

Chapitre 3

Couches anodiques

Ce chapitre permet, dans un premier temps, d'introduire les constituants mis en œuvre dans les anodes. 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.

3.1 Matériaux mis en œuvre dans les anodes

3.1.1 Présentation du matériau

Nous nous intéresserons dans la suite à l'étude de la couche active de l'anode. Il s'agit d'un composite à trois phases constitué de GCO, de LST et de pores. Ce composite a pour objectif d'assurer le transport de trois quantités distinctes comme suggéré par la Fig. 1 :

- Les ions O^{2-} provenant de l'électrolyte (transport effectué au sein de la phase GCO)
- Les électrons formés lors de la réaction $O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$ des ions O^{2-} en présence d'hydrogène (transport effectué au sein de la phase LST)
- Les fluides (H_2O et H_2) en présence lors de cette même réaction (transport effectué au sein de la phase poreuse)

Ce matériau composite est réalisé à partir des poudres des constituants synthétisées par CerpoTech (*Work Package 2*). Les poudres sont ensuite envoyées à différents partenaires. Trois versions de ces matériaux ont été conçues durant le projet. Les trois versions diffèrent principalement de par le procédé de dépôt utilisé pour obtenir les anodes. Dans le cas des anodes du CdM, la technique de *bar-coating* est utilisée. Les anodes de la DLR sont réalisées grâce à un procédé de *colloidal/plasma-spraying*. Le partenaire ISTEC se sert quant à lui d'une méthode de sérigraphie pour obtenir ses électrodes. Ceci ayant pour intérêt de comparer les différences entre les trois techniques de fabrication des anodes. Les couches anodiques ainsi préparées sont apposées selon la configuration présentée en Fig. 3.1 de part et d'autre d'un substrat central. Les échantillons seront référencés comme *IST-X-s* pour les anodes situées au dessus du substrat (resp. *IST-X-i* pour les couches en dessous du substrat) où *IST* est l'acronyme de l'institut à l'origine de l'échantillon (*IST* pour ISTEC, *ARM* pour le CdM et *DLR* pour la DLR) *X* est le numéro identifiant l'échantillon. Par

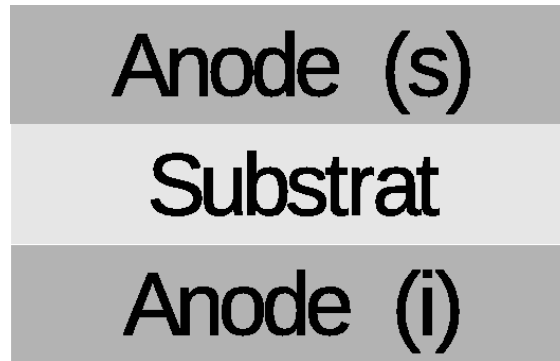


FIGURE 3.1 – Schéma d’une pastille d’anodes symétriques : substrat central séparant deux couches d’anodes.

exemple, *29-i* correspond à l’anode située au dessus du substrat dans l’échantillon 29. L’ensemble de ces échantillons est listé Tab. 3.1.

3.1.2 Méthode d’acquisition

Nous avons effectué des tentatives d’acquisition d’images de ce matériau à l’ESRF en holotomographie-X avec une résolution de 25 nm/pixel sur la ligne ID16B. Cependant en raison de l’épaisseur et de l’opacité du substrat (nécessaire à la tenue mécanique de l’échantillon) et compte tenu du faible contraste entre les phases solides, nous avons été contraints de renoncer à cette méthode d’investigation. Des acquisitions du matériau sont présentées en Fig. 3.2. Les images du CdM ont été obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) disposant d’une résolution spatiale de 8.27 nm/pixel et d’un champ d’observation de 883×1024 pixels (soit $7.3 \times 8.47 \mu\text{m}$). L’observation de ces échantillons au MEB est effectuée en exploitant les électrons rétro-diffusés.

Les trois phases apparaissent majoritairement dans trois domaines de niveaux de gris distincts. Les noirs/gris sombres correspondent aux pores de la microstructure, en gris le conducteur électronique LST et en gris clair/blanc le conducteur ionique GCO.

La première campagne d’acquisition a permis de mettre en lumière les difficultés majeures dans la segmentation d’images d’échantillons poreux à trois phases. En effet, comme on peut l’observer Fig. 3.2a l’image MEB qui est censée donner une vue de coupe plane d’un matériau laisse apparaître des structures provenant de plans sous-jacents et observables à travers les pores. Nous verrons en Sec. 3.2 en quoi ce problème est capital pour la suite de l’étude.

Le CdM a mis en place une nouvelle méthode de préparation des échantillons visant à limiter cet effet de relief. Cette nouvelle technique de préparation diffère principalement de la précédente par l’ajout d’une étape de polissage à grains fins. Le résultat de cette méthode est présenté Fig. 3.2b où l’on peut visuellement observer une séparation plus nette entre les trois constituants. Dans la suite, seules les images de type Fig.3.2b seront considérées. C’est à dire celles acquises suite à l’application de la nouvelle technique de préparation.

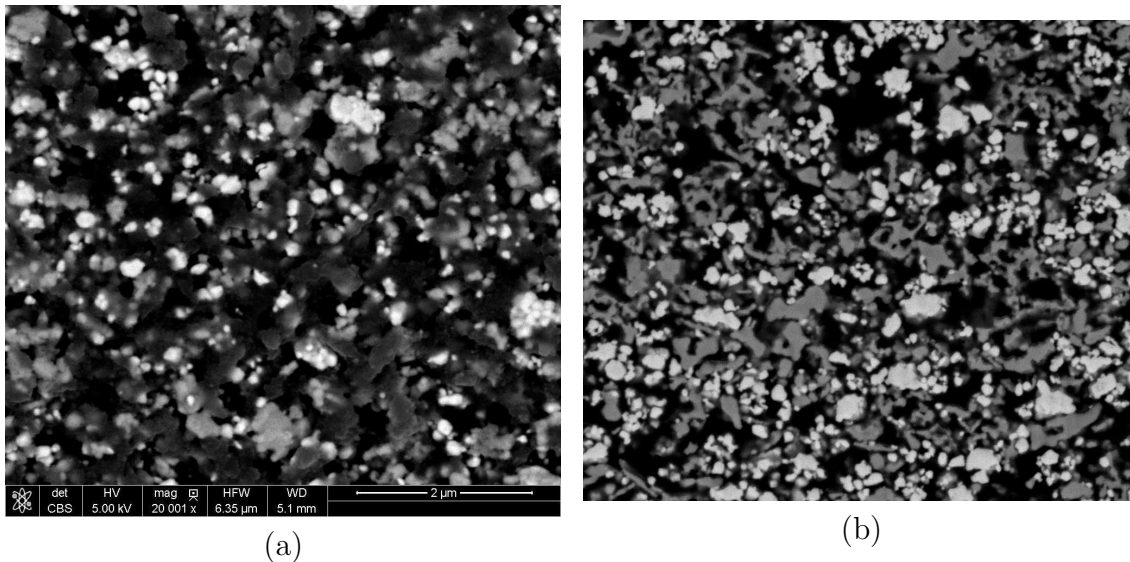


FIGURE 3.2 – (a) Image MEB de l'échantillon IST-29-s acquise après la première méthode de préparation des échantillons. (b) Image MEB du même échantillon acquise après la technique de préparation à polissage fin développée au CdM. Ces deux images à niveau de gris codées sur 8 bits contiennent 883×1024 pixels pour une résolution spatiale de 6.2 nm/pixel (a) et 8.27 nm/pixel (b).

3.1.3 Images MEB d'anodes composites

Dans cette section, nous présentons Fig. 3.3 des images de différents échantillons afin d'illustrer le panel de microstructures d'anodes étudiées dans le projet. Les trois phases du matériau seront dans la suite définies comme B pour la phase sombre constituée de pores, G pour la phase grise constituée de LST et W pour la phase claire constituée de GCO. L'ensemble des échantillons disponibles est résumé Tab. 3.1, faisant apparaître le nombre d'images acquises pour chaque échantillon ainsi que la taille du champ disponible.

3.2 Méthodes d'analyse des anodes à trois phases

L'objectif de cette section est de proposer une méthodologie de segmentation applicable à l'ensemble des échantillons et permettant d'assigner chaque pixel à une des trois phases présentes dans le matériau.

3.2.1 État de l'art dans l'analyse d'images d'électrodes de piles à combustible

A notre connaissance, en dehors de [47, 80], dans le domaine de l'analyse de couches actives de PAC, les techniques de segmentations sont relativement rudimentaires. En effet, nous notons l'utilisation d'un seuillage manuel par [65], global et directement appliqué à l'image 3D (obtenue en tomographie à rayons-X) brute sans prétraitements. Dans le cas de [112] il s'agit d'un seuillage global d'une image 3D (acquise en FIB-MEB, Focused Ion Beam couplé à un MEB pour la reconstruction 3D à base de coupes successives) manuel précédé d'un sous échantillonnage de

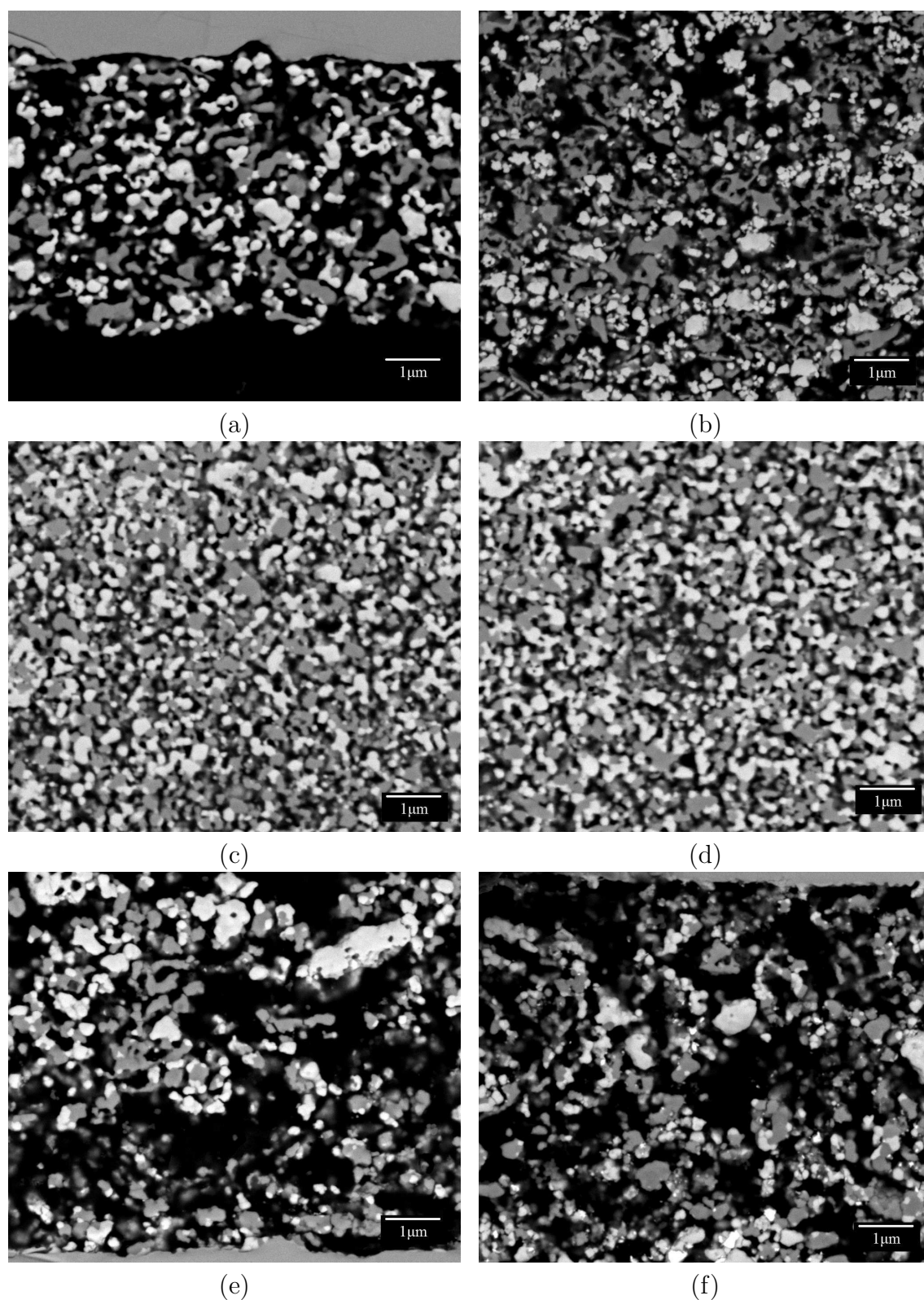


FIGURE 3.3 – (a,b) Échantillons IST-33-i (épaisseur du dépôt 5 μm) et IST-29-s (épaisseur du dépôt 15 μm) réalisés par ISTECH (Genova, Italie). (c,d) Échantillons ARM-1000-i et ARM-1000-s fabriqués par le CDM (Évry, France). (e,f) Échantillons DLR-11-s et DLR-15-i obtenus par la DLR (Stuttgart, Allemagne).

Échantillon	n	Dimensions (pixels)	\mathcal{S} ($\mu\text{m} \times \mu\text{m} \times n = \mu\text{m}^2$)
IST-14-i	10	341×1024	$2.82 \times 8.47 \times 10 = 238.8$
IST-14-s	10	251×1024	$2.08 \times 8.47 \times 10 = 175.8$
IST-15-i	10	531×1024	$4.39 \times 8.47 \times 10 = 371.9$
IST-15-s	8	371×1024	$3.07 \times 8.47 \times 8 = 207.9$
IST-24-i	9	551×1024	$4.56 \times 8.47 \times 9 = 347.3$
IST-24-s	10	491×1024	$4.06 \times 8.47 \times 10 = 343.9$
IST-25-i	10	361×1024	$2.99 \times 8.47 \times 10 = 252.8$
IST-25-s	6	376×1024	$3.11 \times 8.47 \times 6 = 158.0$
IST-28-i	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
IST-28-s	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
IST-29-i	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
IST-29-s	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
IST-32-i	10	521×1024	$4.31 \times 8.47 \times 10 = 364.9$
IST-32-s	9	421×1024	$3.48 \times 8.47 \times 9 = 265.4$
IST-33-i	14	516×1024	$4.27 \times 8.47 \times 14 = 505.9$
IST-33-s	10	451×1024	$3.73 \times 8.47 \times 10 = 315.9$
DLR-11-i	10	709×1024	$5.86 \times 8.47 \times 10 = 496.5$
DLR-11-s	10	709×1024	$5.86 \times 8.47 \times 10 = 496.5$
DLR-15-i	10	759×1024	$6.28 \times 8.47 \times 10 = 531.6$
DLR-15-s	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
DLR-16-i	10	734×1024	$6.07 \times 8.47 \times 10 = 514.1$
DLR-16-s	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
DLR-34-i	10	754×1024	$6.24 \times 8.47 \times 10 = 528.1$
DLR-34-s	10	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 10 = 618.4$
ARM-1000-i	20	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 20 = 1236.8$
ARM-1000-s	20	883×1024	$7.30 \times 8.47 \times 20 = 1236.8$

TABLE 3.1 – Tableau résumant la liste des échantillons étudiés (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 μm^2) disponible pour chaque échantillon (quatrième colonne).

l'image afin de se ramener à une trame cubique. De façon similaire [78, 79] utilisent un seuillage global déterminé par la méthode d'Otsu [133] directement sur l'image 3D (obtenue par FIB-MEB) brute. Le seuillage global permet, dans [80], de séparer dans un premier temps les pores de la phase solide. Il est ensuite combiné à une croissance de régions afin de segmenter les trois phases d'une anode poreuse dont la phase solide est un composite YSZ-Ni. Cette méthode dépendant énormément du contraste local entre les phases en présence et de la pertinence des graines à l'origine de la croissance de région, les auteurs [80] sont donc contraints de corriger manuellement leurs résultats. Une procédure de segmentation de cathodes de LSC est proposée par [47]. Pour arriver à leur fins, les auteurs proposent un pré-traitement à base de filtrage médian des images 3D (acquises au FIB-MEB) qui est suivi d'un seuillage global de l'image. Enfin, pour des raisons inhérentes à la modélisation du matériau (que nous ne détaillons pas ici), les auteurs ont eu recours à la ligne de partage des eaux [113] (appliquée à la fonction distance de l'image seuillée) afin de séparer les grains du matériau. Dans le cas le plus *défavorable*, aucune précision concernant les traitements n'est donnée, c'est par exemple le cas pour [64].

3.2.2 Filtrage

La première étape de la procédure de segmentation consiste en un filtrage bilatéral [177] de l'image. Il a pour objectif de retirer le bruit présent dans l'image tout en préservant les frontières entre les différentes phases. On l'utilise en appliquant la transformation définie Eq. 1.11.

L'opération de filtrage bilatéral est illustrée Fig. 1.4. Le même jeu de paramètres $\sigma_i = 0.15$, $\sigma_c = 3$ et $a = 5$ (pixels) est utilisé pour traiter toutes les images, dans la mesure où elles ont été acquises avec le même microscope et les mêmes paramètres d'acquisition. Ces paramètres sont choisis expérimentalement de telle sorte que l'écart-type σ_c correspondant à la gaussienne liée à la pondération spatiale des pixels soit suffisamment large pour obtenir une information sur le voisinage tout en restant suffisamment étroit devant la taille des particules. De même, le paramètre σ_i correspondant à la gaussienne liée à la pondération des valeurs de niveaux de gris est choisi pour être en mesure d'atténuer le bruit localement observé comme une déviation d'une dizaine de niveau de gris. Enfin, le paramètre a est un paramètre *informatique* lié à la taille de la fenêtre à considérer ; en effet pour a choisi suffisamment grand, $f(|i - k|, |j - l|; \sigma_c)$ devient négligeable aux bords du domaine. Pour la valeur choisie $\sigma_c = 3$, un voisinage 5×5 est un bon compromis pour tronquer la gaussienne $f(|i - k|, |j - l|; \sigma_c)$ suffisamment loin tout en conservant un temps de calcul de l'ordre de la minute sur les images considérées. L'opération de filtrage est illustrée Fig. 3.4 et a été réalisée sur l'échantillon IST-29-s.

3.2.3 Segmentation

Une approximation grossière de chaque phase est obtenue après deux seuillages de l'image filtrée $\mathcal{F}(I)$. Ce seuillage fait intervenir deux paramètres de seuillage notés s_1 et s_2 . On obtient en première approximation les trois phases \tilde{B} , \tilde{G} et \tilde{W} selon la

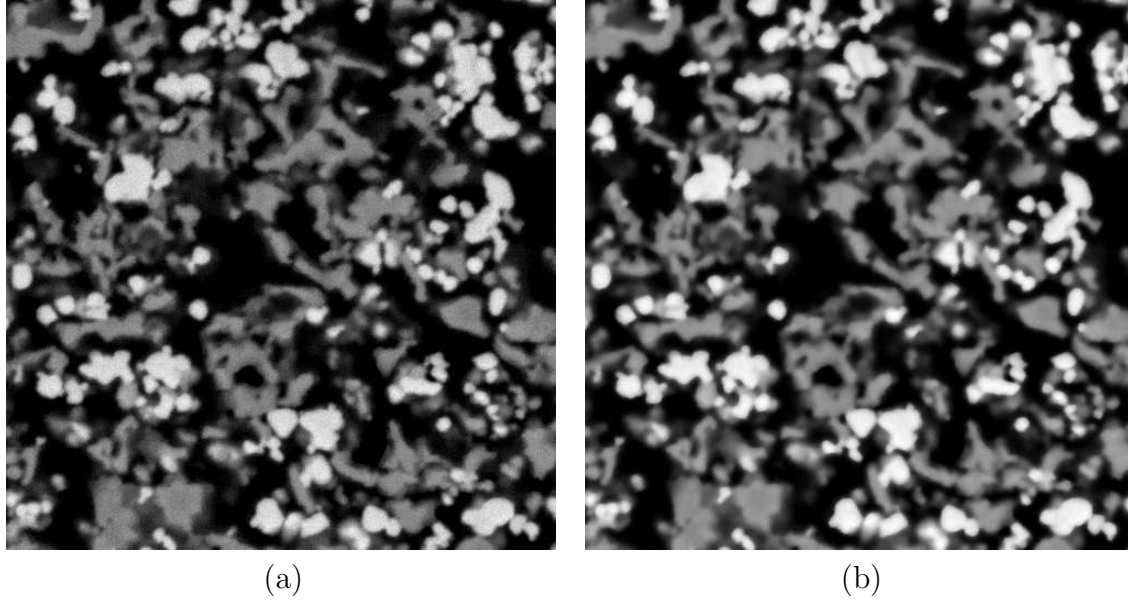


FIGURE 3.4 – (a) Image \mathcal{I} de l'échantillon IST-29-s obtenue par MEB. (b) Transformation $\mathcal{F}(I)$ de l'image originale par filtrage bilatéral de paramètres $\sigma_i = 0.15$, $\sigma_c = 3$ et $a = 5$.

formule suivante :

$$\tilde{B}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq \mathcal{F}(I)(\mathbf{x}) \leq s_1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\tilde{G}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } s_1 < \mathcal{F}(I)(\mathbf{x}) < s_2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2)$$

$$\tilde{W}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } s_2 \leq \mathcal{F}(I)(\mathbf{x}) \leq 2^8 - 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.3)$$

L'image de sortie en première approximation notée $\tilde{\mathcal{S}}$ est ensuite obtenue par la formulation suivante :

$$\tilde{\mathcal{S}}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 2 & \text{si } \tilde{W}(\mathbf{x}) = 1 \\ 1 & \text{si } \tilde{G}(\mathbf{x}) = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.4)$$

En théorie, s_1 et s_2 dépendent uniquement du numéro atomique de chacun des constituants et devraient donc être rigoureusement identiques d'un échantillon à l'autre. Il faut cependant considérer l'effet de profondeur qui laisse transparaître des structures hors du plan d'acquisition à travers les pores. Ces structures sont localisées juste derrière la section selon laquelle le matériau a été coupé. Pour palier ce problème, les seuils sont choisis afin d'imposer une fraction identique entre G et W qui seront définies à l'étape suivante. Cette connaissance a priori est en fait une donnée du cahier des charges de la production de ces matériaux qui impose une fraction volumique équivalente des deux constituants solides. L'opération de seuillage est illustrée Fig. 3.5 et a été réalisée sur l'échantillon IST-29-s.

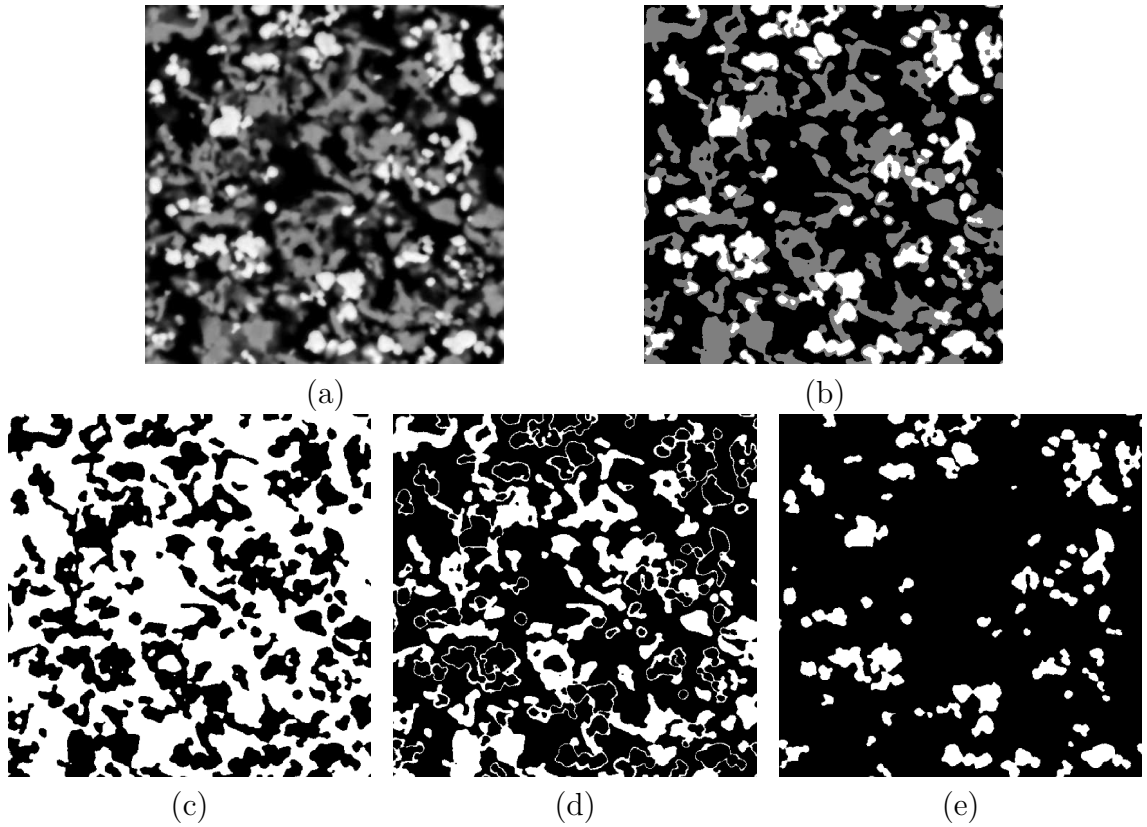


FIGURE 3.5 – (a) Image filtrée $\mathcal{F}(I)$ (voir Fig 3.4b) par filtrage bilatéral. (b) Image recomposée (3.4) après seuillage en première approximation $\tilde{\mathcal{S}}$. (c) Première approximation de la phase poreuse notée \tilde{B} (3.1). (d) Première approximation de la phase LST notée \tilde{G} (3.2) faisant distinctement apparaître l'effet de *halo*. (e) Première approximation de la phase GCO notée \tilde{W} (3.3).

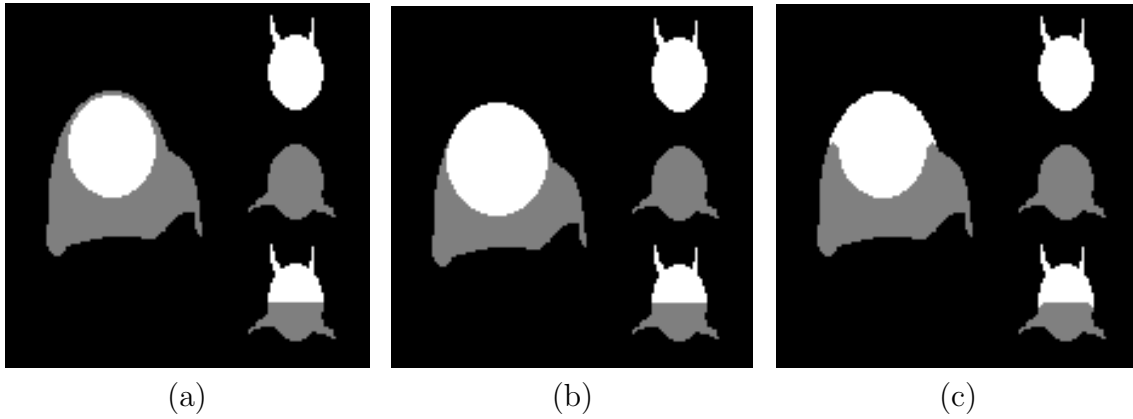


FIGURE 3.6 – (a) Illustration schématique de l'effet de halo sur des formes géométriques simples. L'effet de *halo* est présent sur la plus grande des formes, entre (gris) la partie supérieure de l'ellipse (blanc) et le fond (noir). Trois autres formes sont proposées afin de vérifier que l'opération de correction de *halo* n'intervient qu'en cas de présence de *halo*. (b) Résultat escompté. (c) Résultat réellement obtenu.

3.2.4 Post-traitement

Après l'application des seuils, l'effet de profondeur se transforme en un effet de *halo* (déjà observé dans la littérature [80]) illustré schématiquement Fig. 3.6a et obtenu à partir d'une image MEB (Fig. 3.5d) après seuillage. Il provient de la présence d'un gradient de niveaux de gris entre les particules de GCO et les pores avoisinant. Une fois l'image seuillée, un *halo* de la phase LST apparaît entre le GCO et les pores. La solution proposée par [80] ne peut pas s'appliquer à notre problème car les frontières entre les phases disposent de très peu de contraste. Par conséquent, le gradient associé à nos images est peu significatif alors même qu'il est absolument nécessaire dans le contrôle de la croissance de région développée par [80]. Ce problème de *halo* est résolu en combinant astucieusement une série d'opérateurs morphologiques. Cette combinaison a pour objectif de remplacer les parties fines de la phase \tilde{G} séparant les phases \tilde{W} et \tilde{B} .

Nous reprenons les notations définies en Sec. 1.2 pour écrire les opérateurs de dilatation $\delta_{ES}(A)$ Eq. 1.6 et d'ouverture $\gamma_{ES}(A)$ Eq. 1.8 d'un ensemble binaire A par l'élément structurant ES . Le *halo* est alors extrait de la phase \tilde{G} en introduisant l'opérateur H suivant :

$$H = \delta_{ES}(\tilde{W}) \cap [\tilde{G} \setminus \gamma_{ES}(\tilde{G})] \quad (3.5)$$

Les trois phases finales sont obtenues en appliquant les opérations suivantes sur les phases obtenues en première approximation :

$$W(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \tilde{W}(\mathbf{x}) = 1 \text{ ou } H(\mathbf{x}) = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.6)$$

$$G(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \tilde{B}(\mathbf{x}) = 0 \text{ et } W(\mathbf{x}) = 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.7)$$

$$B(\mathbf{x}) = \tilde{B}(\mathbf{x}) \quad (3.8)$$

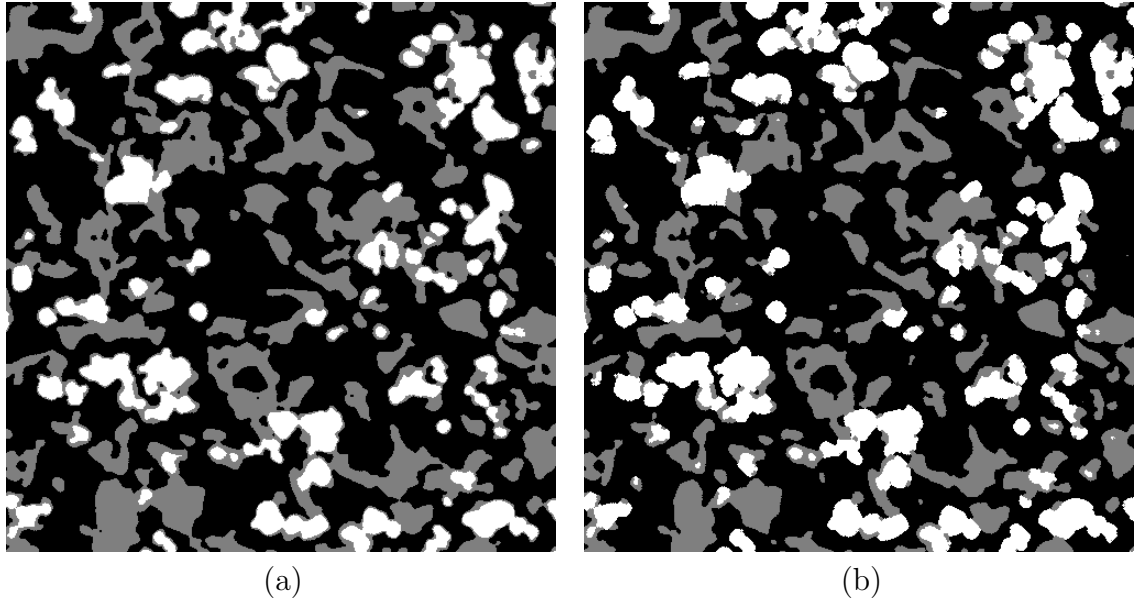


FIGURE 3.7 – (a) Image obtenue selon (3.4) comportant l’effet de *halo*. (b) Image obtenue après correction de cet effet grâce à l’opérateur (3.5) et reconstituée par (3.9).

L’image est reconstituée en appliquant la transformation suivante :

$$\mathcal{S}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 2 & \text{si } W(\mathbf{x}) = 1 \\ 1 & \text{si } G(\mathbf{x}) = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.9)$$

L’élément structurant ES est dans notre cas choisi comme un disque binaire de rayon fixé. Ce rayon est fixé de façon à retirer le *halo* estimé à vue dans notre cas à $R_{ES} = 3$ pixels. Cette procédure permet de retirer le *halo* présent sur les images d’anodes comme illustré en Fig. 3.7. L’ensemble de la base d’images présentée Tab. 3.1 subit le processus complet de segmentation. Le résultat de cette opération est illustré Fig. 3.8 pour les images des échantillons présentés Fig. 3.3.

3.3 Caractérisation des anodes

Dans cette section, nous allons caractériser les anodes en estimant des mesures morphologiques directement sur les images bidimensionnelles segmentées dans la section précédente.

3.3.1 Fractions volumiques

La propriété la plus basique est la fraction volumique. Les fractions volumiques de chaque phase, pour chaque échantillon, sont données au Tab. 3.2. Pour chaque échantillon, on dispose d’un nombre n d’images. La fraction volumique de chaque phase est estimée comme la moyenne des fractions volumiques estimées séparément sur les n images segmentées.

Nous verrons en Sec. 3.3.6 que l’étude du volume élémentaire représentatif permet, à partir des données disponibles de quantifier l’erreur relative ϵ_{fi} (Eq. 2.19).

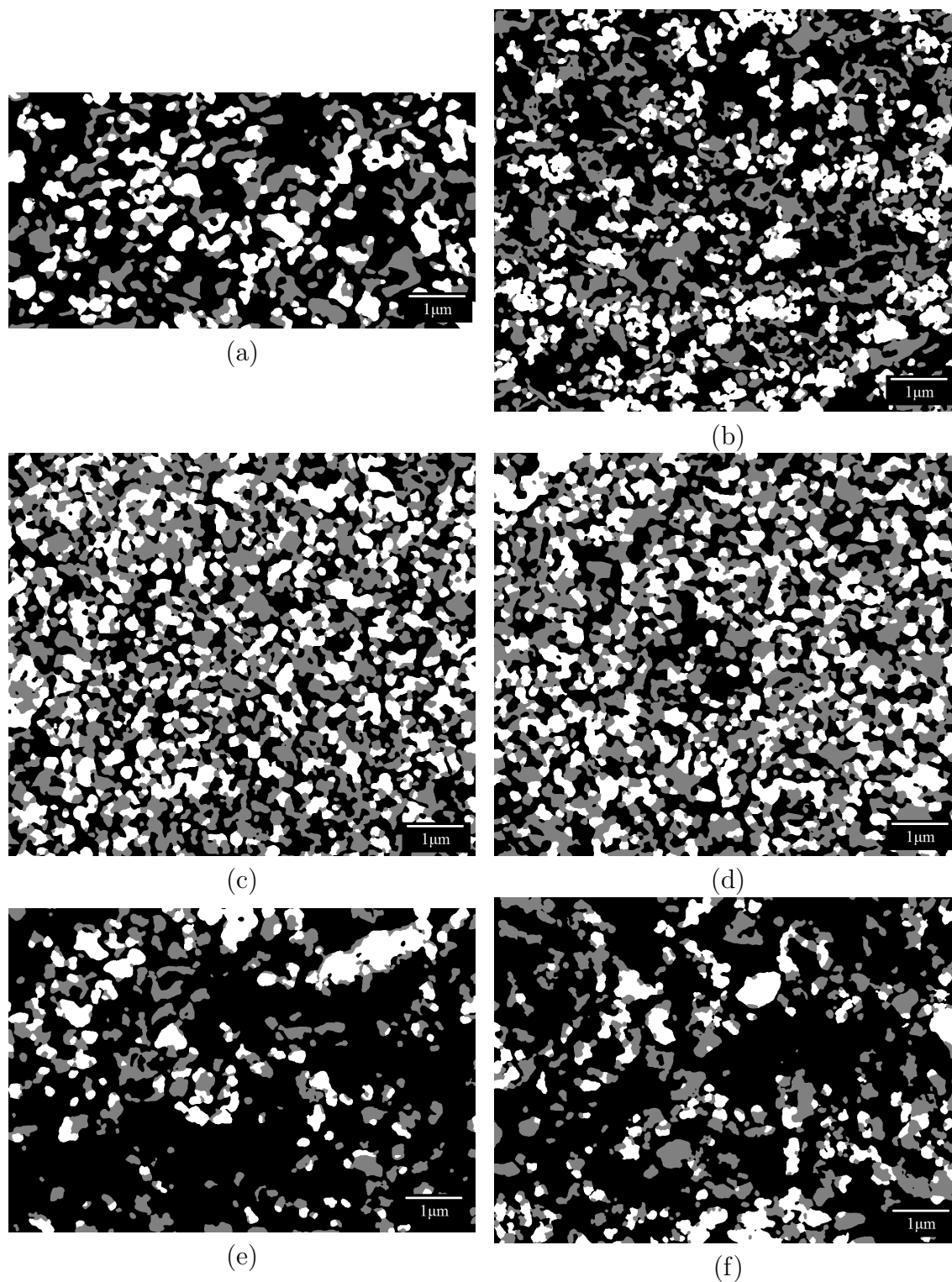


FIGURE 3.8 – Segmentation finale correspondant aux échantillons présentés Fig. 3.3.

Échantillon	$f_B \pm \epsilon_{f_B}$	$f_G \pm \epsilon_{f_B}$	$f_W \pm \epsilon_{f_B}$
IST-14-i	0.65 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.15 ± 0.08
IST-14-s	0.68 ± 0.03	0.17 ± 0.09	0.15 ± 0.08
IST-15-i	0.70 ± 0.02	0.17 ± 0.05	0.13 ± 0.05
IST-15-s	0.62 ± 0.02	0.22 ± 0.04	0.16 ± 0.07
IST-24-i	0.68 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.06
IST-24-s	0.62 ± 0.02	0.20 ± 0.04	0.18 ± 0.06
IST-25-i	0.65 ± 0.02	0.17 ± 0.05	0.18 ± 0.08
IST-25-s	0.64 ± 0.02	0.19 ± 0.06	0.17 ± 0.09
IST-28-i	0.62 ± 0.01	0.19 ± 0.02	0.19 ± 0.04
IST-28-s	0.59 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.20 ± 0.03
IST-29-i	0.68 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.07
IST-29-s	0.61 ± 0.01	0.20 ± 0.04	0.19 ± 0.05
IST-32-i	0.61 ± 0.02	0.20 ± 0.05	0.19 ± 0.05
IST-32-s	0.59 ± 0.02	0.21 ± 0.05	0.20 ± 0.06
IST-33-i	0.66 ± 0.03	0.17 ± 0.04	0.16 ± 0.09
IST-33-s	0.62 ± 0.01	0.19 ± 0.04	0.19 ± 0.04
DLR-11-i	0.76 ± 0.01	0.14 ± 0.03	0.11 ± 0.09
DLR-11-s	0.77 ± 0.01	0.13 ± 0.05	0.10 ± 0.06
DLR-15-i	0.68 ± 0.02	0.17 ± 0.04	0.15 ± 0.06
DLR-15-s	0.62 ± 0.02	0.20 ± 0.05	0.18 ± 0.07
DLR-16-i	0.66 ± 0.02	0.18 ± 0.04	0.17 ± 0.07
DLR-16-s	0.62 ± 0.02	0.18 ± 0.03	0.19 ± 0.05
DLR-34-i	0.72 ± 0.01	0.15 ± 0.05	0.13 ± 0.04
DLR-34-s	0.66 ± 0.02	0.17 ± 0.06	0.16 ± 0.04
ARM-1000-i	0.42 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.27 ± 0.02
ARM-1000-s	0.41 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.29 ± 0.01

TABLE 3.2 – Pour chaque échantillon : fraction volumique f_i de chaque phase i et erreur relative ϵ_{f_i} correspondante.

Cette erreur est liée à la fraction volumique ($\mathcal{P} = f_i$ selon le formalisme défini en Sec. 2.5) et elle est calculée en considérant la totalité des n images segmentées pour chaque échantillon.

3.3.2 Covariances

Moment d'ordre deux, la covariance $C_i(\mathbf{h})$ d'un ensemble aléatoire définie à l'Eq. 2.2 est utilisée afin de caractériser séparément chacune des phases de l'ensemble aléatoire. Pour chacune des phases $i \in \{W, G, B\}$, la quantité $C_i(\mathbf{h})$ est estimée comme la moyenne obtenue sur les n images segmentées. Le vecteur h est pris dans 10 cônes (en coordonnées cylindriques) de directions uniformément réparties dans le plan.

L'étude de la covariance permet dans un premier temps de valider l'hypothèse d'isotropie des matériaux étudiés. Comme le suggère la Fig. 3.9, la covariance est inchangée par changement d'orientation du vecteur \mathbf{h} . Ce comportement est observé pour l'ensemble des trois phases de l'ensemble des échantillons. De ce fait, dans la

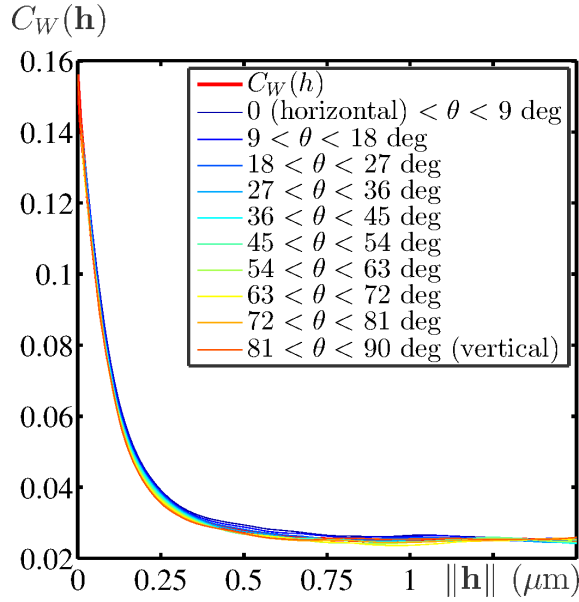


FIGURE 3.9 – Moyenne sur les $n = 10$ images de l'échantillon IST-29-i de la covariance $C_{BB}(\mathbf{h})$ de la phase poreuse. La covariance est tracée en fonction du module du vecteur \mathbf{h}_θ . Plus précisément, la covariance est moyenné au sein de 10 cônes de direction régulière dans $\theta = 0, \dots, \pi$. L'hypothèse d'isotropie est validée dans la mesure où la covariance demeure la même quelque soit la direction θ choisie.

suite, nous nous placerons sous hypothèse d'isotropie du matériau et apparenterons \mathbf{h} à sa norme, notée h afin de ne pas alourdir la syntaxe. Sous cette hypothèse, les covariances estimées sur les trois phases sont données Fig. 3.10.

La présence d'un palier en $h \rightarrow \infty$ confirme le caractère ergodique et stationnaire des matériaux étudiés. Enfin, la covariance donne l'information de portée sur les structures présentes dans chacune des phases.

3.3.3 Covariances croisées

Quantifiant les corrélations entre deux phases du matériau, la covariance croisée $C_{ij}(h)$ (Eq. 2.3) est étudiée afin de comprendre l'agencement des phases entre elles. Nous verrons en Sec. 6.2.1 qu'elle est d'une grande utilité pour construire un modèle de microstructure pour un matériau multi-phasé. Cette quantité est présentée Fig. 3.11 pour les trois couples de phases présents dans les matériaux. Des comportements similaires sont observés sur l'ensemble des échantillons. Cette mesure permet aussi de quantifier les surfaces spécifiques (Eq. 2.8) entre chaque couple de phases. Ce résultat est donné Tab. 3.3 pour l'ensemble des échantillons.

Pour estimer numériquement la surface spécifique, il est nécessaire de calculer la pente à l'origine de $C_i(h)$ (Eq. 2.8). Considérons une estimation de cette dérivée :

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial h} \right)_{h=0} \approx \bar{\phi} = \left\langle \left\langle \phi(k, \epsilon) \right\rangle_{k=1..n} \right\rangle_{\epsilon=8.27\text{nm}..24.81\text{nm}}, \quad (3.10)$$

où $\langle \cdot \rangle_{k=1..n}$ représente l'opération de moyenne sur l'ensemble des n images disponibles et $\langle \cdot \rangle_{\epsilon=8.27\text{nm}..24.81\text{nm}}$ représente l'opération de moyenne sur un voisinage de 0

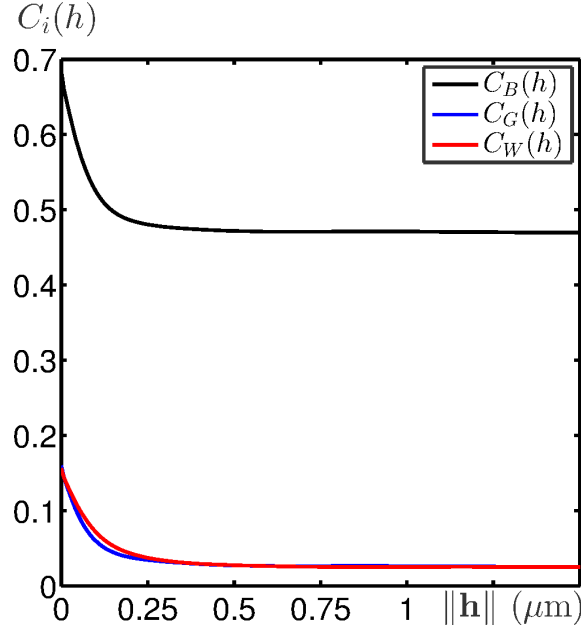


FIGURE 3.10 – Covariances $C_i(\mathbf{h})$ mesurées sur les trois phases de l'échantillon IST-29-i, moyennées sur les $n = 10$ images disponibles. Les covariances sont tracées sous hypothèse d'isotropie (validée Fig. 3.9) en fonction de h (norme de \mathbf{h}).

(numériquement 1 pixel \leftrightarrow 8.27nm). La quantité $\phi(k, \epsilon)$ s'écrit :

$$\phi(k, \epsilon) = \frac{C_{ij}^k(\epsilon) - C_{ij}^k(0)}{\epsilon}, \quad (3.11)$$

avec C_{ij}^k pour la covariance croisée entre les phases i et j mesurée sur la $k^{\text{ième}}$ image des n images disponibles pour un échantillon donné et la quantité ϵ relativement petite devant la taille des objets ($\ll 250\text{nm}$).

De petites variations de cette quantité au voisinage de l'origine permettent de quantifier la fiabilité de l'estimation de la pente à l'origine. En effet, la variance σ^2 est calculée afin de prendre en compte la variabilité due au VER (à travers k) et la variabilité due à l'estimation de la pente à l'origine (à travers ϵ) comme :

$$\sigma^2 = \frac{1}{2n \times 8.27} \int_{\epsilon=8.27\text{nm}}^{24.81\text{nm}} \int_{k=1}^n (\phi(k, \epsilon) - \bar{\phi})^2 dk d\epsilon, \quad (3.12)$$

3.3.4 Érosions linéaires

L'érosion linéaire $Q_i(\ell)$ (Eq. 2.12) est mesurée pour les trois phases de chaque échantillon. Pour chacune des phases, cette mesure est effectuée sur l'ensemble des images acquises puis moyennée. Les courbes d'érosion linéaires de la phase GCO sont mesurées Fig. 3.12 pour l'échantillon IST-29-s selon 10 orientations du segment $L(\ell)$ dans le plan. En utilisant l'hypothèse d'isotropie du matériau, nous traçons Fig.3.13 les moyennes (selon la direction) des érosions linéaires pour chacune des trois phases du matériau. Des comportements similaires sont observés sur l'ensemble des échantillons.

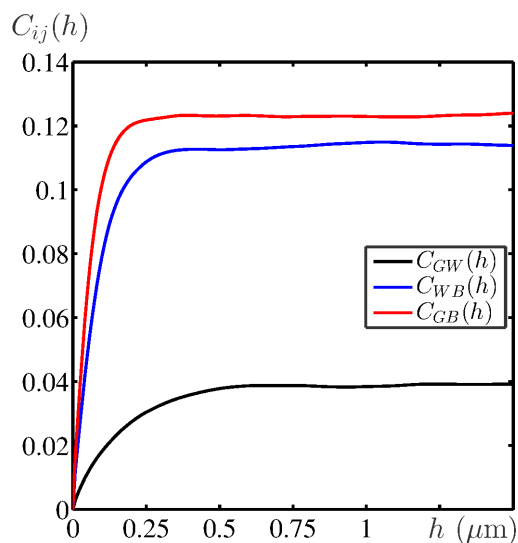


FIGURE 3.11 – Covariances croisées $C_{ij}(h)$ (Eq. 2.3) mesurées sur l'échantillon IST-29-s, moyennées sur les $n = 10$ images disponibles. Ces covariances croisées sont tracées en fonction de h .

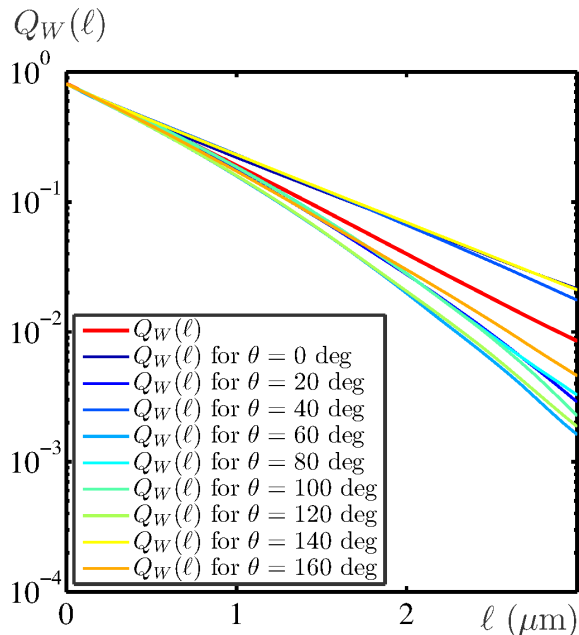


FIGURE 3.12 – Érosions linéaires $Q_W(\ell)$ (Eq. 2.12) de la phase GCO mesurées sur l'échantillon IST-29-s, moyennées sur les $n = 10$ images disponibles pour cet échantillon. Les érosions linéaires sont tracées en échelle lin-log en fonction de la longueur ℓ du segment $L(\ell)$ considéré selon 10 orientations θ (angle entre l'horizontale et L) comprises dans l'intervalle $\theta = 0, \dots, \pi$.

Échantillon	$S_{V_{GW}} \pm \sigma$	$S_{V_{WB}} \pm \sigma$	$S_{V_{GB}} \pm \sigma$
IST-14-i	1.227 ± 0.001	4.681 ± 0.515	7.965 ± 0.438
IST-14-s	1.056 ± 0.001	4.876 ± 0.578	6.925 ± 0.661
IST-15-i	1.040 ± 0.001	4.223 ± 0.384	7.344 ± 0.585
IST-15-s	1.469 ± 0.001	4.804 ± 0.465	8.425 ± 0.426
IST-24-i	1.087 ± 0.001	4.322 ± 0.596	6.102 ± 0.414
IST-24-s	1.416 ± 0.002	4.737 ± 0.359	6.989 ± 0.397
IST-25-i	1.179 ± 0.002	5.239 ± 0.512	7.149 ± 0.384
IST-25-s	1.227 ± 0.001	5.314 ± 0.432	7.776 ± 0.383
IST-28-i	1.197 ± 0.001	5.454 ± 0.266	7.408 ± 0.209
IST-28-s	1.417 ± 0.001	8.195 ± 0.209	10.551 ± 0.257
IST-29-i	0.901 ± 0.001	5.105 ± 0.579	6.802 ± 0.207
IST-29-s	1.328 ± 0.001	5.609 ± 0.368	7.894 ± 0.289
IST-32-i	1.466 ± 0.001	4.082 ± 0.384	5.372 ± 0.509
IST-32-s	1.775 ± 0.002	4.139 ± 0.338	5.886 ± 0.409
IST-33-i	1.141 ± 0.002	3.881 ± 0.605	5.106 ± 0.611
IST-33-s	1.378 ± 0.001	4.142 ± 0.208	5.218 ± 0.369
DLR-11-i	1.418 ± 0.002	2.254 ± 0.321	4.689 ± 0.366
DLR-11-s	1.212 ± 0.001	2.318 ± 0.193	4.556 ± 0.276
DLR-15-i	1.794 ± 0.001	3.471 ± 0.219	4.839 ± 0.353
DLR-15-s	2.223 ± 0.001	3.735 ± 0.179	4.758 ± 0.334
DLR-16-i	1.736 ± 0.001	3.595 ± 0.234	4.918 ± 0.293
DLR-16-s	2.052 ± 0.001	4.179 ± 0.289	4.773 ± 0.208
DLR-34-i	1.069 ± 0.001	3.551 ± 0.245	4.695 ± 0.272
DLR-34-s	1.155 ± 0.001	4.223 ± 0.134	5.202 ± 0.406
ARM-1000-i	3.964 ± 0.002	5.784 ± 0.232	8.002 ± 0.230
ARM-1000-s	4.590 ± 0.005	5.774 ± 0.374	7.185 ± 0.410

TABLE 3.3 – Surface spécifique de contact $S_{V_{ij}}$ entre les phases i et j (μm^{-1}) pour chaque échantillon. L'écart-type σ 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 $C_{ij}(h)$).

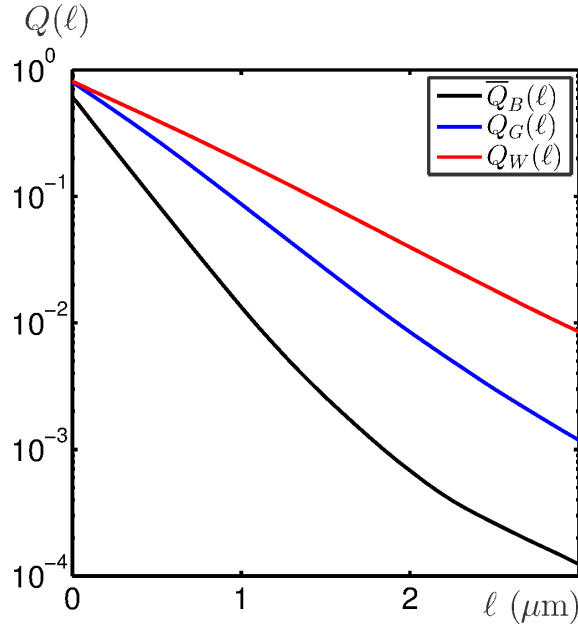


FIGURE 3.13 – Érosions linéaires $Q_i(\ell)$ (Eq. 2.12) mesurées pour les trois phases de l'échantillon IST-29-s, moyennées sur les $n = 10$ images disponibles pour cet échantillon. Ces érosions linéaires sont tracées en échelle lin-log et sous hypothèse d'isotropie en fonction de la longueur ℓ du segment $L(\ell)$.

3.3.5 Granulométries

La mesure de la granulométrie par ouvertures $G_i(S)$ (Eq. 2.14) est effectuée sur chacune des phases de chacun des échantillons. Cette mesure caractérisant la distribution de taille de grains présents dans la microstructure est tracée Fig. 3.14 pour trois échantillons élaborés selon trois procédés différents. On constate que la granulométrie des phases solides permet d'affirmer que les structures formées par les deux conducteurs ont des distributions de tailles équivalentes et peu variables par changement de procédé. En revanche, la phase poreuse est quant à elle extrêmement influencée par la fraction volumique de constituants obtenue selon le procédé de fabrication. Des pores de tailles équivalentes à celle des deux conducteurs sont identifiés sur les échantillons *ARM* (assez denses) alors que des structures plus grandes sont observées pour les échantillons *IST* (plus poreux) et d'autant plus pour les échantillons *DLR* (d'autant plus poreux).

3.3.6 Volume Élémentaire Représentatif (VER)

L'étude de la représentativité du matériau est cruciale pour la suite de l'étude. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la représentativité de la microstructure en étudiant le VER de la propriété \mathcal{P} fraction volumique f_i de chacune des phases. Comme décrit en Sec. 2.5, l'ajustement de la variance normalisée mesurée sur des sous-volumes de taille croissante est présenté Fig. 3.15 pour l'échantillon IST-25-s. Cet ajustement permet d'estimer la valeur de la portée intégrale A_2 donnée Tab. 3.4 pour l'ensemble des échantillons selon l'équation Eq. 2.16. On en déduit alors une erreur relative sur la propriété mesurée, utilisée par exemple pour les mesures de fraction volumiques présentées Tab. 3.2.

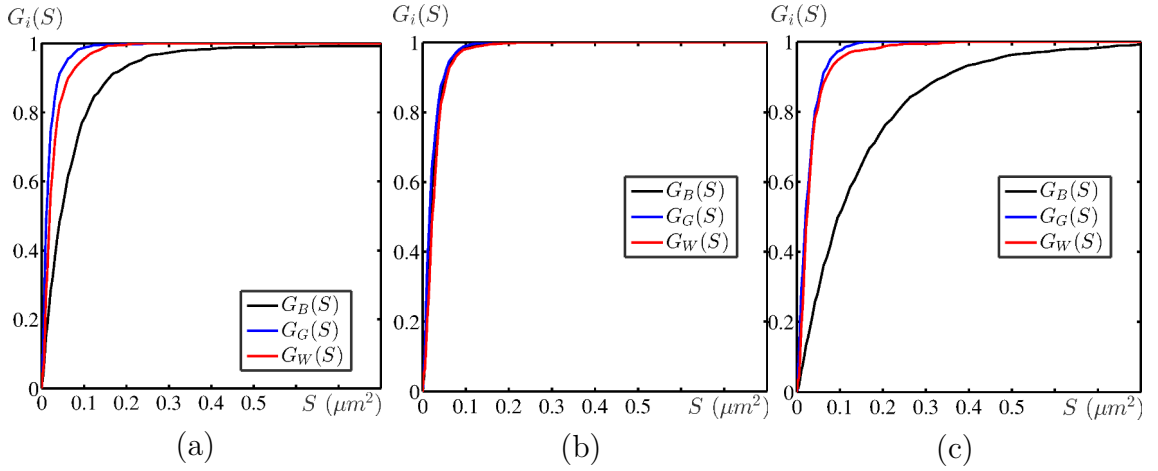


FIGURE 3.14 – Granulométries $G_i(S)$ (Eq. 2.14) mesurées sur les échantillons IST-29-s (a) ARM-1000-i (b) et DLR-34-s (c). Ces granulométries sont des granulométries moyennes mesurées pour chacune des 3 phases sur les n images disponibles pour chacun des échantillons.

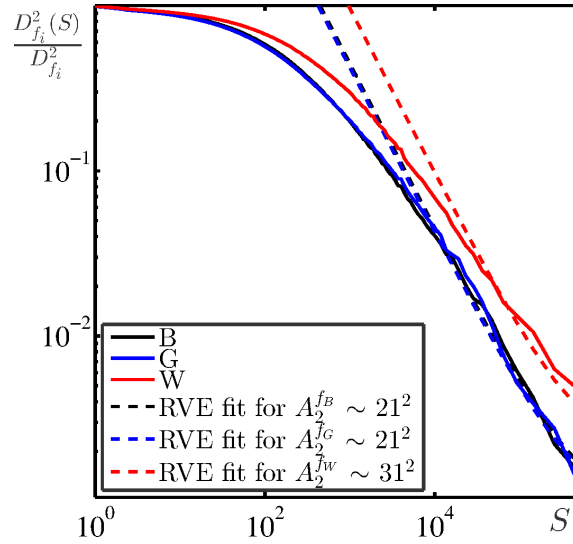


FIGURE 3.15 – Variance normalisée $\frac{D_P^2(V)}{D_P^2}$ (Eq. 2.16) en fonction de la taille V des sous-volumes indépendants considérés. Les variances sont estimées sur l'échantillon IST-25-s pour les $n = 6$ images disponibles.

Échantillon	$\sqrt{A_2^{f_i}}$ pixels \leftrightarrow μm	\sqrt{S} pour $\epsilon_{f_i} = 0.05$ pixels \leftrightarrow μm	ϵ_{f_i} pour \mathcal{S} (Tab. 3.1) $(\epsilon_{f_B}, \epsilon_{f_G}, \epsilon_{f_W})$
IST-14-i	19.9 \leftrightarrow 0.2	618.64 \leftrightarrow 5.12	(0.02 , 0.04 , 0.05)
IST-14-s	18.6 \leftrightarrow 0.2	613.10 \leftrightarrow 5.07	(0.02 , 0.05 , 0.06)
IST-15-i	32.4 \leftrightarrow 0.3	266.41 \leftrightarrow 2.20	(0.02 , 0.04 , 0.06)
IST-15-s	17.2 \leftrightarrow 0.1	749.20 \leftrightarrow 6.20	(0.02 , 0.04 , 0.06)
IST-24-i	24.5 \leftrightarrow 0.2	752.18 \leftrightarrow 6.22	(0.01 , 0.05 , 0.05)
IST-24-s	18.7 \leftrightarrow 0.2	651.90 \leftrightarrow 5.39	(0.01 , 0.03 , 0.05)
IST-25-i	19.7 \leftrightarrow 0.2	635.11 \leftrightarrow 5.25	(0.02 , 0.04 , 0.05)
IST-25-s	19.7 \leftrightarrow 0.2	945.21 \leftrightarrow 7.82	(0.02 , 0.05 , 0.08)
IST-28-i	18.1 \leftrightarrow 0.1	618.73 \leftrightarrow 5.12	(0.01 , 0.03 , 0.03)
IST-28-s	14.3 \leftrightarrow 0.1	504.58 \leftrightarrow 4.17	(0.01 , 0.02 , 0.03)
IST-29-i	22.6 \leftrightarrow 0.2	740.90 \leftrightarrow 6.13	(0.01 , 0.03 , 0.04)
IST-29-s	19.5 \leftrightarrow 0.2	640.28 \leftrightarrow 5.30	(0.01 , 0.03 , 0.03)
IST-32-i	24.3 \leftrightarrow 0.2	673.25 \leftrightarrow 5.57	(0.02 , 0.04 , 0.05)
IST-32-s	18.3 \leftrightarrow 0.2	661.81 \leftrightarrow 5.47	(0.02 , 0.04 , 0.05)
IST-33-i	34.8 \leftrightarrow 0.3	262.97 \leftrightarrow 2.17	(0.02 , 0.05 , 0.05)
IST-33-s	18.9 \leftrightarrow 0.2	615.09 \leftrightarrow 5.09	(0.01 , 0.04 , 0.05)
DLR-11-i	32.4 \leftrightarrow 0.3	232.33 \leftrightarrow 1.92	(0.01 , 0.04 , 0.07)
DLR-11-s	40.0 \leftrightarrow 0.3	277.80 \leftrightarrow 2.30	(0.02 , 0.05 , 0.08)
DLR-15-i	36.9 \leftrightarrow 0.3	316.32 \leftrightarrow 2.62	(0.02 , 0.04 , 0.06)
DLR-15-s	35.6 \leftrightarrow 0.3	1044.06 \leftrightarrow 8.63	(0.02 , 0.04 , 0.05)
DLR-16-i	35.2 \leftrightarrow 0.3	322.17 \leftrightarrow 2.66	(0.02 , 0.04 , 0.05)
DLR-16-s	34.5 \leftrightarrow 0.3	902.94 \leftrightarrow 7.47	(0.02 , 0.03 , 0.05)
DLR-34-i	31.5 \leftrightarrow 0.3	246.96 \leftrightarrow 2.04	(0.01 , 0.05 , 0.05)
DLR-34-s	26.2 \leftrightarrow 0.2	810.26 \leftrightarrow 6.70	(0.01 , 0.03 , 0.04)
ARM-1000-i	16.6 \leftrightarrow 0.1	249.34 \leftrightarrow 2.06	(0.01 , 0.01 , 0.01)
ARM-1000-s	22.9 \leftrightarrow 0.2	246.92 \leftrightarrow 2.04	(0.01 , 0.01 , 0.01)

TABLE 3.4 – Pour chaque échantillon : (i) Racine de la plus grande des valeurs de la portée intégrale $A_2^{f_i}$ des trois phases. Cette quantité correspond au VER pour la fraction volumique, elle est donnée en pixels et en μm (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 μm (troisième colonne). (iii) Erreur relative pour chacune des phases, compte tenu des surfaces \mathcal{S} disponibles pour chaque échantillon (Tab. 3.1).

3.4 Conclusions

Ce chapitre présente les microstructures d'anodes développées dans le cadre du projet EVOLVE. Ce matériau à trois phases est confectionné selon trois procédés différents liés à trois partenaires dans le projet. Lors de l'acquisition d'images de la microstructure de ce matériau au CdM, un compromis a été trouvé entre les prérequis d'une image exploitable pour la segmentation et la variabilité des paramètres mis en jeu. Les paramètres liés à l'acquisition sont principalement corrélés à la méthode de préparation des échantillons et aux réglages disponibles sur le microscope. Nos travaux commencent avec les images MEB des 26 échantillons, collectées avec une procédure d'acquisition conjointement établie entre le CdM et le CMM.

Les images acquises sont segmentées par une procédure automatique (au vu du nombre d'images à étudier) faisant usage des outils de segmentation classiques de la morphologie mathématique afin d'obtenir des images à trois niveaux de gris de ce même matériau. La segmentation est obtenue en gardant à l'esprit le caractère physique de l'acquisition et la nécessité de corriger l'effet de *halo* en présence.

Une empreinte morphologique du matériau étudié est dressée en utilisant les outils classiques de caractérisation d'ensembles aléatoires. En premier lieu, les fractions volumiques des trois phases sont estimées. Ensuite, le milieu est caractérisé à l'aide de mesures d'ordre supérieur. La covariance permet entre autres de valider l'hypothèse d'isotropie de ce matériau. Les autres mesures décrivent le matériau d'un point de vue statistique et donnent des informations utiles notamment pour les partenaires travaillant au développement d'un modèle décrivant le comportement électrochimique des anodes.

Les mesures effectuées sur le matériau sont sujettes à la variabilité liée au VER (en fraction volumique). L'estimation de la portée intégrale permet de donner l'erreur relative associée aux mesures sur les matériaux segmentés. Cette erreur est en deçà de 10% pour l'ensemble des phases et l'ensemble des échantillons, ce qui permet d'affirmer que les données dont nous disposons sont suffisamment représentatives en terme de microstructure pour chaque échantillon. De plus, nous donnons la taille du côté du VER permettant d'obtenir une erreur relative raisonnable $\epsilon_f = 5\%$ sur la représentativité de la microstructure.

Cette caractérisation, en plus de donner une description statistique de ces matériaux, est un prérequis nécessaire à l'étape de la modélisation morphologique de ces matériaux qui fait l'objet du Chapitre 6.