

# Chapitre 4

## Collecteur de courant

Ce chapitre permet, dans un premier temps, d'introduire les constituants mis en œuvre dans le collecteur de courant. Dans un second temps, nous verrons comment les images de ces matériaux composites ont été traitées afin d'obtenir des images à trois phases du matériau réel. Enfin, la caractérisation de chacune des phases via des mesures morphologiques clôturera ce chapitre. Ce matériau est chronologiquement le dernier matériau étudié dans cette thèse. En effet, la première série d'images exploitables de ce matériau a été obtenue en Avril 2015 à l'échelle de la mousse et au mois de Juin 2015 à l'échelle de la céramique. Nous venons par ailleurs de dévoiler que ce matériau présente deux échelles caractéristiques. Nous étudions parallèlement ces deux échelles pour les problématiques de segmentation et de caractérisation.

### 4.1 Matériaux mis en œuvre dans le collecteur de courant

#### 4.1.1 Présentation du matériau

Le collecteur de courant est spécifique aux PAC du projet Evolve dans la mesure où il résulte de l'architecture de la pile présentée Fig. 2. Cette couche a pour fonction la collecte du courant électrique fourni par l'anode active (présentée au Chapitre 3) mais aussi, d'assurer la tenue mécanique de l'ensemble de la PAC.

Ce matériau composite (voir Fig. 4.1) est réalisé à partir d'une mousse de NiCrAl fabriquée par Alantum (WP2) qui est ensuite imprégnée par une céramique poreuse (LST-Pores) du même type que la céramique (LST-GCO-Pores) étudiée pour les anodes Chapitre 3. Cette imprégnation permet d'ajouter à la mousse (support mécanique), une céramique conductrice, compatible thermo-mécaniquement avec l'anode à laquelle le collecteur de courant est apposé (voir Fig. 2). De plus, l'association de la céramique à la mousse permet de renforcer les propriétés mécaniques du collecteur de courant, propriété recherchée pour assurer la tenue mécanique de la pile. Une fois l'imprégnation effectuée, le collecteur est laminé afin de compacter l'ensemble de la structure *mousse-céramique*.

Dans un premier temps, l'échelle de la mousse de longueur caractéristique  $l_{mousse} \sim 50 \mu\text{m}$  est considérée. A cette échelle, le composite (LST-Pores) de longueur caractéristique  $l_{ceramique} \sim 500 \text{ nm}$  est considéré comme une phase homogène. Différents types d'échantillons sont à notre disposition. Certains ont été réalisés à partir d'une

mousse imprégnée par la céramique (LST-Pores) puis laminée (Fig. 4.2a). Ils seront notés 'SF-LST-X' (pour *Single Foam*), où X représente le numéro associé à l'échantillon. D'autres ont été réalisés à partir de deux mousses juxtaposées, imprégnées par la céramique puis laminés (Fig. 4.2b et Fig. 4.2c), ils seront référencés comme 'DF-LST-X' (pour *Double Foam*). Enfin, en raison d'un manque de conductivité de ces couches (vraisemblablement lié aux propriétés en *bulk* du LST utilisé dans le projet), il a été décidé d'étudier l'influence de l'incorporation de particules de Ni à hauteur de 50% en fraction volumique dans la céramique (Fig. 4.2d, Fig. 4.2e, Fig. 4.2f). Cet ajout permet d'augmenter la conductivité électronique de la céramique. Les échantillons associés sont notés 'SF-LST-Ni-X' (resp. 'DF-LST-Ni-X') selon qu'ils ont été réalisés à partir d'une (resp. deux) mousse(s). La remarque concernant la séparation des échelles caractéristiques reste valable après l'incorporation de nickel dans la phase céramique. La céramique est toujours vue comme un milieu homogène à l'échelle de la mousse.

Dans un second temps, nous nous plaçons à l'échelle de la céramique de longueur caractéristique  $l_{ceramique} \sim 500$  nm. Des acquisitions de la microstructure de ces matériaux à cette échelle sont disponibles (Fig. 4.4). Ces échantillons sont nommés 'LST-X', où X représente le numéro associé à l'échantillon, dans le cas d'une céramique (LST-Pores) comme c'est le cas Fig. 4.4a et Fig. 4.4b. Dans le cas où du nickel a été ajouté (Fig. 4.4c et Fig. 4.4d), les échantillons associés sont notés 'LST-Ni-X'.

### 4.1.2 Méthode d'acquisition

Des acquisitions du matériau sont présentées Fig. 4.1 et Fig. 4.4 à l'échelle de la mousse et de la céramique respectivement. Comme pour les anodes, il s'agit d'une acquisition 2D réalisée par MEB au CdM. De la même façon, un premier aperçu des matériaux a été possible lors de la première campagne d'acquisition. Cependant, les images obtenues (Fig. 4.1a) sont difficilement exploitables du point de vue de la segmentation en raison d'un manque évident de contraste entre les phases. Une seconde campagne d'acquisition a donc été menée conjointement de manière à combiner les compétences dans les techniques d'acquisition au MEB (CdM) d'une part et l'analyse des images (CMM) d'autre part. Cette campagne d'acquisition a donné lieu à une base d'images exploitables pour la segmentation (Fig. 4.1b).

Sur les images acquises à l'échelle de la mousse, le NiCrAl, étant le constituant atomiquement le plus lourd, apparaît en blanc/gris clair. La phase céramique transparaît quand à elle en gris intermédiaire (avec localement des petites zones claires au sein de la céramique lorsqu'il y a présence de nickel c.f. Fig. 4.2d, Fig. 4.2e et Fig. 4.2f). La phase poreuse, traduisant l'absence de ré-émission électronique, est en noir. On remarque qu'une fine couche sombre d'épaisseur  $< 20$  nm entoure l'ensemble de la phase métallique (NiCrAl). Il s'agit d'une couche d'alumine qui se forme naturellement autour de la mousse. Dans la suite, à l'échelle de la mousse, seront considérées uniquement les images de type Fig. 4.1b, acquises suite à la campagne d'acquisition collaborative entre le CdM et le CMM.

Pour les images acquises à l'échelle de la céramique (Fig. 4.4), les pores apparaissent en noir et le LST en gris. Suite à une analyse EDX à fort grossissement (Fig. 4.3), les particules de nickel ont été formellement identifiées. Elles apparaissent en gris clair/ blanc au sein de la céramique (pour les échantillons LST-Ni, seuls

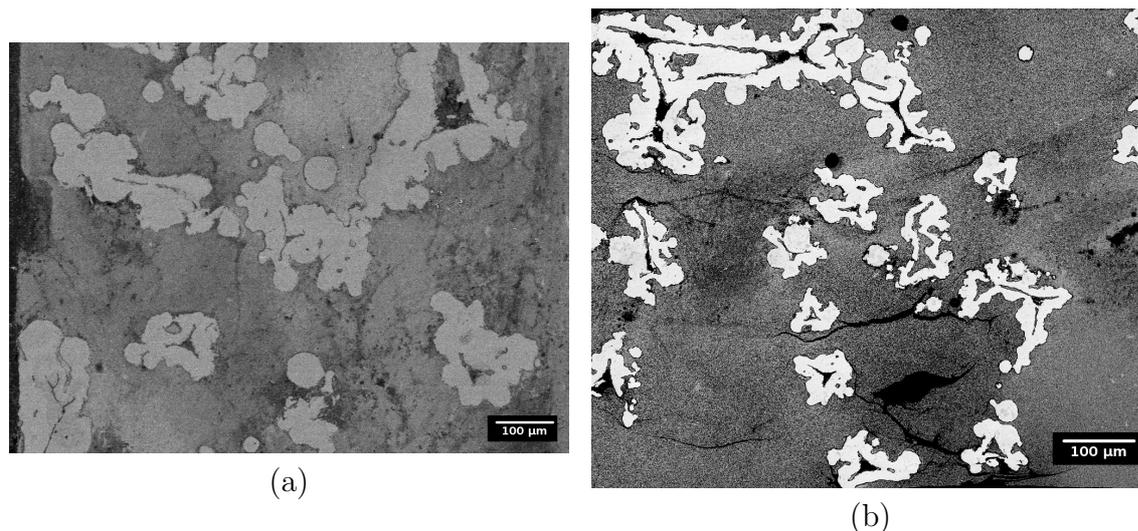


FIGURE 4.1 – (a) Image MEB d’un échantillon de collecteur de courant acquise après la première campagne d’acquisition. (b) Image MEB du même type de matériau acquise après une campagne d’acquisitions collaborative entre le CdM et le CMM ayant mené à un autre jeu de paramètres dans les réglages du MEB. Ces deux images à niveau de gris codées sur 8 bits contiennent  $946 \times 1280$  (a) et  $883 \times 1024$  (b) pixels pour une résolution spatiale de  $0.446 \mu\text{m}/\text{pixel}$  (a) et  $0.775 \mu\text{m}/\text{pixel}$  (b). Sur ces deux images, la mousse (NiCrAl) apparaît en gris clair, la céramique en gris intermédiaire et les pores en noir.

concernés).

A l’échelle de la mousse, l’imprégnation au LST-Ni a une influence forte sur les propriétés mécaniques des échantillons. La préparation des échantillons passe par une étape de polissage. Cependant en raison des propriétés mécaniques très différentes des échantillons imprégnés au LST-Ni, la méthode de préparation ne permet pas d’obtenir des images facilement exploitables pour la segmentation. De plus, même si certains tests ont été réalisés avec du nickel, les directives du projet imposent clairement l’étude des matériaux sans nickel en priorité. Ces deux raisons nous poussent à exclure l’ensemble des images mettant en présence du nickel dans la suite.

### 4.1.3 Images MEB du collecteur de courant

Dans cette section, nous présentons Tab. 4.1 et Tab. 4.2 l’ensemble des échantillons étudiés à l’échelle de la mousse et de la céramique respectivement. Le nombre  $n$  d’images acquises pour chaque échantillon est donné. La taille de ces images en pixels est aussi indiquée. Selon que l’on se place à l’échelle de la mousse ou de la céramique, ces valeurs en pixels sont converties en  $\text{mm}^2$  ou en  $\mu\text{m}^2$  respectivement. Dans la suite ces images sont analysées afin d’extraire les différentes phases en présence.

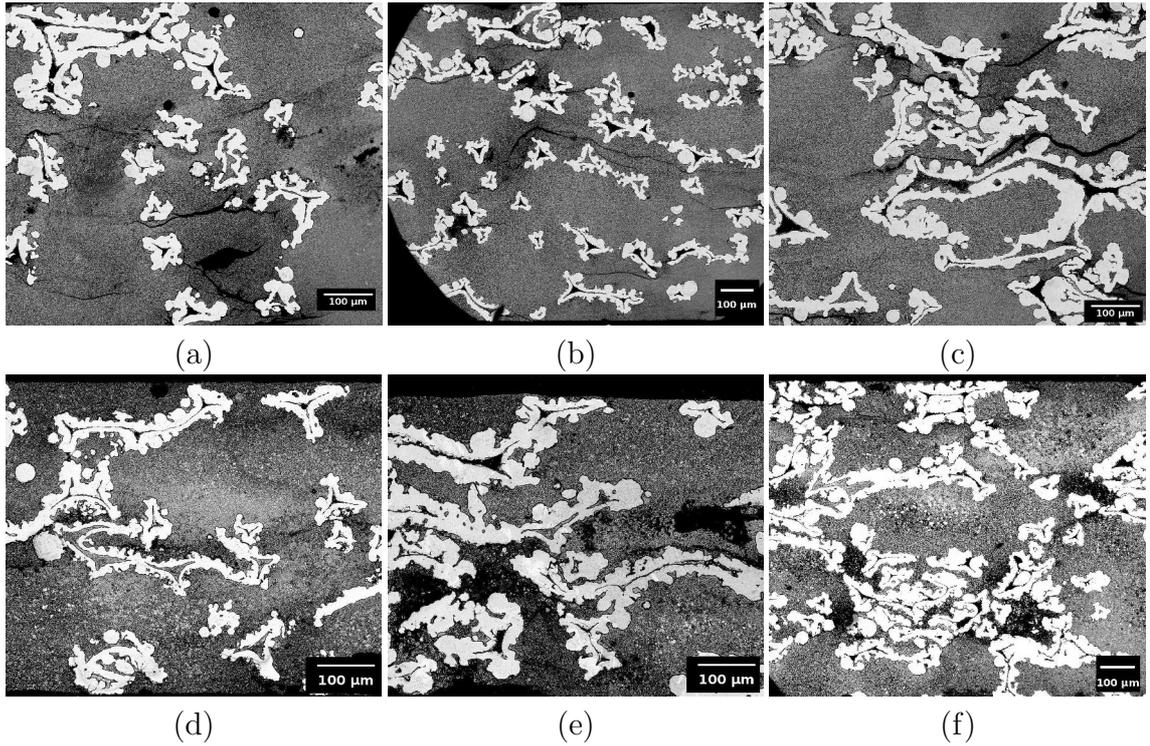


FIGURE 4.2 – (a) Image de l'échantillon SF-LST-1 acquis au MEB à une résolution de  $0.775 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . (b,c) Image de l'échantillon SF-LST-Ni-1 (resp. SF-LST-Ni-2) acquis au MEB à une résolution de  $0.652 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . (d,e) Image de l'échantillon DF-LST-1 acquis au MEB à une résolution de  $1.24023 \mu\text{m}/\text{pixel}$  puis  $0.775 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . (f) Image de l'échantillon DF-LST-Ni-1 acquis au MEB à une résolution de  $1.035 \mu\text{m}/\text{pixel}$ .

Échantillon	Images	Dimensions (pix)	$\mathcal{S} (\mu\text{m} \times \mu\text{m} \times N = \text{mm}^2)$
SF-LST-1	6	$781 \times 1023$	$645.89 \times 846.02 \times 6 = 3.3$
DF-LST-1	5	$666 \times 889$	$825.84 \times 1102.36 \times 5 = 4.6$

TABLE 4.1 – Tableau résumant la liste des échantillons étudiés à l'échelle de la mousse (première colonne), le nombre  $n$  d'images acquises par échantillon (deuxième colonne), ainsi que la taille des images correspondantes (troisième colonne). Surface  $\mathcal{S}$  (en  $\text{mm}^2$ ) disponible pour chaque échantillon (quatrième colonne).

Échantillon	Images	Dimensions (pix)	$\mathcal{S} (\mu\text{m} \times \mu\text{m} \times N = \mu\text{m}^2)$
LST-1	10	$883 \times 1024$	$9.12 \times 10.58 \times 10 = 964.9$
LST-2	11	$883 \times 1024$	$9.12 \times 10.58 \times 11 = 1061.3$

TABLE 4.2 – Tableau résumant la liste des échantillons étudiés à l'échelle de la céramique (première colonne), le nombre  $n$  d'images acquises par échantillon (deuxième colonne), ainsi que la taille des images correspondantes (troisième colonne). Surface  $\mathcal{S}$  (en  $\mu\text{m}^2$ ) disponible pour chaque échantillon (quatrième colonne).

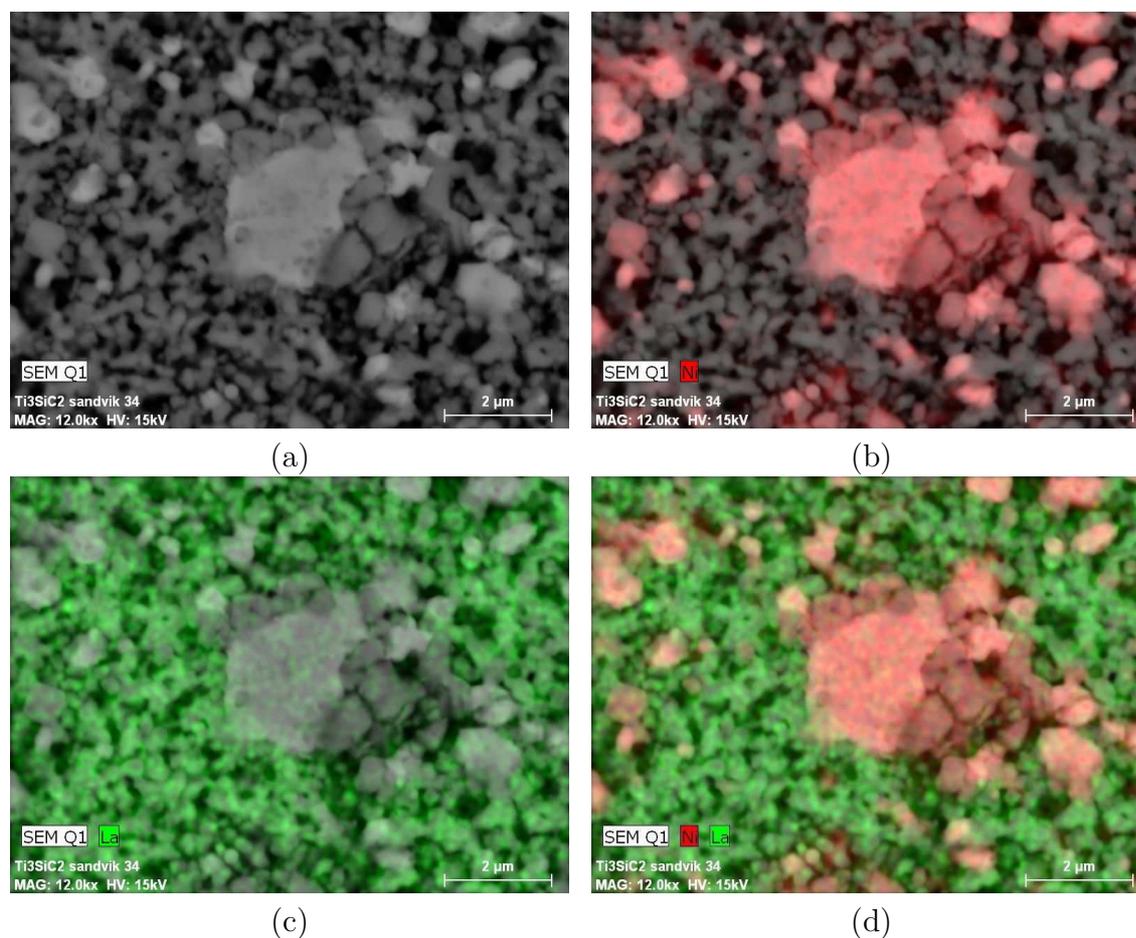
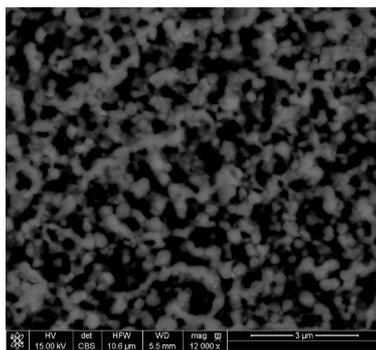
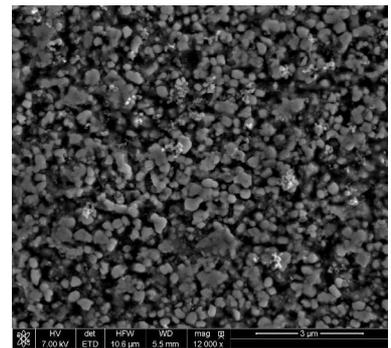


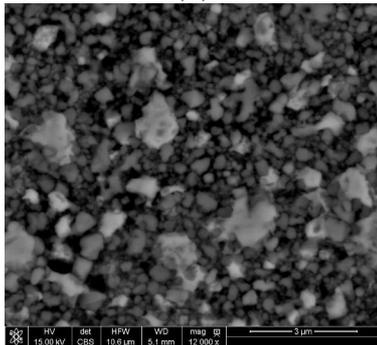
FIGURE 4.3 – (a) Image MEB à fort grossissement de la céramique de l'échantillon SF-LST-Ni-1. (b) Même image que (a) à laquelle on a ajouté en rouge la carte d'abondance correspondant à l'analyse chimique EDX pour le nickel. (c) Même image que (a) à laquelle on a ajouté en vert la carte d'abondance correspondant à l'analyse chimique EDX pour le Lanthane (présent dans la phase grise LST). (d) Combinaison des images (b) et (c) à partir desquelles on identifie la présence de nickel sous la forme de grains clairs dans la phase céramique.



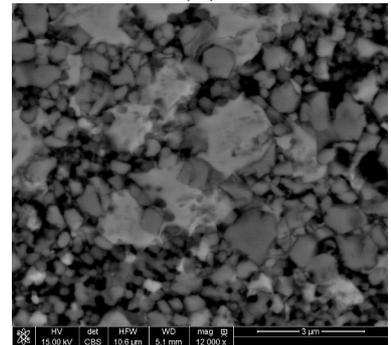
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 4.4 – Images MEB où les pores apparaissent en gris sombre, le LST en gris intermédiaire et, pour les images (c,d) le Ni en gris clair. (a,b) Images des échantillons LST-1 et LST-2 acquis à une résolution de  $0.010 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . (b,c) Images des échantillons LST-Ni-1 et SF-LST-Ni-2 acquis à une résolution de  $0.010 \mu\text{m}/\text{pixel}$ .

## 4.2 Méthode d'analyse du collecteur de courant

Dans cette section, un algorithme de segmentation automatique d'images est développé. L'objectif étant d'obtenir une segmentation des différentes phases présentes dans le matériau.

### 4.2.1 Pré-traitement

Des images du collecteur de courant à l'échelle de la mousse sont données Fig. 4.2. On observe que la phase céramique est extrêmement bruitée en raison de la présence de la phase céramique LST-Pores/LST-Ni-Pores (voir l'échelle des images Fig. 4.4) dont l'échelle caractéristique est de l'ordre du pixel sur ces images. Afin d'obtenir une phase céramique homogène à cette échelle sans perturber les contours de la mousse, un filtre bilatéral (défini Eq. 1.11 et illustré Fig. 1.4) est appliqué. Les paramètres associés à ce filtrage sont définis manuellement à des valeurs de  $a = 10 \times l_{ceramique} \approx 5 \mu\text{m}$  correspondant à dix fois la longueur caractéristique de la céramique. La variance de la gaussienne associée aux coordonnées spatiales est choisie à  $\sigma_c = 3$ , afin d'obtenir une gaussienne entre les quantiles 10% et 90% dans le domaine carré de coté  $a$ . Enfin, la valeur  $\sigma_i = 0.3$  est choisie au vu des niveaux de bruit présents. Ces trois paramètres sont choisis constants pour tous les échantillons. Le résultat de ce pré-traitement est donné Fig. 4.5b pour l'échantillon SF-LST-1. Dans un souci de régularisation des images, un H-max est utilisé avec  $H = 40$  afin de supprimer les maximaux locaux de faible amplitude présents dans la céramique.

En ce qui concerne les images du collecteur de courant à l'échelle de la céramique (Fig. 4.4), nous sommes uniquement en présence d'un léger bruit dû au MEB. Encore une fois, l'opération de filtrage bilatéral est utilisée. Des paramètres identiques (en pixels) à ceux précédemment utilisés sont choisis afin de conserver les structures présentes dans l'image, tout en éliminant le bruit numérique présent sur les images. Le résultat de ce filtrage est illustré Fig. 4.5e pour l'échantillon LST-1.

### 4.2.2 Segmentation

Au vu des contrastes forts entre les phases en présence, autant à l'échelle de la mousse (Fig. 4.2), qu'à l'échelle de la céramique (Fig. 4.4), la segmentation est directement obtenue par seuillage de l'image pré-traitée.

Dans le cas des images à l'échelle de la mousse, les trois phases sont obtenues à l'aide de deux seuils  $s_W$  et  $s_B$ . Ces seuils sont choisis de telle sorte que la phase métallique (constituée de NiCrAl; notée  $W$ ), la phase céramique (constituée de LST-Pores; notée  $G$ ) et la phase poreuse (notée  $B$ ) soient obtenues comme :

$$W(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \tilde{I}(\mathbf{x}) \geq s_W \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.1)$$

$$G(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } s_W > \tilde{I}(\mathbf{x}) > s_B \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$B(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \tilde{I}(\mathbf{x}) \leq s_B \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.3)$$

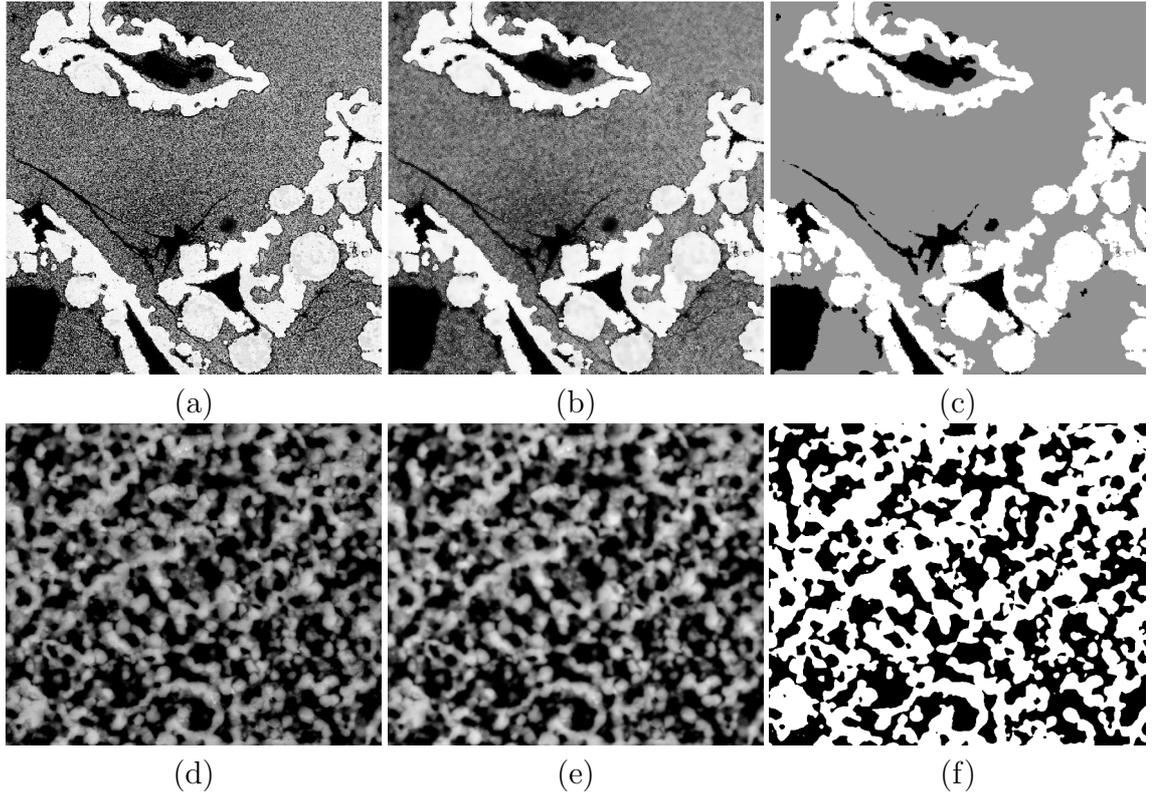


FIGURE 4.5 – (a,d) Images des échantillons SF-LST-1 et LST-1 acquises au MEB à l'échelle de la mousse et à l'échelle de la céramique respectivement. (b,e) Images obtenues après le pré-traitement des images (a) et (d) respectivement. (c) Image à trois phase correspondant à l'image (b) après seuillage. (f) Image binaire correspondant au résultat du seuillage de l'image (e).

où  $\tilde{I}(\mathbf{x})$  représente l'image obtenue après l'étape de pré-traitements. Le résultat de la segmentation est illustré Fig. 4.5c.

Dans le cas des images du collecteur à l'échelle de la céramique, l'image seuillée au niveau  $s_W$  permet de séparer la phase poreuse ( $B(\mathbf{x}) = 1$  si et seulement si  $\tilde{I}(\mathbf{x}) < s_W$ , 0 sinon) de la phase LST ( $W(\mathbf{x}) = 1$  si et seulement si  $\tilde{I}(\mathbf{x}) \geq s_W$ , 0 sinon). Le résultat de cette opération de seuillage est donné Fig. 4.5f. La phase  $W$  symbolise tantôt la phase NiCrAl, tantôt la phase LST, selon que l'on se place à l'échelle de la mousse ou bien à celle de la céramique, respectivement. Les notations  $B$  et  $W$  sont conservées pour les deux échelles mais l'échelle dont il est question sera systématiquement précisée dans la suite.

À ce stade, la microstructure du matériau est segmentée aux deux échelles qui le composent. La caractérisation des ensembles obtenus à l'issue de cette segmentation est l'étape qui fait logiquement suite à cette analyse.

### 4.3 Caractérisation du collecteur de courant

La microstructure du collecteur de courant étant segmentée, nous utilisons les mesures morphologiques classiques présentées Chapitre 2 afin de caractériser les trois phases en présence à l'échelle de la mousse et les deux phases à l'échelle de la céramique.

Échantillon	$f_B$	$f_G$	$f_W$
SF-LST-1	0.02	0.77	0.21
DF-LST-1	0.03	0.72	0.24

TABLE 4.3 – Pour chaque échantillon : fraction volumique  $f_i$  de la phase  $i$  estimée sur le matériau segmenté du collecteur, à l'échelle de la mousse.

Échantillon	$f_B \pm \epsilon_{f_B}$	$f_W \pm \epsilon_{f_W}$
LST-1	$0.51 \pm 0.011$	$0.49 \pm 0.011$
LST-2	$0.50 \pm 0.009$	$0.50 \pm 0.008$

TABLE 4.4 – Pour chaque échantillon : fraction volumique  $f_i$  de la phase  $i$  estimée sur le matériau segmenté du collecteur, à l'échelle de la céramique.

### 4.3.1 Fractions volumiques

La fraction volumique  $f_i$  (Eq. 2.1) de chacune des phases  $i$  est donnée pour chaque échantillon Tab. 4.3 pour le collecteur de courant à l'échelle de la mousse et Tab. 4.4 pour le collecteur de courant à l'échelle de la céramique. Cette quantité est estimée de la même façon que pour les anodes (voir Sec. 3.3.1).

### 4.3.2 Covariances

Les covariances  $C_i(h)$  (Eq. 2.2) de chacune des phases  $i$  sont mesurées sur les matériaux segmentés, de la même façon que pour les anodes (Sec. 3.3.2). Le résultat de ces mesures est tracé Fig. 4.7 pour l'échelle de la mousse et Fig. 4.9 pour l'échelle correspondant à la céramique. Ces covariances permettent entre autres de valider l'hypothèse d'isotropie à l'échelle de la mousse (Fig. 4.6) et à l'échelle de la céramique (Fig. 4.8).

A partir de ces covariances, l'*intercept*  $\mathcal{I}_i$  et la portée  $\mathcal{P}_i$  (Eq. 4.4) des phases en présence sont estimés, pour chacun des échantillons, à l'échelle de la mousse (Tab. 4.5) et de la céramique (Tab. 4.6). L'*intercept* correspond à la valeur  $\mathcal{I}_i$  prise en abscisse par la tangente de la covariance à l'origine lorsqu'elle croise l'axe des abscisses.

$$C_i(h > \mathcal{P}_i) \approx C_i(0)^2 \quad C_i(0) + \mathcal{I}_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial h} \right)_{h=0} = 0 \quad (4.4)$$

Échantillon	$\mathcal{P}_B$	$\mathcal{P}_G$	$\mathcal{P}_W$	$\mathcal{I}_B$	$\mathcal{I}_G$	$\mathcal{I}_W$
SF-LST-1	80.2	184.4	140.6	6.6	54.6	17.4
DF-LST-1	133.9	262.9	255.4	6.2	31.0	12.4

TABLE 4.5 – Valeurs d'*intercept*  $\mathcal{I}_i$  et de portée  $\mathcal{P}_i$  mesurées sur les échantillons de collecteurs de courants. Les valeurs sont mesurées pour chacune des trois phases en présence à l'échelle de la mousse. Ces valeurs sont données en  $\mu\text{m}$ .

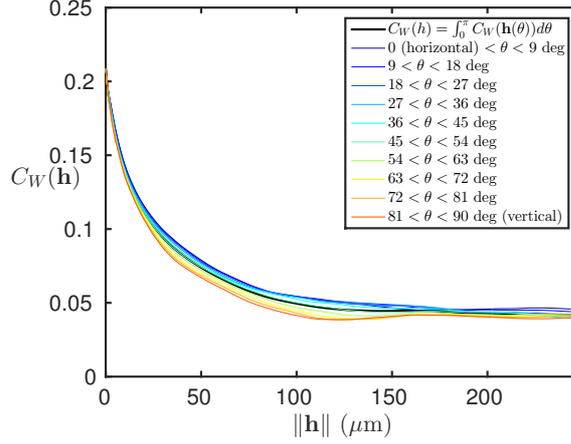


FIGURE 4.6 – Moyenne sur les  $n = 6$  images de l'échantillon SF-LST-1 de la covariance  $C_{BB}(\mathbf{h})$  (Eq. 2.2) de la phase poreuse (à l'échelle de la mousse). La covariance est tracée en fonction du module du vecteur  $\mathbf{h}_\theta$ . Plus précisément la covariance est moyenné au sein de 10 cônes de direction régulière dans  $\theta = 0, \dots, \pi$ . L'hypothèse d'isotropie est validée dans la mesure où la covariance demeure la même quelque soit la direction  $\theta$  choisie.

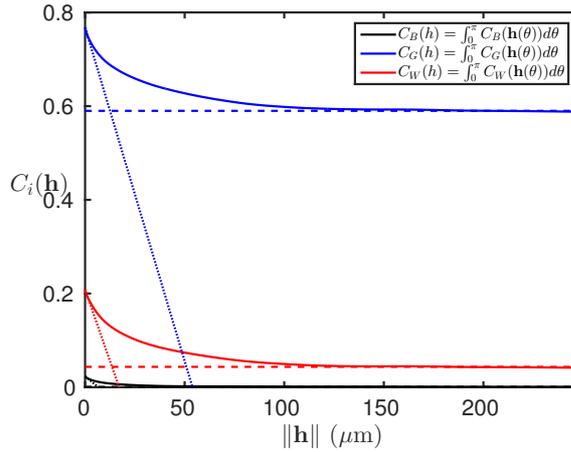


FIGURE 4.7 – Covariances  $C_i(\mathbf{h})$  (Eq. 2.2) mesurées sur les trois phases de l'échantillon SF-LST-1, moyennées sur les  $n = 6$  images disponibles (à l'échelle de la mousse). Les covariances sont tracées sous hypothèse d'isotropie (validée Fig. 4.6) en fonction de  $h$  (norme de  $\mathbf{h}$ ). En pointillés les tangentes à l'origine permettant d'estimer l'*intercept*  $\mathcal{I}_i$  de chacune des trois phases. En tirets le palier  $C_i(0)^2$  permettant d'estimer la portée  $\mathcal{P}_i$  des trois covariances.

Échantillon	$\mathcal{P}_B$	$\mathcal{P}_W$	$\mathcal{I}_B$	$\mathcal{I}_W$
LST-1	0.4	0.4	0.3	0.2
LST-2	0.2	0.2	0.2	0.2

TABLE 4.6 – Valeurs d'*intercept*  $\mathcal{I}_i$  et de portée  $\mathcal{P}_i$  mesurées sur les échantillons de collecteurs de courants. Les valeurs sont mesurées pour chacune des deux phases en présence à l'échelle de la céramique. Ces valeurs sont données en  $\mu\text{m}$ .

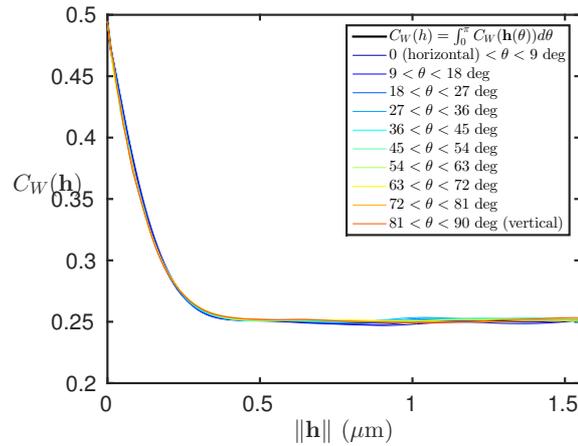


FIGURE 4.8 – Moyenne sur les  $n = 6$  images de l'échantillon LST-1 de la covariance  $C_{BB}(\mathbf{h})$  (Eq. 2.2) de la phase poreuse (à l'échelle de la céramique). La covariance est tracée en fonction du module du vecteur  $\mathbf{h}_\theta$ . Plus précisément, la covariance est moyenné au sein de 10 cônes de direction régulière dans  $\theta = 0, \dots, \pi$ . L'hypothèse d'isotropie est validée dans la mesure où la covariance demeure la même quelque soit la direction  $\theta$  choisie.

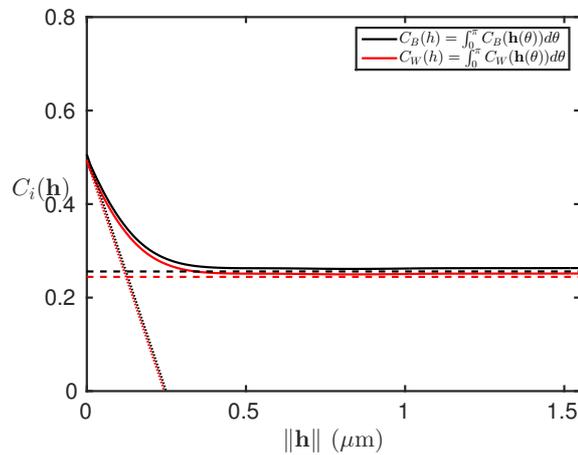


FIGURE 4.9 – Covariances  $C_i(\mathbf{h})$  (Eq. 2.2) mesurées sur les trois phases de l'échantillon LST-1, moyennées sur les  $n = 10$  images disponibles (à l'échelle de la céramique). Les covariances sont tracées sous hypothèse d'isotropie (validée Fig. 4.8) en fonction de  $h$  (norme de  $\mathbf{h}$ ). En pointillés les tangentes à l'origine permettant d'estimer l'*intercept*  $\mathcal{I}_i$  des deux phases. En tirets le palier  $C_i(0)^2$  permettant d'estimer la portée  $\mathcal{P}_i$  des deux covariances.

Échantillon	$S_{V_{GW}} \pm \sigma$	$S_{V_{WB}} \pm \sigma$	$S_{V_{GB}} \pm \sigma$
SF-LST-1	$0.055 \pm 0.003$	$0.003 \pm 0.002$	$0.014 \pm 0.003$
DF-LST-1	$0.063 \pm 0.005$	$0.004 \pm 0.002$	$0.015 \pm 0.004$

TABLE 4.7 – Surface spécifique de contact  $S_{V_{ij}}$  entre les phases  $i$  et  $j$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) pour chaque échantillon à l'échelle de la mousse. L'écart-type  $\sigma$  calculé selon l'Eq. 3.12 tient compte de la variabilité de l'estimateur (c.à.d l'estimateur est calculé pour différentes images/réalisations du même échantillon) et de la variabilité liée au calcul numérique de cet estimateur (c.à.d. la variabilité liée à l'estimation numérique de la pente à l'origine de  $C_{ij}(h)$ ).

Échantillon	$S_{V_{WB}} \pm \sigma$
LST-1	$8.123 \pm 0.514$
LST-2	$11.106 \pm 0.846$

TABLE 4.8 – Surface spécifique de contact  $S_{V_{ij}}$  entre les phases  $i$  et  $j$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) pour chaque échantillon à l'échelle de la céramique. L'écart-type  $\sigma$  calculé selon l'Eq. 3.12 tient compte de la variabilité de l'estimateur (c.à.d l'estimateur est calculé pour différentes images/réalisations du même échantillon) et de la variabilité liée au calcul numérique de cet estimateur (c.à.d. la variabilité liée à l'estimation numérique de la pente à l'origine de  $C_{ij}(h)$ ).

### 4.3.3 Covariances croisées

Le phénomène de corrélation entre les phases du matériau est étudié au moyen des covariances croisées  $C_{ij}$  (Eq. 2.3). Ces dernières sont estimées entre deux phases  $i$  et  $j \neq i$ . L'estimation des covariances croisées est illustrée Fig. 4.10 à l'échelle de la mousse et Fig. 4.11 à l'échelle de la céramique. Cette estimation est effectuée de la même façon que pour les échantillons d'anode (Sec. 3.3.3). Les surfaces spécifiques entre les phases en présence sont calculées selon l'Eq. 2.8. Les surfaces spécifiques obtenues sont données Tab. 4.7 à l'échelle de la mousse et Tab. 4.8 à l'échelle de la céramique. Nous observons une différence d'environ deux ordres de grandeur entre les surfaces spécifiques des deux échelles ce qui est tout à fait raisonnable compte tenu des longueurs caractéristiques respectives.

### 4.3.4 Érosions linéaires

Les érosions linéaires  $Q_i(\ell)$  (Eq. 2.12) sont estimées pour chacune des phases  $i$ , comme pour les anodes (Sec. 3.3.4). Le résultat de cette mesure est tracé Fig. 4.12 en échelle lin-log. Le comportement de ces courbes est très différent selon que l'on se place à l'échelle de la mousse (quasiment linéaire en échelle log-log) ou à l'échelle de la céramique (fortement non linéaire).

### 4.3.5 Granulométries

La distribution en taille de grains est donnée par les courbes de granulométrie  $G_i(S)$  (Eq. 2.14). Cette quantité est estimée, comme pour les anodes (Sec. 3.3.5), pour chacune des phases. La granulométrie est tracée Fig. 4.14, pour chacune des trois phases à l'échelle de la mousse. Cette représentation est donnée Fig. 4.15 pour

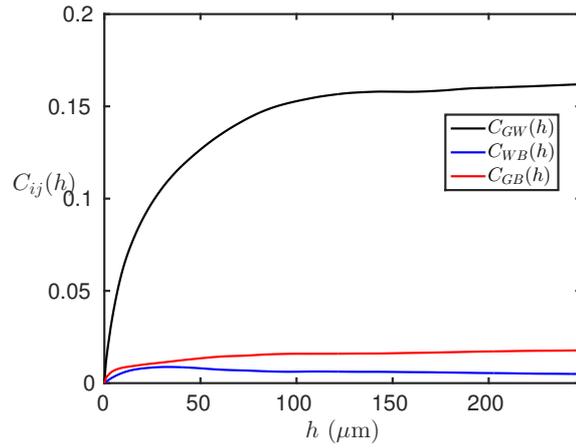


FIGURE 4.10 – Covariances croisées  $C_{ij}(h)$  (Eq. 2.3) mesurées sur l'échantillon SF-LST-1, moyennées sur les  $n = 6$  images disponibles. Ces covariances croisées sont tracées en fonction de  $h$  ( $\mu\text{m}$ ).

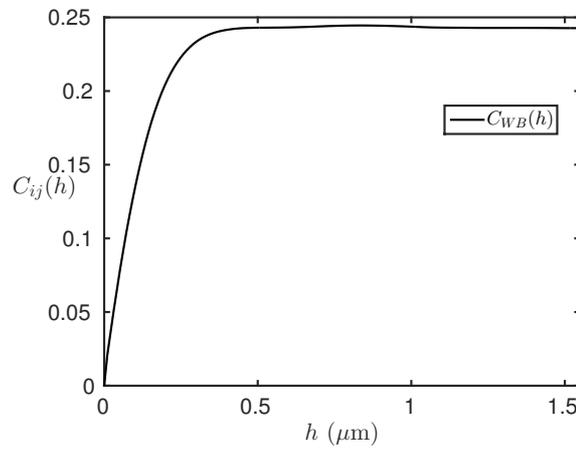


FIGURE 4.11 – Covariance croisée  $C_{BW}(h)$  (Eq. 2.3) mesurée sur l'échantillon LST-1, moyenné sur les  $n = 10$  images disponibles. La covariance croisée est tracée en fonction de  $h$  ( $\mu\text{m}$ ).

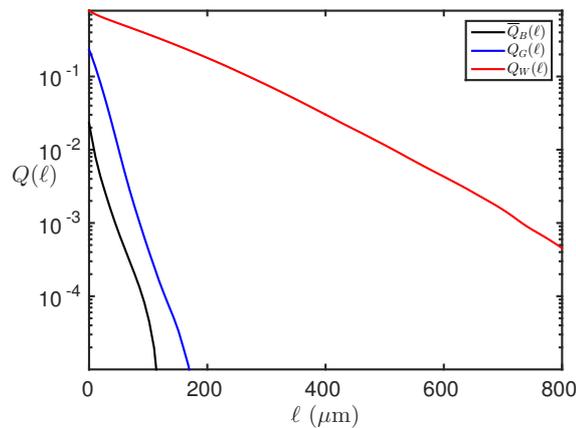


FIGURE 4.12 – Érosions linéaires  $Q_i(\ell)$  (Eq. 2.12) mesurées pour les trois phases de l'échantillon SF-LST-1, moyennées sur les  $n = 6$  images disponibles pour cet échantillon. Ces érosions linéaires sont tracées sous hypothèse d'isotropie en fonction de la longueur  $\ell$  ( $\mu\text{m}$ ) du segment  $L(\ell)$ .

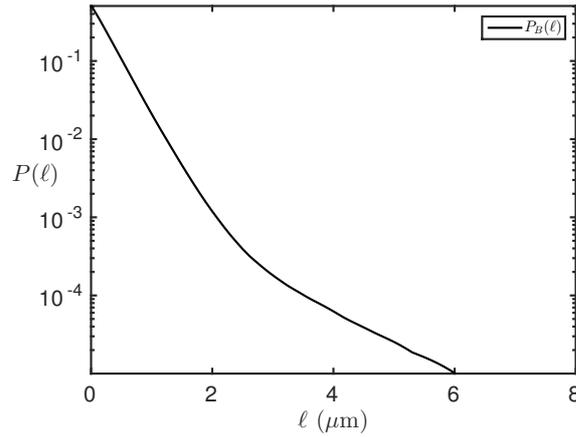


FIGURE 4.13 – Érosion linéaire  $P_B(\ell)$  (Eq. 2.12) mesurée pour la phase poreuse  $B$  de l'échantillon LST-1, moyennée sur les  $n = 10$  images disponibles pour cet échantillon. Cette érosion linéaire est tracée sous hypothèse d'isotropie en fonction de la longueur  $\ell$  ( $\mu\text{m}$ ) du segment  $L(\ell)$ .

les deux phases à l'échelle de la céramique. Les courbes illustrent les deux échelles caractéristiques en présence avec d'une part des grains de surface  $\geq 10^{-4}\text{mm}^2$  (échelle de la mousse) et d'autre part des grains de surface  $\leq 0.5 \mu\text{m}^2$  (échelle de la céramique).

### 4.3.6 Volume Élémentaire Représentatif (VER)

L'ensemble des mesures effectuées est soumis à la variabilité liée aux volumes considérés. Nous précisons au Tab. 4.9 (comme pour les anodes Sec. 3.3.6), à l'échelle de la mousse : (i) la portée intégrale estimée (de la même façon que sur la Fig. 3.15) sur les images segmentées (ii) la surface  $S$  à considérer pour obtenir une erreur relative  $\epsilon_{f_i} = 5\%$  sur la fraction volumique (iii) l'erreur relative estimée sur les données disponibles. La caractérisation du VER à l'échelle de la céramique est présentée sous la même forme Tab. 4.10. L'ajustement des variances (calculées sur des sous volumes indépendants) qui permet d'estimer la portée intégrale n'est pas présenté. Il est en revanche effectué de la même façon que pour les anodes (Fig. 3.15). La représentation de cet ajustement ne présente pas d'intérêt majeur. Les résultats issus de l'estimation des portées intégrales sont directement donnés Tab. 4.9 et Tab. 4.10.

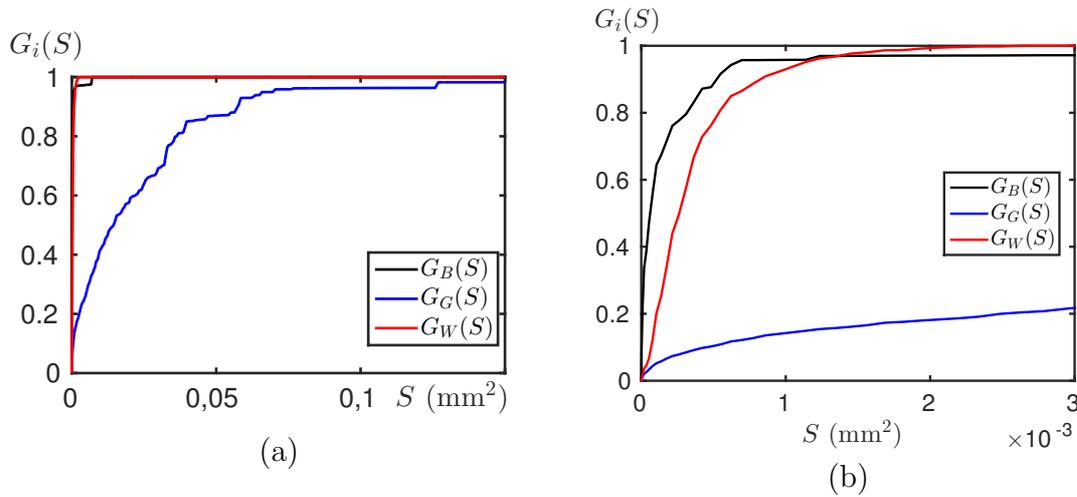


FIGURE 4.14 – (a) Granulométries par ouverture  $G_i(S)$  (Eq. 2.14) mesurées pour les trois phases de l'échantillon SF-LST-1, moyennées sur les  $n = 6$  images disponibles pour cet échantillon. Ces granulométries sont tracées en fonction de la surface  $S$  ( $\text{mm}^2$ ) du disque utilisé lors de l'ouverture. (b) Agrandissement de (a) dans le domaine  $0 \leq S \leq 3 \times 10^{-3}$ .

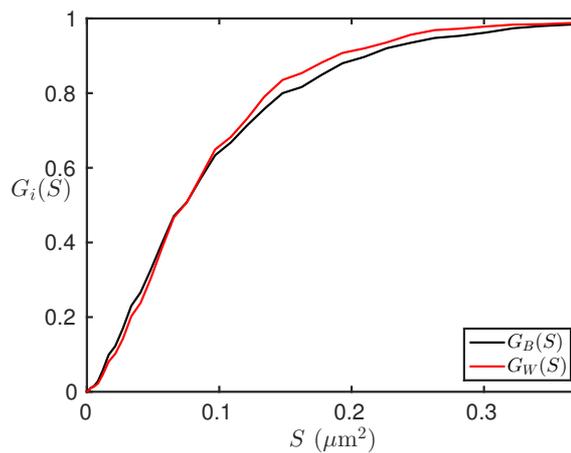


FIGURE 4.15 – (a) Granulométries par ouverture  $G_i(S)$  (Eq. 2.14) mesurées pour les deux phases de l'échantillon LST-1, moyennées sur les  $n = 10$  images disponibles pour cet échantillon. Ces granulométries sont tracées en fonction de la surface  $S$  ( $\mu\text{m}^2$ ) du disque utilisé lors de l'ouverture.

Échantillon	$\sqrt{A_2^{f_i}}$ pixels $\leftrightarrow$ $\mu\text{m}$	$\sqrt{S}$ pour $\epsilon_{f_i} = 0.05$ pixels $\leftrightarrow$ $\mu\text{m}$	$\epsilon_{f_i}$ pour $\mathcal{S}$ (Tab. 4.1) $(\epsilon_{f_B}, \epsilon_{f_G}, \epsilon_{f_W})$
SF-LST-1	31.4 $\leftrightarrow$ 26.0	484.65 $\leftrightarrow$ 440.74	(0.18 , 0.03 , 0.09)
DF-LST-1	25.4 $\leftrightarrow$ 31.6	392.33 $\leftrightarrow$ 436.88	(0.15 , 0.03 , 0.06)

TABLE 4.9 – Pour chaque échantillon : (i) Racine de la plus grande des valeurs de la portée intégrale  $A_2^{f_i}$  calculée pour la fraction volumique, donnée en pixels et en  $\mu\text{m}$  (deuxième colonne). (ii) Racine de la surface nécessaire pour obtenir une erreur relative inférieure ou égale à 5% pour l'ensemble du matériau à trois phases. Cette longueur de coté est donnée en pixels et en  $\mu\text{m}$  (troisième colonne). (iii) Erreur relative pour chacune des phases, compte tenu des surfaces  $\mathcal{S}$  disponibles pour chaque échantillon (Tab. 4.1).

Échantillon	$\sqrt{A_2^{f_i}}$ pixels $\leftrightarrow$ $\mu\text{m}$	$\sqrt{S}$ pour $\epsilon_{f_i} = 0.05$ pixels $\leftrightarrow$ $\mu\text{m}$	$\epsilon_{f_i}$ pour $\mathcal{S}$ (Tab. 4.2) $(\epsilon_{f_B}, \epsilon_{f_W})$
LST-1	16.4 $\leftrightarrow$ 0.2	202.39 $\leftrightarrow$ 20.57	(0.01 , 0.01)
LST-2	13.5 $\leftrightarrow$ 0.1	163.51 $\leftrightarrow$ 16.62	(0.01 , 0.01)

TABLE 4.10 – Pour chaque échantillon : (i) Racine de la plus grande des valeurs de la portée intégrale  $A_2^{f_i}$  des deux phases. Cette quantité correspond au VER pour la fraction volumique, elle est donnée en pixels et en  $\mu\text{m}$  (deuxième colonne). (ii) Racine de la surface nécessaire pour obtenir une erreur relative inférieure ou égale à 5% pour l'ensemble du matériau binaire. Cette longueur de coté est donnée en pixels et en  $\mu\text{m}$  (troisième colonne). (iii) Erreur relative pour chacune des phases, compte tenu des surfaces  $\mathcal{S}$  disponibles pour chaque échantillon (Tab. 4.2).

## 4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, le collecteur de courant du projet Evolve a été introduit. Ce matériau présente deux échelles caractéristiques, celle de la mousse d'une part et celle de la céramique d'autre part. L'analyse de ce matériau est réalisée à partir d'images MEB acquises au CdM pour les deux échelles en présence. L'acquisition d'images de la microstructure de ce matériau n'a pas présenté de difficulté majeure. En effet, pour les deux échelles, les phases en présence disposent d'un contraste suffisamment grand pour pouvoir les distinguer. L'automatisation de la phase de segmentation de ce matériau présente en conséquence peu de difficulté pour les deux échelles.

Les images segmentées permettent d'accéder à une caractérisation des différentes phases du matériau à ses deux échelles. Les fractions volumiques des constituants, ainsi que des mesures d'ordre supérieur telles que les covariances, covariances croisées, érosions linéaires, granulométries sont estimées à partir des images segmentées. Grâce aux covariances, l'hypothèse d'isotropie est validée pour les deux échelles du matériau. Une bonne séparation des échelles est par ailleurs retrouvée par l'intermédiaire de l'*intercept* obtenu à partir des covariances. Deux comportements très différents sont observés pour les érosions linéaires des phases aux deux échelles. À l'échelle de la mousse, c'est un comportement plutôt linéaire (en échelle log-log) qui est observé pour les trois phases alors que l'érosion linéaire de la phase poreuse, à l'échelle de la céramique, donne un comportement tout à fait non linéaire (en échelle log-log). Nous verrons au Chapitre 7 que cette mesure a un impact sur le choix des modèles associés à chacune des échelles.

Nos données sont sujettes aux variations liées au VER. La portée intégrale de ce matériau a donc été estimée pour les deux échelles, afin de déterminer les erreurs relatives associées aux données disponibles ainsi que la taille du VER permettant d'obtenir une erreur relative raisonnable  $\epsilon_f = 5\%$  sur les éléments de la microstructure. L'erreur relative associée à la phase poreuse à l'échelle de la mousse atteint 18% pour les surfaces d'images disponibles. Ce chiffre est cependant à mettre en correspondance avec la fraction volumique de pores  $\leq 4\%$  à cette même échelle. Ces 18% d'erreur relative représentent donc moins d'un pourcent sur la fraction volumique totale de pores ce qui est tout à fait raisonnable. Nous concluons donc que les données disponibles sont suffisamment représentatives pour poursuivre l'étude du matériau puisque l'erreur relative associée aux fractions volumiques est en deçà des 10% (pour les autres phases à l'échelle de la mousse et pour l'ensemble des phases à l'échelle de la céramique).

Cette caractérisation, en plus de l'aspect statistiquement descriptif de ces matériaux, est un prérequis nécessaire à l'étape de modélisation qui fait l'objet du Chapitre 7.

