



HAL
open science

Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie

Arnaud Delarue

► **To cite this version:**

Arnaud Delarue. Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie. Engineering Sciences [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001. English. NNT: . pastel-00003308

HAL Id: pastel-00003308

<https://pastel.hal.science/pastel-00003308>

Submitted on 4 Feb 2008

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.



ECOLE DES MINES
DE PARIS

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité **Morphologie Mathématique**

présentée et soutenue publiquement

par

Arnaud Delarue

le 26 septembre 2001

**Prévision du comportement électromagnétique de
matériaux composites à partir de leur mode
d'élaboration et de leur morphologie**

*Directeur de thèse : Dominique Jeulin
Alain Thorel*

Jury

François CARMONA	<i>Rapporteur</i>	Université de Bordeaux
Michel COSTER	<i>Rapporteur</i>	Université de Caen
Philippe MASCLET	<i>Examineur</i>	Direction Général de l'Armement
Gérard PIAU	<i>Examineur</i>	EADS
Jean SERRA	<i>Examineur</i>	Ecole des Mines de Paris
Dominique JEULIN	<i>Directeur de Thèse</i>	Ecole des Mines de Paris
Alain THOREL	<i>Directeur de Thèse</i>	Ecole des Mines de Paris

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau et au Centre des Matériaux d'Evry appartement tout deux à l'Ecole des Mines de Paris. Je remercie Jean Serra et Jean Pierre Trottier de m'y avoir accueilli. Cette étude a été financée par la Direction Générale de l'Armement et à ce titre je remercie Philippe Masclet.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Dominique Jeulin du Centre de Morphologie Mathématique et à Alain Thorel du Centre des Matériaux d'Evry pour leurs compétences respectives dans les domaines de la morphologie mathématique et de la microscopie électronique en transmission, ainsi que leur confiance, leur conseils et leurs encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je suis sensible à la présence de Michel Coster de l'université de Caen qui, après m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait découvrir l'Analyse d'image en 1997, a accepté d'assumer le rôle de rapporteur.

Je remercie François CARMONA de l'Université de Bordeaux et Gérard PIAU, ingénieur chef de département au centre de recherche d'EADS pour avoir accepté d'être membre de ce Jury.

Je voudrais encore remercier Eric Maire, Michel Bornert, Hervé Lebaill pour le travail commun effectué sur le projet matériaux du CNRS et plus encore Hervé Moulinec pour ses points de vue sur les algorithmes de prévision de comportement mécanique et diélectrique.

Je remercierai encore Sidnei Paciornik de l'Université de Rio de Janeiro pour son travail sur les paramètres d'Haralick et Sylvie Schamm de l'Université de Toulouse pour les spectres EELS.

Je n'oublierai pas non plus l'aide apporté par Sandrine Laurent-Fontaine, Daniel Pachoutinski, Bruno Concina, Philippe Lienard, James Gibier (qui gardera de mon passage une cicatrice de neuf centimètres au poignet) pour leur aide dans la préparation des échantillons, ainsi que les thésards du Centre des Matériaux d'Evry qui m'ont rendu ces trois années si agréables.

Enfin je terminerai en remerciant les thésards du site de Fontainebleau ainsi que ceux qui ont participé à l'animation du site par l'intermédiaire de l'ABCTEM, qui m'ont permis de passer trois années de thèses dans la bonne humeur, je citerai dans le désordre : Thomas Walter, Allan Hanbury, Nicolas Jeannée, Eric De Oliveira, Delphine Patriarche, Guiraud Lamé, Laurent Bertino, Delphine Lecocq...

Table des matières

Introduction générale	13
I Étude d'un nano composite résine / noir de carbone	15
Introduction	17
1 Observation et analyse d'image	19
1.1 Élaboration des matériaux	19
1.2 Paramètres d'étude	21
1.3 Liste des matériaux étudiés	21
1.4 Préparation pour l'observation	22
1.4.1 Découpage et collage	22
1.4.2 Mise en résine et tronçonnage	22
1.5 Observation	23
1.5.1 Observation optique	23
1.5.2 Observation par microscopie électronique à balayage	23
1.5.3 Observation par microscopie électronique en transmission	23
1.6 Commentaire	24
1.7 Traitement d'images	25
1.7.1 Numérisation	25
1.7.2 Filtrage, traitements numériques	25
1.7.3 Seuillage et traitements binaires	26
1.7.4 Résumé de l'algorithme de binarisation	26
1.8 Conclusion	27
2 Modélisation et Simulation	29
2.1 Modèles de structures aléatoires	29
2.1.1 Capacité de Choquet	30
2.1.2 Le schéma booléen	31
2.1.3 Les grains primaires	32
2.1.4 Combinaison des ensembles aléatoires de base	35
2.1.5 Correction d'épaisseur pour la fraction volumique	39
2.1.6 Correction d'épaisseur pour la covariance	41

2.2	Résultat des mesures	42
2.2.1	Échantillon type A (To)	43
2.2.2	Échantillon type C (0,6 To)	45
2.2.3	Échantillon type D (1,3 To)	47
2.3	Résultats avec correction d'épaisseur	49
2.4	Reconstruction 3D	51
2.5	Conclusion	54
Conclusion		55
 II Étude d'un composite par mesures morphologiques 3D		57
Introduction		59
 3 Présentation des matériaux		61
3.1	Choix des constituants	61
3.2	Élaboration	61
3.2.1	Le matériau "Fred"	62
3.2.2	Le matériau "Jmc"	63
3.3	Liste des matériaux	63
3.4	Observation	64
3.5	Exploitation des images	64
3.5.1	Lecture Découpage	65
3.5.2	Segmentation	65
3.6	Recollement et sauvegarde	65
3.7	Visualisation	66
 4 Mesures préliminaires		69
4.1	Fraction volumique	69
4.2	Érosion linéaire	70
4.3	Granulométrie	70
4.3.1	Individualisation des grains	70
4.3.2	Labélisation	72
4.3.3	Propagation de labels, polyèdres de Voronoï	72
4.3.4	Granulométrie	73
4.4	Conclusion	73
 5 Répartition globale des inclusions		75
5.1	Covariance	75
5.1.1	Structure sans agrégats	76
5.1.2	Structure agrégée	77
5.1.3	Structure arrangée	77
5.2	Répartition des grains	78
5.2.1	Structure sans agrégat	79

5.2.2	Structures avec agrégats	80
5.2.3	Structure avec alignement	81
5.3	Tortuosité de la matrice	81
5.4	Conclusion	83
6	Voisinage des inclusions	85
6.1	Fonction distance des grains dans la matrice	85
6.2	Fraction volumique locale	89
6.3	Étude du voisinage angulaire	92
6.3.1	Exposé de la méthode	92
6.3.2	Matériau Jmc3	94
6.3.3	Matériau Jmc2	96
6.3.4	Matériau Fred	98
6.4	Conclusion	98
7	Histogramme du nombre local d'inclusions	103
7.1	Présentation	103
7.1.1	Choix du volume caractéristique	103
7.1.2	Choix de la forme du parallélépipède	105
7.1.3	Constitution de l'histogramme	105
7.2	Présentation des mesures	106
7.2.1	Structure homogène et sans agrégat	106
7.2.2	Structure déformée et sans agrégat	106
7.2.3	Structure agrégée	107
7.2.4	Structure avec alignement	107
7.3	Conclusion	109
8	Simulations à base de sphères dures	111
8.1	Généralités	111
8.1.1	Cas des faibles teneurs	111
8.1.2	Cas des fortes teneurs ordonnées	112
8.1.3	Cas des fortes teneurs sans ordre	112
8.2	Simulation de matériaux à base de sphères dures sous contrôle des histo- grammes du nombre de centres de sphères dans un domaine	112
8.2.1	Simulation de structures à forte densité à base de sphères dures	112
8.2.2	Mouvement des sphères dures	114
8.2.3	La création de trous	115
8.3	Résultats des simulations	116
8.3.1	Structure sans agrégat	116
8.3.2	Structure agrégée	116
8.3.3	Structure arrangée	117
8.4	Conclusion	117
	Conclusion	121

III	Prévision de Comportement	123
	Introduction	125
9	Calcul de Bornes analytiques	127
9.1	Permittivité effective	127
9.2	Modèles probabiliste de changement d'échelle	127
9.2.1	Présentation	127
9.2.2	Hypothèses	128
9.3	Généralisation du modèle aux propriétés complexes	130
9.3.1	Principe	130
9.3.2	Conditions	131
9.3.3	Description des bornes et construction des domaines	131
9.4	Morphologie du matériau hétérogène et Fonction de corrélation	134
9.5	Modèles de milieux aléatoires	135
9.5.1	Cas du schéma booléen	135
9.5.2	Cas particulier du modèles auto-dual à 2 dimensions	136
9.6	Application aux composites résine / noir de carbone	136
10	Méthode numérique	139
10.1	Résolution du problème	140
10.2	Exposé du premier algorithme	141
10.3	Exposé de l'algorithme optimisé	143
10.4	Comparaison des 2 algorithmes	145
10.5	Performance	145
10.6	Convergence / portée intégrale	146
11	Validation et application	149
11.1	Comparaison code / bornes	149
11.1.1	Validation à faible contraste	149
11.1.2	Validation à fort contraste	150
11.2	Validation sur des structures de référence périodiques	153
11.3	Étude du champ	154
11.4	Comparaison prévision / mesure sur matériaux réels	157
11.5	Application à des matériaux résine noir de carbone	157
11.6	Application aux matériaux élaborés par EADS	159
11.6.1	Résultats des mesures de permittivité diélectrique à 1GHz	160
12	Étude de la résine	163
12.1	Étude la résine par EELS	163
12.2	Étude de la résine par analyse d'images	166
12.2.1	Rappel sur quelques paramètres d'Haralick	168
12.2.2	Méthode de travail	170
12.2.3	Résultats	172

Conclusion	175
Conclusion générale	179
Bibliographie	180
Table des figures	186
Liste des tableaux	191

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les progrès de l'informatique offrent aux ingénieurs des capacités de calcul en augmentation constante. Dans un contexte de recherche constante de matériaux nouveaux doublé d'une réduction des coups de développement, la modélisation de problèmes physiques et la résolution de ceux-ci par simulation pour comprendre et optimiser le comportement de ces matériaux se fait principalement par l'utilisation d'outils mathématiques traduits en algorithmes ensuite implémentés informatiquement. Voici donc résumé le fil conducteur de cette thèse.

Cette étude, financée par une bourse DGA / CNRS, se propose de présenter des outils de caractérisation et de modélisation de matériaux composites. Cette modélisation est suivie dans un second temps par la présentation d'un algorithme de prévision du comportement diélectrique. Ainsi ce travail peut, via des aménagements minimes, être appliqué à la modélisation, la prévision de comportement diélectrique et à l'optimisation de nombreux matériaux composites. Deux classes de matériaux servent à illustrer l'utilisation de ces outils.

Dans un premier temps, des nano-matériaux composites résine / noir de carbone élaborés par EADS pour des applications de furtivité en Aéronautique militaire sont observés par microscopie électronique en transmission, caractérisés et modélisés en trois dimensions par l'utilisation de la morphologie mathématique et la théorie des modèles de structures aléatoires. Cette partie est la suite du travail effectué par Anthony Le Coënt puis Laurent Savary.

La deuxième partie de ce manuscrit présente la caractérisation morphologique 3D complète d'un matériau composite à base de matrice PMMA ou Aluminium renforcé d'inclusion de Silice ou Zircone-Silice observé par microtomographie à l'ESRF de Grenoble. Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet n°104 du programme matériaux du CNRS. La modélisation puis la simulation de ce composite font suite à sa caractérisation.

La prévision de comportement est le sujet de la troisième et dernière partie. Celle-ci a principalement pour but de prévoir le comportement diélectrique en service du nano-composite résine noir de carbone élaboré par EADS. Cette partie présente une méthode permettant de borner les propriétés diélectrique à la condition de connaître la morphologie et les propriétés de chacun des constituants. Une autre méthode basée sur un calcul numérique itératif permet une prévision de comportement plus précise.

Première partie

Étude d'un nano composite résine / noir de carbone

Introduction

Le but de ce travail de thèse est de comprendre et d'optimiser le comportement diélectrique d'un nano matériau composite élaboré par EADS. Ce composite est constitué d'une faible fraction de noir de carbone, la charge, intimement mélangée à de la résine. Le mélange de ces deux constituants, dont le contraste de permittivité diélectrique dépasse 10^3 [McLachlan(1992)], permet d'élaborer une gamme de matériaux aux propriétés diélectriques variées.

EADS cherche à utiliser ces composites dans le domaine de la furtivité où il est nécessaire d'utiliser des matériaux possédant de fortes capacités d'absorption d'ondes centimétriques, et possédant une masse la plus faible possible. Dans ce but, EADS élabore un matériau tri-couche formé d'une feuille de papier couverte du composite résine/noir de carbone. L'épaisseur du dépôt est comprise entre $40\mu m$ et $200\mu m$. L'imprégnation de la résine chargée par un papier de forme "nid d'abeille" permet d'obtenir le produit final servant de dispositif furtif pour l'aéronautique militaire. C'est ce tri-couche qui sert de base à notre étude [Delarue(2000a)].

Des composites résine / noir de carbone similaires (mais massifs et non imprégnés sur un papier) ont été élaborés par Corinne Marchand [Marchand(1998)] au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy et étudiés par Anthony Le Coënt [Coent(1995)] et Laurent Savary [Savary(1997)] [Savary(1998a)] au Centre des Matériaux P.M. Fourt et au Centre de Morphologie Mathématique de l'École des Mines de Paris.

Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'étude des propriétés du nano composite résine noir de carbone. Celles-ci vont dépendre, pour une teneur de charge donnée, de l'agencement du noir de carbone dans la matrice de résine. Le noir de carbone se présentant sous forme de sphères ne dépassant pas 25 nanomètres de diamètre, l'étude du matériau à une échelle nanoscopique est nécessaire.

Ainsi dans un premier chapitre, le matériau, son élaboration, sa préparation en vue d'une observation au microscope électronique en transmission sont présentés. Le processus de traitement des images obtenues en vue de segmenter les deux phases, le noir de carbone d'une part et la résine d'autre part termine le chapitre.

Le second chapitre présente des rappels concernant les modèles de structures aléatoires. Ces outils permettent la modélisation de la structure du nano-composite étudié par la composition de plusieurs schémas booléens de sphères. Une méthode permettant de corriger le

biais introduit dans l'image par l'épaisseur de l'échantillon (50 nanomètres), non négligeable devant la nano-structure (20 nanomètres) lors de l'observation MET, est présentée. Cette correction permet, par la suite, une simulation à trois dimensions du matériau observé à deux dimensions.

Les simulations à trois dimensions permettent, dans la dernière partie de ce manuscrit, la prévision du comportement diélectrique des matériaux résine / noir de carbone par l'application d'un code de calcul.

Chapitre 1

Observation et analyse d'image

Ce chapitre expose les techniques de préparation et d'analyse d'image qui ont été utilisées afin d'observer la structure de deux séries de matériaux composites biphasés pour en segmenter les deux phases. Cette étape est particulièrement importante et demande une grande attention. Le moindre défaut dans le processus de préparation des matériaux, dans l'acquisition des images ou dans le traitement des images, aura des conséquences désastreuses lors des étapes de caractérisation, simulation et prévision du comportement des matériaux.

Le matériau élaborés par EADS, possédant une structure nanoscopique, a nécessité une observation au microscope électronique en transmission. Cette observation, réalisée au Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'ENSMP (Evry), ne peut se faire sans une préparation lourde du matériau. Les images, numérisées, ont fait l'objet d'un traitement afin d'en segmenter les deux phases : le noir de carbone d'une part et la matrice de l'autre.

1.1 Élaboration des matériaux

Ces matériaux, élaborés par EADS, sont obtenus par trempes successives d'un papier mesurant environ $50\mu\text{m}$ d'épaisseur dans un bain de résine chargée d'une faible concentration en noir de carbone (autour de 4% massique) (voir figure 1.1).

La poudre de noir de carbone se présente sous forme de granules de 20 à 40 nanomètres de diamètre. Ces granules se rassemblent en agrégats pouvant atteindre 160 nanomètres. Ces agrégats ont tendance à s'agréger et former ainsi des chapelets (figure 1.2).

Il est important de noter que la force de cohésion entre les grains d'un même agrégat est très forte. Ainsi, le mélange initial du noir de carbone et de la résine dans la cuve se fait de façon très violente pour limiter au maximum la présence de "macro-agrégats" dans la solution. Pour éviter tout problème de sédimentation du noir de carbone ou de réticulation de la résine avant dépôt sur papier, une pompe mélange en permanence le bain pour qu'il reste utilisable pendant une durée qui peut atteindre plusieurs mois.

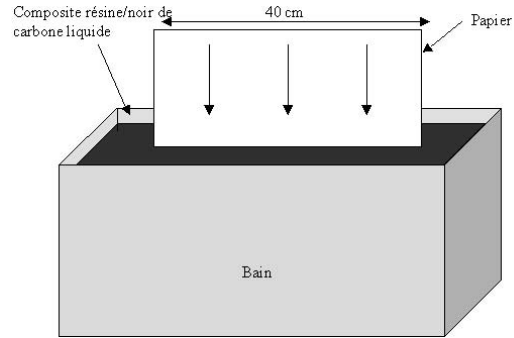


FIG. 1.1 – Élaboration du matériau

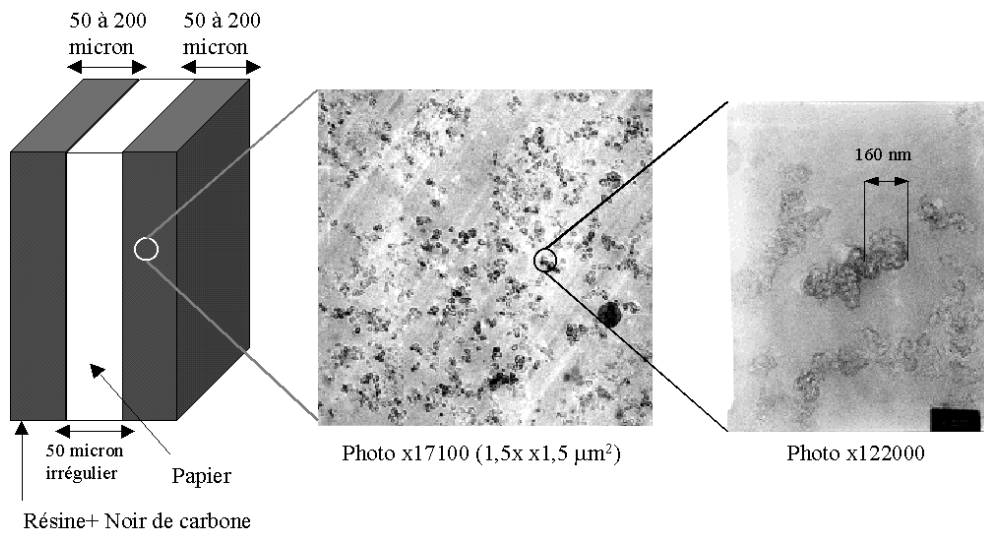


FIG. 1.2 – Description du Matériau, Première approche

1.2 Paramètres d'étude

L'Aérospatiale a pour ambition de fournir toute une gamme de matériaux furtifs adaptables aux diverses applications du domaine de la furtivité dans l'aéronautique. Ainsi plusieurs matériaux ont été fabriqués avec des paramètres d'élaboration différents. Les paramètres suivants ont été pris en compte :

1. Le concentration de noir de carbone
 - To avec un taux initial de 4% massique de noir de carbone
 - 0,6 To avec un taux initial de 2,4% massique de noir de carbone
 - 1,3 To avec un taux initial de 5,2% massique de noir de carbone
 - Résine pure
2. Le nombre de "trempes" ou de "couches" qui détermine l'épaisseur du dépôt. De 2 à 8 "trempes" ont été réalisées. Le dépôt sera d'autant plus épais que le nombre de trempes est élevé, bien sûr, mais aussi que la concentration de noir de carbone est forte. En effet une concentration plus élevée de noir de carbone dans le bain augmente la viscosité de la solution résine / noir de carbone. L'épaisseur du dépôt varie ainsi de 40 à 200 microns de chaque côté du papier.

1.3 Liste des matériaux étudiés

Description	Teneur en Noir de carbone	Nombre de couches
A3	Charge To : 4%	6 couches
A6	Charge To : 4%	4 couches
A8	Charge To : 4%	2 couches
B3	Résine pure : 0%	2 couches
B4	Résine pure : 0%	4 couches
B6	Résine pure : 0%	6 couches
B7	Résine pure : 0%	1 couches
C2	Charge 0,66 To : 2,4%	8 couches
C4	Charge 0,66 To : 2,4%	6 couches
D2	Charge 1,33 To : 5,2%	2 couches
D4	Charge 1,33 To : 5,2%	4 couches
D6	Charge 1,33 To : 5,2%	6 couches

TAB. 1.1 – Liste des matériaux étudiés

Nous verrons par la suite qu'il n'y a pas de différence, à l'exception de l'épaisseur du dépôt, entre les matériaux comportant la même lettre (même concentration car préparés avec le même bain). Ainsi, nous désignons par la suite les matériaux par leur lettre ou leur concentration. Le matériau A avec To de noir de carbone, la résine pure B, le composite C avec 0,66 To, le D avec 1,33 To.

1.4 Préparation pour l'observation

1.4.1 Découpage et collage

La première étape consiste en une découpe du matériau en carrés de 1 cm de coté. Ces derniers sont empilés et collés afin de constituer un sandwich (voir figure 1.3).

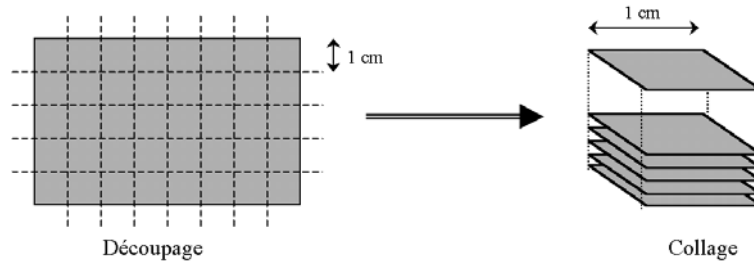


FIG. 1.3 – Étape 1 : Découpage et collage

1.4.2 Mise en résine et tronçonnage

L'empilement de matériau est ensuite enrobé dans une résine. Après durcissement, le bloc de résine peut être découpé (figure 1.4), avec une lame en carbure de silicium de 200 microns d'épaisseur, selon les besoins de l'observation (figure 1.5).

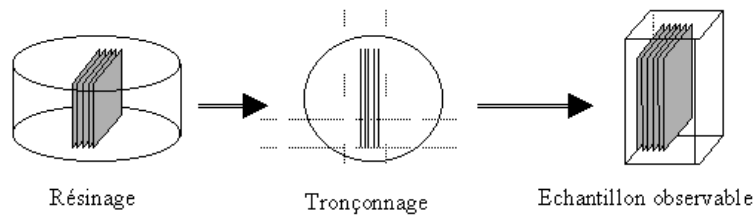


FIG. 1.4 – Étape 2 : Résinage et tronçonnage

- Sens transversal : observation de la structure composite/papier/composite.
- Sens longitudinal : observation de la structure du composite résine/noir de carbone sur un champ large (Microscopie électronique en transmission).

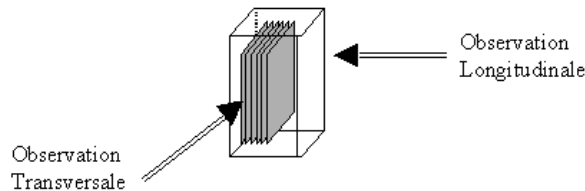


FIG. 1.5 – Modes d'observation

1.5 Observation

Trois types d'observation peuvent être effectués sur cette préparation.

- Microscopie optique.
- Microscopie électronique à balayage.
- Microscopie électronique à transmission.

Pour la microscopie optique, un simple polissage (jusqu'à 1 micron) après le découpage suffit pour permettre une observation correcte. La microscopie électronique à balayage, quant à elle nécessite un polissage un peu plus fin (1/4 de micron) et une métallisation.

La microscopie électronique en transmission requiert une préparation plus lourde. Contrairement à la microscopie optique ou électronique à balayage, où la préparation d'une surface plane est nécessaire et suffisante, la microscopie électronique en transmission nécessite la préparation d'une lame mince (inférieure à 80 nanomètres). Celle-ci est obtenue par l'utilisation d'un ultramicrotome à lame diamant.

1.5.1 Observation optique

La microscopie optique permet une observation à un grossissement inférieur à X50. Elle permet d'observer les dimensions du matériau, l'épaisseur de dépôt, l'interface papier/composite. Ce type d'observation nous a permis de comprendre que la résine ne pénètre pas dans le papier. De plus, nous avons pu constater que le papier a une épaisseur très irrégulière. En effet, il est constitué de fibres. Son épaisseur moyenne de 50 microns est une "épaisseur moyenne maximale". Mais il est clair qu'entre l'enchevêtrement de ces fibres l'épaisseur effective peut être très inférieure.

1.5.2 Observation par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet une observation à un grossissement compris entre X50 et X1000. Elle permet de visualiser les interfaces papier/composite et, surtout, composite/composite s'il y a eu plusieurs trempes. Mais, quel que soit le mode d'observation, nous n'avons pu mettre en évidence la moindre interface composite/composite. Donc, il semble probable que le processus de trempe multiple ne génère pas de stratification.

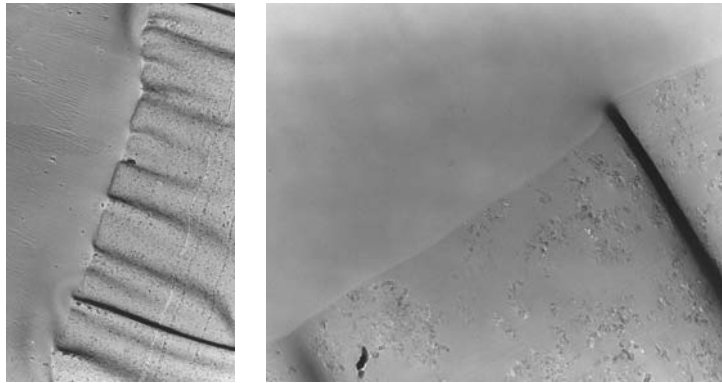
1.5.3 Observation par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission, pour sa part, reste le mode d'observation le plus intéressant et le plus riche. Elle permet une observation avec un grossissement compris entre X1000 et X550000. Avec cette gamme d'échelle d'observation, il est possible

de distinguer clairement les grains de noir de carbone, les agrégats et les agglomérats.

Les observations ont été effectuées au Centre de Matériaux d'Evry avec un microscope électronique en transmission de type Philips EM400. Une tension de 300 keV a été utilisée, et les observations ont été effectuées en contraste de diffraction avec une défocalisation négative d'environ -100 nanomètres.

Une observation "transversale" nous a permis de constater que, là encore, il est impossible de distinguer la moindre stratification composite/composite due à la synthèse multicouche du matériau (voir Tab. 1.2). La dégradation entraînée par la préparation de la lame par ultramicrotomie ne permet pas d'observer une interface composite/papier de manière satisfaisante. Ce type d'interface est trop fragile et renforce l'idée selon laquelle la résine ne pénètre pas dans le papier. De même, aucune variation de concentration n'a été observée dans le composite résine/noir de carbone selon l'axe transversal.



TAB. 1.2 – Visualisation de l'interface du composite résine noir de carbone avec la colle (cf. figure 1.3). A cette échelle, le carbone est réparti de façon homogène

L'observation d'une lame de matériau selon l'axe transversal est particulièrement adaptée à une étude morphologique de la répartition du noir de carbone dans la résine. En effet, pour que celle-ci soit satisfaisante, il faut avoir accès à une surface observable suffisante.

1.6 Commentaire

De cette étude préliminaire, nous pouvons donner les conclusions suivantes :

- La résine ne pénètre pas dans le papier.
- Le papier n'a pas une épaisseur régulière.
- La concentration de noir de carbone dans la résine semble visiblement constante (pas de ségrégation).
- Aucune stratification n'est visible sur les matériaux multicouches.

Au vu de ces résultats, il apparaît fondé d'étudier la microstructure à une échelle nanométrique. Les résultats trouvés sur une zone réduite sont caractéristiques de la structure résine/noir de carbone dans son ensemble. Cette hypothèse est vérifiée par la suite (cf. paragraphe 2.2). Cette approche a pour avantage de nous affranchir de la présence du papier qui, de part son irrégularité, pourrait apporter des artefacts aux résultats.

Dans la suite de ce travail, nous nous focalisons sur l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique en transmission. Ces observations sont faites à un grandissement de X17100. Cette échelle est la plus favorable pour rendre possible la description de la répartition du noir de carbone dans la résine. En effet, le champ est alors suffisant pour observer le noir de carbone, les agrégats et les agglomérats avec une résolution suffisante. Ce choix est aussi justifié au paragraphe 2.2 lors de la visualisation des covariances de ces images.

1.7 Traitement d'images

Dans ce paragraphe, nous présentons une méthode permettant de transformer une image numérique en une image binaire. Cette simplification d'image doit se faire avec un minimum de perte d'informations sur la structure.

1.7.1 Numérisation

Suite à l'observation par microscopie électronique en transmission, des négatifs photos ont été obtenus. Ces négatifs sont numérisés, en niveaux de gris, par un scanner haute résolution. A partir de cette étape, il est possible de traiter ces images sur ordinateur. Les images font 512×512 pixels représentant $1,5 \times 1,5 \mu m^2$. La résolution est de l'ordre de 3 nanomètres par pixel.

1.7.2 Filtrage, traitements numériques

Le traitement d'image utilisé ici n'est présenté qu'à titre d'information. En effet, il ne présente pas d'originalité. Il constitue une technique standard fonctionnant sur des images ne posant pas de problèmes particuliers. Ce traitement a été effectué avec le logiciel Aphelion.

Les images sont tout d'abord nettoyées en réduisant le bruit basse et haute fréquences. Cette opération est effectuée dans l'espace de Fourier en appliquant un masque sur l'image. Pour une image telle que celle de la figure 1.6 (512×512 pixels) le masque appliqué dans l'espace de Fourier sera un disque de diamètre 200 pixel^{-1} avec un trou de diamètre 5 pixel^{-1} . Nous ne conservons ainsi que les fréquences comprises entre 15 et 600 nanomètres.

Suite à cette opération, les grains de noir de carbone (sombre) sont extraits par un filtre

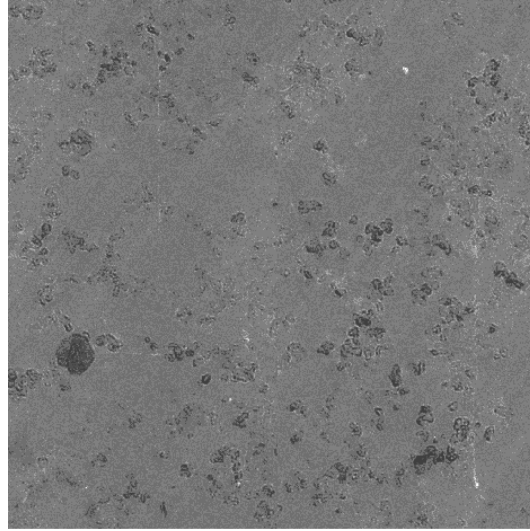


FIG. 1.6 – Image initiale : Grandissement X17100, 1.5 micron de côté

chapeau haut de forme noir (résidu de la fermeture). La taille de la fermeture, pour un grandissement de X17100, est de 7 pixels (soit environ 21 nanomètres).

1.7.3 Seuillage et traitements binaires

Après le filtrage, l'image est seuillée manuellement. Il reste fréquemment de petits artefacts qui sont éliminés par une érosion suivie d'une reconstruction. Ainsi, après toutes ces opérations, l'image numérique de la figure 1.6 est transformée en une image binaire (figure 1.7). Notons que nous avons choisi de donner la couleur blanche (valeur 1) au noir de carbone et la couleur noir (valeur 0) à la matrice.

1.7.4 Résumé de l'algorithme de binarisation

- Numérisation des négatifs
- Transformée de Fourier de l'image
- Application d'un masque (intersection de l'image par un disque de rayon 200 pixels avec un trou de rayon 5 pixels)
- Transformée de Fourier inverse
- Chapeau haut de forme (résidu de fermeture) de taille 7 pixels
- Seuillage manuel
- Érosion reconstruction

Cette méthode simple a pour avantage d'être très robuste et de fonctionner sur toutes les images obtenues, sans restriction. En effet, cette méthode n'est pas sensible aux variations d'intensité d'éclairage (bruit basse fréquence) introduite par la présence de très légères irrégularités d'épaisseur ou de développement de négatifs. Par ailleurs les micro-rayures sont filtrées (bruit haute fréquence).

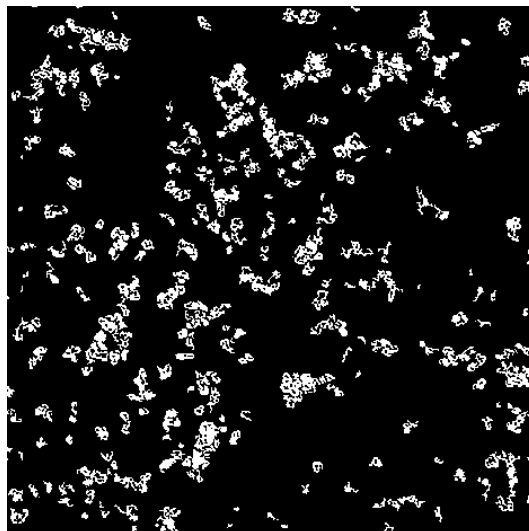


FIG. 1.7 – Image binaire

1.8 Conclusion

Le matériau composite à base de résine et de noir de carbone a été étudié à différentes échelles, tant microscopiques que nanométriques. Les premières observations ont permis de mettre en évidence l'absence d'imprégnation de la résine avec le papier. Une observation plus précise a permis de vérifier une répartition homogène des agrégats de noir de carbone, c'est à dire l'absence de ségrégations macroscopiques ou de stratification du matériau suite à sa synthèse multicouche.

Cette étude nous a permis de déterminer le grandissement optimal pour l'étude morphologique du composite (étude la répartition du noir de carbone). Ainsi, dans la suite, la caractérisation de la répartition des agrégats de noir de carbone dans la résine sera réalisée avec des images acquises sous un grandissement de $\times 17100$.

Chapitre 2

Modélisation et Simulation

Le chapitre précédent nous a permis d'obtenir, à partir d'un matériau brut, des images binarisées faisant la distinction entre le noir de carbone et la résine. Ces images font l'objet, dans ce chapitre, d'une caractérisation par des mesures morphologiques (particulièrement la covariance). Celle-ci permet de résumer l'information d'une structure à une signature. Cette information sera encore résumée par l'application de la théorie des modèles de structures aléatoires, et particulièrement par l'application d'une composition de schémas booléens de sphères. L'information de la structure est alors réduite à 6 paramètres.

La modélisation d'une structure par des modèles de structures aléatoires a particulièrement pour avantage de faciliter sa simulation tant à deux qu'à trois dimensions. Les simulations, présentées à la fin de cette partie, permettront, par l'application d'un code de calcul, la prévision du comportement électromagnétique en service en vue de la compréhension et de l'optimisation de la répartition du noir de carbone.

Nous faisons maintenant une brève présentation de la théorie des ensembles aléatoires. Différents modèles de structures aléatoires, ainsi que leurs propriétés, sont exposés ensuite. Parmi ces modèles, le choix pour simuler les nano-composites résine / noir de carbone s'est porté sur le schéma booléen de sphères. Ce modèle est calé dans un second paragraphe. Un troisième paragraphe présente une méthode pour basculer les paramètres d'une hiérarchie de schémas booléens modélisant l'image d'une lame épaisse 2D vers des paramètres de structure 3D. En effet l'observation d'une structure par microscopie électronique en transmission dont l'épaisseur de lame n'est pas infiniment mince par rapport à la structure pose problème. Enfin des simulations sont effectuées et comparées aux structures réelles.

2.1 Modèles de structures aléatoires

La théorie des ensembles aléatoires est présentée dans son intégralité dans le livre de Matheron [Matheron(1975)]. De nombreuses applications sont disponibles dans la littérature [Serra(1982)] [Jeulin(1991)] [Jeulin(1995)] [Coent(1995)] [Coent(1996)]. Nous allons essentiellement rappeler ici les principales propriétés des schémas booléens, d'une combinaison

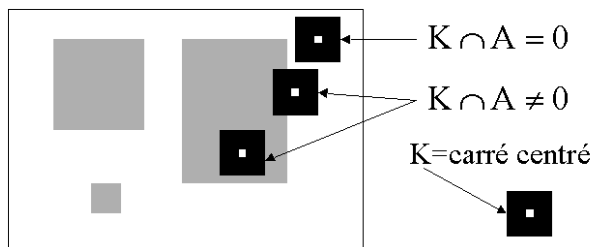


FIG. 2.1 – Calcul de $T(K)$ par analyse d'image. K est un carré. Le point où le test $K \cap A$ est effectué se trouve au centre du carré

de schémas booléens puis l'influence des grains primaires utilisés sur les propriétés.

2.1.1 Capacité de Choquet

Un schéma booléen est un modèle de structure aléatoire A constitué par l'implantation de grains primaires aléatoires (avec possibilité de recouvrement) sur des points poissonniens avec une certaine intensité θ (nombre moyen de points par unité de volume). Il en résulte une proportion p de la phase A du composite et une proportion $q = 1 - p$ du complément A^c . Un schéma booléen dépend de deux paramètres :

- La loi de formation des grains primaires.
- La densité des points d'implantation.

Ce type d'ensemble aléatoire peut entièrement être défini par sa capacité de Choquet. Ainsi, pour un compact K la capacité de Choquet $T(K)$ s'exprime de la façon suivante [Matheron(1972)] :

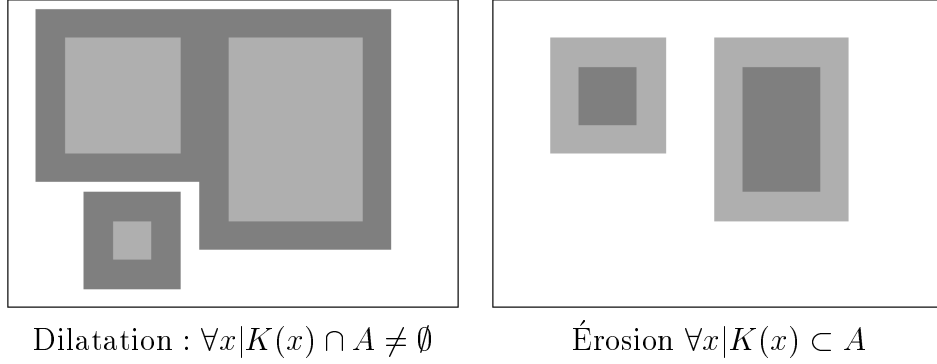
$$T(K) = 1 - Q(K) = P\{K \cap A \neq \emptyset\} = 1 - P\{K \subset A^c\}$$

Cette capacité peut aussi être écrite comme la fraction volumique V_v de la phase A dilatée par le compact \check{K} (transposé de K) :

$$T(K) = V_v(A \oplus \check{K})$$

de même la fonctionnelle $Q(K)$ peut s'écrire comme étant l'érosion du complémentaire A^c par le compact \check{K} :

$$Q(K) = V_v(A^c \ominus \check{K})$$

FIG. 2.2 – Dilatation $A \oplus \tilde{K}$ et érosion $A \ominus \tilde{K}$ d'une image par un carré centré

Cette seconde notation a pour avantage de rendre la capacité de Choquet, pour un compact K , directement mesurable par analyse d'image. En effet si :

- $K = \{x\}$
 K est réduit à un point. Dans ce cas la capacité de Choquet $T(x)$ donne la fraction volumique de l'ensemble aléatoire A
 $T(x) = P\{x \in A\} = p = V_v(A)$ et $Q(x) = q = V_v(A^c)$
- $K = \{x, x + h\}$
 K est un bipoint. Dans ce cas, $Q(x, x + h)$ est la covariance de A^c notée $C(h)$. Cette mesure est largement utilisée par la suite.
 $Q(x, x + h) = C(h) = P\{x \in A^c, x + h \in A^c\}$
- $K = \{x, x + h_1, x + h_2\}$
 K est un triplet de points. $Q(x, x + h_1, x + h_2)$ donne la probabilité à 3 points d'appuis. Cette fonctionnelle est utilisée pour les calculs de bornes du 3^{ième} ordre

L'intérêt de la généralisation de notation de ces fonctionnelles à partir de leur capacité de Choquet est de deux ordres. Tout d'abord l'expression théorique $T(K)$ de certains modèles est connue. Ensuite la capacité de Choquet de n'importe quel modèle avec n'importe quel compact peut facilement être obtenue par analyse d'image. A titre d'exemple la covariance d'une image peut être obtenue par la mesure de la surface du complémentaire A^c érodé par le segment h intersecté par le champ Z de l'image lui même érodé par le segment h . Cette mesure étant normalisée par la mesure du champ de l'image érodée :

$$C(h) = \frac{\bar{\mu}_2((A^c \ominus h) \cap (Z \ominus h))}{\bar{\mu}_2(Z \ominus h)}$$

où μ_d est la mesure de Lebesgue dans R^d et $\bar{\mu}_d$ sa moyenne sur les différentes réalisations (images). Nous allons appliquer maintenant ces résultats aux schémas booléens.

2.1.2 Le schéma booléen

Un schéma booléen dans R^d [Matheron(1967)] [Matheron(1975)] [Serra(1982)] [Jeulin(1991)] est obtenu par implantation de grains primaires aléatoires A' , avec possibilité de recouvre-

ment, sur des points poissonniens x_k avec une intensité θ_d :

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

La loi d'un schéma booléen, qui dépend uniquement de la densité de point θ_d et de la loi de formation des grains, possède les propriétés de stabilité suivante :

- L'union de deux schémas booléens indépendants est encore un schéma booléen.
- Le dilaté d'un schéma booléen par un compact fixe est encore un schéma booléen.
- L'intersection d'un schéma booléen de dimension n par un i -plan de dimension inférieure est encore un schéma booléen.

Pour le schéma booléen, la capacité de Choquet s'écrit ainsi :

$$T(K) = 1 - Q(K) = 1 - e^{-\theta_d \bar{\mu}_d(A' \oplus \check{K})} = 1 - q^{\frac{\bar{\mu}_d(A' \oplus \check{K})}{\bar{\mu}_d(A')}}}$$

où $A' \oplus \check{K} = \bigcup_{x \in K} A'_x$ est le résultat de la dilatation de A' par K [Serra(1982)], μ_d est la mesure de Lebesgue dans R^d et $\bar{\mu}_d$ sa moyenne sur les réalisations de A' .

2.1.3 Les grains primaires

Pour aller plus loin dans la description des schémas booléens, nous nous intéressons maintenant à différents grains primaires pouvant constituer un schéma booléen. La notion de covariogramme géométrique est introduite dans un premier temps et permet par la suite d'obtenir une expression analytique explicite de diverses capacités de Choquet. Des expressions de la covariance, très utilisées dans la suite de cette thèse, sont présentées en fin de paragraphe.

Le covariogramme géométrique

Le covariogramme géométrique d'un ensemble X de grains primaires est la mesure de Lebesgue de $X \cap X_{-h}$ noté :

$$K(h) = \mu_d(X \cap X_{-h}) = \mu_d(X \ominus h)$$

En particulier pour $h = 0$, $K(0) = \mu_d(X)$. Par ailleurs le covariogramme géométrique centré est défini par :

$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)} = \frac{\mu_d(X \cap X_{-h})}{\mu_d(X)}$$

Applications à différentes populations de sphères

Nous présentons dans ce paragraphe le covariogramme géométrique pour différentes populations de sphères dont les diamètres suivent une loi de densité $f(x)$. En effet intuitivement

il semble probable que des sphères soient le meilleur moyen de modéliser les grains et les agrégats de noir de carbone. Dans le cas le plus général nous avons [Jeulin(1991)] :

$$\bar{K}(h) = \frac{\pi}{6} \left(\int_h^\infty x^3 f(x) dx - \frac{3h}{2} \int_h^\infty x^2 f(x) dx + \frac{h^3}{2} \int_h^\infty f(x) dx \right)$$

puis en rappelant l'expression du covariogramme géométrique centré moyen d'une population de grains primaires :

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

En appliquant cette formule aux différentes lois suivantes nous obtenons :

- Sphère de diamètre D

$$\bar{r}(h) = 1 - \frac{3h}{2D} + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{D} \right)^3 \text{ pour } 0 \leq h \leq D$$

- Loi uniforme entre 0 et D

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{D} \text{ pour } 0 \leq x \leq D \\ &= 0 \text{ pour } x \geq D \end{aligned}$$

$$\bar{r}(h) = 1 - \frac{2h}{D} + 2 \left(\frac{h}{D} \right)^3 - \left(\frac{h}{D} \right)^4 \text{ pour } 0 \leq h \leq D$$

- Lois linéaires

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{2}{kD^2} x \text{ pour } 0 \leq x \leq kD \\ &= \frac{2}{D(1-k)} \left[1 - \frac{x}{D} \right] \text{ pour } kD \leq x \leq D \\ &= 0 \text{ pour } x \geq D \text{ et } x < 0 \end{aligned}$$

– avec $k = 0$

$$\bar{r}(h) = 1 - \frac{5h}{2D} + 5 \left(\frac{h}{D} \right)^3 - 5 \left(\frac{h}{D} \right)^4 + \frac{3}{2} \left(\frac{h}{D} \right)^5 \text{ pour } 0 \leq h \leq D$$

– avec $k = 0.5$

$$\begin{aligned} \bar{r}(h) &= 1 - \frac{7h}{3D} + \frac{8}{3} \left(\frac{h}{D} \right)^3 - \frac{8}{5} \left(\frac{h}{D} \right)^5 \text{ pour } 0 \leq h \leq D/2 \\ &= \frac{16}{15} - \frac{8h}{3D} + \frac{16}{3} \left(\frac{h}{D} \right)^3 - \frac{16}{3} \left(\frac{h}{D} \right)^4 + \frac{8}{5} \left(\frac{h}{D} \right)^5 \text{ pour } D/2 \leq h \leq D \end{aligned}$$

– avec $k = 1$

$$\bar{r}(h) = 1 - \frac{15}{8} \frac{h}{D} + \frac{5}{4} \left(\frac{h}{D}\right)^3 - \frac{3}{8} \left(\frac{h}{D}\right)^5 \quad \text{pour } 0 \leq h \leq D$$

• Loi exponentielle

$$f(x) = \frac{1}{D} e^{-\frac{x}{D}} \quad \text{pour } x \geq 0$$

$$E(X) = D$$

$$\bar{r}(h) = \left(1 + \frac{h}{2D}\right) e^{-\frac{h}{D}} \quad \text{pour } 0 \leq h$$

• Loi Gamma

$$f(x, a, b) = \frac{1}{b^a \Gamma(a)} x^{a-1} e^{-\frac{x}{b}} \quad \text{pour } x \geq 0$$

$$E(X) = ab$$

La loi exponentielle est un cas particulier de la loi Gamma pour $a = 1$. Pour $a > 1$, cette loi présente une queue sur les fortes valeurs. Elle est donc bien adaptée aux cas d'échelles multiples.

$$\begin{aligned} \bar{r}(h, a, b) &= (1 - F(h, a + 3, b)) - \frac{3}{2} \frac{h}{b} \frac{1}{a + 2} (1 - F(h, a + 2, b)) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{h}{b}\right)^3 \frac{1}{(a + 2)(a + 1)a} (1 - F(h, a, b)) \\ &\text{pour } 0 \leq h \end{aligned}$$

avec

$$F(x, a, b) = \frac{1}{b^a \Gamma(a)} \int_0^x u^{a-1} e^{-\frac{u}{b}} du$$

$$f(x, a, b) = \frac{1}{b^a \Gamma(a)} x^{a-1} e^{-\frac{x}{b}}$$

Covariance d'un schéma booléen de sphères

A partir des éléments présentés dans les paragraphes précédents, il est intéressant de remarquer qu'il est possible d'obtenir l'expression analytique de la covariance non pas d'un schéma booléen de sphères mais de son complément. En effet nous avons vu que :

$$Q(K) = q \frac{\bar{\mu}_d(A' \oplus \bar{K})}{\bar{\mu}_d(A')}$$

Dans le cas de la covariance où K est un bipoint de longueur h il vient :

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

$Q(h)$ étant la covariance du complémentaire de A et q sa fraction volumique. Bien sur la fraction volumique de A est égal à $p = 1 - q$. Il est possible de basculer de $C(h)$ vers $P(h)$, la covariance de A , avec la formule suivante :

$$C(h) = 1 - 2p + P(h)$$

et réciproquement

$$P(h) = 1 - 2q + C(h)$$

Ainsi nous voyons à ce stade qu'un schéma booléen de sphères est entièrement défini par sa fraction volumique et sa loi de densité de sphères. De plus, dans la plupart des cas une expression analytique relativement simple de la covariance est obtenue.

2.1.4 Combinaison des ensembles aléatoires de base

Lors de l'étude de matériaux réels, il est fréquent d'être confronté à des matériaux composites constitués de plusieurs échelles de structure. Dans ce cas un ensemble aléatoire simple ne pourra pas le décrire. Ainsi pour décrire des matériaux plus complexes il est nécessaire de combiner plusieurs ensembles aléatoires [Jeulin(1995)].

Union et intersection d'ensembles aléatoires

Une première façon de combiner des ensembles aléatoires est de considérer l'union ou l'intersection des deux ensembles aléatoires indépendants A_1 et A_2 . Puisque nous avons :

$$(A_1 \cup A_2)^c = A_1^c \cap A_2^c$$

Nous pouvons nous limiter à l'intersection. Dans le cas de l'intersection, $p = p_1 p_2$ et :

$$\begin{aligned} P(K) &= P\{K \subset (A_1 \cap A_2)\} \\ &= P\{K \subset A_1\} P\{K \subset A_2\} \end{aligned}$$

Covariance d'une union de schémas booléens

Comme nous l'avons vu précédemment, seule la covariance du complément d'un schéma booléen est directement exprimable ($C(h) = q^{2-r(h)}$). L'union de deux ensembles A_1 et A_2 , correspondant à l'intersection de leurs compléments, amène à une expression directe de la covariance de l'intersection de leur complément. Ainsi la covariance d'une union de schémas booléens $C(h)$:

$$\begin{aligned}
C_1(h) &= P\{x \in A_1^c; x+h \in A_1^c\} \\
C_2(h) &= P\{x \in A_2^c; x+h \in A_2^c\} \\
C(h) &= C_1(h)C_2(h)
\end{aligned}$$

Covariance d'une intersection de schémas booléens

Dans ce cas, il ne faut pas faire le produit des covariances des compléments de schéma booléen (produit des $C_i(h)$), mais le produit des covariances de leur complément. $P(h) = P\{x \subset A; x+h \subset A\}$ n'étant pas directement exprimable, nous utilisons :

$$\begin{aligned}
P_1(h) &= 1 - 2q_1 + C_1(h) = P\{x \subset A_1; x+h \subset A_1\} \\
P_2(h) &= 1 - 2q_2 + C_2(h) = P\{x \subset A_2; x+h \subset A_2\} \\
C(h) &= P_1(h)P_2(h) \\
P(h) &= 1 - 2(1 - q_1)(1 - q_2) + P_1(h)P_2(h)
\end{aligned}$$

Modèles hiérarchique

Un modèle hiérarchique simple avec deux échelles séparées peut être construit en deux étapes [Coent(1995)] [Jeulin(1991)] [Jeulin(1997)] :

- on commence par une partition de l'espace en cellules,
- chaque cellule est intersectée par une réalisation d'un second ensemble aléatoire (avec des paramètres aléatoires). Les réalisations dans les cellules séparées sont indépendantes.

N'importe quelle partition aléatoire peut être utilisée dans cette construction. Tout type d'ensemble aléatoire (modèle mosaïque, modèle booléen, modèle de feuilles mortes, etc...) peut être utilisé dans la seconde étape.

Un exemple de simulation de modèle hiérarchique est présenté figure 2.3. Ce modèle est construit à partir d'une partition de Poisson de l'espace en cellules. Chaque cellule est intersectée par un schéma booléen de disques, de densité d (avec la probabilité 0.5) ou $5d$ (avec la probabilité 0.5). Les droites de la partition sont absentes de la structure finale. Cette simulation d'un ensemble aléatoire à deux échelles peut représenter un matériau biphasé ayant des fluctuations locales de fraction volumique.

Covariance analytique du nano composite résine noir de carbone

A titre d'exemple nous allons calculer l'expression analytique de la covariance des images des lames (épaisse d'environ 50 nanomètres) du nano composite élaboré par EADS. Savary a effectué ce même travail sur des matériaux élaborés par le LSGC de Nancy [Savary(1999)]. Le

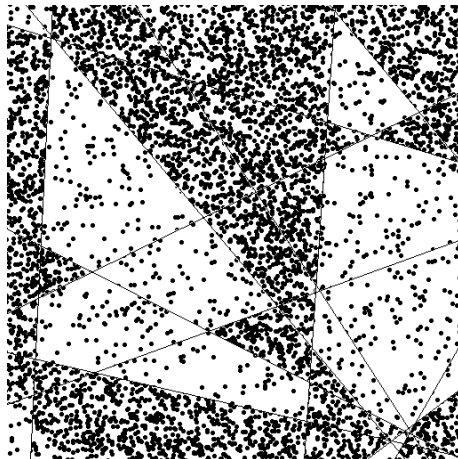


FIG. 2.3 – Réalisation d'un modèle hiérarchique à deux échelles : mosaïque poissonnienne / schéma Booléen de disques.

matériau élaborés par EADS est constitué de grains de noir de carbone avec des diamètres de l'ordre de 32 nanomètres. Ceux-ci ayant un diamètre plus faible que l'épaisseur de la lame, les grains sont modélisés avec des cylindres (projection dans la troisième dimension de disques) 2.6. Les grains de noir de carbone sont regroupés en agrégats ayant une taille moyenne de l'ordre de 130 nanomètres. Enfin il existe des zones vides entre ces agrégats d'un diamètre variable (100 à 160 nanomètres selon la concentration de noir de carbone).

Chacune de ces trois échelles de structures va être modélisée par un schéma booléen. Les agrégats sont modélisés par l'intersection de deux schémas booléens de sphères de rayon fixe. Le vide entre les agrégats est modélisé par l'intersection des agrégats avec le complément d'un schéma booléen de sphère (loi exponentielle).

Ainsi figure 2.4 présente les 3 schémas booléens servant de base à la modélisation du nano composite résine noir de carbone .

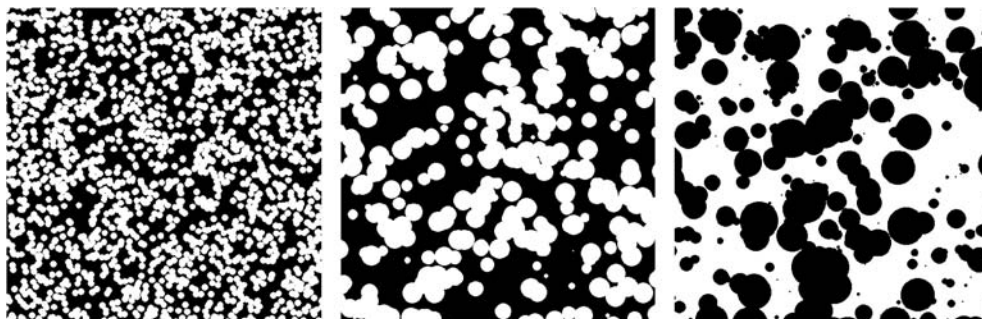


FIG. 2.4 – Trois Schémas booléens de sphères servant de base à la modélisation du matériau élaboré par EADS

- Cylindres (approximation la forme sphérique des grain de noir de carbone dilaté par l'épaisseur de la lame) de diamètre fixe $d_1 = 32$ nanomètres modélisant le noir de carbone. $p_1 = 48\%$
- Sphères de diamètre fixe $d_2 = 130$ nanomètres modélisant les agrégats. $p_2 = 46\%$
- Ensemble de sphères de loi exponentielle centré sur $d_3 = 120$ nanomètres. $q_3 = 53\%$

La covariance de chacune de ces réalisations, respectivement $C_1(h)$, $C_2(h)$ et $C_3(h)$ s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} C_1(h) &= (1 - p_1)^{2 - \text{Arccos}\left(\frac{h}{D}\right) - \frac{h}{D}} \sqrt{1 - \left(\frac{h}{D}\right)^2} \\ C_2(h) &= (1 - p_2)^{1 + \frac{3h}{2D_2} - \frac{1}{2}} \left(\frac{h}{D_2}\right)^3 \\ P_3(h) &= (1 - q_3)^{2 - \frac{h}{D_3}} e^{-\frac{h}{D_3}} \end{aligned}$$

L'intersection des deux premiers (figure 2.5) schéma booléen s'exprime ainsi :

$$P_{1+2}(h) = P_1(h)P_2(h) = (1 - 2q_1 + C_1(h))(1 - 2q_2 + C_2(h))$$

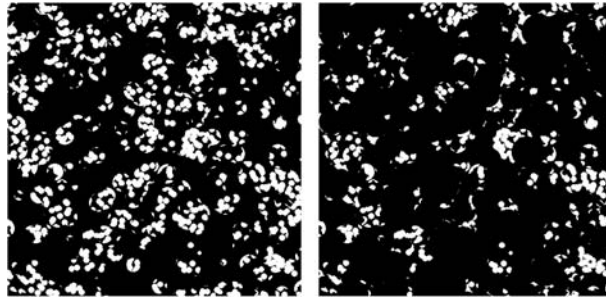


FIG. 2.5 – Intersection des deux premiers puis des trois schéma booléens de base

Enfin, l'intersection des trois schémas booléens présente une covariance ayant l'expression suivante :

$$P(h) = P_1(h)P_2(h)P_3(h)$$

$$P(h) = \left(1 - 2q_1 + q_1^{2 - \text{Arccos}\left(\frac{h}{D_1}\right) - \frac{h}{D_1}} \sqrt{1 - \left(\frac{h}{D_1}\right)^2} \right) \left(1 - 2q_2 + q_2^{1 + \frac{3h}{2D_2} - \frac{1}{2}} \left(\frac{h}{D_2}\right)^3 \right) \left(p_3^{2 - \frac{h}{D_3}} e^{-\frac{h}{D_3}} \right)$$

$$C(h) = 1 - 2p_1p_2p_3 + P(h)$$

Ainsi il se dégage à ce stade qu'il est possible de simplifier l'information sur la structure des matériaux EADS à l'intersection de 3 schémas booléens. Ainsi une telle structure ne dépend que de 6 paramètres : 3 distributions de compacts (disques de diamètre fixe de 32 nanomètres, sphères de diamètre fixe de 130 nanomètres, sphères de diamètre variable selon une distribution exponentielle) et 3 fractions volumiques p_1, p_2, q_3 .

2.1.5 Correction d'épaisseur pour la fraction volumique

A ce stade, nous sommes théoriquement capables de modéliser les images obtenues par microscopie électronique à transmission. Mais il est important de noter que l'épaisseur de la lame mince est grande devant la microstructure.

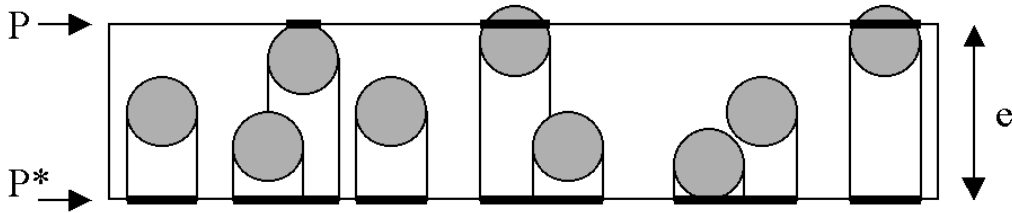


FIG. 2.6 – Section induite par une lame et par un plan

Ainsi la modélisation des lames minces, au paragraphe précédent, a fait appel à un schéma booléen de disques de diamètre 32 nanomètres. Cette modélisation est correcte pour modéliser des lames minces à 2D dont l'épaisseur est grande devant la microstructure (entre 50 et 80 nanomètres d'épaisseur). Mais pour atteindre les propriétés spatiales de la structure 3D, il est nécessaire de trouver les paramètres d'une lame infiniment mince modélisée par des compacts ayant des représentations isotropes en 3D. Les sphères, par exemple, ont une représentation isotrope en 3D ; les disques, par contre, se représentent en 3D par des cylindres.

La correction d'épaisseur permet de corriger la teneur du schéma booléen de la structure la plus fine en considérant l'effet de la dilatation par l'épaisseur de la lame sur les particules sphériques [Savary(1999)]. Il est plus correct de modéliser la lame épaisse avec des cylindres pour ensuite faire l'approximation d'une sphère dilatée (nous négligeons alors l'influence des demi sphères couvrant les cylindres) que de modéliser la lame épaisse par des sphères pour la structure la plus fine.

L'inconvénient de travailler avec des sections épaisses peut être surmonté, tout au moins pour des ensembles compacts convexes. Considérons la section d'un ensemble compact convexe X prise dans une coupe d'épaisseur e , et la projection de cette section sur une face de la lame (le plan Π). Nous voyons (Figure 2.7) que l'étude de la projection de la section mince est équivalente à, premièrement, dilater X par le segment e normal à la section, puis étudier la section du dilaté $X \oplus e$ par un plan Π . A partir de mesures issues de lames minces, il est possible de retrouver les propriétés géométriques de l'ensemble compact

convexe X [Matheron(1975)] [Miles(1976)] [Serra(1982)].

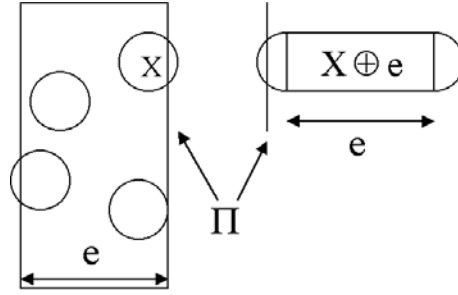


FIG. 2.7 – Une section de X d'épaisseur e est équivalente à une section d'épaisseur nulle de $X \oplus e$

Dans cette section, nous considérons que les particules de noir de carbone sont distribuées dans la résine suivant une structure aléatoire de type schéma Booléen de sphères. Nous parlerons donc de grains primaires A' sphériques de rayon R . L'ensemble aléatoire $A = \bigcup A'_{x_k}$ représente les particules de noir de carbone, et son complémentaire A^c représente la résine.

Soient p la fraction volumique du noir de carbone dans le composite (fraction volumique du schéma Booléen A), et $q = 1 - p$ la fraction volumique de la résine (fraction volumique du complémentaire A^c).

$$q = \exp[-\theta_3 \cdot \bar{\mu}_3(A')]$$

Sur nos clichés de microscopie, nous mesurons une densité $p^* = 1 - q^*$ qui correspond à la densité d'un schéma Booléen de sphères A' de rayon R dilatées par un segment de longueur e , ayant la même densité poissonnienne θ_3 que le schéma Booléen de sphères. Soit A'' un grain primaire sphérique de rayon R dilaté par un segment de longueur e : $A'' = A' \oplus e$.

$$q^* = \exp[-\theta_3 \cdot \bar{\mu}_3(A'')]$$

en éliminant θ_3 des Équations précédentes, on obtient :

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

Rappelons que :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_3(A') &= \mathcal{V}(A') = \frac{4}{3}\pi R^3 \\ \bar{\mu}_3(A'') &= \mathcal{V}(A'') = \mathcal{V}(A' \oplus e) = \mathcal{V}(A') + e \frac{\mathcal{S}(A')}{4} = \frac{4}{3}\pi R^3 + e\pi R^2 \end{aligned}$$

d'où

$$q = q^* \frac{1}{1 + \frac{3e}{4R}}$$

Il est maintenant possible d'obtenir, non seulement la fraction surfacique d'une lame mince (qui est équivalent à la fraction volumique) mais aussi les nouveaux paramètres de la combinaison de schéma booléens permettant de modéliser la structure à 3 dimensions en effet :

- Le schéma booléen A_1 modélisant les grains de noir de carbone voit sa fraction volumique passée de $p^* = 1 - q^*$ à $p = 1 - q = 1 - q^* \frac{1}{1 + \frac{3e}{4R}}$
- L'ensemble aléatoire décrivant A_1 n'est plus un ensemble de disques de diamètre fixe égal à 32 nanomètres mais un ensemble de sphères de même diamètre
- Les deux autres schémas booléens A_2 et A_3 décrivant respectivement les agrégats et les zones exemptes de noir de carbone ne voient pas leurs paramètres changés car les diamètres des objets les constituant sont considérés comme grands devant l'épaisseur de la lame mince.

2.1.6 Correction d'épaisseur pour la covariance

En suivant le même raisonnement [Savary(1999)], il est possible d'appliquer cette correction directement sur la covariance. Pour cela il est nécessaire de modéliser la lame épaisse par des compacts isotropes dans les trois dimensions. Ainsi les grains de noir de carbone doivent être modélisés avec des sphères de rayon 32 nanomètres et non des cylindres. Mais pour les différences épaisseurs considérées, utiliser des cylindres revient à négliger l'influence des demi sphères (figure 2.7) ce qui est plus correct que de n'utiliser que des sphères. Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$Q(h) = e^{-\theta(2K(0)-K(h))} = e^{-\theta\bar{\mu}_3(A' \oplus h)} = q \frac{\bar{\mu}_3(A' \oplus h)}{\bar{\mu}_3(A')}$$

Lorsque nous estimons la covariance sur les images, le vecteur h est contenu dans le plan de l'image. Nous mesurons alors $Q^*(h)$ qui est en fait la covariance d'un schéma booléen de sphères, dilaté par un segment de longueur e perpendiculaire au plan de l'image. La mesure $\bar{\mu}_3(A' \oplus h)$ est en fait

$$\bar{\mu}_3((A' \oplus e) \oplus h) = \bar{\mu}_3((A' \oplus e) \cup (A' \oplus h))$$

Le covariogramme géométrique d'une sphère dilatée par un segment de longueur e dans une direction perpendiculaire à la dilatation est donné par

$$V(h) = K(h) + e\pi \left(\frac{2R - h}{2} \right)^2$$

$K(h)$ étant le covariogramme géométrique d'une sphère de rayon R . D'où

$$\bar{\mu}_3((A' \oplus e) \oplus h) = 2K(0) - K(h) + \pi e(R^2 + Rh - \frac{h^2}{4})$$

par conséquent

$$Q^*(h) = Q(h)q^{\frac{3e}{4R}\left(1 + \frac{h}{R} - \frac{h^2}{4R^2}\right)} \text{ pour } h < 2R$$

$$Q^*(h) = Q(h)q^{\frac{3e}{2R}} \text{ pour } \geq 2R$$

Notons qu'en $h = 0$ nous retrouvons la correction apporté à la fraction volumique.

2.2 Résultat des mesures

Trois type d'échantillons ont été étudiés.

- Échantillon type A avec une teneur en noir de carbone de To
- Échantillon type C avec une teneur en noir de carbone de 0,6 To
- Échantillon type D avec une teneur en noir de carbone de 1,3 To

Les résultats présentés ci-dessous correspondent à des modélisations effectuées sur les images des lames épaisses obtenues au microscope. Les incertitudes sur les mesures sont très faibles. Les matériaux composites résine / noir de carbone présente une grande stationnarité statistique en terme de répartition du noir de carbone dans la matrice. Nous verrons plus loin quelles corrections nous ferons sur ces mesures afin d'obtenir une modélisation d'une lame infiniment mince.

2.2.1 Échantillon type A (To)

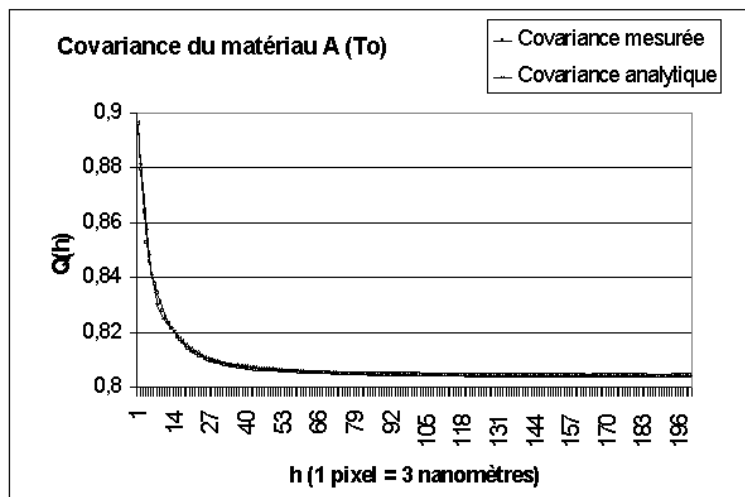


FIG. 2.8 – Covariance Matériau To

Les trois schémas booléens utilisés ici ont pour paramètres

Schéma	Diamètre	Fraction volumique
A1	32 nm loi unique	P1=0,480
A2	130 nm loi unique	P2=0,461
A3c	120 nm loi exp	Q3=0,532
		P=10,35%

TAB. 2.1 – Paramètres du modèle du matériau A

A partir de ces paramètres, il est possible de simuler des réalisations du matériau.

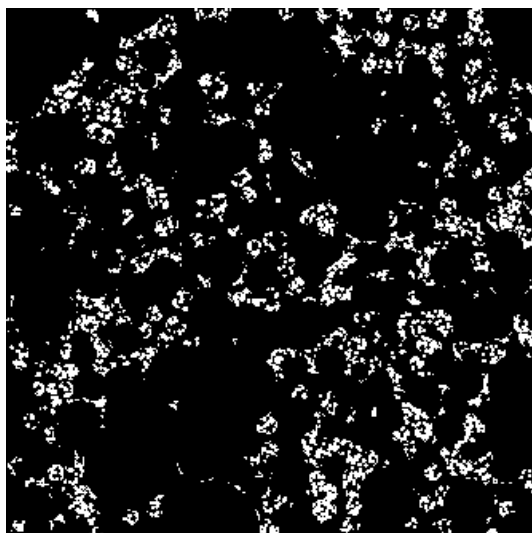


FIG. 2.9 – Simulation Matériau To

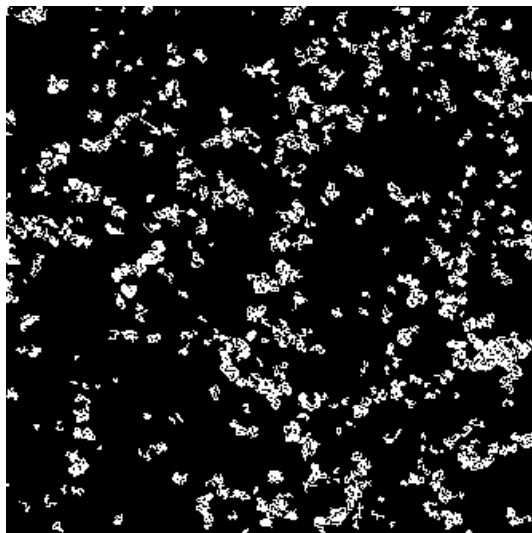


FIG. 2.10 – Matériau A réel

2.2.2 Échantillon type C (0,6 To)

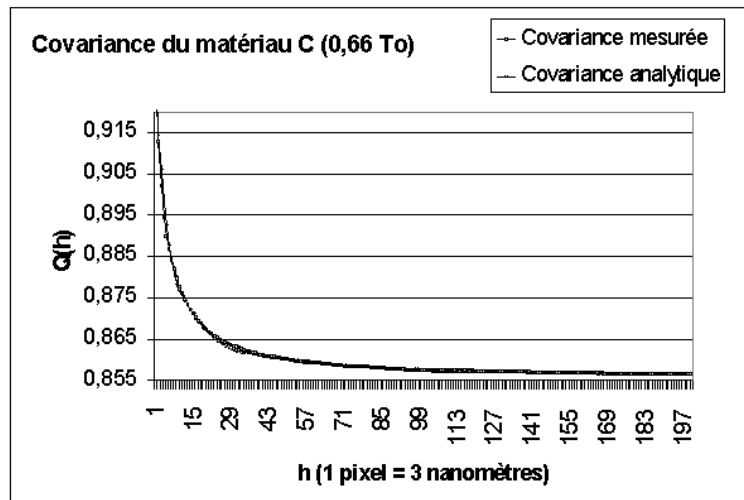


FIG. 2.11 – Covariance Matériau 0,6 To

Les trois schémas booléens utilisés sont presque identiques au cas précédent, mais le schéma A_{3c} utilise des grains primaires plus gros. En effet, le matériau étant moins dense en noir de carbone, les zones vides sont plus grandes.

Schéma	Diamètre	Fraction volumique
A1	32 nm loi unique	P1=0,547
A2	130 nm loi unique	P2=0,410
A3c	160 nm loi exp	Q3=0,667
		P=7,47%

TAB. 2.2 – Paramètres du modèle du matériau C

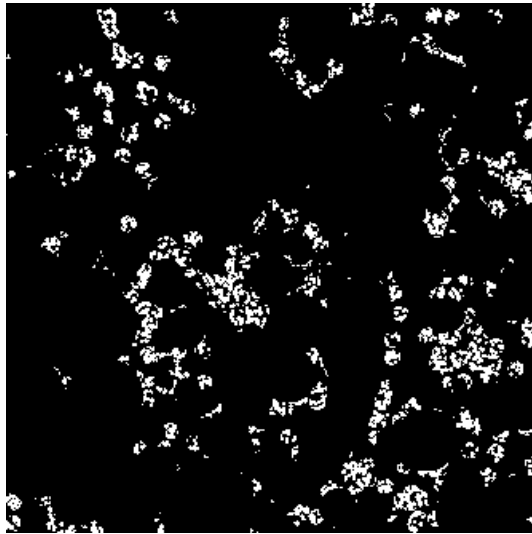


FIG. 2.12 – Simulation Matériau 0,6 To

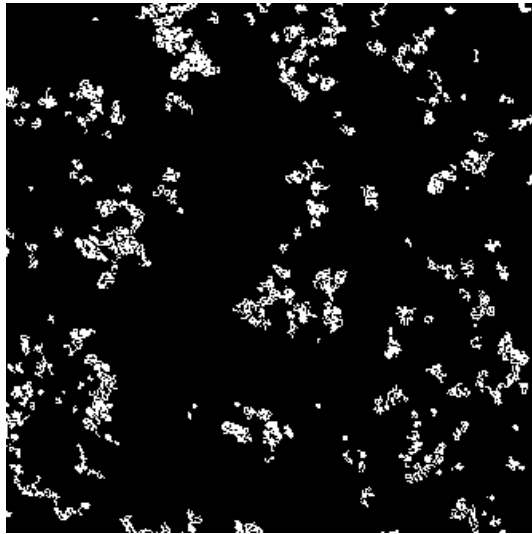


FIG. 2.13 – Matériau C réel

2.2.3 Échantillon type D (1,3 To)

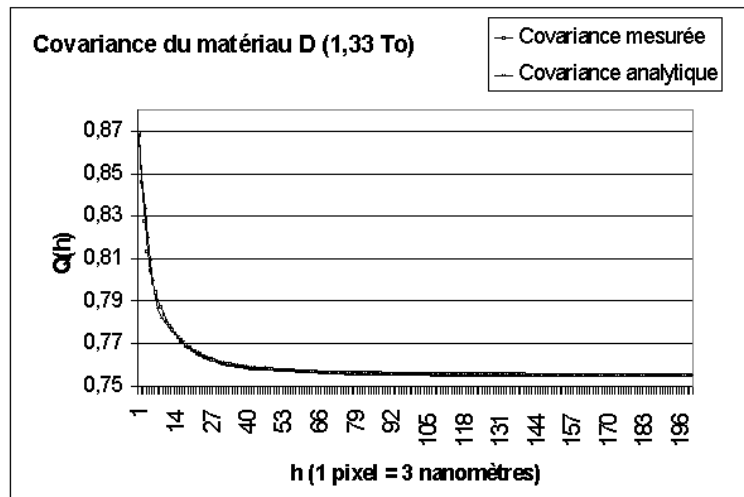


FIG. 2.14 – Covariance Matériau 1,3 To

La encore, il y a peu de variation sur les trois schémas booléens utilisés. Le schéma A3c utilise cette fois ci des grains primaires plus petits car la densité de noir de carbone est plus forte.

Schéma	Diamètre	Fraction volumique
A1	32 nm loi unique	P1=0,495
A2	130 nm loi unique	P2=0,517
A3c	100 nm loi exp	Q3=0,485
		P=13,14%

TAB. 2.3 – Paramètres du modèle du matériau D

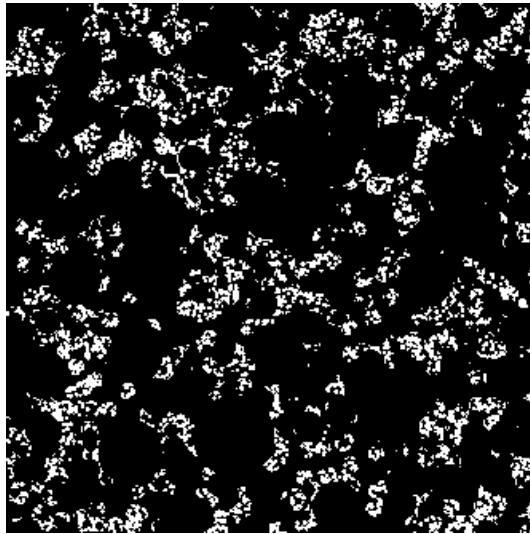


FIG. 2.15 – Simulation Matériau 1,3 To

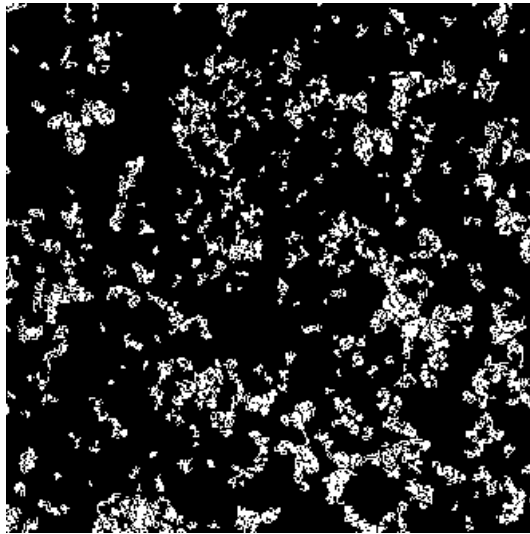


FIG. 2.16 – Matériau D réel

2.3 Résultats avec correction d'épaisseur

Nous avons réussi précédemment à caractériser puis modéliser les lames minces des matériaux observés. Nous appliquons ici la correction d'épaisseur à ces résultats :

La formule $q = q_* \frac{1}{1 + \frac{3e}{4r}}$ nous permet de corriger la fraction volumique du schéma A_1 décrivant la répartition du noir de carbone, enfin les disques sont remplacés par des sphères de mêmes diamètres.

A ce niveau il est important de mettre l'accent sur une difficulté majeure. La fraction volumique du matériau obtenue par cette méthode est très sensible à la variable e (épaisseur de la lame obtenue par ultramicrotomie). Or, la variable e n'est pas facilement mesurable, si ce n'est par une méthode optique. En effet lors de la préparation des lames par l'ultramicrotomie, l'épaisseur des lames est fonction de la couleur (frange de Fraunhofer). De plus l'épaisseur de la lame peut varier sur une même préparation.

Dans le tableau 2.4 sont présentés les résultats des mesures de concentration volumique de noir de carbone en fonction de l'épaisseur de la lame. Le tableau 2.5 reprend ces mêmes résultats avec une correction de rapport de densité choisie arbitrairement :

$$\frac{\text{densité du noir de carbone}}{\text{densité de la résine}} = 1,5$$

Épaisseur	Matériau A (To)	Matériau (0,6To)	Matériau D (1,3To)
45 nm	$T = 4,00\% \pm 0,80\%$	$T = 2,86\% \pm 0,47\%$	$T = 5,13\% \pm 0,60\%$
50 nm	$T = 3,74\% \pm 0,75\%$	$T = 2,67\% \pm 0,35\%$	$T = 4,80\% \pm 0,55\%$
60 nm	$T = 3,32\% \pm 0,67\%$	$T = 2,27\% \pm 0,32\%$	$T = 4,26\% \pm 0,50\%$
70 nm	$T = 2,97\% \pm 0,55\%$	$T = 2,12\% \pm 0,30\%$	$T = 3,82\% \pm 0,45\%$
80 nm	$T = 2,70\% \pm 0,50\%$	$T = 1,92\% \pm 0,27\%$	$T = 3,47\% \pm 0,42\%$

TAB. 2.4 – Résultat des mesures de teneur volumique

Épaisseur	Matériau A (To)	Matériau (0,6To)	Matériau D (1,3To)
45 nm	$T = 6,00\% \pm 1,20\%$	$T = 4,29\% \pm 0,70\%$	$T = 7,70\% \pm 0,90\%$
50 nm	$T = 5,61\% \pm 1,12\%$	$T = 4,07\% \pm 0,52\%$	$T = 7,20\% \pm 0,82\%$
60 nm	$T = 4,98\% \pm 1,00\%$	$T = 3,40\% \pm 0,48\%$	$T = 6,39\% \pm 0,75\%$
70 nm	$T = 4,45\% \pm 0,82\%$	$T = 3,18\% \pm 0,45\%$	$T = 5,73\% \pm 0,67\%$
80 nm	$T = 4,05\% \pm 0,75\%$	$T = 2,88\% \pm 0,40\%$	$T = 5,20\% \pm 0,63\%$

TAB. 2.5 – Résultat des mesures de teneur massique

Notons que, lors de la préparation, l'épaisseur des lames a été estimée à 50 nanomètres. Ainsi nous mesurons un T_0 de l'ordre de 5,5% massique. Cette concentration est conforme à celle attendue par l'Aérospatiale.

Une fois ces paramètres obtenus, il est possible de corriger les modèles.

Schéma	Diamètre	Avant correction	Après correction
A1	32 nm loi unique	$P^*1=0,480$	$P1=0,141 \pm 0,035$
A2	130 nm loi unique	$P2=0,461$	$P2=0,461$
A3c	100 nm loi exp	$Q3=0,532$	$Q3=0,532$
	Fraction Volumique	$P=10,35\%$	$P=3,75\% \pm 0,75\%$
	Fraction Massique		$P=5,61\% \pm 1,12\%$

TAB. 2.6 – Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau A ($T_0=4\%$)

Schéma	Diamètre	Avant correction	Après correction
A1	32 nm loi unique	$P^*1=0,547$	$P1=0,196 \pm 0,026$
A2	130 nm loi unique	$P2=0,410$	$P2=0,410$
A3c	160 nm loi exp	$Q3=0,667$	$Q3=0,667$
	Fraction Volumique	$P=7,47\%$	$P=2,67\% \pm 0,35\%$
	Fraction Massique		$P=4,07\% \pm 0,52\%$

TAB. 2.7 – Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau C ($T = 0,6 T_0$)

Schéma	Diamètre	Avant correction	Après correction
A1	32 nm loi unique	$P^*1=0,495$	$P1=0,181 \pm 0,020\%$
A2	130 nm loi unique	$P2=0,517$	$P2=0,517$
A3c	160 nm loi exp	$Q3=0,485$	$Q3=0,485$
	Fraction Volumique	$P=13,14\%$	$P=4,80\% \pm 0,55\%$
	Fraction Massique		$P=7,20\% \pm 0,82\%$

TAB. 2.8 – Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau D ($T = 1,3 T_0$)

2.4 Reconstruction 3D

La démarche des paragraphes précédents nous a permis d'extraire toute l'information sur la morphologie du matériau. En effet à ce stade il est possible de simuler une lame infiniment mince. Pour les schémas booléens de sphères, les paramètres de structure d'une lame infiniment mince à deux dimensions (ou section 2D) sont les mêmes que ceux à trois dimensions.



Image simulée d'une coupe (matériau C)

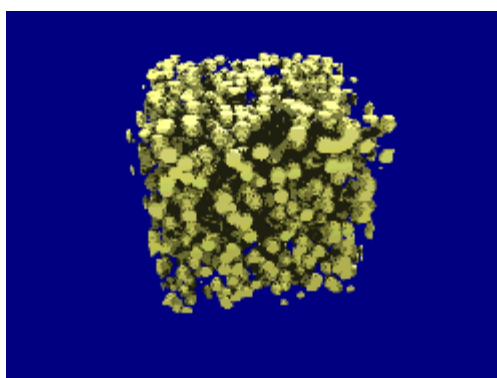


Schéma A1

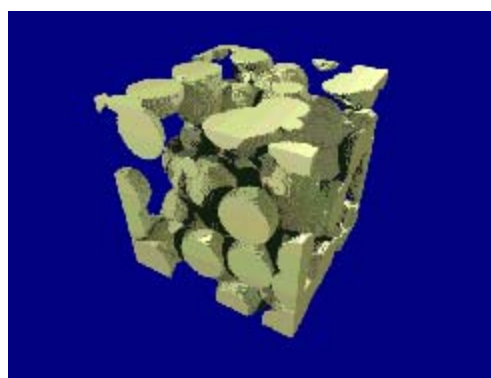


Schéma A2

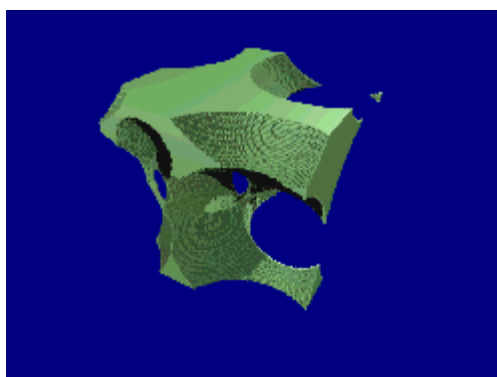
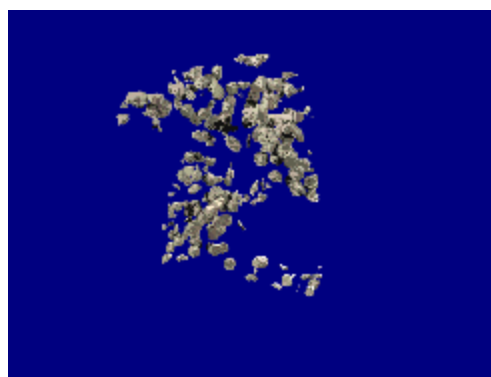


Schéma A3



Intersection

FIG. 2.17 – Reconstruction 3D du matériau C. $T=0,6 T_0$

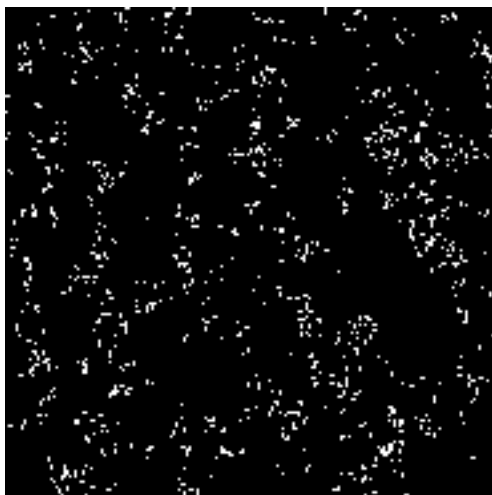


Image simulée d'une coupe (matériau D)

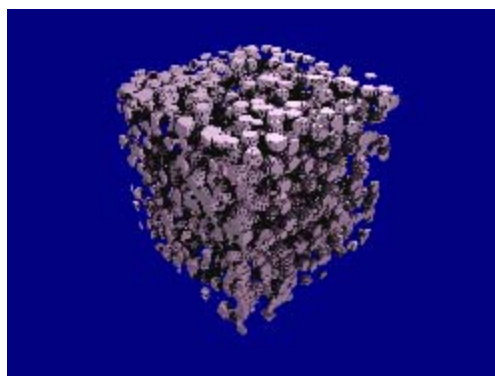


Schéma A1

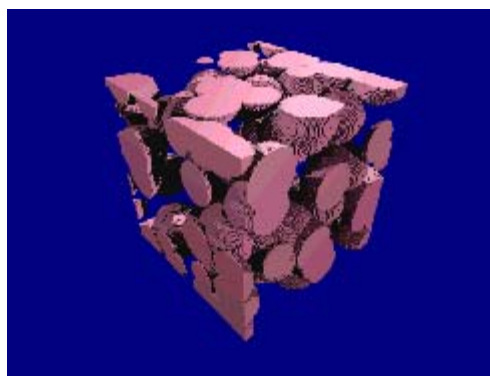


Schéma A2

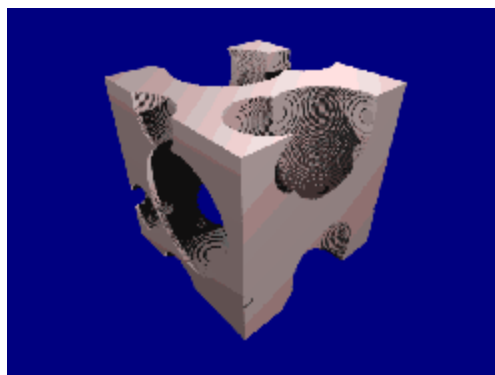


Schéma A3



Intersection

FIG. 2.18 – Reconstruction 3D du matériau D. $T=1,3 T_0$

2.5 Conclusion

Après avoir présenté succinctement les outils de la théorie des modèles de structures aléatoires nécessaires à l'étude de ce matériau pour modéliser la structure et corriger les effets d'épaisseur de la lame mince, nous avons présenté une méthode permettant de résumer l'essentiel de l'information morphologique des matériaux EADS. La simulation de la structure de ce matériau, ne pose pas de difficulté particulière puisqu'il ne s'agit que d'une composition de schémas booléens 3D.

Matériau	Concentration théorique	Concentration mesurée
A	T = To soit 4% Massique avant imprégnation	T = 3,75% \pm 0,75% Volumique T = 5,61% \pm 1,12% Massique
C	T = 0,6 To soit 2,4% Massique avant imprégnation	T = 2,67% \pm 0,35% Volumique T = 0,71 To T = 4,07% \pm 0,52% Massique
D	T = 1,3 To soit 5,2% Massique avant imprégnation	T = 4,80% \pm 0,55% Volumique T = 1,28 To T = 7,20% \pm 0,82% Massique

TAB. 2.9 – Résultats des mesures de densité volumique de noir de carbone

Conclusion

Cette partie a exposé une technique d'acquisition d'images, une méthode et une technique standard d'analyse d'images. La richesse de l'étude de ces nano composites résine noir de carbone vient de la segmentation des images en deux phases distinctes permettant de simplifier et fiabiliser l'information de la structure. Simplifier, car sans cette segmentation, les données sur l'image sont trop riches. Fiabiliser car cette information simplifiée doit garder tout ce qui nous intéresse sur cette image, à savoir la répartition spatiale des inclusions dans la structure.

Ce composite élaboré par EADS a été simulé grâce aux techniques de morphologie mathématique et plus particulièrement celles des modèles de structures aléatoires rendant accessible le passage 2D-3D.

Tous ces efforts permettent ainsi de simuler les structures étudiées, en créant des structures virtuelles de tailles variables, avec des conditions de périodicité aux limites, parfois nécessaires pour la bonne marche de codes de calcul (basés sur des transformées de Fourier pour la prévision de comportement diélectrique par exemple) exposées dans la troisième partie de ce manuscrit.

Deuxième partie

Étude d'un composite par mesures morphologiques 3D

Introduction

Dans cette seconde partie, nous présentons un arsenal d'outils morphologiques 3D permettant de caractériser des structures dont toute l'information à 3 dimensions est disponible. Ce type d'information, rarement accessible (microscopie confocale si le matériau le permet) ou au prix de gros efforts (coupes sérié) tant à devenir plus commune grâce aux progrès de la tomographie X, voire de l'imagerie médicale.

Dans le cadre du projet n° 104, un des projets matériaux du CNRS, nous avons été amenés à travailler sur des images de composite à trois dimensions obtenues par microtomographie X à l'ESRF ¹ de Grenoble avec une résolution de 2 microns. Ce projet est intitulé "Caractérisation Morphologique 3D des Matériaux de Structures Hétérogènes par Microtomographie X et Traitement d'Image pour la Préviation du Comportement Mécanique" a pour but d'élaborer des matériaux modèles comportant des inclusions renforçant mécaniquement une matrice. Ces matériaux sont des composite à base de PMMA ou Aluminium comportant des renforts sous forme d'inclusions sphériques en Silice ou Zircone-Silice.

L'originalité de ce projet tient en deux points principaux. Premièrement, l'information sur la structure du matériau est obtenue par des images 3D obtenues par microtomographie, ainsi la caractérisation se fait directement avec des opérateurs 3D beaucoup plus riches en information. Ensuite nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres de second ordre, c'est à dire les anisotropies et les hétérogénéités, plutôt que les simples paramètres de premier ordre tels que la fraction volumique [Delarue(2000b)].

Ce projet, sous la direction de Michel Bornert du LMS de l'Ecole Polytechnique, a réuni 5 équipes :

- Le laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) de l'INPG de Grenoble chargé de l'élaboration et de l'observation 3D de certains matériaux.
- Le Groupe d'Études de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'INSA de Lyon chargé aussi de l'élaboration et de l'observation 3D de matériaux
- Le Centre de Morphologie Mathématique de l'Ecole des Mines de Paris, chargé de la caractérisation morphologique 3D des structures observées et leur simulation 3D.
- Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique de Marseille chargé de la prévision de comportement mécanique par des méthodes de calculs numériques.

¹European Synchrotron Radiation Facility

- Laboratoire de Mécanique des Solides de l'Ecole Polytechnique chargé de la prévision de comportement mécanique par des méthodes de calculs analytiques.

Le centre de Morphologie Mathématique s'est principalement intéressé au travail de traitement d'image 3D exposé dans ce chapitre, de caractérisation, de simulation et de prévision du comportement électromagnétique.

Dans une première partie, nous présentons le travail de traitement d'image nécessaire afin d'obtenir des images binaires à 3 dimensions. Ensuite des outils morphologiques 3D sont appliqués sur ces images afin de mettre en évidence les différences entre les structures étudiées. Des mesures, tant globales que locales, permettent aussi de comprendre les conséquences des différents processus d'élaboration sur la répartition des inclusions dans ces matériaux.

Enfin une nouvelle mesure, l'histogramme de la répartition locale des inclusions dans des domaines donnés, est présentée à la fin de cette partie. Cette mesure a été conçue dans le but de faire des simulations multiéchelles de structures à base de sphères dures, présentée en dernière partie [Delarue(2001b)]. Cette mesure présente la particularité d'être capable de caractériser les hétérogénéités et les anisotropies avec une vitesse de calcul considérablement plus élevée que la covariance.

Toutes les mesures présentées dans cette partie ont été obtenues par un logiciel spécifique écrit en C++.

Chapitre 3

Présentation des matériaux et pré-traitement d'image

3.1 Choix des constituants

Le choix des constituants des matériaux a été effectué selon des critères drastiques. Quatre contraintes essentielles ont motivé le choix :

- Fort contraste des modules d'Young, afin de maximiser les écarts de mesure de propriétés mécaniques en fonction des différences d'élaboration et de morphologie.
- Fort contraste de densité afin de maximiser le contraste en imagerie X et ainsi faciliter le traitement d'image ultérieur.
- La taille des échantillons et de la microstructure (grains et agrégats) doit être compatible avec la taille de la zone analysable d'une part, et avec la résolution des systèmes de microtomographie d'autre part.
- Enfin les échantillons doivent être suffisamment grands pour permettre des mesures mécaniques par ultrason.

Parmi les matériaux élaborés par le GEMPM et le LTPCM nous étudierons dans la suite de ce rapport les matériaux suivant :

- Matrice PMMA avec 40% de Zircone-Silice (référéncé Fred)
- Matrice Aluminium avec 20 à 35% de Zircone (référéncé Jmc)

Notons au passage les propriétés mécaniques des constituants (modules élastiques). Le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν .

3.2 Élaboration

Tout l'intérêt de l'étude tient dans le fait que, à partir de mêmes constituants, différents matériaux, avec des morphologies et des propriétés mécaniques différentes, vont être élaborés. Trois processus vont être appliqués (compression, extrusion, déformation) à deux types de

Constituant	E(GPa)	ν
PMMA	5,6	0,336
Zircone-Silice	80,5	0,170
Aluminium	69,0	0,330
Zircone	102,0	0,230

TAB. 3.1 – Propriétés mécaniques des constituants

matériaux (type Fred et Jmc) afin de constituer six composites différents. Le but recherché par cette mise en forme est d'élaborer des matériaux présentant différents types d'anisotropie.

3.2.1 Le matériau "Fred"

Ce matériau, Matrice PMMA avec 40% de billes de Zircone-Silice $50 \pm 10 \mu m$ de diamètre, a été élaboré par des techniques de métallurgie des poudres, selon des gammes spécifiquement développées pour le projet et permettant de contrôler la microstructure. La première étape de la procédure utilisée au GEMPPM est un tri des poudres commerciales pour sélectionner la granulométrie adéquate, précédée si nécessaire d'un broyage lorsque la poudre initiale est trop grossière. Le Mélange des poudres des deux constituants en proportions choisies est effectué dans un turbula. Ensuite le mélange est pressé à chaud dans un moule en acier de section carrée ($P=20\text{MPa}$, $T=450^\circ\text{C}$, 1 heure). Les matériaux obtenus sont éventuellement déformés par compression 3 :1 en canal dans le but d'induire une anisotropie de répartition.

Afin de faciliter la compréhension ultérieure des résultats de l'analyse morphologique, nous fixons, dès maintenant, par convention, que cette compression est effectuée selon l'axe X. L'usage du canal implique qu'il y a extension selon une direction (Y) tandis que le troisième axe reste bloqué (Z).

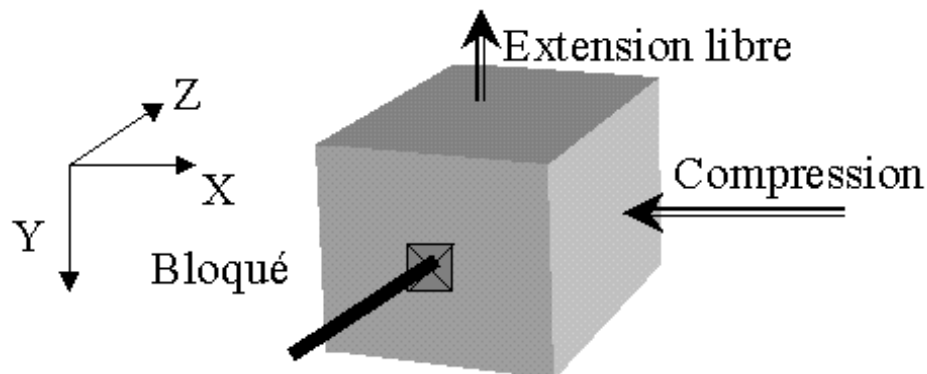


FIG. 3.1 – Convention d'orientation de la déformation

Ainsi nous obtenons deux matériaux :

- Matrice PMMA avec 40% de Zircone-Silice sans déformation (référéncé Fred1)
- Matrice PMMA avec 40% de Zircone-Silice déformé (référéncé Fred2)

3.2.2 Le matériau "Jmc"

Le LTPCM a adopté une méthode d'élaboration radicalement différente pour fabriquer ce matériau à base de Matrice Aluminium avec 20 à 35% de billes de Zircone $50 \pm 10\mu m$ de diamètre. En effet, cette méthode consiste à induire une répartition hétérogène des renforts. Pour cela, des amas sont créés par mélange de poudre en milieu liquide (acétone avec ajout de polyéthyléneglycol, PEG) puis séchage et tamisage forcé. Des granulés de poudre ou de mélange de tailles sélectionnées sont ensuite mélangés et comprimés. Certains matériaux seront aussi extrudés.

La compression est un pressage à chaud dans un ensemble filière piston dont on obstrue le trou ($P=70\text{Mpa}$, $T=450^\circ\text{C}$, 20 min). Par convention nous fixons l'axe Z comme axe de compression. A ce stade certains matériaux sont terminés et sont prêts à être observés (Jmc Compressés).

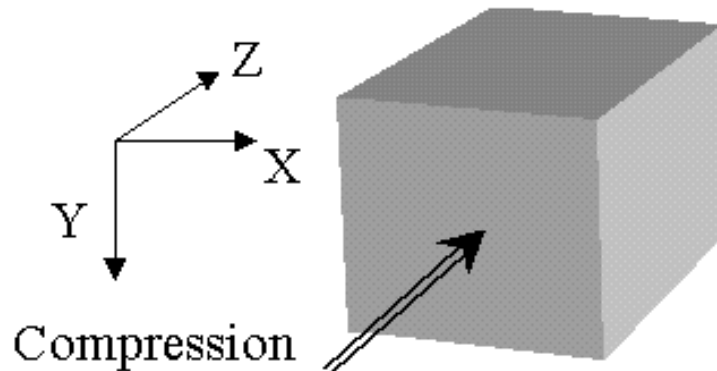


FIG. 3.2 – Convention d'orientation de la compression

Certains de ces matériaux vont encore subir une extrusion (Jmc extrudé). Celle ci est effectuée sous 250MPa avec un rapport de section de 16 :1. Cette transformation très violente ne peut être effectuée sans la compression préalable indispensable pour garantir la cohérence du matériau. Là encore nous fixerons par convention que l'axe Z est celui de l'extrusion.

3.3 Liste des matériaux

Ce rapport présente les résultats des caractérisations de six matériaux différents :

- Matrice PMMA avec 40% de Zircone-Silice sans déformation (référéncé Fred1 ou F1)
- Matrice PMMA avec 40% de Zircone-Silice déformé (référéncé Fred2 ou F2)
- Matrice Aluminium avec 20% de Zircone compressé (référéncé Jmc2c ou 2c)

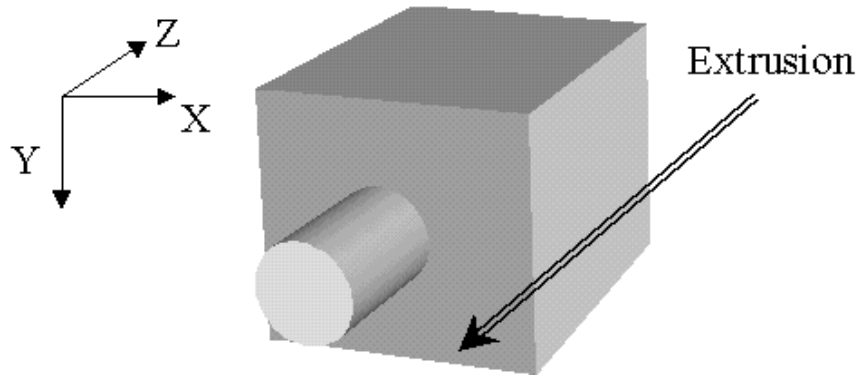


FIG. 3.3 – Convention d'orientation de l'extrusion

- Matrice Aluminium avec 20% de Zirconium compressé et extrudé (référéncé Jmc2e ou 2e)
- Matrice Aluminium avec 35% de Zirconium compressé (référéncé Jmc3c ou 3c)
- Matrice Aluminium avec 35% de Zirconium compressé et extrudé (référéncé Jmc3e ou 3e)

3.4 Observation

Les matériaux obtenus ont été analysés par microtomographie X par le GEMPPM à L'ESRF de Grenoble avec une résolution de 2 microns, ou au laboratoire CNDR¹ avec une résolution de 20 microns. Les échantillons ont la forme d'allumettes de section 1mm^2 sur 1cm de *longueur*. Les échantillons ayant une résolution de 2 microns sont particulièrement adaptés à l'étude de la répartition des grains et des agrégats. Les échantillons de résolution 20 microns, ne permettent qu'une analyse des agrégats. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur les échantillons ayant une résolution de 2 microns.

Avec une résolution de 2 microns et un champ d'observation de 1mm^2 sur 1cm de longueur nous voyons tout de suite que les fichiers générés sont gigantesques. Dans la pratique, les images obtenues ont un format atteignant 700x700x130 et correspondent à une section complète de "l'allumette" (supérieur à 1mm^2) sur une longueur de 260 microns. Pour chaque échantillon, de 4 à 6 "tranches" ont été observées pour être ensuite recollées informatiquement.

3.5 Exploitation des images

Les fichiers des images 3D obtenues par microtomographie sont codés sur un octet par voxel, ce qui correspond à des images en 256 niveaux de gris.

¹INSA de Lyon

Afin que ces images puissent être traitées par un ordinateur standard, la taille des images a été réduite en ne prenant qu'un voxel sur 8. Suite à cette opération la résolution passe de 2 à 4 microns par voxel.

3.5.1 Lecture Découpage

Comme nous l'avons vu précédemment, les images sont des sections de $700 \times 700 \times 130$ *microns*³ (soit $1,4 \times 1,4 \times 0,26$ *mm*³ avec une résolution de 2 microns par voxel) de "l'allumette" élaborée mesurant $1 \times 1 \times 10$ *mm*³. Lors de la première visualisation, 3 phases sont immédiatement discernables :

- Les grains
- La matrice
- Le vide autour

Il est donc important dans un premier temps de couper les zones vides afin de ne garder que le composite. Étant donné le nombre réduit d'image, la découpe a été faite manuellement.

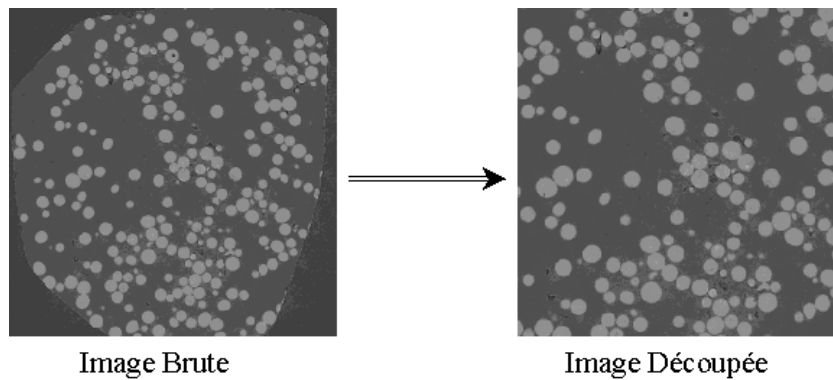


FIG. 3.4 – Découpe des images de matériau

3.5.2 Segmentation

Après avoir découpé l'image afin de ne garder que du matériau, nous avons segmenté celle-ci en deux phases distinctes : Les grains et la matrice. Le seuillage a été fait manuellement car d'une image à l'autre, les conditions d'acquisition peuvent varier, et donc le seuil de binarisation ne peut être tout à fait le même.

3.6 Recollement et sauvegarde

Après le découpage et la segmentation, l'information sur le matériau se réduit à une suite d'images de sections binaires (grains et matrice) de l'allumette de départ. Ces images (de 4 à 6 par matériau) sont recollées informatiquement afin de n'en former qu'une seule.

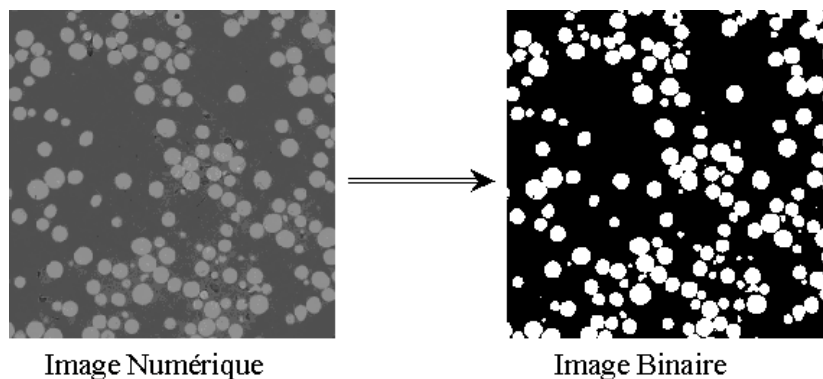


FIG. 3.5 – Segmentation des images de matériau

Celle ci est ensuite sauvegardée avec une résolution de 4 ou 8 microns. Ces images serviront de base à toutes les mesures morphologiques ultérieures.

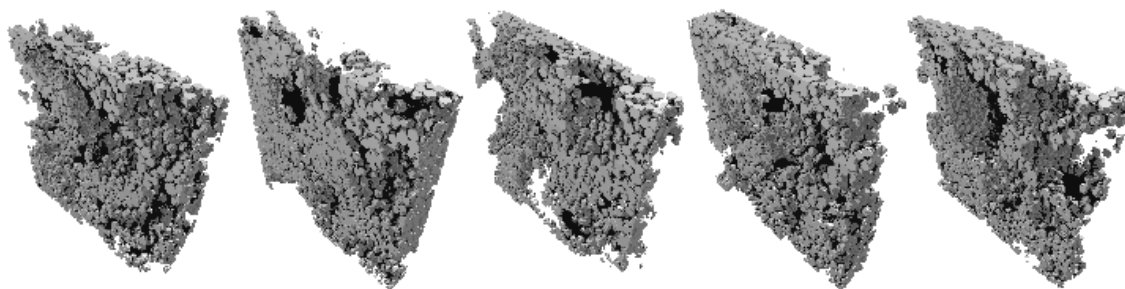


FIG. 3.6 – Images avant recollement

3.7 Visualisation

Après avoir lu, segmenté, recollé et sauvegardé les images, il est possible de les visualiser avec un logiciel adéquat. Nous utilisons ici Povray.

Les axes sont comme indiqués sur les figures 3.1 3.2 3.3, c'est à dire X vertical, Y horizontal et Z en profondeur.

La figure 3.2 montre les visualisations des six matériaux. Les inclusions sont clairement visibles tandis que la matrice est transparente. Qualitativement, il est remarquable que les matériaux Fred1 et Fred2 semblent plus homogènes que les autres matériaux. Les Matériaux Jmc2 et Jmc3 présentent visiblement des agrégats et des zones exemptes d'inclusion. Les matériaux Jmc2e et Jmc3e ont une structure visiblement intermédiaire. Des alignements sont discernables suivant l'axe Z.

Ces considérations qualitatives sur l'apparence de la structure vont être clairement ca-

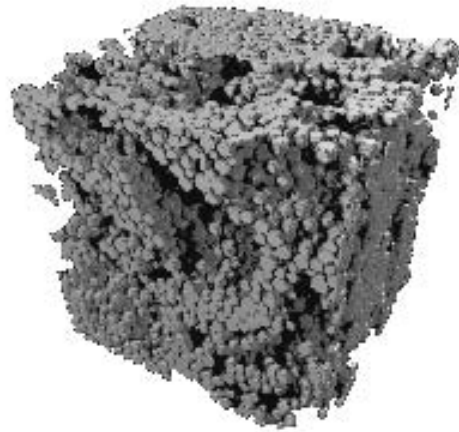
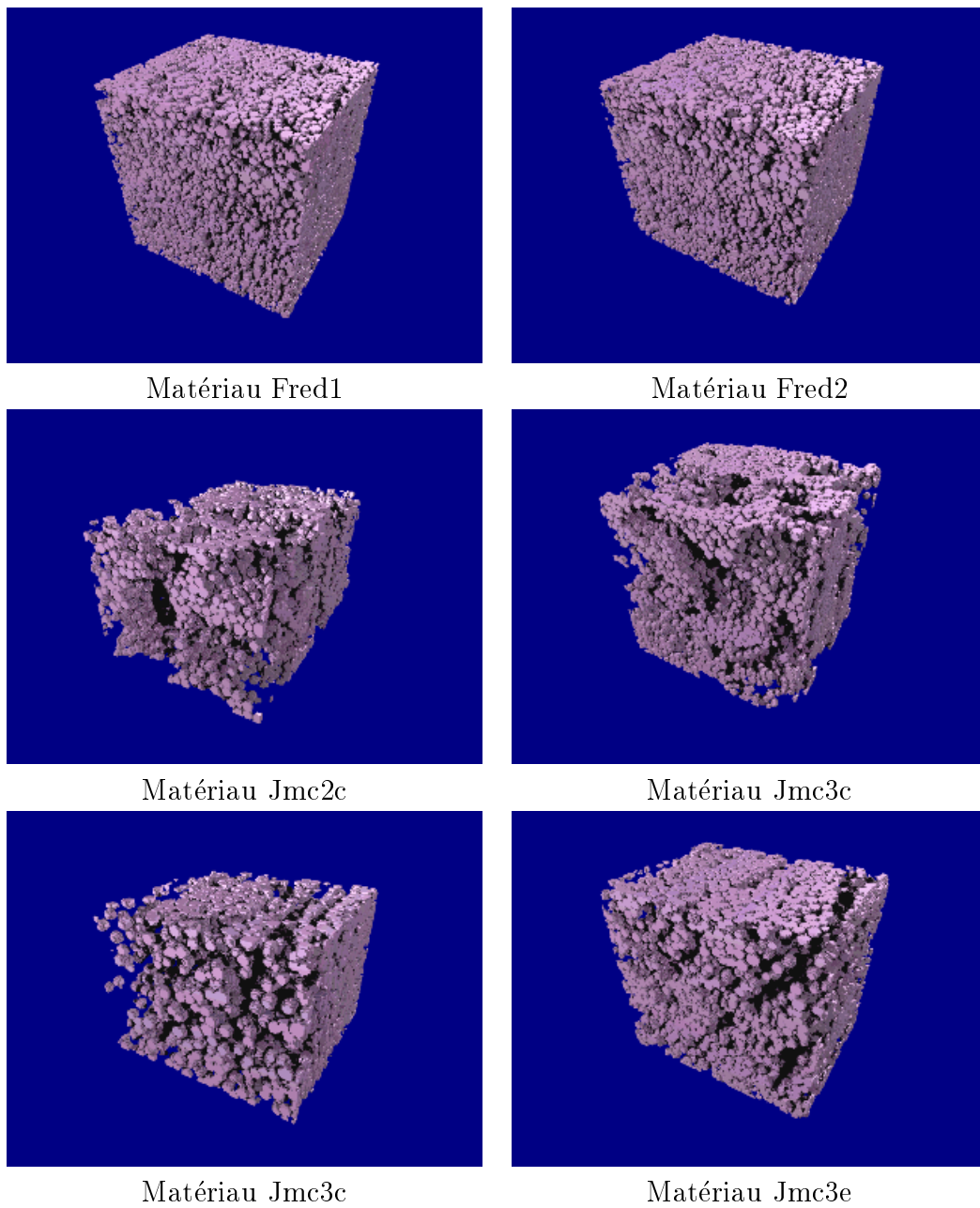


FIG. 3.7 – Images après recollement

caractérisées et quantifiées par des mesures morphologiques dans les chapitres qui suivent.



TAB. 3.2 – Visualisation des matériaux étudiés

Chapitre 4

Mesures préliminaires

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de mesures du premier ordre, sur les composites à base d'inclusion sphériques. La fraction volumique des inclusions, nous permettra de vérifier la proportion de chaque constituant. L'érosion linéaire des grains permettra d'examiner l'influence des diverses transformations sur la forme des inclusions. La granulométrie, quant à elle, permettra de vérifier que le tamisage a été correct.

4.1 Fraction volumique

Dans un premier temps nous avons vérifié la proportion d'inclusions dans le composite. Cette mesure ne présente aucune difficulté étant donné que nous l'effectuons sur des images préalablement binarisées (section 3.5 page 64).

Nom	Fraction théorique	Traitement	Mesure
Fred1	40%	Isotrope	40,85%
Fred2	40%	Déformé	36,31%
Jmc2c	20%	Comprimé	21,22%
Jmc2e	20%	Comprimé et Extrudé	22,74%
Jmc3c	35%	Comprimé	29,01%
Jmc3e	35%	Comprimé et Extrudé	34,05%

TAB. 4.1 – Fraction volumique des grains

L'écart avec la fraction volumique théorique est tout à fait normal puisque nous ne disposons que d'une image 3D pour chaque matériau. Mais cet écart n'est pas pénalisant pour la suite de l'étude. En effet les images sont suffisamment grandes vis à vis de la microstructure que nous cherchons à caractériser pour offrir une statistique suffisante pour les mesures morphologiques utilisées par la suite.

4.2 Érosion linéaire

Dans cette partie, nous présentons les résultats des érosions linéaires de la phase d'inclusions effectuées dans les 3 directions principales parallèles aux axes du repère (et dans les 2 sens pour chaque direction). Comme le montrent les graphiques de la figure 4.2, les processus d'élaboration n'ont pas déformé les grains :

- Aucune anisotropie directionnelle
- Pas de différence pour des matériaux constitués au départ par les mêmes inclusions sphériques

Ces résultats semblent conformes au fait que les propriétés mécaniques des renforts sont beaucoup plus élevées que celles de la matrice. En effet dans le cas contraire, la compression et l'extrusion auraient probablement déformé les inclusions. L'énergie des transformations appliquées à ces matériaux a été dispersée dans la matrice par déplacement des inclusions mais pas par déformation de ces dernières.

4.3 Granulométrie

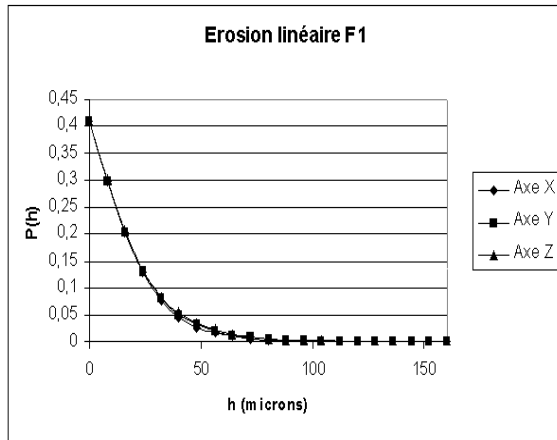
Contrairement à la fraction volumique des grains, qui est une mesure simple et rapide, la granulométrie est ici obtenue par un algorithme plus complexe. Celui-ci a pour but d'individualiser les grains puis de les labéliser. Une zone est affectée à chaque grain. La granulométrie est obtenue par la simple mesure du volume du grain dans la zone. Cet algorithme est le point de départ d'autres mesures : fractions volumiques locales (section 6.2, page 89) ou compression de l'image à une liste de coordonnées de centres et de rayons d'inclusions.

4.3.1 Individualisation des grains

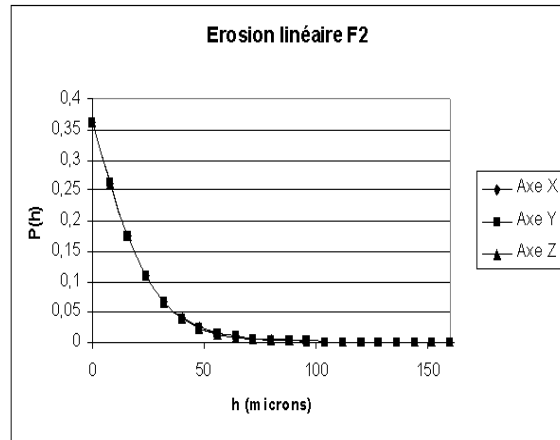
Cette opération a pour but de séparer les grains distincts mais connexes. Pour faire cela nous utilisons l'érosion élémentaire tridimensionnelle par un cube de taille 1. Cette opération réduit la taille des grains et permet donc de les séparer. Cette érosion doit répondre à deux critères :

- L'érosion doit être suffisamment grande pour séparer les grains qui se touchent.
- L'érosion ne doit pas être trop grande pour éviter de faire disparaître les grains les plus petits.

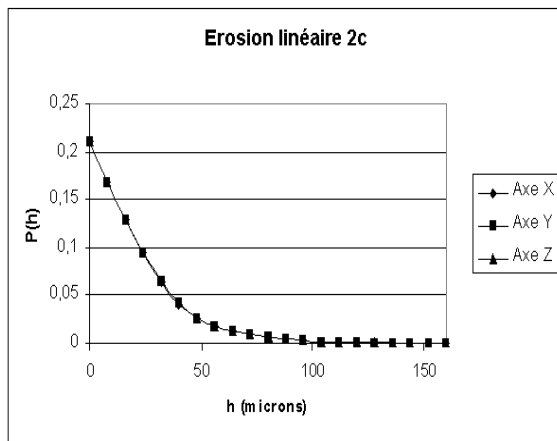
Par conséquent on applique la règle suivante : la taille d'érosion optimale sera celle qui maximise le nombre de connexité à 3 dimensions (figure 4.3.1). Cette règle peut être facilement programmée pour permettre une individualisation automatique des inclusions.



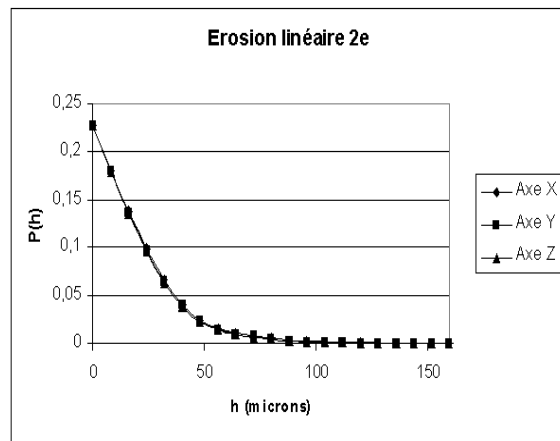
Matériau Fred1



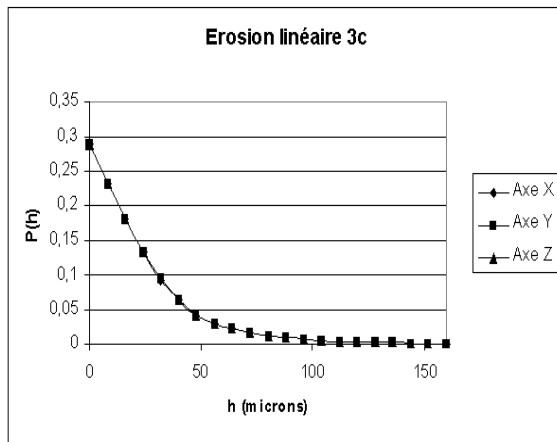
Matériau Fred2



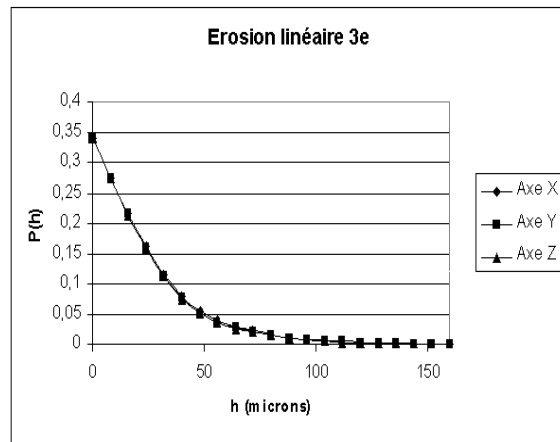
Matériau Jmc2c



Matériau Jmc2e



Matériau Jmc3c



Matériau Jmc3e

TAB. 4.2 – Érosion linéaire des grains

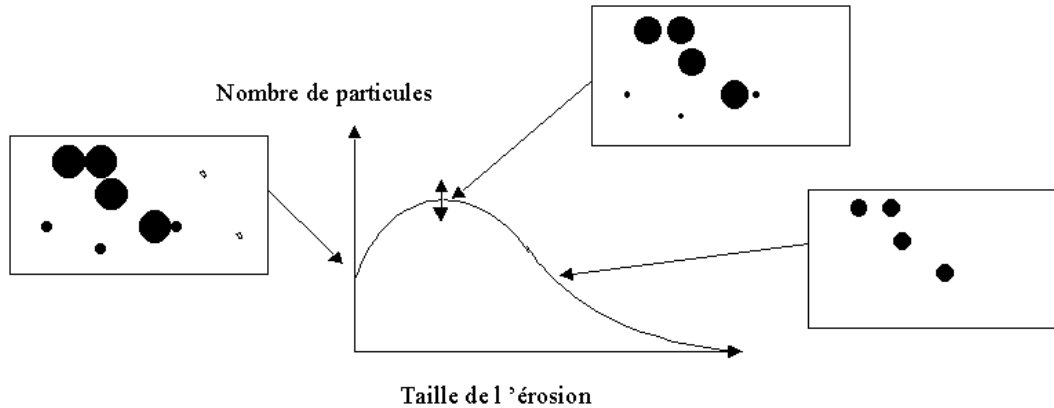


FIG. 4.1 – Détermination de la taille d'érosion optimale

4.3.2 Labélisation

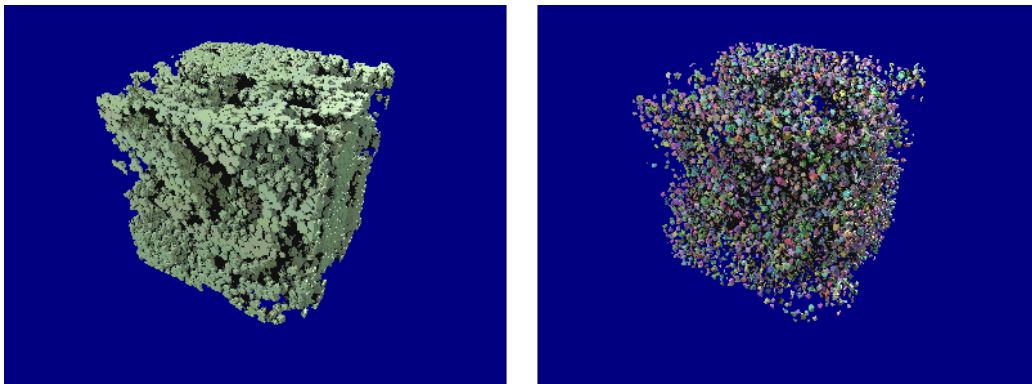


FIG. 4.2 – Individualisation des grains et labélisation

Une fois que les grains sont séparés, il est possible de les labéliser (figure 4.2), c'est à dire d'affecter à chacun une valeur différente (un label ou une étiquette).

4.3.3 Propagation de labels, polyèdres de Voronoï

L'étape suivante est la propagation de labels par la fonction distance des inclusions (préalablement érodés 4.3.1) simultanément. Ainsi pour chaque grain est déterminée sa zone d'influence comme le montrent la figure 4.3 à 2D et la figure 4.4 en 3D. Les frontières sont toujours à égale distance des deux grains les plus proches.

Les érodés n'étant pas réduits à des points (érodés ultimes) en général, les zones d'influences ne sont rigoureusement pas obligatoirement des polyèdres. Cela dit, la forme des inclusions possède un caractère fortement convexe, celui-ci étant conservé par l'érosion. Les

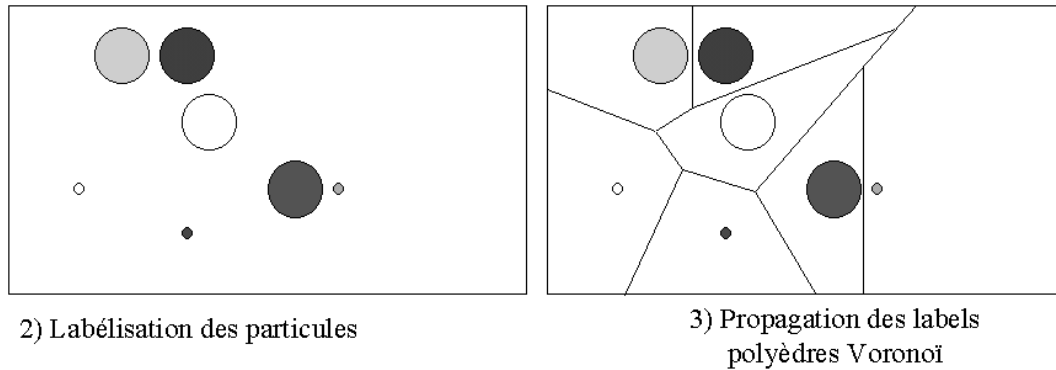


FIG. 4.3 – Propagation de labels, vue en 2D

zones d'influences ainsi construites seront alors essentiellement polyédriques.

4.3.4 Granulométrie

Il ne reste plus, à cette étape, qu'à mesurer la quantité de matière contenue dans chaque zone V_i . Nous faisons l'hypothèse que la phase grain de chaque zone est répartie de façon sphérique (figure 4.2) et ainsi il ne reste plus qu'à tracer l'histogramme des rayons équivalents R_i obtenus par la formule suivante :

$$R_i = \sqrt[3]{\frac{3V_i}{4\pi}}$$

Les matériaux ont été élaborés avec des sphères d'un diamètre de $50\mu m (\pm 10\mu m)$ (cf. paragraphe 3.2.1 et paragraphe 3.2.2). Les résultats des granulométries corroborent ces données, mais il est intéressant de constater que les granulométries des billes de Zircone et de Zircone-Silice sont très légèrement distinctes. Quoi qu'il en soit, les grains n'ont pas subi de transformation lors des différentes opérations d'élaboration.

4.4 Conclusion

Les résultats de cette première partie nous permettent de vérifier que les inclusions n'ont pas subi de transformation au cours des différents processus d'élaboration. Leur fraction volumique est conforme à celle attendue, leur forme et leur volume (sphéricité et isotropie) n'ont pas changé.

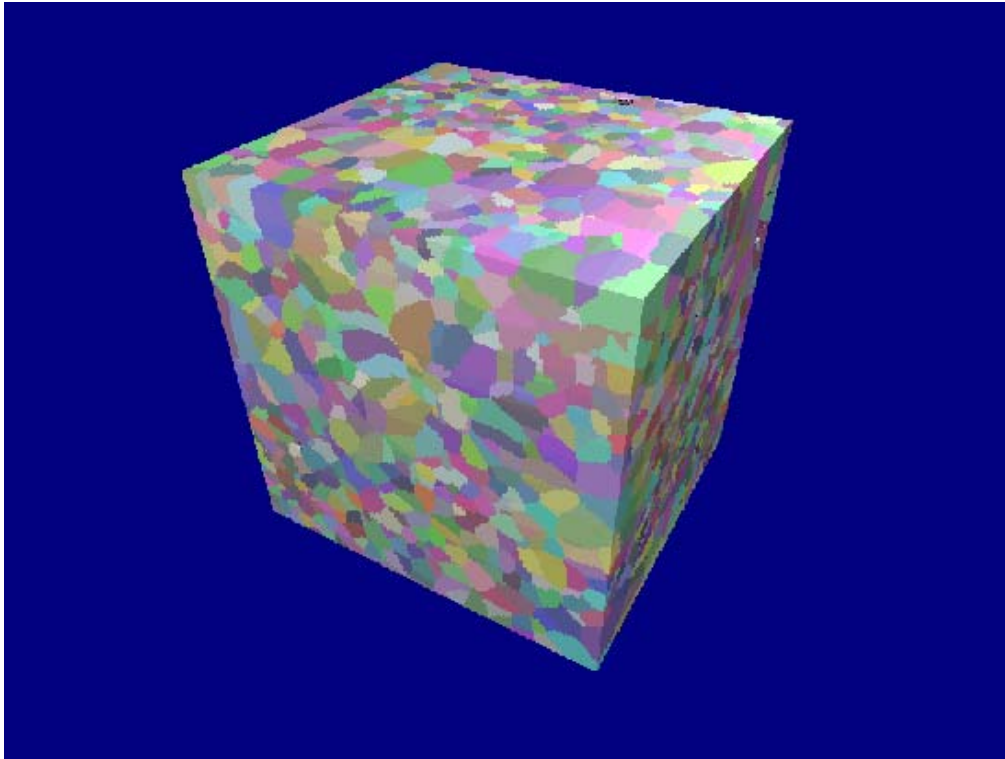


FIG. 4.4 – Polyèdres de Voronoï

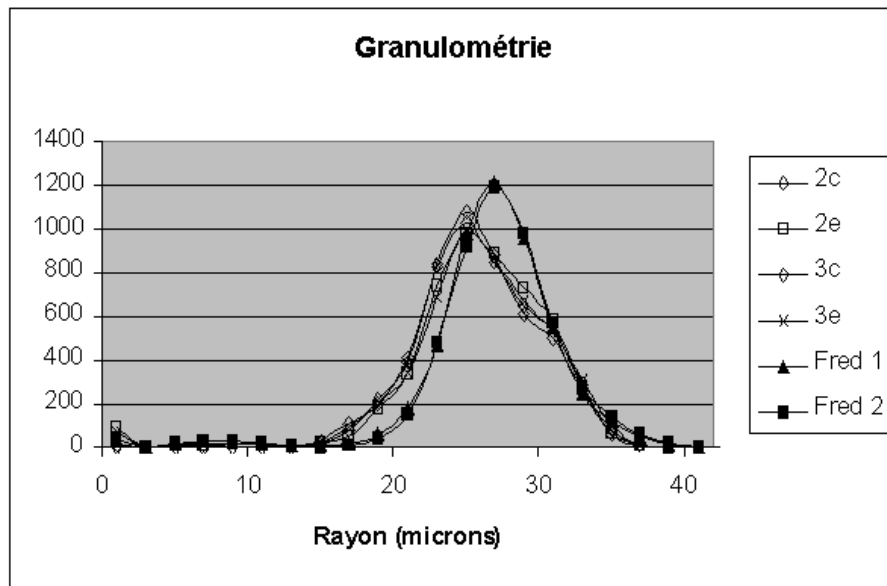


FIG. 4.5 – Granulométrie des matériaux étudiés

Chapitre 5

Étude de la répartition globale des inclusions

Dans le chapitre précédent, nous avons vérifié des caractéristiques de premier ordre telles que les fractions volumiques, la conservation de la forme des inclusions suite aux diverses transformations et la granulométrie.

Après nous être intéressés à la caractérisation des grains, nous considérons, dans cette partie, la caractérisation des agrégats. Pour cela, nous utiliserons la covariance, puis dans un second paragraphe, nous nous intéresserons aux résultats d'une mesure de probabilité à deux points d'appuis de grains distincts. Enfin des mesures de tortuosité de matrice, dans un troisième temps, permettront de compléter les résultats des mesures précédentes.

5.1 Covariance

Nous présentons ici les résultats de la covariance de la phase grain. Elle est définie comme étant la probabilité pour un bipoint suivant le vecteur h d'être inclus dans la phase grain, notée A .

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

Cette mesure permet de mesurer l'ordre dans une structure pour un vecteur h . L'anisotropie et la périodicité des grains dans les trois directions sont donc facilement détectables par cette mesure. De plus cette mesure permet de vérifier si l'échantillonnage est correct. En effet la covariance est égale à la fraction volumique en $h = 0$. Lorsque h est supérieur aux distances caractéristiques d'ordre dans la structure (grains, puis agrégats), la covariance tend vers le carré de la fraction volumique, c'est à dire la probabilité pour deux points indépendants d'être tous deux dans la phase grain. Un bon échantillonnage est obtenu lorsque la covariance (qui est égale à la fraction volumique des grains p en $h = 0$) tend et se stabilise vers p^2 avant que h n'atteigne le tiers de l'image. En effet, dans le cas contraire, cela veut dire que la structure est observée à trop petite échelle. Il faut alors élargir le champ d'observation. Par ailleurs il ne faut pas non plus que la covariance n'atteigne p^2 trop tôt

car dans ce cas, cela veut dire que le structure est observée à trop grande échelle. Il faut alors réduire la taille de champ afin d'observer plus de détails.

5.1.1 Structure sans agrégats

La covariance du matériau "Fred1" (figure 5.1) montre la signature d'une structure isotrope, avec une seule échelle. Le palier de décorrélation est atteint pour $h=50$ microns, ce qui correspond au diamètre des sphères. Les grains sont donc répartis aléatoirement, il n'y a pas d'agrégats, c'est à dire de zone où les inclusions sont regroupées avec une densité supérieur à la moyenne.

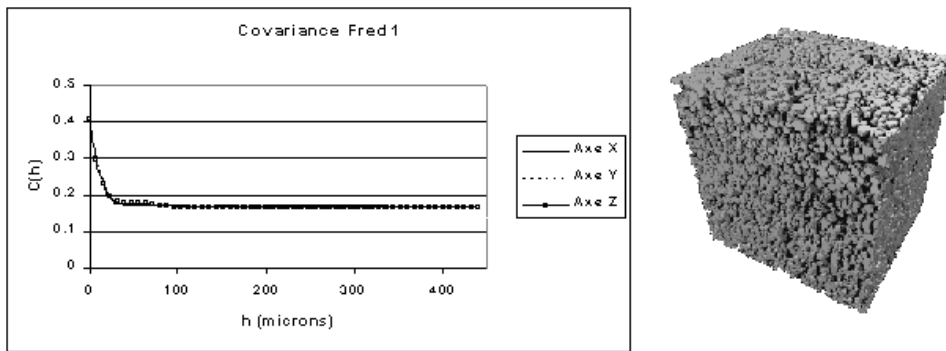


FIG. 5.1 – Covariance du matériau Fred1, homogène 40%

En ce qui concerne le matériau "Fred2" qui a subi une déformation (voir section 3.2.1), la covariance (figure 5.2) n'est pas très différente de celle du matériau Fred1. Il semble malgré tout qu'il y ait un petit artefact ; en effet, le palier dans la direction x et z n'est pas atteint, malgré le fait que l'échantillonnage soit correct. Nous reviendrons la dessus par la suite (section 6.3.4 page 98).

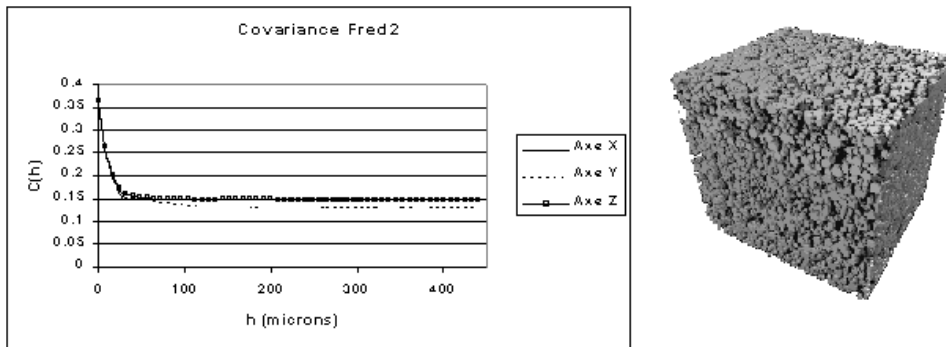


FIG. 5.2 – Covariance du matériau Fred2, Déformé 40%

5.1.2 Structure agrégée

Contrairement au matériau "Fred", les matériaux "Jmc" ont été conçus de façon à ce que les grains s'agrègent (cf 3.2.2). En effet lorsque nous regardons les covariances des matériaux Jmc2c et Jmc3c (compressés), figures 5.3 et 5.4, nous remarquons une structure à deux échelles. La première, portant jusqu'à 50 microns, correspond à la signature des grains (diamètre $50 \pm 10 \mu m$) comme sur les covariances des matériaux Fred. La seconde structure porte beaucoup plus loin, tant sur le matériau Jmc2c que sur le matériau Jmc3c. C'est la signature des agrégats. De plus il est possible de discerner clairement une anisotropie sur l'axe z. Ainsi nous en déduisons que les agrégats sont anisotropes, ils sont plus courts sur z (axe de compression) que sur les deux autres axes. Enfin notons que le palier de décorrélation est atteint ; il n'y a donc pas de problème d'échantillonnage. Les agrégats ne sont pas trop gros pour être étudiés sur ces images.

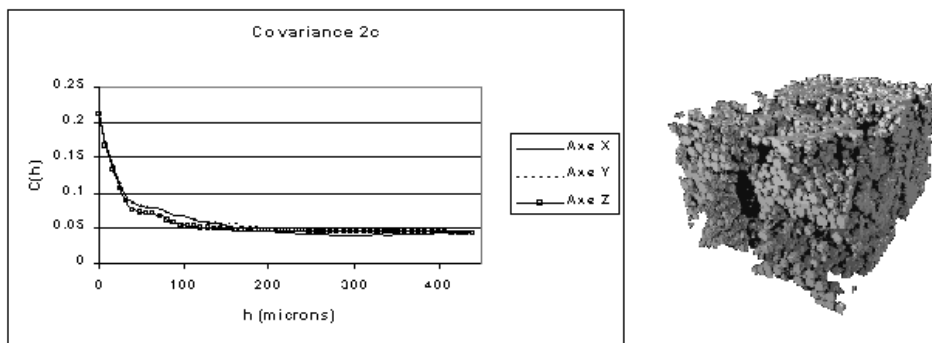


FIG. 5.3 – Covariance du matériau Jmc2c, Compressé 20%

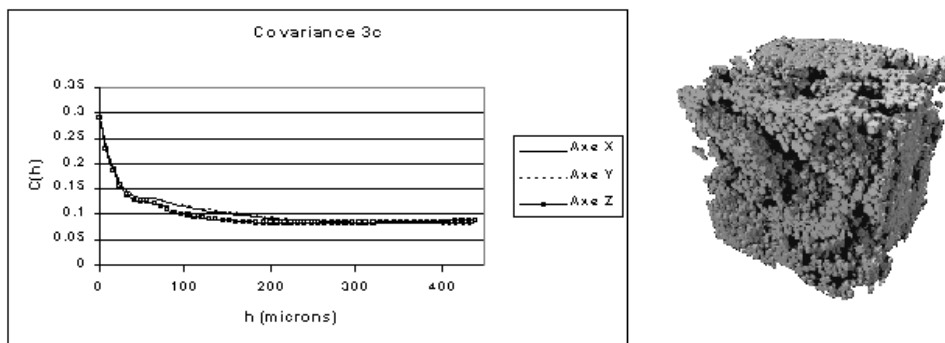


FIG. 5.4 – Covariance du matériau Jmc3c, Compressé 35%

5.1.3 Structure arrangée

Bien que les matériaux extrudés aient été compressés préalablement, les figures 5.5 et 5.6 montrent des covariances, pour les matériaux Jmc2e et Jmc3e, très différentes des matériaux

Jmc2c et Jmc3c. Seule la signature des grains, en deçà de 50 microns est semblable. Au delà il est intéressant de faire les remarques suivantes. Sur l'axe x et l'axe y, les agrégats ont disparu. Sur l'axe z, outre la disparition de la signature des agrégats, il apparaît une petite cuvette significative d'une déficience de probabilité de présence d'un grain proche d'un autre grain. C'est la signature d'une répulsion. De plus la covariance en z n'atteint pas le seuil de décorrélation. A ce stade nous pouvons conclure que l'extrusion a eut pour effet de détruire les agrégats et d'aligner les grains sur l'axe z.

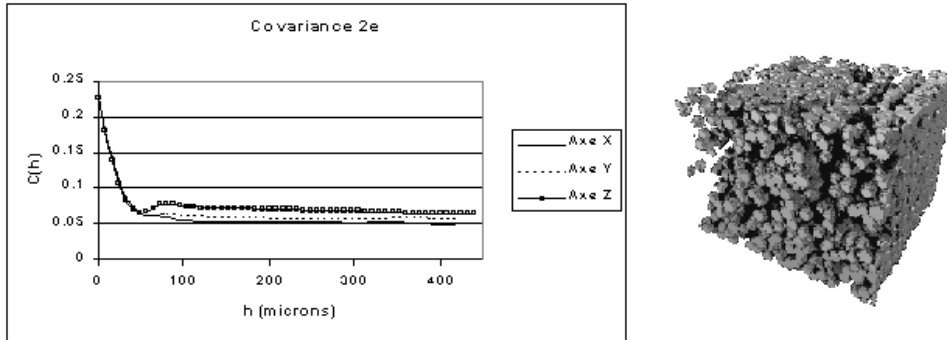


FIG. 5.5 – Covariance du matériau Jmc2e, Extrudé 20%

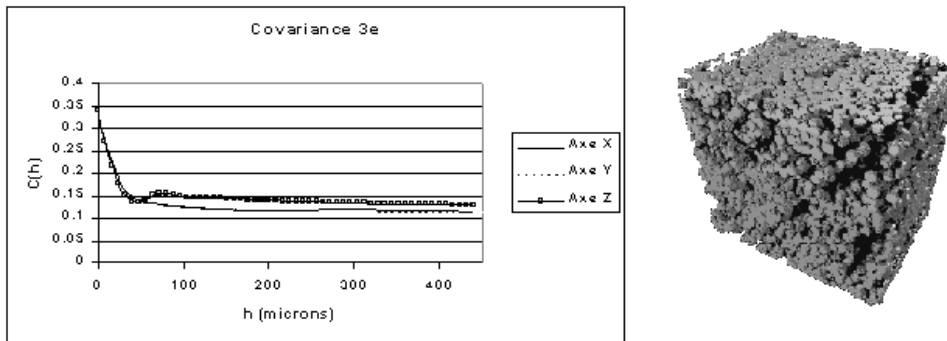


FIG. 5.6 – Covariance du matériau Jmc3e, Compressé 35%

5.2 Répartition des grains

Nous avons vu dans la partie précédente qu'avec la covariance, il est possible de distinguer les agrégats, les anisotropies (compression), les alignements de grains (extrusion). Dans cette partie, nous allons présenter une mesure, qui permet, à partir de la soustraction de l'érosion linéaire à la covariance d'extraire la probabilité pour un bipoint de longueur h d'être dans deux inclusions distinctes.

Définissons la covariance comme la probabilité pour un bipoint de longueur h d'être dans

la phase des grains A :

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

et définissons l'érosion linéaire de la phase des grains A par un segment de longueur h :

$$P(h) = P\{h \subset A\}$$

Si les grains sont convexes, la probabilité pour un bipoint de longueur h d'être dans deux inclusions distincts peut s'écrire sous la forme :

$$P_{ij}(h) = C(h) - P(h) = P\{x \in A_i; x + h \in A_j; i \neq j\}$$

5.2.1 Structure sans agrégat

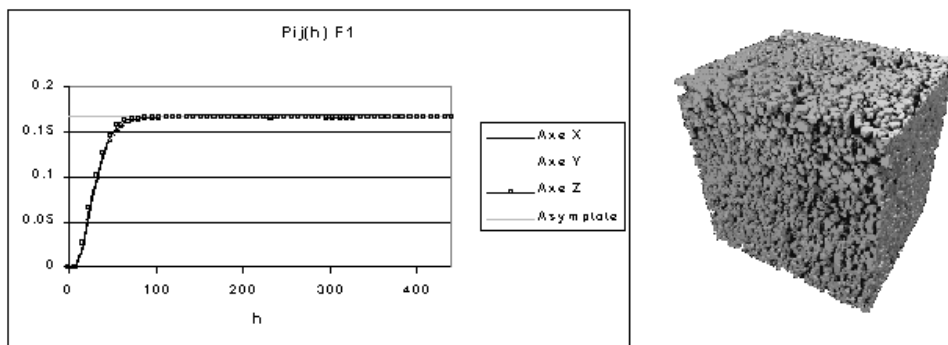


FIG. 5.7 – $P_{ij}(h)$ du matériau Fred1, Homogène 40%

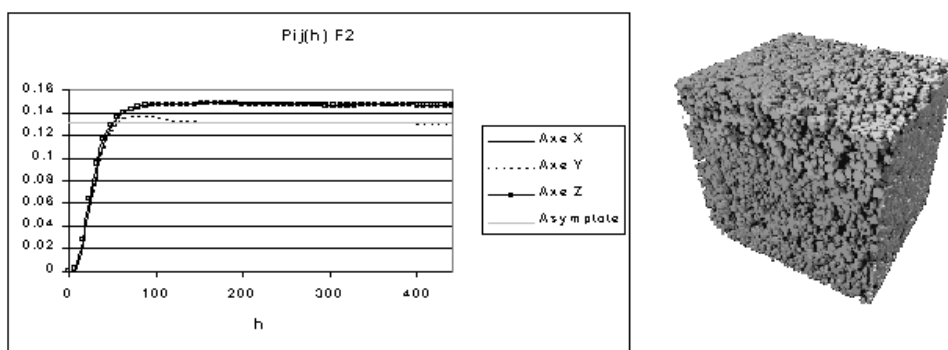


FIG. 5.8 – $P_{ij}(h)$ du matériau Fred2, Déformé 40%

Comme le montrent les figures 5.7 et 5.8, les matériaux Fred1 et Fred2, exempts d'agrégats, présentent une probabilité à deux points d'appui très standard. Lorsque $h=0$, la probabilité d'être dans deux grains distincts est nulle. A contrario, lorsque h croit, $P_{ij}(h)$ tend vers

l'asymptote p^2 . On retrouve la même information avec cette mesure qu'avec la mesure de la covariance, c'est à dire une structure à une échelle de taille 50 microns, isotrope dans les 3 directions. On détecte plus clairement l'anisotropie en y du matériau Fred2. De plus, le fait que le palier ne soit pas atteint pour l'axe x et z apparaît plus nettement (explication au paragraphe 6.3.4 page 98).

5.2.2 Structures avec agrégats

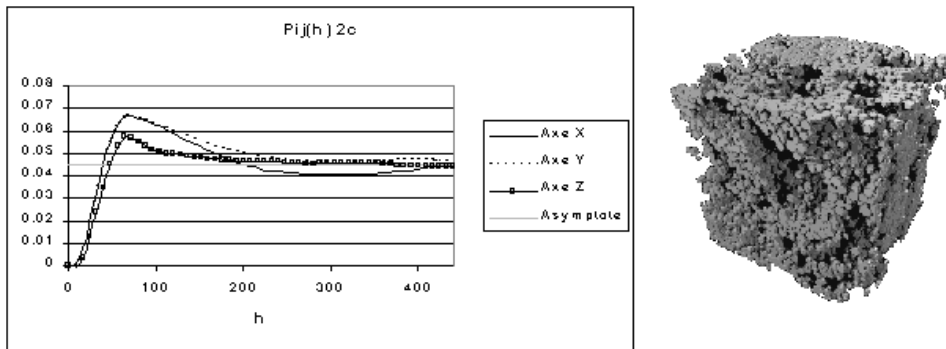


FIG. 5.9 – $P_{ij}(h)$ du matériau Jmc2c, Compression 20%

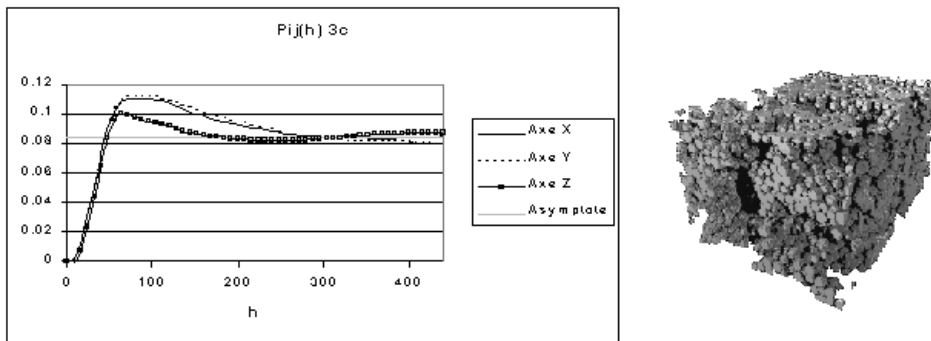


FIG. 5.10 – $P_{ij}(h)$ du matériau Jmc3c, Déformé 35%

C'est sur les matériaux Jmc2c et Jmc3c que la mesure $P_{ij}(h)$ est la plus intéressante. En effet, sur les figures 5.9 et 5.10, on discerne une attraction dans les trois directions X, Y et Z (mais moins importante en Z) pour une distance de l'ordre de $80\mu m$. Il est possible ici de quantifier précisément la taille moyenne des agrégats (dans l'hypothèse réaliste qu'ils soient connexes). Cette quantification révèle que les agrégats ont des tailles différentes en fonction de la fraction volumique; en effet pour les axes X et Y, la taille moyenne des agrégats (déterminée par la distance où $P_{ij}(h)$ atteint son palier) est de $200\mu m$ pour le matériaux Jmc2c (fraction volumique des grains de 20%) tandis que cette taille atteint les $300\mu m$ pour le matériau Jmc3c. En revanche sur l'axe de la compression (axe z), la taille des agrégats ne

dépasse pas $150\mu m$. Nous pouvons donc en conclure que la compression a aplati les agrégats.

5.2.3 Structure avec alignement

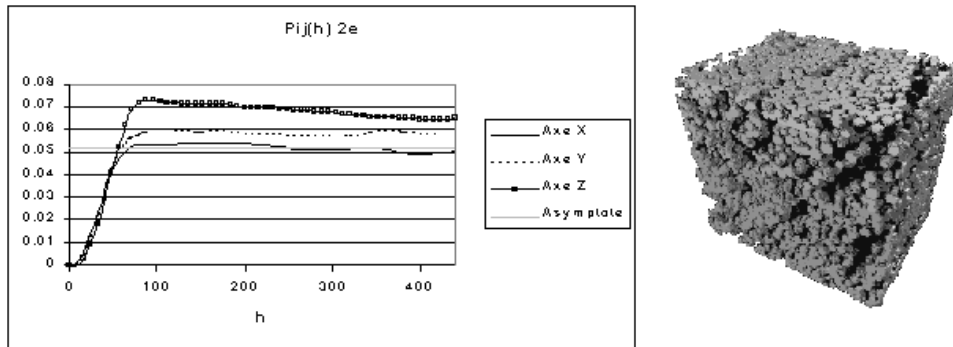


FIG. 5.11 – $P_{ij}(h)$ du matériau Jmc2e, Extrusion 20%

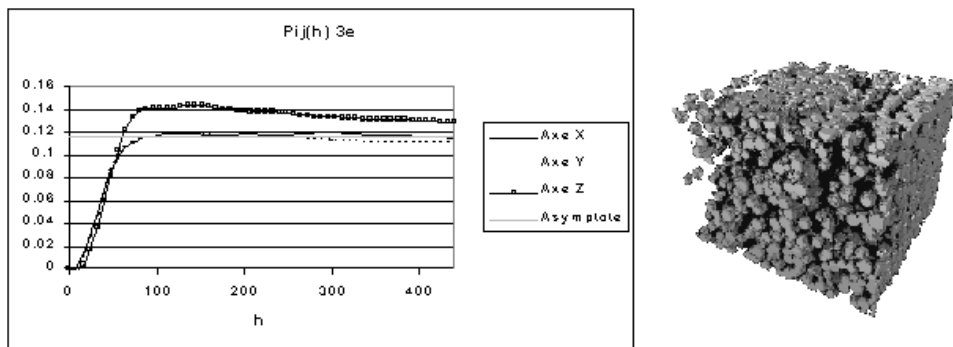


FIG. 5.12 – $P_{ij}(h)$ du matériau Jmc3e, Déformé 35%

En ce qui concerne les matériaux extrudés, les figures 5.11 et 5.12 montrent, plus clairement que sur les figures de covariance, le fait que les grains lors de cette transformation très violente se sont alignés sur l'axe z. On observe une attraction dans la direction Z à partir d'une distance de $80\mu m$. Ainsi l'ordre à grande distance n'est plus dû à des agrégats comme avec le matériaux Jmc2c et Jmc3c, mais à une mise en ligne des grains par suite de l'extrusion.

5.3 Tortuosité de la matrice

Cette mesure est obtenue en faisant la somme, pour chaque point de la matrice, des distances minimales qu'il faut pour atteindre deux bords opposés de l'image en contournant

les grains à 3 dimensions. Cette somme est normalisée par la distance entre les deux bords [Decker(1998)].

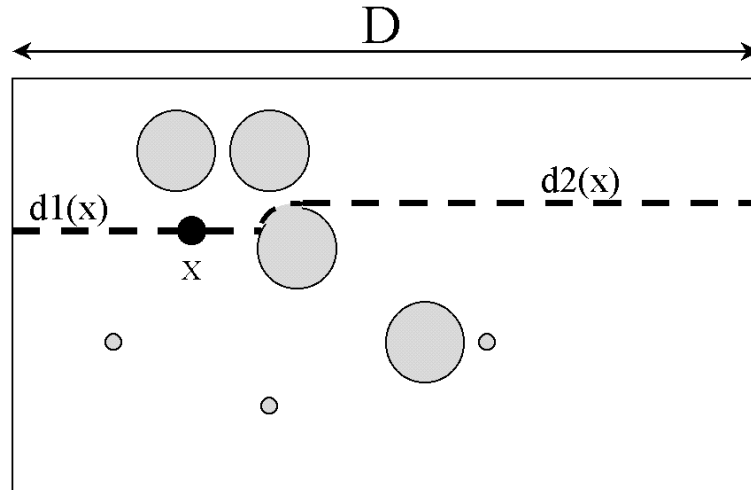


FIG. 5.13 – Chemin le plus court reliant les deux bords et passant par un point donné

$$Tortuosité = \frac{d1(x) + d2(x)}{D}$$

La tortuosité est donc toujours supérieure à 1. En faisant cette mesure sur tous les points de la matrice et dans les 3 directions, il est possible d'obtenir, pour chaque matériau, 3 histogrammes de tortuosité.

Pour les matériaux Fred1 et Fred2 (figure 5.14) nous observons des tortuosités homogènes centrées autour de 1,05. Cette valeur est représentative, pour la suite, d'une structure de grains aléatoirement répartis dans la matrice.

Pour les matériaux Jmc2c et Jmc2e (figure 5.15) nous remarquons un problème d'échantillonnage. En effet en raison de la faible fraction volumique de grains de ce matériau (20%), une proportion élevée de points de la matrice a un accès direct d'un bout à l'autre de l'image. Ainsi, le nombre de points de la matrice de tortuosité 1 est fonction de la distance entre les deux faces opposées de l'image. Les images de ces matériaux ayant des dimensions différentes dans les trois directions, le nombre de points de la matrice de tortuosité 1 est différent et rend difficile toute comparaison.

Pour le matériau Jmc3, ce problème ne se pose pas car la densité atteint ici 35%. Malgré cette fraction volumique relativement élevée (proche des 40% du matériau Fred), la tortuosité est principalement centrée autour de 1,02, au lieu de 1,05 pour le matériau Fred. Ceci s'explique par le fait, qu'en raison des agrégats, il y a de grandes zones de matrice sans

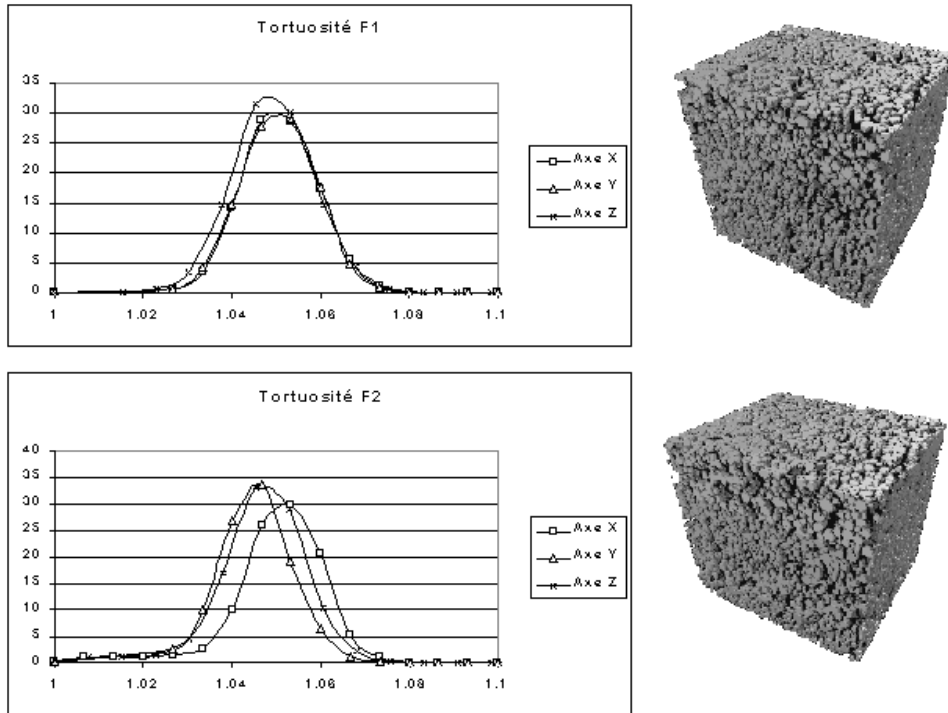


FIG. 5.14 – Tortuosité, matériau Fred Homogène, 40%

grains, des chemins presque directs d'un bord à l'autre de l'image dans la matrice.

En ce qui concerne le matériau extrudé, il apparaît clairement sur la figure 5.16, qu'après l'extrusion, l'alignement des grains laisse apparaître des canaux dans la matrice sans grain pour l'obstruer. Ainsi il apparaît une densité de chemins directs, dans la direction z, non négligeable.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réussi à très clairement différencier les structures observées en fonction des processus d'élaboration. Les matériaux Fred, dont les grains ne sont pas agrégés, les Jmc matériaux compressés constitués, eux de gros agrégats anisotropes, enfin les matériaux extrudés caractérisés par un alignement des grains. De plus, nous avons pu remarquer que l'opérateur $P_{ij}(h)$ permet de mieux extraire les informations sur la structure que la covariance. Il est probable que cet écart augmente à mesure que la distribution de la granulométrie s'étale. Par ailleurs la tortuosité nous a permis de constater que la matrice possède des propriétés de répartition tout à fait en accord avec les propriétés de répartition des grains.

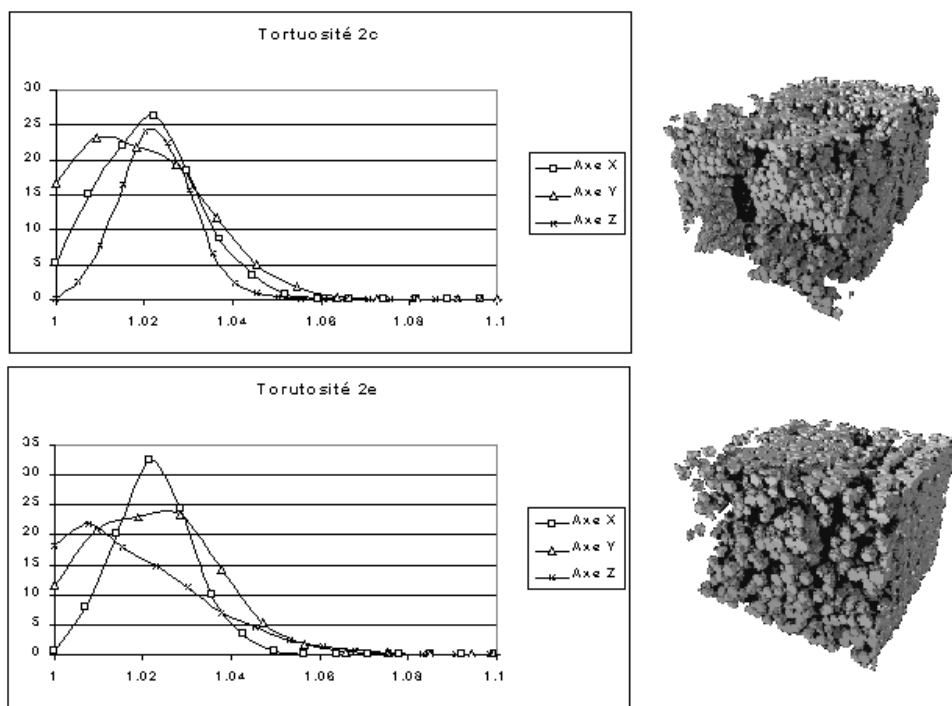


FIG. 5.15 – Tortuosité, matériau Jmc2 20%

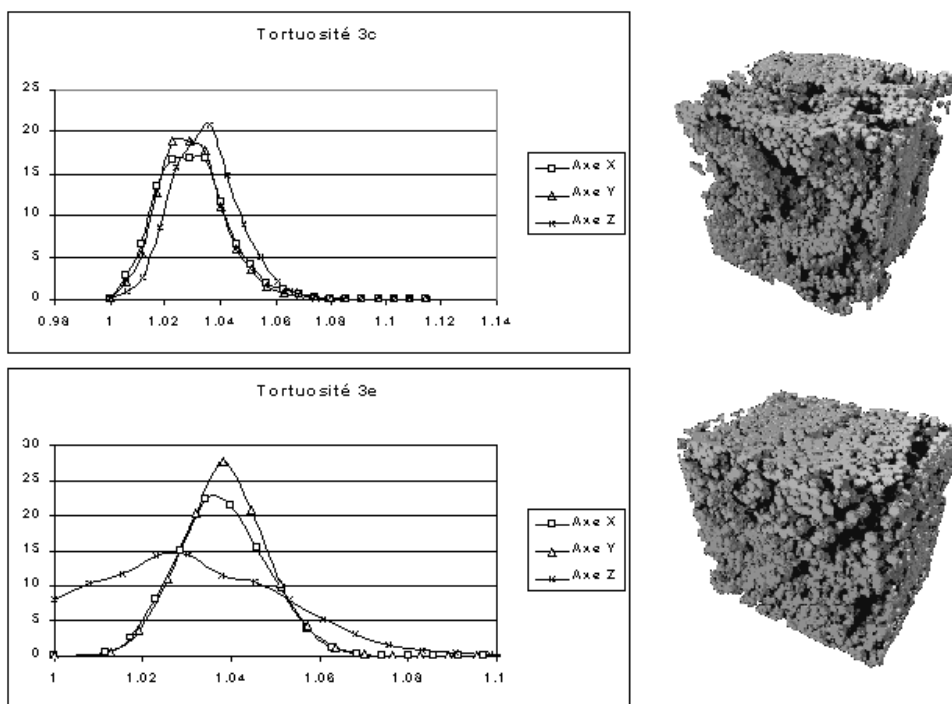


FIG. 5.16 – Tortuosité, matériau Jmc3 35%

Chapitre 6

Caractérisation du voisinage des inclusions

Après l'étude des agrégats, nous examinons, dans ce chapitre, la répartition mutuelle des grains par rapport aux autres à plus petite échelle. Dans cette optique nous présentons les résultats de trois types de mesures. Tout d'abord la fonction distance des grains dans la matrice, ensuite la fraction volumique locale, enfin nous examinerons la répartition angulaire des grains voisins.

6.1 Fonction distance des grains dans la matrice

Cette mesure est obtenue par dilatation géodésique de la phase grains dans la matrice. Lorsque la propagation est terminée, un histogramme des différentes valeur de niveau de gris de la matrice est tracé. Cet histogramme est la fonction distance des grains dans la matrice. Cela revient à mesurer pour chaque point de la matrice la distance avec la plus proche inclusion.

Pour les matériaux type "Fred", sans agrégat, nous voyons qu'il y a peu de différence entre la fonction distance du matériau homogène (Fred1) et déformé (Fred2).

Comme le montre la figure 6.1, l'espace libre autour du grain est de l'ordre de 18 microns. Le nombre de points dans la matrice possédant des distances supérieures diminue rapidement. Ceci est dû au fait que la structure du voisinage d'une inclusion, en terme de répartition spatiale des autres inclusions, est uniforme. Il n'y a pas de plus proche voisin éloigné, caractéristique de "trous" entre les inclusion. La similarité entre la fonction distance du matériaux Fred1 et Fred2 s'explique par le fait que la fonction distance ne peut détecter les anisotropies et que la fraction volumique des grains entre ces deux matériaux est presque identique.

En ce qui concerne les matériaux Jmc2 (comprimé et extrudé) (figure 6.2) nous observons, tout d'abord, sur le matériau comprimé, une première distance caractéristique d'en-

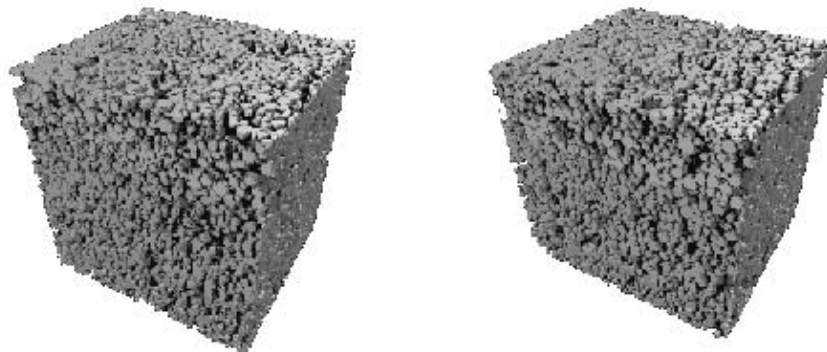
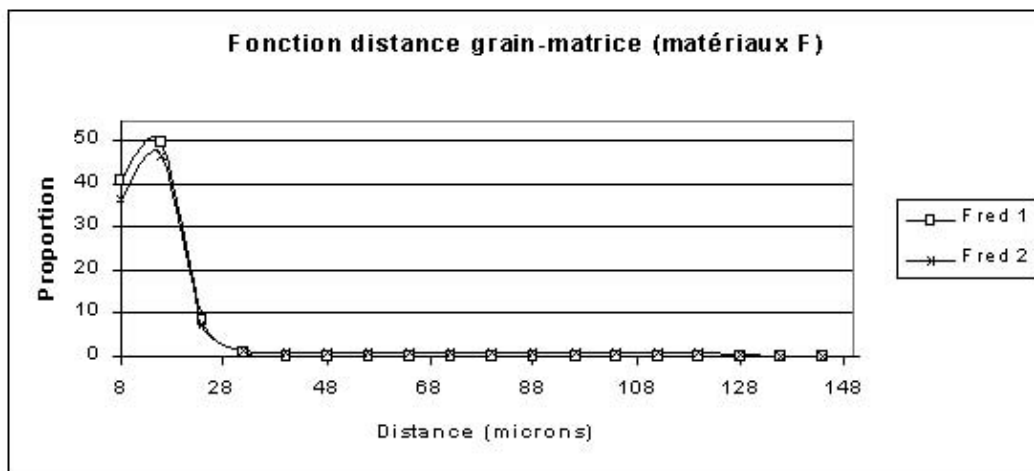


FIG. 6.1 – Fonction distance matériau Fred, 40%

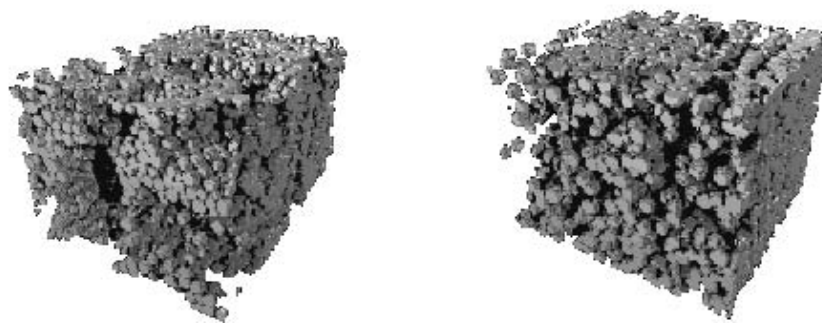
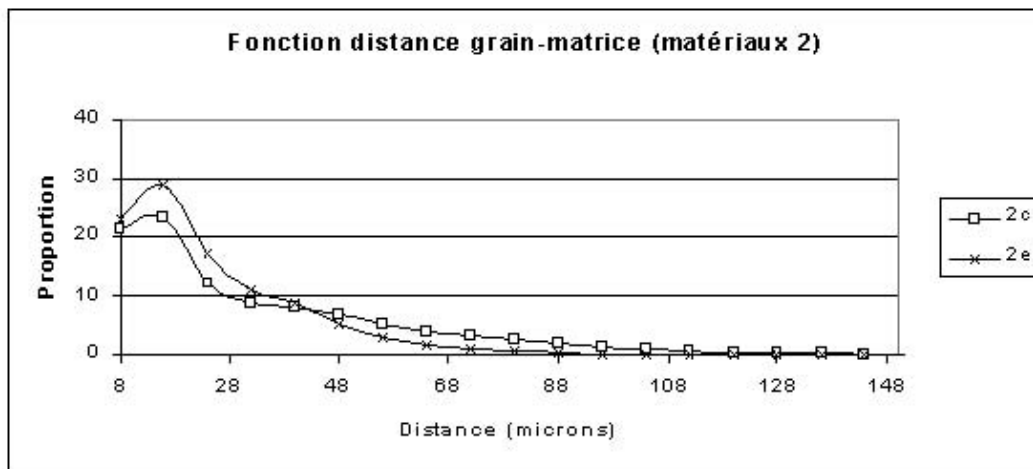


FIG. 6.2 – Fonction distance matériau Jmc2, 20%

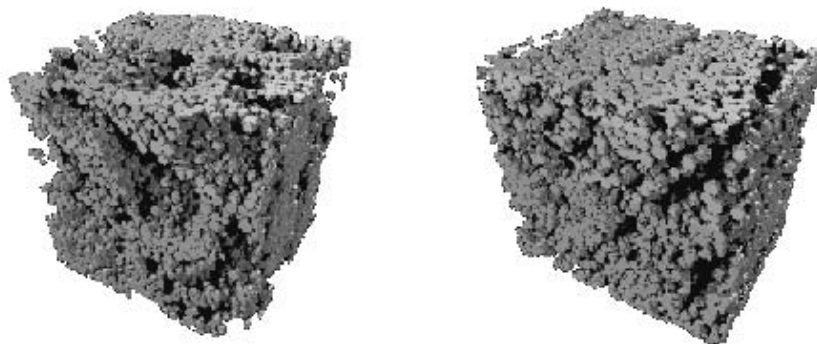
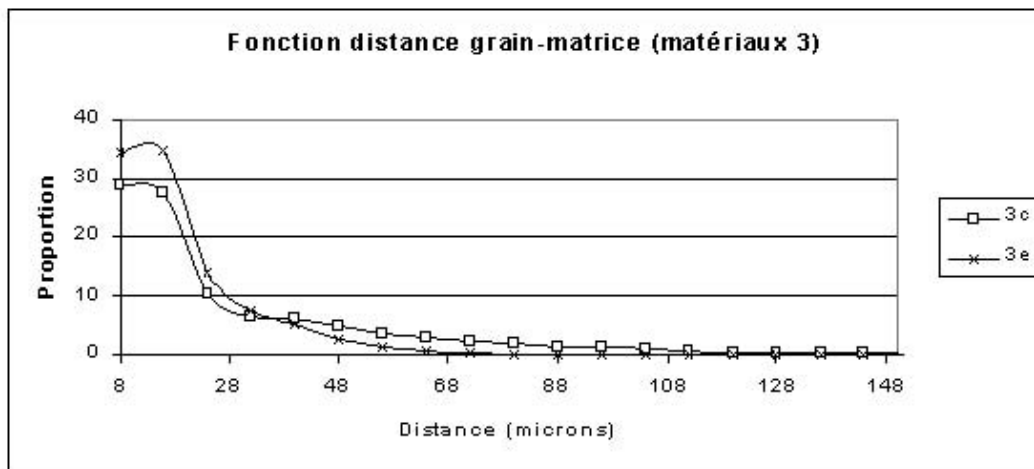


FIG. 6.3 – Fonction distance matériau Jmc3, 35%

viron 16 microns, qui correspond à la distance caractéristique des grains dans les agrégats. Ensuite la fonction distance tend très lentement vers 0 avec des distances allant jusqu'à 110 microns. Cette décroissance lente est caractéristique des grands espaces sans grain entre les agrégats. Le matériau extrudé présente globalement une forme similaire mais les espaces entre les grains ont été réduits. Il y a eu un basculement de la population des grains à la surface des agrégats vers une population de grains ayant un voisinage plus dense et désordonné. Cette constatation semble compatible avec les mesures du chapitre précédent qui avaient mis en évidence une destruction des agrégats et un alignement des grains.

Pour les matériaux Jmc3, figure 6.3, les observations et les conclusions sont identiques au matériau Jmc2, malgré le fait que la fraction volumique soit différente (35% au lieu de 20%).

6.2 Fraction volumique locale

Nous nous intéressons ici à la fraction volumique locale. Cette mesure est possible en divisant, à partir de l'image intermédiaire obtenue lors de la mesure de la granulométrie, le volume d'inclusions de chaque cellule de Voronoï (en d'autres termes le volume de chaque grain) par le volume de la cellule. La fraction obtenue est appelée fraction volumique locale. Dans ce paragraphe nous étudions l'histogramme des fractions volumiques locales.

Comme pour le reste des mesures, cette information est obtenue à trois dimensions. Mais il nous a semblé intéressant de comparer les histogrammes des fractions volumiques locales à trois dimensions avec l'histogramme des fractions volumiques locales à deux dimensions. Ce dernier est obtenu par une série de mesures sur des coupes 2D d'images 3D initiales. Cette comparaison est intéressante car, pour un matériau quelconque, une observation 2D est souvent plus accessible qu'une observation 3D.

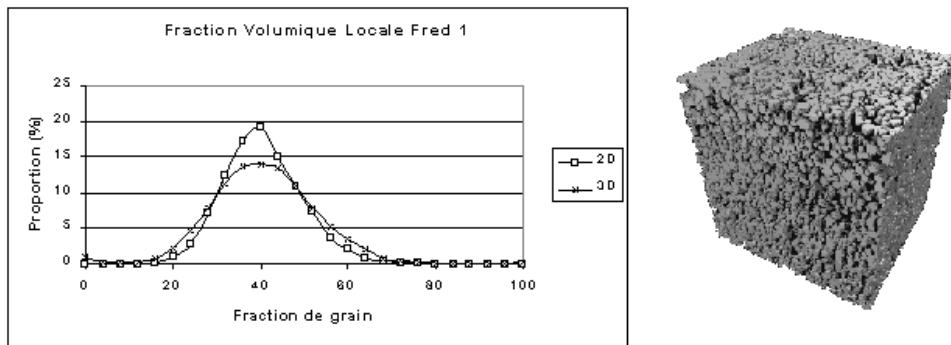


FIG. 6.4 – Fraction volumique locale, matériau Fred1 homogène, 40%

Pour les matériaux Fred1 et Fred2, les fractions volumiques locales sont centrées sur 40% (figure 6.4 et 6.5). Ce résultat est peu surprenant si l'on tient compte du fait que ces

matériaux sont constitués de sphères réparties de façon homogène, sans agrégat, sans trou avec une fraction volumique globale de 40%. La mesure 2D correspond assez bien à la mesure 3D. Notons simplement que la mesure 3D décrit mieux les fractions extrêmes ; les fortes et les faible fraction volumiques locales.

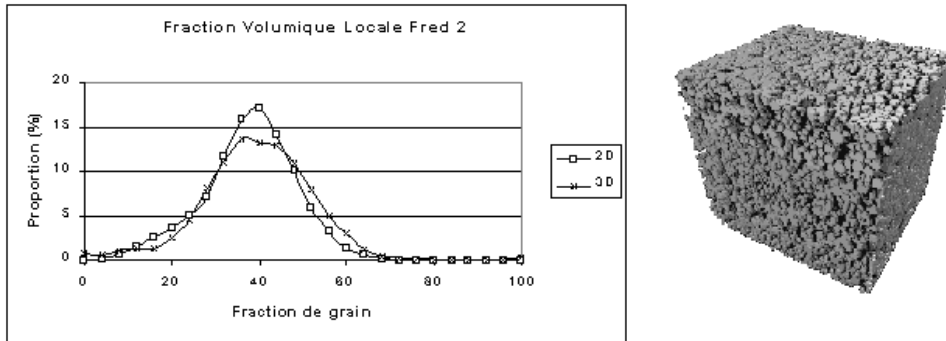


FIG. 6.5 – Fraction volumique locale, matériau Fred2 déformé, 40%

En ce qui concerne le matériaux Jmc2c, l'histogramme des fractions volumiques locales (figure 6.6) montre une répartition plus étalée (de 10 à 60%). En effet, les grains situés à la surface des amas ont des fractions volumiques locales faibles tandis que ceux constituant l'intérieur des amas ont des fractions volumiques locales élevées. Pour le matériau extrudé Jmc2e (figure 6.7) nous retrouvons là encore des fractions volumiques locales étalées, mais la proportion des fortes fractions volumiques locales est plus faible.

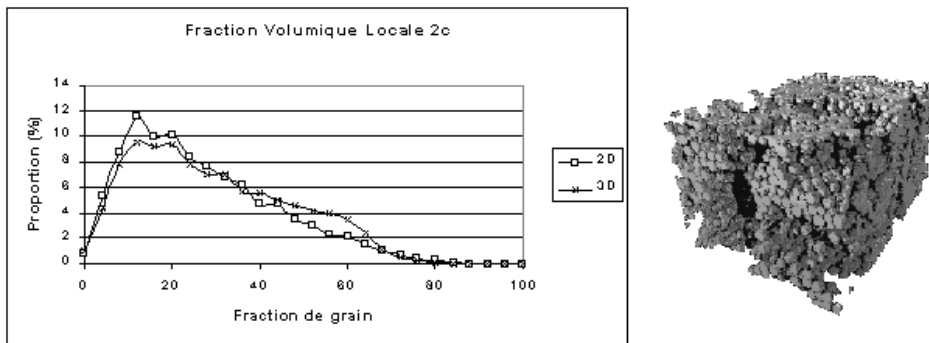


FIG. 6.6 – Fraction volumique locale, matériau Jmc2c Comprimé, 20%

Pour ce qui concerne le matériau Jmc3c (figure 6.8) il apparaît une population continue de fractions volumiques locales allant de 10 à 60%. Il est intéressant de constater que la population à forte fraction volumique locale est plus élevée que pour le matériau Jmc2c, les agrégats étant plus gros et la fraction volumique globale plus élevée. Pour le matériau Jmc3e, on retrouve là encore un resserrement des fractions volumiques locales dû à la destruction des agrégats.

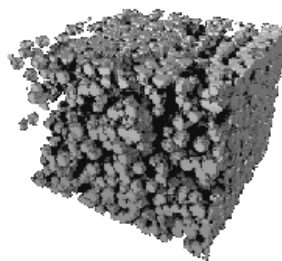
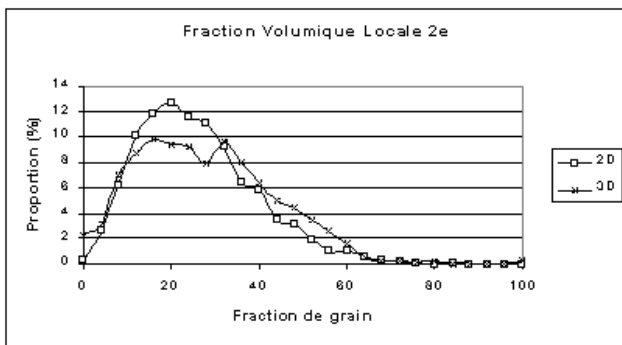


FIG. 6.7 – Fraction volumique locale, matériau Jmc2e Extrudé, 20%

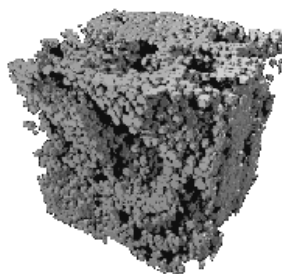
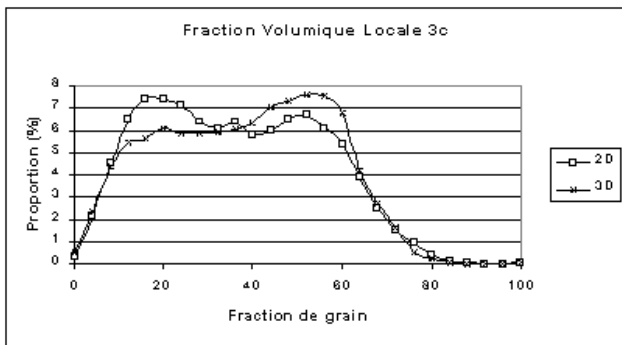


FIG. 6.8 – Fraction volumique locale, matériau Jmc3c Comprimé, 35%

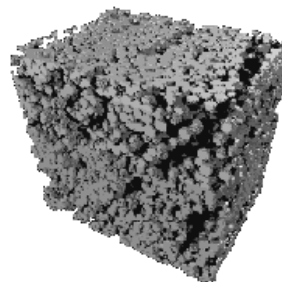
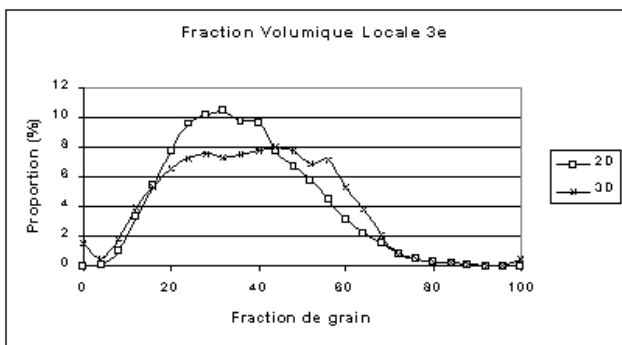


FIG. 6.9 – Fraction volumique locale, matériau Jmc3e Extrudé, 35%

Pour toutes les mesures de fractions volumiques locales, il est intéressant de constater que l'étude à trois dimensions est entièrement justifiée, bien que l'allure des histogrammes soit respectée à deux dimensions. En effet les mesures faites sur des séries de coupes à deux dimensions ont tendance à minimiser les queues d'histogrammes, ce qui revient à négliger les fortes et les faibles fractions volumiques locales.

6.3 Étude du voisinage angulaire

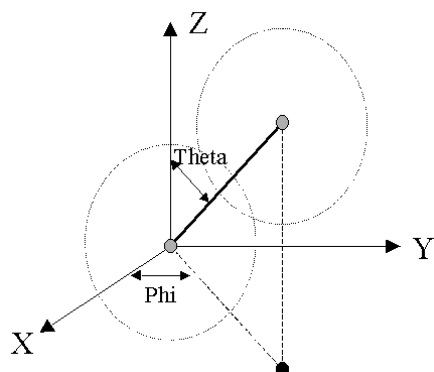
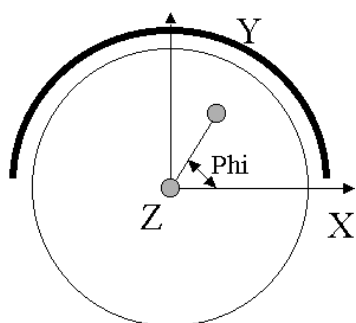
Après avoir étudié les voisinages des grains en termes de matrice (fonction distance) et en termes de fraction volumique locale, nous allons maintenant tenter de caractériser l'anisotropie par une étude de voisinage angulaire des grains. Cette information portera sur la distinction entre des orientations des segments joignant les centres de grains voisins. Cette information, de nature purement tridimensionnelle, n'est pas accessible à partir de coupes bidimensionnelles.

6.3.1 Exposé de la méthode

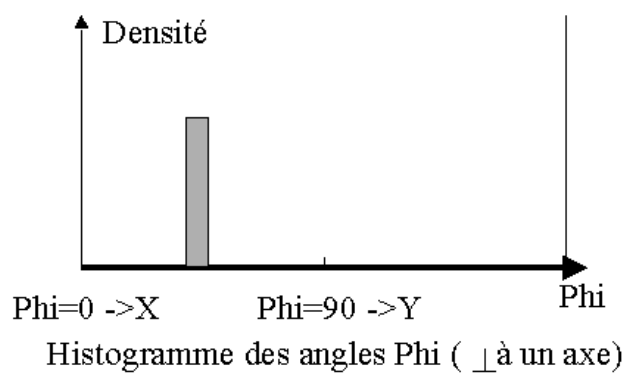
Dans un premier temps, à partir de l'algorithme qui nous a permis d'obtenir la granulométrie, nous recherchons pour chaque polyèdre de Voronoï le barycentre et le volume de matière de la zone d'influence du grain. Il est donc ainsi possible pour chaque grain d'obtenir un centre et un rayon. Dans un second temps, nous sélectionnons les couples d'inclusions, dont la distance entre les centres est inférieure à la somme du rayon des deux inclusions. Ce critère (critère de contact) permet de sélectionner les couples de grains en contact. Nous n'avons pas observé de modifications des résultats en augmentant la valeur du seuil de sélection des couples d'inclusions à 1,5 et 2 fois la somme du rayon des sphères.

Pour chacun de ces couples, on estime deux angles θ et φ comme indiqué sur la figure 6.10. Les deux angles obtenus pour chaque couple de points répondant au critère de contact sont projetés sur une figure de pôle (figure 6.11). Enfin, afin d'améliorer la visibilité, il est possible de faire abstraction de l'angle θ , afin de mieux visualiser la statistique de l'angle φ , figure 6.12. Ce travail, effectué avec un l'angle φ perpendiculaire à l'axe z, est ensuite effectué avec un angle φ perpendiculaire aux axes x et y. Ainsi pour chaque matériau, 3 figures de pôles ont été obtenues correspondant aux 3 directions x, y et z.

Contrairement aux autres paragraphes, les résultats de cette mesure sont présentés en commençant par les matériaux Jmc, en effet ceux-ci ont des anisotropies de voisinage plus nettes et faciles à interpréter. A contrario, le matériau Fred a fait l'objet d'une déformation moins violente et les conséquences de cette dernière sur les mesures sont moins sensibles.

FIG. 6.10 – Convention sur les angles (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)

Projection des angles sur un plan

FIG. 6.11 – Projection des angles sur un plan (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)FIG. 6.12 – Projection des angles sur un axe (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)

6.3.2 Matériau Jmc3

Sur le matériau Jmc3c, les figures 6.13, 6.14, 6.15 permettent de discerner l'effet de la compression (dans la direction z) sur l'orientation moyenne des grains. En effet les figures 6.13 et 6.14 montrent une légère surpopulation des couples de points orientés vers l'axe z . Ceci est dû au fait que lors de la compression, les grains se sont rapprochés dans la direction z , parfois jusqu'au contact.

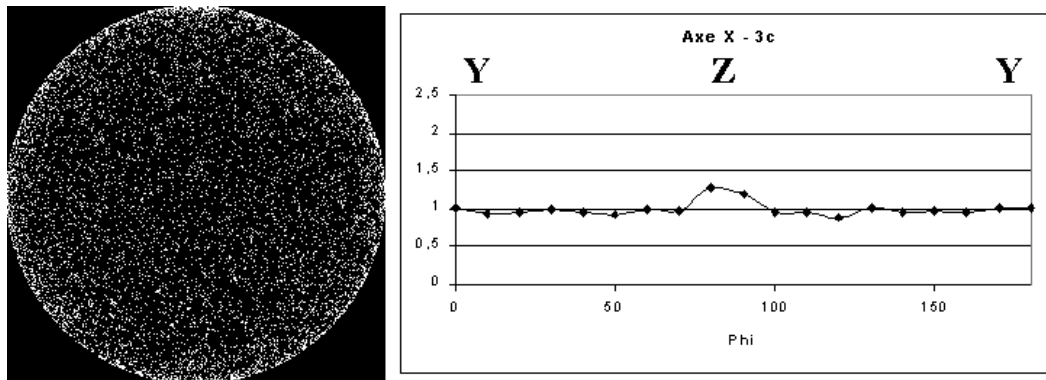


FIG. 6.13 – Diagramme des angles perpendiculaires à X, matériau Jmc3c Compressé, 35%

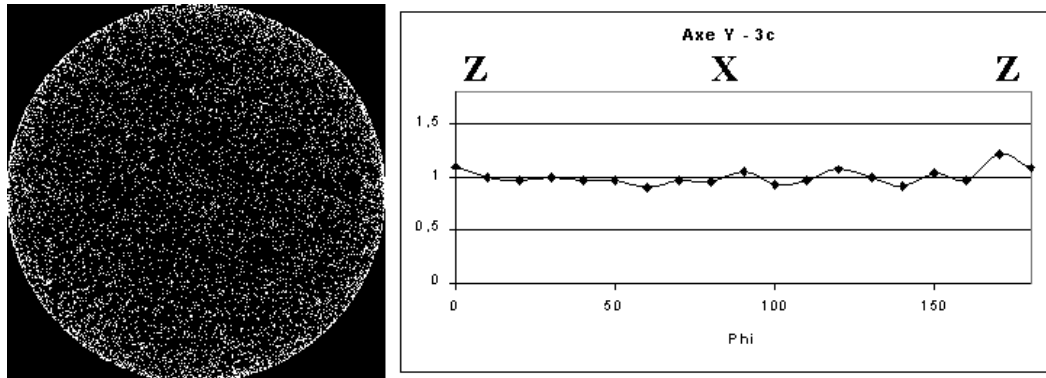


FIG. 6.14 – Diagramme des angles perpendiculaires à Y, matériau Jmc3c Compressé, 35%

La figure 6.16 explique l'effet de la compression sur la répartition spatiale des inclusions. La compression a favorisé les contacts selon l'axe de compression z (lors de l'aplatissement des agrégats).

L'extrusion a un effet plus violent encore sur le voisinage des grains. En effet les anisotropies sont directement visibles sur les figures de pôle. Elle sont confirmées par les histogrammes d'angle φ . Nous voyons clairement sur ces figures (6.18, 6.19, 6.20) que lors de l'extrusion, les grains se sont alignés selon une direction préférentielle comprise entre l'axe y et z et perpendiculaire à x . Cet effet peut probablement être interprété par le fait que les grains, lors de l'extrusion, ont été alignés et comprimés selon l'axe z . Mais du fait de

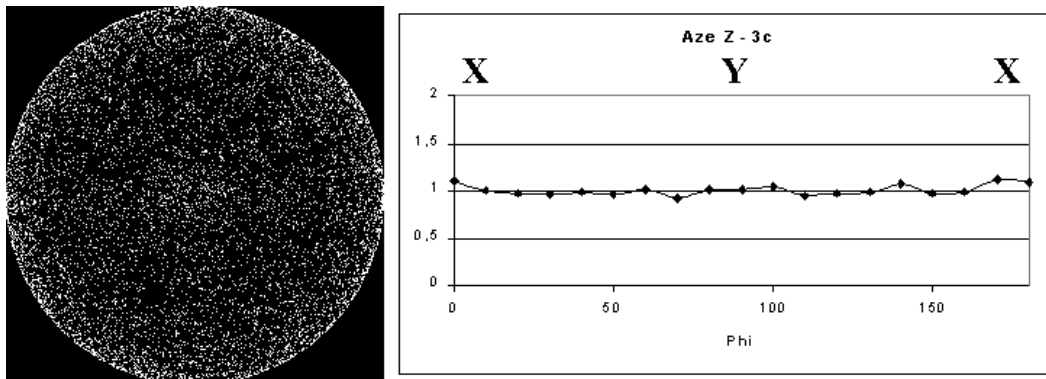


FIG. 6.15 – Diagramme des angles perpendiculaires à Z, matériau Jmc3c Compressé, 35%

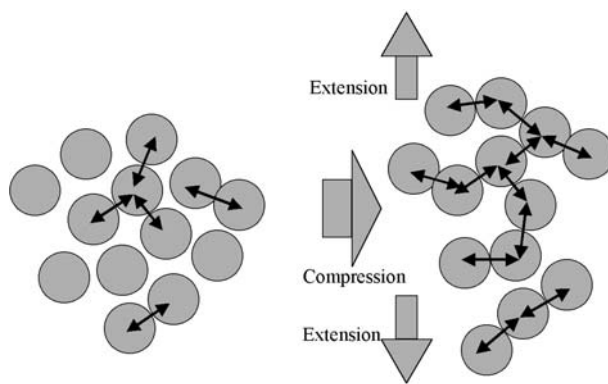


FIG. 6.16 – Effet de la compression sur la répartition des inclusions

la teneur relativement élevée, les grains pressés deux à deux dans la direction z ont tourné collectivement autour de l'axe x vers la direction y (figure 6.17. Le canal d'extrusion est orienté suivant l'axe z , le matériaux peut plus facilement libérer des contraintes selon l'axe y , perpendiculaire à la figure, que selon l'axe x , bloqué par les parois du canal) (environ 55° , ce qui correspond à un arrangement optimal des grains dans le plan perpendiculaire à x).

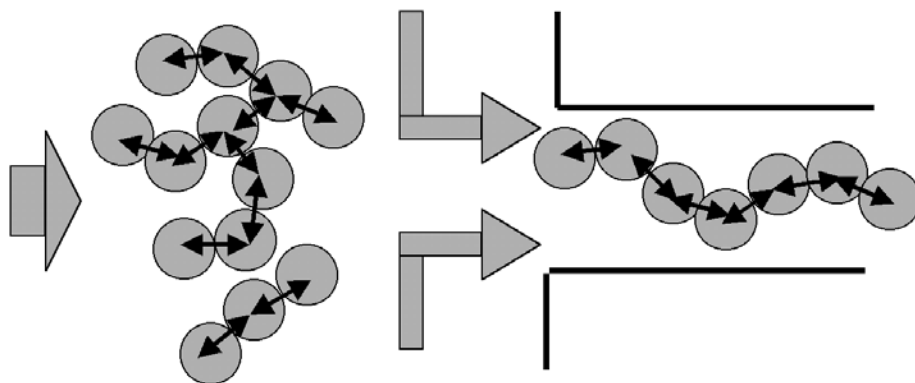


FIG. 6.17 – Effet de l'extrusion sur la répartition des inclusions

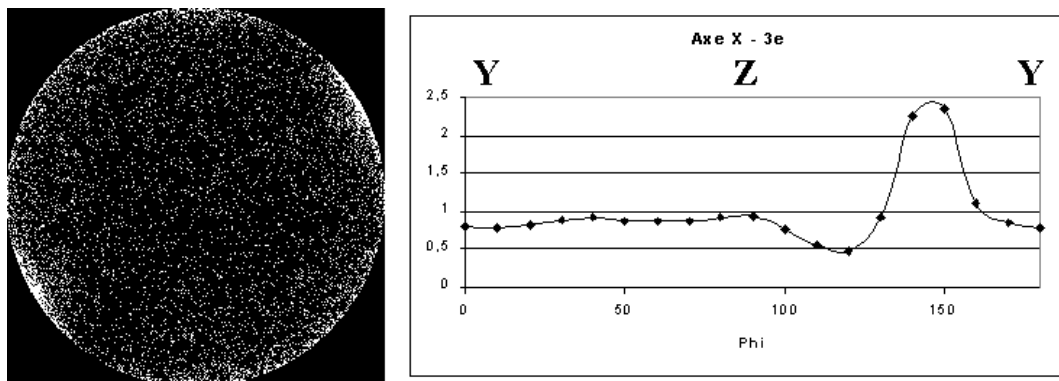


FIG. 6.18 – Diagramme des angles perpendiculaires à X, matériau Jmc3e Extrudé, 35%

6.3.3 Matériau Jmc2

Pour ce matériau, les mêmes remarques peuvent être faites en ce qui concerne la compression : celle-ci approche les grains selon l'axe Z ; ainsi une légère anisotropie de voisinage apparaît sous cet angle (figure 6.22). En ce qui concerne l'extrusion, en revanche, le fait que la teneur des grains soit plus faible entraîne une anisotropie de voisinage différente par rapport au matériau Jmc3e. En effet l'extrusion a aligné les grains suivant l'axe z , mais du fait de la concentration plus faible de ceux-ci, ils ne sont pas entrés en contact. Au contraire, les grains ont été éloignés selon l'axe z (voir figure 6.21).

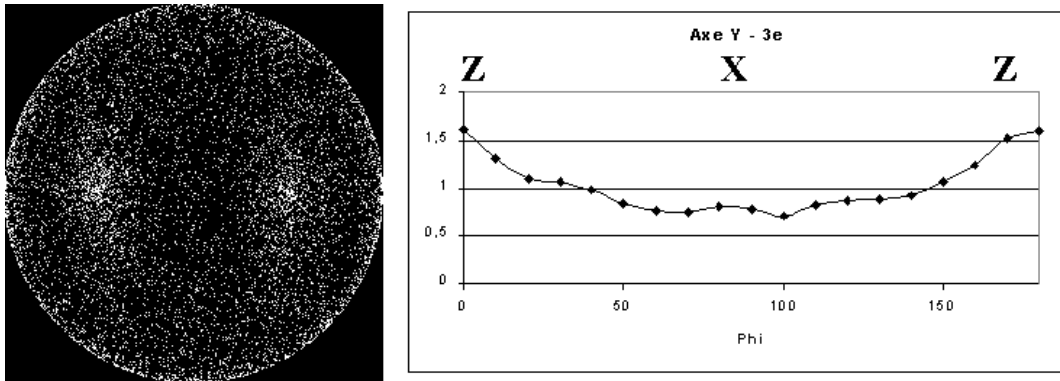


FIG. 6.19 – Diagramme des angles perpendiculaires à Y, matériau Jmc3e Extrudé, 35%

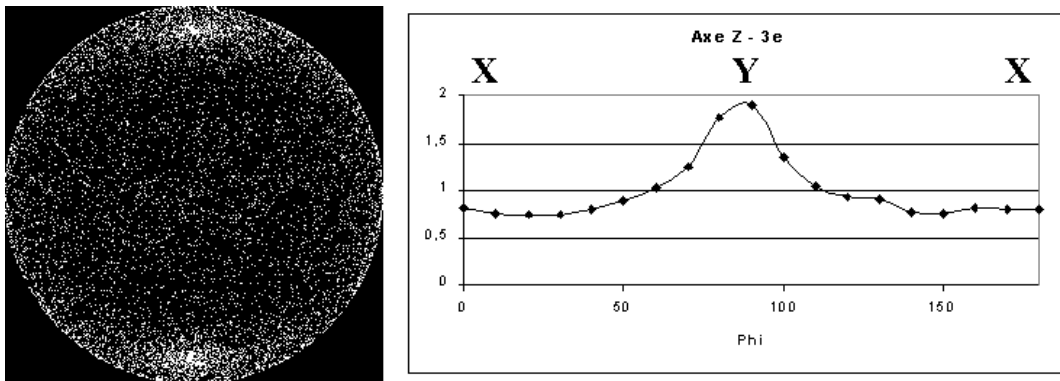


FIG. 6.20 – Diagramme des angles perpendiculaires à Z, matériau Jmc3e Extrudé, 35%

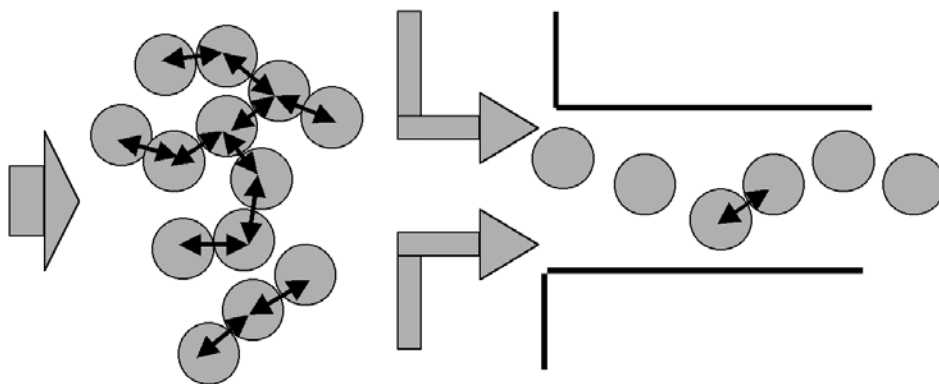


FIG. 6.21 – Effet de l'extrusion sur la répartition des inclusions

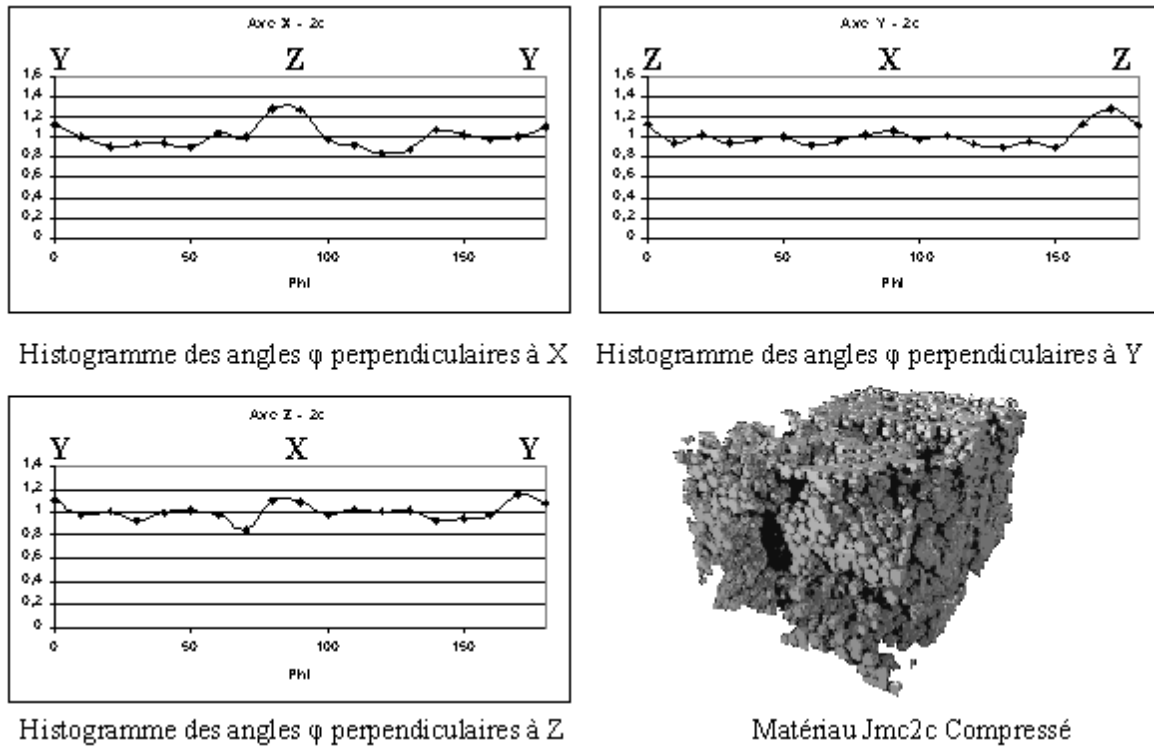


FIG. 6.22 – Diagramme des angles, matériau Jmc2c Compressé, 20%

6.3.4 Matériau Fred

En ce qui concerne le matériau Fred, il est important de noter, tout d'abord, qu'il existe une petite anisotropie de voisinage suivant l'axe Z (figure 6.25), qu'il y ait déformation ou non. Lors de la déformation, le matériau n'évolue guère. Il apparaît seulement une anisotropie perpendiculaire à l'axe Z (l'axe bloqué), signature d'une rotation collective des grains vers une direction proche de Y. Cette anisotropie peut être interprétée par le fait que lors de la compression (axe X), le matériau n'a pu s'étendre que selon l'axe Y (axe Z bloqué) ainsi les grains, en assez forte densité (40%) donc fréquemment en contact, n'ont eu d'autre choix que de tourner les uns autour des autres vers la direction libre (voir figure 6.24). Il est intéressant de constater qu'un sens de rotation a été collectivement choisi au détriment d'un autre. Cet angle est de l'ordre de 30° (figure 6.26 axe Z), ce qui correspond, là encore, à un début d'arrangement hexagonal perpendiculaire au plan Z. C'est cet arrangement qui est à l'origine du fait que la covariance et la courbe $C(h) - P(h)$ (5.8 page 79) n'atteignent pas leur palier.

6.4 Conclusion

Ainsi, cette étude de voisinage nous a permis d'obtenir beaucoup d'informations sur le matériau. La fraction volumique locale, tout d'abord, permet de quantifier la population

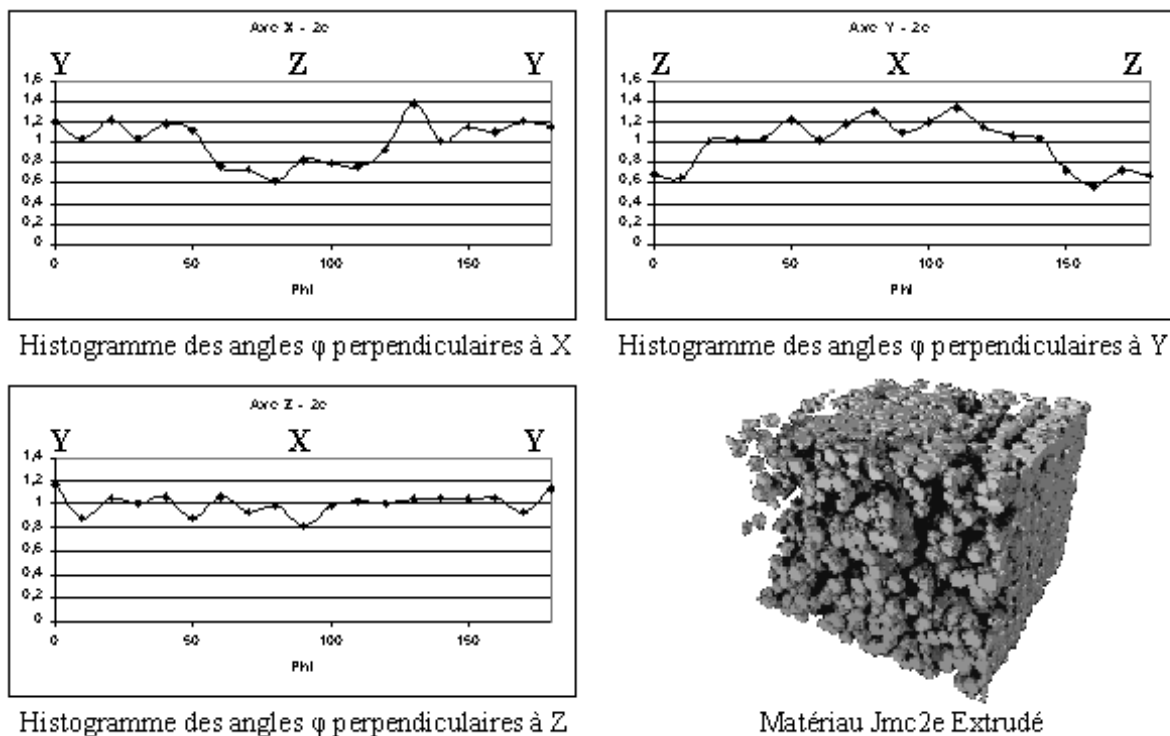


FIG. 6.23 – Diagramme des angles, matériau Jmc2e Extrudé, 20%

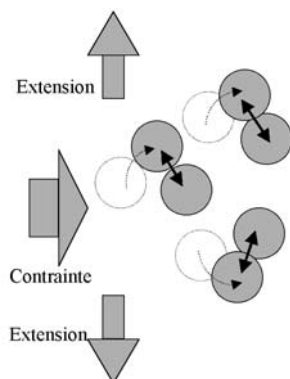


FIG. 6.24 – Effet de la déformation sur la répartition des inclusions

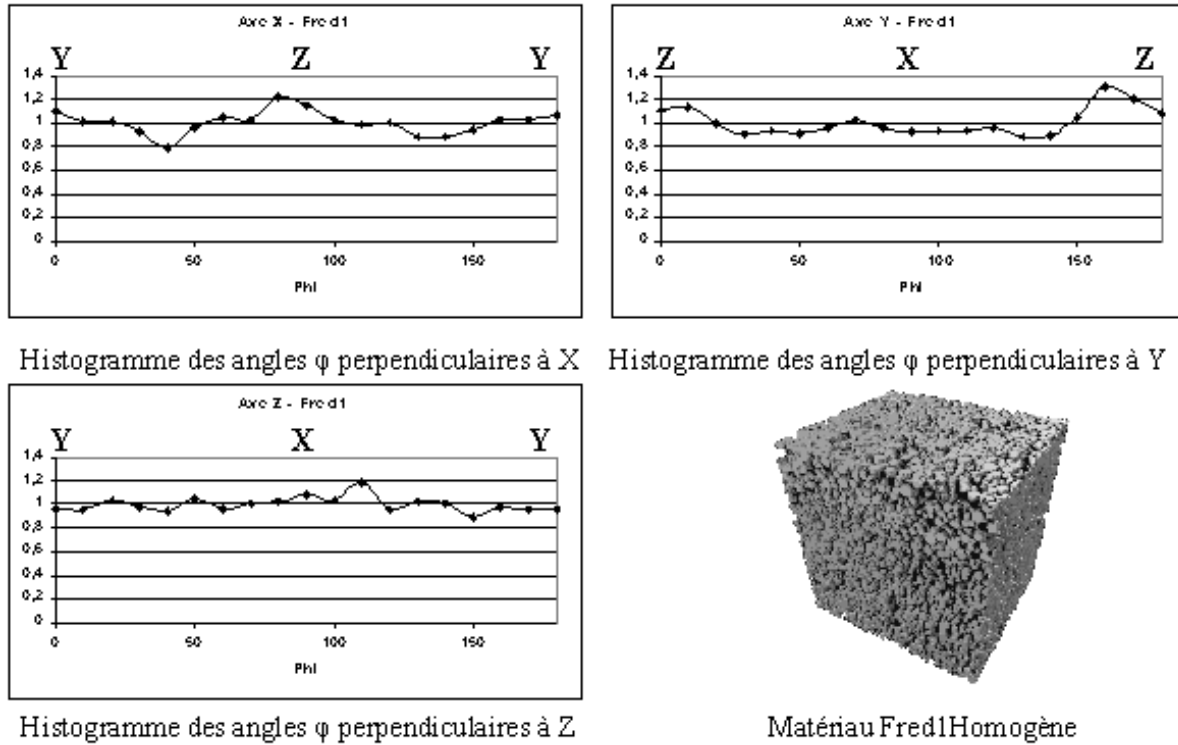
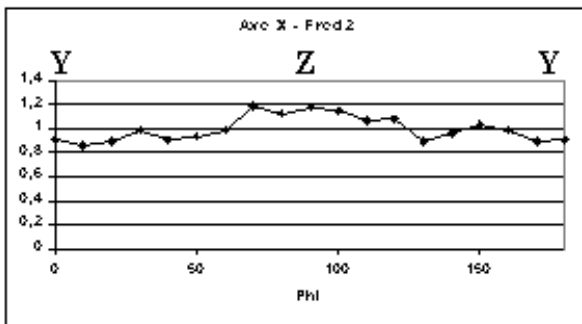


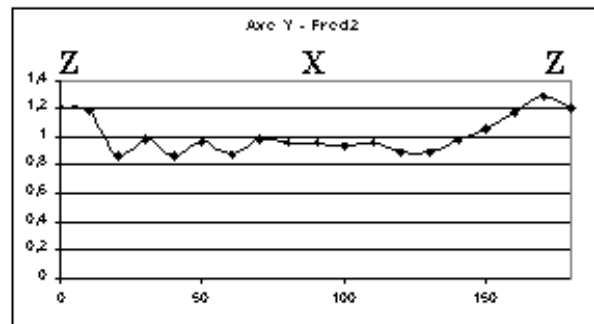
FIG. 6.25 – Diagramme des angles, matériau Fred1 Homogène, 40%

de grains situés à l'intérieur ou à la surface des agrégats. La fonction distance a permis de caractériser les trous entre les agrégats. Enfin, la mesure angulaire du voisinage, seule mesure de voisinage sensible aux anisotropies, nous a permis de mieux comprendre des phénomènes tels que la déformation, la compression, l'extrusion ou le mouvement collectif de grains deux à deux.

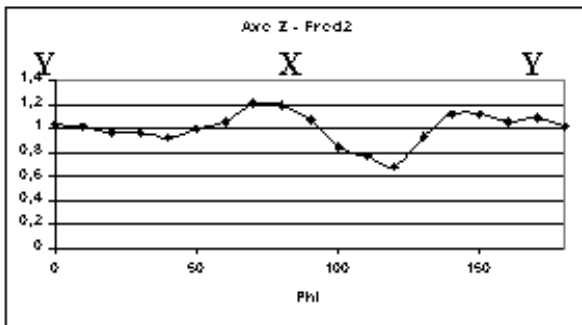
Ainsi nous avons pu constater que la compression suivant l'axe z a favorisé les contacts suivant cet axe, de plus elle a eu pour effet d'aplatir les agrégats ("galettes" perpendiculaires à l'axe de compression). L'extrusion a détruit les agrégats et a créé des alignements d'inclusions. Pour une teneur de l'ordre de 20%, les inclusions se sont "éloignées" les unes des autres. Par contre pour une teneur de 35% d'inclusions, l'extrusion a eu pour effet de créer des contacts entre celles-ci qui se sont orientées vers les directions de plus faible contrainte, l'axe y (l'axe x étant bloqué par les paroi du canal). Enfin la déformation, a eu des effets similaires à l'extrusion. Les inclusions, indéformables vis à vis de la matrice, sont entrées en contact et ont tourné de façon à s'orienter vers la direction de plus faible contrainte (axe y, l'axe z étant bloqué).



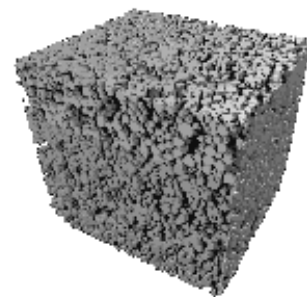
Histogramme des angles ϕ perpendiculaires à X



Histogramme des angles ϕ perpendiculaires à Y



Histogramme des angles ϕ perpendiculaires à Z



Matériau Fred2 Déformé

FIG. 6.26 – Diagramme des angles, matériau Fred2 Homogène, 40%

Chapitre 7

Histogramme du nombre local d'inclusions

Ce chapitre propose une nouvelle mesure 3D permettant de caractériser les structures constituées de sphères, basée sur l'estimation du nombre de centres de sphères incluses dans un domaine de l'image. Prendre des domaines de différentes tailles permet de caractériser les différentes échelles du matériau. Des domaines anisotropes, des parallélépipèdes rectangles par exemple, permettent de caractériser les anisotropies [Delarue(2000b)]. Ainsi cette mesure permet de faire de la caractérisation multi-échelle de structures à base de sphères en tenant compte des hétérogénéités, et des anisotropies [Delarue(2001a)] dans le but éventuellement de faire des simulations [Delarue(2001b)].

7.1 Présentation

7.1.1 Choix du volume caractéristique

Le choix du domaine est très important, il conditionne la qualité de la mesure. Il est nécessaire tout d'abord de choisir un volume de domaine permettant d'avoir une forte dispersion du nombre de centres de grains à l'intérieur. Nous choisirons un parallélépipède suffisamment petit pour qu'une part non négligeable d'entre eux soient vides. Par ailleurs, ces volumes devront être suffisamment grands pour être sensibles aux différences de répartition dues à la présence des agrégats et aux anisotropies.

A titre d'illustration, le figure 7.1 montre que les histogrammes du nombre de centres de grains inclus dans des domaines orientés dans deux directions orthogonales, ont la même forme. Dans ce cas, la mesure caractérise une isotropie à cette échelle. A contrario, la figure 7.2 présente des histogrammes différents. Cette échelle présente donc une anisotropie. Il est alors possible de détecter l'orientation et la taille caractéristiques des agrégats.

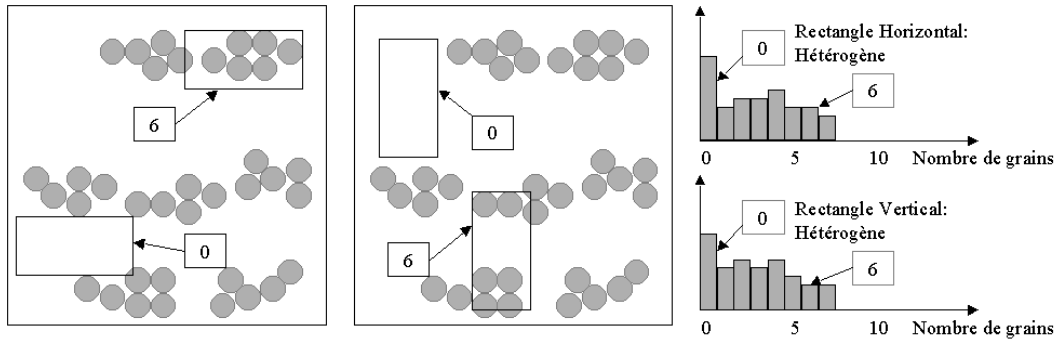


FIG. 7.1 – Histogramme du nombre local de grains : à cette échelle, la structure est isotrope

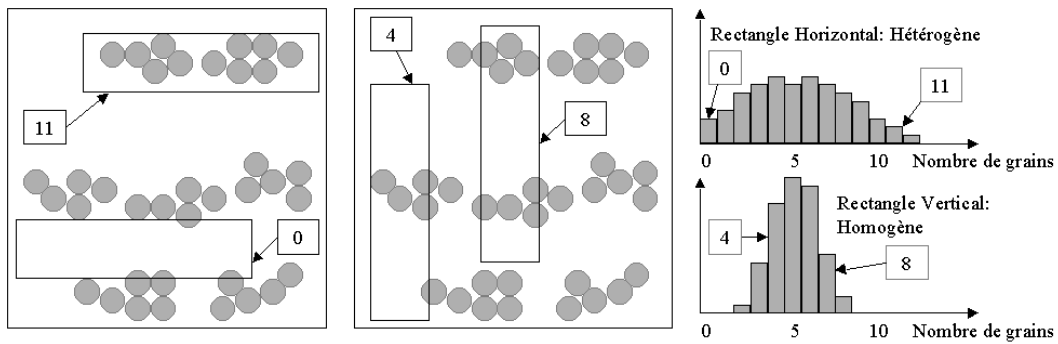


FIG. 7.2 – Histogramme du nombre local de grains : à cette échelle, la structure est anisotrope

7.1.2 Choix de la forme du parallélépipède

En ce qui concerne les structures qui nous intéressent, nous allons choisir des parallélépipèdes rectangles anisotropes, car celles-ci sont anisotropes. Nous avons choisi 2 tailles caractéristiques. Rappelons que les inclusions ont une taille moyenne de l'ordre de $50\mu m$.

- Des parallélépipèdes de $64 \times 64 \times 128\mu m^3$ qui permettent de caractériser l'anisotropie à courte distance c'est à dire la densité de premier voisin dans toutes les directions par rapport à la densité de deuxième, voire de troisième voisin, dans une direction donnée.
- Des parallélépipèdes de $64 \times 64 \times 256\mu m^3$ qui permettent de caractériser l'anisotropie à plus grande distance.

7.1.3 Constitution de l'histogramme

Afin de constituer l'histogramme du nombre de centres de grains inclus dans le volume caractéristique, nous allons déplacer celui-ci par pas de $32\mu m$ dans les 3 directions. Pour chaque matériau, 3 histogrammes seront tracés, chacun correspondant à une des 3 orientations possibles du parallélépipède.

Il est intéressant à ce stade de faire une remarque concernant la vitesse d'exécution d'une telle mesure. L'algorithme prend en entrée la liste des coordonnées de centres des sphères. Celle-ci est parcourue et incrémente un tableau 3D dont chaque élément est représentatif d'un parallélépipède. Ainsi l'algorithme va faire un nombre d'opérations proportionnel au nombre de sphères N multiplié par le nombre de fois où une sphère apparaît dans plusieurs parallélépipèdes p (le pas de mesure l étant inférieur à la taille des parallélépipèdes $Lx \times Ly \times Lz$).

$$p = \frac{Lx \times Ly \times Lz}{l^3}$$

La mesure possède alors, pour un parallélépipède, une complexité en $N \times p$. Celle-ci peut être comparée, pour une image 3D de taille $Sx \times Sy \times Sz$, à la complexité théorique de :

- la covariance : $(Sx \times Sy \times Sz) \times (Sx + Sy + Sz)$
- la transformée de Fourier rapide 3D : $(Sx \times Sy \times Sz) \times (\ln Sx + \ln Sy + \ln Sz)$

A titre d'exemple, pour une image 3D de 300 voxels de côté ($S_x = S_y = S_z$) avec une résolution de 4 microns contenant 2000 sphères, les complexités avec le parallélépipède $64 \times 64 \times 256\mu m^3$ avec un pas de mesure de $32\mu m$ comme définis précédemment seront les suivantes :

Algorithme	Complexité théorique	Résultat
Histogramme des centres de sphère	$N \frac{Lx \times Ly \times Lz}{l^3}$	64.10^3
Covariance dans 3 directions	$(Sx \times Sy \times Sz) \times (Sx + Sy + Sz)$	24.10^9
La Transformée de Fourier rapide	$(Sx \times Sy \times Sz) \times (\ln Sx + \ln Sy + \ln Sz)$	462.10^6

Les histogrammes du nombre de centres de sphères par domaine caractéristique nécessitent un temps de calcul radicalement inférieur à des mesures de covariance pour une information équivalente. La seule contre-partie de cet avantage est que l'emploi de la méthode des histogrammes de centre de sphères nécessite une étude préalable des meilleurs domaines caractéristiques à appliquer à la structure.

7.2 Présentation des mesures

7.2.1 Structure homogène et sans agrégat

Les histogrammes du matériau Fred1 ont la forme de gaussiennes. En effet, les inclusions étant réparties de façon homogène, sans agrégat, il n'y a pas d'étalement de la valeur moyenne de grain par volume élémentaire. De plus aucune anisotropie n'est détectée, ce qui est conforme avec les mesures précédentes.

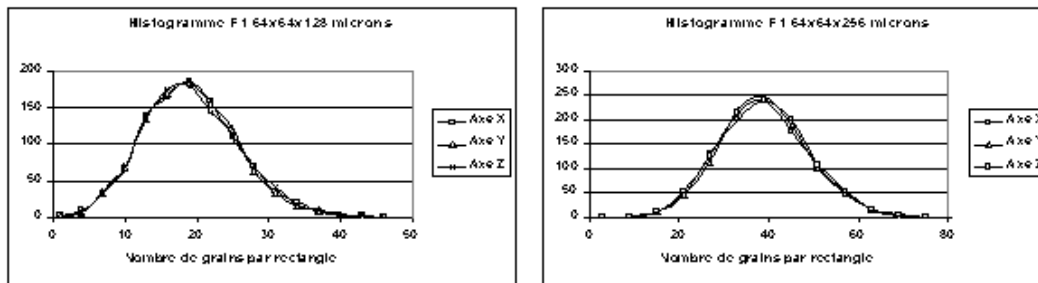


FIG. 7.3 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Fred1 Homogène

7.2.2 Structure déformée et sans agrégat

Les histogrammes du matériau Fred2 se distinguent de ceux du matériaux Fred1 par l'apparition de queues de distribution. Ces queues sont la signature de la présence de petites zones légèrement plus riches en grains. Cet artefact est dû à la déformation. En effet, comme nous l'avons exposé précédemment, lors de cette déformation, les grains se sont rapprochés, se sont touchés et ont tourné les uns contre les autres, car la densité d'inclusion est élevée. Il en résulte la formation de petites zones plus denses, dont nous avons caractérisé l'anisotropie au chapitre précédent (étude du voisinage des grains). Mais il est important de noter que les mesures par histogrammes du nombre local de centres de grains, ont une résolution limitée pour caractériser la faible anisotropie de ce matériau. Celle-ci apparaît, malgré tout, sur les histogrammes (axe Y) formés avec le parallélépipède le plus petit mais son interprétation est délicate. En revanche les histogrammes obtenus pour le domaine le plus grand sont isotropes, ce qui confirme l'aspect très local du regroupement d'inclusions lors de la déformation.

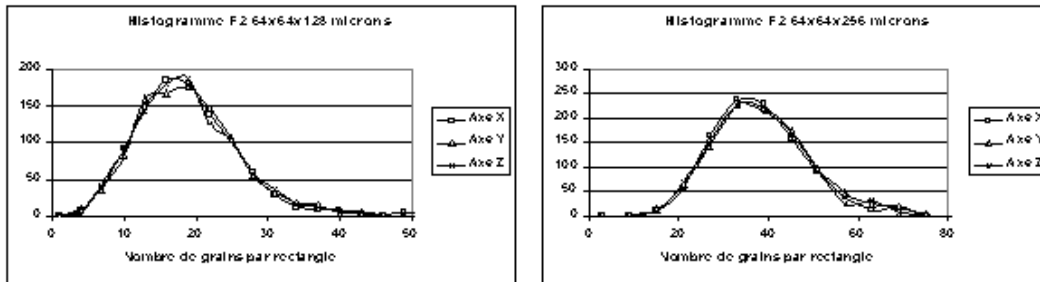


FIG. 7.4 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Fred2 Déformé

7.2.3 Structure agrégée

Contrairement aux histogrammes des structures homogènes de forme gaussienne, les histogrammes de structures agrégées présentent un fort étalement du nombre de grains par volume caractéristique. Ceci s'explique, bien sûr, par la présence de trous (début de distribution) et d'agrégats (fin de distribution).

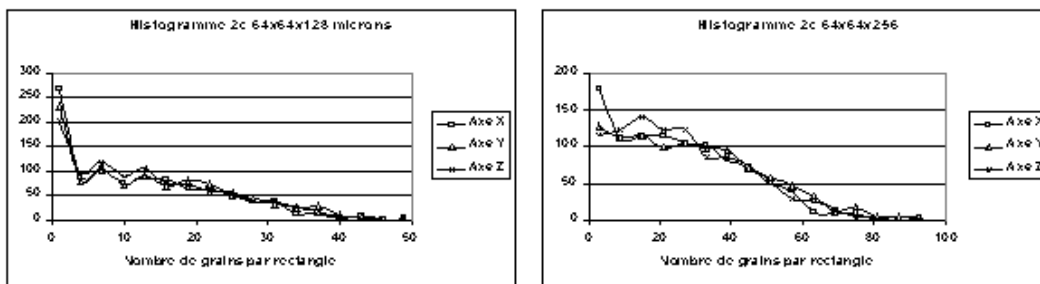


FIG. 7.5 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc2c agrégé

Ensuite nous remarquons que, si l'histogramme obtenu avec le domaine de $64 \times 64 \times 128 \mu\text{m}^3$ est relativement isotrope, l'histogramme obtenu avec le domaine de $64 \times 64 \times 256 \mu\text{m}^3$ ne l'est pas. En effet l'axe Z présente un resserrement de la distribution. Ceci est dû à une alternance trous / agrégats plus rapide sur l'axe Z que sur l'axe X et Y. C'est un effet direct de la compression, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents. C'est particulièrement par ces histogrammes que nous justifions le choix des tailles de domaines utilisées dans cette étude.

Le matériau Jmc3c, compressé avec 35% d'inclusion contre 20% pour le Jmc2c, présente une signature identique mais plus marquée encore en raison de sa densité plus élevée.

7.2.4 Structure avec alignement

Comme nous l'avons vu précédemment, l'extrusion a détruit les agrégats en alignant les grains. Les histogrammes confirment ce fait. Le matériau Jmc2e, extrudé avec 20%

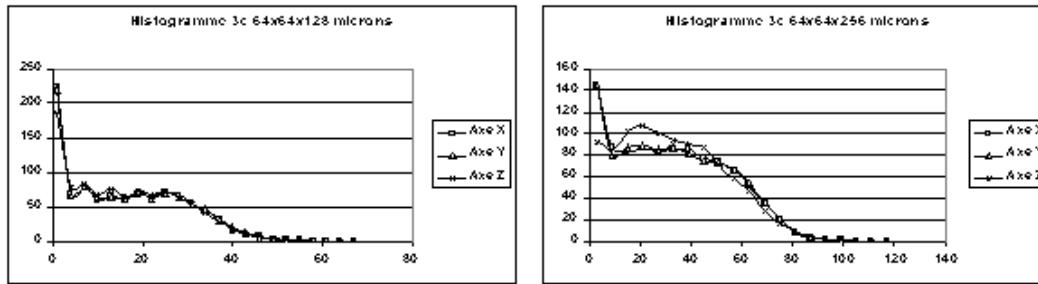


FIG. 7.6 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc3c agrégé

d'inclusion, présente une nette diminution du nombre de zones vides, avec une anisotropie sur l'axe Z. La présence d'une densité plus élevée de zones faiblement peuplées sur l'axe Z s'explique par le fait que l'extrusion a éloigné les grains les uns par rapport aux autres sur cet axe lors de l'extrusion.

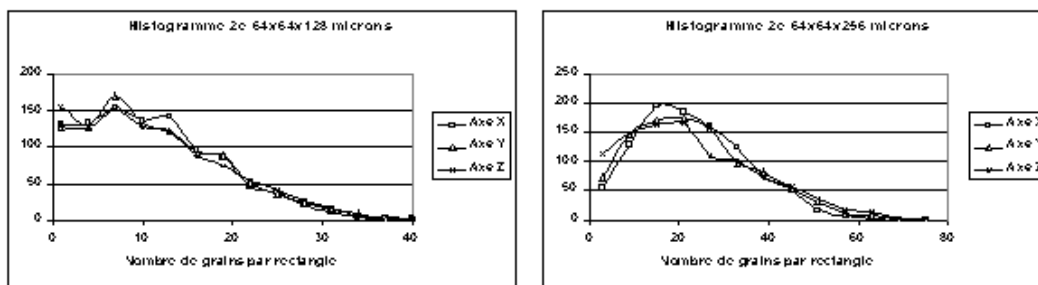


FIG. 7.7 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc2e aligné

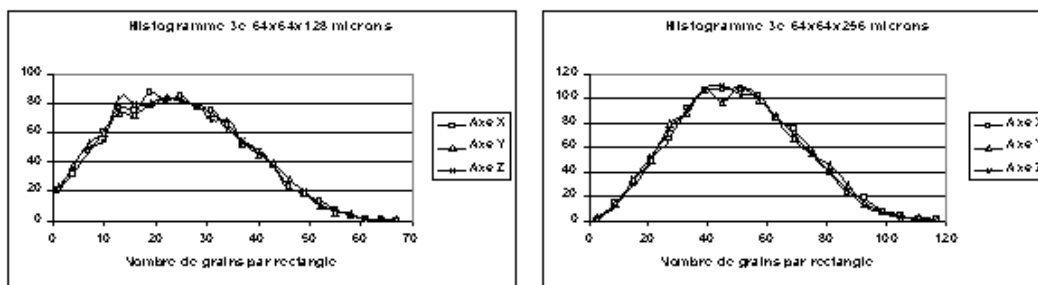


FIG. 7.8 – Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc3c aligné

Les histogrammes du matériau 3e, avec 35% d'inclusions, confirment le réarrangement total des grains après l'extrusion. Les agrégats ont disparu et la distribution se rapproche de celle des matériaux Fred homogènes. L'alignement, nettement détecté par la covariance et la probabilité à 2 points d'appui, ne l'est pas par les histogrammes présentés ici. La taille

des domaines utilisés ici n'est pas appropriée, des parallélépipèdes plus allongés pourraient en rendre compte.

7.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une méthode de caractérisation multi-échelle de structure composite à base d'inclusions sphériques. Cette méthode permet, au prix d'un choix de sous-domaines de forme et de taille pertinente, de caractériser ce type de structure aussi bien que la covariance le ferait.

Mais le principal avantage de cette méthode tient dans le fait que cette mesure est extrêmement rapide. Ainsi, comme nous le verrons dans le chapitre précédent, il est possible d'effectuer une mesure, de faire une modification dans la structure (translation, ajout ou suppression d'une ou plusieurs sphères), puis de faire de nouveau une mesure pour tester si la structure a évolué dans le sens voulu ou non.

Ce type d'algorithme itératif nous servira à simuler des structures aléatoires ayant les mêmes caractéristiques de répartition spatiale des inclusions qu'une structure modèle.

Chapitre 8

Simulation de structure à base de sphères dures

Modéliser pour simuler. Cette partie a pour but de présenter des modélisations de structures à base de sphères dures utilisant les informations obtenues par la caractérisation par des histogrammes du nombre de centres d'inclusions présentes dans des sous-domaines. Cette démarche permet la création de matériaux virtuels possédant exactement les mêmes caractéristiques morphologiques que les matériaux réels étudiés. Cette simulation permet par la suite la prévision de comportement grâce à l'application de codes de calcul. La corrélation des informations de structures d'une part avec la prévision de comportement de l'autre, via ces matériaux virtuels est le meilleur moyen de proposer des optimisations en vue d'une application précise.

Après avoir résumé la structure 3D de nos matériaux, nous nous proposons dans ce chapitre de modéliser ces matériaux. Les simulations de structures à base de sphères dures semblent les plus adaptées. La littérature est très abondante sur ce sujet, ainsi nous allons résumer dans un premier temps les enjeux et contraintes de telles simulations en rapport avec les composites à base d'inclusions sphériques. Nous présenterons ensuite notre propre méthode utilisant les histogrammes du nombre de centres d'inclusions incluses dans un domaine donné [Delarue(2000b)] [Delarue(2001a)] [Delarue(2001b)].

8.1 Généralités

8.1.1 Cas des faibles teneurs

Dans le cas le plus simple, il est possible de simuler des structures 3D à base de sphères dures en implantant simplement des sphères au hasard sous condition qu'il y ait suffisamment d'espace libre pour qu'il n'y ait pas de recouvrement. Ce genre de méthode permet de simuler des structures homogènes, isotropes, mais de teneur souvent inférieure à 35%.

8.1.2 Cas des fortes teneurs ordonnées

Si l'on souhaite simuler des structures ayant une densité supérieure, il est très facile d'implanter des sphères dans un ordre précis, de type cristallographique. Citons à titre d'exemple l'arrangement cubique face centrée qui permet d'atteindre $p = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74,02\%$ et semble être une limite supérieure aux teneurs à base de sphères dures de rayon fixe. Mais cette structure étant complètement ordonnée, elle n'est que de peu d'intérêt pour la simulation de matériaux hétérogènes et/ou anisotropes.

8.1.3 Cas des fortes teneurs sans ordre

Il existe dans la littérature de nombreuses méthodes permettant de dépasser largement les 35% sans simuler une structure cristallographique. Ces méthodes reposent en général sur le placement itératif de sphères dans une image 3D, chaque nouvelle sphère étant implantée en cherchant à maximiser le nombre de contacts avec les autres sphères déjà implantées [Stoyan(2001)] [Bargiel(1991)]. Ce type de procédé permet de minimiser l'espace libre entre les sphères. Le problème de ces méthodes vient du fait que les structures simulées possèdent alors, par défaut, un grand nombre de contacts. Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée sur les structures réelles.

8.2 Simulation de matériaux à base de sphères dures sous contrôle des histogrammes du nombre de centres de sphères dans un domaine

Nous cherchons ici à simuler des structures de densité, d'homogénéité et d'isotropie variables. Ainsi, aucune des précédentes amorces de méthode ne peut nous permettre de simuler de telles structures. Nous présentons donc dans cette partie une nouvelle méthode.

Cette méthode est qualifiée de simulation multiéchelle à base de sphères dures. Cette simulation se déroule en 3 étapes. Tout d'abord des sphères dures sont implantées dans une image 3D avec un arrangement de type cubique faces centrées et en teneur supérieure à celle voulue. Les sphères dures sont ensuite mélangées afin de casser l'ordre, puis, aléatoirement, certaines sont enlevées de façon conditionnelle. Enfin les sphères vont encore être déplacées de façon conditionnelle. Pour toutes ces simulations sont stockées uniquement les coordonnées des centres des sphères et leurs rayons, ce qui est très économique, en temps de calcul comme en espace mémoire, en comparaison à des images complètes.

8.2.1 Simulation de structures à forte densité à base de sphères dures

Comme nous l'avons vu, lorsque l'on souhaite simuler un modèle de sphères dures réparties aléatoirement, il est possible d'implanter des sphères dures au hasard. Mais cette

8.2. SIMULATION DE MATÉRIAUX À BASE DE SPHÈRES DURES SOUS CONTRÔLE DES HISTOC

méthode ne peut fonctionner pour des teneurs supérieures à 35%. Au delà, il n'y a plus d'espace suffisamment grand pour implanter ne serait-ce qu'une sphère.

Les matériaux qui nous intéressent ici ont des teneurs approchant ou dépassant, pour la plupart 35% d'inclusions. Ainsi pour pouvoir implanter des sphères dures dans une image 3D avec des teneurs supérieures à 35%, il est nécessaire de le faire de façon ordonnée. Un ordre du type cubique faces centrées a été choisi car il offre le meilleur rendement. Lors de cette implantation, l'objectif n'est pas d'obtenir les 74,02% théoriques de la structure cfc. En effet dans ce cas les mouvements ultérieurs seraient rendus difficiles. L'implantation se fait en laissant le maximum d'espace entre les sphères pour éviter qu'elles ne soient jointives. La maille du réseau est augmentée, ainsi pour une teneur p les centres d'inclusion sont espacés d'une distance R_{Hc} :

$$R_{Hc} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{3\sqrt{2}p}}$$

En prenant un rayon de sphère égale à 1. Plus la densité est faible, plus la maille R_{Hc} est grande. L'ordre est ensuite brisé en effectuant de petits déplacements aléatoires de sphères dures. A chaque itération, une sphère et une direction sont choisies. Un mouvement est effectué avec une longueur 50 fois inférieure au rayon de la sphère (ou d'un rayon moyen de sphère choisi si les sphères ont des rayons différents). A la suite de ce mouvement, un test est effectué afin de détecter un éventuel recouvrement. S'il y a recouvrement avec une autre sphère, le mouvement est annulé, sinon, un autre mouvement du même ordre est effectué à concurrence de 10 mouvements. Une autre sphère et une autre direction sont ensuite choisies.

Il est important à ce stade de savoir combien d'itérations sont nécessaires pour obtenir une structure homogène et isotrope. Pour cela un test de convergence a été programmé. Celui-ci repose sur l'écart entre la corrélation à 2 points d'appui $P_{ij}(h)$, définie dans la deuxième partie, avec son asymptote p^2 . Cet écart est pondéré par le coefficient $(10r - h)$ agissant pour h compris entre $2r$ et $10r$. Celui-ci est plus élevé pour h faible (forte corrélation), zone la plus difficile à faire converger vers la décorrélation.

$$C_c = \int_{h=2r}^{10r} (10r - h)(P\{x \in A_i; x + h \in A_j; i \neq j\} - p^2)^2 dh$$

De la figure 8.1 nous voyons que pour une faible densité (20 à 30 %), le nombre d'itérations est très faible. Par contre, à mesure que la densité augmente, le nombre d'itérations nécessaire par sphère augmente très rapidement. Vers 55% la structure commence à avoir du mal à perdre son ordre originel.

Densité	Nombre d'itération par sphère
20%	120
30%	250
40%	700
50%	2700

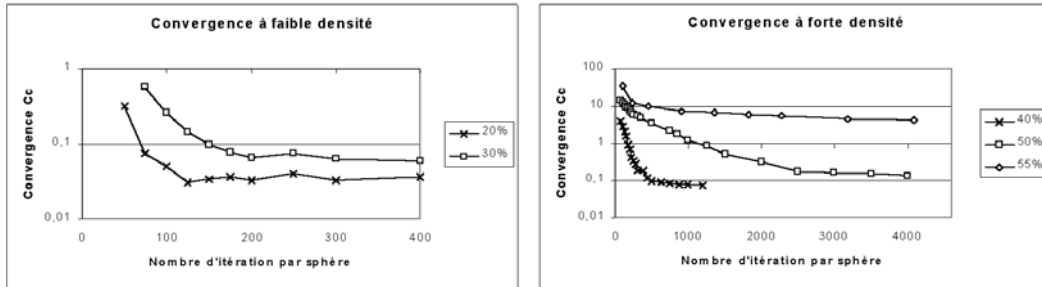


FIG. 8.1 – Test de convergence

Lors de l'implantation des sphères, il est aussi nécessaire de tenir compte de la granulométrie (voir figure 4.5 page 74). Dans ce cas, à chaque implantation d'une sphère sur l'un des sites cfc, un rayon de sphère est tiré sur une distribution représentative du matériau à simuler.

L'algorithme présente donc la forme suivante :

1. détermination de R_{Hc} en fonction de la densité voulue
2. Implantation des inclusions
 - Tirage d'un rayon de sphère sur la distribution de granulométrie.
 - Implantation sur un site cubique face centrée de l'image 3D
3. Mouvement des sphères
 - ⇒ Choix aléatoire d'une sphère et d'une direction
 - Mouvement d'une longueur de un cinquantième de rayon de référence dans la direction choisie.
 - Test de non recouvrement de la sphère en mouvement avec les autres sphères
 - Si ok** : Validation du mouvement. Nouveau mouvement, jusqu'à 10 mouvements maximum
 - Si non** : Tirage d'une autre sphère et d'une autre direction.

8.2.2 Mouvement des sphères dures

Après l'implantation de sphères et leur déplacement aléatoire afin de briser l'ordre de la structure cfc, il est nécessaire d'ordonner la structure en prenant pour condition les histogrammes du nombre de centres de sphères par domaine calculés précédemment. Théoriquement, un processus itératif simple peu être mis en place.

1. Déplacement d'une sphère dure
2. Test de non recouvrement
3. Calcul de l'histogramme du nombre de centres de sphères pour un ou plusieurs éléments de volume donnés
4. Calcul de l'écart quadratique entre les histogrammes de référence et ceux de la simulation.
5. Validation du déplacement si l'écart est diminué, rejet sinon.
6. Retour à l'étape 1.

Ce processus peut être mis en place pour des structures proches de l'homogénéité, mais pour des structures constituées de gros agrégats et de gros trous (matériaux compressés particulièrement), cet algorithme ne convergera pas. En effet il existe des minima locaux de l'écart entre histogramme de référence et histogramme simulé. Ces états intermédiaires sont généralement de petites agrégations réparties aléatoirement dans toute l'image 3D. Ces petites agrégations ne pourront jamais transiter vers un état plus hétérogène par déplacement d'une seule sphère à la fois.

Ainsi pour pallier à ce problème, il faut créer les trous préalablement.

8.2.3 La création de trous

Comme nous l'avons décrit précédemment, il est impossible de tendre vers des états très hétérogènes par simples mouvements individuels de sphères dures. Les hétérogénéités, et plus particulièrement les trous, sont donc créés préalablement à tout mouvement conditionnel. La simulation de structures peut être alors décrite par l'algorithme suivant.

- Implantation de sphères en structure cfc avec une teneur t_1 supérieure à la teneur de référence.
- Mélange non conditionné afin de briser l'ordre de la structure cfc
- Obtention d'une structure hétérogène par suppression de sphères :
 1. Suppression d'une sphère dure
 2. Calcul de l'histogramme du nombre de centres de sphères pour un ou plusieurs éléments de volume donné
 3. Calcul de l'écart quadratique entre les histogrammes de référence et ceux de la simulation.
 4. Validation de la suppression si l'écart est diminué, rejet sinon.
 5. Retour à l'étape 1 si t_1 supérieur à la teneur de référence.
- déplacement conditionnel des sphères :
 1. Déplacement d'une sphère dure
 2. Test de non recouvrement

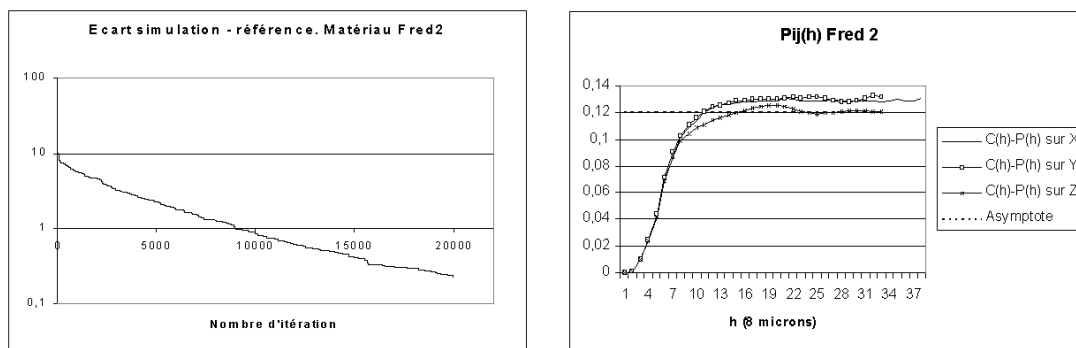
3. Calcul de l'histogramme du nombre de centres de sphères pour un ou plusieurs éléments de volume donné
4. Calcul de l'écart quadratique entre les histogrammes de référence et ceux de la simulation
5. Validation du déplacement si l'écart est diminué, rejet sinon.
6. Retour à l'étape 1.

8.3 Résultats des simulations

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats de simulations effectuées à partir des histogrammes mesurés sur les matériaux étudiés précédemment. Afin de vérifier la validité de ces simulations, nous avons, pour chaque réalisation, mesuré l'écart, par rapport aux histogrammes de référence, des histogrammes des structures simulées à fur et à mesure des itérations. Lorsque la structure simulée est terminée, nous avons mesuré le $P_{ij}(h)$ (après environ 20000 itérations).

8.3.1 Structure sans agrégat

Ce type de structure est assez facile à simuler. Le matériau Fred 1 devrait, théoriquement, pouvoir être simulé par simple implantation aléatoire de sphères dures. Pour le matériau Fred2, avant toute itération, l'écart est déjà faible. L'algorithme fonctionnant à partir du mouvement d'une seule particule à la fois, il est facile de créer de petits agrégats. Ainsi, l'écart d'histogramme, sur le matériau Fred 2 se réduit rapidement.

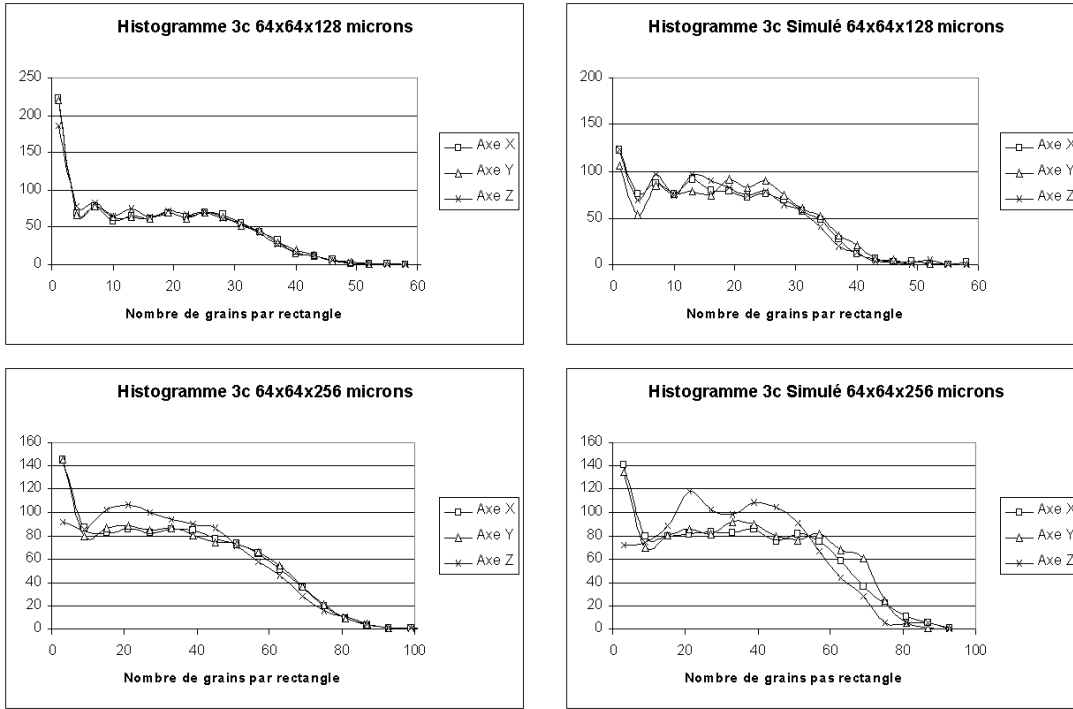


TAB. 8.1 – Simulation du matériau Fred 2

8.3.2 Structure agrégée

Les structures hétérogènes, comme les structures agrégées, sont beaucoup plus difficiles à simuler que les structures homogènes. L'écart d'histogramme (Tab 8.2), avant toute itération, est très élevé. La suppression de sphères, permettant de créer les trous, permet

d'abaisser cet écart considérablement. Le mouvement des sphères dures, sous contrainte, permet d'améliorer encore cet écart.



TAB. 8.2 – Comparaison des histogrammes simulés et de référence pour le matériau Jmc3c : les trous, à gauche, et les agrégats, à droite, sont difficiles à simuler par cette méthode

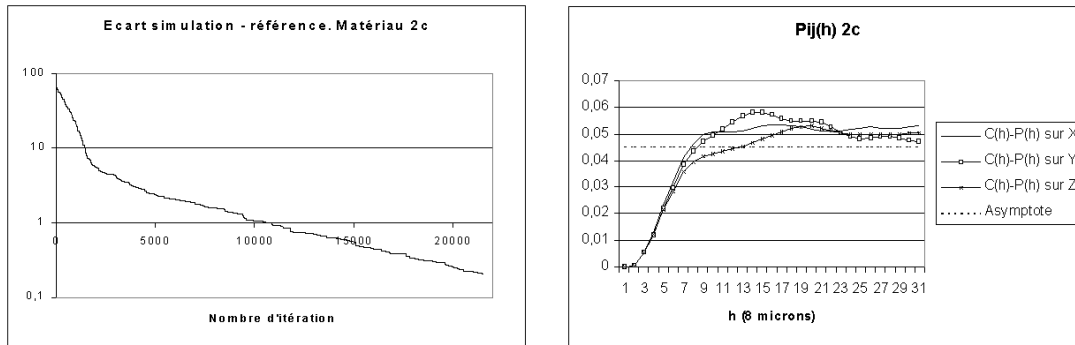
Les mesures de $P_{ij}(h)$ sur les structures simulées, permettent de vérifier que cet algorithme a permis de recréer les différentes échelles de structure (agrégats) ainsi que les anisotropies. Notons tout de même qu'à forte densité (35%), cet algorithme a du mal à simuler la structure de référence.

8.3.3 Structure arrangée

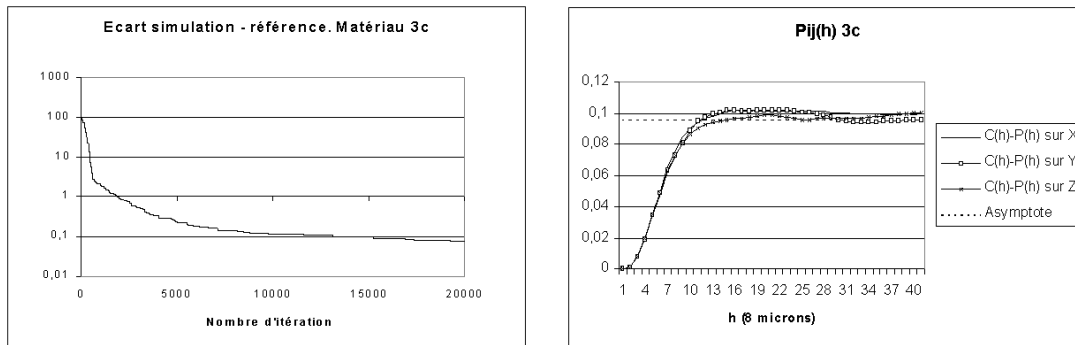
Cette structure, obtenue après extrusion, est plus facile à obtenir par cette simulation. En effet, les agrégats ont été détruits. Ainsi, contrairement aux matériaux agrégés, le matériau Jmc3e (35%) est plus facile à simuler que le matériau 2e (20%). Car, comme nous l'avons vu lors de la mesure des histogrammes de référence, le matériau Jmc3e redevient proche d'une structure homogène suite à l'extrusion.

8.4 Conclusion

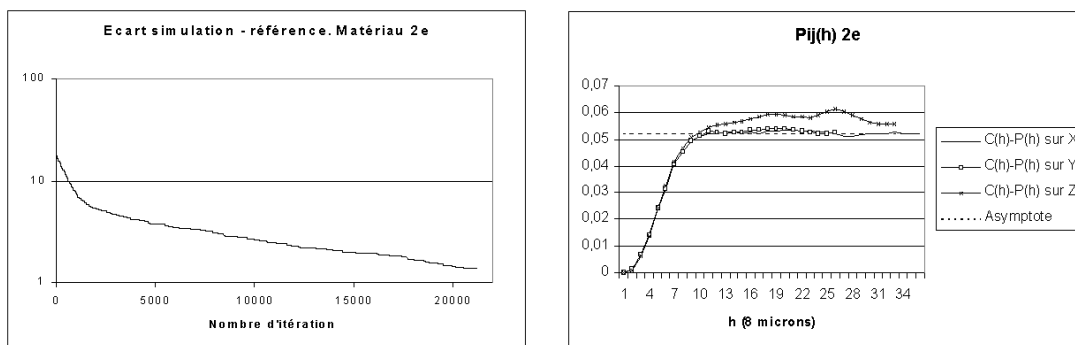
Dans ce chapitre, nous avons exposé un outil de caractérisation de structure multiéchelle permettant de caractériser les hétérogénéités de répartition et d'orientation dans des struc-



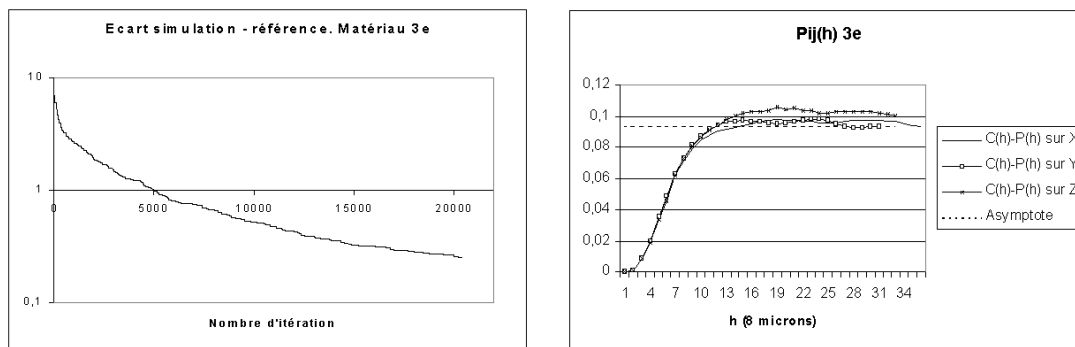
TAB. 8.3 – Simulation du matériau Jmc2c agrégé 20%



TAB. 8.4 – Simulation du matériau Jmc3c agrégé 35%



TAB. 8.5 – Simulation du matériau Jmc2e avec alignement 20%



TAB. 8.6 – Simulation du matériau Jmc3e avec alignement 35%

tures à base de sphères dures. Cet outil semble apte à permettre la simulation de structures de sphères dures. Malgré tout il semble offrir des limites lorsque les hétérogénéités deviennent fortes. Une amélioration peut être envisagée au niveau de la suppression des sphères. En effet, il pourrait être envisagé non pas de supprimer une sphère au hasard à la condition d'améliorer l'histogramme, mais de supprimer soit la sphère qui améliore au mieux l'histogramme (très lourd en temps de calcul et, de plus, la solution à chaque itération serait très dégénérée), soit de supprimer une sphère proche de la sphère précédemment supprimée, sous condition de réduire l'écart avec les histogrammes de référence, afin d'inciter l'augmentation préalable de la taille des trous.

Conclusion

L'étude des matériaux du projet 104 nous a permis de mettre en oeuvre un arsenal complet de mesures et de tester leur pertinence. La covariance et la fonction de corrélation des centres d'inclusions sont à la fois les mesures les plus simples et les plus riches. Elles nous ont permis d'émettre des hypothèses sur la forme des agrégats, l'attraction ou la répulsion des inclusions selon différentes directions. Mais d'autres mesures sont nécessaires afin d'affirmer ou d'infirmer ces hypothèses d'une part et afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'influence des processus d'élaboration sur les structures d'autre part.

Enfin la mesure d'histogrammes du nombre de centres d'inclusions par domaine caractéristique présente l'avantage de pouvoir extraire les principales informations d'une structure avec un temps de calcul minime. Cette particularité est exploitée au chapitre suivant où il question de simuler ces structures.

Troisième partie
Prévision de Comportement

Introduction

Théoriquement il est possible de prédire le comportement électromagnétique d'un matériau composite si on connaît parfaitement sa morphologie et les propriétés électromagnétiques de chacun de ses constituants. Dans la pratique, il existe deux approches, comportant chacune des avantages et des inconvénients :

1. Des méthodes variationnelles reposant sur des calculs analytiques permettant de borner les propriétés effectives du composite.
 - Avantage : Coût en calcul faible.
 - Inconvénients : Ne fonctionne que sur des structures simples. Le résultat n'est qu'un encadrement des propriétés réelles.
2. Les méthodes numériques.
 - Avantage : Résultat direct.
 - Inconvénient : Coût en calcul élevé, particulièrement sur des structures complexes ou à fort contraste.

Deux méthodes vont être présentées ici. La méthode variationnelle des bornes analytiques de Milton et Bergman [Milton(1980)] (travaux de Laurent Savary [Savary(1998a)] [Jeulin(1997)]) et une méthode numérique de Milton et Eyre [Eyre(1999)] étendue de 2 à 3 dimensions.

Chapitre 9

Calcul de Bornes analytiques

9.1 Permittivité effective

Nous allons tout d'abord donner une définition de la constante diélectrique effective ϵ_e d'un matériau composite. Nous utiliserons la définition proposé par Bergman [Bergman(1985)].

Cette définition est une définition opérationnelle. En effet un condensateur plan avec des plaques parallèles suffisamment grandes pour éviter les effets de bord est considéré. Lorsqu'il est totalement rempli par un matériau diélectrique hétérogène, le condensateur a une certaine capacité. La constante diélectrique effective ϵ_e est alors définie comme la constante diélectrique qu'un matériau homogène aurait s'il produisait la même capacité.

9.2 Modèles probabiliste de changement d'échelle

9.2.1 Présentation

La relation constitutive du comportement physique d'un matériau lie souvent de façon linéaire un vecteur à flux conservatif à un vecteur irrotationnel. Dans un milieu diélectrique isotrope, $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ (\vec{D} étant le vecteur de déplacement diélectrique et \vec{E} le vecteur champ électrique). Dérivées d'un développement perturbatif et de principes variationnels, des bornes inférieures et supérieures, encadrant la permittivité effective ϵ_e , ont été développées en fonction d'une information statistique restreinte (fonction de corrélation à plusieurs points d'appui) pour un matériau aléatoire à deux phases, statistiquement isotrope et homogène.

Par exemple, les encadrements variationnels, appliqués aux milieux magnétiques, calculés en 1962 par Hashin et Shtrikman [Hashin(1962)], sont transposables aux milieux diélectriques. Ces bornes d'ordre 2 ne tiennent compte que de la fraction volumique et des propriétés physiques de chaque constituant. Mais pour une fraction volumique donnée, comment les propriétés effectives vont-elles évoluer en fonction de la microstructure? Beran [Beran(1965)] a dérivé des bornes pour la permittivité diélectrique réelle d'un matériau

tri-dimensionnel statistiquement isotrope et homogène, en termes de fraction volumique et de fonction de corrélation à l'ordre 3, paramètres caractéristiques de la morphologie du matériau.

Ces méthodes sont restées peu utilisées par manque de modèles théoriques structuraux, et de moyen pour traiter les données expérimentales (analyse d'image). Ces lacunes étant comblées, quelques chercheurs ont calculé de manière analytique jusqu'au troisième ordre, quelques modèles simples.

9.2.2 Hypothèses

pour mener les calculs, un cadre bien défini, et quelques approximations sont nécessaires :

- le volume du matériau est infini
- nous considérons une taille intermédiaire grande devant les dimensions atomiques, mais petite devant les plus grandes inhomogénéités
- le composite est statistiquement homogène
- il admet une longueur de corrélation finie
- $\epsilon(\vec{r})$ est de classe C infini, avec ϵ le scalaire des permittivités locales, et \vec{r} le vecteur position
- le matériau a un comportement linéaire
- l'approximation quasi-statique est utilisée
- la taille caractéristique des inhomogénéités est très inférieure à la longueur d'onde dans le matériau
- le composite est électriquement neutre en volume et en surface
- le milieu est purement diélectrique, non magnétique

Traitement perturbatif et traitement variationnel

La loi de Gauss s'écrit dans un matériau sans charge

$$\vec{\nabla} \cdot [\epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})] = 0$$

où le champ électrique \vec{E} dérive d'un potentiel ϕ .

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r})$$

Dans un premier temps, le champ électrique est développé sur la base définie par l'écart relatif de la permittivité à sa moyenne.

$$\epsilon(\vec{r}) = \langle \epsilon \rangle + \epsilon'(\vec{r})$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \langle \vec{E} \rangle + \sum_{i=1}^{\infty} \overline{E^{(i)}}(\vec{r}) \quad (9.1)$$

où $\langle \rangle$ est la moyenne spatiale. Le calcul est basé sur ce développement en série, par résolution d'une équation de Poisson. Finalement le scalaire des permittivités ϵ_e du matériau homogénéisé vaut :

$$\langle \epsilon \vec{E} \rangle = \epsilon_e \langle \vec{E} \rangle$$

La $n^{\text{ième}}$ itération du développement nécessite la connaissance de la fonction de corrélation d'ordre $2n + 1$. Ces fonctions contiennent des informations morphologiques relatives à la forme et à la répartition des inclusions. Cette approche perturbative donne une formule pour la permittivité sous la forme de série.

Grâce à une information variationnelle minimisant l'énergie dérivant d'un champ d'essai, un encadrement de l'erreur commise par une telle troncature peut être estimé. L'énergie U d'origine électrostatique contenue dans un matériau est, dans le cas de permittivités réelles :

$$2U = \frac{1}{V} \int_V \vec{E}^t \epsilon \vec{E} dV = \langle \vec{E} \rangle^t \epsilon \langle \vec{E} \rangle$$

En prenant pour champ d'essai \vec{E}_N , l'expression perturbative de \vec{E} (équation 9.1), modifiée par un jeu de constantes multiplicatives μ_i ,

$$\vec{E}_N = \langle \vec{E} \rangle + \sum_{i=1}^N \mu_i \overline{E^{(i)}}$$

alors

$$2U \leq \langle \vec{E}_N^t \epsilon_e \vec{E}_N \rangle$$

En optimisant cette inégalité en μ_i , nous trouvons une borne supérieure ϵ^+ ; un calcul similaire, en utilisant le vecteur déplacement \vec{D} (énergie complémentaire) permet d'obtenir la borne inférieure ϵ^- . Des bornes obtenues sont d'autant plus rapprochées que l'ordre de perturbation est plus élevé.

Beran [Beran(1965)] détermine des bornes pour la permittivité effective ϵ_e à partir de la fonction de corrélation d'ordre 3 de la forme $\frac{\epsilon'(0)\epsilon'(\vec{r})\epsilon'(\vec{s})}{\epsilon'(0)^3}$ et de $\frac{\epsilon'(\vec{r})\epsilon'(\vec{s})}{\epsilon'(0)^2}$ où ϵ' est la partie fluctuante de la permittivité.

La littérature fait état de bornes développées jusqu'à l'ordre 5 [Elsayed(1974)]. Cependant, la détermination théorique des fonctions de corrélation à n-points d'appui au-delà de l'ordre 3 est difficile dans le cas général. Nous nous contenterons donc des bornes à l'ordre 3 (pour les matériaux tri-dimensionnels) et des bornes d'ordre 4 (pour les matériaux bi-dimensionnels).

9.3 Généralisation du modèle aux propriétés complexes

9.3.1 Principe

La dérivation des bornes sur ϵ pour ϵ_1 et ϵ_2 présentée par Milton [Milton(1980)] est basée sur la méthode de Bergman [Bergman(1980)]. Les propriétés optiques, électromagnétiques des matériaux sont souvent décrites en termes de constante diélectrique, qui est souvent complexe et fonction de la fréquence, en général.

Pour les champs électriques oscillants, comme les radiations électromagnétiques, les permittivités ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_e dépendent de la fréquence et sont complexes. Les bornes dérivées par Beran [Beran(1965)] ne sont plus appropriées.

Dans ce cas, il est intéressant d'introduire la variable τ suivante :

$$\tau = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}$$

A condition que la longueur d'onde soit plus grande que l'échelle des inhomogénéités, nous pouvons traiter ϵ_e comme une fonction de ϵ_2 et de τ qui peut être représentée sous une forme rationnelle [Bergman(1985)] [Milton(1980)], de la forme :

$$\epsilon_e = \epsilon_2 \prod_{i=0}^m \frac{\tau - \tau'_i}{\tau - \tau_i} \quad (9.2)$$

où les constantes τ'_i et τ_i sont réelles et satisfont plusieurs contraintes [Milton(1980)].

$$1 \geq \tau_0 \geq \tau'_0 \geq \tau_1 \geq \tau'_1 \dots \tau_m \geq \tau'_m \geq -1 \quad (9.3)$$

en utilisant (9.2) et la méthode décrite en [Milton(1980)], les bornes de Beran sur ϵ_e peuvent être généralisées au plan complexe ϵ' et ϵ'' [Milton(1981a)]. Il vient :

$$R_n = \frac{\partial^n \epsilon_e(\epsilon_1, \epsilon_2)}{\partial \epsilon_1^n} \Big|_{\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1} \quad (9.4)$$

$R_1 = p_1$ pour tout matériau composite

$R_2 = -\frac{2}{d} p_1 p_2$ pour tous matériaux statistiquement isotropes dans R^d

$R_3 = \frac{d+1}{d} p_1 p_2 (\zeta_1 + \frac{p_2}{d-1})$ peut être calculé à partir de la fonction de corrélation à 3 points d'appui accessible par analyse d'image ou pour certain modèles théoriques. Les fonctions de corrélation et le paramètre géométrique ζ_1 (fonction de Milton) sont décrits au paragraphe 9.4.

$R_4 = 3p_1 p_2^2 (1 + p_2) - 2R_3 (1 + 2p_2)$ pour les matériaux 2D.

Ces constantes sont calculées à partir du développement perturbatif de ϵ_e [Beran(1965)]. Pour connaître une estimation de ϵ_e , on détermine la région du plan complexe occupée par toutes les valeurs permises de ϵ_e , faisant varier les constantes τ'_i et τ_i , tout en gardant

constantes les variables τ , ϵ_2 , et R_n . Ainsi, ϵ_e doit appartenir à un domaine du plan complexe qui dépend de l'information morphologique prise en compte.

Ainsi, Milton [Milton(1981a)], montre que la permittivité ϵ_e d'un matériau composite, pour lequel les conditions (9.2) (9.3) et (9.4) sont vérifiées, se situe dans une région Ω^n du plan complexe. Ces différents domaines, d'autant plus restreints que la microstructures du composite est connue, sont décrits dans la section suivante.

9.3.2 Conditions

Bergman [Bergman(1980)] suppose que la permittivité diélectrique effective ϵ_e est une fonction rationnelle de ϵ_1 avec ϵ_2 fixée pour une géométrie donnée. Ce n'est pas strictement correct selon Milton [Milton(1979)] mais, toujours selon Milton, ϵ_e peut effectivement être traitée comme une fonction rationnelle de ϵ_1 . Nous ferons donc cette approximation.

La description d'une constante diélectrique massique, nécessite que la taille caractéristique h des inhomogénéités dans le composite soit supérieure au libre parcours moyen des électrons. De plus, h est supposé beaucoup plus petit que la longueur d'onde λ_i et la longueur d'atténuation δ_i dans le composite et ses constituants. De plus, les effets inductifs sont négligés (i.e. $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0}$). Le calcul est donc fait dans le cadre quasi-statique.

9.3.3 Description des bornes et construction des domaines

Les régions Ω , Ω^1 , Ω^2 , Ω^3 et Ω^4 sont définies comme les régions du plan complexe occupées par les valeurs de ϵ_e données par (9.2), lorsque les paramètres τ_i et τ_i' sont laissés comme variables soumises aux restrictions appropriées par (9.3) et (9.4), tout en gardant τ et ϵ_2 fixées.

Ces domaines du plan complexe sont obtenus par des constructions géométriques simples, présentées ci-dessous et sur la figure 9.1. En fonction des connaissances que l'on a sur la microstructure du matériau, différents cas se présentent :

1. Si on ne connaît rien de la géométrie du matériau, on peut seulement dire que ϵ est confinée dans une région $\Omega(\epsilon_1, \epsilon_2)$ du plan complexe. Le domaine Ω du plan complexe (ϵ_1, ϵ_2) est limité d'un coté par la droite reliant ϵ_1 à ϵ_2 , et de l'autre côté par un arc de cercle joignant ϵ_1 à ϵ_2 , qui, lorsqu'il est étendu, passe par l'origine.
2. Si on connaît la fraction volumique p_1 et $p_2 = 1 - p_1$ des constituants, la permittivité effective ϵ_e du matériau est située dans un domaine plus restreint $\Omega^1(\epsilon_1, \epsilon_2; p_1, p_2)$. Ω^1 est borné de chaque côté par des arcs de cercle joignant A^1 et B^1 . Lorsque l'on prolonge ces arcs de cercle, l'un passe par ϵ_1 , l'autre par ϵ_2 .

$$A^1 = p_1\epsilon_1 + p_2\epsilon_2$$

$$B^1 = \left(\frac{p_1}{\epsilon_1} + \frac{p_2}{\epsilon_2} \right)^{-1}$$

3. Si les fractions volumiques sont connues et si la structure du composite est isotrope, alors ϵ_e est confinée dans une région encore plus petite $\Omega^2(\epsilon_1, \epsilon_2; p_1, p_2; d)$ du plan complexe. Ici d est la dimension du système ($d = 2$ ou 3). Le domaine Ω^2 est borné de chaque côté par des arcs de cercle, chacun joignant A^2 et B^2 . Lorsque l'on prolonge ces arcs de cercle, l'un passe par A^1 , l'autre par B^1 .

$$A_d^2 = \epsilon_1 + \frac{dp_2\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{d\epsilon_1 + p_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)}$$

$$B_d^2 = \epsilon_2 + \frac{dp_1\epsilon_2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{d\epsilon_2 + p_2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}$$

4. Si la fonction ζ_1 est connue ($\zeta_2 = 1 - \zeta_1$), le domaine Ω^3 pourra être défini. Il est borné par les arcs de cercles A^3 , B^3 , A^2 et A^3 , B^3 , B^2 . Différentes micro-géométries, correspondant à différents modèles de structures aléatoires, engendreront différents domaines.

$$A_{d=2}^3 = \epsilon_1 \frac{1 + (p_2 + \zeta_1)\beta - (p_1 - \zeta_1)\beta^2}{1 - (p_2 - \zeta_1) - ((2p_2 - 1)\zeta_1 + p_1)\beta^2}$$

$$B_{d=2}^3 = \epsilon_2 \frac{1 + (p_2 - \zeta_1) + ((2p_2 - 1)\zeta_1 - p_1)\beta^2}{1 + (1 + p_1 - \zeta_1)\beta + (p_1 - \zeta_1)\beta^2}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1}$$

$$A_{d=3}^3 = \left[\frac{p_1}{\epsilon_1} + \frac{p_2}{\epsilon_2} - \frac{2p_1p_2 \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right)^2}{2 \left(\frac{p_2}{\epsilon_1} - \frac{p_1}{\epsilon_2} \right) + \frac{\zeta_1}{\epsilon_1} + \frac{\zeta_2}{\epsilon_2}} \right]^{-1}$$

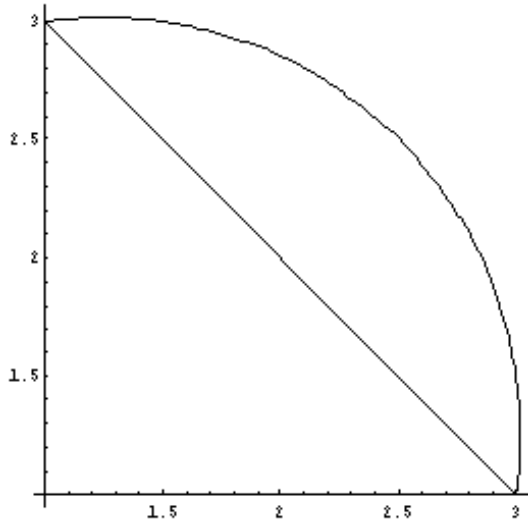
$$B_{d=3}^3 = p_1\epsilon_1 + p_2\epsilon_2 - \frac{p_1p_2(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{p_2\epsilon_1 + p_1\epsilon_2 + 2(\zeta_1\epsilon_1 + \zeta_2\epsilon_2)}$$

5. Dans le cas d'un système à 2 dimensions ($d = 2$), il est possible de déterminer des bornes d'ordre 4. Le domaine Ω^4 est borné par les arcs de cercle $A_{d=2}^4$, $B_{d=2}^4$, $A_{d=2}^3$ et $A_{d=2}^4$, $B_{d=2}^4$, $B_{d=2}^3$.

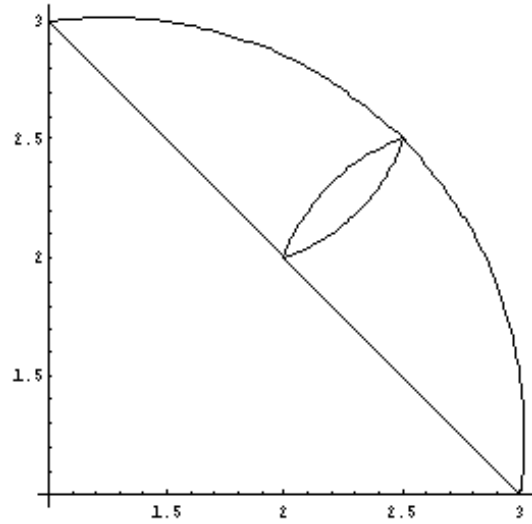
$$A_{d=2}^4 = \epsilon_1 \frac{1 + p_2\beta - p_1\zeta_2\beta^2}{1 - p_2\beta - p_1\zeta_2\beta^2}$$

$$B_{d=2}^4 = \epsilon_1 \frac{1 - p_1\beta - p_2\zeta_1\beta^2}{1 + p_1\beta - p_2\zeta_1\beta^2}$$

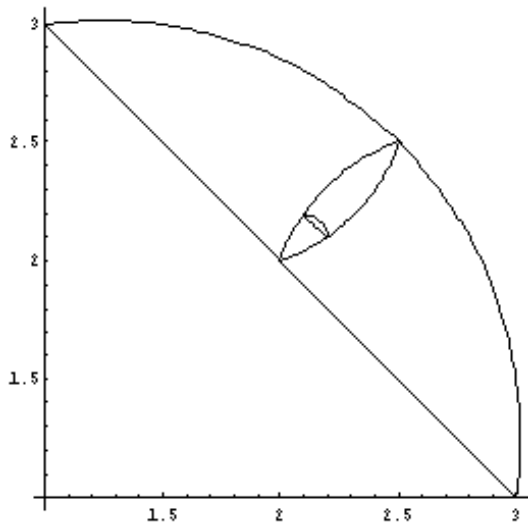
Notons que si ϵ_1 et ϵ_2 sont des permittivités réelles, les domaines obtenus pour ϵ_e correspondent aux intervalles donnés dans l'approche variationnelle suivie par Beran. Le cas 2 redonne les bornes de Wiener, le cas 3, les bornes d'ordre 2 de Hashin et Shtrikman, le cas 4 les bornes d'ordre 3 de Beran.



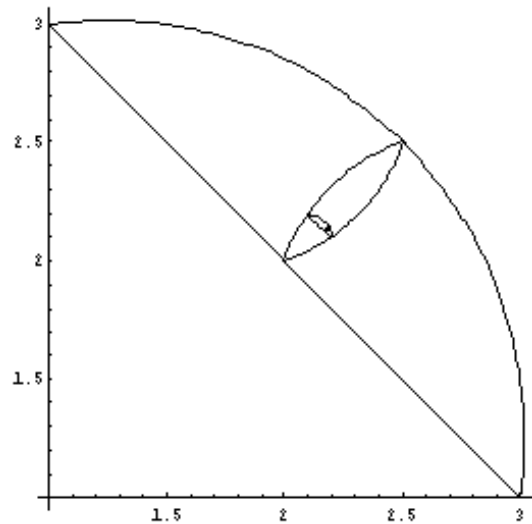
Bornes d'ordre 0.
Ne dépendent que de ϵ_1 et ϵ_2



Bornes d'ordre 1
(fraction volumique = 0,5)



Bornes d'ordre 2, la dimension
doit être connue



Bornes d'ordre 3, nécessite la connaissance
de la fonction de Milton ζ_1

FIG. 9.1 – Construction des bornes analytiques

9.4 Morphologie du matériau hétérogène et Fonction de corrélation

Il est bien connu que les propriétés effectives d'un matériau composite aléatoire dépendent généralement d'une infinité de fonctions de corrélation qui caractérisent la microstructure [Beran(1968)] [Jeulin(1991)] [Torquato(1991)]. Un exemple d'une telle fonction de corrélation est la fonction de probabilité à n points d'appui S_n définie par la relation :

$$S_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left\langle \prod_{i=1}^n I(x_i) \right\rangle = \langle I(x_1)I(x_2)\dots I(x_n) \rangle \quad (9.5)$$

où $I(x)$ est la fonction caractéristique d'une des phases, c'est à dire pour la phase 1 :

$$I(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \in \text{phase 1} \\ 0, & \text{sinon} \end{cases}$$

Les crochets dans l'équation 9.5 signifient une moyenne sur l'ensemble. Pour les milieux infinis, homogènes statistiquement, et sous une hypothèse d'ergodicité, moyenne d'ensemble et moyenne d'espace sont équivalentes.

En particulier, la fonction de probabilité à un point d'appui S_1 est la probabilité de trouver un point dans la phase 1, ce qui est équivalent à la fraction volumique p_1 :

$$S_1 = p_1 = 1 - p_2 = \langle I(x) \rangle$$

Pour des milieux statistiquement isotropes, la quantité $S_2(r)$ est la probabilité de trouver 2 points distants de r dans la phase 1, ce qui est équivalent ici à la covariance $C(r)$. De la même façon, pour de tels matériaux, $S_3(r, s, t)$ est la probabilité de trouver les sommets d'un triangle de côtés de longueurs r, s et t dans la phase 1. En général, le jeu des S_n n'est jamais connu totalement. Une détermination exacte des propriétés effectives est donc impossible.

En pratique, seules les premières fonctions de corrélation (S_1, S_2, S_3 et S_4) peuvent être calculées théoriquement pour certains modèles de matériaux composites ou estimées [Jeulin(1991)] [Jeulin(1995)] [Jeulin] [Coent(1996)] [Torquato(1983)] [Torquato(1991)] expérimentalement par analyse d'images pour des matériaux réels.

Les bornes de Wiener tiennent compte de la fonction $S_1 = p_1$ à un point d'appui. Les bornes obtenues par Hashin & Shtrikman [Hashin(1962)] tiennent seulement compte de la fraction volumique. En effet ces bornes, pour des matériaux isotropes dépendent des deux valeurs extrêmes de la fonction de corrélation à 2 points d'appui S_2 , c'est à dire $S_2(0) = p_1$ et $S_2(\infty) = p_1^2$.

Plus tard, Beran [Beran(1965)] obtient des bornes sur la conductivité effective d'un matériau 3D isotrope qui tiennent compte de la fonction de corrélation S_3 . Les bornes de Beran dépendent du paramètre ζ_1 introduit par Milton [Milton(1981b)] [Milton(1982)] Pour un matériau 3D :

$$\zeta_1 = 1 - \zeta_2 = \frac{9}{2p_1p_2} \int_0^\infty \frac{dr}{r} \int_0^\infty \frac{ds}{s} \int_{-1}^{+1} P_2(u) \left[S_3(r, s, t) - \frac{S_2(r)S_2(s)}{p_1} \right] du$$

et pour un matériau 2D :

$$\zeta_1 = 1 - \zeta_2 = \frac{4}{\pi p_1p_2} \int_0^\infty \frac{dr}{r} \int_0^\infty \frac{ds}{s} \int_{-1}^{+1} \cos(2\theta) \left[S_3(r, s, t) - \frac{S_2(r)S_2(s)}{p_1} \right] d\theta$$

où $P_2(u)$ est le polynôme de Legendre d'ordre 2 avec $\theta = \cos^{-1}(u)$ étant l'angle opposé au côté de longueur t . Le paramètre ζ_1 est compris dans l'intervalle $[0, 1]$. La fonction de corrélation à 3 points d'appuis S_3 (utilisé dans les bornes de Beran et de Milton) est connue pour trois grandes classes de modèles : les mosaïques, les modèles à base de feuilles mortes et les schéma booléens.

9.5 Modèles de milieux aléatoires

De nombreux modèles de structures aléatoires sont disponibles dans la littérature : [Matheron(1967)], [Matheron(1972)], [Matheron(1975)] tout d'abord, puis [Serra(1982)] ainsi que [Jeulin(1991)], [Jeulin(1997)], [Jeulin], [Coent(1996)]. Nous présentons ici des modèles d'ensembles aléatoires (matériaux hétérogènes à 2 phases) appelés A. Ils sont caractérisés par leur capacité de Choquet définie sur des ensembles compacts K :

$$T(K) = 1 - Q(K) = P\{K \cap A \neq \emptyset\} = 1 - P\{K \subset A^c\}$$

Pour certains modèles, l'expression théorique de $T(K)$ est connue. D'un autre côté, $T(K)$ peut être estimée par analyse d'image sur des micro-graphies de matériaux réels. Dans le calcul des bornes et des domaines du 3^{ième} ordre, il est nécessaire de calculer $T(K)$ ou $Q(K)$ quand $K = \{x, x + h_1, x + h_2\}$.

Le Coent et Jeulin [Coent(1996)] ont calculé les fonctions ζ_1 (appelées aussi constantes de Miller G pour les modèles mosaïque) puis les bornes jusqu'au 4^{ième} ordre pour des modèles mosaïques, feuilles mortes et booléens à base de grains primaires de type disques, aiguilles, carrés, rectangles aléatoires d'orientation uniforme et polygones poissonniens en 2D. En 3D le même travail a été fait avec comme grains primaires des sphères, assiettes, et polyèdres poissonniens.

Cette fonction ζ_1 a été utilisée pour le calcul de bornes complexes de milieux aléatoires [Savary(1996)] [Jeulin(1996)] [Jeulin(1997)] [Savary(1998a)].

9.5.1 Cas du schéma booléen

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats concernant ζ_1 pour divers schémas booléens constitués de grains primaires différents :

- $\zeta_1(p_1) \simeq 0.5615p_1$ pour des sphères
- $\zeta_1(p_1) \simeq 0.5615p_1 + 0.438$ pour des (sphères)^c
- $\zeta_1(p_1) \simeq \frac{2}{3}p_1$ pour des disques dans R^2
- $\zeta_1(p_1) \simeq \frac{2}{3}p_1 + \frac{1}{3}$ pour des (disques)^c dans R^2
- $\zeta_1(p_1) \simeq 0.601p_1 + 0.079$ pour des carrés

9.5.2 Cas particulier du modèles auto-dual à 2 dimensions

Parmi ces résultats, l'un d'entre eux est très important et va nous servir par la suite. En effet dans le cas particulier d'un modèle auto-dual, c'est à dire un modèle constitué de deux phases de même teneur $p_1 = p_2 = 0,5$ dont les grains primaires possèdent les mêmes propriétés probabilistes, la permittivité effective ϵ_e est connue :

$$\epsilon_e = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

Citons par exemple, comme modèle aléatoire auto-dual, le modèle mosaïque ou de feuilles mortes de même grains primaires pour les deux phases. Ce résultat nous sert par la suite pour valider les calculs numériques de prévision de comportement électromagnétique.

9.6 Application aux composites résine / noir de carbone

A ce stade, il est possible d'appliquer le calcul des bornes analytiques au matériau composite résine / noir de carbone. En effet le matériau a été entièrement modéliser à partir de modèles de structures aléatoires dont les fonctions n points d'appui sont connues jusqu'au 3^{ième} ordre.

Il reste encore à implanter dans le calcul des bornes les valeurs des permittivités diélectriques complexes aux fréquences qui nous intéressent. Ce composite est constitué de deux phases, la résine et le noir de carbone.

La résine possède les propriétés suivantes et n'est que peu sensible à la fréquence du champ électrique appliqué :

$$\epsilon_1 = (3.5 + 0, 2i)\epsilon_0$$

Pour le noir de carbone, les choses sont plus complexes car il est impossible de faire une mesure directe de ses propriétés. Il est seulement possible d'extrapoler sa permittivité diélectrique complexe de façon indirecte. Corinne Marchand [Marchand(1998)] et McLachlan, Priou & al [McLachlan(1992)] proposent des valeurs à des fréquences proches de 10 GHz, malheureusement très différentes entre elles, identifiées à partir des propriétés macroscopiques de composites :

$$\epsilon_2 = (258 + 138i)\epsilon_0 \text{ à } 9.16 \text{ GHz pour Marchand [Marchand(1998)]}$$

$$\epsilon_2 = (5526 + 6452i)\epsilon_0 \text{ à } 10 \text{ GHz pour McLachlan, Priou \& al [McLachlan(1992)]}$$

En effet ces propriétés ne peuvent être mesurées directement. Les propriétés du noir de carbone ne peuvent être obtenues qu'indirectement par des extrapolations de mesures diélectriques macroscopiques sur des composites massifs (ie. d'une taille très supérieure à la nano-structure).

Outre le problème sur la détermination de la valeur de la permittivité diélectrique du noir de carbone, il apparaît que pour des contrastes élevés, les bornes analytiques donnent alors des résultats très imprécis (figure 9.6).

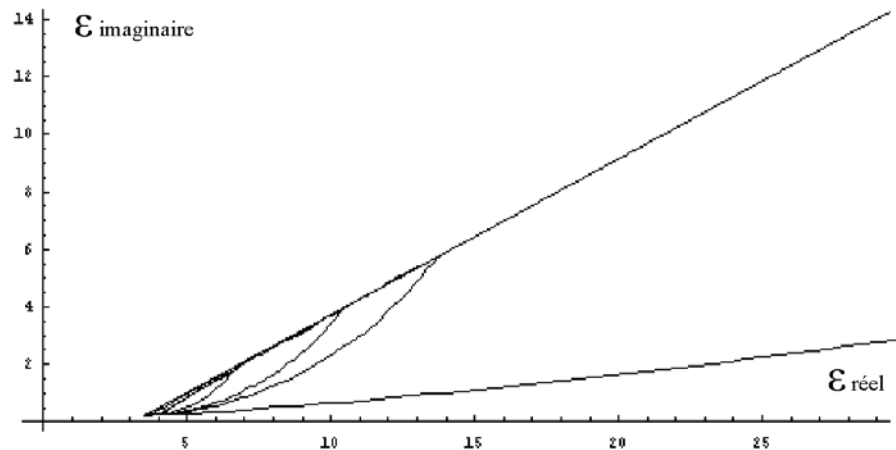


FIG. 9.2 – Bornes analytiques appliquées au nano-composite résine / noir de carbone

En effet sur la figure 9.6 les valeurs de Marchand ont été entrées. Malgré le fait qu'elles offrent le plus faible contraste, il apparaît que la permittivité diélectrique du matériau est comprise entre :

$$\begin{aligned} \epsilon' &= (5 \pm 1)\epsilon_0 && \text{permittivité réelle} \\ \epsilon'' &= (1, 1 \pm 0, 9)\epsilon_0 && \text{permittivité imaginaire} \end{aligned}$$

Cette imprécision est beaucoup trop élevée pour permettre de faire des études d'optimisation de matériaux basées sur l'amélioration de la répartition spatiale du noir de carbone. En effet cette incertitude est de premier ordre tandis que les effets de répartition spatiale sont de second ordre.

Chapitre 10

Méthode numérique de changement d'échelle

La méthode présentée ici est une méthode numérique, permettant de calculer la permittivité diélectrique complexe effective ϵ^* de n'importe quel composite à partir de la connaissance de sa structure et de la permittivité diélectrique de chacun de ses composants. L'approximation statique est utilisée ici car les longueurs d'onde sont très grandes devant la microstructure. En effet la longueur d'onde est de 3 cm à 10 GHz devant une cellule de taille inférieure au micron.

Le problème est le suivant

$$\text{pour } \langle \vec{D} \rangle = \langle \epsilon \vec{E} \rangle \text{ nous voulons } \epsilon^* \text{ tel que } \langle \vec{D} \rangle = \epsilon^* \langle \vec{E} \rangle$$

Ce problème peut se résoudre numériquement de la façon suivante :

$$\overline{\text{rot}(\vec{E}(\vec{x}))} = \vec{0}$$

$$\text{div}(\vec{D}(\vec{x})) = 0$$

$$\vec{D}(\vec{x}) = \vec{L}(\vec{x})\vec{E}(\vec{x})$$

où $\vec{E}(\vec{x})$ représente le champs électrique, $\vec{D}(\vec{x})$ le déplacement électrique et $\vec{L}(\vec{x})$ la permittivité diélectrique locale sous contrainte d'un champs électrique $E_0 = \langle \vec{E}(\vec{x}) \rangle$ dans un domaine 3D avec des conditions aux limites périodiques. Le but de ce problème est de trouver $\vec{E}(\vec{x})$ et $\vec{D}(\vec{x})$ en supposant $\vec{L}(\vec{x})$ connu.

Cette méthode a été développée par Moulinec et Suquet pour la prévision du comportement élastique [Moulinec(1994)] [Moulinec(1998)], puis par Milton et Eyre en 2D

[Eyre(1999)] pour la prévision de comportement diélectrique. Elle est étendue ici à 3 dimensions.

D'autres méthodes numériques peuvent être proposées pour résoudre ce type de problème, particulièrement des méthodes par éléments finis [Helsing(1995)] [Hou(1997)] [Hou(1999)], la résolution d'équations intégrales par la méthode des multi-pôles rapides [Cheng(1998)] [Cheng(1999)] [Fu(1998)] [Helsing(1995)] [Helsing(1996)] [Helsing(1998)] [Greengard(1994)] [Rodin(1993)] ou l'approche par des méthodes de diffusion [Bonnecaze(1991)] [Kim(1990)] [Schwartz(1989)].

10.1 Résolution du problème

Pour résoudre ce problème, nous définissons le champ de vecteur polarisation :

$$\vec{D}(\vec{x}) = L_0 \vec{E}(\vec{x}) + \vec{P}(\vec{x})$$

Avec L_0 définie comme étant la permittivité diélectrique du milieu de référence que nous définissons plus précisément plus loin. Le champ peut alors être obtenu par la relation suivante :

$$\vec{E}(\vec{x}) = -\vec{\Gamma} \vec{P}(\vec{x}) + \vec{E}_0(\vec{x}) \quad (10.1)$$

Tout le problème se résume donc à résoudre cette équation. Pour simplifier cette résolution il est possible d'exprimer l'opérateur γ dans l'espace de Fourier de la manière suivante :

$$\hat{\Gamma}(\vec{k}) = \frac{\vec{k} \otimes \vec{k}}{\vec{k} L_0 \vec{k}}$$

où \vec{k} est le vecteur fréquence de l'espace de Fourier. En exprimant la polarisation sous la forme suivante

$$\vec{P}(\vec{x}) = (L(\vec{x}) - L_0) \vec{E}(\vec{x})$$

et en injectant l'expression de la polarisation comprenant la fonction de Green 10.1, il vient :

$$\vec{E}(\vec{x}) = [I - \vec{\Gamma} (L(\vec{x}) - L_0)]^{-1} E_0$$

Cette équation peut servir de base à une résolution itérative. Pour cela une des propriétés de l'expansion de Neumann est utilisée. Ainsi quelque soit A avec $\|A\| < 1$, on peut écrire la série convergente suivante :

$$(I - A)^{-1} = I + A + A^2 + A^3 \dots$$

Ainsi en posant

$$\vec{\Gamma} (L(\vec{x}) - L_0) = A$$

il vient :

$$\vec{E}(\vec{x}) = \int_{j=0}^{\infty} [\vec{\Gamma}(L(\vec{x} - L_0))]^j E_0$$

ou encore

$$\vec{E}^m(\vec{x}) = E_0 + [\vec{\Gamma}(L(\vec{x} - L_0))] \vec{E}^{m-1}(\vec{x})$$

C'est sous cette forme que le problème va être résolu numériquement. Pour cela, deux algorithmes sont exposés. Le premier est une résolution brute de cette équation par itérations successives nécessitant, pour chacune, un aller et retour dans l'espace de Fourier, opération lourde en terme de temps de calcul. Le second algorithme résout une forme optimisée de l'équation de départ, permettant d'accroître très sensiblement les performances du code.

Ces algorithmes sont présentés sous formes générales permettant de résoudre des problèmes non linéaires, c'est à dire avec des expressions de $L(\vec{x})$ sous forme de tenseurs d'ordre 2, bien que par la suite nous nous limitons au cas linéaire isotrope ou $L(\vec{x})$ est réduit à un scalaire.

10.2 Exposé du premier algorithme

Nous pouvons encadrer les valeurs propres des différentes valeurs des tenseurs de $L(\vec{x})$ de la manière suivante :

$$\alpha I \leq L(\vec{x}) \leq \beta I$$

Il peut alors être montré que l'algorithme convergera plus vite si la permittivité diélectrique de référence L_0 est prise comme étant la moyenne des deux valeurs extrêmes. Ainsi L_0 prend la valeur suivante :

$$L_0 = \frac{\alpha + \beta}{2}$$

L'algorithme converge alors en

$$\|E^m - E^{m-1}\| = \gamma^m \|E^0\|$$

avec

$$\gamma = \frac{\frac{\alpha}{\beta} - 1}{\frac{\alpha}{\beta} + 1}$$

Le code de calcul est effectué à partir de deux images vectorielles complexes 3D, $\vec{E}(\vec{x})$ et $\vec{D}(\vec{x})$ et d'une images 3D complexe représentant la permittivité diélectrique locale $\vec{L}(\vec{x})$. Ces images 3D ont des dimensions en multiple de deux (2^n) afin de faciliter les passages dans l'espace de Fourier. En effet cette opération est effectuée par un algorithme de Transformée de Fourier Rapide (Fast Fourier Transform) qui fonctionne particulièrement bien dans ce

cas. Le nombre d'opérations nécessaires passe alors de $(n_x \times n_y \times n_z)(n_x + n_y + n_z)$ pour une transformée de Fourier 3D traditionnelle à $(n_x \times n_y \times n_z)(\ln(n_x) + \ln(n_y) + \ln(n_z))$ pour une FFT 3D.

Avec tout ces éléments il est maintenant possible de présenter l'algorithme utilisé :

1. initialisation

–

$$\overrightarrow{E}^{\delta}(\vec{x}) = \overrightarrow{E}_0(\vec{x})$$

–

$$\overrightarrow{D}^{\delta}(\vec{x}) = L(\vec{x})\overrightarrow{E}_0(\vec{x})$$

– $m = 0$

2. $m = m + 1$

3. passer dans l'espace de Fourier

$$\overrightarrow{D}^{\hat{m}-1}(\vec{k}) = FFT(\overrightarrow{D}^{m-1}(\vec{x}))$$

4. normaliser

$$\hat{\overrightarrow{E}}^m(\vec{0}) = \hat{\overrightarrow{E}}_0$$

5. effectuer dans tout l'espace fréquentiel

$$\forall \vec{k} \neq 0, \hat{\overrightarrow{E}}^m(\vec{k}) = \hat{\Gamma}(L_0 \hat{\overrightarrow{E}}^{m-1}(\vec{k}) - \hat{\overrightarrow{J}}^{m-1}(\vec{k}))$$

6. repasser dans l'espace direct

$$\overrightarrow{E}^m(\vec{k}) = FFT^{-1}(\hat{\overrightarrow{E}}^m(\vec{x}))$$

7. calculer

$$\overrightarrow{E}^m(\vec{x}) = L(\vec{x})\overrightarrow{E}^m(\vec{x})$$

8. extraire la permittivité diélectrique effective homogénéisée

$$\epsilon^{m*} = \frac{\langle \overrightarrow{D}^m(\vec{x}) \rangle}{\langle \overrightarrow{E}^m(\vec{x}) \rangle}$$

9. effectuer $\delta = \epsilon^{m*} - \epsilon^{m-1*}$. Si $\delta > \delta_{ref}$ retour à l'étape 2. Sinon $\epsilon^* = \epsilon^{m*}$.

A cette étape, nous obtenons la valeur homogénéisée de la permittivité diélectrique effective complexe du composite étudié. Les images vectorielles 3D complexes \overrightarrow{E}^m et \overrightarrow{D}^m permettent d'obtenir une cartographie du champs électrique \overrightarrow{E} et du déplacement électrique \overrightarrow{D} .

10.3 Exposé de l'algorithme optimisé

Tant pour la prévision de comportement mécanique [Moulinec(2001)] que pour la prévision de permittivité diélectrique [Eyre(1999)] par homogénéisation, il est possible d'optimiser l'algorithme précédent. Pour cela l'expression de la polarisation est modifiée de la façon suivante :

$$P = -2(I - \Upsilon z(\vec{x}))^{-1} L_0 E_0$$

avec

$$\Upsilon = 2L_0\Gamma - I$$

et

$$z(\vec{x}) = (L_0 + L(\vec{x}))(L_0 - L(\vec{x}))^{-1}$$

Encore une fois, l'expansion de Neuman est utilisée de la façon suivante

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

Sous cette forme, l'optimum de convergence est obtenu avec une valeur de L_0 différente :

$$L_0 = -\sqrt{\alpha\beta}$$

La convergence, toujours fonction du contraste $\|E^m - E^{m-1}\| = \gamma^m \|E^0\|$, est optimisée.

$$\gamma = \frac{\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} - 1}{\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} + 1}$$

Il apparaît ainsi qu'un des avantages de l'algorithme optimisé, par rapport à l'algorithme standard, est de réduire le nombre d'itérations pour un même contraste.

L'algorithme fonctionne maintenant sur l'itération de la polarisation. La formule utilisée dans cet algorithme est donc la suivante :

$$\vec{P}^{m+1}(\vec{x}) = \Upsilon z(\vec{x}) \vec{P}^m(\vec{x}) - 2L_0 \vec{E}_0 \vec{x}$$

Cette forme a pour principal intérêt de permettre une itération directe du champ de vecteur polarisation dans lui même. Il n'est donc plus utile d'avoir deux images 3D vectorielles complexes (Champs et déplacement électrique) mais seulement une seule (la polarisation). Le gain en espace mémoire est donc de près de 50%. C'est une optimisation fondamentale si l'on tient compte du fait que l'espace mémoire est l'un des facteurs limitatif de ce type d'algorithme sur la plupart des plate-formes de calcul.

Avec ces modifications, l'algorithme prend la forme suivante :

1. initialisation : $m = 0$

$$\vec{P}^0(\vec{x}) = -2L_0 E_0(\vec{x})$$

2. $m = m + 1$

3. Implémenter

$$\vec{Q}^m \vec{x} = z(\vec{x}) P^{m-1}(\vec{x})$$

4. passer dans l'espace de Fourier

$$\vec{Q}^{\hat{m}-1}(\vec{k}) = FFT(\vec{Q}^{m-1}(\vec{x}))$$

5. normaliser

$$\vec{P}^m(\vec{0}) = \vec{P}_0$$

6. effectuer dans tout l'espace fréquentiel

$$\forall \vec{k} \neq 0, \hat{P}^m(\vec{k}) = \hat{Y} \hat{Q}^{m-1}(\vec{k})$$

7. repasser dans l'espace normal

$$\vec{P}^m(\vec{k}) = FFT^{-1}(\hat{P}^m(\vec{x}))$$

8. Tester la convergence

$$\delta = \vec{P}^m(\vec{x}) - \vec{P}^{m-1}(\vec{x})$$

Si $\delta > \delta_{ref}$ retour à l'étape 2.

9. Extraire le champs électrique

$$\vec{E}(\vec{x}) = (L(\vec{x}) - L_0)^{-1} \vec{P}^m(\vec{x})$$

10. Extraire le déplacement électrique

$$\vec{D}(\vec{x}) = L(\vec{x}) \vec{E}(\vec{x})$$

11. extraire la permittivité diélectrique effective homogénéisé

$$\epsilon^* = \frac{\langle \vec{D}(\vec{x}) \rangle}{\langle \vec{E}(\vec{x}) \rangle}$$

Il apparaît encore ici, à la lecture de cet algorithme, une bonne optimisation. En effet, la convergence est testée pour le premier algorithme sur la permittivité diélectrique effective ϵ^* et, pour le second algorithme, directement sur la polarisation. Cette mesure ne demande dans le second cas, qu'un temps de calcul limité.

10.4 Comparaison des 2 algorithmes

Dans la suite de ce document, seul le second algorithme est utilisé. En effet, pour une information obtenue identique, il possède des qualités en terme d'optimisation de temps de calcul et de place mémoire considérable par rapport à la première version. En effet :

- L'espace mémoire nécessaire passe de deux images 3D vectorielles complexes (\vec{E} et \vec{D}) plus une images 3D scalaire complexe (L), soit 14 images 3D, à une image 3D vectorielles complexe (\vec{P}) plus une image scalaire 3D complexe (L), soit 8 images 3D.
- Le nombre d'itérations est réduit (terme γ)
- Le nombre de FFT passe de 9 à 6 par itération. la FFT étant l'opération la plus coûteuse en temps CPU, le gain est donc de l'ordre de 30% par itération.
- Le calcul de la condition d'arrêt ($\delta < \delta_{ref}$) est plus direct et rapide, ainsi, le temps de calcul est encore réduit.

10.5 Performance

Les performances, en terme de vitesse de calcul, dépendent de la taille de l'image et du contraste. La taille de l'image détermine le temps d'une itération. Le contraste détermine le nombre d'itérations.

En ce qui concerne la taille de l'image, en considérant que les FFT constituent le coût principal en temps de calcul, nous noterons une complexité en $3n^3 \ln(n)$. Cette complexité caractérise le temps d'une itération.

Mais la résolution du problème dépend aussi du contraste, qui détermine le nombre d'itérations. Ce nombre d'itérations, pour une précision de la permittivité effective de 4 chiffres après la virgule, varie en racine du contraste comme le montre le tableau suivant regroupant des résultats de simulations.

Contraste	Nombre d'itérations
10	de 8 à 11
100	de 24 à 46
1000	de 80 à 163
10000	de 160 à 580

Ainsi le nombre d'itérations est en $k\sqrt{C}$, C représentant le contraste et K une constante comprise entre 1,75 et 5,5 selon la structure et la précision du résultat voulu. Ainsi nous pouvons conclure que la complexité de la résolution du problème varie selon la formule suivante :

$$3k\sqrt{C}n^3 \ln(n)$$

avec n la taille d'un coté d'une image 3D cubique (possédant donc n^3 voxels).

10.6 Convergence / portée intégrale

Nous avons démontré précédemment que le contraste avait une influence sur le nombre d'itérations. Ce paragraphe a maintenant pour but de trouver, en fonction d'une taille d'image et d'une taille de structure, le nombre de réalisations nécessaire, en fonction du contraste, pour obtenir un résultat d'homogénéisation de permittivité diélectrique compris dans un intervalle de confiance.

Pour obtenir cette information, nous procédons ainsi : des modèles de structures aléatoires de type feuilles mortes à deux dimensions de disques sont simulés dans des images carrées de différentes tailles (de surface S). Pour chaque taille d'image, de nombreuses réalisations sont effectuées. La moyenne et l'écart type de la permittivité diélectrique sont extraites (voir Tableau 10.6 et figure 10.1). Nous n'avons travaillé ici, dans un souci de clarté, qu'avec des permittivités diélectriques réelles.

	Fraction volumique	Contraste	10	100	1000	10000
Théorique	0,5	ϵ^* Théorique	3,162	10	31,622	100
32^2	0,500	ϵ^* estimé	3,314	13,696	38,058	193,251
Écart	0,005	Écart	0,048	0,535	5,576	55,121
64^2	0,501	ϵ^* estimé	3,178	11,524	35,590	173,926
Écart	0,005	Écart	0,044	0,515	4,875	47,906
128^2	0,499	ϵ^* estimé	3,180	10,197	34,204	132,770
Écart	0,002	Écart	0,043	0,433	4,329	42,868
256^2	0,500	ϵ^* estimé	3,159	9,979	33,671	124,813
Écart	0,001	Écart	0,0433	0,365	3,957	32,557
512^2	0,499	ϵ^* estimé	3,160	10,039	31,137	105,386
Écart	0,000	Écart	0,0380	0,375	3,660	27,975

Des essais avec des images de 32^2 (1600 réalisations), 64^2 (400 réalisations), 128^2 (100 réalisations), 256^2 (25 réalisations) et 512^2 (7 réalisations) sur des surfaces de l'ordre de 1,8 millions de pixels avec des disques de 5 pixels de rayon ont été effectués donnant les résultats suivants en fonction du contraste (Notons que la portée intégrale de la fraction volumique du modèle de feuille morte de disque a aussi été estimée) :

Nous constatons que la fraction volumique est estimée sans biais pour toutes les tailles d'images considérées. Ce n'est pas le cas de la permittivité mésoscopique ϵ^* , pour laquelle on observe un biais croissant avec le contraste, pour des images de faible taille. Ainsi une estimation sans biais est obtenue à l'échelle 32^2 pour un contraste de 10 ; pour un contraste de 100, des images 64^2 ou 128^2 sont requises ; les tailles minimales à respecter pour des contrastes de 1000 et 10000 sont 256^2 et 512^2 .

A partir des variances de ϵ^* obtenues sur les réalisations, il est possible, pour un contraste

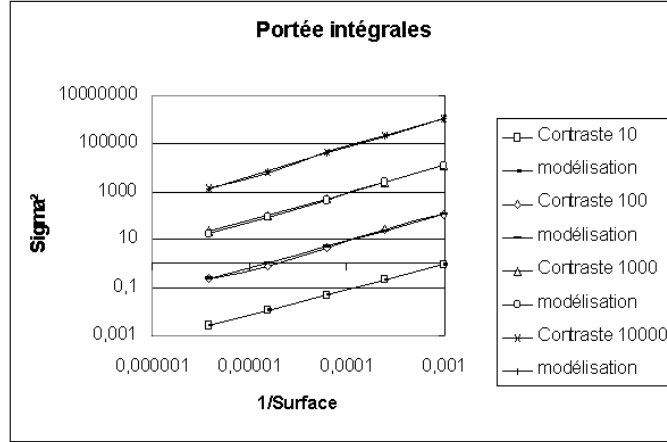


FIG. 10.1 – Portée intégrale pour des contrastes allant de 10 à 10000 avec des surfaces allant de 32^2 à 512^2

donné, de modéliser l'écart type de la permittivité diélectrique σ_s , en fonction de la surface S de l'image par les paramètres A (portée intégrale) et α [Cailletaud(1994)] :

$$\sigma_s^2 = \sigma^2 \left(\frac{A}{S} \right)^\alpha$$

avec $\sigma^2 = p_1 p_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)^2$, sachant que $p_1 = 1 - p_2 = 0,5$, ϵ_1 et ϵ_2 représentant respectivement la permittivité diélectrique réelle de chacune des deux phases duales.

Contraste	A	α
Fraction volumique	46	1
10	56	1,06
100	66	1,12
1000	78	1,18
10000	89	1,24

Nous remarquons que le paramètre d'échelle A et le coefficient de non linéarité α augmentent avec le contraste diélectrique entre les deux constituants.

Le A et α peuvent être exprimés en fonction du contraste :

$$A = 4,669 \ln C + 46$$

$$\alpha = 2,606 \cdot 10^{-2} \ln C + 1$$

où C exprime le contraste $C = |\epsilon_1 - \epsilon_2|$.

Maintenant il est intéressant de calculer le nombre de réalisations nécessaire pour obtenir

une valeur de la permittivité diélectrique comprise dans un intervalle de confiance η .

$$2\sigma_s = 2\sigma \left(\frac{A}{S}\right)^{\frac{\alpha}{2}} = \eta\epsilon^*$$

et ainsi

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

Pour les différents contrastes étudiés et pour une structure d'une finesse équivalente à un schéma de feuilles mortes de disques de rayon 5 pixels, il est possible de déterminer les surfaces nécessaires, ainsi que le nombre de réalisations pour des images les plus petites possible (en fonction du contraste), pour obtenir, par exemple, une permittivité précise à 5% près :

Contraste	Taille Minimale	Surface	Réalisations	Temps (secondes)
Densité	32^2	460	1	1 s
10	32^2	1120	2	2 s
100	128^2	3140	1	14 s
1000	512^2	9050	1	874 s
10000	512^2	26875	1	2460 s

Chapitre 11

Validation et application aux nano-composites résine / noir de carbone

Après avoir développé un code de calcul capable théoriquement d'homogénéiser les propriétés diélectriques de n'importe quel composite, il convient de le valider et éventuellement d'en circonscrire ses limites. Pour cela un série de cinq validations à été mis en place dont les résultats sont présentés ici.

Dans un premier temps nous comparons les résultats du code avec les calculs de bornes à faible et à fort contrastes. Ensuite nous mettons en regard les résultats du code face aux résultats d'autres méthodes présentées dans la littérature sur des structures précises. Dans une troisième partie, nous comparons le profil du champs électrique avec des formules analytiques connues pour des formes simples. Des comparaisons prévision de comportement / mesure seront faites sur des matériaux réel du projet 104 dans la quatrième partie. Enfin nous terminerons avec la comparaison du code de calcul testé sur d'ancien matériaux résine / noir préparé et mesuré sur banc d'impédance par Marchand [Marchand(1998)].

11.1 Comparaison code de calcul / bornes de forme analytique

Nous utilisons dans cette partie deux résultats intéressants du calcul analytique de bornes de permittivité diélectrique, pour une validation à faible contraste sur un matériaux virtuel et a fort contraste sur des modèles de feuilles mortes 2D de fraction surfacique 50%.

11.1.1 Validation à faible contraste

Pour certains matériaux virtuels, les bornes peuvent délimiter une zone se résumant à un quasi point. Ainsi nous vérifions que le code développé ici donne un résultat compatible.

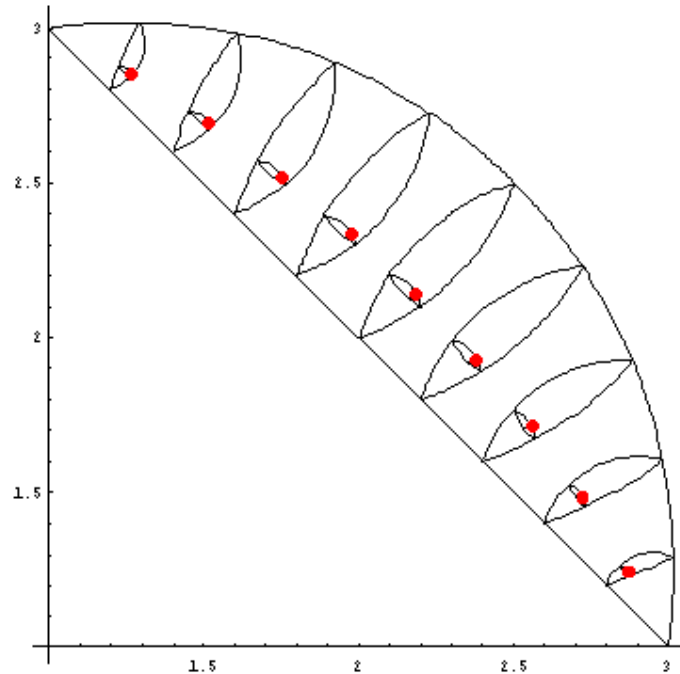


FIG. 11.1 – Accord parfait entre calcul numérique et analytique

Ici nous utilisons un matériau virtuel simulé par un schéma booléen de sphères 3D ayant les propriétés suivantes :

$$\epsilon_1 = (1 + 3i)\epsilon_0\epsilon_2 = (3 + i)\epsilon_0$$

La figure 11.1 montre la projection des bornes de forme analytique jusqu'au troisième ordre pour un schéma booléen 3D dans le plan complexe pour des fractions volumiques variant de 0.1 à 0.9 avec un pas de 0.1. Pour chaque fraction volumique le code est testé. Les résultats du calcul numérique (points noirs) sont en accord avec le calcul analytique.

Les essais ont été effectués sur des images (64^3 voxels) de schémas booléens 3D de sphères de 5 voxels de rayon. La précision relative des résultats du calcul numérique observée à partir de la variabilité statique est inférieure à 0,5% avec 10 réalisations pour chaque fraction volumique. Les temps de calcul sont d'environ 5 minutes (20 à 25 itérations) sur Pentium 450.

11.1.2 Validation à fort contraste

Pour un modèle de feuilles mortes 2D possédant $p_1 = p_2 = 0.5$, la permittivité effective ϵ_e est égal à $\epsilon_e = \sqrt{\epsilon_1\epsilon_2}$. Cette validation est effectuée sur des images 2D de feuilles mortes de disques biphasés (figure 11.2) pour une gamme de contrastes allant de 16 à 65536. Les images, pour cette validation, ont une dimension de 256 au carré avec des disques de 5

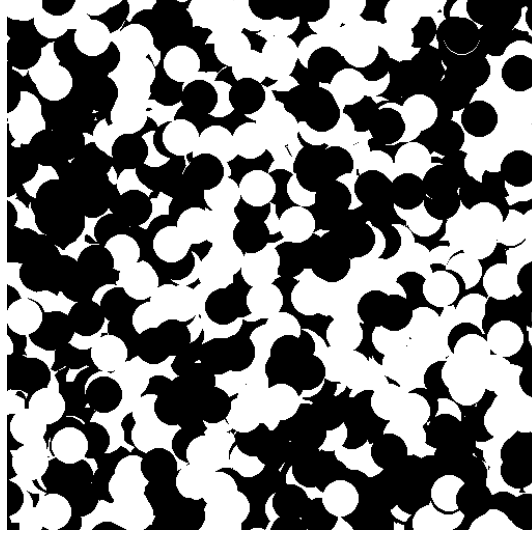


FIG. 11.2 – Modèle de feuilles mortes de disques biphases

pixels de rayon. A fort contraste, il a été choisi d'effectuer les calculs avec des nombres flottants "long double précision" (codés sur 80 bits dont 64 bits de mantisse) afin de limiter les erreurs d'arrondis machine du code itératif. Pour chaque contraste, 20 réalisations ont été effectuées. Les incertitudes Δ présentées ici sont données par :

$$\Delta = \pm 2 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

ϵ_1	ϵ_2	$\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$	ϵ'_e	ϵ''_e
$16 + 8i$	$1 + 0,5i$	$4 + 2i$	$4,025 \pm 0,109$	$2,013 \pm 0,054$
$64 + 32i$	$1 + 0,5i$	$8 + 4i$	$7,947 \pm 0,269$	$3,974 \pm 0,135$
$256 + 128i$	$1 + 0,5i$	$16 + 8i$	$16,120 \pm 1,041$	$8,060 \pm 0,521$
$4096 + 2048i$	$1 + 0,5i$	$64 + 32i$	$61,739 \pm 8,234$	$30,869 \pm 4,117$
$65536 + 32768i$	$1 + 0,5i$	$256 + 128i$	$265,970 \pm 57,586$	$132,985 \pm 28,793$

Ainsi, il apparaît que les valeurs moyennes et les écarts sont proches des valeurs effectives (figure 11.3). Par ailleurs il est intéressant de mentionner que les calculs ont été effectués sur des images dont les fractions volumiques fluctuent, ainsi le principal biais des résultats de prévision de permittivité diélectrique vient de cette fluctuation. L'écart type de la fraction volumique est de l'ordre de 1% sur ces images, comme le montrent les graphiques de la figure 11.4.

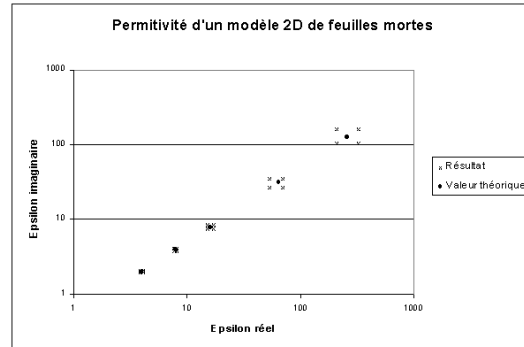


FIG. 11.3 – Modèle de feuilles mortes de disques biphasés

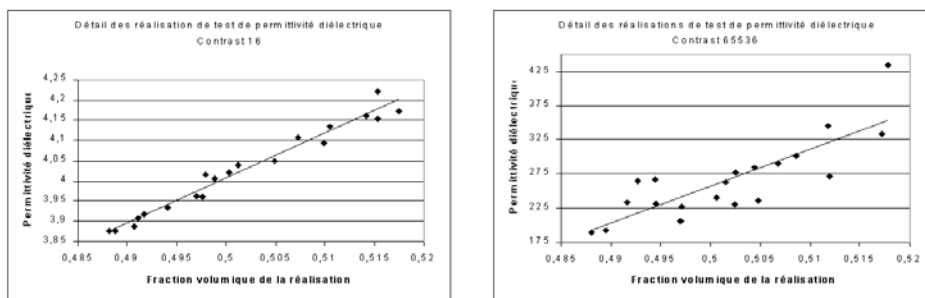


FIG. 11.4 – Variation des résultats du code en fonction de la fraction volumique de la réalisation

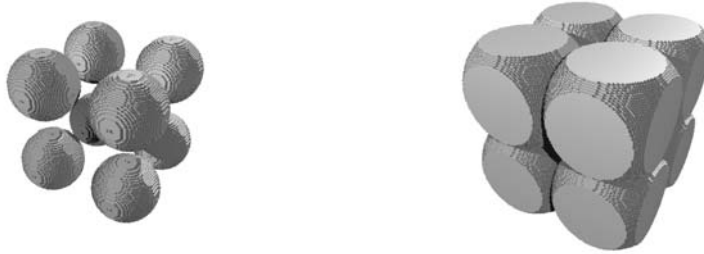


FIG. 11.5 – Sphères 3D ordonnées en réseau cubique simple de densité 20% et 90% (avec recouvrement)

11.2 Validation sur des structures de référence périodiques

Parmi les nombreux calculs visant à estimer la permittivité diélectrique de structures, nous comparons dans ce paragraphe les résultats de notre code à base de FFT avec des méthodes calculant la permittivité diélectrique de structures périodiques. En effet, l'algorithme fonctionnant sur des itérations à base de transformées de Fourier rapides, l'hypothèse de la périodicité est imposée implicitement. Deux structures périodiques vont être testées.

Bergman [Bergman(1992)] et Tao, Chen et Sheng [Tao(1990)] présente des résultats de prévision de permittivité diélectrique effective pour le réseau cubique simple (figure 11.5) avec des densités variant de 10 à 90%. Bien sur, les sphères se recouvrent lorsque la densité dépasse 52,36%, cette proportion représentant la densité maximum pour un réseau cubique simple sans recouvrement. Les différentes densités de structure cubique simple sont testées avec un contraste de 3.

A titre de comparaison la formule de Maxwell-Garnett datant de 1914 est utilisée

$$\epsilon^* = \epsilon_1 + \frac{3p_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)\epsilon_1}{3\epsilon_1 + (1 - p_2)(\epsilon_2 - \epsilon_1)}$$

mais rappelons que cette formule ne tient compte que du premier ordre (ϵ_1 , ϵ_2 , p_2 la fraction volumique du constituant 2).

Le tableau 11.2 et la figure 11.6 présentent ces résultats aux cotés de ceux de code d'homogénéisation à base de FFT présenté. Les résultats sont tout à fait corrects même s'il est vrai, qu'à un contraste de 3, peu de modèles font défaut.

La seconde structure est un carré 2D (figure 11.8) avec des surfaces variant de 10 à 50%. La encore Bergman [Bergman(1992)] présente des résultats pour des contrastes de 50 et 100. Milton, McPhedran et McKenzie [Milton(1981c)] présentent des résultats sur

Teneur	Bergman	Tao, Chen, and Sheng	Maxwell	Code FFT
0,1	1,125	1,126	1,125	1,125
0,3	1,411	1,400	1,409	1,404
0,5	1,775	1,797	1,750	1,7735
0,52	1,829	1,841	1,787	1,814
0,672	2,170	2,175	2,102	2,138
0,738	2,329	2,334	2,256	2,295
0,798	2,476	2,479	2,406	2,442
0,896	2,7262	2,732	2,675	2,703

TAB. 11.1 – Permittivité effective d'un réseau cubique simple, obtenu par différents modèles

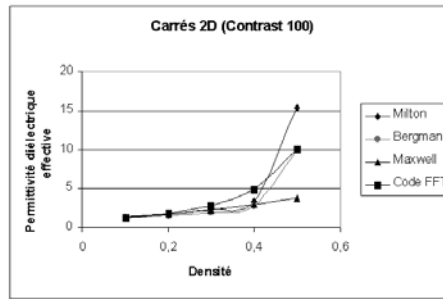


FIG. 11.6 – Permittivité effective d'un réseau cubique simple, obtenu par différents modèles

ces mêmes structures. Le tableau 11.2 ainsi que la figure 11.8 présente la compilation de ces résultats. Il apparaît clairement, qu'à ces contrastes, les différents modèles donnent des résultats plus variés. Le code présenté ici donne des résultats conformes. Par ailleurs ces résultats sont particulièrement proches de ceux de Bergman qui constituent la référence la plus récente.

11.3 Étude du champ

Le code de calcul présenté dans cette partie ne permet pas seulement l'homogénéisation des permittivités diélectriques d'un matériau composite, il permet aussi d'obtenir une cartographie du champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$, du déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r})$ et de la polarisation $\vec{P}(\vec{r})$. Dans le cas simple d'une sphère isolée de permittivité ϵ , dans le vide, dans un champ uniforme $E_0(\vec{r})$, la cartographie du champ est parfaitement connue. Ainsi si on prend pour origine le centre d'une sphère de rayon unité, aux coordonnées \vec{r} le champ est le suivant :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 - \frac{\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} [1 - 3\vec{n} \otimes \vec{n}] \frac{1}{r^3} \vec{E}_0$$

à l'extérieur de la sphère et

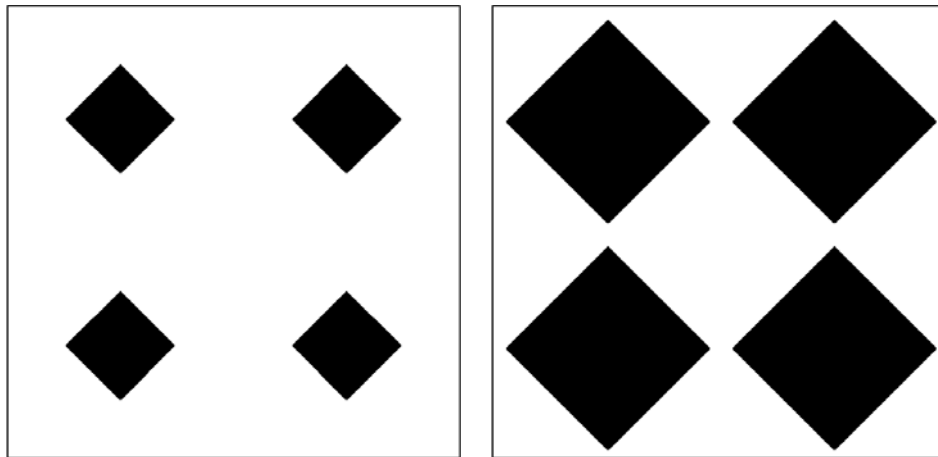


FIG. 11.7 – Réseau 2D de carrés de densité 10% et 40%

réseau de carrés (contraste de 50)				
Teneur	Bergman	McPhedran	Maxwell	Code FFT
0,1	1,233	1,290	1,312	1,288
0,2	1,537	1,630	1,696	1,724
0,3	1,966	2,200	2,182	2,498
0,4	2,683	3,000	2,814	3,089
0,5	7,070	8,870	3,672	7,073
réseau de carrés (contraste de 100)				
0,1	1,340	1,240	1,322	1,299
0,2	1,700	1,554	1,722	1,817
0,3	2,400	2,003	2,232	2,863
0,4	3,300	2,775	2,903	4,914
0,5	15,40	10,00	3,828	10,00

TAB. 11.2 – Permittivité effective d'un réseau 2D de carrés, obtenu par différents modèles

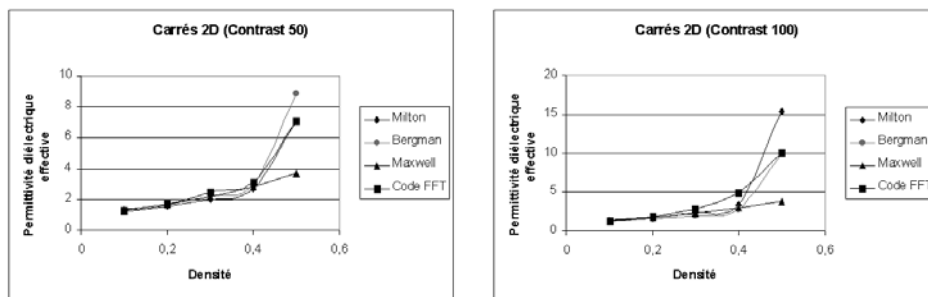


FIG. 11.8 – Permittivité effective d'un réseau 2D de carrés, obtenu par différents modèles

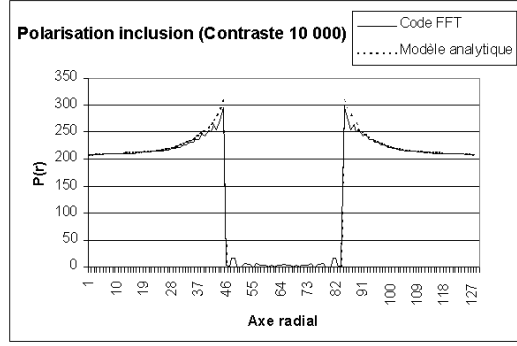


FIG. 11.9 – Profil du champ de polarisation généré par une sphère aux propriétés diélectriques élevées

$$\vec{E}(\vec{r}') = \frac{3}{3 + \epsilon_1} \vec{E}_0$$

à l'intérieur de la sphère, avec

$$\epsilon_1 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} \text{ et } \vec{n} = \frac{\vec{r}'}{|\vec{r}'|}$$

Si, pour simplifier les nous prenons $\vec{E}_0 = e_x$ le vecteur unitaire suivant l'axe x alors :

$$\vec{E}(\vec{r}') = \vec{e}_x - \frac{\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} [\vec{e}_x - 3(\vec{n} \cdot \vec{e}_x) \vec{n}] \frac{1}{r^3}$$

Cette expression peut être simplifiée par projection :

$$\text{Si } \vec{n} = \vec{e}_x \text{ alors } \vec{E}(\vec{r}') = \vec{e}_x + \frac{2\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} \frac{\vec{e}_x}{r^3}$$

$$\text{Si } \vec{n} = \vec{e}_y \text{ ou } \vec{e}_z \text{ alors } \vec{E}(\vec{r}') = \vec{e}_x - \frac{\epsilon_1}{3 + \epsilon_1} \frac{\vec{e}_x}{r^3}$$

Nous ferons ici l'approximation qu'un réseau périodique de petites sphères en maille cubique (hypothèse implicite de notre code fonctionnant à base de FFT) engendre le même champs qu'une sphère isolée. D'un point de vue calcul numérique, une image de 128 voxels de coté est générée avec une sphère de 20 voxels de rayon en son centre (fraction volumique de 1,6%). Les figures 11.9 et 11.10 présentent respectivement les champs de polarisation pour une sphère et une cavité avec un contraste de 10000. Pour chaque graphique, les résultats du code sont mis en regard des expressions analytiques de champs. Les résultats numériques sont en très bon accord avec les prévisions du modèle.

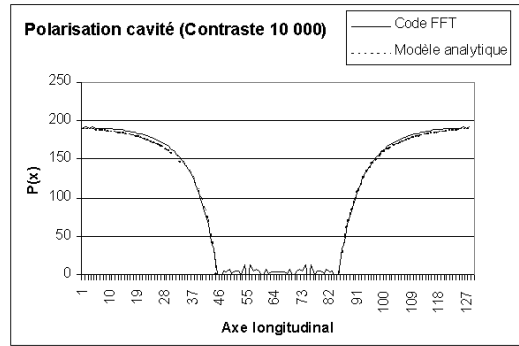


FIG. 11.10 – Profil du champ de polarisation généré par une cavité dans une matrice aux propriétés diélectriques élevées

11.4 Comparaison prévision / mesure sur matériaux réels

Au cours de l'étude matériau composite PMMA avec inclusion de Silice du projet 104, il nous a été permis de faire des mesures sur des composites constitués de billes de Silice de 400 microns de diamètres servant de renfort à une matrice PMMA. Nous ne présentons pas ici l'étude morphologique de ce matériau car celui ci présente la signature d'une répartition aléatoire homogène et isotrope des inclusions (Comme pour le matériaux Fred 1). Les mesures de permittivité diélectrique ont été effectuées au centre des matériaux d'Evry de l'Ecole des Mines de Paris sur un banc d'impédance avec des matériaux comportant 20 ou 40% d'inclusions de Silice.

Les prévisions de comportement ont été effectuées sur des simulations de matériaux comportant des proportions d'inclusions comprises entre 18 et 43%. Les propriétés de constituant pur injectées dans le modèle ont été mesurées sur ce même banc. Les résultats sont les suivants :

- Permittivité du PMMA : $\epsilon = (2,64 + 0,015i)\epsilon_0$
- Permittivité de la Silice : $\epsilon = (6,22 + 0,05i)\epsilon_0$

La figure 11.11 présente les résultats des mesures et des prévisions obtenus par le code de calcul. La correspondance est correcte.

11.5 Application à des matériaux résine noir de carbone

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats d'anciennes études de matériaux composites de type résine / noir de carbone élaborées par Marchand [Marchand(1998)] au LSGC de Nancy à l'Institut National Polytechnique de Lorraine. Des mesures de permittivité

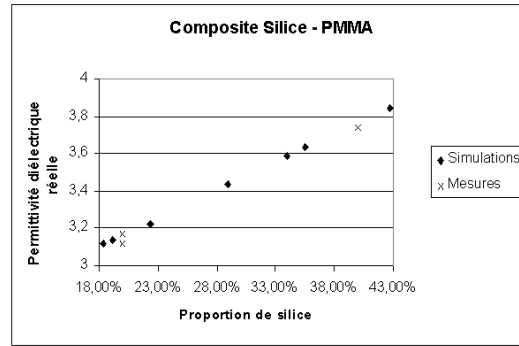


FIG. 11.11 – Comparaison Simulation-mesure pour une composite Silice-PMMA

diélectrique à 9,3 GHz ont été effectuées sur ces matériaux. Ces matériaux ont été observés au microscope électronique à transmission et modélisés à partir de schémas booléens par Savary [Savary(1998b)].

Ces deux matériaux issus d'anciennes études possèdent les nom de code C22 et C143 et les paramètres suivants :

Matériau C22		
Schéma	Rayon	densité
A_1	19 nm	$p_1 = 0.648$
A_2	60 nm	$p_2 = 0.48$
A_3	63 nm	$p_3 = 0.153$
Valeur réelle mesurée		$\epsilon' = 5.197\epsilon_0$
Valeur imaginaire mesurée		$\epsilon'' = 0.509\epsilon_0$

Pour le matériau C143, une incertitude demeure entre la teneur de noir de carbone mesurée par microscopie électronique en transmission et celle attendue par la stoechiométrie.

Matériau C143		
Schéma	Rayon	densité
A_1	19 nm	$p_1 = 0.64$
A_2	60 nm	$p_2 = 0.47$
A_3	63 nm	$p_3 = 0.183$ attendu
A_3	63 nm	$p_3 = 0.316$ mesurée
Valeur réelle mesurée		$\epsilon' = 6.392\epsilon_0$
Valeur imaginaire mesurée		$\epsilon'' = 1.433\epsilon_0$

Nous avons simulé ces structures en 3 dimensions dans des images de 128 voxels (environ 600 nanomètres) au cube à partir des paramètres de schémas booléens donnés, et testé le code de prévision de comportement. 20 réalisations ont été effectuées par structure. Pour cela nous avons utilisé les deux valeurs avancées par Marchand et McLachlan qui constituent

des bornes de valeurs respectivement inférieure et supérieure. L'intervalle de confiance est compris entre $\pm 3\%$ de la valeur.

Matériau C22		
Permittivité diélectrique	Partie réelle	Partie imaginaire
Valeur réelle mesurée	$\epsilon' = 5.197\epsilon_0$	$\epsilon'' = 0.509\epsilon_0$
Résultats des simulations	$\epsilon' = 5.10\epsilon_0$	$\epsilon'' = 0.55\epsilon_0$
Matériau C143		
Permittivité diélectrique	Partie réelle	Partie imaginaire
Valeur réelle mesurée	$\epsilon' = 6.392\epsilon_0$	$\epsilon'' = 1.433\epsilon_0$
Résultats des simulations $p_3 = 0.183$	$\epsilon' = 5.45\epsilon_0$	$\epsilon'' = 0.77\epsilon_0$
Résultats des simulations $p_3 = 0.316$	$\epsilon' = 7.70\epsilon_0$	$\epsilon'' = 1.43\epsilon_0$

Les résultats des simulations ont été obtenus avec les valeurs présentées par Corinne Marchand. Utiliser les valeurs de McLachlan revient, pour cette teneur en noir de carbone comprise entre 4 et 10%, à augmenter les résultats de la permittivité diélectrique effective d'environ 5%.

Ainsi il apparaît dans ces résultats que malgré une information succincte sur ces anciennes études de matériaux résine / noir de carbone, mesures et simulations convergent vers des résultats cohérents avec les données expérimentales.

11.6 Application aux composites résine / noir de carbone élaborés par EADS

Les différents nano-composites résine noir de carbone élaborés par EADS, de concentrations $0,66T_0$, T_0 et $1,33T_0$, ont été modélisés suite à des observations au microscope électronique en transmission. Cette modélisation, par l'intermédiaire de la théorie des ensembles aléatoires, et plus particulièrement des schémas booléens, a permis une reconstruction 3D de ces structures (1^{ème} partie). Le code de prévision de comportement électromagnétique présenté dans cette partie est appliqué sur ces reconstructions 3D.

Des images de 128 voxels au cube (représentant un échantillon d'environ 600 nanomètres au cube) ont été utilisées à nouveau. Pour chaque concentration, 20 réalisations ont été effectuées. L'intervalle de confiance se situe, là encore entre $\pm 3\%$ de la valeur. Les résultats présentés ici ont été obtenus en utilisant les propriétés du noir de carbone suivantes : $\epsilon_c = (258 + 138i)\epsilon_0$. Utiliser les valeurs $\epsilon_c = (5526 + 6452i)\epsilon_0$ revient à augmenter la permittivité

diélectrique du composite d'environ 10%.

Composite	Permittivité
Matériau C, $T = 0,66T_0$	$\epsilon^* = (4,13 + 0,28i)\epsilon_0$
Matériau A, $T = T_0$	$\epsilon^* = (4,37 + 0,32i)\epsilon_0$
Matériau D, $T = 1,33T_0$	$\epsilon^* = (4,66 + 0,37i)\epsilon_0$

Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut attendre d'un tel composite puisque celui-ci est proche, d'un point de vue morphologique, des matériaux élaborés au LSGC (cf. paragraphe 11.5).

11.6.1 Résultats des mesures de permittivité diélectrique à 1GHz

Des mesures ont été effectuées sur un banc d'impédance au Centre des Matériaux d'Evry de l'Ecole des Mines de Paris. Des échantillons ont été spécialement élaborés par EADS. Il s'agit de petites pastilles de 3 millimètres d'épaisseur et de 15 millimètres de diamètre. Elles sont en tout point identiques aux matériaux caractérisés précédemment, à l'exception d'une très légère porosité (inférieure à 5%).

Composite	Permittivité
Matériau C, $T = 0,66T_0$	$\epsilon^* = (15,0 + 8,0i)\epsilon_0$
Matériau A, $T = T_0$	$\epsilon^* = (47,7 + 34,0i)\epsilon_0$

Ces résultats sont conformes aux mesures effectuées par d'autres laboratoires, tels que le PIOM de Bordeaux et le LDIM-UPMC d'Orsay ; mais ils sont en totale contradiction avec les prévisions de comportement présentées précédemment. Cette différence ne peut s'expliquer par une défaillance du code, car celui-ci a été validé. La modélisation est, elle aussi, suffisamment précise pour être mise hors de cause. Par ailleurs, les valeurs de ϵ^* mesurées sortent des bornes d'ordre 1 (cf. Figure 11.12), qui constituent une stricte limite physique pour des propriétés diélectriques des constituants et une fraction volumique données. Les propriétés du noir de carbone, quoiqu'incertaines, ne peuvent expliquer une telle différence. En effet, avec des proportions de noir de carbone aussi faibles, même une exagération des propriétés diélectriques du noir de carbone implantées dans le code de prévision ne peuvent faire converger celui-ci vers les mesures. Ainsi il ne reste qu'une possibilité : Les propriétés de la résine sont plus élevées que prévu.

L'augmentation de la permittivité diélectrique de la résine ne peut s'expliquer que par la migration du noir de carbone dans la résine à cause du brassage intensif de celui-ci dans la résine lors de la préparation du bain. Les grains de noir de carbone sont alors légèrement érodés et du carbone turbo-stratique migre dans la résine augmentant sensiblement sa conductibilité. Le chapitre suivant étaye fortement cette hypothèse.

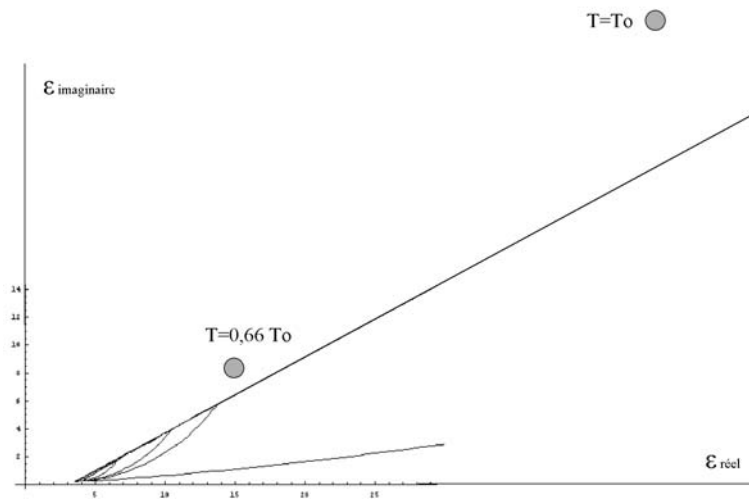


FIG. 11.12 – Mesures rapportées au bornes. Les permittivités mesurées sortent des bornes d'ordre 1!

Chapitre 12

Étude de la résine

Les écarts entre les mesures et les prévisions (de 1 à 2 ordres de grandeur) ne peuvent s'expliquer ni par une défaillance du code de prévisions de comportement diélectrique, ni par une erreur sur la modélisation de la structure, ni encore par une sous estimation des propriétés du noir de carbone. Ainsi, un composite résine noir de carbone possédant une permittivité diélectrique aussi élevée ne peut qu'avoir subi une modification chimique majeure de sa matrice. Nous testons maintenant l'hypothèse que du carbone a migré sous forme de plans nanométriques dans la résine, la rendant plus conductrice et relevant sensiblement ses propriétés.

Nous tentons dans ce chapitre de prouver cette hypothèse en deux temps. Tout d'abord une caractérisation chimique très locale par l'acquisition de spectres de perte d'énergie d'électrons traversant une zone très précise (champs de taille nanométrique) sous microscopie électronique en transmission (EELS) est effectuée. Cette mesure très locale ne teste qu'une zone infime du matériau. Ainsi dans une seconde partie, nous généralisons ce résultat par une observation de la résine à fort grandissement et un traitement d'image approprié (paramètres d'Haralick).

12.1 Étude la résine par EELS

Les spectres de perte d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy) ont été acquis avec un spectromètre GATAN 666 PEELS monté sur un microscope électronique en transmission de type Philips CM 20. Les observations ont été effectuées à 100 KeV, avec un angle de convergence de 2,7 mrad et un angle de collection dans le spectromètre de 3,7 mrad. La taille de faisceau est limité à 145 nanomètres. Ce choix à été guidé par les considérations suivantes :

- une mesure suffisamment locale (il faut un faisceau suffisamment petit pour pouvoir n'observer que du noir de carbone ou que de la résine entre les agrégats de noir de carbone).
- une intensité suffisante pour obtenir une bonne statistique sur le spectre.

- un étalement du faisceau suffisant pour éviter une pression de radiation des électrons trop élevé qui a pour conséquence de détruire l'échantillon ou de polluer la mesure.

Les mesures ont été effectuées en mode image. Un post traitement sur le spectre a permis l'élimination du bruit de fond et des interactions multiples (électrons interagissant plus d'une fois avec l'échantillon). Les spectres sont ensuite normalisés, en fonction de la surface du pic sans perte (électrons n'ayant pas interagi avec l'échantillon), afin de pouvoir les comparer.

Trois spectres ont été obtenus :

- spectre de la résine pure (échantillon de type B)
- spectre du noir de carbone obtenu en focalisant le faisceau sur un agrégat de noir de carbone (échantillons C, $T = 0,66T_0$)
- spectre de la résine "mixte" obtenu en focalisant le faisceau sur une région exempte de tout noir de carbone (échantillons C, $T = 0,66T_0$)

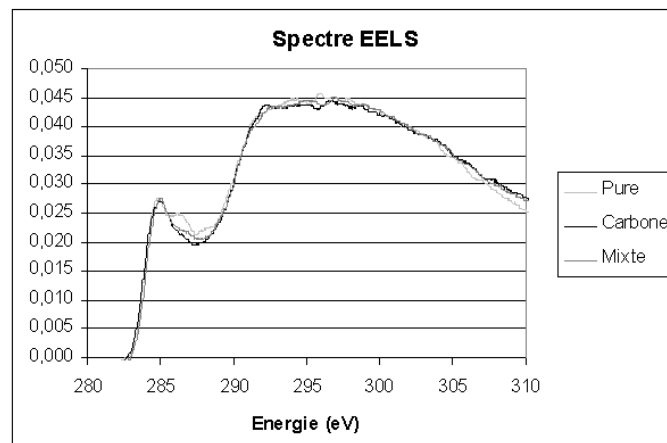


FIG. 12.1 – Spectres EELS

La figure 12.1 présente trois spectres (seuil carbone 282 eV), la résine pure, le noir de carbone et la résine qualifiée de "mixte". En supposant que les plans de carbone soient observés dans leur direction (100), il apparaît les signatures caractéristiques des liaisons π et σ à 285 et 295 eV.

Il est intéressant de constater que la structure fine de ces deux pics mettent en évidence des différences pour les trois observations. La figure 12.2 montre le détail du spectre à 285 eV. Il apparaît clairement 3 pics distincts pour la résine pure à 285 eV, 286,5 eV et 288,5 eV. Le noir de carbone, quant à lui, ne présente qu'un pic à 285 eV. Il est intéressant de constater que la résine "mixte" présente une signature plus proche du noir de carbone que de la résine pure. Les remarques effectuées sur le pic π à 285 eV peuvent être aussi faites pour le pic σ à 295 eV (figure 12.3).

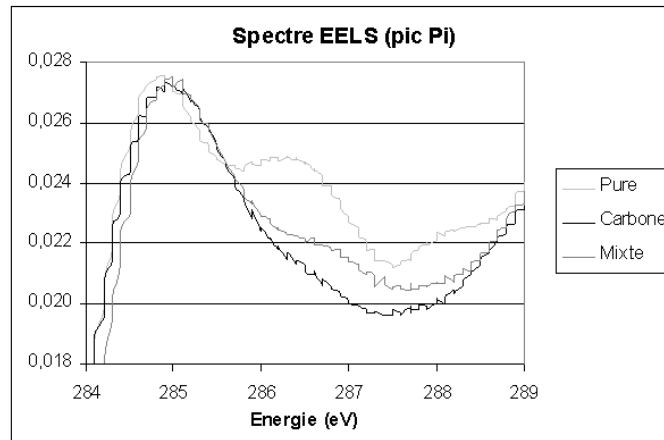


FIG. 12.2 – Spectres EELS, énergie de 285 eV

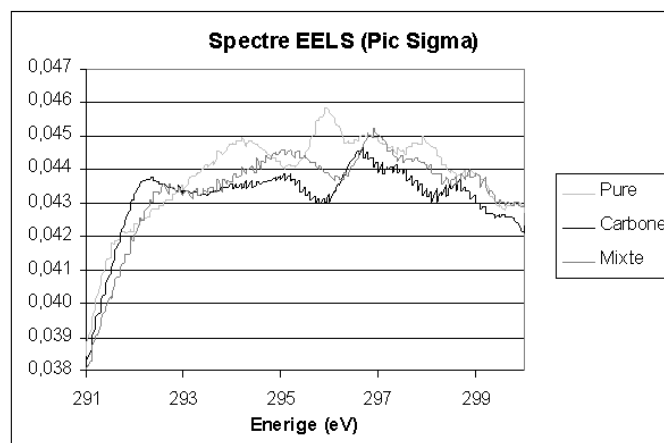


FIG. 12.3 – Spectres EELS, énergie de 295 eV

Nous interprétons ces résultats étonnants comme une migration de plans de carbone turbo-stratique, des sphéroïdes de noir de carbone vers la matrice. Cette migration intervient lors de la préparation du bain, où le noir de carbone est mélangé énergiquement à la résine. L'énergie du mélange peut être suffisante pour arracher des plans de carbone aux sphéroïdes et les disperser dans la matrice. La présence du carbone augmente la conductibilité de la matrice ainsi que ses propriétés de permittivité diélectrique.

Il est maintenant intéressant de se poser la question suivante. Les mesures EELS étant extrêmement locales, peut on généraliser ces résultats au matériau massif? Le meilleur moyen de répondre à cette question est d'effectuer une observation de la résine pure et de la résine "mixte" à très fort grandissement (550 000x) et d'observer leurs différences.

12.2 Étude de la résine par analyse d'images

Des échantillons de résine ont été observés à très fort grandissement ($\times 550000$) au microscope électronique en transmission. L'observation, effectuée en haute résolution à 300 KeV, a utilisé le contraste de phase avec une défocalisation Scharzer d'environ -50 nanomètres pour atteindre une résolution de l'ordre de 2,4 Angströms. Il est possible à cette échelle de distinguer à l'oeil des différences entre la résine pure (sans aucun noir de carbone) et de la résine située loin du noir de carbone dans le composite (résine "mixte").

La figure 12.4 montre une photographie de résine pure obtenue avec un grandissement de $\times 550000$. Il est impossible, même en focalisant l'attention sur un détail de l'image, de trouver un arrangement ou une orientation particulière de la texture. La même observation effectuée sur le composite résine/noir de carbone, à une certaine distance de tout grain de carbone, donne des résultats différents. En effet, il est possible de distinguer des alignements et des arrangements (figure 12.5). Ces arrangements semblent caractériser la présence de plans de carbone dans la résine.

A titre d'illustration, notons la différence entre la figure 12.5 (résine avec présence de plans de carbone) et la figure 12.6 qui est la photographie d'une sphéroïde de noir de carbone incluse dans la résine. Cela n'a rien de surprenant, et ces images sont volontairement exclues de l'étude de la résine. En effet seule la comparaison de la résine pure et de la résine située loin de tout noir de carbone (résine "mixte" supposée pure mais présentant des différences à l'oeil) nous intéresse.

Les différences, observées à l'oeil, doivent être caractérisées par des paramètres. Diverses méthodes à base de transformée de Fourier, covariance, granulométrie... ont été essayées, mais aucune n'a donné de résultats. Seuls les paramètres d'Haralick [Haralick(1973)] ont permis une différenciation des deux résines. En effet les paramètres d'Haralick focalisent la caractérisation sur une distance donnée précise, tandis que les autres mesures précédemment citées présentent des signatures fonction d'une distance. Cette information est trop riche.

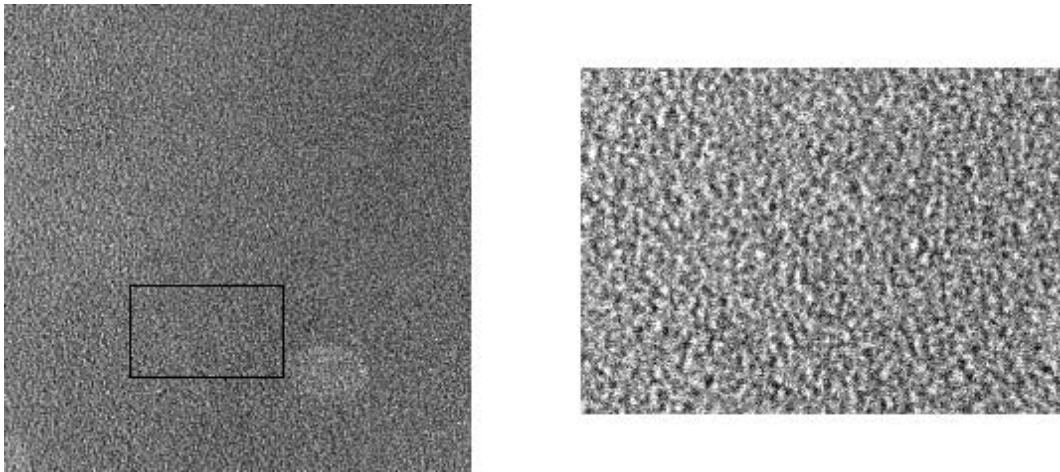


FIG. 12.4 – Image de résine pure

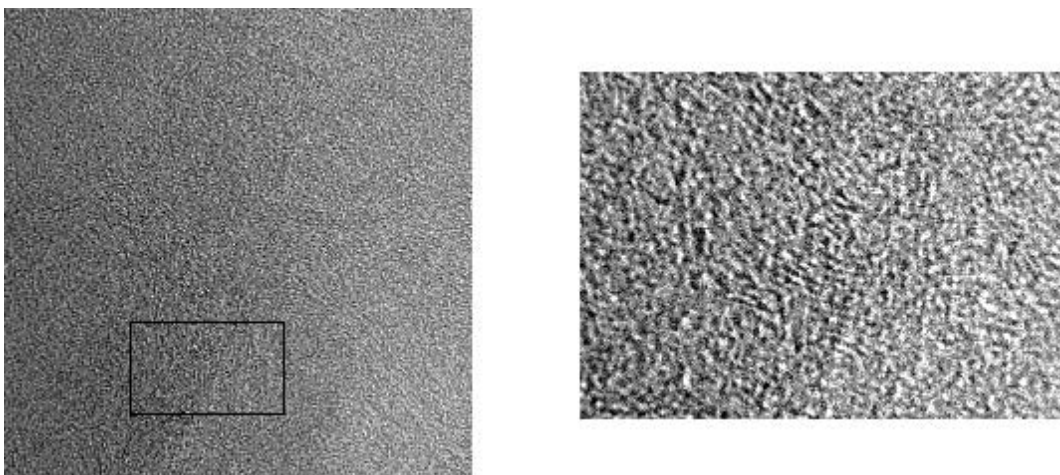


FIG. 12.5 – Image de résine contenant des plans de carbone

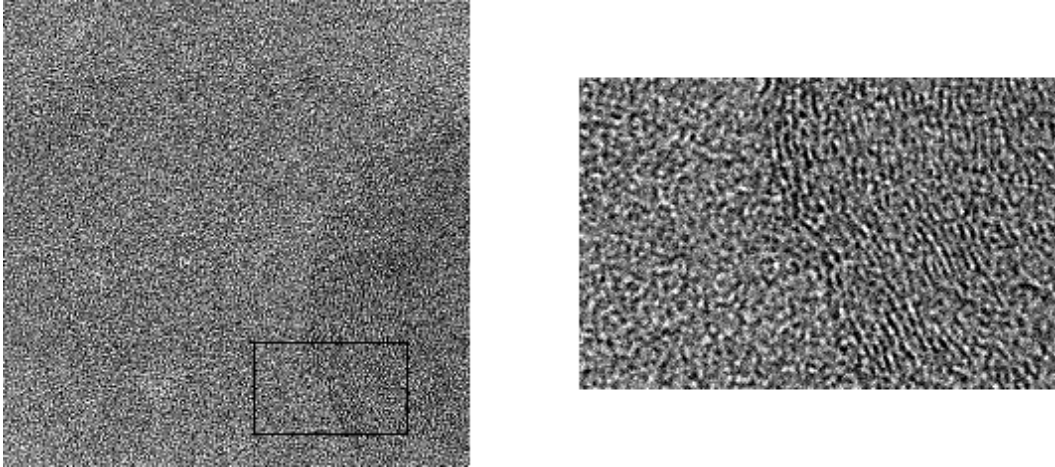


FIG. 12.6 – Image de résine avec présence d'un sphéroïde de noir de carbone

12.2.1 Rappel sur quelques paramètres d'Haralick

Les paramètres d'Haralick permettent de caractériser une image numérique (avec plusieurs niveaux de gris) d'un point de vue local. En effet, on considère chaque pixel avec son voisinage très proche, et toute information de corrélation d'un pixel avec son voisinage éloigné est exclue (ceci revient à se concentrer sur la pente initiale de la covariance numérique ou sur la partie haute fréquence de la transformée de Fourier). Pour cela, une matrice représentant les transitions de niveaux de gris de chaque pixel avec ses voisins proches est calculée. Des opérateurs sont ensuite appliqués sur cette matrice afin d'estimer des histogrammes caractérisant l'image. La procédure complète est détaillée ci après :

Considérons une image à 2 dimensions de taille N_x et N_y contenant N_g valeurs de niveaux de gris. Nous définissons :

$L_x = \{1, 2, 3, \dots, N_x\}$ l'ensemble du domaine spatial X et $L_y = \{1, 2, 3, \dots, N_y\}$ l'ensemble du domaine spatial Y. $L_x \times L_y$ représente l'ensemble des points de l'image possédant un niveau de gris $G \in \{1, 2, \dots, N_g\}$. Appelons I la fonction retournant le niveau de gris d'un point de l'image $I : L_x \times L_y \rightarrow G$. Nous pouvons alors définir pour $(i, j) \in G^2$ et $d < N_x$ et $d < N_y$.

$$P(i, j, d, 0^\circ) = \text{Card}\{((k, l)(m, n)) \in (L_y \times L_x) \times (L_y \times L_x) | \\ k - m = 0, |l - n| = d, \\ I(k, l) = i, I(m, n) = j\}$$

$$P(i, j, d, 45^\circ) = \text{Card}\{((k, l)(m, n)) \in (L_y \times L_x) \times (L_y \times L_x) | \\ (k - m = d, l - n = -d) \\ \text{ou } (k - m = -d, l - n = d), \\ I(k, l) = i, I(m, n) = j\}$$

$$P(i, j, d, 90^\circ) = \text{Card}\{((k, l)(m, n)) \in (L_y \times L_x) \times (L_y \times L_x) \mid \\ |k - m| = d, l - n = 0, \\ I(k, l) = i, I(m, n) = j\}$$

$$P(i, j, d, 135^\circ) = \text{Card}\{((k, l)(m, n)) \in (L_y \times L_x) \times (L_y \times L_x) \mid \\ (k - m = d, l - n = d) \\ \text{ou} (k - m = -d, l - n = -d), \\ I(k, l) = i, I(m, n) = j\}$$

Notons que chacun de ces opérateurs transforme une image $(L_y \times L_x)$ en une matrice de taille $N_g \times N_g$ symétrique. Les images que nous étudions n'ont pas d'anisotropie particulière. Ainsi, pour une distance d donnée, il est possible de calculer :

$$p_d(i, j) = \frac{1}{4} \left(\frac{P(i, j, d, 0^\circ)}{2N_y(N_x - d)} + \frac{P(i, j, d, 90^\circ)}{2N_x(N_y - d)} + \frac{P(i, j, d, 45^\circ)}{2(N_y - d)(N_x - d)} + \frac{P(i, j, d, 135^\circ)}{2(N_y - d)(N_x - d)} \right)$$

$p_d(i, j)$ est une expression normalisée. Ce sont les termes au numérateur qui permettent de normaliser cette expression. En effet, le nombre de termes $P(i, j, d, \theta)$, lorsque l'on somme sur i et j , dépend de d et θ . Prenons pour exemple $P(i, j, d, 0^\circ)$ qui a $(N_x - d)$ paires d'éléments sur chaque ligne X (l'angle 0° correspondant selon les définitions précédentes à l'axe X), multiplié par 2 car les deux sens sont comptabilisés (à cause du terme $|l - n| = d$) multiplié par N_y lignes. Le calcul est équivalent pour l'angle 90° . Pour les angles 45° et 135° , le même raisonnement s'applique sauf qu'il n'y aura que $2(N_x - d)(N_y - d)$ termes.

A partir de l'opérateur $p_d(i, j)$, à d fixé, il est possible de former la matrice P symétrique normée ($\sum_{i=1}^{N_g} \sum_{j=1}^{N_g} p(i, j) = 1$) contenant les éléments $p(i, j)$. A partir des éléments de cette matrice il est possible de faire les mesures suivantes :

Mesure d'Homogénéité de l'image :

$$f_1 = \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{j=1}^{N_g} (p(i, j))^2$$

Cette formule renvoie un résultat d'autant plus élevé que l'image est l'homogène. L'image la plus homogène possible est une image ne possédant qu'un seul niveau de gris ($f_1 = 1$).

Mesure du Contraste :

$$f_2 = \sum_{n=0}^{N_g-1} n^2 \left(\sum_{i=1}^{N_g} \sum_{\substack{j=1 \\ |i-j|=n}}^{N_g} p(i, j) \right)$$

Cette formule, équivalente au variogramme, donne du poids aux éléments $p(i,j)$ de la matrice P située loin de la diagonale. Ils représentent les fortes transitions de niveaux de gris entre pixels voisins. Cette mesure sera donc d'autant plus élevée que l'image est localement contrastée.

Mesure de d'Entropie

$$f_8 = \sum_{i=1}^{N_g} p(i, j)(i) \ln(p(i, j))$$

L'entropie est d'autant plus élevée que l'image est hétérogène. Contrairement à f_1 qui donnait particulièrement du poids aux valeurs de $p(i, j)$ élevées (signature d'un nombre important de transitions de niveaux de gris identiques caractéristiques de l'homogénéité d'une image), l'entropie accorde plus d'importance aux transitions rares, caractéristiques d'une image hétérogène.

Appliqués sur un grand nombre d'images, ces opérateurs forment des histogrammes permettant de différencier la résine pure de la résine constituant le composite.

12.2.2 Méthode de travail

Des images ont été acquises spécifiquement pour cette expérience au microscope électronique en transmission avec un très fort grandissement ($X550000$) à comparer au ($X17100$) des images acquises pour l'étude de répartition du noir de carbone dans la résine. Lors de ces observations, toutes effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, 3 types d'images ont été obtenues :

- Des images de résine pure sur les matériaux de type B (cf. tableau 1.1)
- Des images de résine "mixte" (dans des zones où aucun sphéroïdes de noir de carbone n'est visible) obtenues sur des matériaux chargés de type A, C ou D.

Les images obtenues ont été numérisées à 2000 dpi. Ainsi, leur résolution est 100 fois supérieure à celle de l'étude de la répartition du noir de carbone (chaque pixel représente alors 0,3 Angström). Des zones d'intérêt de 2048 x 2048 pixels ont été sélectionnées.

Il est intéressant de savoir maintenant quelle taille d'image va être utilisée pour calculer les paramètres d'Haralick. En effet, une image renvoyant une valeur pour chaque paramètre, ces paramètres formant ensuite un histogramme, il est intéressant d'avoir le plus d'images possible (des images de 2048x2048 pixels étant probablement inutilement grande).

Ainsi les images sont divisées en sous images de tailles variant de 4x4 pixels à 2048x2048 pixels. Et la stabilité des paramètres d'Haralick est étudiée. Les figures 12.7 et 12.8 présentent ces résultats. Il apparaît que la stabilité est atteinte pour des images de taille supérieure à 100 pixels de côté. C'est cette taille qui est utilisée par la suite.

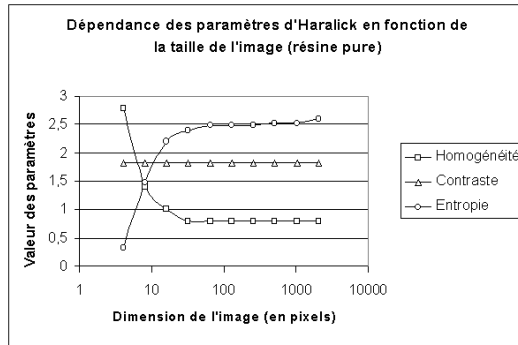


FIG. 12.7 – Influence de la taille des images sur les paramètres d'Haralick (résine pure)

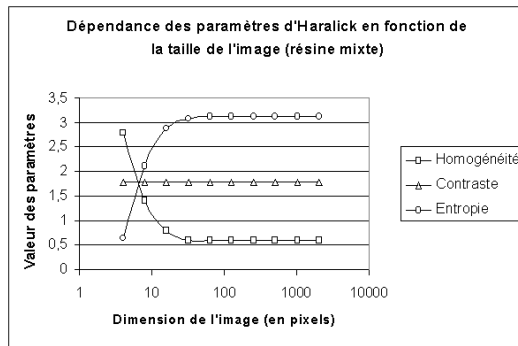


FIG. 12.8 – Influence de la taille des images sur les paramètres d'Haralick (résine mixte)

Ainsi chaque image de 2048x2048 pixels est échantillonnée en 400 petites images de 100 x 100 pixels. Au total, l'étude a porté sur 3600 images de résine pure et 17600 images de résine "mixte". Les paramètres d'Haralick ont été appliqués sur chacune de ces images de résine et le résultat des mesures placé dans un histogramme. Les résultats présentent donc une forte stabilité statistique. Ce travail a été effectué en collaboration avec le Professeur Sidnei Paciornik du DMCC PUC de Rio de Janeiro (Brésil).

12.2.3 Résultats

Les résultats d'homogénéité f_1 , de contraste f_2 et d'entropie f_8 nous permettent de mettre clairement en évidence une différence entre la résine pure et la résine mixte. De plus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La résine pure présente moins de variations de propriétés. Ainsi l'uniformité et l'entropie présentent des pics plus fins.
- Pour ces trois mesures, il existe une population non négligeable d'images de résine "mixte" présentant les mêmes valeurs d'uniformité de contraste et d'entropie que la résine pure. Ainsi il semble qu'il existe des zones de résine "mixte" semblables à la résine pure et d'autres différentes.
- L'homogénéité de certaines images de résine mixte est plus élevée que celle de la résine pure, de même que leurs entropies sont plus faibles. Cela signifie que certaines images de résine mixte sont plus ordonnées. Ceci s'interprète par la présence d'alignements de pixels de même niveau de gris, caractéristique de la présence de plan de carbone turbo-stratique ayant migré dans la résine.

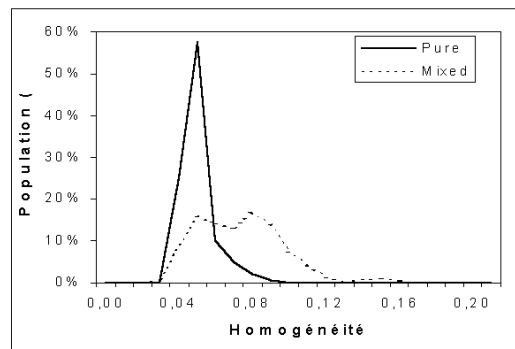


FIG. 12.9 – Mesure d'homogénéité

Nous pouvons donc conclure que la présence du carbone dans le composite a une influence, en terme d'arrangement, même à grande distance sur la résine. Il semble donc probable que lors de la préparation du composite, l'énergique mélange appliqué au noir de carbone disperse une partie de celui ci, sous forme de nano-plans de carbone (le noir de carbone étant constitué d'un amas de plans de carbone liés par des forces de Van der Waals pouvant éventuellement "s'éplucher comme un oignon"), dans la résine modifiant ses

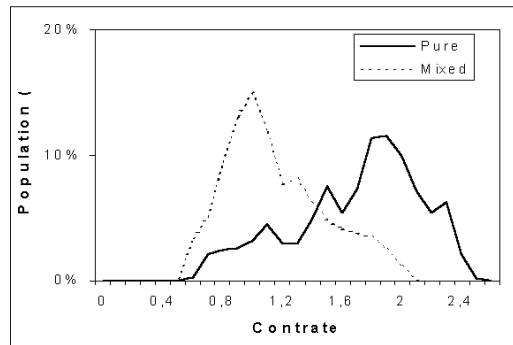


FIG. 12.10 – Mesure de contraste

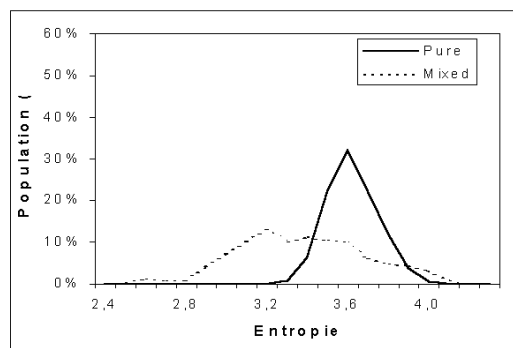


FIG. 12.11 – Mesure d'entropie

propriétés diélectriques.

Conclusion

Nous avons présenté et validé un code prévision de comportement diélectrique pouvant homogénéiser les propriétés d'un composite de très fort contraste.

Malgré une validation correcte du code et une modélisation rigoureuse de la morphologie du composite résine noir de carbone élaboré par EADS, les résultats des prévisions diffèrent d'un à deux ordres de grandeur par rapport aux mesures effectuées par les autres équipes PIOM et LGEP. En effet, les mesures montrent que le composite résine / noir de carbone possède des propriétés diélectriques bien supérieures à celles des prévisions.

Ainsi, une partie du carbone s'est "désagrégée" au cours du broyage. Seul un fort grossissement au microscope et l'utilisation d'outils morphologiques adaptés permet de trahir sa présence. Ainsi celui-ci augmente grandement la conductibilité et la permittivité du composite.

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif de proposer des solutions dans le but de permettre la prévision de comportement diélectrique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie.

Dans ce cadre, un outil complet est présenté. Celui-ci, quelque soit le matériaux étudié, suit la même méthodologie. Une description à deux ou trois dimensions est obtenue, la structure du matériaux est caractérisé dans le but ensuite de la simuler. Ici, deux matériaux ont été étudiés avec des méthodes d'acquisition d'images, de caractérisation et de simulation de structure différentes. La simulation permet ensuite l'application d'un code de calcul capable de prévoir le comportement diélectrique du matériau.

Deux matériaux ont été étudiés ici. Un nano-composite résine / noir de carbone élaboré par EADS. Ce nano-matériau est étudié par microscopie électronique en transmission, la théorie des modèles de structures aléatoires permet sa caractérisation puis sa simulation à deux puis trois dimensions. Le second matériaux est une micro-structure à base d'inclusions de Silice ou Zircone-Silice noyées dans une matrice d'Aluminium ou de PMMA. Un arsenal complet de d'opérateurs morphologiques y a été appliqué, permettant une caractérisation suffisamment précise pour comprendre l'influence des modes d'élaboration sur la répartition spatiale des inclusions.

Enfin, un code de prévision de comportement diélectrique reposant sur un calcul numérique basé sur l'itération de fonctions de Green dans l'espace de Fourier est présenté et validé. Ce code nous a permis de mettre en évidence une anomalie concernant le composite résine / noir de carbone. Une étude approfondie de la résine nous a permis de comprendre qu'une petite partie du noir de carbone diffuse dans la résine augmentant sa conductivité. Ainsi les propriétés du matériau augmentent de façon significative (de 1 à 2 ordres de grandeur).

Bibliographie

- [Bargiel(1991)] M. Bargiel, J. Moscinski, C-language program for the irregular close packing of hard spheres, *Computer physics Communications* 64, 183-192, 1991.
- [Beran(1965)] M. J. Beran, Use of a variationnal approach to determine bounds for the effective permittivity in random media, *Il Nuovo Cimento* 38, 771-782, 1965.
- [Beran(1968)] M. J. Beran, *Statistical Continuum Theories*, J. Wiley, New York, 1968.
- [Bergman(1980)] D.J. Bergman, The dielectric constant of a composite material - A problem in classical physics, *Phys. Rep.*, 43 C, 377-407, 1980.
- [Bergman(1985)] D.J. Bergman, Bulk physical properties of composite media, in *Les Méthode d'Homogénéisation : Théorie et application en physique*, Coll de la Dir des études et recherches de l'Electr de France, Eyrolles, Paris, 1-128, 1985.
- [Bergman(1992)] D.J. Bergman, Bulk effective dielectrique constant of a composite with a periodic microgeometry, *Physical Review B*, Vol 43, Number 23, 15 juin 1992.
- [Bonnecaze(1991)] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, The effective conductivity of random suspensions of spherical particles, *Proc. Roy. Soc. A* 432, pages 445-465, 1991.
- [Cailletaud(1994)] G. Cailletaud, D. Jeulin, P. Rolland, Size effect on elastic properties of random composites, *Engineering Computations*, Vol 11, Pages 99-110, 1994
- [Cheng(1998)] H. Cheng, L. Greengard, A Method of Images for the Evaluation of Electrostatic Fields in Systems of Closely Spaced Conducting Cylinders, *SIAM Journal on Applied Mathematics*, Volume 58, Number 1, Pages 122-141, 1998.
- [Cheng(1999)] H. Cheng, L. Greengard and V. Rokhlin, A fast adaptive multipole algorithm in three dimensions, *Journal of Computational Physics*, 155, pages Pages 468-498, 1999.
- [Coent(1996)] A. Le Coënt and D. Jeulin, Bounds of effective physical properties for random polygons composites, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II b* 323, 299, 1996.
- [Coent(1995)] A. Le Coënt, *Observation Microstructurales et Modélisation Statistique des propriétés Diélectriques de Composite*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Mars 1995.
- [Coster(1985)] M. Coster, J.L. Chermant, *Précis d'analyse d'images*, Edition du CNRS, 1985.
- [Decker(1998)] L. Decker, D. Jeulin, I. Tovina, 3D Morphological Analysis of the Connectivity of a Medium, *Acta Stereol* 17/1, pages 107-112, 1998.

- [Delarue(2000a)] A. Delarue, D. Jeulin, Prédiction du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie, Rapport d'avancement N. 13/00/MM, Ecole des Mines de Paris, Mars 2000.
- [Delarue(2000b)] A. Delarue, D. Jeulin, Caractérisation morphologique 3D des matériaux de structure hétérogènes par microtomographie X et traitement d'image pour la prédiction de comportement mécanique, Rapport de contribution au programme matériau du CNRS, Thème 12a, Projet n°104, N. 27/00/MM, Ecole des Mines de Paris, Octobre 2000.
- [Delarue(2001a)] A. Delarue, D. Jeulin, Multi-scale simulation of spherical aggregates, Proceeding 8th European Congress for Stereology and Image Analysis, ENSAM Bordeaux, Septembre 2001.
- [Delarue(2001b)] A. Delarue, D. Jeulin, 3D Morphological Characterization of Composite Materials with Spherical Aggregates, N. 31/01/MM, soumis à Image Analysis and Stereology, Juin 2001.
- [Elsayed(1974)] M. A. Elsayed, Bounds for effective thermal, electrical, and magnetic properties of heterogeneous materials using high order statistical information, *J. Math. Phys.* 15 (11), 2001-2015, 1974.
- [Eyre(1999)] D. J. Eyre, G. W. Milton, A fast numerical scheme for computing the response of composites using grid refinement, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 6 pages : 41-47, Février 1999.
- [Fu(1998)] Y. Fu K.J. Klimkowski G.J. Rodin E. Berger J.C. Browne J.K. Singer R.A. Geijin van de and K.S. Vemaganti, A fast solution method for three-dimensional many-particle problems of linear elasticity, *Int. J. Num. Meth. Eng.* 42, pages 1215-1229, 1998.
- [Greengard(1994)] L. Greengard, M. Moura, On the numerical evaluation of electrostatic fields in composite materials, Cambridge Univ. Press, *Acta Numerica*, pages 397-410, 1994.
- [Haralick(1973)] R. M. Haralick, Textural Features for Image Classification, *IEEE Transactions on systems, Man, and Cybernetics*, Vol SMC-3, N°6, November 1973.
- [Hashin(1962)] Z. Hashin and S. Shtrikman, A variationnal approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, *Journ. Appl. Phys.* 33, 3125-3131, 1962.
- [Helsing(1995)] J. Helsing and K. Samuelsson, Electrostatics of anisotropic inclusions in anisotropic media, *J. Appl. Phys.* 78, pages 2498-2503, 1995.
- [Helsing(1996)] J. Helsing, Thin bridges in isotropic electrostatics, *J. Comp. Phys.* 127, pages 142-151, 1996.
- [Helsing(1998)] J. Helsing, A high-order accurate algorithm for electrostatics of overlapping disks, *J. Stat. Phys.* 90, pages 1461-1473, 1998.
- [Hou(1997)] T.Y. Hou, Z. Li S. Osher and H. Zhao, A Hybrid Method for Moving Interface Problems with Application to the Hele-Shaw Flow, *J. Comput. Phys.* 134, pages 236-252, 1997.

- [Hou(1999)] T. Y. Hou, X. H. Wu and Z.Q. Cai, Convergence of a Multiscale Finite Element Method for Elliptic Problems With Rapidly Oscillating Coefficients, *Math. Comput.* 68, pages 913-943, 1999.
- [Jeulin(1991)] D. Jeulin, Modèles morphologiques de structure aléatoires et de changement d'échelle, Thèse de Doctorat d'État, Université de Caen, 1991.
- [Jeulin(1995)] D. Jeulin and A. Le Coënt, Morphological Modeling of random composites, in *Continuum Models Discrete System, Proceedings of 8th Internatioanl Symposium*, Varna, Bulgarie, ed. K.Z. Markov, Pages 199-206, 1996.
- [Jeulin(1996)] D. Jeulin, L. Savary, Prediction of the permittivity of random composites by morphological modeling, *Physica A* 241 pages : 310-319, Invited lecture ETOPIM 4 Conference (23-30 july 1996 Moscow-St-Petersburg).
- [Jeulin(1997)] D. Jeulin, L. Savary, Effective complex permittivity of random composites, *Journal de Physique 1 France*, section Condensed Matter, 1123-1142, 1997.
- [Jeulin] D. Jeulin, Morphological models of random structures, CRC press, in preparation.
- [Kim(1990)] I.C. Kim, S. Torquato, Determination of the Effective Conductivity of Heterogeneous Media by Brownian Motion Simulation, *Journal of Applied Physics*, 68, page 3892, 1990.
- [McLachlan(1992)] D. S. McLachlan, A. Priou, Modeling the Permittivity of Composite Materials with a General Effective Medium Equation, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 6 (9) pages : 1099-1131, 1992.
- [Marchand(1998)] C. Marchand, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à matrice thermodurcissable et à inclusion de noir de carbone en vue de l'étude de leurs propriétés absorbantes aux ondes hyperfréquences, Institut National Polytechnique de Lorraine, Novembre 1998.
- [Matheron(1967)] G. Matheron, *Eléments de théorie sur les milieux poreux*, Masson en *C^{ie}* ed. Paris, 1967.
- [Matheron(1972)] G. Matheron, Ensembles aléatoires, ensembles semi-Markoviens et polyèdres poissoniens, *Advances in Applied Probability*, 4 (3), 508-541, 1972.
- [Matheron(1975)] G. Matheron, *Random sets and integral geomatry*, J. Wiley, New York, 1975.
- [Matheron(1976)] G. Matheron, La formule de Crofton pour les sections épaisses, *J. Appl. Prob.* 13, 707-713, 1976.
- [Miles(1976)] R.E. Miles, P.Davis, Precise and general conditions for the validity of a comprehensive set of stereological fundamental formulae, *J of Micr* 107 part 3, 211-226, 1976.
- [Milton(1979)] G. W. Milton, Theoretical studies of the transport properties of inhomogeneous media, University of Sidney, Report, No. TP 79/1, 1979.
- [Milton(1980)] G. W. Milton, Bounds on the complex dielectric constant of a composite material, *Appl. Phys. lett.* 37 (3), 300-302, 1980.

- [Milton(1981a)] G. W. Milton, Bounds on the transport and optical properties of a two-component composite material, *J. Appl. Phys.* 52 (8), 5294-5304, 1981.
- [Milton(1981b)] G. W. Milton, Bounds on electromagnetic, elastic, and other properties of two-component composites, *Phys. Rev. Lett.* 46 (8), 542-545, 1981.
- [Milton(1981c)] G. W. Milton, R. C. McPhedran and D. R. McKenzie, Bulk effective dielectric constant of a composite with a periodic microgeometry, *Appl. Phys.* 25, 23-28, 1981.
- [Milton(1982)] G. W. Milton, Bounds on elastic and transport properties of two-component composites, *J. Mech. Phys. Solids* 30 (3), 177-191, 1982.
- [Moulinec(1994)] Moulinec H. and Suquet P., A fast numerical method for computing the linear and nonlinear mechanical properties of composites, *C. R. Acad. Sci. Paris Vol.318*, pp.1417-1423, 1994.
- [Moulinec(1998)] H. Moulinec, P. Suquet, Computer methods in applied mechanics and engineering, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 157 pages : 69-94, 1998.
- [Moulinec(2001)] H. Moulinec, P. Suquet, J.C. Michel, A Computational Method Based on Augmented Lagrangians and Fast Fourier Transforms for Composites with High Contrast, *CMES, Vol 1 n°2*, pages 79-88, 2001.
- [Rodin(1993)] G.J. Rodin, The Overall Response of Materials Containing Spherical Inhomogeneities, *Int. J. Solids Structures*, 30, pages 1849-1863, 1993.
- [Savary(1996)] L. Savary, Préviation du Comportement Electromagnétique de Matériaux Composites à partir de leur Morphologie, Ecole des Mines de Paris, Mai 1996.
- [Savary(1997)] L. Savary, Préviation du Comportement Electromagnétique de Matériaux Composites à partir de leur Morphologie, Ecole des Mines de Paris, Janvier 1997.
- [Savary(1998a)] L. Savary, Recueil des travaux de Laurent Savary, Ecole des Mines de Paris, Septembre, 1998.
- [Savary(1998b)] L. Savary, Préviation du Comportement Electromagnétique de Matériaux Composites à partir de leur Morphologie, Ecole des Mines de Paris, Novembre 1998.
- [Savary(1999)] L. Savary, D. Jeulin, A. Thorel, Morphological analysis of carbon-polymer composite materials from thick sections, *Acta Stereologica* 18 (3), pages : 297-303, 1999.
- [Schwartz(1989)] L. M. Schwartz and J. R. Banavar, Calculation of Electrical Transport in Continuum Systems by Diffusion Simulation, *Physica A* 157, pages 230-234, 1989.
- [Serra(1982)] J. Serra, *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press London, 1982.
- [Stoyan(2001)] D. Stoyan, A. Bezrukov, M. Bargiel, Spatial statistics for simulated packings of spheres, *Proceeding 8th European Congress for Stereology and Image Analysis, ENSAM Bordeaux*, Septembre 2001.

- [Tao(1990)] R. Tao, Z. Chen and P. Sheng, Bulk effective dielectric constant of a composite with a periodic microgeometry, *Phys. Rev. B* 41, page 2417, 1990.
- [Torquato(1983)] S. Torquato and G. Stell, Microstructure of two-phase random media. III. The n-point matrix probability function for fully penetrable spheres, *J. Chem. Phys.* 79 (3), 1505-1510, 1983.
- [Torquato(1991)] S. Torquato, Random heterogeneous media : Microstructure and improved bounds on effective properties, *Appl. Mech. Rev.* 44 (2), 37-76, 1991.

Table des figures

1.1	Élaboration du matériau	20
1.2	Description du Matériau, Première approche	20
1.3	Étape 1 : Découpage et collage	22
1.4	Étape 2 : Résinage et tronçonnage	22
1.5	Modes d'observation	22
1.6	Image initiale : Grandissement X17100, 1.5 micron de côté	26
1.7	Image binaire	27
2.1	Calcul de $T(K)$ par analyse d'image. K est un carré. Le point où le test $K \cap A$ est effectué se trouve au centre du carré	30
2.2	Dilatation $A \oplus \check{K}$ et érosion $A \ominus \check{K}$ d'une image par un carré centré	31
2.3	Réalisation d'un modèle hiérarchique à deux échelles : mosaïque poissonnienne / schéma Booléen de disques.	37
2.4	Trois Schémas booléens de sphères servant de base à la modélisation du matériau élaboré par EADS	37
2.5	Intersection des deux premiers puis des trois schéma booléens de base	38
2.6	Section induite par une lame et par un plan	39
2.7	Une section de X d'épaisseur e est équivalente à une section d'épaisseur nulle de $X \oplus e$	40
2.8	Covariance Matériau To	43
2.9	Simulation Matériau To	44
2.10	Matériau A réel	44
2.11	Covariance Matériau 0,6 To	45
2.12	Simulation Matériau 0,6 To	46
2.13	Matériau C réel	46
2.14	Covariance Matériau 1,3 To	47
2.15	Simulation Matériau 1,3 To	48
2.16	Matériau D réel	48
2.17	Reconstruction 3D du matériau C. T=0,6 To	52
2.18	Reconstruction 3D du matériau D. T=1,3 To	53
3.1	Convention d'orientation de la déformation	62
3.2	Convention d'orientation de la compression	63
3.3	Convention d'orientation de l'extrusion	64
3.4	Découpe des images de matériau	65

3.5	Segmentation des images de matériau	66
3.6	Images avant recollement	66
3.7	Images après recollement	67
4.1	Détermination de la taille d'érosion optimale	72
4.2	Individualisation des grains et labélisation	72
4.3	Propagation de labels, vue en 2D	73
4.4	Polyèdres de Voronoï	74
4.5	Granulométrie des matériaux étudiés	74
5.1	Covariance du matériau Fred1, homogène 40%	76
5.2	Covariance du matériau Fred2, Déformé 40%	76
5.3	Covariance du matériau Jmc2c, Compressé 20%	77
5.4	Covariance du matériau Jmc3c, Compressé 35%	77
5.5	Covariance du matériau Jmc2e, Extrudé 20%	78
5.6	Covariance du matériau Jmc3e, Compressé 35%	78
5.7	$P_{ij}(h)$ du matériau Fred1, Homogène 40%	79
5.8	$P_{ij}(h)$ du matériau Fred2, Déformé 40%	79
5.9	$P_{ij}(h)$ du matériau Jmc2c, Compression 20%	80
5.10	$P_{ij}(h)$ du matériau Jmc3c, Déformé 35%	80
5.11	$P_{ij}(h)$ du matériau Jmc2e, Extrusion 20%	81
5.12	$P_{ij}(h)$ du matériau Jmc3e, Déformé 35%	81
5.13	Chemin le plus court reliant les deux bords et passant par un point donné	82
5.14	Tortuosité, matériau Fred Homogène, 40%	83
5.15	Tortuosité, matériau Jmc2 20%	84
5.16	Tortuosité, matériau Jmc3 35%	84
6.1	Fonction distance matériau Fred, 40%	86
6.2	Fonction distance matériau Jmc2, 20%	87
6.3	Fonction distance matériau Jmc3, 35%	88
6.4	Fraction volumique locale, matériau Fred1 homogène, 40%	89
6.5	Fraction volumique locale, matériau Fred2 déformé, 40%	90
6.6	Fraction volumique locale, matériau Jmc2c Comprimé, 20%	90
6.7	Fraction volumique locale, matériau Jmc2e Extrudé, 20%	91
6.8	Fraction volumique locale, matériau Jmc3c Comprimé, 35%	91
6.9	Fraction volumique locale, matériau Jmc3e Extrudé, 35%	91
6.10	Convention sur les angles (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)	93
6.11	Projection des angles sur un plan (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)	93
6.12	Projection des angles sur un axe (cas de φ dans le plan perpendiculaire à l'axe z)	93
6.13	Diagramme des angles perpendiculaires à X, matériau Jmc3c Compressé, 35%	94
6.14	Diagramme des angles perpendiculaires à Y, matériau Jmc3c Compressé, 35%	94
6.15	Diagramme des angles perpendiculaires à Z, matériau Jmc3c Compressé, 35%	95
6.16	Effet de la compression sur la répartition des inclusions	95

6.17	Effet de l'extrusion sur la répartition des inclusions	96
6.18	Diagramme des angles perpendiculaires à X, matériau Jmc3e Extrudé, 35% .	96
6.19	Diagramme des angles perpendiculaires à Y, matériau Jmc3e Extrudé, 35% .	97
6.20	Diagramme des angles perpendiculaires à Z, matériau Jmc3e Extrudé, 35% .	97
6.21	Effet de l'extrusion sur la répartition des inclusions	97
6.22	Diagramme des angles, matériau Jmc2c Compressé, 20%	98
6.23	Diagramme des angles, matériau Jmc2e Extrudé, 20%	99
6.24	Effet de la déformation sur la répartition des inclusions	99
6.25	Diagramme des angles, matériau Fred1 Homogène, 40%	100
6.26	Diagramme des angles, matériau Fred2 Homogène, 40%	101
7.1	Histogramme du nombre local de grains : à cette échelle, la structure est isotrope	104
7.2	Histogramme du nombre local de grains : à cette échelle, la structure est anisotrope	104
7.3	Histogramme du nombre local de grains, matériau Fred1 Homogène	106
7.4	Histogramme du nombre local de grains, matériau Fred2 Déformé	107
7.5	Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc2c agrégé	107
7.6	Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc3c agrégé	108
7.7	Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc2e aligné	108
7.8	Histogramme du nombre local de grains, matériau Jmc3c aligné	108
8.1	Test de convergence	114
9.1	Construction des bornes analytiques	133
9.2	Bornes analytiques appliquées au nano-composite résine / noir de carbone .	137
10.1	Portée intégrale pour des contrastes allant de 10 à 10000 avec des surfaces allant de 32^2 à 512^2	147
11.1	Accord parfait entre calcul numérique et analytique	150
11.2	Modèle de feuilles mortes de disques biphasés	151
11.3	Modèle de feuilles mortes de disques biphasés	152
11.4	Variation des résultats du code en fonction de la fraction volumique de la réalisation	152
11.5	Sphères 3D ordonnées en réseau cubique simple de densité 20% et 90% (avec recouvrement)	153
11.6	Permittivité effective d'un réseau cubique simple, obtenu par différents modèles	154
11.7	Réseau 2D de carrés de densité 10% et 40%	155
11.8	Permittivité effective d'un réseau 2D de carrés, obtenu par différents modèles	155
11.9	Profil du champ de polarisation généré par une sphère aux propriétés diélectriques élevées	156
11.10	Profil du champ de polarisation généré par une cavité dans une matrice aux propriétés diélectriques élevées	157
11.11	Comparaison Simulation-mesure pour une composite Silice-PMMA	158

11.12 Mesures rapportées au bornes. Les permittivités mesurées sortent des bornes d'ordre 1!	161
12.1 Spectres EELS	164
12.2 Spectres EELS, énergie de 285 eV	165
12.3 Spectres EELS, énergie de 295 eV	165
12.4 Image de résine pure	167
12.5 Image de résine contenant des plans de carbone	167
12.6 Image de résine avec présence d'un sphéroïde de noir de carbone	168
12.7 Influence de la taille des images sur les paramètres d'Haralick (résine pure) .	171
12.8 Influence de la taille des images sur les paramètres d'Haralick (résine mixte)	171
12.9 Mesure d'homogénéité	172
12.10 Mesure de contraste	173
12.11 Mesure d'entropie	173

Liste des tableaux

1.1	Liste des matériaux étudiés	21
1.2	Visualisation de l'interface du composite résine noir de carbone avec la colle (cf. figure 1.3). A cette échelle, le carbone est réparti de façon homogène . .	24
2.1	Paramètres du modèle du matériau A	43
2.2	Paramètres du modèle du matériau C	45
2.3	Paramètres du modèle du matériau D	47
2.4	Résultat des mesures de teneur volumique	49
2.5	Résultat des mesures de teneur massique	49
2.6	Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau A ($T_0=4\%$) . .	50
2.7	Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau C ($T = 0,6 T_0$)	50
2.8	Paramètres du modèle corrigé (épaisseur 50 nm) du matériau D ($T = 1,3 T_0$)	50
2.9	Résultats des mesures de densité volumique de noir de carbone	54
3.1	Propriétés mécaniques des constituants	62
3.2	Visualisation des matériaux étudiés	68
4.1	Fraction volumique des grains	69
4.2	Érosion linéaire des grains	71
8.1	Simulation du matériau Fred 2	116
8.2	Comparaison des histogrammes simulés et de référence pour le matériau Jmc3c : les trous, à gauche, et les agrégats, à droite, sont difficiles à simuler par cette méthode	117
8.3	Simulation du matériau Jmc2c agrégé 20%	118
8.4	Simulation du matériau Jmc3c agrégé 35%	118
8.5	Simulation du matériau Jmc2e avec alignement 20%	118
8.6	Simulation du matériau Jmc3e avec alignement 35%	119
11.1	Permittivité effective d'un réseau cubique simple, obtenu par différents modèles	154
11.2	Permittivité effective d'un réseau 2D de carrés, obtenu par différents modèles	155

Résumé

Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie

Prévoir le comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur morphologie peut être effectué en deux étapes : la description du matériaux, sa caractérisation, sa modélisation dans le but de le simuler d'une part et l'application d'un code de prévision de comportement d'autre part.

Dans un premier temps, un nano-matériau composite résine / noir de carbone, élaboré par EADS pour des applications érospatiale, est observé par microscopie électronique en transmission, caractérisé par des mesures morphologiques, modélisé et simulé par des modèles de structures aléatoires.

Un autre composite à base d'inclusions de Silice ou Zircon-Silice noyées dans une matrice d'Aluminium ou PMMA est présenté par un arsenal d'outils morphologiques. Outre la caractérisation, ces outils permettent de comprendre l'influence des modes d'élaboration sur la morphologie. Par ailleurs une méthode originale de simulation de structures hétérogènes et anisotropes à base de sphères dures est présenté.

A partir des simulations réalisées un code de calcul reposant sur l'itération de fonctions de Green dans l'espace de Fourier à été développé. Ce code nous a permis de mettre en évidence une anomalie de comportement diélectrique concernant la résine. Cette anomalie à été vérifiée par des spectres de perte d'énergie d'électrons (EELS) et le résultat confirmé par analyse d'image en haute résolution.