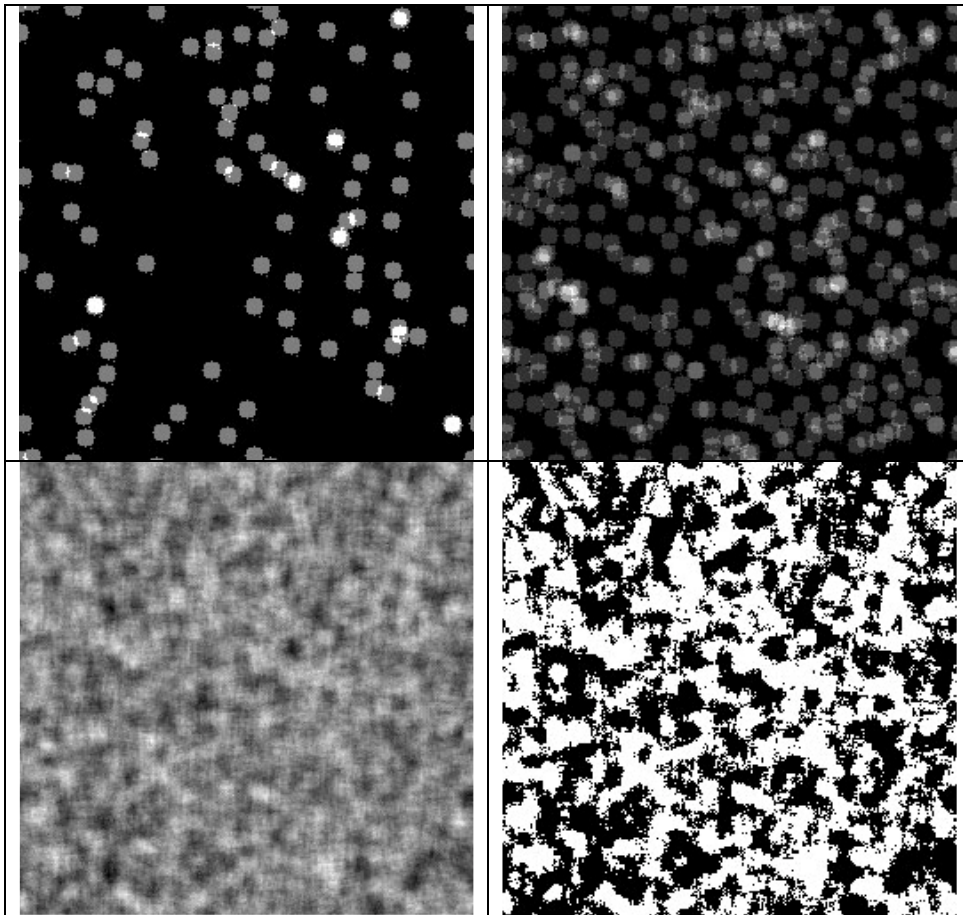
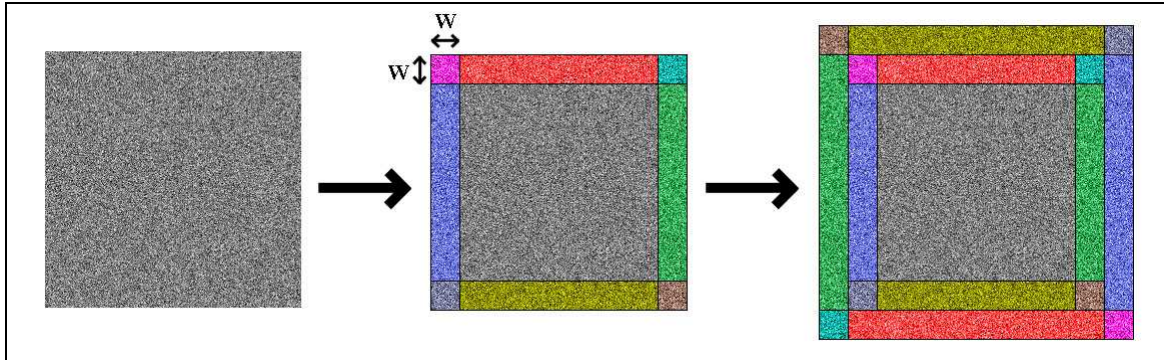


Fig. 2.2.2. : Phases de construction du modèle aléatoire (taille  $256^2$ , disques de diamètre 10 pixels). De gauche à droite, puis de haut en bas : implantation de 100 disques ; implantation de 500 disques ; implantation d'un très grand nombre de disques (tend vers un modèle gaussien) ; seuillage à la valeur moyenne.

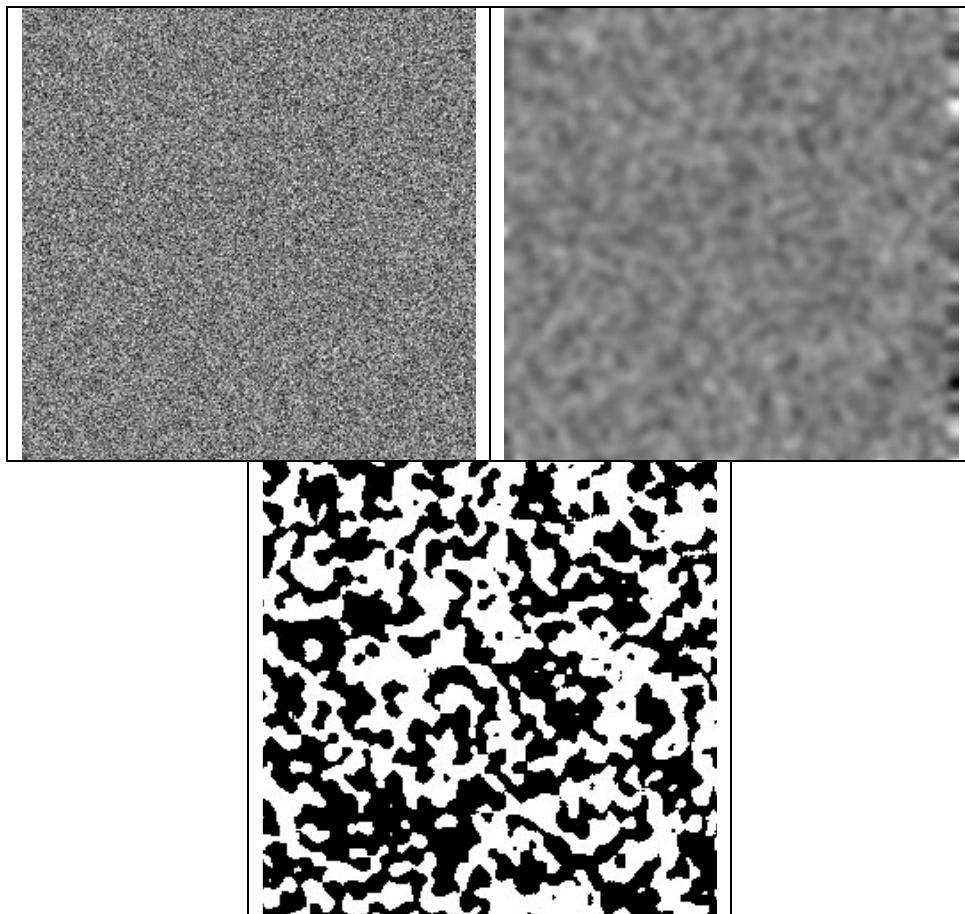
### 2.2.2.3. *Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien*

Plusieurs étapes sont aussi nécessaires pour créer ce modèle aléatoire. Tout d'abord, il est basé sur la génération d'un bruit gaussien. Pour cela, l'algorithme de Park et Miller est utilisé [Park et Miller, 1988] pour générer en chaque pixel un nombre aléatoire suivant une distribution uniforme (moyenne=0, écart type=5). Cet algorithme est appelé un certain

nombre de fois par pixel (six fois pour notre étude), et, en chaque pixel, ces nombres sont sommés. Nous obtenons ainsi une distribution gaussienne, que nous rendons périodique (cf. *Fig. 2.2.3*). Ensuite, nous convoluons l'image obtenue par un filtre gaussien centré normé de taille  $11 \times 11$  et écart-type  $11/4$ . La nouvelle image obtenue est ensuite seuillée binairement à sa valeur moyenne pour obtenir un modèle aléatoire gaussien autodual (cf. *Fig. 2.2.4*).



**Fig. 2.2.3. : Périodisation de l'image.** Des duplications des bords de l'image (de largeur  $w$  égale à la taille du filtre gaussien) sont réalisées au voisinage V8 de l'image.



**Fig. 2.2.4. : Phases de construction du modèle aléatoire (taille  $256^2$ ).** De gauche à droite puis en bas: génération d'un bruit gaussien; convolution par un filtre gaussien centré normé (taille  $11 \times 11$ , écart-type  $11/4$ ); seuillage à la valeur moyenne.



#### 2.2.2.4. Propriétés des modèles autoduaux

Ces trois modèles aléatoires autoduaux présentent des propriétés intéressantes :

- la permittivité diélectrique effective est connue théoriquement et est égale à :

$$\varepsilon^* = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \text{ avec } \varepsilon_1 \text{ et } \varepsilon_2 \text{ propriétés diélectriques des deux phases.}$$

- la variance ponctuelle théorique du champ D est égale à :

$$\sigma_D^2 = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})$$

Par conséquent, dans le cas où  $E_0$  est unitaire, la variance ponctuelle théorique de la permittivité diélectrique est donnée par :

$$\sigma_{\varepsilon^*}^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})$$

#### 2.2.2.5. Schéma booléen de sphères

Le schéma booléen de sphères (cf. Fig. 2.2.5) peut être utilisé pour simuler des matériaux nanocomposites chargés en noir de carbone [Savary, 1999]. Il est obtenu par l'implantation de grains aléatoires (ici nous utiliserons des sphères de diamètre constant de 10 voxels) sur les germes d'un processus de points de Poisson [Matheron, 1975]. Le seuil de percolation de ce modèle est connu par simulations numériques : il est de l'ordre de 0.2895 [Jeulin et Moreaud, 2005].

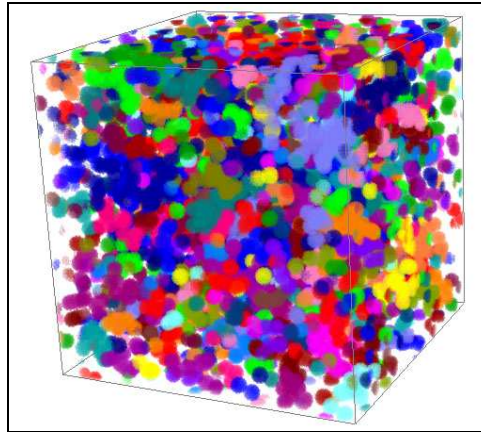


Fig. 2.2.5. : Schéma booléen de sphères.

### 2.2.3. Influence de la résolution des images et convergence des itérations

Nous proposons d'étudier l'influence de la résolution des images de schéma autodual de feuilles mortes de disques biphases. Pour ce faire, nous simulons des images de tailles  $2048^2$  avec des disques de diamètre 40 pixels. Ces simulations sont périodiques. Nous obtenons 64 réalisations. Nous réduisons ces images par sous-échantillonnages de coefficients 0.5 et 0.25: nous obtenons des images de taille  $1024^2$  et  $512^2$ . Nous appliquons ensuite différents contrastes de permittivité diélectrique réelle pour les disques blancs et noirs : nous imposons une permittivité diélectrique  $\varepsilon_1=1$  pour les disques noirs, et une permittivité diélectriques  $\varepsilon_2=10, 100$  ou  $1000$  pour les disques blancs. Nous estimons enfin la permittivité diélectrique effective par homogénéisation. Nous nous intéressons aux écarts relatifs des estimations par rapport aux valeurs théoriques. Les résultats obtenus sont présentés dans les *tableaux 2.2.1* ci-après. Nous constatons que la résolution des images influe peu sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective, les écarts relatifs sur l'estimation de  $\varepsilon^*$  étant négligeables, même pour la résolution d'image la plus faible ( $512^2$ ) et pour le contraste le plus fort (1000) entre les propriétés des deux phases.

| Résolution des simulations                          | 2048                           | 1024                           | 512                            |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $Aa \pm 2\sigma(Aa)$                                | $0.5 \pm 1.51 \text{ E-03}$    | $0.5 \pm 1.50 \text{ E-03}$    | $0.5 \pm 1.56 \text{ E-03}$    |
| $\varepsilon^*$ théorique                           | 3.1622                         | 3.1622                         | 3.1622                         |
| $\varepsilon^*$ estimé $\pm 2\sigma(\varepsilon^*)$ | $3.1624 \pm 2.67 \text{ E-02}$ | $3.1620 \pm 2.70 \text{ E-02}$ | $3.1603 \pm 2.94 \text{ E-02}$ |
| écart relatif ( $\varepsilon^*$ )                   | $5.21 \text{ E-05}$            | $9.48 \text{ E-05}$            | $6.08 \text{ E-04}$            |

*Contraste=10*

| Résolution des simulations                          | 2048                            | 1024                            | 512                             |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $\varepsilon^*$ théorique                           | 10                              | 10                              | 10                              |
| $\varepsilon^*$ estimé $\pm 2\sigma(\varepsilon^*)$ | $10.0097 \pm 2.13 \text{ E-02}$ | $10.0033 \pm 2.28 \text{ E-02}$ | $10.0188 \pm 3.95 \text{ E-02}$ |
| écart relatif ( $\varepsilon^*$ )                   | $9.71 \text{ E-04}$             | $3.29 \text{ E-04}$             | $1.88 \text{ E-03}$             |

*Contraste=100*

| Résolution des simulations                          | 2048                | 1024                | 512                 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\varepsilon^*$ théorique                           | 31.6228             | 31.6228             | 31.6228             |
| $\varepsilon^*$ estimé $\pm 2\sigma(\varepsilon^*)$ | $31.56 \pm 1.30$    | $31.50 \pm 1.41$    | $31.47 \pm 1.40$    |
| écart relatif ( $\varepsilon^*$ )                   | $1.90 \text{ E-03}$ | $3.79 \text{ E-03}$ | $4.75 \text{ E-03}$ |

*Contraste=1000*

**Tab. 2.2.1. : influence de la résolution des images sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective.**  
**Aa désigne la fraction surfacique des disques blancs. Ecart relatif ( $\varepsilon^*$ ) désigne l'écart relatif entre  $\varepsilon^*$  estimé et  $\varepsilon^*$  théorique.**

Nous avons fixé le critère d'arrêt de l'algorithme à 0.0001. L'algorithme stoppe lorsque la différence entre les  $\varepsilon^*$  calculés entre deux itérations successives  $i$  et  $i+1$  est inférieure à 0.0001 ( $|\varepsilon^*_i - \varepsilon^*_{i+1}| < 0.0001 \varepsilon^*_i$ ). Ceci revient à une différence moyenne ponctuelle entre

deux cartographies successives du champ D de 0.0002 pour un contraste de 10 et de 0.01 pour un contraste de 10000.

## 2.2.4. Portée intégrale de la fraction surfacique ou fraction volumique

### 2.2.4.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés

Nous avons simulé plusieurs réalisations de différentes surfaces de ce modèle. Les simulations sont réalisées avec des disques de diamètre constant égal à 10 pixels. Ces simulations sont périodiques. Les fractions surfaciques des disques noirs et des disques blancs sont identiques. Nous avons créé un certain nombre d'images (cf. Tab. 2.2.2).

| Taille d'image | Nombre de réalisations |
|----------------|------------------------|
| $32^2$         | 5000                   |
| $64^2$         | 2000                   |
| $128^2$        | 800                    |
| $256^2$        | 400                    |
| $512^2$        | 200                    |
| $1024^2$       | 100                    |
| $2048^2$       | 60                     |

Tab. 2.2.2 : nombre et taille des réalisations.

Avec ces images, nous pouvons estimer la portée intégrale de la fraction surfacique des disques en réalisant un ajustement linéaire de la variance de Aa en fonction de la variance ponctuelle divisée par la surface. Nous avons :

$$A_2 = \sigma^2(Aa) \left( \frac{\sigma^2}{S} \right)^{-1}$$

avec  $\sigma^2 = 0.5^2$  (modèle autodual).

Les mesures effectuées sur les images ont permis un ajustement de la portée intégrale de la fraction surfacique. Nous obtenons  $A_2 = 54,239 \text{ pixels}^2$  (cf. Fig. 2.2.6). Cette valeur est très proche de la valeur théorique  $A_2 = 54,234 \text{ pixels}^2$  obtenue par la formule suivante calculée par intégration numérique :

$$A_2 = 2\pi \int_0^1 h \frac{r(h)}{2-r(h)} dh = 2\pi a^2 \int_0^1 h \frac{\frac{2}{\pi}(\arccos(h)) - \frac{2}{\pi}h\sqrt{1-h^2}}{2 - \frac{2}{\pi}(\arccos(h)) + \frac{2}{\pi}h\sqrt{1-h^2}} dh$$

Avec  $r(h)$  covariogramme géométrique normalisé pour des disques de rayon  $r$ .



$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)} = \frac{2r^2 \left( \arccos\left(\frac{h}{2r}\right) - \frac{h}{2r} \sqrt{1 - \left(\frac{h}{2r}\right)^2} \right)}{\pi r^2} \text{ pour } h \leq 2r \text{ et } r(h) \text{ pour } h > 2r$$

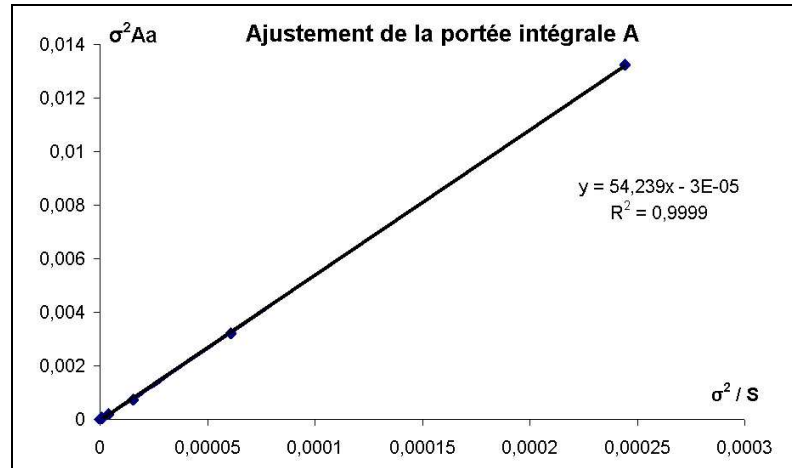


Fig. 2.2.6. : Ajustement linéaire permettant d'estimer la portée intégrale de la fraction surfacique.

#### 2.2.4.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques

Nous avons simulé plusieurs réalisations de différentes surfaces de ce modèle à base d'une fonction aléatoire gaussienne autoduale (cf. Tab. 2.2.3). Ces simulations sont périodiques.

| Taille d'image | Nombre de réalisations |
|----------------|------------------------|
| $256^2$        | 200                    |
| $512^2$        | 50                     |
| $1024^2$       | 10                     |

Tab. 2.2.3. : Nombre et surface des réalisations.

De la même manière que précédemment, nous avons estimé la portée intégrale de la fraction surfacique des images. L'ajustement de la portée intégrale de la fraction surfacique donne  $A_2=4,65 \text{ pixels}^2$  (cf. Fig. 2.2.7 ).

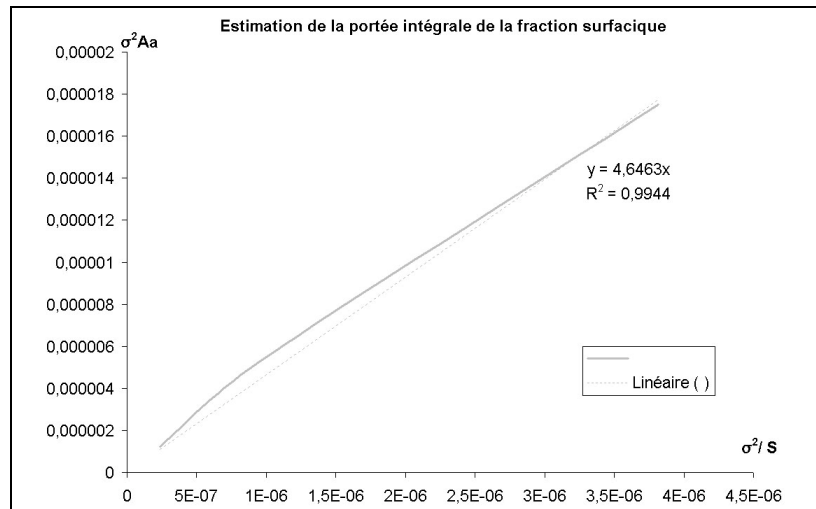


Fig. 2.2.7 : ajustement linéaire permettant d'estimer la portée intégrale de la fraction surfacique.

### 2.2.4.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien

Nous avons simulé plusieurs réalisations de différentes surfaces (cf. Tab. 2.2.4). Ces simulations sont périodiques. De la même manière que précédemment, nous avons estimé la portée intégrale de la fraction surfacique des images et obtenu  $A_2=5.23$  pixels<sup>2</sup> (cf. Fig. 2.2.8).

| Taille d'image | Nombre de réalisations |
|----------------|------------------------|
| $256^2$        | 200                    |
| $512^2$        | 50                     |
| $1024^2$       | 10                     |

Tab. 2.2.4. : Nombre et surface des réalisations.

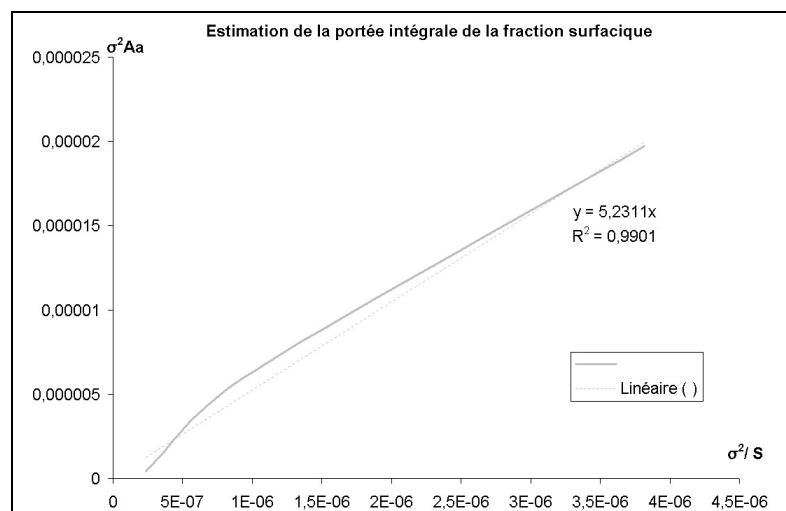


Fig. 2.2.8. : Ajustement linéaire permettant d'estimer la portée intégrale de la fraction surfacique.

#### 2.2.4.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D

Pour chacun des trois modèles étudiés, nous avons estimé la portée intégrale de la fraction surfacique. Nous avons obtenu les résultats suivants (cf. Tab. 2.2.5). :

| Modèle          | Portée intégrale de Aa |
|-----------------|------------------------|
| Feuilles Mortes | 54.24                  |
| Dilution        | 4.64                   |
| Bruit gaussien  | 5.23                   |

Tab. 2.2.5. : Estimations des portées intégrales de la fraction surfacique pour les 3 modèles.

Nous pouvons remarquer que les portées intégrales des deux modèles autoduaux gaussiens sont très proches. Ceci est cohérent, ces deux modèles étant semblables (modèles gaussiens) et construits avec des « grains élémentaires » de tailles très proches (disques de diamètre 10 pixels contre fonction de pondération gaussienne de taille 11 x 11 pixels).

#### 2.2.4.5. Schéma Booléen de sphères

Nous créons plusieurs réalisations de schémas booléens de sphères pour différents volumes et pour différentes fractions volumiques de sphères encadrant le seuil de percolation : 0.2, 0.3 et 0.5. Les simulations sont réalisées avec des sphères de diamètre constant égal à 10 voxels (cf. Tab. 2.2.6).

Avec ces images, nous pouvons estimer la portée intégrale de la fraction volumique des sphères en réalisant un ajustement linéaire de la variance de Vv en fonction de la variance ponctuelle divisée par le volume. Nous avons :

$$A = \sigma^2(V_v) \left( \frac{\sigma^2}{V} \right)^{-1}$$

avec  $\sigma^2 = p(1-p)$  (p : fraction volumique des sphères)

Les mesures effectuées sur les images permettent des ajustements de la portée intégrale de la fraction volumique. Nous obtenons A=445, 424 et 351 voxels<sup>3</sup> pour respectivement p=0.2, 0.3 et 0.5 (cf. Fig. 2.2.9). Ces estimations sont en bon accord (à 10-15% près) avec les valeurs théoriques correspondantes (484, 462 et 408 voxels<sup>3</sup>) obtenues à l'aide de l'expression suivante calculée par intégration numérique:

$$A = \frac{1}{\sigma^2} \int_{\mathbb{R}^3} \overline{W}_2(h) dh = \frac{1}{p(1-p)} \int_{\mathbb{R}^3} (\exp(-\theta(2K(0) - K(h)) - q^2) dh$$

avec  $\theta = -\ln(1-p) \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)^{-1}$  : densité de sphères ; et avec K(h) covariogramme géométrique

pour des sphères de rayon r :  $K(h) = \frac{4}{3} \pi r^3 \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{h}{r} + \frac{1}{16} \frac{h^3}{r^3} \right)$  pour h < 2r

| Taille d'image | Nombre de réalisations |
|----------------|------------------------|
| $32^3$         | 200                    |
| $64^3$         | 50                     |
| $128^3$        | 20                     |
| $256^3$        | 10                     |

Tab. 2.2.6. : Nombre et volume des réalisations.

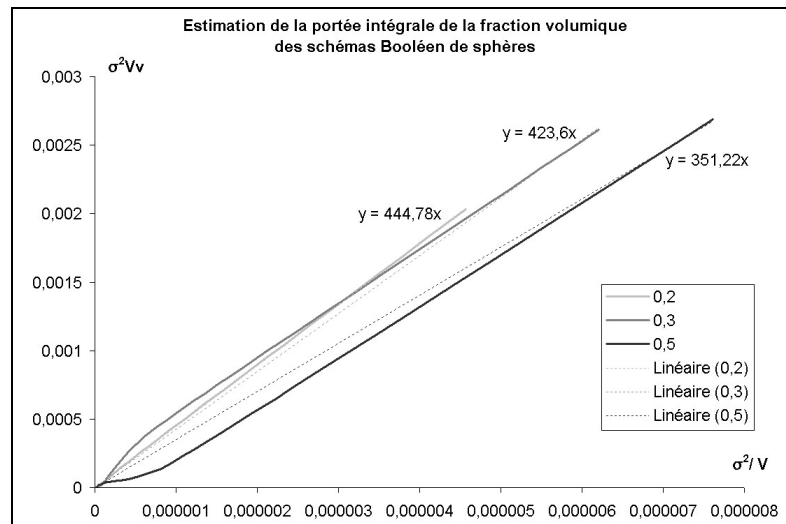
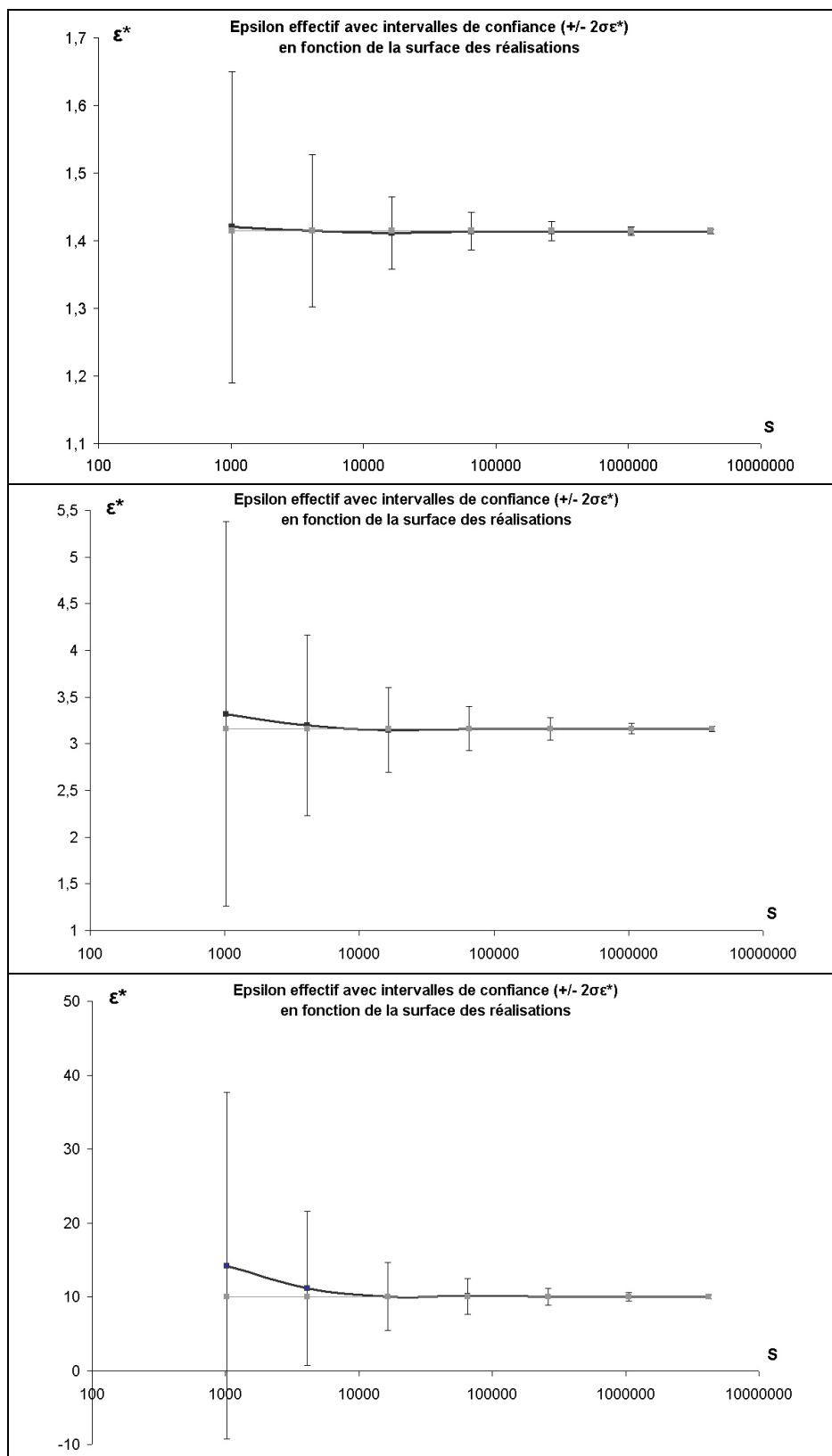


Fig. 2.2.9. : Ajustements linéaires permettant d'estimer les portées intégrales des fractions volumiques.

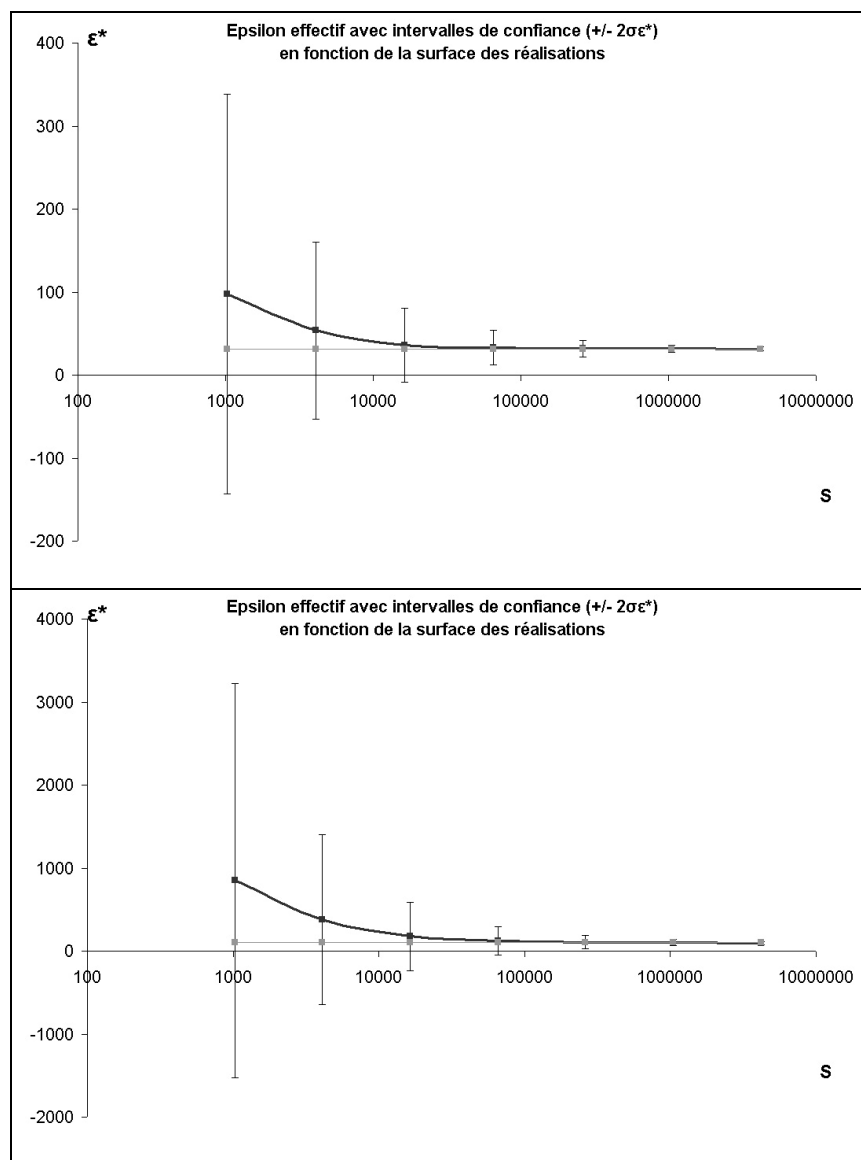
## 2.2.5. Portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste entre phases

### 2.2.5.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés

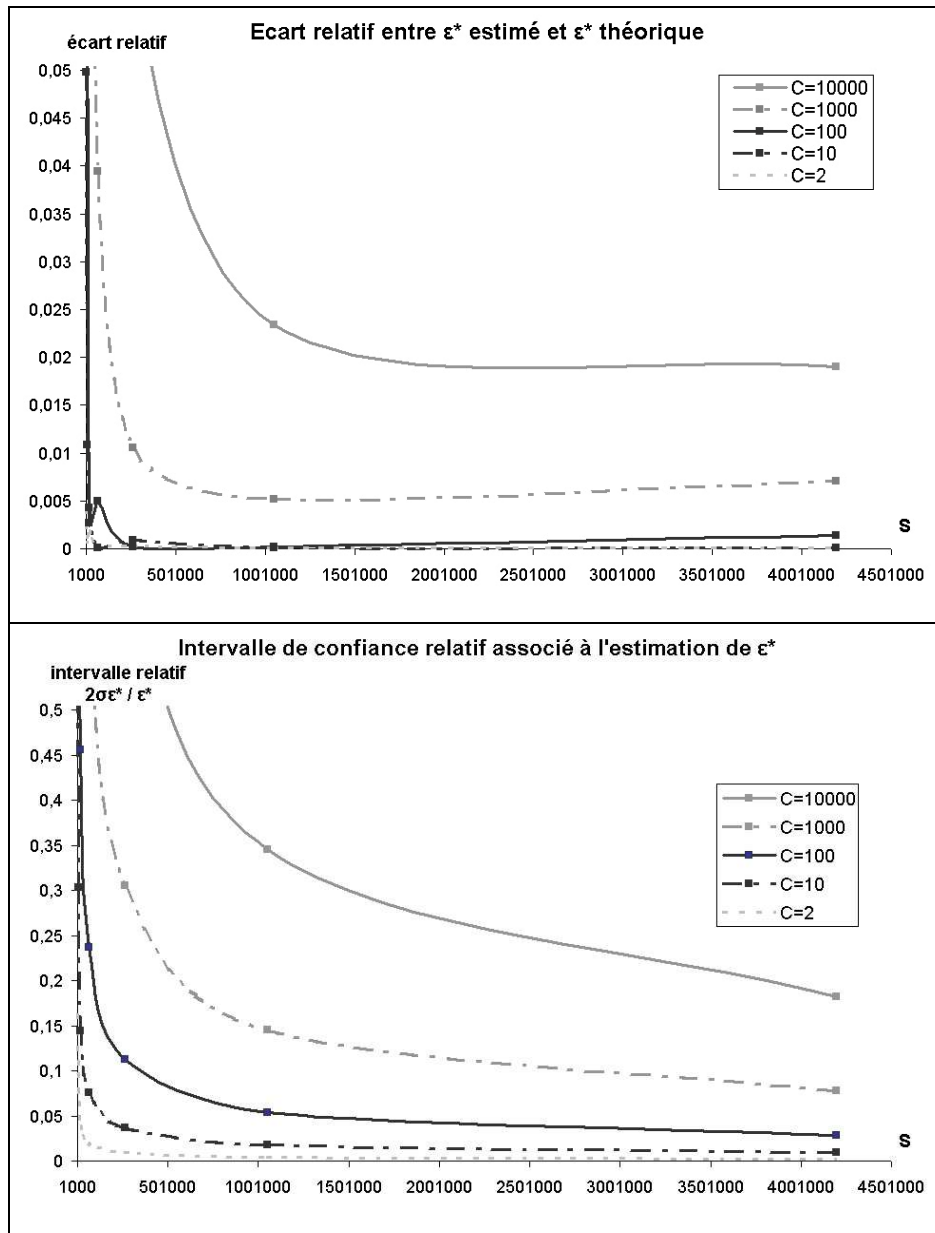
Pour estimer la portée intégrale de  $\varepsilon^*$  en fonction du contraste de propriétés entre phases, nous utilisons les réalisations précédentes en appliquant une permittivité diélectrique  $\varepsilon_1=1$  pour les disques noirs, et une permittivité diélectrique  $\varepsilon_2=2, 10, 100, 1000, \text{ ou } 10000$  pour les disques blancs. Pour chacune de ces réalisations et pour chacun de ces contrastes, nous estimons la permittivité diélectrique effective par homogénéisation en imposant un champ électrique  $E_0$  uniforme et unitaire suivant l'axe  $x$ . Nous présentons *figure 2.2.10* les estimations de  $\varepsilon^*$  ainsi que l'intervalle de confiance associé en fonction de la surface des images pour chacun des contrastes. De manière générale, plus le contraste augmente, plus le biais sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective augmente. Il en est de même pour l'intervalle de confiance associé à  $\varepsilon^*$ . Ceci peut être mis en évidence en représentant l'écart relatif entre l'estimation de  $\varepsilon^*$  et sa valeur théorique en fonction de la surface des réalisations  $S$ ; ou en représentant l'intervalle de confiance relatif associé à  $\varepsilon^*$  en fonction de  $S$  (cf. *figure 2.2.11*). A partir d'une surface des réalisations égale à  $1024^2$ , l'écart entre  $\varepsilon^*$  estimé et  $\varepsilon^*$  théorique reste constant pour tous les contrastes entre phases étudiés. Intervalle de confiance associé à l'estimation de la permittivité diélectrique effective devient de plus en plus faible lorsque la surface des réalisations augmente.



**Fig. 2.2.10. (1/2) : Permittivité diélectrique effective et intervalle de confiance en fonction de la surface des images pour, de haut en bas, des contrastes entre phases de 2, 10 et 100. En gris foncé, estimation par homogénéisation ; en gris clair, valeur théorique attendue.**



**Fig. 2.2.10. (2/2) : Permittivité diélectrique effective et intervalle de confiance en fonction de la surface des images pour des contrastes entre phases de 1000 (haut) et 10000 (bas). En gris foncé, estimation par homogénéisation ; en gris clair, valeur théorique attendue.**



**Fig. 2.2.11. : Biais relatif sur l'estimation de  $\epsilon^*$  et intervalle de confiance associé en fonction de la surface S des images. Ces graphiques sont donnés pour des contrastes entre phases de 2, 10, 100, 1000 et 10000.**

La portée intégrale de la permittivité diélectrique effective peut être estimée en réalisant un ajustement linéaire de la variance de l'estimation de  $\epsilon^*$  en fonction de la variance ponctuelle divisée par la surface des réalisations. En effet :

$$A = \sigma_{\epsilon^*}^2 \left( \frac{\sigma^2}{S} \right)^{-1}$$

Pour les modèles autoduaux, comme nous l'avons déjà vu, nous pouvons montrer que la variance ponctuelle pour  $D(x)$  est donnée par :

$$\sigma_D^2 = \frac{E_0^2}{2} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})$$

Et par conséquent pour  $E_0=1$ , la variance ponctuelle associée à  $\varepsilon^*$  est donnée par :

$$\sigma_{\varepsilon^*}^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})$$

La variance ponctuelle  $\sigma_{\varepsilon^*}^2$  peut ainsi être estimée à l'aide des cartographies du champ déplacement électrique  $D(x)$  obtenu par la méthode d'homogénéisation en imposant un champ électrique  $E_0$  uniforme et unitaire suivant  $x$ . En effet :

$$\sigma^2 = \sigma^2(.,S) \left(1 - \frac{A}{S}\right)^{-1}$$

Avec  $\sigma^2(.,S)$  variance ponctuelle sur une surface finie de taille  $S$ .

En prenant des cartographies de grandes tailles (par exemple  $2048^2$ ), nous avons une bonne estimation de la variance ponctuelle (cf. *Tab. 2.2.7*). Nous pouvons remarquer que les estimations des variances ponctuelles sont très proches de celles obtenues par le calcul, et ce même pour des contrastes élevés. Il nous est maintenant possible de donner des estimations de la portée intégrale en fonction du contraste (cf. *Tab. 2.2.7*). Nous constatons que les portées intégrales obtenues pour les différents contrastes sont toujours supérieures à la portée intégrale de la fraction surfacique ( $54.24 \text{ pixels}^2$ ).

| Contraste entre phases  | 2    | 10   | 100 | 1000    | 10000  |
|---|------|------|-----|---------|--------|
| $\sigma_{\varepsilon^*}^2$ calculée                           | 0.12 | 7.39 | 405 | 14827.2 | 490050 |
| $\sigma_{\varepsilon^*}^2$ estimée à l'aide des champs $D(x)$ | 0.12 | 7.39 | 404 | 14781   | 490355 |
| Portée intégrale de $\varepsilon^*$ (en $\text{pixels}^2$ )   | 111  | 145  | 213 | 470     | 848    |

**Tab. 2.2.7. : Estimations de la variance ponctuelle et de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste.**

La portée intégrale de la permittivité diélectrique effective étant estimée, nous pouvons maintenant calculer l'erreur relative liée à  $\varepsilon^*$  à l'aide de l'expression :

$$\varepsilon_{\text{rela}}^2 = \frac{4A\sigma^2}{\varepsilon^{*2} nS}$$

Nous pouvons tracer les valeurs de l'erreur relative obtenue à l'aide de deux formules (avec et sans estimation de la portée intégrale). Nous constatons que les courbes obtenues sont assez proches (cf. *Fig. 2.2.12*). Ceci valide les estimations de la portée intégrale de  $\varepsilon^*$ .



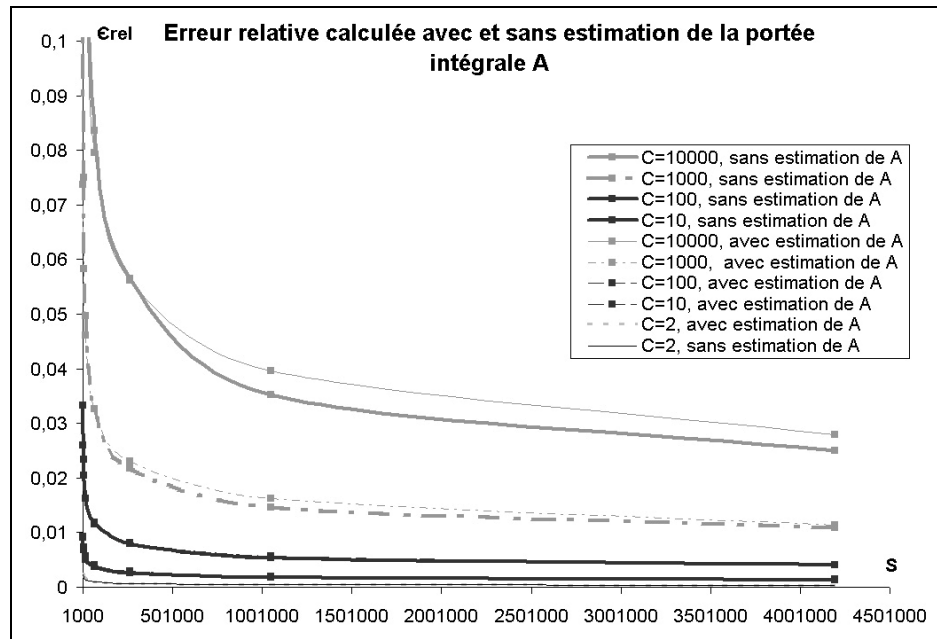


Fig. 2.2.12. : Erreur relative liée à l'estimation de  $\epsilon^*$ .

### 2.2.5.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques

Nous utilisons le même protocole d'étude que celui employé pour étudier le schéma de feuilles mortes autodual. Pour estimer la portée intégrale de  $\epsilon^*$  en fonction du contraste de propriétés entre phases, nous utilisons les réalisations précédentes en appliquant une permittivité diélectrique  $\epsilon_1=1$  à la phase noire, et une permittivité diélectrique  $\epsilon_2=10, 100$  ou  $1000$  pour la phase blanche. Pour chacune de ces réalisations et pour chacun de ces contrastes, nous estimons la permittivité diélectrique effective en utilisant la méthode d'homogénéisation en imposant un champ électrique  $E_0$  uniforme et unitaire suivant l'axe  $x$ . Nous présentons *figure 2.2.13* les estimations de  $\epsilon^*$  ainsi que l'intervalle de confiance associé en fonction de la surface des images pour chacun des contrastes. De manière générale, plus le contraste augmente, plus le biais sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective augmente. Il en est de même pour l'intervalle de confiance associé à  $\epsilon^*$ .

De la même manière que pour le modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés, nous pouvons estimer la variance ponctuelle à l'aide des cartographies de grande taille ( $1024^2$ ) du champ déplacement électrique (cf. *Tab. 2.2.8*). Nous pouvons aussi donner des estimations de la portée intégrale en fonction du contraste (cf. *Tab. 2.2.8*). Nous constatons que les portées intégrales obtenues pour les différents contrastes sont toujours supérieures à la portée intégrale de la fraction surfacique ( $4.65 \text{ pixels}^2$ ).

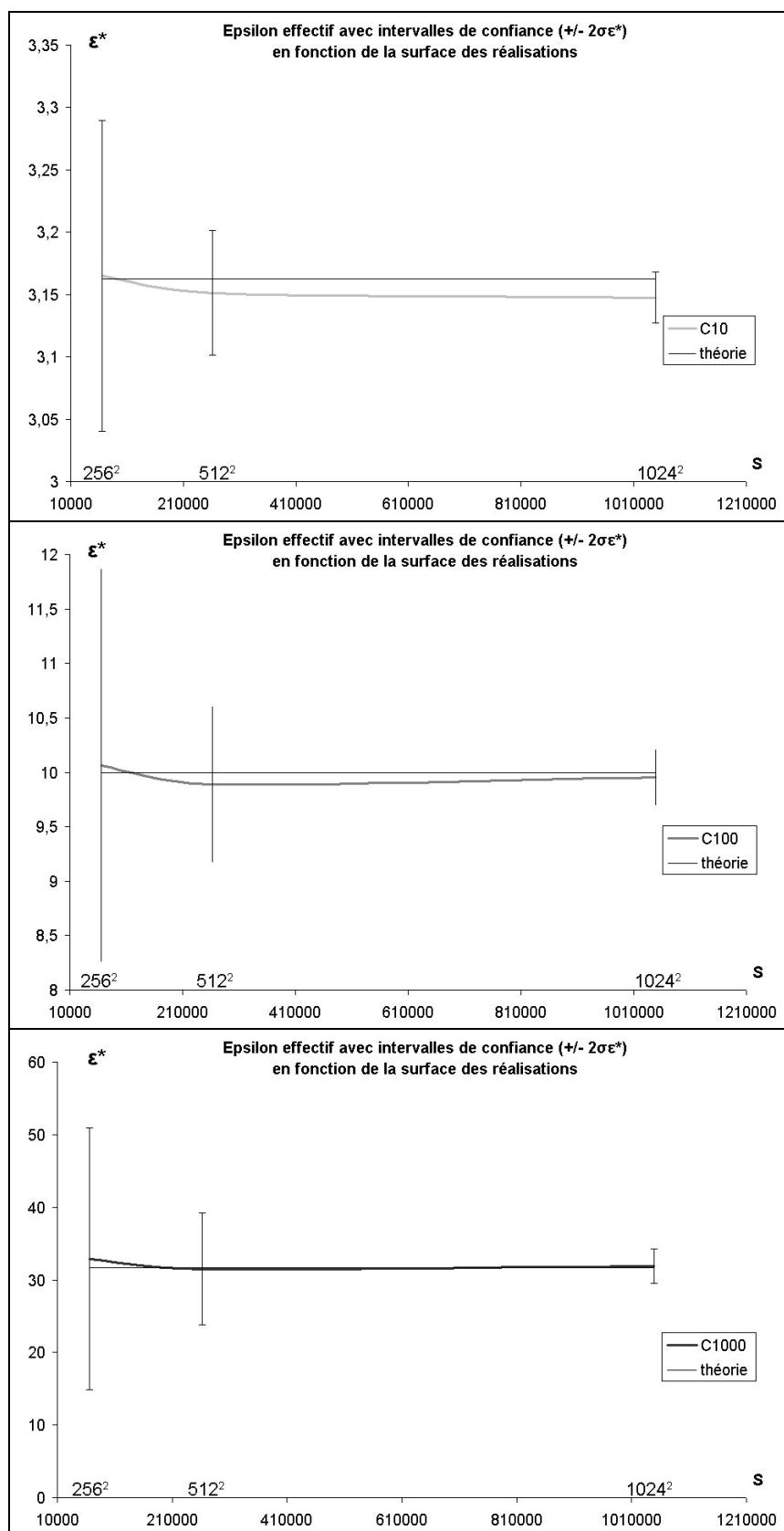


Fig. 2.2.13. : Permittivité diélectrique effective et intervalle de confiance en fonction de la surface des images pour des contrastes entre phases de 10, 100 et 1000 (de haut en bas).

| Contraste entre phases                                     | 10   | 100 | 1000    |
|--|------|-----|---------|
| $\sigma_{\epsilon^*}^2$ calculée                           | 7.39 | 405 | 14827.2 |
| $\sigma_{\epsilon^*}^2$ estimée à l'aide des champs D(x)   | 7.31 | 408 | 14830   |
| Portée intégrale de $\epsilon^*$ (en pixels <sup>2</sup> ) | 34   | 130 | 374     |

**Tab. 2.2.8. : Estimations de la variance ponctuelle et de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste.**

### 2.2.5.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien

En utilisant exactement le même protocole que précédemment, nous pouvons estimer la portée intégrale de  $\epsilon^*$  en fonction du contraste de propriétés entre phases. Nous présentons *figure 2.2.14* les estimations de  $\epsilon^*$  ainsi que l'intervalle de confiance associé en fonction de la surface des images pour chacun des contrastes. Comme pour les deux modèles aléatoires précédemment étudiés, plus le contraste augmente, plus le biais sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective augmente. Il en est de même pour l'intervalle de confiance associé à  $\epsilon^*$ .

Nous donnons une estimation de la variance ponctuelle à l'aide des cartographies de grande taille ( $1024^2$ ) du champ déplacement électrique (cf. *Tab. 2.2.9*). Nous donnons aussi des estimations de la portée intégrale en fonction du contraste (cf. *Tab. 2.2.9*). Nous constatons de même que les portées intégrales obtenues pour les différents contrastes sont toujours supérieures à la portée intégrale de la fraction surfacique ( $5.23 \text{ pixels}^2$ ).

| Contraste entre phases                                     | 10   | 100 | 1000    |
|--|------|-----|---------|
| $\sigma_{\epsilon^*}^2$ calculée                           | 7.39 | 405 | 14827.2 |
| $\sigma_{\epsilon^*}^2$ estimée à l'aide des champs D(x)   | 7.41 | 411 | 15175   |
| Portée intégrale de $\epsilon^*$ (en pixels <sup>2</sup> ) | 43   | 198 | 765     |

**Tab. 2.2.9. : Estimations de la variance ponctuelle et de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste.**

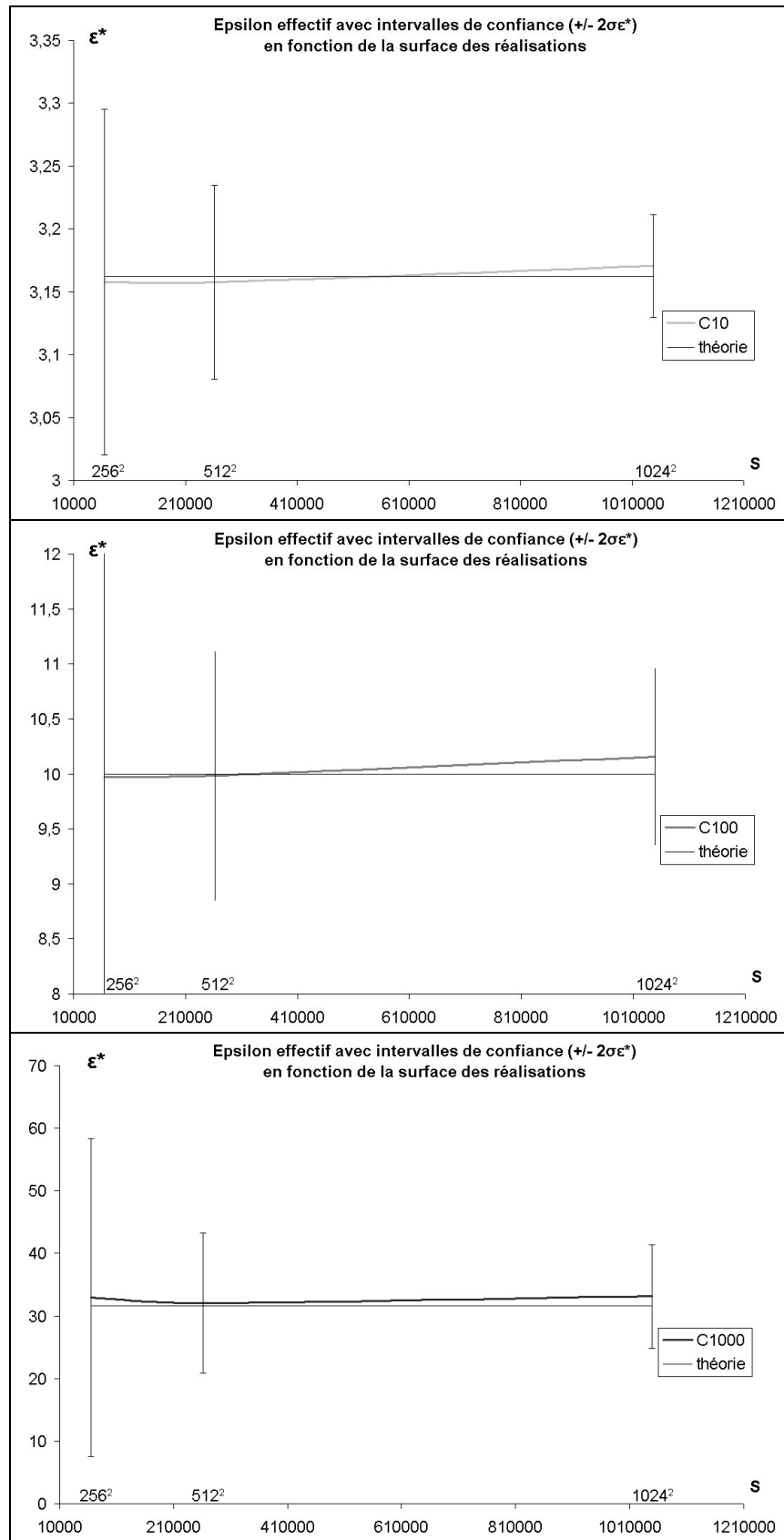


Fig. 2.2.14 : Permittivité diélectrique effective et intervalle de confiance en fonction de la surface des images pour des contrastes entre phases de 10, 100 et 1000.

#### 2.2.5.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduals 2D

Voici les résultats obtenus pour les trois modèles aléatoires pour des contrastes de 10, 100 et 1000 (cf. Tab. 2.2.10 et Fig. 2.2.15) :

| Contraste entre phases   | 10  | 100 | 1000 |
|--|-----|-----|------|
| Portée intégrale de $\varepsilon^*$ (en pixels <sup>2</sup> ) pour modèle FM | 145 | 213 | 470  |
| Portée intégrale de $\varepsilon^*$ (en pixels <sup>2</sup> ) pour modèle DI | 34  | 130 | 374  |
| Portée intégrale de $\varepsilon^*$ (en pixels <sup>2</sup> ) pour modèle BR | 43  | 198 | 765  |

Tab. 2.2.10. : Estimations de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste. FM=feuilles mortes, DI= dilution, BR= bruit gaussien.

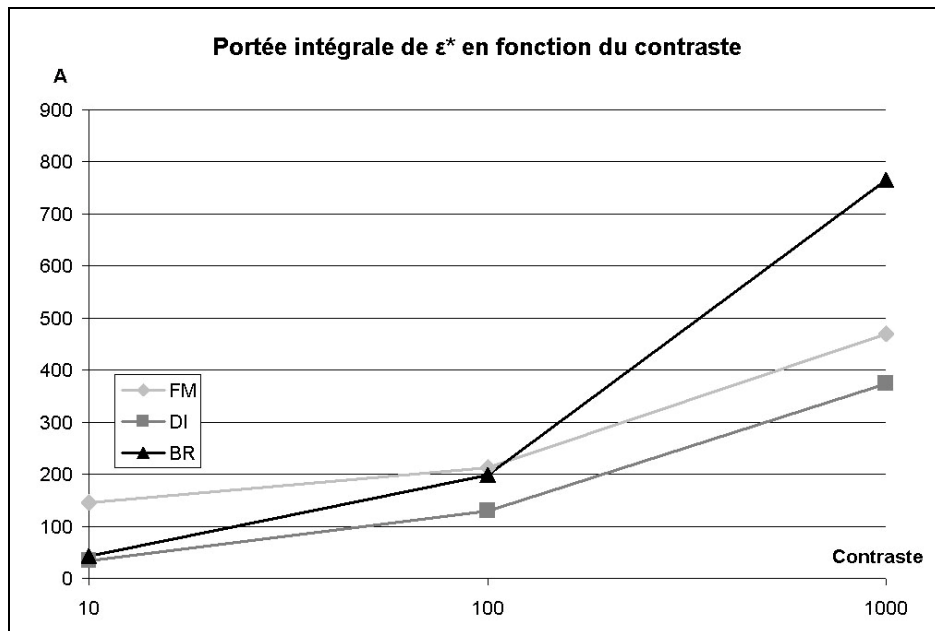


Fig. 2.2.15. : Estimations de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste. FM=feuilles mortes, DI= dilution, BR= bruit gaussien.

Pour les trois modèles, les portées intégrales de  $\varepsilon^*$  sont plus importantes que les portées intégrales de Aa. Nous pouvons noter de grandes différences pour l'estimation de la portée intégrale de  $\varepsilon^*$  pour les trois modèles, alors que les tailles des « grains primaires » des trois structures sont comparables, et que les fractions surfaciques sont identiques.

#### 2.2.5.5. Schéma booléen de sphères

Nous utilisons le même protocole d'étude que celui employé pour étudier le schéma de feuilles mortes autodual. Pour estimer la portée intégrale de  $\varepsilon^*$  en fonction du contraste de propriétés entre phases, nous utilisons les réalisations précédentes en appliquant une

permittivité diélectrique  $\varepsilon_1=1$  pour la matrice, et une permittivité diélectrique  $\varepsilon_2=10, 100$  ou  $1000$  pour les sphères. Pour chacune de ces réalisations et pour chacun de ces contrastes, nous estimons la permittivité diélectrique effective en utilisant la méthode d'homogénéisation en imposant un champ électrique  $E_0$  uniforme et unitaire suivant l'axe  $x$ . Nous présentons *figure 2.2.16* les estimations de  $\varepsilon^*$  ainsi que l'intervalle de confiance associé en fonction du volume des images pour chacun des contrastes. De manière générale, plus le contraste augmente, plus le biais sur l'estimation de la permittivité diélectrique effective augmente. Il en est de même pour l'intervalle de confiance associé à  $\varepsilon^*$ .

La portée intégrale de la permittivité diélectrique effective peut être estimée en réalisant un ajustement linéaire de la variance de l'estimation de  $\varepsilon^*$  en fonction de la variance ponctuelle divisée par le volume des réalisations. En effet :

$$A = \sigma_{\varepsilon^*}^2 \left( \frac{\sigma^2}{V} \right)^{-1}$$

Le champ électrique d'excitation  $E_0$  étant uniforme et unitaire, nous avons  $\sigma_D^2 = \sigma_{\varepsilon^*}^2$ . La variance ponctuelle  $\sigma_{\varepsilon^*}^2$  peut donc être estimée à l'aide des cartographies du champ déplacement électrique  $D(x)$  obtenu par la méthode d'homogénéisation. En effet :

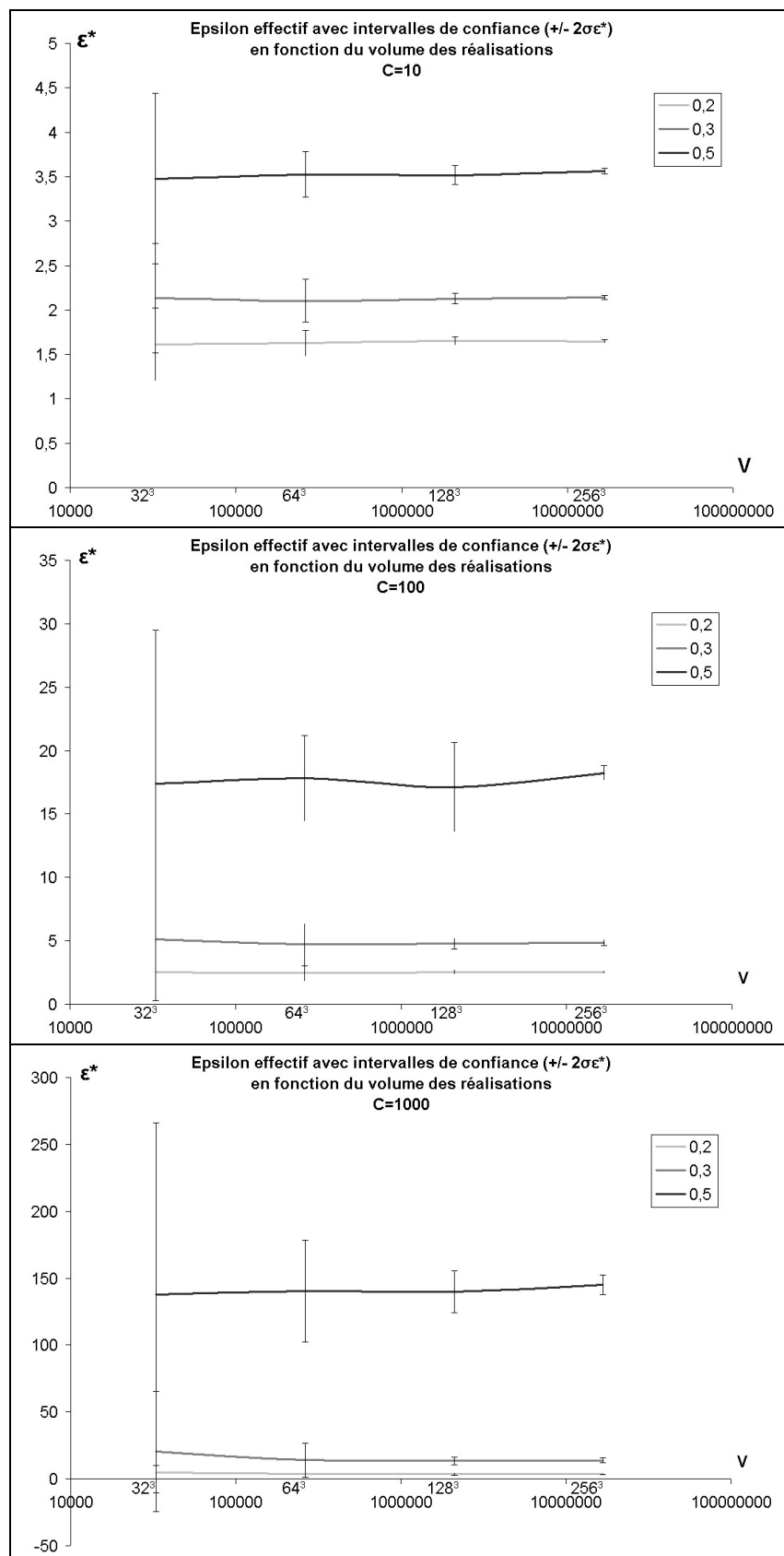
$$\sigma^2 = \sigma^2(., V) \left( 1 - \frac{A}{V} \right)^{-1}$$

Avec  $\sigma^2(., V)$  variance ponctuelle sur un volume fini  $V$ .

En prenant des cartographies de grandes tailles (par exemple  $256^3$ ), nous avons une bonne estimation de la variance ponctuelle (cf. *Tab. 2.2.11*). Nous pouvons maintenant donner des estimations de la portée intégrale en fonction du contraste (cf. *Tab. 2.2.11*). Nous constatons que les portées intégrales obtenues pour les différents contrastes sont toujours supérieures aux portées intégrales de la fraction volumique (445, 424 et 351 voxels<sup>3</sup> pour respectivement  $p=0.2, 0.3$  et  $0.5$ ).

| Vv   | 0.2 |     |      | 0.3 |     |       | 0.5 |      |       |
|--|-----|-----|------|-----|-----|-------|-----|------|-------|
| Contraste  | 10  | 100 | 1000 | 10  | 100 | 1000  | 10  | 100  | 1000  |
| $\sigma_{\varepsilon^*}^2$ estimée sur champ $D(x)$        | 3.3 | 95  | 1876 | 5.6 | 275 | 10152 | 8.5 | 548  | 14734 |
| Portée intégrale de $\varepsilon^*$ (voxels <sup>3</sup> ) | 436 | 377 | 795  | 558 | 710 | 1683  | 873 | 2238 | 8935  |

**Tab. 2.2.11. : estimations de la variance ponctuelle et de la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste.**



**Fig. 2.2.16. : Permittivité diélectrique effective et intervalle de confiance en fonction du volume des images pour des contrastes entre phases de 10, 100 et 1000.**

## 2.2.6. Volume Élémentaire Représentatif pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective

### 2.2.6.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés

Fixons une erreur relative concernant l'estimation de la permittivité diélectrique effective. Pour un contraste de propriétés donné, nous pouvons connaître, à l'aide des figures 2.2.10 ou 2.2.11, la surface minimale  $S_{\min}$  entraînant un biais sur l'estimation de  $\varepsilon^*$  inférieur à cette erreur relative. En règle générale, si nous avons deux surfaces  $S_1$  et  $S_2$  telles que  $S_1 = a S_2$  avec  $a > 1$ , alors nous pouvons nous attendre à des temps de calcul  $T$  tels que  $T(S_1) < T(S_2)$ . En effet, l'algorithme d'homogénéisation utilise des transformées de Fourier rapides dont l'expression, pour les temps de calcul, fait apparaître  $n \log(n)$  (avec  $n$  nombre de points de la surface). En pratique, nous n'observons pas toujours cette inégalité. Pour certains contrastes, l'homogénéisation de grandes surfaces demande moins de temps de calcul que pour de plus petites surfaces (cf. Tab. 2.2.12, contraste 10000). Deux facteurs agissent dans le même sens : il y a convergence en moins d'itérations, et moins de réalisations sont nécessaires à variance identique. Nous devons choisir  $S_{\min}$  vérifiant deux conditions :  $S_{\min}$  doit entraîner un biais inférieur à l'erreur relative fixée, et le temps de calcul doit être le plus faible possible.

Le nombre minimum de réalisations  $n_{\min}$  permettant d'obtenir une estimation de la permittivité diélectrique effective avec une précision égale à l'erreur relative fixée nous est alors donné par l'expression suivante :

$$n_{\min} S_{\min} = \frac{4A\sigma^2}{\varepsilon^{*2} \varepsilon_{\text{rela}}^2}$$

Nous présentons dans le *tableau 2.2.12* ci-après la surface minimale à utiliser et le nombre minimum de réalisations à effectuer pour avoir une estimation avec une erreur relative de 5%. Ces résultats sont donnés en fonction du contraste de propriétés entre les phases. Nous pouvons remarquer que le V.E.R. dépend très fortement du contraste entre les phases.

| Contraste    | $S_{\min}$                 | Nb. Itérations / temps de calcul<br>par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul<br>total |
|--------------|----------------------------|---|------------|--------------------------|
| 2            | $32^2$                     | 3.8 / 0.022 s                                       | 11         | 242 ms                   |
| 10           | $64^2$                     | 11.9 / 0.218 s                                      | 42         | 9,2 s                    |
| 100          | $128^2$                    | 35.9 / 2.9 s  | 84         | 4 min                    |
| 1000         | $256^2$                    | 97.6 / 39 s   | 170        | 1 h 50 min               |
| 10000        | $1024^2$                   | 229.1 / 1704 s                                      | 63         | 30 h                     |
| <b>10000</b> | <b><math>2048^2</math></b> | <b>201.1 / 6645 s</b>                               | <b>16</b>  | <b>28 h 39 min</b>       |

Tab. 2.2.12. : Surface minimale, nombre de réalisations et temps de calcul nécessaires pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective avec une erreur relative de 5%. Les résultats sont donnés en fonction du contraste entre phases. Les temps de calcul sont donnés pour un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM.



### 2.2.6.2. Modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques

Nous utilisons la même approche que pour le schéma de feuilles mortes autodual. Nous présentons dans le *tableau 2.2.13* ci-après la surface minimale à utiliser et le nombre minimum de réalisations à réaliser pour avoir une estimation avec une erreur relative de 5%. Ces résultats sont donnés en fonction du contraste de propriétés entre les phases.

| Contraste | $V_{\min}$ | Nb. Itérations / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-----------|------------|--|------------|-----------------------|
| 10        | $256^2$    | 8.68 / 3.4s.                                     | 1          | 3.4s.                 |
| 100       | $256^2$    | 30 / 11.7s.                                      | 14         | 1min. 15s.            |
| 1000      | $1024^2$   | 62.6 / 473s.                                     | 9          | 1h. 11min.            |

**Tab. 2.2.13. : Surface minimale, nombre de réalisations et temps de calcul nécessaires pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective avec une erreur relative de 5%. Les résultats sont donnés en fonction du contraste entre phases. Les temps de calcul sont donnés pour un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM.**

### 2.2.6.3. Modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien

Nous présentons dans le *tableau 2.2.14* ci-après la surface minimale à utiliser et le nombre minimum de réalisations pour aboutir à une estimation avec une erreur relative de 5%. Ces résultats sont donnés en fonction du contraste de propriétés entre les phases.

| Contraste | $V_{\min}$ | Nb. Itération / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-----------|------------|---|------------|-----------------------|
| 10        | $256^2$    | 9.34 / 3.9s.                                    | 1          | 3.9s.                 |
| 100       | $512^2$    | 28.8 / 47s.                                     | 5          | 3min. 55s.            |
| 1000      | $512^2$    | 94 / 155s.                                      | 65         | 2h. 47min.            |

**Tab. 2.2.14. : Surface minimale, nombre de réalisations et temps de calcul nécessaires pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective avec une erreur relative de 5%. Les résultats sont donnés en fonction du contraste entre phases. Les temps de calcul sont donnés pour un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM.**

Nous remarquons que les temps de calcul sont plus élevés que ceux estimés pour le précédent modèle aléatoire gaussien autodual. Ceci peut s'expliquer par les valeurs des portées intégrales qui sont beaucoup plus élevées pour ce modèle.

### 2.2.6.4. Comparaison des estimations obtenues pour les trois modèles aléatoires autoduaux 2D

Dans le *tableau 2.2.15*, nous présentons les estimations de V.E.R. obtenus pour les trois modèles, pour les contrastes de 10, 100 et 1000. Ceci permet d'appréhender en pratique la différence des estimations des portées intégrales entre les trois modèles :

## Modèle Feuilles Mortes :

| Contraste | $V_{\min}$ | Nb. Itérations / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-----------|------------|--|------------|-----------------------|
| 10        | $64^2$     | 11.9 / 0.218 s                                   | 42         | 9,2 s                 |
| 100       | $128^2$    | 35.9 / 2.9 s                                     | 84         | 4 min                 |
| 1000      | $256^2$    | 97.6 / 39 s                                      | 170        | 1 h 50 min            |

## Modèle Dilution :

| Contraste | $V_{\min}$ | Nb. Itérations / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-----------|------------|--|------------|-----------------------|
| 10        | $256^2$    | 8.68 / 3.4s.                                     | 1          | 3.4s.                 |
| 100       | $256^2$    | 30 / 11.7s.                                      | 14         | 1min. 15s.            |
| 1000      | $1024^2$   | 62.6 / 473s.                                     | 9          | 1h. 11min.            |

## Modèle Bruit gaussien :

| Contraste | $V_{\min}$ | Nb. Itérations / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-----------|------------|--|------------|-----------------------|
| 10        | $256^2$    | 9.34 / 3.9s.                                     | 1          | 3.9s.                 |
| 100       | $512^2$    | 28.8 / 47s.                                      | 5          | 3min. 55s.            |
| 1000      | $512^2$    | 94 / 155s.                                       | 65         | 2h. 47min.            |

**Tab. 2.2.15 : Surface minimale, nombre de réalisations et temps de calcul nécessaires pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective avec une erreur relative de 5%. Les résultats sont donnés en fonction du contraste entre phases. Les temps de calcul sont donnés pour un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM.**

### 2.2.6.5. Schéma Booléen de sphères

Nous utilisons la même approche que pour le schéma de feuilles mortes autodual. Nous fixons une erreur relative concernant l'estimation de la permittivité diélectrique effective. Nous devons ensuite choisir un volume minimum  $V_{\min}$  vérifiant deux conditions :  $V_{\min}$  doit entraîner un biais inférieur à l'erreur relative fixée, et le temps de calcul doit être le plus faible possible.

Le nombre minimum de réalisations  $n_{\min}$  permettant d'obtenir une estimation de la permittivité diélectrique effective avec une précision égale à l'erreur relative fixée nous est alors donné par l'expression suivante :

$$n_{\min} V_{\min} = \frac{4A\sigma^2}{\varepsilon^*{}^2 \varepsilon_{\text{rela}}^2}$$

Nous présentons dans le *tableau 2.2.16* ci-après le volume minimum à utiliser et le nombre minimum de réalisations à effectuer pour obtenir une estimation présentant une erreur relative de 5% pour le schéma booléen de sphères de fraction volumique égale à 0.3. Ces résultats sont donnés en fonction du contraste de propriétés entre les phases. Ils mettent en évidence

qu'une stratégie numérique optimale n'est pas forcément obtenue par une diminution du V.E.R. (cf. *Tab. 2.2.16* contraste 1000).

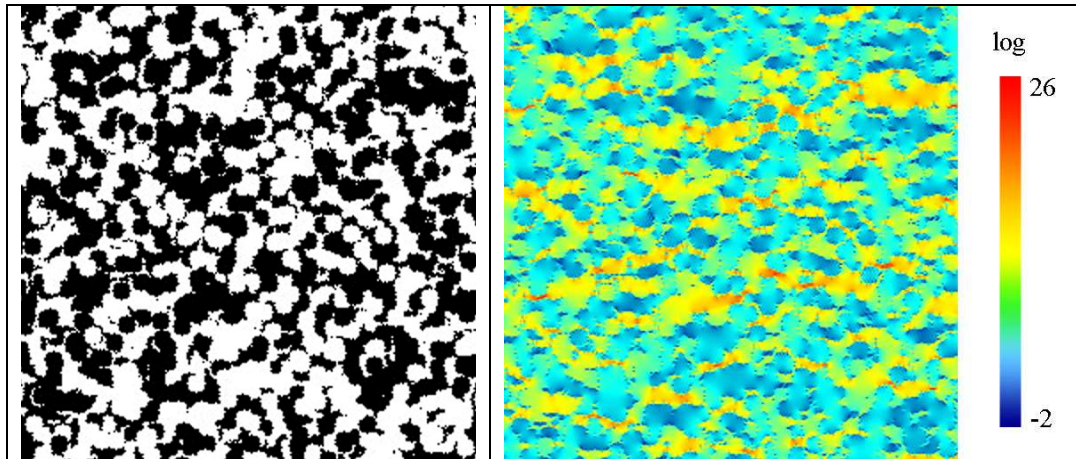
| Contraste   | $V_{\min}$                | Nb. Itérations / temps de calcul par réalisation | $n_{\min}$ | Temps de calcul total |
|-------------|---------------------------|--|------------|-----------------------|
| 10          | $32^3$                    | 4 / 0.7s.  | 33         | 24s.                  |
| 100         | $64^3$                    | 9.7 / 18.2s.                                     | 51         | 16min.                |
| 1000        | $64^3$                    | 28.5 / 53.7s.                                    | 542        | 7h. 58min.            |
| <b>1000</b> | <b><math>128^3</math></b> | <b>21.3 / 337.1s.</b>                            | <b>68</b>  | <b>6h. 23min.</b>     |
| 1000        | $256^3$                   | 23.9 / 3530s.                                    | 8.5        | 8h. 25min.            |

**Tab. 2.2.16. : Volume minimum, nombre de réalisations et temps de calcul nécessaires pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective avec une erreur relative de 5% pour le schéma booléen de sphères de fraction volumique égale à 0.3. Les résultats sont donnés en fonction du contraste entre phases. Les temps de calcul sont donnés pour un PC PIV 3.2Ghz 2Go RAM.**

## 2.2.7. Analyse des champs déplacement électrique – courbes de covariance

### 2.2.7.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés

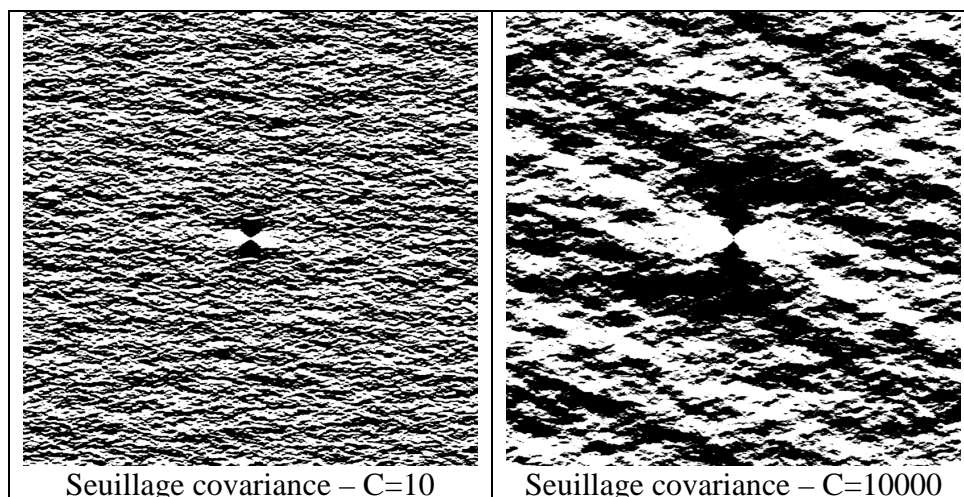
Sur les réalisations précédentes, nous nous sommes intéressés aux courbes de covariances des cartographies de la composante selon x et selon y du champ déplacement électrique D (cf. *Fig. 2.2.17*). Pour chaque contraste, chaque taille d'image et pour les composantes x et y du champ D, nous avons calculé les moyennes des courbes de covariance suivant les axes x et y.



**Fig. 2.2.17. : A gauche, réalisation d'un schéma de feuilles mortes de disques biphasés de diamètre 10 pixels (taille de l'image  $256^2$ ). A droite, cartographies de la composante selon x de  $D(x)$  pour un contrastes entre phases de 10. Les valeurs de la cartographie sont représentées en échelle logarithmique.**

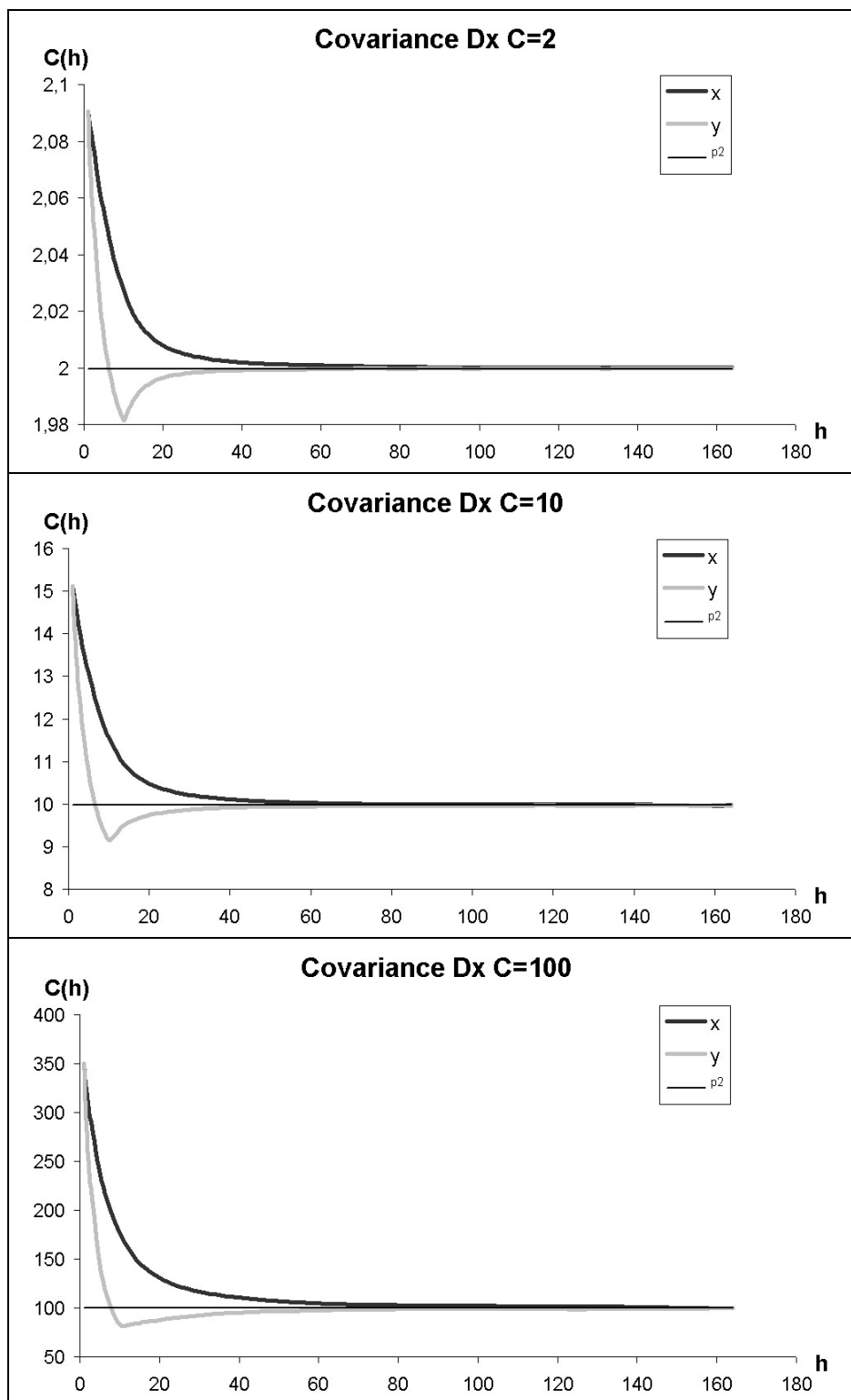
Concernant les courbes de covariance obtenues à partir des cartographies de taille  $1024 \times 1024$  (cf. *Fig. 2.2.19*), nous pouvons faire les constatations suivantes (les résultats sont similaires sur les cartographies de tailles différentes) :

- Si nous nous intéressons aux images de la covariance seuillées à la valeur moyenne du champ  $D$  au carré (de manière à obtenir la portée, valeur obtenue lorsque la courbe de covariance atteint son niveau asymptotique), nous pouvons constater que la surface au centre des images augmente en fonction du contraste (cf. Fig. 2.2.18). Ce résultat est en accord avec le fait que la portée intégrale de  $\varepsilon^*$  augmente en fonction du contraste de propriétés diélectriques entre phases.
- Pour le champ  $D_x$  suivant l'axe  $x$ , la portée de la covariance augmente en fonction du contraste. La portée est atteinte lorsque la courbe de covariance atteint son niveau asymptotique, c'est-à-dire lorsqu'elle tend vers la droite  $y=M^2$  avec  $M$  moyenne du champ  $D$ . Ceci conforte le fait que la portée intégrale de  $\varepsilon^*$  augmente en fonction du contraste de propriétés diélectriques entre phases.
- Toujours concernant le champ  $D_x$  suivant l'axe  $x$ , pour les réalisations de taille  $32^2$ , les courbes de covariance suivant l'axe  $x$  n'atteignent pas leur niveau asymptotique. Ceci montre que la taille des réalisations utilisée est trop faible. Il en est de même pour les réalisations de tailles  $64^2$  et  $128^2$  pour les contrastes de phases supérieurs à 10, et pour les réalisations de taille  $256^2$  pour les contrastes supérieurs à 100. Plus le contraste entre phases est élevé et plus la taille des résolutions est faible, plus les niveaux asymptotiques des courbes des covariances sont difficilement atteints.
- Pour le champ  $D_x$  suivant l'axe  $y$ , les courbes de covariance passent sous leur niveau asymptotique (corrélation négative sur une courte distance) assez largement pour les contrastes faibles (2, 10 et 100). Ce phénomène disparaît pour les contrastes de 1000 et 10000. Ceci permet d'interpréter les valeurs faibles de la portée intégrale pour les contrastes faibles.
- Pour le champ  $D_y$  suivant l'axe  $x$  (ou l'axe  $y$ , les courbes étant identiques suivant ces deux axes), nous pouvons faire les mêmes remarques que pour les courbes de covariance du champ  $D_x$  suivant l'axe  $y$  : les courbes passent sous leur niveau asymptotique, et ce d'autant plus largement que le contraste est faible.



**Fig. 2.2.18. : Seuillage de la covariance des deux cartographies de la figure 6. Sur les images seuillées, la surface blanche correspond à la surface de l'image présentant une valeur supérieure à la portée de la covariance. Nous pouvons remarquer que la surface au centre de l'image est plus importante pour le contraste de 10000 que pour le contraste de 10.**

*COVARIANCE CHAMP Dx*



**Fig. 2.2.19. (1/4) : Courbes de covariance des champs Dx (1024x1024). La droite  $p^2$  permet de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2=M*M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ Dx).**

## COVARIANCE CHAMP Dx

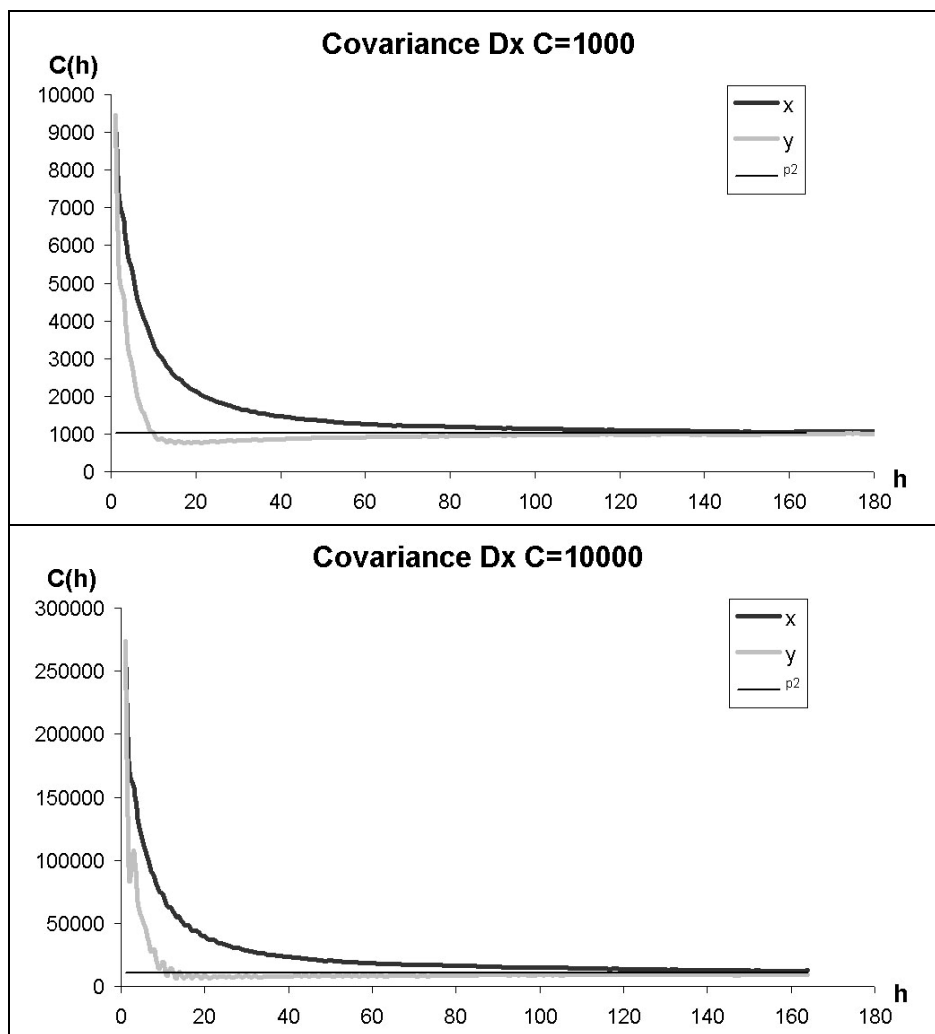


Fig. 2.2.19. (2/4) : Courbes de covariance des champs Dx (1024x1024). La droite  $p^2$  permet de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2=M*M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ Dx).

COVARIANCE CHAMP Dy

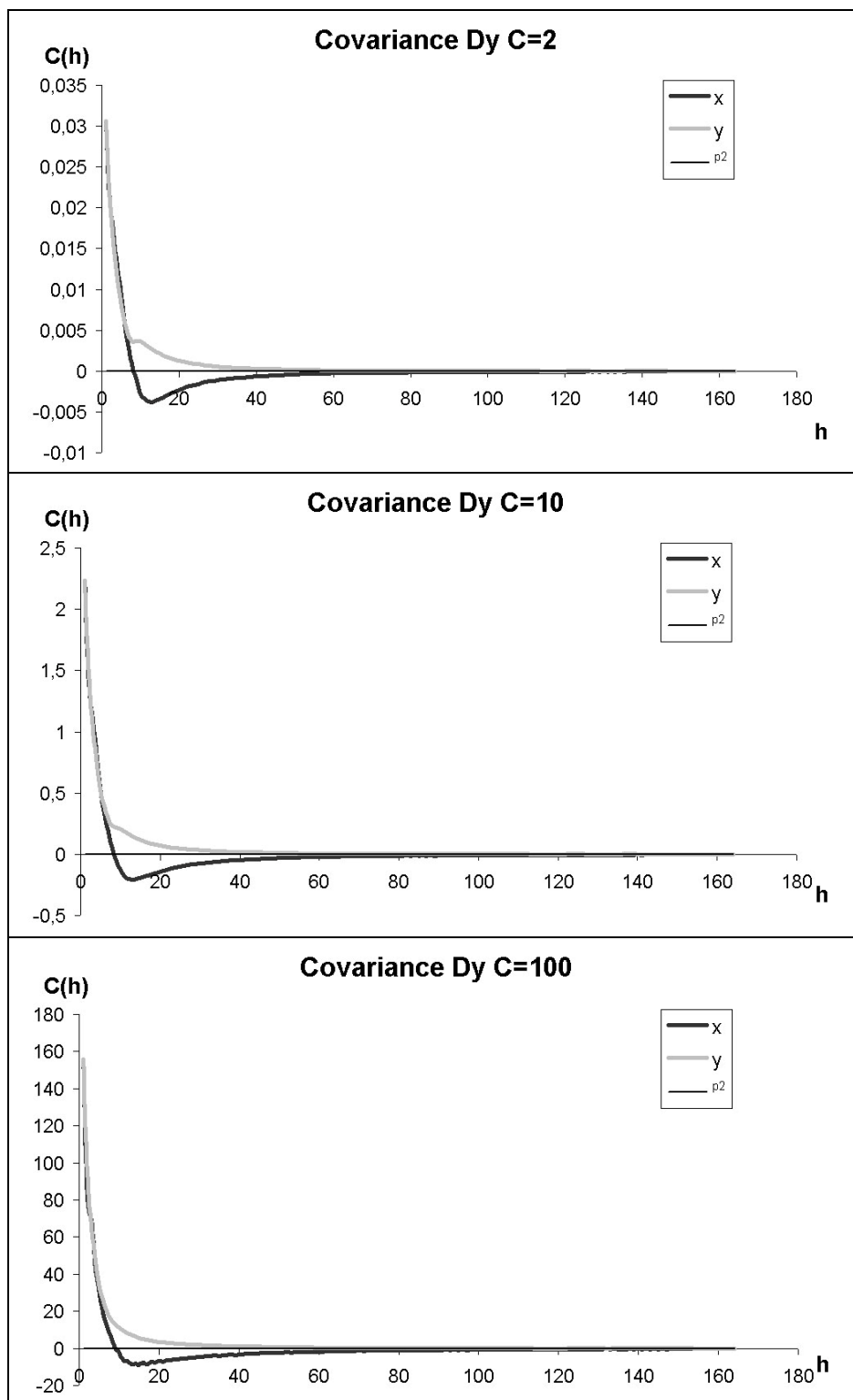


Fig. 2.2.19. (3/4) : Courbes de covariance des champs Dy (1024x1024). La droite  $p^2$  permet de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2=M*M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ Dy).

## COVARIANCE CHAMP Dy

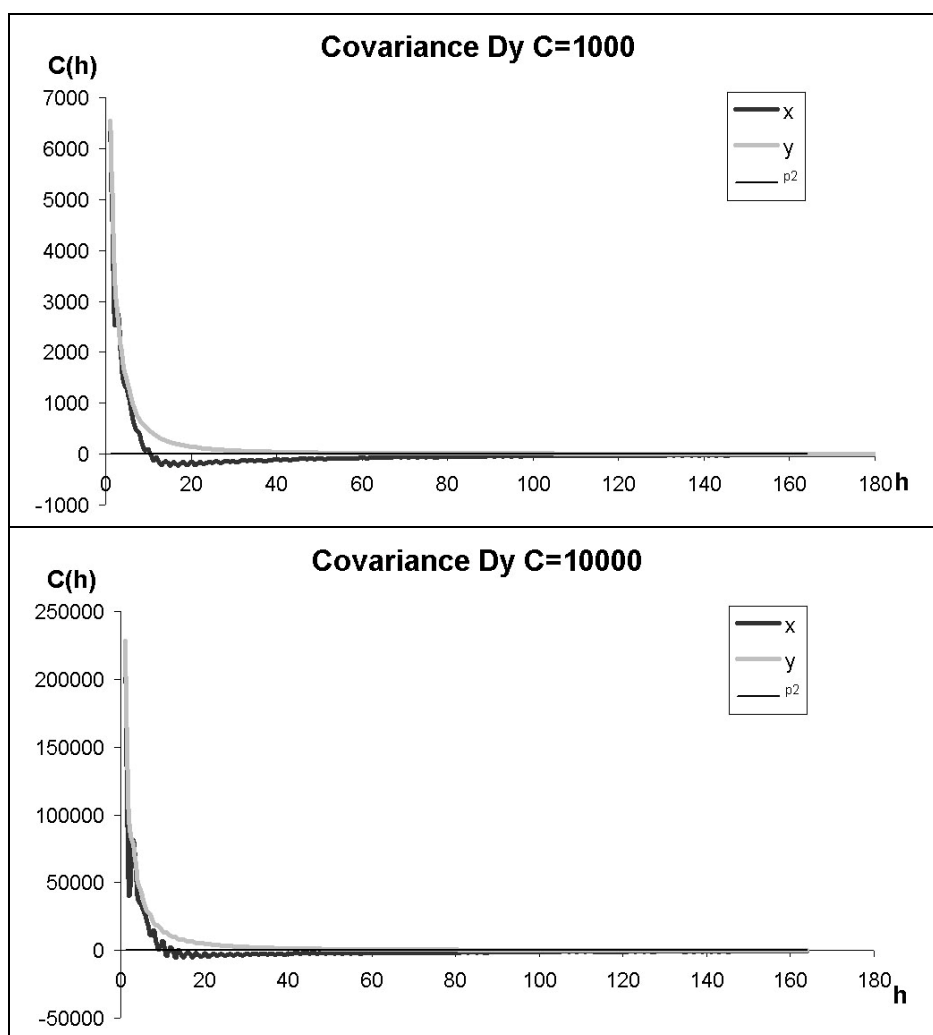


Fig. 2.2.19. (4/4) : Courbes de covariance des champs Dy (1024x1024). La droite  $p^2$  permet de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2=M*M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ Dy).



### 2.2.7.2. Comparaison des trois modèles aléatoires autoduals 2D

Nous avons fait les mêmes analyses sur les deux autres modèles aléatoires autoduals étudiés, à savoir le modèle aléatoire gaussien à base de modèle de dilution de disques (cf. Fig. 2.2.20) et le modèle aléatoire gaussien à base de bruit gaussien (cf. Fig. 2.2.21). Les courbes obtenues pour les covariances ont les mêmes allures que celles relatives au modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés (cf. Fig. 2.2.19).

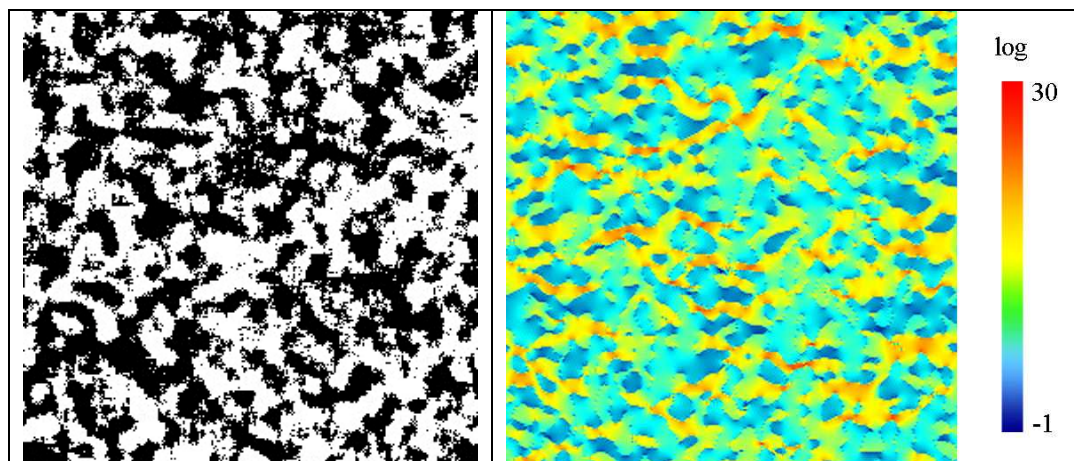


Fig. 2.2.20. : A gauche, réalisation du modèle aléatoire gaussien autodual à base de modèle de dilution de disques (taille de l'image  $256^2$ , disques de diamètre 10 pixels). A droite, cartographie de la composante selon x de  $D(x)$  pour un contraste 10 (échelle logarithmique).

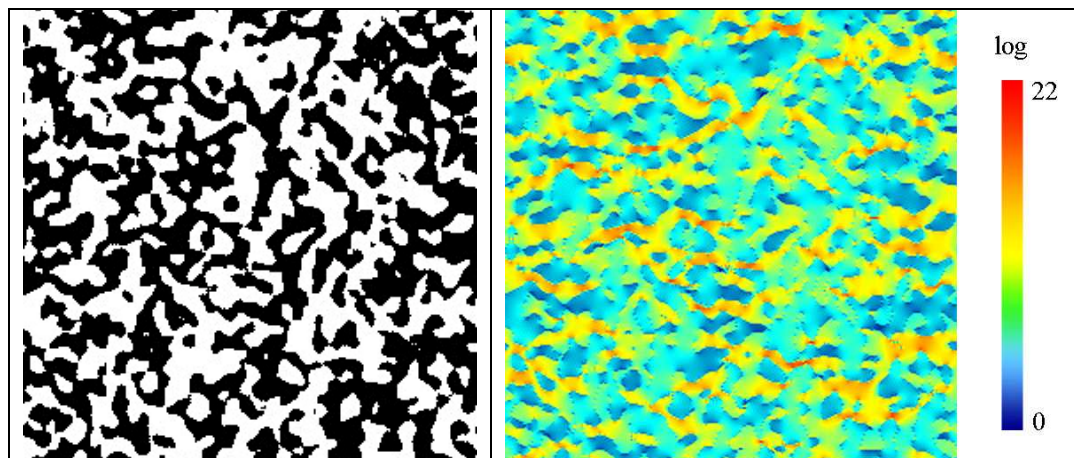


Fig. 2.2.21. : A gauche, réalisation du modèle aléatoire autodual gaussien à base de bruit gaussien (taille de l'image  $256^2$ ). A droite, cartographie de la composante selon x de  $D(x)$  pour un contraste 10 (échelle logarithmique).

Nous avons réalisé des analyses complémentaires sur toutes les courbes obtenues. Nous avons estimé les portées des courbes de covariance, et quantifié l'« effet de trou » observé sur certaines courbes (cf. Fig. 2.2.22). Nous obtenons les résultats présentés tableaux 2.2.17 à 2.2.19 concernant les courbes de covariance tracées à partir des cartographies de taille  $1024 \times 1024$ . Nous pouvons noter une certaine cohérence entre ces résultats et les estimations des portées intégrales (cf. Tab. 2.2.10). Ceci se remarque en particulier pour un contraste de 1000 et sur les mesures effectuées sur  $D_y$  (valeurs en gras des tableaux 2.2.17 à 2.2.19).

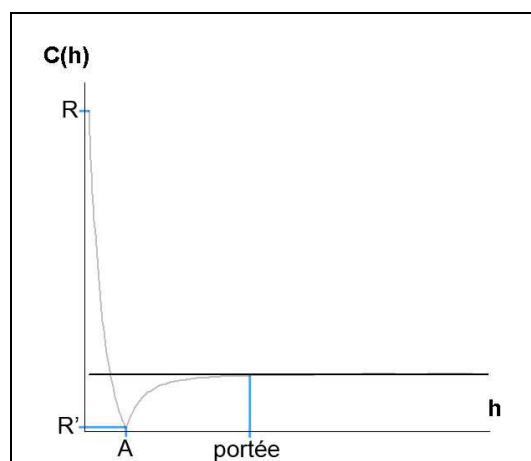


Fig. 2.2.22. : Caractérisation de l' « effet de trou » des courbes de covariance. A désigne l'abscisse où l'effet de trou est maximum. Le rapport  $R'/R$  permet de quantifier l'amplitude de l' « effet de trou ».

| Contraste | Dx suivant y |    |     | Dy suivant x |           |           |
|-----------|--------------|----|-----|--------------|-----------|-----------|
|           | FM           | DI | BR  | FM           | DI        | BR        |
| 2         | 45           |    |     | 50           |           |           |
| 10        | 45           | 50 | 55  | 50           | 60        | 60        |
| 100       | 65           | 90 | 75  | 55           | 60        | 60        |
| 1000      | 110          | 95 | 100 | <b>55</b>    | <b>60</b> | <b>85</b> |
| 10000     | 130          |    |     | 55           |           |           |

Tab. 2.2.17. : Mesure de la portée sur les courbes de covariance. FM=feuilles mortes, DI= dilution, BR= bruit gaussien.

| Contraste | Dx suivant y |    |    | Dy suivant x |           |           |
|-----------|--------------|----|----|--------------|-----------|-----------|
|           | FM           | DI | BR | FM           | DI        | BR        |
| 2         | 10           |    |    | 13           |           |           |
| 10        | 10           | 11 | 10 | 13           | 14        | 13        |
| 100       | 10           | 12 | 11 | 14           | 14        | 17        |
| 1000      | 14           | 12 | 14 | <b>13</b>    | <b>14</b> | <b>20</b> |
| 10000     | 14           |    |    | 13           |           |           |

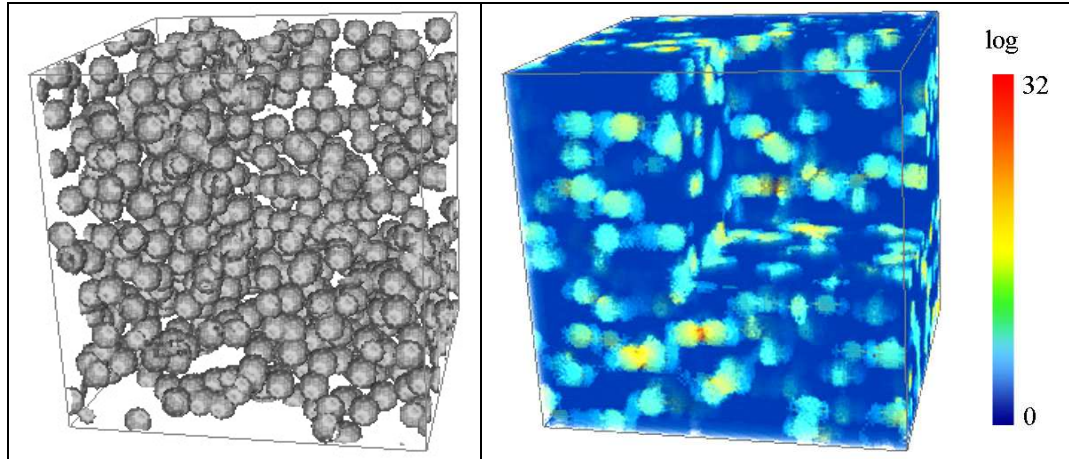
Tab. 2.2.18. : Mesure de A sur les courbes de covariance (cf. Fig. 2.2.19).

| Contraste | Dx suivant y |       |       | Dy suivant x |              |              |
|-----------|--------------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|
|           | FM           | DI    | BR    | FM           | DI           | BR           |
| 2         | 0.202        |       |       | 0.123        |              |              |
| 10        | 0.159        | 0.159 | 0.148 | 0.094        | 0.086        | 0.104        |
| 100       | 0.073        | 0.073 | 0.069 | 0.057        | 0.056        | 0.068        |
| 1000      | 0.032        | 0.030 | 0.034 | <b>0.034</b> | <b>0.038</b> | <b>0.047</b> |
| 10000     | 0.016        |       |       | 0.024        |              |              |

Tab. 2.2.19. : Mesure du rapport  $R'/R$  sur les courbes de covariance (cf. Fig. 2.2.19).

### 2.2.7.3. Schéma Booléen de sphères

Nous avons réalisé la même étude que précédemment sur les courbes de covariance des cartographies du champ déplacement électrique  $D$  estimée sur les réalisations de schéma Booléen de sphères (cf. Fig. 2.2.23).



**Fig. 2.2.23. :** A gauche, réalisation d'un schéma booléen de sphères de diamètre 10 voxels (taille de l'image  $128^3$ ). A droite, cartographie de la composante selon x de  $D(x)$  pour un contraste 10 (échelle logarithmique).

Concernant les courbes de covariance (cf. Fig. 2.2.24), nous faisons les mêmes constatations que pour le schéma de feuilles mortes autodual. Pour les faibles contrastes, les courbes de covariance passent sous leur niveau asymptotique, ce qui explique les valeurs faibles des portées intégrales. Ce phénomène n'est pas présent pour le contraste de 1000.

Nous présentons figure 2.2.24, les courbes de covariance obtenues pour le schéma booléen de sphères de fraction volumique égal à 0.3 et de taille  $256^3$ . Les résultats pour les fractions volumiques de 0.2 et 0.5, et les autres tailles d'images, sont comparables.

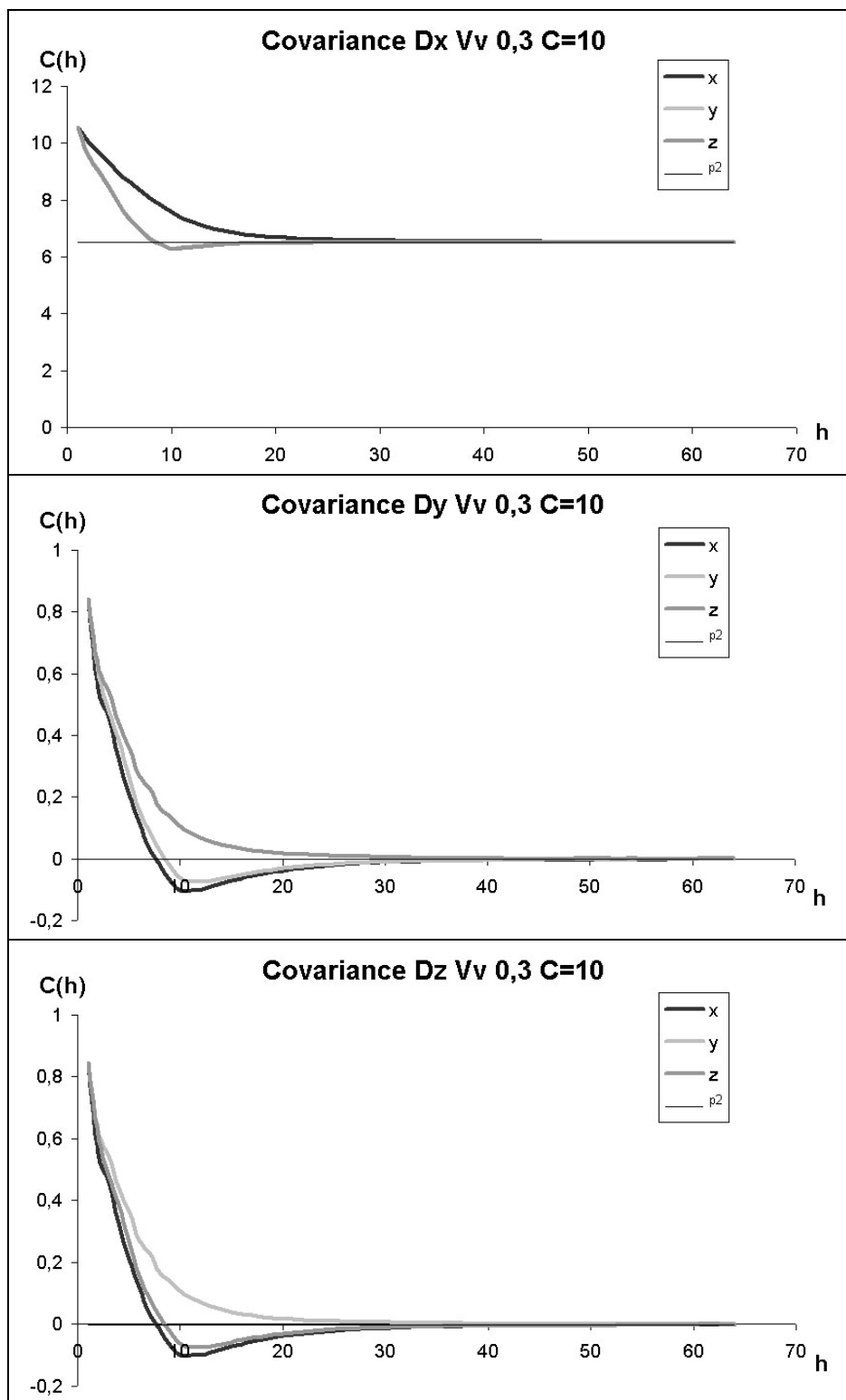
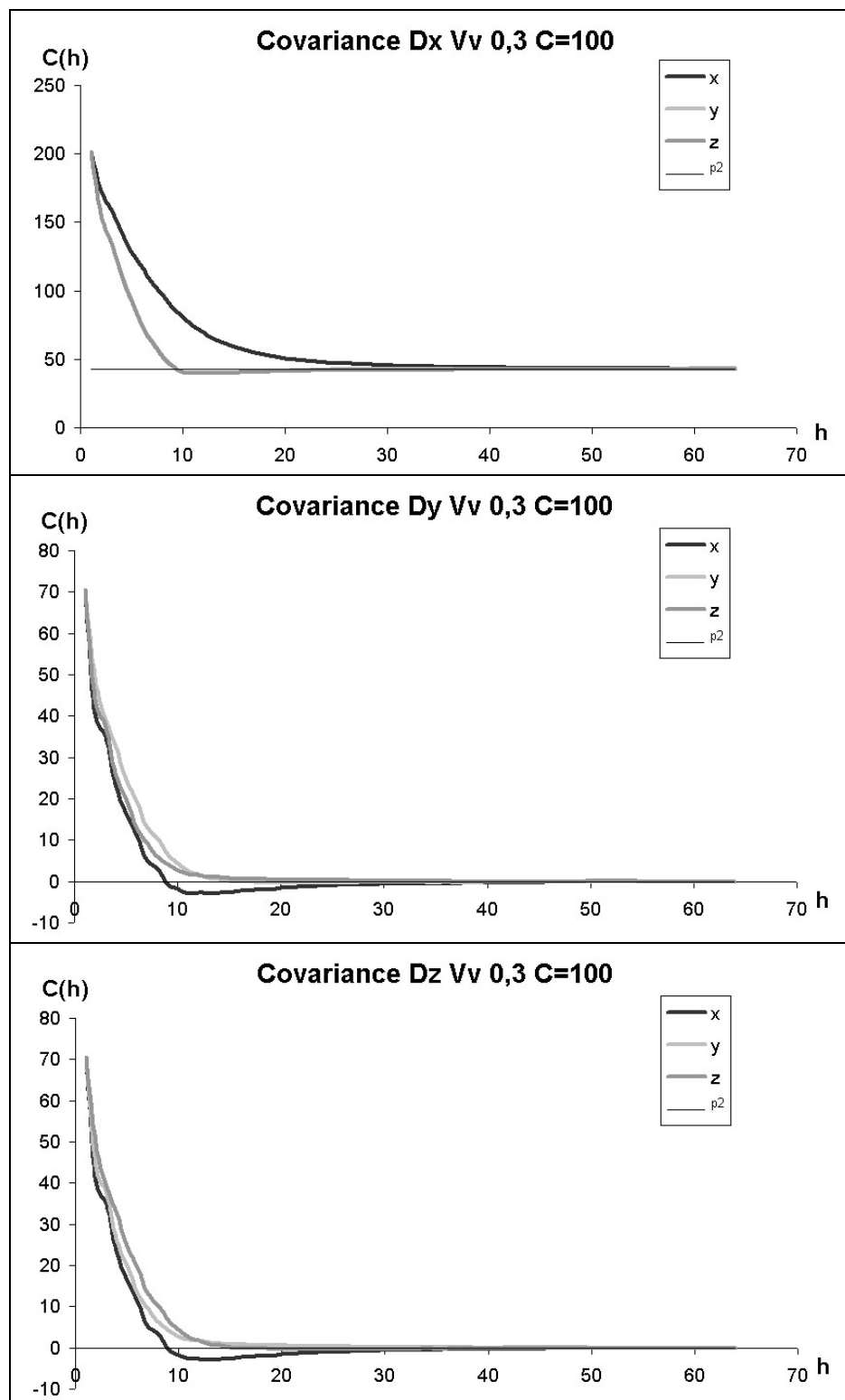
COVARIANCE CHAMP D,  $C=10$ 

Fig. 2.2.24. (1/3) : Courbes de covariance des champs  $D$  (taille :  $256^3$ ) pour un contraste de 10. La droite  $p^2$  désigne la droite permettant de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2 = M \cdot M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ  $D$  suivant la composante considérée).

*COVARIANCE CHAMP D, C=100*



**Fig. 2.2.24. (2/3) : Courbes de covariance des champs  $D$  (taille :  $256^3$ ) pour un contraste de 100. La droite  $p^2$  désigne la droite permettant de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2 = M \cdot M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ  $D$  suivant la composante considérée).**

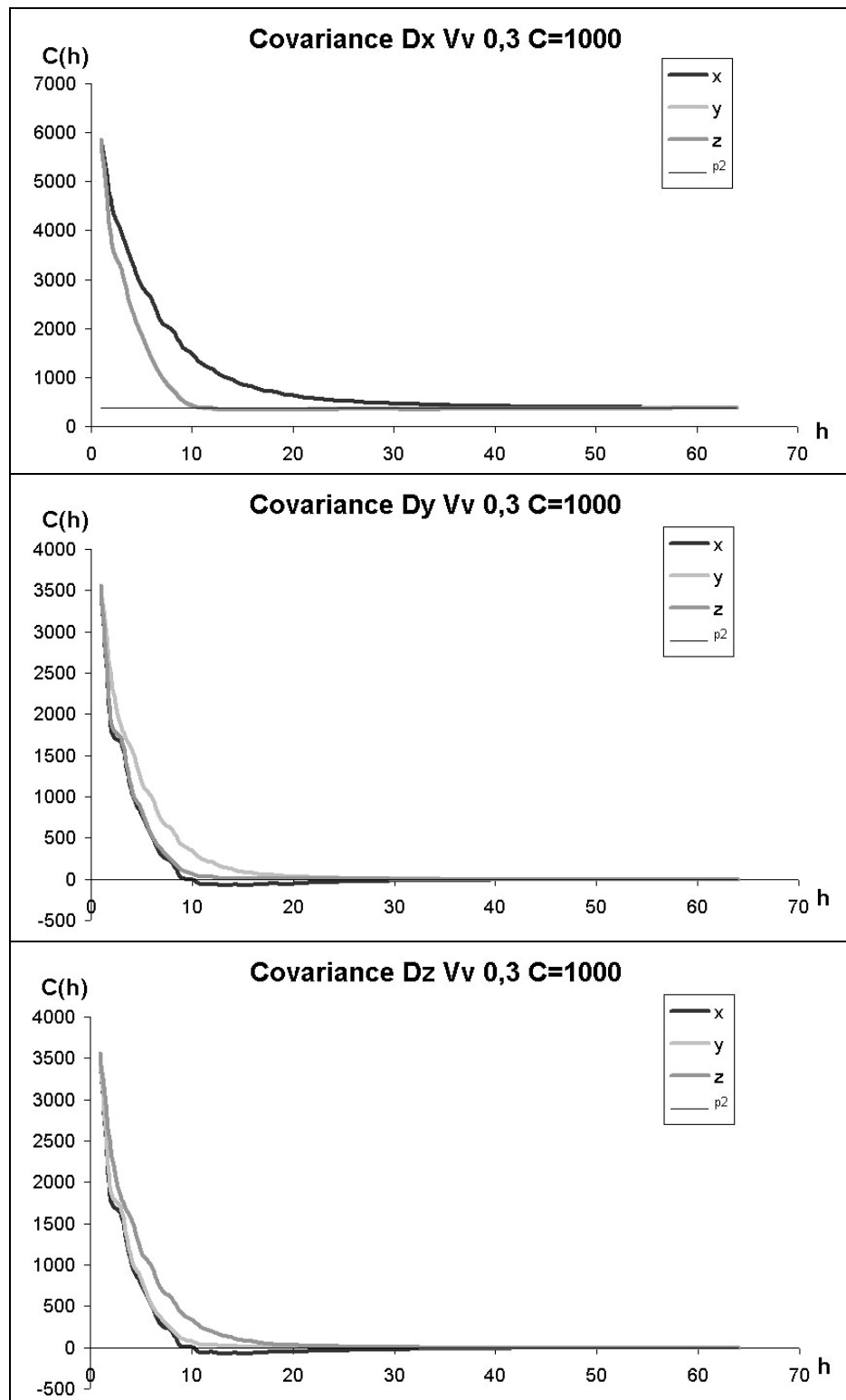
COVARIANCE CHAMP D,  $C=1000$ 

Fig. 2.2.24. (3/3) : Courbes de covariance des champs D (taille :  $256^3$ ) pour un contraste de 1000. La droite  $p^2$  désigne la droite permettant de déterminer la valeur asymptotique de la covariance ( $p^2 = M \cdot M$  avec  $M$  : valeur moyenne du champ D suivant la composante considérée).

## **2.2.8. Analyse des champs déplacement électrique – histogrammes**

### ***2.2.8.1. Modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés***

Nous nous sommes aussi intéressés aux histogrammes des champs complets et des deux phases seules des cartographies de la composante selon  $x$  et selon  $y$  du champ déplacement électrique. Pour chaque contraste, chaque taille d'image et pour les composantes  $x$  et  $y$  du champ  $D$ , nous avons calculé les moyennes des histogrammes. En ce qui concerne ces histogrammes (cf. *Fig. 2.2.25*), nous pouvons constater que :

- Plus la taille des réalisations est grande et plus les histogrammes des champs  $D_x$  et  $D_y$  s'aplatissent. Ceci se remarque surtout pour les histogrammes de la phase de permittivité diélectrique égale à un. Ce phénomène est d'autant plus accentué que le contraste entre phases augmente. Il apparaît donc que les réalisations de petites tailles ne permettent pas « une dilution » suffisante du champ de la phase ayant une permittivité diélectrique élevée dans la phase de propriété faible, et ce d'autant plus que le contraste est élevé.
- Pour le champ  $D_x$ , plus le contraste augmente et plus le pic des histogrammes de la phase ayant une permittivité diélectrique égale à un tend vers la valeur zéro.
- Les allures des histogrammes des champs  $D_y$  sont proches des allures d'une courbe gaussienne. Par contre, nous pouvons remarquer que ce n'est pas du tout le cas pour les histogrammes des champs  $D_x$ . Ceci met en évidence le caractère non gaussien des cartographies des champs  $D_x$ .

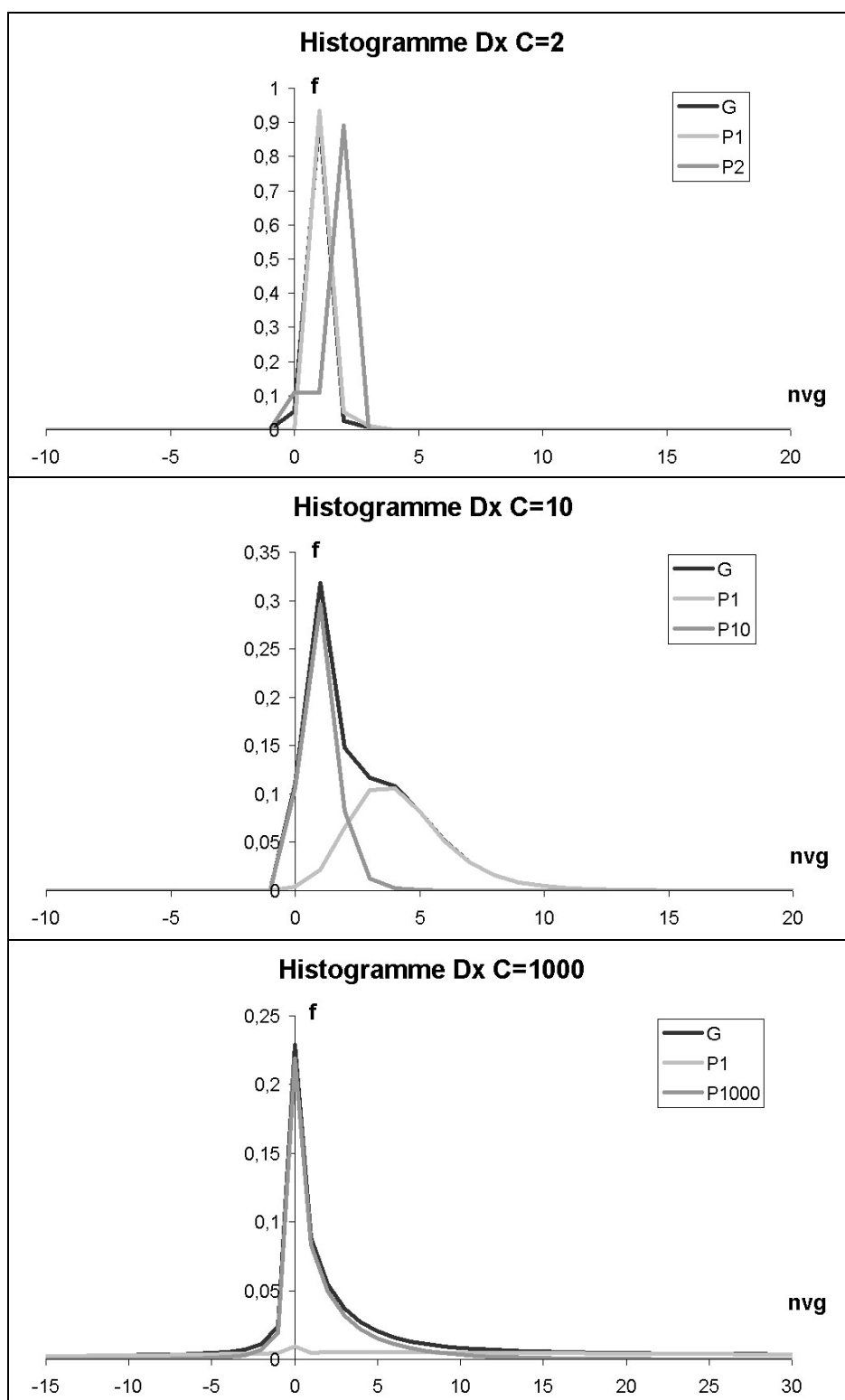
HISTOGRAMMES CHAMP  $D_x$ 

Fig. 2.2.25. (2/3): Histogrammes des champs  $D_x$  (1024x1024) complets et des phases seules. La courbe « G » correspond à l'histogramme complet ; les courbes « P1 » « P2 » « P100 » « P1000 » correspondent respectivement aux histogrammes des phases  $\varepsilon = 1, 2, 100$  ou 1000. nvg correspond aux valeurs en niveaux de gris (valeurs du champs D).



### HISTOGRAMMES CHAMP $D_y$

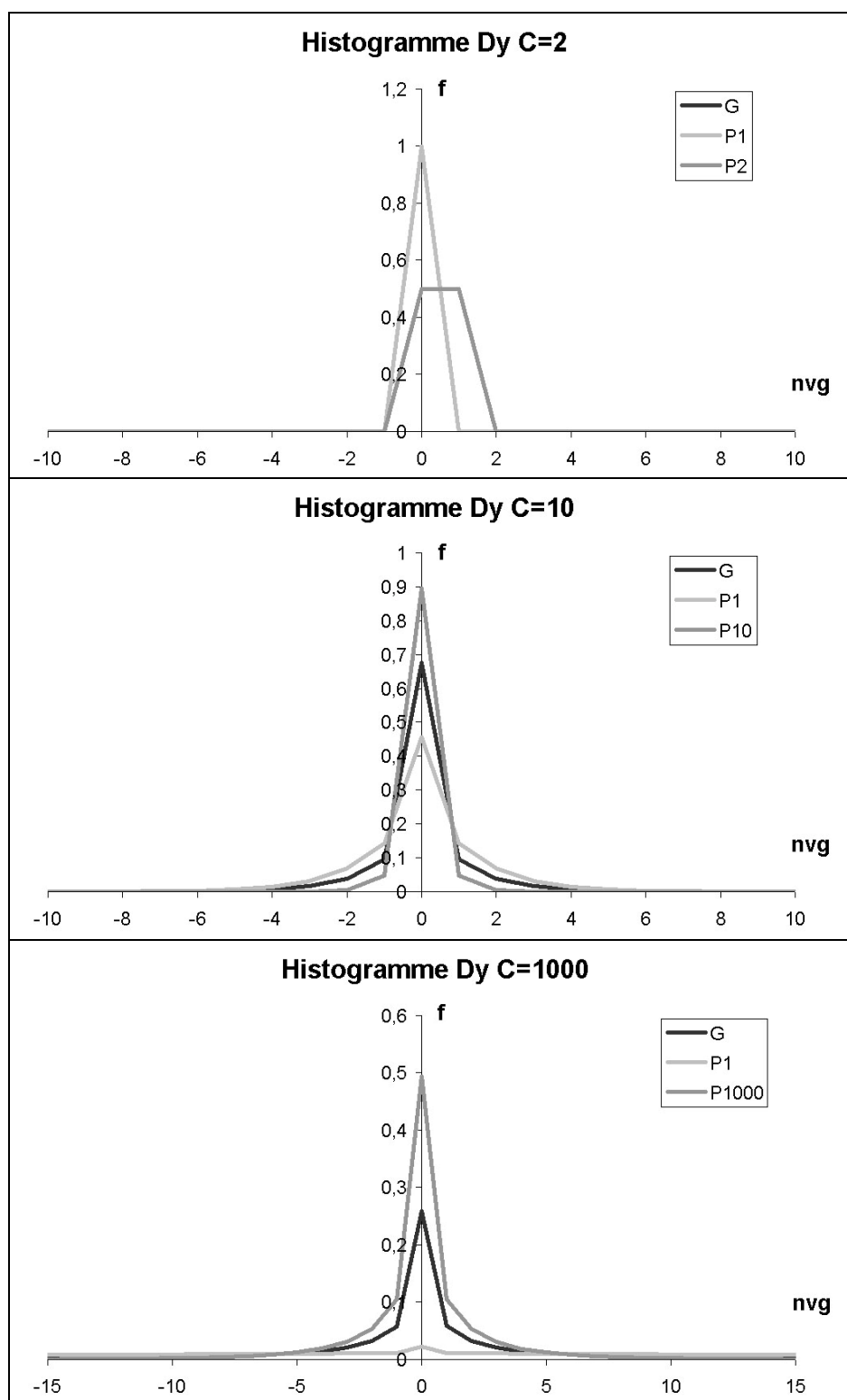


Fig. 2.2.25. (3/3): Histogrammes des champs  $D_y$  (1024x1024) complets et des phases seules. La courbe « G » correspond à l'histogramme complet ; les courbes « P1 » « P2 » « P10 » « P1000 » correspondent respectivement aux histogrammes des phases  $\varepsilon = 1, 2, 10$  ou 1000. nvg correspond aux valeurs en niveaux de gris (valeurs du champs D).

### 2.2.8.2. Comparaison pour les trois modèles aléatoires autoduals 2D

Les mêmes analyses ont été réalisées sur les deux autres modèles aléatoires autoduals considérés. Les courbes obtenues ont les mêmes allures que celles qui sont relatives au modèle aléatoire autodual de feuilles mortes de disques biphasés (cf. Fig. 2.2.25).

Nous avons aussi mesuré la variance par phases des cartographies du champ déplacement électrique pour chacun des modèles. Les résultats sont présentés dans le *tableau 2.2.20*. Globalement, nous pouvons vérifier que plus le contraste est faible et que plus la taille des réalisations est élevée, plus les variances pour les deux phases diminuent. Pour les trois modèles, la variance est plus élevée dans la phase dont la constante diélectrique est égale à 1.

| FM                |         |        |        |                     |        |        |
|-------------------|---------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
|                   | Phase 1 |        |        | Phase 2             |        |        |
| Taille\Contraste  | 10      | 100    | 1000   | 10                  | 100    | 1000   |
| 256 <sup>2</sup>  | 0.0022  | 0.8228 | 104.37 | 0.0002              | 0.0081 | 0.1004 |
| 512 <sup>2</sup>  | 0.0010  | 0.1937 | 21.004 | 9.72 <sup>E-5</sup> | 0.0019 | 0.0207 |
| 1024 <sup>2</sup> | 0.0003  | 0.0583 | 4.1249 | 3.14 <sup>E-5</sup> | 0.0006 | 0.0041 |

| DI                |                     |        |        |                     |        |        |
|-------------------|---------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
|                   | Phase 1             |        |        | Phase 2             |        |        |
| Taille\Contraste  | 10                  | 100    | 1000   | 10                  | 100    | 1000   |
| 256 <sup>2</sup>  | 0.0061              | 0.6573 | 34.988 | 0.0006              | 0.0065 | 0.0355 |
| 512 <sup>2</sup>  | 0.008               | 0.1368 | 14.682 | 7.89 <sup>E-5</sup> | 0.0014 | 0.0147 |
| 1024 <sup>2</sup> | 8.21 <sup>E-5</sup> | 0.172  | 1.5096 | 8.17 <sup>E-6</sup> | 0.0002 | 0.0015 |

| BR                |         |        |        |                     |        |        |
|-------------------|---------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
|                   | Phase 1 |        |        | Phase 2             |        |        |
| Taille\Contraste  | 10      | 100    | 1000   | 10                  | 100    | 1000   |
| 256 <sup>2</sup>  | 0.0105  | 2.1406 | 255.58 | 0.0011              | 0.0248 | 0.2608 |
| 512 <sup>2</sup>  | 0.0018  | 0.2231 | 20.142 | 0.0002              | 0.0023 | 0.0202 |
| 1024 <sup>2</sup> | 0.0007  | 0.1901 | 17.018 | 6.79 <sup>E-5</sup> | 0.0019 | 0.0171 |

**Tab. 2.2.20. : Variance par phase des cartographies du champ déplacement électrique. Phase 1 correspond à la phase ayant une constante diélectrique égale à 1. FM=feuilles mortes, DI= dilution, BR= bruit gaussien.**

### 2.2.8.3. Schéma booléen de sphères

Nous avons réalisé la même étude que précédemment sur les histogrammes par phase des cartographies du champ déplacement électrique D, estimés sur les réalisations de schéma booléen de sphères. Les constatations sont les mêmes que pour le schéma de feuilles mortes autodual. Nous présentons *figure 2.2.26*, les résultats obtenus pour le schéma booléen de sphères de fraction volumique égal à 0.3 et de taille 256<sup>3</sup>. Les résultats pour les fractions volumiques de 0.2 et 0.5, et les autres tailles d'images, sont comparables.

*HISTOGRAMME CHAMP D, C=10*

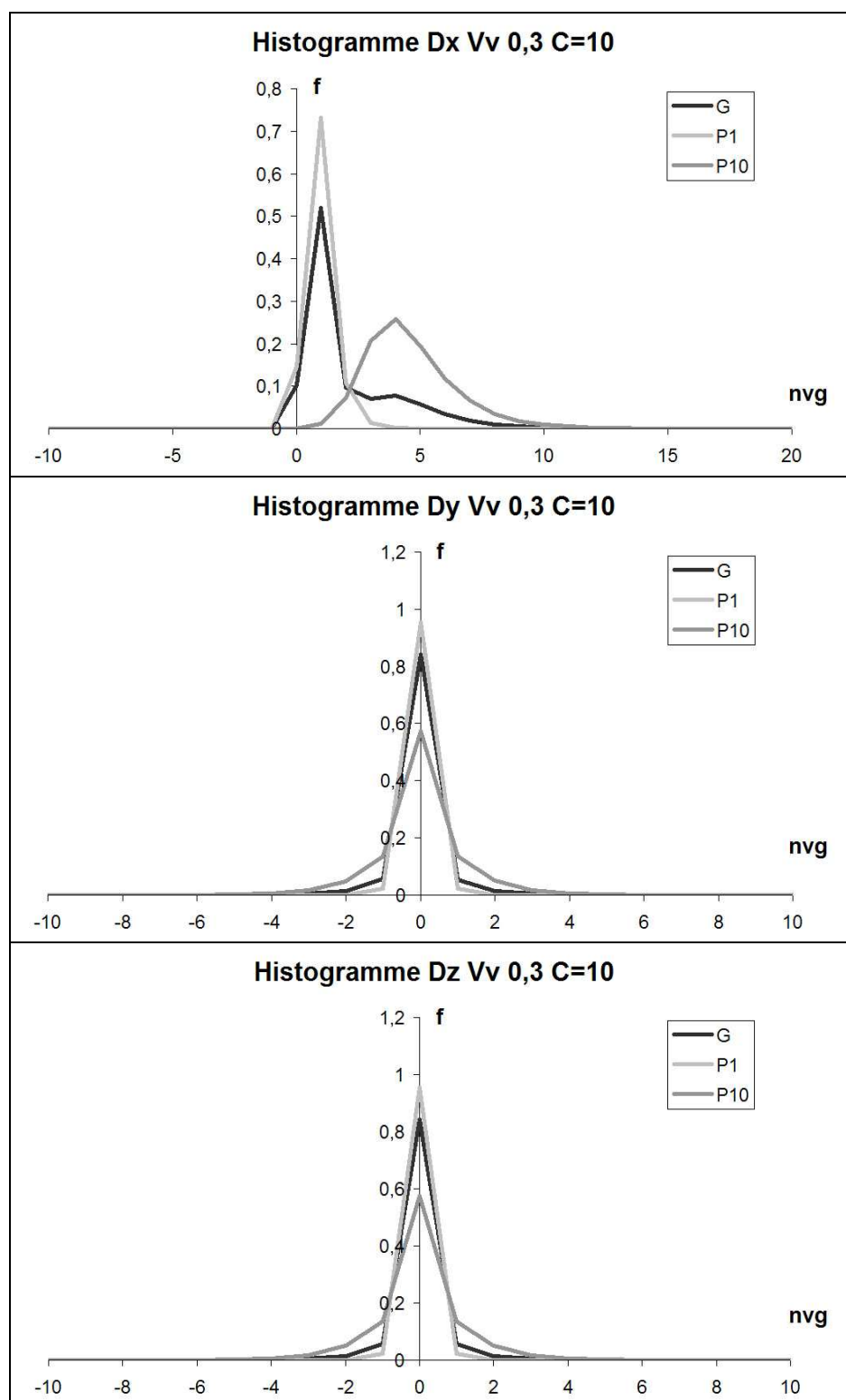


Figure 2.2.26. (1/3) : Histogrammes des champs D complet et des phases seules. La courbe « G » correspond à l'histogramme complet ; la courbe « P1 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à un ; et la courbe « P10 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à 10.

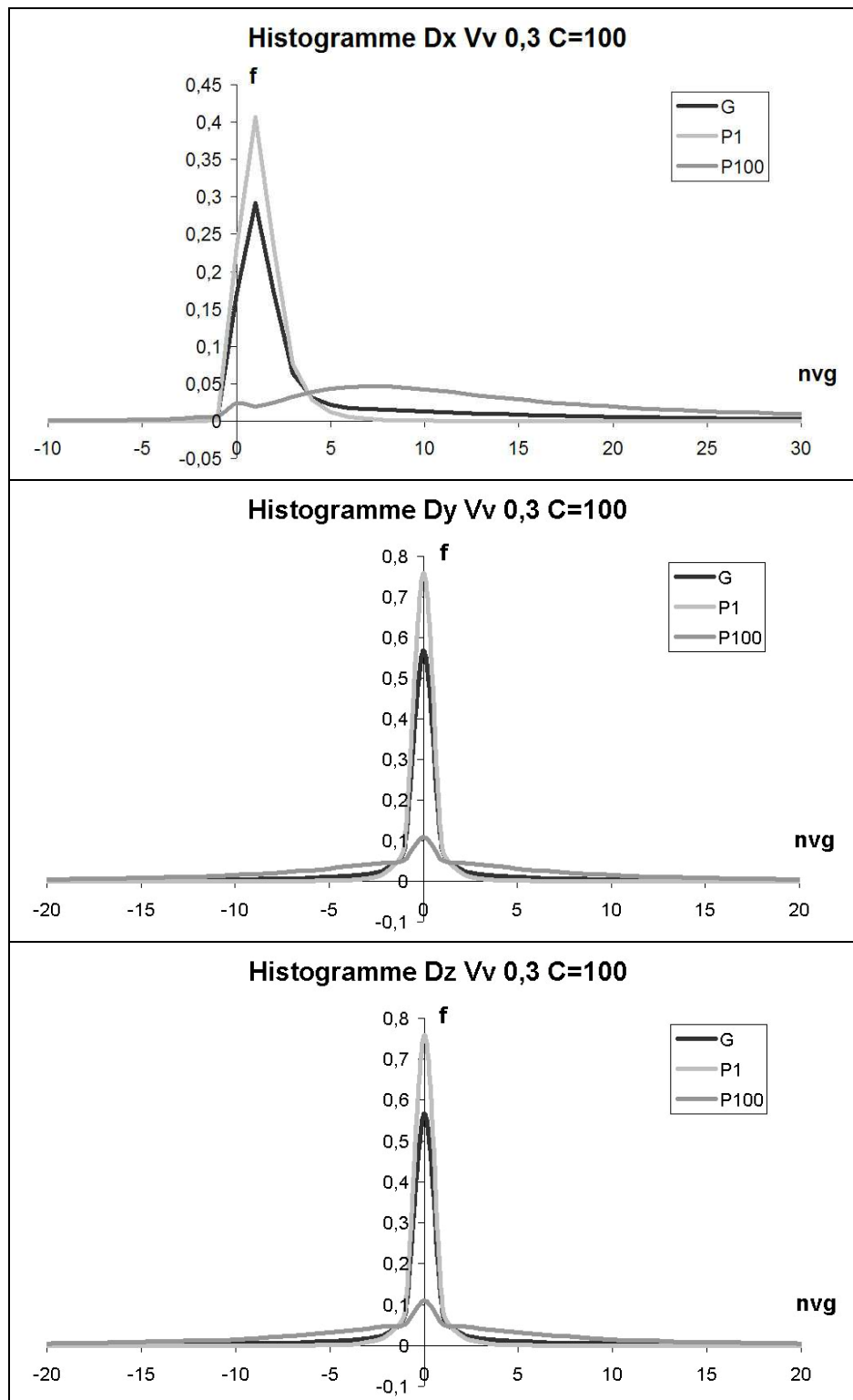
HISTOGRAMME CHAMP D,  $C=100$ 

Figure 2.2.26. (2/3) : Histogrammes des champs  $D$  (taille= $256^3$ ) complet et des phases seules. La courbe « G » correspond à l'histogramme complet ; la courbe « P1 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à un ; et la courbe « P100 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à 100.

*HISTOGRAMME CHAMP D, C=1000*

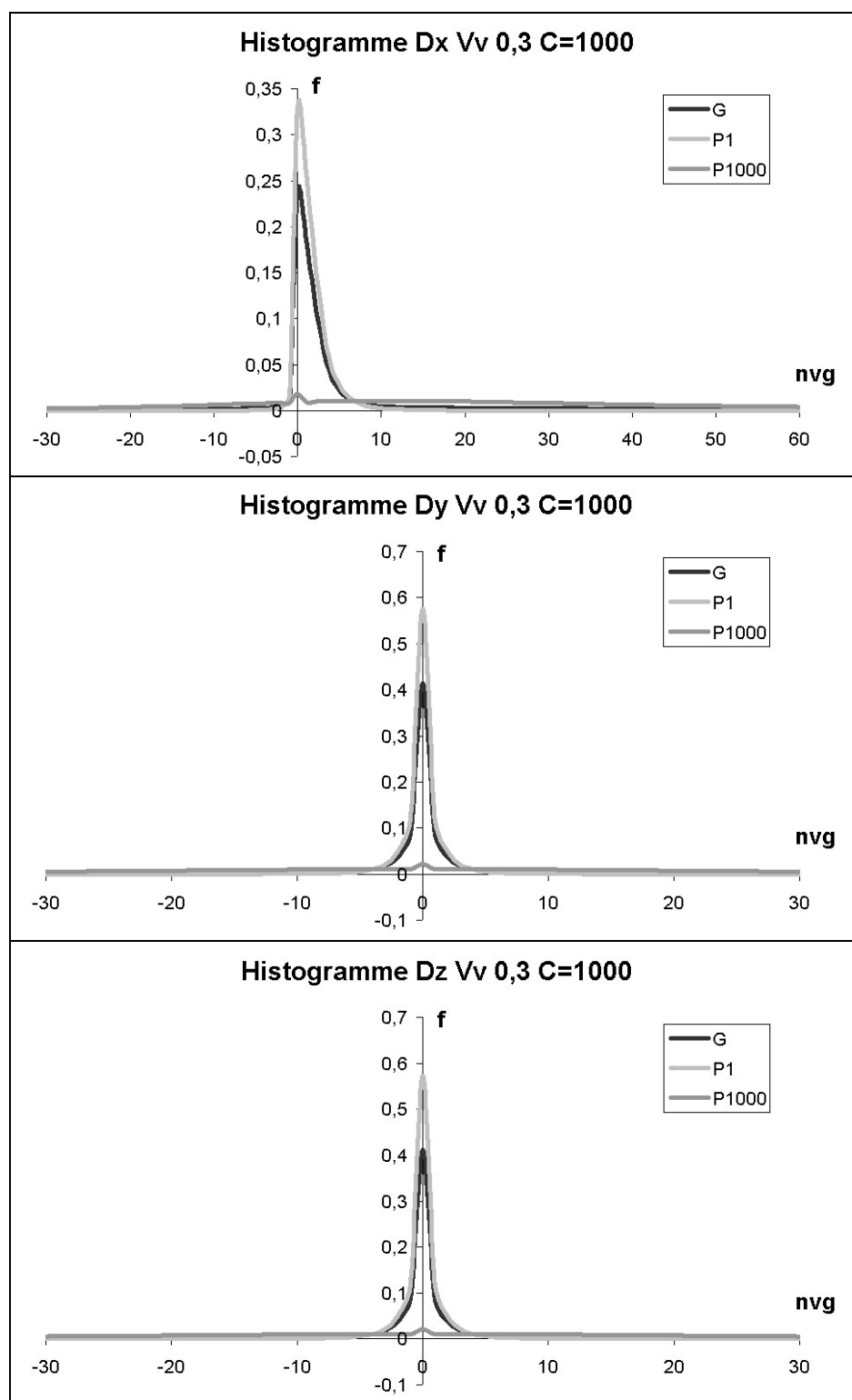


Figure 2.2.26. (3/3) : Histogrammes des champs  $D$  (taille= $256^3$ ) complet et des phases seules. La courbe « G » correspond à l'histogramme complet ; la courbe « P1 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à un ; et la courbe « P1000 », à l'histogramme de la phase de permittivité diélectrique égale à 1000.

### 2.2.9. Conclusion

Nous avons présenté un moyen d'estimer la portée intégrale et le volume élémentaire représentatif pour l'estimation de la permittivité diélectrique effective  $\epsilon^*$ . Pour cela, nous avons utilisé plusieurs modèles aléatoires : un schéma autodual de feuilles mortes de disques biphasés, un modèle autodual gaussien à base de fonction de dilution de disques, un modèle autodual gaussien à base de bruit gaussien et un schéma booléen de sphères. Sur ces modèles, nous avons appliqué un contraste de propriétés diélectriques aux deux phases. L'estimation de la permittivité diélectrique effective a été réalisée à l'aide d'une technique d'homogénéisation itérative dans l'espace de Fourier. Nous avons étudié l'influence de la résolution des images de simulation sur l'estimation de  $\epsilon^*$ . Des estimations de la portée intégrale de la fraction surfacique ou volumique des modèles ont été réalisées. En fonction de la surface des réalisations et du contraste, nous avons étudié l'écart entre l'estimation de  $\epsilon^*$  et sa valeur théorique, ainsi que l'intervalle de confiance de l'estimation de  $\epsilon^*$ . Nous avons ensuite estimé la portée intégrale de la permittivité diélectrique effective en fonction du contraste. Nous avons déterminé un volume élémentaire représentatif à utiliser en fonction du contraste entre phases pour aboutir à une estimation de  $\epsilon^*$  avec une erreur relative contrôlée. Enfin, nous avons analysé plus en détails les cartographies des champs déplacement électrique pour expliquer les phénomènes constatés.

Grâce à cette étude, nous pouvons remarquer que le V.E.R. dépend du contraste entre les phases et qu'il ne dépend pas seulement de la taille des « grains primaires » de la structure. Une analyse de la structure au deuxième ordre ne suffit, ceci met en défaut [Drugan et Willis, 1996]. De plus une stratégie numérique optimale n'est pas forcément obtenue par une diminution de la taille du V.E.R.. Cette étude met en évidence la nécessité de coupler les études de la morphologie de la structure et du contraste entre phases pour identifier une estimation correcte du V.E.R..

## 2.3. Application : matériaux composites à matrice élastomère

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'estimation de la perméabilité magnétique effective par homogénéisation, dans le domaine de longueurs d'ondes « radar », obtenue sur les matériaux élastomères EADS, chargés d'une poudre métallique, référencés 37 et 39. Dans un premier temps, nous déterminerons les propriétés de la poudre métallique, celles-ci n'étant pas connues précisément. Pour ce faire, nous procéderons par méthode inverse, en utilisant une méthode d'homogénéisation et des mesures fournies par EADS sur un des deux matériaux. Ensuite, nous déterminerons par homogénéisation les propriétés magnétiques du deuxième matériau, que nous comparerons pour validation avec les mesures effectuées sur celui-ci par EADS.

### 2.3.1. Modélisation de la structure des matériaux

Les deux matériaux étudiés sont constitués d'une matrice élastomère et de poudre métallique constituant la charge. La morphologie de la structure de ces matériaux a été étudiée dans la partie 1.2.2 et dans [Moreaud et Jeulin, 2004]. Un modèle de simulation a été proposé : il s'agit d'un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle. Ce modèle est paramétré par une fraction volumique  $V_v$  et un diamètre moyen  $D$ . Nous rappelons ces résultats dans le *tableau 2.3.1*. Nous utilisons les données fournies par EADS pour les fractions volumiques. Ce modèle permet ensuite de réaliser des simulations tridimensionnelles aléatoires de ces matériaux (*cf. Fig. 2.3.1*). Celles-ci sont ensuite utilisables par la méthode d'homogénéisation pour l'estimation de la perméabilité effective présentée partie 2.3.1.3. Pour utiliser cette méthode d'homogénéisation, il est nécessaire de connaître la morphologie du matériau et les propriétés magnétiques des constituants. La perméabilité magnétique de l'élastomère a été mesurée expérimentalement : elle est de l'ordre de  $\mu = 1$  pour les fréquences étudiées (longueurs d'ondes radar, 2Ghz – 18 Ghz). Celle de la poudre métallique est en revanche inconnue. Dans le chapitre suivant, nous proposons une méthode inverse pour la déterminer.

| Matériaux             | 37   | 39   |
|-----------------------|------|------|
| $V_v$                 | 0.46 | 0.23 |
| $D$ ( $\mu\text{m}$ ) | 6,5  | 4,2  |

**Tab. 2.3.1. : Paramètres de simulation des matériaux 37 et 39. Le modèle de simulation utilisé est un schéma booléen de sphères dont les rayons suivent une loi exponentielle.**

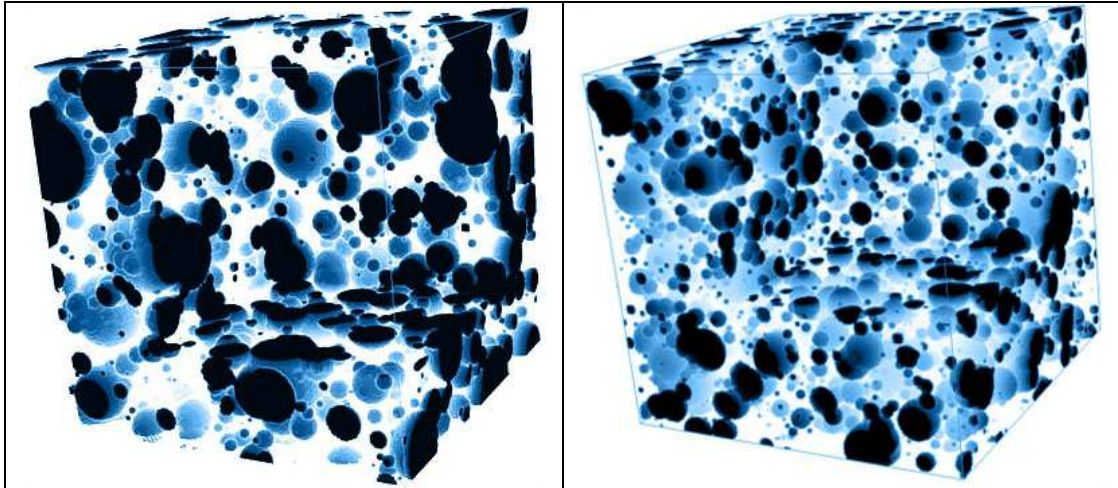


Fig. 2.3.1. : Simulations 3D ( $200^3$  voxels, échelle :1 voxel /  $0.2\mu\text{m}$ ) des matériaux 37 (à gauche) et 39 (à droite).

### 2.3.2. Estimation de la perméabilité de la poudre métallique par méthode inverse

Connaissant la microstructure des matériaux et les propriétés magnétiques de l'élastomère ( $\mu=1$ ), nous proposons d'imposer la perméabilité magnétique de la poudre métallique de sorte qu'elle permette d'obtenir les mesures obtenues expérimentalement par EADS. Nous allons imposer cette perméabilité en utilisant la mesure de la perméabilité magnétique effective du matériau 39 à 8 Ghz. Nous avons obtenu une valeur de perméabilité à imposer pour la poudre métallique égale à  $\mu = \mu' + i \mu'' = 1 + 5 i$ . Ces résultats sont résumés dans le *tableau 2.3.2* : ils ont été obtenus à l'aide de vingt réalisations d'images de  $128^3$  voxels , avec une précision sur  $\mu^*$  de 0,01 pour le calcul d'homogénéisation pour chaque réalisation.

| Perméabilité magnétique à 8Ghz : $\mu = \mu' + i \mu''$ | $\mu'$          | $\mu''$         |
|---|-----------------|-----------------|
| Poudre métallique - imposée                             | 1               | 5               |
| Matériau 39 - estimée par homogénéisation               | $1.47 \pm 0.01$ | $0.75 \pm 0.03$ |
| Matériau 39 - mesurée par EADS                          | 1.47            | 0.80            |

Tab. 2.3.2. : Résultat de la détermination par méthode inverse de la perméabilité magnétique de la poudre métallique. L'intervalle de confiance pour l'estimation de  $\mu^*$  est donné par  $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ .

### 2.3.3. Vérification à l'aide des bornes complexes

En utilisant le travail de Milton [Milton, 1980], qui s'appuie sur la méthode de Bergman [Bergman, 1978], nous pouvons déterminer des régions du plan complexe délimitant les propriétés électromagnétiques d'un matériau biphasé. Il faut pour cela les propriétés des deux constituants, ainsi que des informations sur la microstructure du matériau. Nous nous limiterons aux régions d'ordre 3 :  $\Omega$  (aucune connaissance de la microstructure),  $\Omega_1$



(connaissance de la fraction volumique),  $\Omega_2$  (isotropie du matériau) et  $\Omega_3$  (utilisation de la fonction de Milton [Milton, 1982]). Nous rappelons ci-après la construction de ces régions [Jeulin et Savary, 1997]:

Les régions  $\Omega_n$  sont obtenues par constructions géométriques : la perméabilité magnétique effective  $\mu^*$  est bornée par une région du plan complexe  $\Omega_n$  délimitée par les paires d'arcs de cercle  $A_n B_n A_{n-1}$  et  $A_n B_n B_{n-1}$ .

- Sans connaissance de la microstructure,  $\mu^*$  appartient à la région  $\Omega$  définie par  $A_0 = \mu_1$  et  $B_0 = \mu_2$  avec  $\mu_1$  désignant la perméabilité magnétique complexe d'une des phases du matériau et  $\mu_2$  la perméabilité magnétique complexe de l'autre phase. Pour définir totalement cette région, nous avons besoin de  $A_{-1}$  point à l'origine et  $B_{-1}$  point à l'infini. La région  $\Omega(\mu_1, \mu_2)$  est bornée par les deux arcs de cercle  $(A_0 B_0 A_{-1})$  et  $(A_0 B_0 B_{-1})$ .

- Si les fractions volumiques  $p_1$  et  $p_2$  des deux phases sont connues, alors  $\mu^*$  est confinée dans une région  $\Omega_1$ . Nous définissons deux nouveaux points  $A_1$  et  $B_1$ :

$$A_1 = p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2 \quad \text{et} \quad B_1 = (p_1 / \mu_1 + p_2 / \mu_2)^{-1}.$$

La région  $\Omega_1(\mu_1, \mu_2, p_1, p_2)$  est alors bornée par les deux arcs de cercle  $(A_1 B_1 A_0)$  et  $(A_1 B_1 B_0)$ .

- Si le matériau est isotrope, alors  $\mu^*$  est confinée dans une région  $\Omega_2$  plus petite. Nous définissons les points  $A_2$  et  $B_2$ :

$$A_2 = \mu_1 + \frac{d p_2 \mu_1 (\mu_2 - \mu_1)}{d \mu_1 + p_1 (\mu_2 - \mu_1)} \quad \text{et} \quad B_2 = \mu_2 + \frac{d p_1 \mu_2 (\mu_1 - \mu_2)}{d \mu_2 + p_2 (\mu_1 - \mu_2)}$$

avec  $d$  la dimension du matériau (2 ou 3). La région  $\Omega_2(\mu_1, \mu_2, p_1, p_2, d)$  est bornée par les deux arcs de cercle  $(A_2 B_2 A_1)$  et  $(A_2 B_2 B_1)$ .

- Si la fonction de Milton est connue pour la microstructure modélisant le matériau, alors  $\mu^*$  est confinée dans une région  $\Omega_3$  définie par les points précédents et par deux nouveaux points  $A_3$  et  $B_3$ :

$$A_3 = \mu_1 \frac{1 + ((d-1)(1+p_2) + \zeta_1 - 1)\beta_{21} + (d-1)((d-1)p_2 + \zeta_1 - 1)\beta_{21}^2}{1 - (p_2 + 1 - \zeta_1 - (d-1))\beta_{21} + ((p_2 - (d-1)p_1)(1 - \zeta_1) - (d-1)p_2)\beta_{21}^2}$$

$$B_3 = \mu_2 \frac{1 + ((d-1)(p_1 + \zeta_1) - 1)\beta_{12} + (d-1)((d-1)p_1 - p_2)\zeta_1 - p_1)\beta_{12}^2}{1 - (1 + p_1 - (d-1)\zeta_1)\beta_{12} + (p_1 - (d-1)\zeta_1)\beta_{12}^2}$$

avec  $\beta_{ij} = \frac{\mu_i - \mu_j}{\mu_i + (d-1)\mu_j}$  et  $d$  la dimension du matériau (2 ou 3). La région  $\Omega_3(\mu_1, \mu_2, p_1, p_2, d, \zeta_1)$  est bornée par les deux arcs de cercle  $(A_3 B_3 A_2)$  et  $(A_3 B_3 B_2)$ .

Nous prendrons comme estimation de la fonction de Milton une fonction linéaire de  $p$  obtenue pour des sphères [Torquato et Stell, 1983] [Lado et Torquato, 1986] :

$$\zeta_1(p) \approx 0.5615 p$$

Ces régions nous permettent de vérifier si la valeur de  $\mu = 5i$  imposée pour la perméabilité magnétique de la poudre métallique est adéquate pour encadrer les mesures expérimentales effectuées par EADS sur les matériaux 37 et 39.

Nous pouvons constater que ces mesures sont bien à l'intérieur des bornes d'ordre 2 obtenues pour les deux matériaux. La mesure pour le matériau 39 est à l'extérieur des bornes d'ordre 3 : c'est donc l'approximation utilisée pour  $\zeta_1$  qui n'est pas satisfaisante (cf. Fig. 2.3.2).

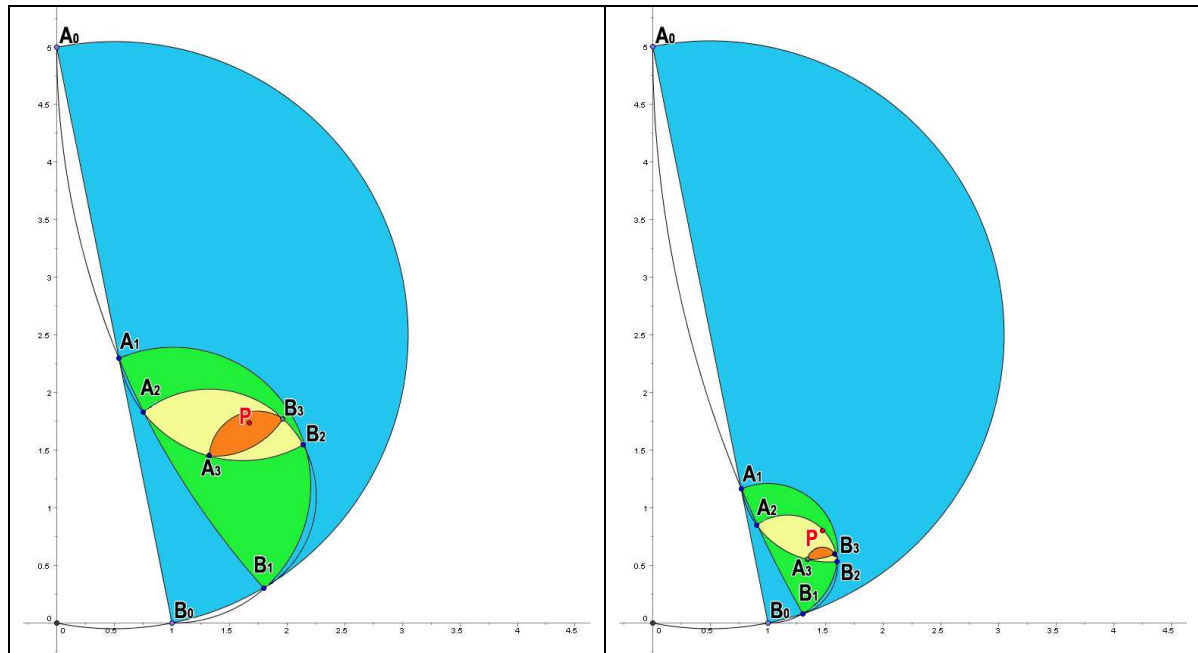


Fig. 2.3.2. : Bornes dans le plan complexe. A gauche, domaines pour le matériau 37 et à droite pour le matériau 39. En bleu les zones correspondant à  $\Omega$ , en vert à  $\Omega_1$ , en jaune à  $\Omega_2$  et en orange à  $\Omega_3$ . Les points P en rouge désignent les mesures expérimentales obtenues par EADS.

### 2.3.4. Estimation de la perméabilité magnétique effective du matériau 37

Maintenant, nous pouvons estimer les propriétés magnétiques du matériau 37 à 8Ghz. En utilisant vingt réalisations d'images de  $128^3$  voxels et pour une précision sur  $\mu^* = \mu' + i\mu''$  de 0.01 pour le calcul d'homogénéisation, nous avons obtenu :  $\mu' = 1.52 \pm 0.11$  et  $\mu'' = 1.70 \pm 0.27$ .

Pour valider ce résultat, nous pouvons le comparer avec la mesure effectuée par EADS sur ce matériau :  $\mu = 1.67 + i 1.74$ . Ces résultats sont résumés dans le *tableau 2.3.3*.

| Perméabilité magnétique à 8Ghz : $\mu = \mu' + i \mu''$ | $\mu'$           | $\mu''$          |
|---|------------------|------------------|
| Poudre de métallique - imposée                          | 1                | 5                |
| Matériau 37 - estimée par homogénéisation               | $1.52 \pm 0.025$ | $1.70 \pm 0.083$ |
| Matériau 37 - mesurée par EADS                          | 1.67             | 1.74             |

Tab. 2.3.3.: Estimation de la perméabilité magnétique effective du matériau 37 et comparaison avec la mesure donnée par EADS. L'intervalle de confiance pour l'estimation de  $\mu^*$  est donné par  $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$ .

Nous constatons que le résultat obtenu par le modèle de simulation du matériau, et par la perméabilité magnétique de la poudre métallique déterminée par méthode inverse, est proche des données expérimentales. De plus, l'estimation obtenue par homogénéisation donne une zone d'encadrement plus restreinte que celle obtenue par les bornes complexes d'ordre 3 (cf. Fig. 2.3.3).

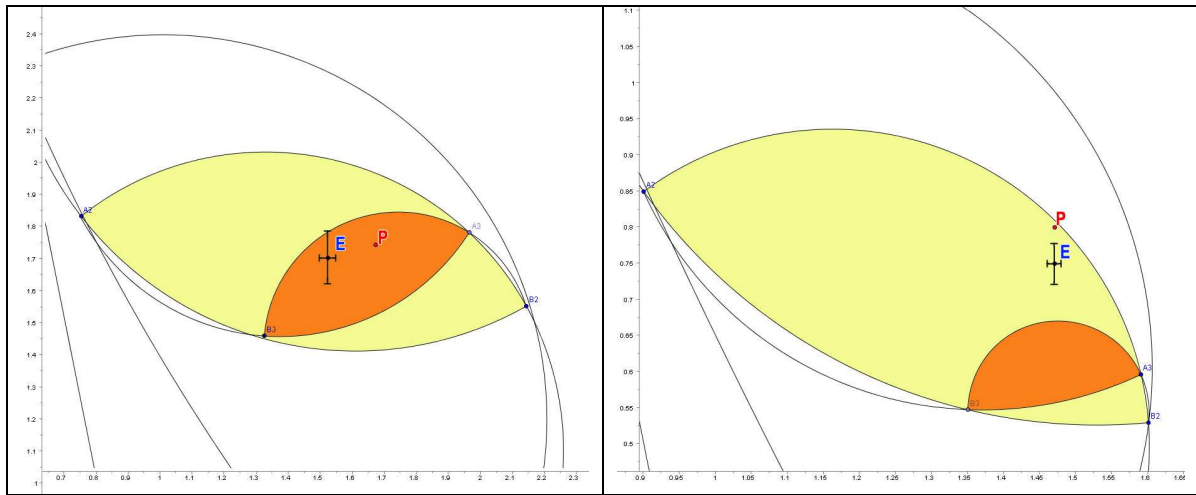


Fig. 2.3.3. : Comparaison entre bornes complexes d'ordre 2 et 3 (régions  $\Omega_2$  en jaune et  $\Omega_3$  en orange) et estimation par homogénéisation (point E en bleu, et intervalle de confiance en noir) pour le matériau 37 à gauche et 39 à droite. Les points P en rouge désignent les valeurs expérimentales mesurées par EADS.

### 2.3.5. Résumé des résultats

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des matériaux élastomères conçus par EADS et référencés 37 et 39. Les perméabilités magnétiques de ces matériaux ont été mesurées par EADS. Dans un premier temps, nous avons déterminé par méthode inverse et par homogénéisation la perméabilité magnétique de la poudre métallique, charge de ces matériaux. Nous avons vérifié par la méthode variationnelle basée sur les travaux de Milton [Milton, 1980] et Bergman [Bergman, 1978] que cette perméabilité magnétique estimée était cohérente avec les mesures expérimentales. Puis, nous avons estimé, toujours par homogénéisation, les propriétés magnétiques de ces matériaux. Ces résultats ont ensuite été comparés aux mesures expérimentales et ont ainsi pu être validés (cf. Tab. 2.3.4).

| Perméabilité magnétique à 8Ghz : $\mu = \mu' + i \mu''$ | $\mu'$           | $\mu''$          |
|---|------------------|------------------|
| Poudre métallique - imposée                             | 1                | 5                |
| Matériau 37 - estimée par homogénéisation               | $1.52 \pm 0.025$ | $1.70 \pm 0.083$ |
| Matériau 37 - mesurée par EADS                          | 1.67             | 1.74             |
| Matériau 39 - estimée par homogénéisation               | $1.47 \pm 0.01$  | $0.75 \pm 0.03$  |
| Matériau 39 - mesurée par EADS                          | 1.47             | 0.80             |

**Tab. 2.3.4.:** Estimation de la perméabilité magnétique effective des matériaux 37 et 39 et comparaison avec la mesure donnée par EADS. L'intervalle de confiance pour l'estimation de  $\mu^*$  est donné par  $\pm 2\sigma/\sqrt{n}$

## Conclusion

Les estimations des propriétés effectives menées sur ces matériaux ont permis de mettre en application notre méthodologie de prédiction des propriétés effectives sur des cas réels. Nous avons effectué une estimation par méthode inverse de la perméabilité magnétique d'un des deux constituants du matériau, puis appliqué notre méthode à l'estimation de la perméabilité magnétique effective.

## Conclusion

Nous avons présenté une méthode efficace pour résoudre le problème de l'estimation des propriétés effectives de milieux hétérogènes. Une méthode d'homogénéisation, s'appuyant sur l'analyse d'images 3D sous forme de voxels pour la modélisation de la structure des matériaux, a été présentée et validée sur un cas simple.

Nous avons proposé une méthodologie permettant d'estimer le Volume Élémentaire Représentatif pour ce type d'études. Nous avons validé ce protocole à l'aide de modèles aléatoires 2D autoduals dont les propriétés diélectriques effectives et les moments d'ordre deux du champ sont connus analytiquement. Une application tridimensionnelle a été réalisée sur des schémas booléens de sphères. Pour ces deux cas, l'étude du V.E.R. a été réalisée pour un contraste variable des propriétés de milieux biphasés. Ceci a permis de mettre en évidence la nécessité de coupler l'étude de la morphologie de la structure à celle du contraste entre phases pour estimer correctement le V.E.R.. Des estimations des propriétés effectives ont été réalisées sur un cas réel de matériaux composites.

---

## **Conclusion générale**

---

Cette thèse avait pour objectif de prédire le comportement diélectrique de nanocomposites en fonction de paramètres liés à leur procédé de fabrication. Dans ce cadre, une méthodologie générale a été développée.

Dans un premier temps, la morphologie des matériaux a été modélisée à l'aide de modèles aléatoires multi-échelles tenant compte des hétérogénéités de la distribution des agrégats. La modification de ces paramètres (comme la fraction volumique par exemple) permet de créer de nouveaux matériaux en simulant un mélange différent des constituants. Ceci permet la prospection de matériaux optimaux pour une propriété visée.

Dans un deuxième temps, nous avons développé une nouvelle méthode de simulation d'agrégats multi-échelles permettant une estimation numérique efficace des seuils de percolation des structures complexes. Nous l'avons appliquée à l'estimation des seuils de percolation d'agrégats multi-échelles de sphères (pouvant modéliser du noir de carbone). Nous avons pu constater que le seuil de percolation varie linéairement en fonction des fractions volumiques des échelles modélisant les agrégats et les zones vides de sphères. Nous avons aussi constaté que le seuil de percolation diminue sensiblement lorsque les facteurs d'échelles augmentent. Nous avons appliqué notre méthode de simulation à l'estimation du seuil de percolation des agrégats de sphéro-cylindres (pouvant modéliser des nanotubes). Nous avons constaté que le facteur de forme, l'orientation non uniforme ou la distribution non homogène des sphéro-cylindres a une grande incidence sur ces seuils. Globalement, cette méthode de simulation d'agrégats multi-échelles ouvre la voie à des études plus précises concernant des matériaux présentant une structure complexe.

Nous avons aussi appliqué cette méthode de simulation à l'estimation des seuils de percolation de matériaux nanocomposites utilisés par E.A.D.S..

Dans un troisième temps, une méthode d'homogénéisation, appliquée à des images 3D sous forme de voxels pour la modélisation de la structure des matériaux, a été validée, puis utilisée pour estimer les propriétés diélectriques effectives des matériaux composites. Une étude du V.E.R. pour l'estimation de la permittivité diélectrique a été développée et validée à l'aide de modèles aléatoires auto-duaux. Une estimation du V.E.R. sur un matériau 3D a aussi été réalisée. Ceci a permis de souligner la nécessité du couplage entre l'étude de la morphologie de la structure et celle du contraste entre phases pour estimer correctement le V.E.R.. Le V.E.R. dépend fortement du contraste entre les phases, et une analyse de la structure au deuxième ordre n'est pas suffisante. De même, nous avons mis en évidence qu'une stratégie numérique optimale n'est pas forcément obtenue par une diminution de la taille du V.E.R.. Ce protocole d'estimation du V.E.R. a été appliqué à un cas réel d'étude sur des matériaux composites utilisés par E.A.D.S..

Une étude de la morphologie de catalyseurs à support de silice mésoporeux et nanoparticules de cérine a aussi été réalisée. Des observations au microscope électronique en transmission de ces catalyseurs, suivies par la mise au point d'une segmentation automatique des nanoparticules de cérine par l'utilisation d'outils d'analyse d'images, ont permis de comprendre et quantifier le pouvoir catalytique de ces catalyseurs lié à la répartition de la cérine.



---

---

## **Annexe : outils d'analyses morphologiques**

---

## A.1. Covariance

Soit  $I$  une image binaire de support spatial  $D$  à traiter. Celle-ci est composée de deux ensembles : un ensemble  $A$  (correspondant aux grains d'un matériau par exemple), ainsi que son complémentaire  $A^c$  (désignant la matrice d'un matériau, par exemple).

La covariance  $C(x, x+h)$  d'un ensemble aléatoire  $A$  est donnée par :

$$C(x, x+h) = P \{ x \in A, x+h \in A \} \text{ avec } P \text{ probabilité}$$

La covariance  $C(h)$  peut être mesurée de manière directionnelle :

$$C(h) = P \{ x \in A, x+h \in A \} \text{ pour tout } x \in D \text{ et } h \text{ fixé dans une direction.}$$

De la même manière, nous pouvons aussi mesurer la covariance de la matrice  $Q(h)$ , qui en pratique sert pour le choix d'un modèle aléatoire :

$$Q(h) = P \{ x \in A^c, x+h \in A^c \} \text{ pour tout } x \in D \text{ et } h \text{ fixé dans une direction.}$$

La covariance peut être mesurée à l'aide des opérateurs de morphologie mathématique :

$$C(h) = \frac{\mu((A^c \ominus h) \cap (Z \ominus h))}{\mu(Z \ominus h)}$$

Avec  $Z$  champ de l'image et  $\mu$  mesure de la fraction surfacique (dans le cas d'images 2D).

La mesure de la covariance  $C(h)$  fournit de nombreuses indications (cf. *Fig A.1*) :

- La fraction volumique  $p$  de l'ensemble  $A$  (les grains d'un matériau par exemple) pour  $h=0$ .
- Observation de la structure à une échelle correcte. Si la covariance atteint son niveau asymptotique ( $p^2$ ) pour  $h$  petit, la structure est observée à trop grande échelle. A l'inverse, si elle se stabilise pour  $h$  supérieur au tiers de l'image, l'échelle d'observation est trop faible.
- Taille moyenne de l'ensemble  $A$  (correspondant à la taille moyenne des grains dans un matériau par exemple) lorsque  $C(h)$  atteint son niveau asymptotique pour  $h = a$  -ou portée-. Cette portée est la longueur caractéristique de la structure.  $C(a) = C(\infty) = p^2$ .
- Détermination de l'isotropie ou anisotropie de la structure en considérant  $h$  dans différentes directions. Si les courbes sont identiques, la structure est isotrope.
- Détection de la façon dont l'ensemble  $A$  est distribué. Par exemple, , cela revient à détecter si les grains qui constituent un matériau sont distribués de façon aléatoire ou périodique : si périodicité il y a, elle doit se retrouver dans les courbes de covariance.

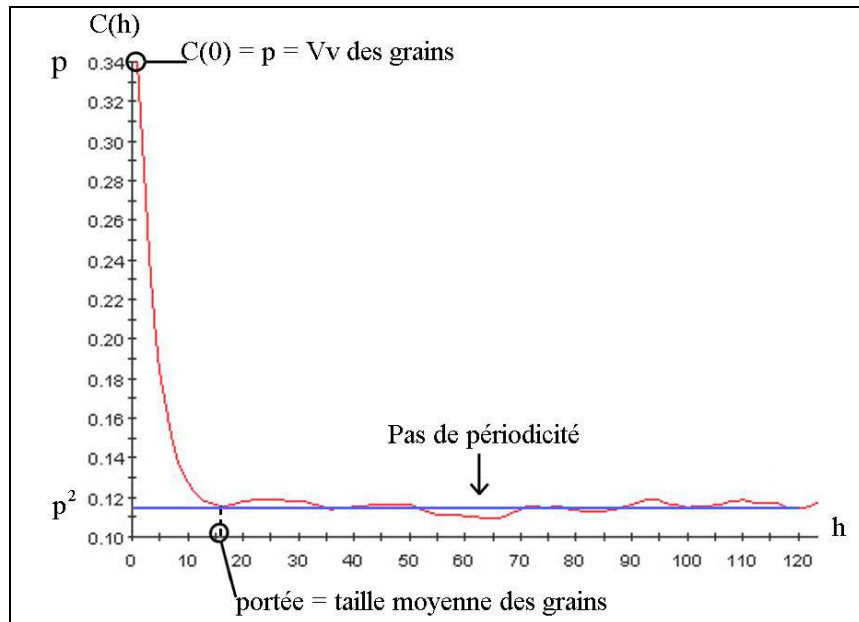


Fig. A.1. Informations fournies par la courbe de covariance. Exemple d'une courbe mesurée sur une image d'un matériau constitué de grains à l'intérieur d'une matrice.

## A.2. Granulométrie par ouvertures morphologiques

Cette granulométrie utilise des ouvertures morphologiques de tailles croissantes. La proportion des grains de taille  $T$  est obtenue en réalisant une ouverture de taille  $T$  sur l'image initiale que l'on soustrait à l'image initiale. Les pixels restants donnent la proportion des grains de taille  $T$ .

Soit  $I$  une image binaire à traiter de support spatial  $D$  composée d'un ensemble  $A$  correspondant par exemple aux grains d'un matériau.

L'ouverture morphologique  $A_{O,T}$  de  $A$  par un disque  $d_T$  de rayon  $T$  s'écrit :

$$A_{O,T} = (A \ominus d_T) \oplus d_T$$

La granulométrie cumulée  $Gr(T)$  se mesure alors par :

$$Gr(T) = \frac{P\{x \in A_{O,T}\} - P\{x \in A\}}{P\{x \in A\}} \text{ pour tout } x \in D$$

## A.3. Fraction surfacique après érosion par des segments et des disques

Soit  $I$  une image binaire à traiter, de support spatial  $D$ , composée des deux ensembles  $A$  correspondant, par exemple, aux grains d'un matériau, et  $A^c$  désignant la matrice.

La fraction surfacique après érosion de la matrice par un segment est donnée par :

$$Q(l) = \mu (A^c \ominus l)$$

Avec  $\mu$  mesure de la fraction surfacique et  $l$  segment de longueur  $l$ .

La fraction surfacique après érosion de la matrice par un disque est donnée par :

$$Q(r) = \mu (A^c \ominus d(r))$$

Avec  $d(r)$  disque de rayon  $r$ .

---

---

## Bibliographie

- [Balberg et al., 1984] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, Excluded volume and its relation to the onset of percolation, *Physical review B*, Volume 30, Number 7, 1984.
- [Balberg, 1985] I. Balberg, “Universal” percolation-threshold limits in the continuum, *Physical review B*, Volume 31, Number 6, 1985.
- [Bergman, 1978] D.J. Bergman, The dielectric constant of a composite material - A problem in classical physics, *Physics Reports* Volume 43, Issue 9, p. 377-407, 1978.
- [Bretheau et Jeulin, 1989] T. Bretheau, D. Jeulin, Caractéristiques morphologiques des constituants et comportement élastique d’un matériau biphasé Fe/Ag, *Revue Phys. Appl.* 24, p. 861-869, 1989.
- [Cantournet et al., 2005] S. Cantournet, M. C. Boyce, A. H. Tsou, Micromechanics and Macromechanics of Carbon Nanotubes Enhanced Elastomers, *Jnl. of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005.
- [Chane-Ching et al., 2005] J.Y. Chane-Ching, M. Airiau, A. Sahibed-Dine, M. Daturi, E. Brendle, H. Balard, F. Ozil, A. Thorel, A. Corma, Surface characterisation and properties of ordered arrays of CeO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in thin layers of SiO<sub>2</sub> surfaces, *Langmuir*, 21 (4), p. 1568 -1574, 2005.



- [Chazeau et al., 2003] L. Chazeau, C. Gauthier, G. Vigier, J.Y. Cavaillé, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Volume 2 : Nanocomposites, Edited by H. S. Nalwa, p. 73, 2003.
- [Che et al., 2003] S.Che et al., A novel Anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure, Nature Materials, vol. 2, p.801, dec. 2003.
- [Corma et al., 2004] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.Y. Chane-Ching, Hierarchically mesostructured doped CeO<sub>2</sub> with potential for solar-cell use, Nature Material, vol 3, p. 394-397, june 2004.
- [Dalmas, 2005] F. Dalmas, Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques, thèse, p.90-91, Nov. 2005.
- [Delarue, 2001] A. Delarue, Prédiction du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [Delarue et Jeulin, 2002] D. Jeulin, A. Delarue, Numerical homogenization of dielectric properties of random media. Application to nanocomposites, Doctoriales St. Etienne, 2002.
- [Drugan et Willis, 1996] W. J. Drugan, J. R. Willis, A Micromechanics-Based Non local Constitutive Equation and Estimates of Representative Volume Element Size for Elastic Composites, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 44, 497-524, 1996.
- [Eyre et Milton, 1999] D.J. Eyre, G.W. Milton, A fast numerical scheme for computing the response of composites using grid refinement, The European Physical Journal of Applied Physics 6, p.41-47, 1999.
- [Grujicic et al., 2004] M. Grujicic, G. Gao, W.N. Roy, A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials, Journal of Materials Science, 39, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [Iijima, 1991] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, p.56, 1991.
- [Jeulin 1979] D. Jeulin, Morphologie Mathématique et Propriétés Physiques des agglomérés de minerais de fer et du coke métallurgique, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 1979.
- [Jeulin, 1986] D. Jeulin, Study of spatial distributions in multicomponent structures by image analysis, Proc. 4th European Symposium of Stereology (Göteborg, 26-30 August 1985), Acta Stereologica 1986; 5/2: 233-239, 1986.
- [Jeulin, 1991] D. Jeulin, Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Caen, 1991.
- [Jeulin, 1996a] D. Jeulin, Advances in Theory and Applications of Random Sets, World Scientific, Fontainebleau, 1996.
- [Jeulin, 1996b] D. Jeulin, Modeling heterogeneous materials by random structures. Invited Lecture, European Workshop on Application of Statistics and Probabilities in Wood

- Mechanics, Bordeaux, N-06/96/MM Publication Ecole des Mines de Paris, 22-23 mars 1996.
- [Jeulin, 1997] D. Jeulin, Dead leaves models: from space tessellation to random functions. *Advances in Theory and Applications of Random sets. Proceedings of the International Symposium, October 9-11, 1996, Fontainebleau, France*, ed. D. Jeulin. World Scientific Publishing Company, p. 137-156, 1997.
- [Jeulin, 2002] D. Jeulin, Modelling Random Media, Invited Lecture, 8th European Congress for Stereology, Image Analysis and Stereology 21, Suppl. 1, S31-S40, 2002.
- [Jeulin, 2004] D. Jeulin, Simulation d'agrégats aléatoires de sphères, rapport interne, Ecoles des Mines de Paris, mars 2004.
- [Jeulin, 2006] D. Jeulin, Estimation of the size and spatial distribution of particles from thick sections, S4G Processing, Prague, Czech Republic, p. 275-280, 2006.
- [Jeulin et al. 2004] D. Jeulin, T. Kanit, S. Forest, Representative volume element: a statistical point of view, D. Bergman et al. (eds.) *Continuum Models and Discrete Systems*, p. 21-36, 2004.
- [Jeulin et Moreaud, 2005] D. Jeulin, M. Moreaud, Multi-scale simulation of random spheres aggregates – application to nanocomposites, 9th European Congress on Stereology and Image Analysis, Zakopane, Poland, Vol I p. 341-348, May 10-13 2005.
- [Jeulin et Moreaud, 2006a] D. Jeulin, M. Moreaud, Percolation of Multi-Scale Fiber Aggregates, S4G (Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry) 6<sup>th</sup> International Conference, Prague, Czech Republic, 2006.
- [Jeulin et Moreaud, 2006b] D. Jeulin, M. Moreaud, Statistical Representative Volume Element for Predicting the Dielectric Permittivity of Random Media, Progress In Electromagnetics Research Symposium, Tokyo, Japan, 2006.
- [Jeulin et Moreaud, 2006c] D. Jeulin, M. Moreaud, Percolation d'agrégats multi-échelles de spheres et de fibres – Applications aux nanocomposites, Congrès Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 nov. 2006.
- [Jeulin et Moreaud, 2006d] D. Jeulin, M. Moreaud, Volume Elementaire Représentatif pour la Permittivité Diélectrique de Milieux Aléatoires, Congrès Matériaux 2006, Dijon, France, 13-17 nov. 2006.
- [Jeulin et Moreaud, 2006e] D. Jeulin, M. Moreaud, From Nano to Macro, a multiscale morphological approach of the dielectric permittivity of carbon-black nanocomposites, Invited keynote lecture, 10<sup>th</sup> Japanese-European Symposium on Composite Materials, Interactive solution on Nano/Macroscopic level and hybrid technology for practical Applications, Nagano, Japan, Sept. 26-28 2006.
- [Jeulin et Savary, 1997] D. Jeulin, L. Savary, Prediction of the permittivity of random composites by morphological modelling. *Physica A* 241, p. 310-319, 1997.

- [Jourlin et Pinoli, 2001] M. Jourlin et J.C. Pinoli, Logarithmic Image Processing, The Mathematical and Physical framework for the representation and processing of transmitted images, Advance in Imaging and Electron Physics, Vol. 115, p.129-196, 2001.
- [Kanit et al. 2003] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, D. Jeulin, V. Mounoury, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, International Journal of Solids and Structures Volume 40, Issues 13-14 , p. 3647-3679, June-July 2003.
- [Kingman, 1993] J.F.C. Kingman, Poisson Processes, Oxford Science Publications, Oxford Studies in Probability 3, 1993.
- [Lantuejoul 1991] Ch. Lantuejoul, Ergodicity and integral range, Journal of Microscopy, 161: p. 387-403, 1991.
- [Maître, 2003] H. Maître, Le traitement des images, Hermès Science, p. 332-333, 2003.
- [Marchand, 1998] C. Marchand, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à matrice therm durcissable et à inclusion de noir de carbone en vue de l'étude de leurs propriétés absorbantes aux ondes hyperfréquences, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
- [Matheron, 1967] G. Matheron, Elements pour une théorie des milieux poreux, Masson Paris, 1967.
- [Matheron 1968] G. Matheron, Schéma booléen séquentiel de partition aléatoire, N-83 CMM, Paris School of Mines publications 1968.
- [Matheron 1971] G. Matheron, The theory of regionalized variables and its applications, Paris School of Mines publications 1971.
- [Matheron, 1975] G. Matheron, Random sets and integral geometry, J. Wiley, New York, 1975.
- [Matheron 1989] G. Matheron, Estimating and Choosing, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [Mecke et Stoyan, 2005] K. Mecke and D. Stoyan, The Boolean Model : from Matheron till Today, Space, Structures, and Randomness, Contributions in Honor of Georges Matheron in the Fields of Geostatistics, Random Sets, and Mathematical Morphology, Lecture Note in Statistics 183, Springer, p.151-182, 2005.
- [Miles, 1976] R.E. Miles, Estimating aggregate and overall characteristics from thick sections by transmission microscopy, Journal of Microscopy, 107: p. 227-33, 1976.
- [Milton, 1980] G. W. Milton, Bounds on the complex dielectric constant of a composite material, Appl. Phys. Lett. Vol. 37 n°3, p. 300-302, 1980.
- [Milton, 1982] G.W. Milton, Bounds on the Elastic and Transport Properties of Two-Component Composites, J. Mech. Phys. Solids Vol. 30 n°3, p.177-191, 1982.

- [Moreaud et Jeulin, 2004] M. Moreaud, D. Jeulin, Propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites, rapport interne CMM Ecole des Mines, N-08/04/MM, 2004.
- [Moulinec et al., 2002] H. Moulinec, J.C. Michel, P. Suquet, Comparaison of fft-based methods for computing the response of composites with highly contrasted mechanical properties, Sixth International Conference on the Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media (ETOPIM 6), Salt Lake City USA, 15-19 July 2002.
- [Moulinec et Suquet 1994] H. Moulinec, P. Suquet, A fast numerical method for computing the linear and nonlinear mechanical properties of composites, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 318, Série II, p. 1417-1423, 1994.
- [Moulinec et Suquet, 1998] H. Moulinec, P. Suquet, A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure, Computer Methods in applied Mechanics and Engineering 157, p. 69-94, 1998.
- [Moulinec et Suquet, 2003] H. Moulinec, P. Suquet, Comparaison of FFT-based methods for computing the response of composites with highly contrasted mechanical properties, Physica B. Condensed matter, 338 (1-4), p. 58-60, 2003.
- [Nooney et al., 2002] R.I.Nooney et al., Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres with Controlled Particle Size, Chem. Mater. Vol. 14, p. 4721-4728, 2002.
- [Otsu, 1979] N. Otsu, A threshold selection method from gray level histograms, IEEE, Trans. Systems, Man and Cybernetics, Vol. 9 p. 62-66, 1979.
- [Park et Miller, 1988] S.K. Park and K.W. Miller, "Communication of the ACM", Vol. 31, pp. 1192-1201, 1988.
- [Pécastaings, 2005] G. Pécastaings, Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères – noir de carbone, Thèse, Université de Bordeaux I, 2005.
- [Ravier, 2001] J. Ravier, Observation de la mésostructure de composites polymère / noir de carbone par microscopie en champ proche, Thèse, Université de Bordeaux I, 2001.
- [Rintoul et Torquato, 1997] M.D. Rintoul et S. Torquato, Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model, J. Phys. A: Math. Gen. 30, L585-L592, 1997.
- [Sahoo et al., 1988] P.K. Sahoo, S. Soltami, A.K.C. Wong, Y.C. Cheng, A survey of Thresholding Techniques, Computer Vision, Graphics, and Image Processing 41, 1988.
- [Savary et al., 1998] L. Savary, D. Jeulin, B. Delcroix, A. Thorel, Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur morphologie, rapport interne CMM Ecole des Mines de Paris, N-35/98/MM, 1998.

- [Savary et al., 1999] L. Savary, D. Jeulin, A. Thorel, Morphological analysis of carbon-polymer composite materials from thick sections, *Acta Stereologica*, Vol. 18 n° 3, p. 297-303, 1999.
- [Serra 1968] J. Serra, Les fonctions aléatoires de dilution, Note interne, Centre de Morphologie Mathématique ENSMP, 1968.
- [Serra, 1982] J. Serra, *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press London, 1982.
- [Shinkai et al., 2003] S. Shinkai et al. Organic Templates for the generation Of Inorganic Material, *Angew. Chem. Ind. Ed.* 42 n° 9, 2002.
- [Sunday, 2004] D. Sunday, Distance between Lines and Segments with their Closest Point of Approach, [http://softsurfer.com/Archive/algorithm\\_0106/algorithm\\_0106.htm](http://softsurfer.com/Archive/algorithm_0106/algorithm_0106.htm), 2004.
- [Thorel, 2003] A. Thorel, R. Molins. Rapport de travaux préliminaires, Analyse d'un catalyseur silice-cérine à l'aide d'un microscope électronique en transmission de nouvelle génération (tecnai 20F ST), document interne Centre des Matériaux, Ecoles des Mines de Paris, 22 déc. 2003.
- [Tian et al., 2003] B.Tian et al. Self-adjusted synthesis or ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs, *Nature Materials*, Vol.2, p.159, March 2003.
- [Torquato et Lado, 1986] S. Torquato, F. Lado, Effective properties of two-phase disordered composite media: II. Evaluation of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres, *Phys. Rev. B* 33, Issue 9, p. 6428-6435, 1986.
- [Torquato et Stell, 1983] S. Torquato, G. Stell, Microstructure of Two-Phase Random Media. III. The n-Point Matrix Probability Functions for Fully Penetrable Spheres, *Journal of Chemical Physics* 79, p. 1505, 1983.
- [Tsai, 1985] W. Tsai, Moment Preserving Thresholding: a New Approach, *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 29, 1985.