Caractérisation morphologique efficace de matériaux par cartes de distance

Johan Chaniot

▶ **To cite this version:**

Johan Chaniot. Caractérisation morphologique efficace de matériaux par cartes de distance. Traitement des images [eess.IV]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSES039 . tel-03019480

HAL Id: tel-03019480
https://theses.hal.science/tel-03019480

Submitted on 23 Nov 2020

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.

N°d'ordre NNT : 2019LYSES039

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488

Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité / discipline de doctorat :

Sciences et technologies de l'information et de la communication / Traitement d'images

Soutenue publiquement le 02/10/2019, par :

Johan Chaniot

Caractérisation morphologique efficace de matériaux par cartes de distances

---

Devant le jury composé de :

Angulo, Jésùs DR Mines ParisTech / CMM, Fontainebleau	Président
Becker, Jean-Marie Pr CPE Lyon / Laboratoire H. Curien, St-Etienne	Co-directeur
Bernard, Dominique DR CNRS ICMC, Bordeaux	Rapporteur
Fournel, Thierry Pr Univ. J. Monnet / Laboratoire H. Curien, St-Etienne	Directeur de thèse
Moreaud, Maxime Dr HDR IFP Energies Nouvelles, Solaize	Co-encadrant
Poquillon, Dominique Pre ENSIACET / CIRIMAT Toulouse	Examinatrice
Sorbier, Loïc Dr HDR IFP Energies Nouvelles, Solaize	Co-encadrant
Talbot, Hugues Pr CentraleSupélec / CVN Saclay	Rapporteur
Jeulin, Dominique Pr Mines ParisTech / CMM, Fontainebleau	Invité
Lantuéjoul, Christian DR Mines ParisTech / GEOSCIENCES, Fontainebleau	Invité
Marquet, Pierre Pr Univ. Laval / CERVO, Québec	Invité

CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE EFFICACE DE MATÉRIAUX PAR CARTES DE DISTANCES

Johan CHANIOT

Directeur de thèse :
Fournel Thierry

Co-directeur de thèse :
Becker Jean-Marie

Promoteurs de thèse IFPEN :
Moreaud Maxime
Sorbier Loïc

IFP Energies Nouvelles
Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

Laboratoire Hubert Curien
Université de Lyon, Université Jean Monnet de Saint Etienne, CNRS UMR 5516, Laboratoire Hubert Curien, F-42000 Saint Etienne, France

"Simplicity is prerequisite for reliability"

Edsger W. Dijkstra

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'IFP Énergies Nouvelles à Solaize, en collaboration avec le laboratoire Hubert Curien à Saint-Étienne rattaché à l'Université Jean-Monnet, et sont financés par une bourse IFPEN. Je tiens à remercier Yann Creff, directeur du département R113, Dominique Humeau, directeur de la direction R11, "Sciences et Technologies du Numérique", et Andreas Ehinger, directeur de la formation doctorale à l'IFPEN, de m'avoir accueilli et permis de réaliser ce doctorat.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse qui m'ont apporté leurs compétences respectives avec bienveillance et pédagogie : Loïc Sorbier et Maxime Moreaud de l'IFPEN, et Jean-Marie Becker et Thierry Fournel, directeur de thèse, du laboratoire Hubert Curien. Ils m'ont énormément apporté tout au long de cette thèse, merci à eux pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements. Cela a été un réel plaisir de travailler avec eux durant ces trois années.

Je renouvelle mes remerciements à Jean-Marie Becker, mon professeur de mathématiques à CPE Lyon, qui a joué un rôle déterminant, tout d'abord dans mon choix de me tourner vers le traitement d'images, puis de me lancer dans le milieu de la recherche et enfin, de m'orienter vers ce sujet de thèse. Merci à lui pour ses conseils avisés lors des différentes discussions que nous avons eues.

Je tiens aussi à remercier Dominique Jeulin, du Centre de Morphologie Mathématiques à Fontainebleau, d'avoir accepté d'intervenir durant la seconde partie de cette thèse et de nous avoir fait profiter de son immense culture. Cela a été un honneur de pouvoir travailler avec lui ; un grand merci pour son temps, le partage de ses connaissances, ses explications pédagogiques, et ses conseils et encouragements.

Je souhaite également remercier sincèrement Pierre Marquet, directeur du laboratoire de recherche en neurophotonique et psychiatrie (LRNP) du centre de recherche CERVO à Québec, de m'avoir accueilli dans son laboratoire durant trois mois pour une mission des plus intéressantes. Je remercie Sébastien A. Lévesque et Erik Bélanger, chercheurs au LRNP avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, pour leurs conseils et idées lors de cette mission, leurs réponses pédagogiques à mes nombreuses questions, et leur implication dans le sujet de cette mission.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques pertinentes, leurs conseils et leurs encouragements : Jésùs Angulo, Dominique Bernard, Hugues Talbot, Dominique Poquillon, Dominique Jeulin, Christian Lantuéjoul, Pierre Marquet, Thierry Fournel, Jean-Marie Becker, Sorbier Loïc et Maxime Moreaud.

J'aimerais remercier tous les collègues avec qui j'ai travaillé durant ma thèse, à la fois pour leur aide, leurs conseils et leur implication dans les diverses applications de nos travaux : Laurent Pigeon pour son aide en programmation et sa disponibilité durant ces trois années, Denis Guillaume, pour avoir accepté de relire ce manuscrit de thèse, Carlos Nieto Draghi, pour son temps et ses conseils

lors de la collaboration sur le projet de caractérisation des MOFs, Christophe Bouchy, Javier Perez Pellitero et François Wahl, pour le travail sur la caractérisation relative de zéolithes, Audrey Valette, Mathieu Digne, Séverine Humbert et Christophe Vallée concernant le projet de simulation et caractérisation d'alumines, Ana Teresa Fialho Batista, Pascal Raybaud, Anne-Sophie Gay, Céline Chizallet, Fabrice Diehl et Anne-Lise Taleb, pour la collaboration fructueuse sur la caractérisation de la distribution de particules au sein de la microstructure poreuse d'alumines, et enfin Carine Petit-Clair, Jan Verstraete, Elsa Jolimaitre, tous de l'IFPEN, pour avoir contribué à l'avancement de ses travaux de thèse lors des différentes réunions. Finalement, je finirais par remercier Geoffroy Rogers du Fashion Institute of Technology à Manhattan aux États-Unis, qui a accepté de travailler avec nous sur une dernière application, non présentée dans ce manuscrit, pour la caractérisation de milieux translucides.

Je remercie tous les collègues de l'IFPEN de la direction R11 à Solaize pour ces trois années très agréables, durant lesquelles nous avons pu longuement discuter autour d'un café, d'un petit-déjeuner, d'un repas ou d'une bière : Ainoha Lincot, Daniel Rahon, Philippe Pognant-Gros, Laurent Thibault, Dominico Di Dominico, Luc Voise, Giovanni De Nunzio, Olivier Lepreux, Pascal Duchêne, Guillaume Sabiron, Hoai-Nam Nguyen, Mohamed Laraki, Paolino Tona, David Collet, Lauriane Bouard, Bassel Othman, Mohamed El Khamlichi, Laurent Gilquin, Donatien Dubuc, Arthur Mouchot, Samir Anbri et Sébastien Drouyer...

Un grand merci à tous les collègues de l'IFPEN Solaize m'ayant permis de m'intégrer très rapidement, merci pour votre accueil et votre bonne humeur. Je pense en particulier à tous les doctorants de l'IFPEN que j'ai pu côtoyer durant ma thèse : Adrien, Alexis, Ana Rita, Ana Teresa, Angélique, Audrey, Bassel, Camille, Carole, Charlotte, Clément, Coralie, Damien, David, Dina, Etienne, Federico, Giulia, Kévin, Larissa, Laureline, Lauriane, Jérome, Joël, Julie, Marco, Marisa, Maxime, Paul, Sébastien, Sophie, Stefan, Thibaut, Venkat, Vincenzo ...

Je souhaiterais remercier les collègues du laboratoire Hubert Curien que j'ai rencontré au cours de ma thèse. En particulier, je remercie Loïc Denis et Corinne Fournier pour leurs conseils lors des discussions autour d'un café ou d'un repas.

Je tiens aussi à remercier les personnes du centre de recherche CERVO pour leur accueil chaleureux durant ma mission à Québec : Maxime Baillot, Nathalie Van Houtte, Antoine Godin, Marie-Claude Asselin, Chloé Martel, François Paquet-Mercier, Ana-Sofia Correia, Jean-Xavier Giroux, Catherine Giroux, Hélène Leblond, Martin Roy et Lijo Thomas. Un merci spécial aux personnes ayant fait de ces trois mois une expérience hors du commun.

J'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer durant les différentes conférences, journées scientifiques et formations, et avec qui j'ai pu ne serait-ce que partager un café tout en discutant. Il ne faut pas négliger ces moments importants dans la vie d'un chercheur ; une discussion autour d'un café peut aboutir sur une idée brillante.

Toutes ces personnes ont contribué à faire de ces années une expérience très agréable et extrêmement enrichissante, merci à eux.

Finalement, je tiens à remercier mes proches, amis et famille, pour leur soutien, surtout en cette fin de thèse, je pense en particulier à mes parents et à mon frère. Je finirais par remercier ma compagne, Marion Ballage, pour sa compréhension, son aide, son soutien et ses encouragements du début jusqu'à la fin de cette thèse.

Résumé

Le monde est face à une crise environnementale majeure, ceci alors que la consommation d'énergie ne cesse d'augmenter. Quelles solutions pouvons-nous trouver pour fournir l'énergie demandée, tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre ?
L'une d'entre elles consiste à améliorer l'efficacité énergétique des procédés industriels, notamment par le biais de la catalyse hétérogène. Les catalyseurs hétérogènes, ici des solides poreuses, sont utilisés pour le raffinage et la pétrochimie, en particulier pour la génération de biocarburant.
La question se pose donc de caractériser l'efficacité de ces catalyseurs. Une description morphologique fournit certaines informations clés, au sens où des corrélations ont été établies entre propriétés structurales et performances de ces matériaux. Néanmoins, la catalyse hétérogène est un processus complexe faisant que les descripteurs traditionnellement utilisés sont insuffisants dans l'optique d'une aide aux choix de ces matériaux.
Ce travail de thèse vise à développer de nouveaux descripteurs numériques de microstructures, facilement interprétables, efficients et complémentaires des solutions de l'état de l'art, afin d'aider in fine à choisir de façon optimale les catalyseurs appropriés à une application donnée. Ces descripteurs permettent une caractérisation géométrique et topologique du réseau poreux, quelle que soit la complexité de la microstructure et indépendamment des phénomènes physico-chimiques pouvant être en jeu, ayant pour vocation à décrire certains comportements physico-chimiques à une plus grande échelle.
Nous mettons en œuvre à la fois la percolation, la capacité à traverser une microstructure ; la tortuosité géométrique, la quantification de la sinuosité et de l'interconnectivité d'un réseau ; et l'hétérogénéité. Ces descripteurs relèvent pour l'essentiel de méthodes morphologiques. Les caractéristiques géométriques et topologiques liées aux fonctionnelles de Minkowski en 3D sont adaptées au domaine d'intérêt par estimation de l'accessibilité à une microstructure pour une sphère de taille donnée (*A-protocole*), décrite par érosion morphologique calculée de façon efficace par cartes de distances. Nous caractérisons ensuite la topologie des pores via un nouvel opérateur, la *M-tortuosité*, applicable à tout volume segmenté, sans définition arbitraire de points ou de plans sources. Nous proposons un estimateur efficace de la *M-tortuosité* par calcul de cartes de distances ; dont une généralisation par facteurs puissances est définie. Cet opérateur est ensuite étendu de différentes façons.
Tout d'abord, au cas d'une sonde de taille finie (*M-tortuosité-par-érosions-itératives*), caractérisant les goulots d'étranglement, habituellement décrits par la constrictivité. Puis, pour caractériser la dépendance en échelle spatiale de la tortuosité (*H-tortuosité*), ce qui quantifie, entre autres, l'hétérogénéité de la structure. Enfin, ces deux aspects, goulots d'étranglement et hétérogénéité, sont regroupés dans la *H-tortuosité-par-érosions-itératives*.
Dans un second temps, ces opérateurs ensemblistes, valables pour des images binaires, reçoivent une extension fonctionnelle permettant de décrire des images à niveaux de gris (*F-tortuosité* et H_F-*tortuosité*). Les objectifs sont multiples : tenir compte d'informations locales lors de l'estimation de la tortuosité globale de microstructures, et discriminer des images tomographiques, sans segmentation précise de la structure.
Le pouvoir discriminant de ces opérateurs ensemblistes et fonctionnels, et leur comportement, sont évalués au fil des définitions, sur des cas d'école et sur des modèles booléens multi-échelles de Cox. Leurs similitudes et complémentarités sont analysées sur ces mêmes images synthétiques.
En catalyse et biocatalyse, trois types de microstructures sont considérés : les zéolithes, les MOFs (Metal-Organic Framework) et les alumines. D'une part des catalyseurs, les zéolithes et les MOFs, et d'autre part les supports de catalyseurs à base d'alumine, dont la combinaison avec des sites actifs définit un catalyseur. Ces applications montrent l'étendue du champ applicatif, par l'adaptabilité et la complémentarité des descripteurs proposés, entrainant la considération de leur utilisation en dehors du cadre de la catalyse, notamment pour certains domaines des neurosciences et l'analyse des milieux turbides.

Abstract

In a technologically advanced world, energy consumption is rapidly increasing deepening the ongoing environmental crisis. Therefore, solutions must be found to provide the required energy, while reducing greenhouse gas emissions.
Catalysis is an excellent way to improve the energy efficiency of industrial processes. Heterogeneous catalysts, here porous microstructures, are at the heart of this process, particularly for refining and petrochemical industry, specifically for biofuel generation.
Their morphological description provides key information. Thus far, correlations have been established between the structural properties and performance of these materials. Nevertheless, heterogeneous catalysis is a very complex process and the traditional numerical descriptors provide insufficient information and fail to assist in material selection.
The work addressed in this thesis aims to develop new digital descriptors of microstructures that are easily interpretable, efficient and complementary to the current state-of-the-art solutions. The objective is to complete the set of descriptors to help in the optimal selection of the appropriate catalysts for a given application. More specifically, we focus our work on a geometric and topological characterization of the porous network, without taking into account physicochemical phenomena, and not being limited by the complexity of the microstructure studied. From a purely morphological point of view, the descriptors can describe certain physicochemical behaviours on a larger scale.
Our different approaches focus on the notions of percolation, ability to cross a microstructure ; geometric tortuosity, quantification of the sinuosity and the interconnectivity of a network ; and heterogeneity. The geometric and topological characteristics linked to the Minkowski functionals in 3D are fitted to catalysis field by estimating accessibility of a microstructure for a given sphere size (*A-protocol*), described by morphological erosion efficiently calculated by distance maps. To characterize the pore topology, we define an operator, the *M-tortuosity*, that can be applied to any segmented volume, without arbitrarily defining source points or planes. We propose an efficient *M-tortuosity* estimator by calculating distance maps ; which is then generalized by power factors. This operator is then extended to distinct ways.
First, to the case of a probe of finite size (*M-tortuosity-by-iterative-erosions*), characterizing bottleneck effects which are usually quantified using constrictivity. Then, to characterize the spatial scale dependence of tortuosity (*H-tortuosity*), characterizing, among others, the heterogeneity of the structure. Finally, both aspects, bottleneck effect and heterogeneity, are gathered into the *H-tortuosity-by-iterative-erosions*.
Secondly, these ensemble operators are extended to the functional case, to discriminate grayscale images (*F-Tortuosity* and H_F*-tortuosity*). These functional extensions have various purposes : combining local information with tortuosity assessment of the overall structure, and characterizing tomographic images without accurate segmentation.
The discrimination power of these operators is assessed on toy cases and on multi-scale Boolean Cox schemes. Moreover, their similarities and complementarities are analyzed using these very same stochastic models.
In catalysis and biocatalysis, three types of catalysts are considered : zeolites, MOFs (Metal-Organic Framework) and aluminas. On one hand catalysts, zeolites and MOFs, and on the other hand, catalyst supports based on γ-alumina, which are combined with active sites to form catalysts. These applications highlight their wide scope, and lead to consider their usefulness out of catalyst domain ; in neuroscience and for turbid media characterization.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Matériaux poreux et catalyse hétérogène **5**
2.1 Introduction : porosité et catalyse . . . 5
2.2 La catalyse hétérogène . . . 5
2.2.1 De la catalyse à la catalyse hétérogène . . . 5
2.2.2 Des matériaux poreux : les catalyseurs hétérogènes . . . 6
2.2.3 La catalyse hétérogène, une large gamme d'applications . . . 8
2.2.4 Des propriétés d'usage à la caractérisation structurale . . . 10
2.3 Méthodes de caractérisation physique de matériaux poreux . . . 10
2.3.1 Analyse élémentaire et informations structurales . . . 10
2.3.2 Physisorption d'azote . . . 12
2.3.3 Microscopie électronique et tomographie . . . 13
2.3.4 Tortuosités physiques . . . 15
2.4 Conclusion : la catalyse hétérogène, un enjeu pour le futur . . . 18

3 Méthodes numériques d'analyse de microstructures **21**
3.1 Introduction : des matériaux aux microstructures numériques . . . 21
3.2 Simulation de microstructures par processus stochastiques . . . 22
3.2.1 Modèles booléens . . . 22
3.2.2 Modèles booléens multi-échelles de Cox . . . 23
3.2.3 Modèles des sphères dures de Matérn . . . 25
3.3 Introduction à la morphologie mathématique . . . 26
3.3.1 Notions de base de la morphologie mathématique . . . 26
3.3.2 Addition et soustraction de Minkowski . . . 31
3.3.3 Dilatation et érosion . . . 31
3.3.4 Fermeture et ouverture . . . 32
3.3.5 Reconstruction . . . 33
3.4 Transformées en distance . . . 33
3.4.1 Connectivité et distances locales . . . 34
3.4.2 Transformées en distance dans un espace euclidien . . . 35
3.4.3 Restriction et contrainte . . . 37
3.4.4 Transformées en distance géodésique . . . 38
3.4.5 Quelques mots sur l'algorithmie . . . 40
3.5 Caractérisation géométrique et topologique de microstructures . . . 42
3.5.1 Fonctionnelles de Minkowski . . . 43
3.5.2 Fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D, et caractéristiques géométriques 43
3.5.3 Fraction volumique accessible . . . 46
3.5.4 Dimension fractale . . . 46
3.5.5 Granulométrie par ouvertures morphologiques . . . 47
3.5.6 Squelettisation . . . 48

3.5.7 Seuil de percolation critique . . . 51
3.5.8 Constrictivité . . . 52
3.5.9 Tortuosités géométriques . . . 52
3.6 Conclusion : vers une caractérisation intuitive universelle . . . 56

4 Contribution à la caractérisation morphologique et topologique de microstructures 59
4.1 Introduction : définitions moins tortueuses de concepts morphologiques et topologiques 59
4.2 *A-protocole* . . . 61
4.2.1 Introduction : extension de descripteurs usuels . . . 61
4.2.2 Discussion autour de l'érosion et de l'ouverture ensemblistes . . . 61
4.2.3 Accessibilité et percolation . . . 63
4.2.4 Seuil de percolation critique et *rayon critique* . . . 63
4.2.5 Définition déterministe des descripteurs par *A-protocole* . . . 65
4.2.6 Estimateur des descripteurs par *A-protocole* . . . 65
4.2.7 Méthode numérique . . . 66
4.2.8 Illustrations sur microstructures synthétiques . . . 68
4.2.9 Conclusion : vers une quantification de l'accessibilité . . . 74
4.3 Concept de tortuosité géométrique . . . 74
4.3.1 Discussion autour du concept de tortuosité . . . 74
4.3.2 La tortuosité géométrique dans le cas multi-contraint . . . 75
4.4 *M-tortuosité* . . . 76
4.4.1 Introduction : estimation d'une tortuosité pour la caractérisation globale de la structure . . . 76
4.4.2 Définition déterministe . . . 77
4.4.3 Estimateur de *M-tortuosité* . . . 78
4.4.4 Utilisation d'un processus de Monte Carlo sur le squelette : explication . . . 81
4.4.5 Propriétés de la *M-tortuosité* . . . 82
4.4.6 Généralisation de la définition par facteurs de puissance . . . 86
4.4.7 Méthodes numériques . . . 87
4.4.8 Illustrations sur microstructures synthétiques . . . 91
4.4.9 Conclusion : une autre vision de la tortuosité . . . 94
4.5 Extensions ensemblistes de la *M-tortuosité* . . . 95
4.5.1 *M-tortuosité-par-érosions-itératives* . . . 95
4.5.2 *H-tortuosité* . . . 101
4.5.3 *H-tortuosité-par-érosions-itératives* . . . 110
4.5.4 Conclusion : de l'infini à l'estimation locale . . . 111
4.6 Extensions fonctionnelles de la *M-tortuosité* . . . 112
4.6.1 *F-tortuosité* . . . 112
4.6.2 H_F*-tortuosité* . . . 126
4.6.3 Conclusion : vers de nouvelles fonctionnalités . . . 126
4.7 Conclusion : caractérisation adaptée basée sur la percolation et la tortuosité . . . 127

5 Caractérisation de matériaux pour la catalyse hétérogène à l'aide des nouveaux descripteurs 129
5.1 Introduction : voyage dans la porosité intra-particulaire . . . 129
5.2 Caractérisation de Metal-Organic-Frameworks (MOFs) . . . 130
5.2.1 Introduction : les MOFs pour la capture du CO_2 . . . 130
5.2.2 Génération des données . . . 130
5.2.3 Caractérisation exhaustive de MOFs par descripteurs numériques . . . 130
5.2.4 Conclusion : caractérisation exhaustive par descripteurs complémentaires . . . 133

5.3 Classification relative de zéolithes . . . 134
5.3.1 Introduction : sélectivité de zéolithes par scores . . . 134
5.3.2 Génération des données . . . 135
5.3.3 Méthode de classification relative, et calcul de score . . . 135
5.3.4 Caractérisation et discrimination d'un ensemble de zéolithes, par rapport à un sous-ensemble cible . . . 136
5.3.5 Conclusion : vers une sélection de caractéristiques structurales optimales . . . 137
5.4 Amélioration des propriétés texturales des alumines par contrôle de l'organisation spatiale des grains primaires . . . 138
5.4.1 Introduction : caractéristiques texturales et malléabilité des supports . . . 138
5.4.2 Acquisition d'images par tomographie électronique, et simulation par processus stochastiques . . . 138
5.4.3 Caractérisation de l'effet du type de grain sur la topologie . . . 139
5.4.4 Défagotage et tortuosité géométrique . . . 141
5.4.5 Estimation de l'impact de l'agrégation sur la géométrie et la topologie du réseau poreux . . . 142
5.4.6 Conclusion : nouvelle caractérisation des propriétés texturales . . . 145
5.5 Caractérisation de catalyseurs pour le reformage catalytique . . . 145
5.5.1 Introduction : catalyseurs supportés, alumine et platine . . . 145
5.5.2 Acquisition d'images par tomographie électronique . . . 146
5.5.3 Caractérisation topologique relative de particules à la surface du support catalytique . . . 147
5.5.4 Conclusion : une autre vision de la *M-tortuosité* . . . 153
5.6 Caractérisation topologique de supports alumines . . . 154
5.6.1 Introduction : propriétés texturales de microstructures complexes imagées par tomographie électronique . . . 154
5.6.2 Acquisition des données . . . 154
5.6.3 Spécificités des images tomographiques . . . 156
5.6.4 Caractérisation d'alumines segmentées . . . 156
5.6.5 Combinaison de caractéristiques locale et globale, sur volumes segmentés . . . 159
5.6.6 Caractérisation d'images obtenues par tomographie électronique, non segmentées 161
5.6.7 Conclusion : caractérisation exhaustive de microstructures complexes par descripteurs topologiques intuitifs . . . 165
5.7 Conclusion : vers une analyse adaptée de matériaux . . . 165

6 Application des descripteurs à d'autres domaines 167
6.1 Introduction : multi-applicabilité et extension du concept . . . 167
6.2 Adaptation des descripteurs de matériaux à la caractérisation d'images de phases de cellules vivantes . . . 167
6.2.1 Contexte général . . . 167
6.2.2 Culture des cellules . . . 169
6.2.3 Préparation des cellules . . . 170
6.2.4 Méthodes d'acquisition . . . 170
6.2.5 Pré-traitement des images reconstruites . . . 172
6.2.6 Étude de la convergence de la *F-tortuosité* . . . 173
6.2.7 *F-tortuosité* . . . 173
6.2.8 Analyse qualitative de la *F-tortuosité* . . . 175
6.2.9 Conclusion : une nouvelle utilisation du concept de tortuosité . . . 176
6.3 Conclusion : des matériaux aux cellules vivantes . . . 176

7 Conclusion générale et perspectives **177**
7.1 Conclusion générale 177
7.2 Perspectives 179

Chapitre 1

Introduction

Le 21^{me} siècle est notamment caractérisé par une croissance de la demande énergétique. La consommation d'énergie augmente de jour en jour dans le monde entier, et cette croissance rapide est en partie due à l'une des plus grandes révolutions du 20^{me} siècle, le secteur des transports (Ahmed et Jhung, 2016 ; Song, 2006). En outre, cette évolution inclut les émissions de polluants provenant de toutes les combustions. Il est nécessaire de développer des sources d'énergie alternatives et non conventionnelles, au cours des prochaines décennies, tout en réduisant l'impact des carburants fossiles actuels (Bara, 2015 ; Girel, 2018). L'objectif est de remplacer ou de diminuer les énergies non renouvelables, en particulier les combustibles fossiles. Il en résulte un intérêt croissant du milieu de la recherche pour la réduction des gaz à effet de serre (Ahmed et Jhung, 2016).
La catalyse (Ostwald, 1902 ; Berzelius, 1836), et en particulier la catalyse hétérogène, est l'un des procédés chimiques les plus utilisés dans le domaine de l'énergie (Deutschmann et al., 2009). Un de ses objectifs est de transformer les matières premières en sources d'énergie efficaces. De nouvelles solutions existent, les biocarburants par exemple, se positionnant comme une réelle alternative aux carburants conventionnels (Yusuf, Kamarudin et Yaakub, 2011). Afin de maîtriser l'aspect économique et l'efficacité finale du combustible, ainsi que d'améliorer le processus de production, la catalyse hétérogène joue un rôle clé. Néanmoins, en raison de la complexité croissante de ces procédés chimiques, les catalyseurs solides industriels sont devenus plus complexes, en particulier en ce qui concerne leur microstructure et leurs propriétés physico-chimiques et de transport. Les méthodes expérimentales usuelles de caractérisation de ces matériaux poreux, combinées aux descripteurs géométriques et topologiques classiques, ne sont pas toujours suffisants pour analyser et comprendre les phénomènes microscopiques, et des améliorations dans ce domaine sont devenues nécessaires (Raybaud et Toulhoat, 2013). De plus, des travaux mettent en évidence des corrélations entre la description structurale et les propriétés physico-chimiques et de transport (Dullien, 1979). La caractérisation structurale, quantifiant les propriétés texturales, est possible expérimentalement ou numériquement, notamment via des images. Nos travaux se focalisent principalement sur la caractérisation d'images obtenues par tomographie électronique.
Les dernières évolutions numériques conduisent à des solutions nouvelles et efficaces, tant pour l'imagerie que pour le traitement des données. Ceci permet le développement de méthodes de traitement innovantes, ayant l'avantage d'être précises et efficaces en temps de calcul. Nous proposons dans ces travaux de thèse, de nouvelles approches géométriques et topologiques, basées sur des méthodes de traitement d'images, pour la caractérisation de microstructures numériques, en particulier des catalyseurs hétérogènes, solides micro et mésoporeux (Raybaud et Toulhoat, 2013).
La problématique principale à laquelle nous répondons dans cette thèse est la suivante : comment caractériser de façon efficace et intuitive des microstructures poreuses multi-échelles complexes, telles que celles présentées figure 1.1, à l'aide de descripteurs morphologiques et topologiques ? Notre but final est de fournir des outils numériques pour discriminer un ensemble donné de matériaux poreux.

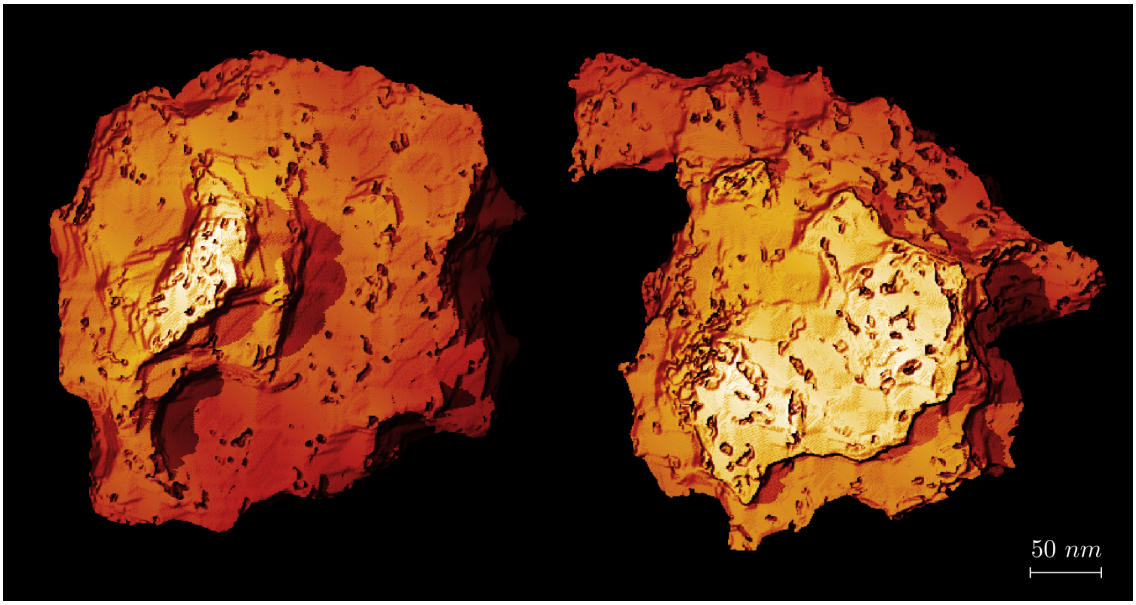


FIGURE 1.1 – Visualisation de la microstructure poreuse de deux alumines. Images obtenues par tomographie électronique (résolution de 0.5 nm), reconstruites, puis segmentées manuellement, avec extraction finale du réseau poreux par des opérateurs de morphologie mathématique (MOREAUD, CELSE et TIHAY, 2008). Images générées et rendues avec PLUG IM! (2018).

Commençons par définir ce que nous entendons par le terme descripteur ; un descripteur est ici vu comme tout opérateur, au sens large du terme, utilisé pour extraire de l'information d'un objet, également au sens large du terme. Ici, l'objet d'intérêt est une microstructure, désignant toute structure quelle que soit l'échelle de taille. Ce terme n'est donc pas restreint au seul domaine des matériaux.
La notion d'efficacité fait référence à l'équilibre entre pouvoir discriminant, précision, pertinence, et temps de calcul. L'aspect intuitif est primordial, car l'un des objectifs applicatifs est l'amélioration de la conception de catalyseurs pour une application donnée. Il est donc nécessaire d'arriver à se représenter aisément quelles caractéristiques morphologiques, ou topologiques, ont un impact sur les performances du catalyseur, afin de les modifier pour améliorer leurs propriétés. De plus, un autre objectif, commun à l'ensemble des descripteurs proposés, est d'aider à la compréhension des phénomènes physico-chimiques complexes ayant lieu à l'interface entre porosité et solide.
L'universalité applicative est un point clé dans notre travail de développement de nouveaux descripteurs. En effet, nous souhaitons proposer des descripteurs de microstructures complexes, dont les champs applicatifs ne se limitent pas aux domaines de la catalyse et biocatalyse, comme l'électrochimie ou encore les neurosciences.
Dans le chapitre suivant, chapitre 2, le contexte est présenté en définissant le processus de catalyse. Son importance pour le développement de solutions pour la production d'énergie verte est soulignée, en particulier pour la catalyse hétérogène (BALAT et BALAT, 2010). Un bref état de l'art des méthodes expérimentales de caractérisation physique est également donné (IMELIK et VEDRINE, 2013 ; RAYBAUD et TOULHOAT, 2013). L'objectif est de présenter les données que nous utiliserons, en les replaçant dans leur contexte applicatif, et les descripteurs expérimentaux actuels.
Un aperçu des méthodes de caractérisation utilisées pour la description de microstructures numériques est proposé au chapitre 3. Ce dernier est divisé en quatre axes. Tout d'abord, la simulation de microstructures par processus stochastiques (MATHERON, 1975 ; CHIU et al., 2013), étant utilisée par la suite notamment pour illustrer nos descripteurs. Puis, une introduction à la morphologie mathématique (MATHERON, 1975 ; SERRA, 1969) est donnée, permettant de définir une partie des notations considérées dans les définitions qui suivront et certains opérateurs morphologiques utilisés dans nos

descripteurs. À la base des travaux de cette thèse, les transformées en distance (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Rutovitz, 1968 ; Lantuéjoul et Beucher, 1981) et leurs extensions sont définies, et un point de vue algorithmique est proposé. Enfin, la caractérisation géométrique et topologique de microstructures numériques (Serra, 1982 ; Thovert, Salles et Adler, 1993) est discutée par la présentation d'opérateurs dont il sera question dans la suite du rapport.

Nos approches pour la caractérisation des milieux poreux au moyen de descripteurs géométriques et topologiques sont définies dans le chapitre 4. Ces opérateurs sont principalement basés sur la théorie de la percolation (Jeulin et Moreaud, 2006) ; au sens de la capacité à traverser un réseau, et sur le concept de tortuosité géométrique (Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Clennell, 1997) ; au sens de la quantification de la sinuosité de chemins. Dans un premier temps, les caractéristiques géométriques et topologiques liées aux fonctionnelles de Minkowski 3D sont étendues par considération de l'accessibilité d'une particule de taille donnée. Dans un second temps, un estimateur de la tortuosité géométrique globale d'une microstructure est présenté, et des extensions sont proposées. Tout d'abord, des extensions ensemblistes sont définies, dont certaines connectées au concept de constrictivité (Petersen, 1958) ; caractérisation de l'importance de l'effet des goulots d'étranglement dans une microstructure, et d'autres pouvant être utilisées pour quantifier l'hétérogénéité de réseaux. Puis, des extensions fonctionnelles sont présentées, dont l'objectif est la caractérisation d'images à niveaux de gris ; pour élargir le champ d'application, en tenant compte d'information locale, ou pour limiter la segmentation d'images, ce qui peut être une tâche délicate dans certains cas.

Le chapitre 5 présente les résultats de nos descripteurs appliqués à trois types de microstructures : les MOFs (Metal-Organic Framework), les zéolithes et les alumines. Les premières applications considèrent des catalyseurs, MOFs et zéolithes, et les suivantes s'intéressent aux supports de catalyseurs à base d'alumine (Moreaud, Celse et Tihay, 2008 ; Tran et al., 2014 ; Wang et al., 2017), formant des catalyseurs s'ils sont combinés à des sites actifs. La complémentarité de nos descripteurs, entre eux et vis-à-vis des opérateurs géométriques classiques, est mise en évidence, ainsi que leur pouvoir discriminant. Ces applications sont aussi l'occasion de montrer l'utilité de nos travaux. Ce sont des résultats préliminaires montrant que nos descripteurs ont un intérêt à être utilisés dans des projets futurs. Notre objectif principal est de proposer de nouveaux opérateurs numériques adaptés à la caractérisation d'images obtenues par tomographie électronique pour le domaine de la catalyse.

Finalement, cet autre regard posé sur les informations topologiques, proposé dans le chapitre 5, amène à considérer des applications en dehors du domaine de la catalyse hétérogène, à savoir, l'électrochimie (Stenzel et al., 2016), la pharmacologie (Barman, Rootzén et Bolin, 2019), mais également l'analyse des milieux turbides (Rogers, 2016 ; Rogers et al., 2017) et même certains domaines des neurosciences (Rappaz et al., 2005 ; Marquet et al., 2005). Cette dernière application sera analysée dans le chapitre 6, montrant l'intérêt que peuvent avoir ces descripteurs dans des domaines aussi différents de la catalyse, que sont les neurosciences.

Enfin, le chapitre 7 conclut ce rapport, en intégrant les perspectives de ces travaux de thèse, en particulier pour les applications en dehors de la catalyse. La suite de ces travaux est bien évidement l'intégration de nos descripteurs dans les projets à venir pour la caractérisation numérique de microstructures et la mise en corrélation des résultats avec des paramètres expérimentaux. De plus, l'analyse comportementale approfondie des nos descripteurs sera une des perspectives principales ; analyse statistique sur de grands ensembles d'images et estimation du volume élémentaire représentatif, notamment.

Chapitre 2

Matériaux poreux et catalyse hétérogène

2.1 Introduction : porosité et catalyse

Les milieux poreux sont des matériaux biphasiques, constitués d'une phase solide et de vide. Ce vide, que nous désignerons par le terme porosité, forme un réseau de canaux interconnectés, les pores. Les milieux poreux sont étudiés dans de nombreux domaines allant du raffinage et de la pétrochimie (Blunt et al., 2013), à l'électrochimie (Stenzel et al., 2016) ou encore à la pharmacologie (Barman, Rootzén et Bolin, 2019). Ces matériaux se différencient des autres solides par leur microstructure multi-échelle interconnectée (Ghanbarian et al., 2013b ; Dullien, 1979). Cette complexité les rend à la fois utiles pour de nombreuses applications, et également délicats à caractériser.
La catalyse (Ostwald, 1902 ; Berzelius, 1836), en particulier la catalyse hétérogène, est un procédé chimique de premier plan dans l'industrie (Deutschmann et al., 2009). Les milieux poreux y jouent un rôle clé. Les catalyseurs solides industriels sont les éléments centraux de ce processus chimique. De plus, les interactions entre les particules catalytiques et les réactifs, dans la porosité intra-particulaire, sont très difficiles à connaître avec précision (Dullien, 1979 ; Raybaud et Toulhoat, 2013). Les améliorations et optimisations en catalyse, en tant que discipline scientifique, sont étroitement liées à l'analyse des catalyseurs hétérogènes qui est un défi majeur de notre époque (Deutschmann et al., 2009 ; Knözinger et Kochloefl, 2003).
Ce chapitre est structuré de la manière suivante. Dans un premier temps, la catalyse hétérogène est définie, en commençant par la définition de la catalyse. Le rôle des solides poreux nous intéressant, ainsi qu'un état de l'art des possibles applications, sont ensuite donnés. La seconde partie explicite certaines méthodes expérimentales de caractérisation, en se focalisant sur celles mentionnées dans la suite du rapport. Finalement, en conclusion de cet état de l'art sur les milieux poreux et la catalyse, nous verrons l'intérêt majeur de tels matériaux pour le futur, en insistant sur l'importance de leur caractérisation par des méthodes numériques.

2.2 La catalyse hétérogène

Deutschmann et al. (2009) et Knözinger et Kochloefl (2003) décrivent avec précision la catalyse hétérogène, et les catalyseurs solides. Cette section utilise leurs travaux, ainsi que ceux de Raybaud et Toulhoat (2013) s'intéressant plus à l'aspect industriel.

2.2.1 De la catalyse à la catalyse hétérogène

La catalyse est un processus cyclique augmentant la sélectivité et/ou l'activité d'une réaction chimique à l'aide d'une substance étrangère, le catalyseur. Néanmoins, ce dernier "ne peut pas changer la position de l'équilibre thermodynamique" (Deutschmann et al., 2009 ; Knözinger et Kochloefl, 2003). L'activité et la sélectivité d'un catalyseur sont deux concepts importants.

L'activité d'un catalyseur est définie par la capacité de conversion de la réaction, tandis que la sélectivité se mesure en terme de rendement ; quantité de produit souhaité par rapport à la quantité de réactifs consommés. Classiquement, la définition théorique d'un catalyseur établit que : "un catalyseur est une substance qui change la vitesse mais pas la thermodynamique de la réaction chimique" (Ostwald, 1902). Ce phénomène identifié pour la première fois en 1835 (Berzelius, 1836 ; Davis, 1997), était déjà utilisé avant cette date. Théoriquement, les catalyseurs ne sont pas consommés et sont réutilisables à l'infini ; en pratique, des réactions ou phénomènes physiques secondaires les détériorent ; ils doivent alors être réactivés ou remplacés. Ces phénomènes physiques peuvent avoir une grande influence sur la morphologie du catalyseur et donc la porosité (Moulijn, Van Diepen et Kapteijn, 2001).
Nous distinguons trois types principaux de catalyse : la catalyse enzymatique, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. La catalyse enzymatique, comme son nom l'indique, met en jeu des enzymes, et correspond principalement à un domaine d'application spécifique, les processus biologiques. La catalyse homogène correspond aux cas où le catalyseur et les réactifs appartiennent à une phase physique identique. Finalement, par opposition, la catalyse hétérogène met en relation un catalyseur et des réactifs de phases physiques distinctes. À titre d'exemples, l'électrocatalyse, oxydation ou réduction par transfert d'électrons, est un cas particulier de catalyse hétérogène, tandis que la photocatalyse, absorption de la lumière par un catalyseur ou un réactif lors de la réaction, peut être homogène comme hétérogène.
Les processus catalytiques verts constituent un nouveau domaine de la catalyse. Ce domaine rassemble les processus chimiques qui "peuvent être qualifiés de bénins, en tirant avantage à la fois des éventuels rendements élevés du produit d'intérêt, ainsi que de ses possibles sélectivités importantes" (Deutschmann et al., 2009). La quantité de produits secondaires est faible ou nulle ; de plus ces processus sont habituellement caractérisés par une efficacité énergétique élevée.
Cette thèse porte sur des domaines spécifiques : le raffinage et la pétrochimie. En particulier, dans le cadre de la catalyse hétérogène, nous nous intéressons à l'analyse de catalyseurs par la caractérisation de leur microstructure poreuse.

2.2.2 Des matériaux poreux : les catalyseurs hétérogènes

Dullien (1979) définit un "vrai matériau poreux" comme un solide ayant une perméabilité dépendant uniquement de la géométrie de ses pores. La majorité des solides peut ainsi être considérée comme poreux à un certain degré et une certaine échelle. Ces matériaux offre un large champ d'applications.
La plupart des catalyseurs en catalyse hétérogène sont des solides. Ils sont extrêmement importants dans l'industrie pour la transformation de produits chimiques, comme pour la génération de biocarburants ou encore le traitement des polluants. Habituellement, les matériaux catalytiques ont une composition chimique et une microstructure poreuse complexes, rendant la compréhension précise de leur comportement délicate et peu aisée ; en particulier il est difficile d'assigner un rôle précis à la géométrie du réseau poreux vis-à-vis des propriétés d'usage. Ces solides poreux sont composés de canaux interconnectés, plus ou moins tortueux, appelés pores. Différentes échelles de porosité existent ; deux d'entre elles sont considérées ici : la microporosité, pour des tailles de pores inférieures à 2 nm, et la mésoporosité, pour des tailles de pores entre 2 nm et 50 nm (Raybaud et Toulhoat, 2013).
Deutschmann et al. (2009) définissent différents types de catalyseurs :

- catalyseurs non-supportés,
- catalyseurs supportés,
- catalyseurs confinés,
- catalyseurs hybrides,
- catalyseurs de polymérisation,
- et autres.

Dans cette thèse, trois types de catalyseurs sont considérés. Premièrement, les alumines qui sont clas-

sées en tant que catalyseurs non-supportés, mais peuvent être utilisés comme supports de catalyseur également. Les supports de catalyseur, ou supports catalytiques, sont combinés à des sites actifs, pouvant être eux des catalyseurs supportés. Cette combinaison définit un catalyseur, et permet une optimisation des performances. Les alumines sont des microstructures mésoporeuses. Ces solides sont des catalyseurs de type oxyde métallique, plus précisément l'oxyde binaire simple, "qui forme un ensemble de différentes phases dépendant de la nature des hydroxydes ou précurseurs d'hydroxyde d'oxyde, et des conditions de leur décomposition thermique" (Deutschmann et al., 2009). Les caractéristiques principales des alumines résident dans leur haute stabilité pour les phases actives supportées, et leur longue durée de vie. De plus, leur surface spécifique et leur taille de particules sont contrôlables par les conditions de préparation. Ces spécificités font des alumines des solides adaptés pour le rôle de support de catalyseur. De plus, Digne (2013) met en avant le rôle des supports, notamment à l'échelle mésoscopique, échelle intermédiaire entre microscopique et macroscopique, en mentionnant que "la porosité du support affecte la genèse de la phase active, et les performances du catalyseur". La géométrie et la topologie du support sont ainsi déterminantes, car le diamètre des pores, la distribution en taille, et surtout la connectivité, influent sur les propriétés de transport. Digne (2013) ajoute que "la porosité du support doit donc être adaptée à l'application en question, afin d'optimiser l'activité et la sélectivité du catalyseur". Pour toutes ces raisons, il devient nécessaire de développer de nouveaux supports pour les applications industrielles ; certaines sont données dans la section suivante.

Le deuxième groupe de catalyseurs, oxydes complexes à plusieurs composantes, catalyseurs spécifiques d'oxydes métalliques, sont nommés zéolithes. Les zéolithes sont classées dans les catalyseurs non-supportés. Néanmoins, ils sont également utilisés en tant que catalyseurs supportés. Ils constituent une "large famille d'aluminosilicates cristallins" (Deutschmann et al., 2009). Ce sont des solides microporeux, connus pour leur structure bien définie, leur surface spécifique importante et leur sorption sélective des petites molécules (tamis moléculaires). Avec leur structure microporeuse, les zéolithes sont couramment utilisées, combinées à un support de catalyseur mésoporeux, dans le but d'augmenter leur efficience.

Enfin, un dernier groupe de catalyseurs considéré dans ces travaux est constitué par les Metal-Organic Frameworks (MOFs), un sous-groupe des catalyseurs non-supportés. Ces catalyseurs ont également une structure cristalline, similaire aux zéolithes, avec un réseau de pores à l'échelle nanométrique. La principale différence avec les zéolithes, est que les MOFs contiennent plus de métal. Ils constituent un ensemble hybride inorganique et organique, composé d'un amas d'ions métalliques (ou d'un seul) et d'un ligand organique (Ahmed et Jhung, 2016). Malgré leur faible stabilité à haute température et en présence de vapeur d'eau ou de réactifs chimiques, les MOFs restent intéressants pour diverses applications grâce à leur surface spécifique importante et à leur structure poreuse malléable en taille et en forme. Les MOFs font partie des nouveaux matériaux poreux, très prometteurs selon (Ahmed et Jhung, 2016).

Les catalyseurs supportés, formant le second groupe, sont communément utilisés dans l'industrie. Le support permet de stabiliser la phase active, par exemple les zéolithes. Les supports sont théoriquement inertes. Cependant, dans certains cas, des interférences surviennent. Le troisième et dernier groupe est composé des catalyseurs à revêtement. Leur particularité est de former des couches actives sur des surfaces neutres structurées. Ces couches sont classiquement des catalyseurs supportés. Selon (Deutschmann et al., 2009), les catalyseurs à revêtement deviendront d'utilisation courante dans un futur proche.

Les catalyseurs hétérogènes se caractérisent par diverses propriétés. Deux d'entre elles nous intéressent plus particulièrement dans ces travaux : les propriétés physico-chimiques et les propriétés de transport. La physico-chimie faisant référence à l'analyse physique de la chimie, se situe entre la physique et la chimie, et peut par exemple, étudier les échanges ioniques ayant lieu à l'interface entre porosité et solide ; là où tout se passe (Langmuir, 1918 ; Taylor, 1925 ; Tamele, 1950). Les propriétés de transport sont des propriétés d'usage, donc directement liées à l'application faite du catalyseur. Le phénomène de transport communément étudié en pétrochimie et raffinage est la

diffusion.
Pour plus de détails concernant les catalyseurs, nous conseillons de se référer aux articles cités.

2.2.3 La catalyse hétérogène, une large gamme d'applications

La catalyse est présente dans environ 80 % des réactions chimiques industrielles (Deutschmann et al., 2009). Un premier exemple est l'électrochimie. Des travaux récents se focalisent sur les MOFs pour des applications de supercondensateurs de nouvelle génération (Salunkhe, Kaneti et Yamauchi, 2017). Même si le rôle de ces nanostructures n'est toujours pas bien défini, notamment du fait des caractéristiques détaillées au-dessus, les MOFs sont connus pour fournir une structure stable, à phase contrôlée, et une grande capacité, particulièrement intéressante pour les applications de stockage d'énergie. Salunkhe, Kaneti et Yamauchi (2017) fournissent une critique des développements récents dans ce domaine. Un autre domaine applicatif est la construction routière, qu'il est possible de rendre plus respectueuse de l'environnement grâce à l'optimisation de la production des enrobés bitumineux chauds (Warm Mix Asphalt, WMA) (Woszuk et Franus, 2016 ; Sengoz, Topal et Gorkem, 2013). Une des méthodes de production de WMA est le moussage de l'asphalte par des additifs. De récents travaux utilisent les zéolithes en tant qu'additifs pour les WMAs (Sengoz, Topal et Gorkem, 2013 ; Woszuk et Franus, 2016 ; Woszuk et al., 2017). Ils mettent également en avant le lien entre l'efficience des processus et la géométrie du réseau poreux. Plusieurs autres applications environnementales des catalyseurs existent. Le domaine du traitement de l'eau utilise les caractéristiques des zéolithes pour diverses applications (Perego et al., 2013), en particulier pour la purification de l'eau potable en élimant le fluorure (Sun et al., 2011 ; Zhang, Tan et Zhong, 2011 ; Díaz, 2017) ou le chrome provenant des eaux usées des tanneries (Díaz, 2017). De plus, les catalyseurs peuvent être utilisés comme des tamis moléculaires (Breck, 1984), élargissant le champ d'application.
Le raffinage et la pétrochimie font partie des principaux domaines d'application de ces procédés ; essentiellement pour la transformation d'huile brute. Les applications décrites ci-après ont pour objectif commun, la diminution des émissions carbone, afin de se conformer aux nouvelles normes environnementales. Une sélection non exhaustive de diverses utilisations des catalyseurs hétérogènes dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie est donnée.

1. Actuellement, la désulfuration est une application majeure dans le raffinage du pétrole. Comme mentionné dans l'introduction, les normes environnementales évoluent, et le processus de désulfuration est devenu nécessaire dans la transformation du pétrole brut (Song, 2003). Différentes méthodes sont testées dans (Song, 2003), dans le but d'estimer l'équilibre entre coûts et rendements ; utilisant des MOFs (Ahmed et Jhung, 2016), des sulfures de transition de métaux sur support d'alumine (Raybaud et Toulhoat, 2013) ou encore, des zéolithes (Dehghan et Anbia, 2017).
2. La conversion du CO_2 représente un des principaux domaines de recherche utilisant des catalyseurs (Ma et al., 2009). Une grande partie des défis actuels dans le domaine des énergies implique l'utilisation et la conversion du CO_2 pour le développement durable (Song, 2006 ; Ganesh, 2014). Diverses méthodes concernant cette application sont analysées dans (Ma et al., 2009). Ganesh (2014) développe un processus efficient reliant la conversion du dioxyde de carbone et le stockage de l'énergie solaire. Grâce à "la réalisation de photosynthèse articielle", ce processus convertit le CO_2 en méthanol, en utilisant exclusivement l'énergie solaire. La corrélation entre la structure poreuse et l'efficacité du processus de conversion est également étudiée (Ganesh, 2016).
3. Des applications visant à réduire la pollution liée aux carburants fossiles sont étudiées dans Bara (2015). Nous trouvons en particulier dans cette thèse une revue de l'utilisation des supports de catalyseur, entre autre des alumines ; il insiste sur le fait que l'optimisation des catalyseurs repose sur une compréhension fondamentale du système à une échelle moléculaire. Le rôle de la morphologie de la phase active à la surface du support est également souligné.

4. Bouchy et al. (2009) présentent l'intérêt des MOFs et des zéolithes, pour la synthèse Fischer-Tropsch, utilisée pour la production de diesel et de carburéacteur. De plus, ils soulignent la nécessité d'une caractérisation structurale en utilisant des informations topologiques et géométriques sur les réseaux poreux. La figure 2.1 montre des schémas simplifiés de la structure poreuse, illustrant l'importance de la description morphologique.

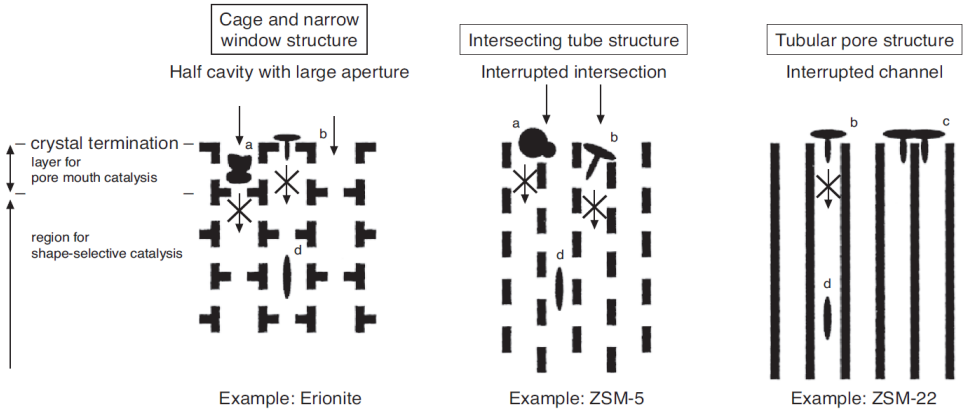


Figure 2.1 – Pores et bouches poreuses pour plusieurs combinaisons de types de zéolithes et de molécules : (a) les molécules ont accès à des cavités ou à des canaux interrompus, (b) les molécules sont "ramifiées" dans les ouvertures des pores, (c) la catalyse par verrouillage des clés, (d) les molécules sont converties dans l'espace intra-cristallin (Jacobs et Martens, 1991).

5. Le procédé Biomass-to-Liquid (BTL), utilisant des catalyseurs Fischer-Tropsch, est analysé dans (Steen et Claeys, 2008) dont les avantages économiques pour la production de biodiesel sont présentés dans (Van Vliet, Faaij et Turkenburg, 2009). Van Vliet, Faaij et Turkenburg (2009) présentent également la caractérisation de différents catalyseurs, dont plusieurs catalyseurs à base d'alumine.
6. Le biodiesel est un carburant diesel à faible taux global d'émission, qui attire de plus en plus l'attention en tant que composant de mélange ou substitut direct du carburant diesel (Leung, Wu et Leung, 2010 ; Demirbas, 2009). Les carburants biodiesel sont des esters méthyliques d'acides gras dérivés de triglycérides, d'huiles végétales ou de graisses animales (Singh et Singh, 2010). En d'autres termes, ils sont composés de ressources renouvelables et de déchets lipidiques (Leung, Wu et Leung, 2010). Une multitude d'huiles peut être utilisée ; comme l'huile de jatropha curcas (Asikin-Mijan et al., 2016), l'huile de macuba (Navarro-Díaz et al., 2014 ; Silva et al., 2016), l'huile de soja (Veriansyah et al., 2012 ; Santin et al., 2017) ou encore, l'huile de tournesol (Šimáček et al., 2011). Ce carburant de substitution a des caractéristiques similaires à celles du diesel, mais ses propriétés sont meilleures. Ses principaux avantages sont : son caractère renouvelable, sa biodégradabilité, sa non-toxicité et son absence quasi totale de soufre et d'aromatiques. Divers procédés existent pour la production de biodiesel à partir d'huiles végétales, tels que ; l'utilisation directe et le mélange, la microémulsification, la pyrolyse et la transestérification (Demirbas, 2009). Yusuf, Kamarudin et Yaakub (2011) discutent des avantages et des inconvénients des différentes méthodes, également examinées par (Talebian-Kiakalaieh, Amin et Mazaheri, 2013 ; Yaakob et al., 2013) pour le cas spécifique des huiles de cuisson usées. La méthode la plus courante pour produire du biodiesel est la transestérification catalysée par une base. Cette technique vise à réduire la viscosité des huiles (Demirbas, 2009 ; Balat et Balat, 2010 ; Leung, Wu et Leung, 2010). D'autres méthodes de production de biocarburants

mettent en évidence l'utilisation de catalyseurs spécifiques, comme les zéolithes, les MOFs ou les supports catalytiques en alumine.

7. Les défis de l'hydrotraitement pour la production de biocarburants sont exposés par Furimsky (2013), où la plupart des catalyseurs ont également des supports en alumine. Cette méthode de production de biocarburants est analysée par Šimáček et al. (2009) pour le cas spécifique du biodiesel, décrit précédemment, en utilisant un catalyseur spécifique, toujours à base d'alumine. Le principal problème de ces processus est la saponification, qui réduit le rendement du produit biodiesel, principalement en raison des acides gras libres. Selon Leung, Wu et Leung (2010), la catalyse hétérogène est impliquée dans les trois méthodes principales de réduction des acides gras libres, et d'inhibition de la réaction de saponification.
8. Les travaux de Girel (2018) analysent l'utilisation d'alumines pour la production de biocarburants. En effet, les conditions imposées par ces nouveaux procédés ne conviennent pas aux alumines. "Le domaine de la valorisation de la biomasse par catalyse hétérogène en phase aqueuse est relativement récent et devrait être un sujet de recherche important dans les années à venir" (Girel, 2018). Il est alors raisonnable d'envisager qu'une meilleure compréhension des phénomènes en jeu dans ces processus, permettrait d'adapter ces supports de catalyseur, particulièrement utilisée dans le raffinage (Girel, 2018).

Les applications présentées dans cette thèse s'intéressent notamment à la production de biocarburants : bioéthanol, biométhanol, biodiesel et biohydrogène (Yusuf, Kamarudin et Yaakub, 2011). C'est également l'un des principaux axes de recherche à l'IFPEN, en particulier pour la production de biodiesel. Ce carburant plus respectueux de l'environnement pourrait être utilisé dans n'importe quel moteur diesel sans aucun changement (Demirbas, 2009). De plus, il ne contribue pas à l'augmentation des gaz à effet de serre (Singh et Singh, 2010). Le biodiesel pourrait à l'avenir être un véritable substitut au diesel et comme nous l'avons mentionné, une meilleure caractérisation des catalyseurs devient de plus en plus une nécessité pour de nouvelles améliorations dans ce domaine.

2.2.4 Des propriétés d'usage à la caractérisation structurale

Toutes ces méthodes de production de combustibles fossiles, et de substituts de combustibles fossiles, peuvent être améliorées par le choix, ou la production, du catalyseur adapté (Bara, 2015). Les catalyseurs étudiés dans cette thèse sont primordiaux dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie (Raybaud et Toulhoat, 2013 ; Girel, 2018). Cette partie met notamment en avant, l'intérêt de l'analyse des corrélations entre les propriétés d'usage et les propriétés texturales, par la quantification des caractéristiques structurales des catalyseurs (Deutschmann et al., 2009). Ceci est possible en développant de nouvelles méthodes de caractérisation, expérimentales ou numériques, complémentaires à celles de l'état de l'art.

2.3 Méthodes de caractérisation physique de matériaux poreux

2.3.1 Analyse élémentaire et informations structurales

La structure, la nature, et la composition des matériaux poreux présentent toutes un intérêt pour le domaine de la catalyse. Le comportement des catalyseurs, avec les différentes interactions internes, est difficile à cerner. Par conséquent, la description est habituellement effectuée à l'aide d'un certain nombre d'expériences appliquées à un échantillon du matériau analysé. Différents paramètres et propriétés peuvent être déterminés avec des techniques appropriées (Dullien, 1979). Cette partie traite de la description physique des catalyseurs solides. Le terme "physique" regroupe ici tous les types d'acquisition (chromatographie, spectroscopie, microscopie...), les méthodes expérimentales, et les descripteurs liés aux propriétés physico-chimiques et de transport des milieux. Avant les récents développements numériques, les méthodes expérimentales de description étaient les seules possibles.

Un aperçu non exhaustif est donné ci-après.

— L'analyse élémentaire est l'identification et la quantification des éléments chimiques et de leur structure, définissant les catalyseurs (Aiken et Finke, 1999) :
  1. L'analyse thermique permet d'étudier le comportement thermique, et de valider leur stabilité (Abdul-Kadhim et al., 2017). La décomposition thermique des minéraux est déterminée grâce à l'analyse thermique différentielle (DTA) (Woszuk et al., 2017 ; Yan et Chen, 2013).
  2. L'étude des courbes thermogravimétriques (TG) donne l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps, pendant un tel phénomène (Woszuk et al., 2017 ; Abdul-Kadhim et al., 2017).
  3. Abdul-Kadhim et al. (2017) utilisent la désorption programmée en température (NH_3-TPD) pour obtenir les quantités de sites acides présentes dans les catalyseurs.
  4. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) sont analysés après adsorption d'un produit spécifique (Tian et al., 2014 ; Song et al., 2013). La bande d'adsorption est ensuite associée à la nature et aux quantités relatives de la composition du catalyseur (Abdul-Kadhim et al., 2017).
  5. La spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDX ou EDS) (Yan et Chen, 2013 ; Aiken et Finke, 1999), permet d'évaluer la composition avec une résolution d'échelle micrométrique. Elle sert à valider l'incorporation, ou à confirmer la présence, de produits chimiques (Yan et Chen, 2013 ; Chen et al., 2015).
  6. La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (Sun et al., 2011 ; Abdul-Kadhim et al., 2017) souligne la transformation qui a lieu à la surface du catalyseur en décrivant sa composition (Song et al., 2013), tout en donnant des informations sur la structure chimique et sa modification (Belin et Epron, 2005).
  7. La fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse élémentaire globale permettant également de suivre les changements de composition en volume des catalyseurs (Tian et al., 2014).
— Les activités à l'intérieur des matériaux sont directement liées à la morphologie de la structure catalytique (Raybaud et Toulhoat, 2013). C'est pourquoi les méthodes fournissant des informations structurales sont souvent combinées aux analyses élémentaires précédentes (Deutschmann et al., 2009) :
  1. La composition minérale ainsi que la description morphologique sont obtenues par la méthode de diffraction des rayons X (XRD) (Woszuk et al., 2017 ; Song et al., 2013 ; Yan et Chen, 2013). L'un des avantages principaux de cette méthode est qu'elle n'est pas destructive (Belin et Epron, 2005) tout en étant compatible avec les expériences in-situ (sous pression et température).
  2. Selon Belin et Epron (2005), la spectroscopie Raman est l'un des outils les plus puissants de caractérisation de la structure locale, car aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire, et c'est une méthode rapide et non destructive.
  3. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est également une méthode de caractérisation répandue (Li, Senesi et Lee, 2016). La méthode SAXS permet de définir l'échelle spatiale des fluctuations de la densité électronique de l'échantillon tout en étant un indicateur sensible du modèle structural. Elle fournit des informations sur le repliement macromoléculaire (Brochard-Wyart, Nassoy et Puech, 2018), l'agrégation, la flexibilité des domaines connectés et la forme, entre autres choses (Terrill et al., 1995). La porosité totale est évaluée, et permet le calcul de la surface spécifique (Goodisman, Brumberger et Cupelo, 1981) et de la distribution de taille des pores. Des informations sur les particules sont également fournies par cette méthode : distribution de taille

(Espinat et al., 1984), distribution des agrégats et distribution des formes. De plus, la dimension fractale (Mandelbrot, 1977) peut être calculée. Ce paramètre est directement lié à la rugosité de la surface poreuse.

Évidemment, en raison du grand nombre de méthodes distinctes, certaines d'entre elles n'ont pas été détaillées ici, comme la microscopie à effet tunnel à balayage (STM) (Aiken et Finke, 1999 ; Belin et Epron, 2005), la microscopie à force atomique (AFM) (Aiken et Finke, 1999), ou toutes les méthodes de modélisation physico-chimique des réactions. (Imelik et Vedrine, 2013) propose un examen exhaustif des différentes méthodes de caractérisation physique. De plus, Bobin (2013) donne également une vue d'ensemble des méthodes de caractérisation physique des catalyseurs.
Dans cette partie, l'accent est mis sur une méthode spécifique, la physisorption d'azote. Avec les derniers développements en imagerie, une nouvelle caractérisation précise est possible. L'une des techniques d'imagerie les plus avancées est la tomographie électronique, dont les principes sont définis dans un deuxième temps. Nous terminerons cette partie par un état de l'art du concept de tortuosité, que nous qualifions de "physique".

2.3.2 Physisorption d'azote

L'adsorption gazeuse est utilisée pour mesurer les informations structurales du réseau poreux des catalyseurs, notamment : le diamètre des pores, la porosité ouverte, i.e. accessible, et la surface spécifique. La physisorption d'azote résulte d'une expérimentation physique. L'échantillon est placé dans une chambre à vide. Un gaz sonde, l'azote pour le cas de la physisorption d'azote, est introduit dans le volume poreux du matériau à analyser, à une température constante. La pression augmente jusqu'à la pression de saturation. Le volume adsorbé V_a, en fonction de la pression relative $p = P/P_0$, définit l'isotherme d'adsorption. P_0 est la pression de vapeur du gaz sur une surface fluide libre (Mahnke et Mögel, 2003 ; Bobin, 2013). Pour mesurer l'isotherme de désorption, la pression est progressivement réduite, et le gaz est retiré de la structure poreuse. Le système revient à sa position initiale produisant un comportement d'hystérésis ; diminution de la pression différente de la montée à la pression de saturation. Cette différence est significative et fournit une description structurale du catalyseur étudié. De plus, l'analyse des isothermes d'adsorption/désorption, utilisant par exemple la méthode du *t-plot*, fournit également des informations. Selon Galarneau et al. (2014), le *t-plot* est une méthode d'analyse des courbes de sorptions par comparaison avec une isotherme d'adsorption de référence d'un matériau non poreux, ayant la même chimie de surface.
Plusieurs paramètres texturaux sont déterminables par l'étude des isothermes, qui sont classifiées en différents types afin de faciliter l'analyse de ces dernières (Bobin, 2013). Tout d'abord, il y a le volume des pores V, directement donné par le volume d'azote adsorbé à P_0 (Woszuk et al., 2017). Le diamètre moyen des pores D_p est le diamètre pour lequel 50 % du volume poreux est rempli. D_p peut être calculé à partir d'une mesure de volume poreux V et de surface S_{BET}, comme le montre l'équation 2.1,

$$D_p = \frac{4V}{S_{BET}}, \tag{2.1}$$

avec S_{BET} la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer, 1938 ; Song et al., 2013 ; Bobin, 2013) déterminée à partir de la méthode "BET",

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \tag{2.2}$$

où $S_{total} = (v_m.N.s)/V_m$ est la surface totale, v_m est le volume unitaire de la monocouche du gaz adsorbé, N le nombre d'Avogadro, s la section transversale d'adsorption, V_m le volume molaire, et a est la masse de l'échantillon solide.
Un autre type de surface est calculable, la surface de Langmuir (Langmuir, 1918 ; Chen et al., 2015). La différence entre les deux méthodes de calcul réside dans les hypothèses initiales. La théorie BET considère la formation multicouche à la surface de l'adsorbant (figure 2.2), tandis que le modèle

de Langmuir considère une monocouche. La théorie BET semble plus réaliste car durant l'expérience les molécules d'azotes se déplacent dans la microstructure poreuse et ont alors une certaine probabilité d'être adsorbées, c'est-à-dire de se poser à la surface interne du solide, puis de repartir. Il y a alors un échange permanent entre les deux phases, liquide et gazeuse. Néanmoins, rien n'assure que ce dépôt se fasse de façon uniforme, et cette hypothèse semble même assez peu probable. La distribution de taille des pores est une autre information utile, liée au phénomène de diffusion interne ((Le Page et al., 1987) cité dans Bobin (2013)). Elle est déterminée par la méthode de "BJH" (Barrett, Joyner et Halenda, 1951).
La porosimétrie mercure peut également être utile, mais ne peut pas remplir les plus petits mésopores, ainsi que la microporosité (Bobin, 2013). Étant donné que ces deux types de porosité sont ceux analysés dans les applications, nous ne développerons pas cette méthode.

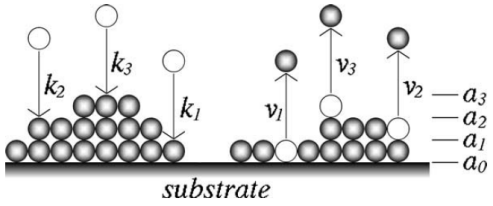


Figure 2.2 – Modèle BET pour l'adsorption sur une surface plane avec : a_i la surface, k_i le taux de condensation et v_i le taux d'évaporation (Mahnke et Mögel, 2003).

Chen et al. (2015) analysent les propriétés poreuses des MOFs en étudiant les isothermes, et obtiennent des informations sur l'échelle poreuse (micropores ou mésopores). Certains supports de catalyseur sont comparés par Song et al. (2013), et la taille de la boucle d'hystérésis fournit des informations élémentaires et structurales sur le réseau poreux (Abdul-Kadhim et al., 2017 ; Chen et al., 2015).
Certaines applications combinent l'analyse par physisorption d'azote avec une méthode d'imagerie afin d'extraire des caractéristiques structurales complémentaires, non accessibles par des processus d'adsorption gazeuse. Ce sera le cas de l'application présentée à la section 5.4, utilisant la microscopie électronique comme technique d'imagerie.

2.3.3 Microscopie électronique et tomographie

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes d'imagerie les plus répandues, fournissant des informations sur la morphologie et la composition chimique de la surface imagée (Woszuk et al., 2017). "Une surface d'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons qui interagissent avec les atomes présents dans l'échantillon" (Woszuk et al., 2017). Des connexions directes peuvent être réalisées entre l'homogénéité, les formes des particules, les espaces entre les particules et les activités chimiques des catalyseurs (Song et al., 2013). Chen et al. (2015) étudient la microstructure des MOFs via cette imagerie. La microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM) avec EDX (FESEM-EDX) est utilisée par Abdul-Kadhim et al. (2017) pour obtenir la morphologie de surface de manière plus précise. Nous pourrions nous contenter, pour les descriptions qualitatives et certaines descriptions quantitatives, de l'image ; une simple analyse visuelle fournissant des informations importantes sur les catalyseurs étudiés. Au fur et à mesure que les appareils numériques évoluent, les outils numériques évoluent eux aussi. L'acquisition et l'analyse automatisées d'images à haute résolution améliorent l'efficacité du MEB, et permettent d'obtenir des informations plus rapidement et plus riches sur les échantillons.
La tomographie électronique (Koster et al., 2000 ; Midgley et Weyland, 2003) est l'une des techniques d'imagerie les plus avancées pour caractériser les nanomatériaux poreux (Geantet et

Sorbier, 2013). La première formulation pratique de la tomographie fut introduite par Bracewell en 1956, mais les principes mathématiques sur lesquels repose cette méthode d'imagerie furent définis bien avant par Radon en 1917 ((Radon, 1917b ; Radon, 1917a) cité dans Midgley et Weyland (2003)). Cette technique fournit des images 3D de la microstructure à l'échelle nanométrique, et des informations structurales sur la taille, la dispersion et la morphologie des éléments composant les catalyseurs (Aiken et Finke, 1999). Malgré certaines limitations, définies dans (Aiken et Finke, 1999), c'est l'une des techniques d'imagerie les plus utilisées (Tian et al., 2014 ; Yan et Chen, 2013 ; Chen et al., 2015) en raison de la résolution au niveau atomique, de la vitesse de l'analyse et des images significatives obtenues.
Le principe de la tomographie électronique est de visualiser l'échantillon par microscopie électronique en transmission (TEM) (Williams et Carter, 1996 ; Koster et al., 2000). L'observation d'un échantillon nécessite une préparation : broyage, dilution et dépôt sur une grille adaptée. Une acquisition d'images TEM en champ clair d'une série de projections des matériaux est réalisée (Moreaud, Celse et Tihay, 2008 ; Tran et al., 2014), illustrée figure 2.3. L'échantillon tourne autour d'un axe avec un champ angulaire compris entre $+70\,\text{deg}$ et $-70\,\text{deg}$ avec un pas d'environ $1\,\text{deg}$. L'ensemble des images 2D ont une résolution de $0,5$ nanomètre par pixel. Cette résolution peut différer suivant le microscope et les paramètres d'acquisition.

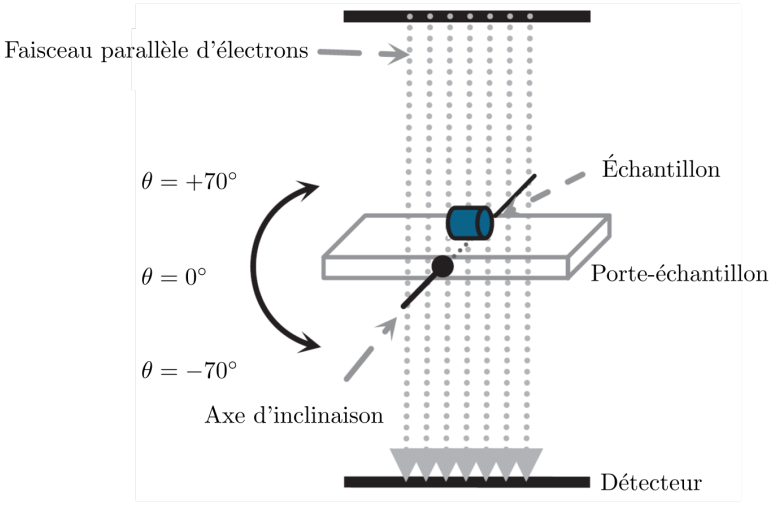


Figure 2.3 – Illustration de l'acquisition d'images 2D d'un objet par tomographie électronique. Image tirée de Tran et al. (2014).

L'étape suivante est la reconstruction de l'image 3D de l'échantillon. Les méthodes de reconstruction tomographique permettent de générer une image 3D à partir des images 2D à différents angles. Cette étape regroupe un alignement des projections, et une reconstruction tomographique, la plus utilisée étant la rétro-projection filtrée (Moreaud, Celse et Tihay, 2008). Il est ensuite possible de réduire le bruit et les artéfacts des volumes reconstruits par divers filtres, comme le filtre "flowing bilateral" (Moreaud et Cokelaer, 2015). D'autres méthodes de reconstruction combinant l'alignement des projections existent, comme celle décrite dans (Tran et al., 2014), utilisant une approche "problème inverse" pour l'alignement de la série d'images 2D, et la reconstruction volumique du catalyseur.
Le développement du traitement numérique des données résultant de ce dispositif d'imagerie, permet de nouvelles approches de caractérisation des catalyseurs et l'extraction de nouvelles informations liées à la connexité et à la percolation du réseau poreux imagé (Moreaud, Celse et Tihay, 2008). Les mesures morphologiques sont devenues un outil essentiel pour la description structurale. Ceci

est dû au fait que les informations morphologiques et topologiques sont liées aux propriétés physico-chimiques et de transport des matériaux, comme mentionné ci-dessus (Digne, 2013 ; Bobin, 2013). Pour plus de détails sur la tomographie électronique, se référer aux articles cités, en particulier à Koster et al. (2000), Midgley et Weyland (2003) et Geantet et Sorbier (2013).

2.3.4 Tortuosités physiques

Les expérimentations constituent une part importante de la caractérisation des catalyseurs solides. Elles peuvent fournir directement, ou au moyen de méthodes spécifiques, une description structurale et élémentaire des matériaux. Ces propriétés peuvent aussi être utilisées pour le calcul d'autres descripteurs, comme ceux liés au concept de tortuosité.
L'étude bibliographique qui suit, repose principalement sur les travaux de Clennell (1997) et Ghanbarian et al. (2013b).
La tortuosité est l'un des principaux descripteurs caractérisant le transport de masse, de courant électrique, ou encore de chaleur, dans un milieu poreux. Ce concept a été introduit par Carman en 1937 (Carman, 1937). Clennell (1997) définit la tortuosité comme une mesure de la sinuosité et de l'interconnexion des pores. Les propriétés numériques générales de la tortuosité sont établies par (Boudreau, 1996), en analyse de diffusion :

$$\tau \geq 1 \tag{2.3}$$

ce qui signifie que le trajet dans le flux est plus long en présence de solides, avec barrières, qu'en l'absence.

$$\lim_{\phi \to 1} \tau = 1 \tag{2.4}$$

où ϕ est la porosité ($\phi \in [0, 1]$). Il n'y a pas de barrière à la diffusion (ou à un autre transport) en l'absence de solide.

$$\lim_{\phi \to 0} \tau = \infty. \tag{2.5}$$

Cette dernière propriété met en évidence la conclusion de Boudreau (1996), à savoir : la tortuosité est inversement proportionnelle à la porosité, pour un matériau donné. Ces propriétés 2.3, 2.4 et 2.5, sont toujours valables pour l'analyse de tortuosité dans le contexte d'autres transports, ou phénomènes physico-chimiques. La tortuosité caractérise le temps de parcours, les effets résistifs et retardateurs (Barrande, Bouchet et Denoyel, 2007) de la structure poreuse ; elle est étroitement liée aux concepts de percolation. La plupart des études de tortuosité dépendent du modèle ; ainsi la signification des résultats est souvent liée au type de flux, ou de processus de transport, qui est étudié au sein de la microstructure poreuse. Malgré le grand nombre d'études sur la tortuosité, Ghanbarian et al. (2013b) et Clennell (1997) soulignent qu'"aucun consensus n'a émergé pour unifier de manière cohérente les modèles". Aucune définition universelle ou simple n'existe. Ceci entraîne beaucoup de confusion, surtout lorsqu'il s'agit de comparer différentes approches (Epstein, 1989). Il est alors primordial de définir avec précision quel "type" de tortuosité est considéré, lorsque nous traitons de ce concept. D'après Epstein (1989), cette confusion provient du modèle simpliste de pore qui a été utilisé pour introduire ce concept, à savoir un ensemble de pores sinueux à diamètre constant, sans interconnexion.
Une grande diversité de modèles de tortuosité existent. Nous choisissons de les diviser en deux concepts principaux : les *facteurs de tortuosité physique*, dépendant du modèle et du type de transport, et les *tortuosités géométriques*. Le premier groupe regroupe les tortuosités hydrauliques (Duda, Koza et Matyka, 2011 ; Matyka, Khalili et Koza, 2008 ; Burdine et al., 1953), les tortuosités électriques (Dullien, 1979 ; Saomoto et Katagiri, 2015) et les tortuosités de diffusion (Penman, 1940 ; Sahimi, 1993 ; Sahimi, 2011 ; Shen et Chen, 2007). Le facteur de tortuosité n'est accessible que par mesure expérimentale du transport. Pour cette partie nous nous concentrons sur les facteurs

de tortuosité physique, la vision géométrique du concept de tortuosité est ensuite analysée, dans la sous-section 3.5.9.
La tortuosité hydraulique τ_h, formule 2.6, est essentiellement le carré du rapport entre la longueur moyenne du chemin du flux pondéré pour le débit hydraulique, $< L_h >$, et la longueur linéaire L_s.

$$\tau_h = \left(\frac{< L_h >}{L_s} \right)^2 \tag{2.6}$$

Néanmoins, certains auteurs l'ont défini différemment. Bear (2013) définit ce coefficient comme le carré du rapport inverse. D'autres modèles ont été développés, le plus utilisé est basé sur une fonction logarithmique de la porosité ϕ, utilisée pour les milieux poreux saturés, définie comme suit,

$$\tau_h|_{sat} = 1 - P \ln \phi \tag{2.7}$$

où P est une constante expérimentale égale à 1.6 selon (Pech, 1984 ; Comiti et Renaud, 1989). Les autres modèles existants ne sont pas discutés dans ce rapport (Duda, Koza et Matyka, 2011 ; Matyka, Khalili et Koza, 2008 ; Burdine et al., 1953).
En utilisant la définition de Carman (Carman, 1937), la tortuosité électrique τ_e, est également définie comme étant égale au carré du rapport entre $< L_e >$, la longueur moyenne du trajet pour le flux électrique, et la longueur linéaire L_s (Childs, 1969),

$$\tau_e = \left(\frac{< L_e >}{L_s} \right)^2 . \tag{2.8}$$

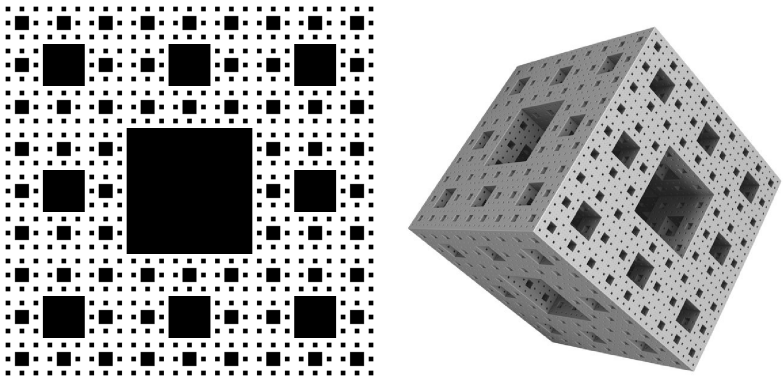
Là encore, différents modèles ont été développés, et nous en exposons deux. Maxwell (1881) indique que la tortuosité électrique, τ_e, suit la relation 2.9. Cette formule provient de ses travaux sur la conductivité électrique d'un milieu conducteur (Ghanbarian et al., 2013b).

$$\tau_e|_{sat} = 1 + \frac{1}{2}(1 - \phi) \tag{2.9}$$

Notez que τ_e tend vers 1.5 quand ϕ tend vers zéro ; ne vérifiant donc pas les propriétés de base du concept général de tortuosité (propriétés 2.3, 2.4 et 2.5). Ghanbarian et al. (2013b) expliquent que cette formule était utilisée pour la limite de dilution, d'où la non-considération du cas de porosité nulle. Coleman et Vassilicos (2008) développent un modèle différent basé sur deux relations ; la formule $\tau_e = \phi F$, où F est le quotient de la résistivité électrique du milieu poreux saturé et de la résistivité du liquide saturant (Ghanbarian et al., 2013b), et la relation d'Einstein (Einstein, 1905) reliant conductivité électrique et coefficient de diffusion. Ils mettent en avant une divergence en loi puissance de τ_e en fonction de la porosité, en conditions saturées :

$$\tau_e|_{sat} = \phi^{(D_w - 2)/(D_m - E)}, \tag{2.10}$$

où D_w est la dimension fractale de la marche aléatoire, D_m est la dimension fractale massique du tapis de Sierpinski (figure 2.4a), ou l'éponge de Menger en dimension trois (figure 2.4b), et E est la dimension euclidienne. La dimension fractale, ou dimension de Hausdorff (Hausdorff, 1918 ; Schleicher, 2007), du tapis de Sierpinski est égale à $ln(8)/ln(3)$, tandis que la dimension fractale de l'éponge de Menger est $ln(20)/ln(3)$.



(a) (b)

FIGURE 2.4 – (a) Tapis de Sierpinski et (b) éponge de Menger (Sources des images : Johannes Rossel, accès libre dans l'article *Tapis de Sierpinski*, Wikipedia ; Vanlindt Marc accès libre dans Deviant Art).

La tortuosité diffusionnelle, ou de diffusion, τ_d est la tortuosité nous intéressant le plus dans les applications présentées dans cette thèse. C'est pratiquement le seul phénomène de transport en catalyse (GHANBARIAN et al., 2013b). Elle est définie de la même manière que la tortuosité électrique (équation 2.8) par EPSTEIN (1989) comme suit :

$$\tau_d = \left(\frac{< L_d >}{L_s} \right)^2 \tag{2.11}$$

où $< L_d >$ est la longueur moyenne de la trajectoire de diffusion d'un produit chimique. D'un point de vue physique, "la tortuosité n'est pas seulement un rapport de distances, mais implique également la projection du gradient potentiel local le long d'une trajectoire d'écoulement, sur un vecteur parallèle au gradient macroscopique" (GHANBARIAN et al., 2013b). Le carré du rapport de longueurs, utilisé par BEAR (2013) et d'autres, trouve ici son origine. Une autre définition, relativement connue, est le rapport entre le coefficient de diffusion des espèces diffusantes dans le fluide libre, D_f, et le coefficient de diffusion des mêmes espèces dans un milieu poreux, D_p (SHEN et CHEN, 2007 ; SAHIMI, 2011 ; SAHIMI, 1993 ; CLENNELL, 1997).

$$\tau_d = \frac{D_f}{D_p} \tag{2.12}$$

En éliminant la porosité ϕ de la tortuosité τ_d, EPSTEIN (1989) propose une autre définition (relation 2.13) :

$$\tau'_d = \phi \frac{D_f}{D_p} \tag{2.13}$$

avec $\tau_d = \tau'_d \ \phi$. Malgré leur différence, τ_d et τ'_d sont discutées en tant que tortuosité, sans autre distinction.

De plus, CLENNELL (1997) démontre que, dans certaines conditions, la tortuosité de diffusion et la tortuosité électrique sont égales (cité dans GHANBARIAN et al. (2013b)). BARRANDE, BOUCHET et DENOYEL (2007) expliquent que la conductivité électrique et la diffusion peuvent être formulées par l'équation de Laplace, donnant l'origine de cette équivalence. Ils proposent une relation générique pour la définition du facteur de tortuosité τ (formule 2.14) :

$$\left(\frac{J}{DFG} \right)_{eff} = \frac{\phi}{\tau} \left(\frac{J}{DFG} \right)_0 . \tag{2.14}$$

Le terme J/DFG est le rapport entre un flux définissant le transport J, flux de matière, vitesse ou courant, et le gradient de force motrice DFG. Les indices "eff" et "0" font références à une mesure

avec et sans milieu poreux, respectivement.
Finalement, dans le domaine des matériaux poreux, le concept de tortuosité est très souvent mis en relation avec la porosité ϕ et le facteur de constrictivité β_{cons} (Holzer et al., 2013 ; Bini et al., 2019). La constrictivité quantifie la force des goulots d'étranglement. Elle tient compte du fait que l'aire de la coupe d'un pore varie (Van Brakel et Heertjes, 1974). Petersen (1958) introduit ce concept, en 3D, pour un modèle de pore très simpliste ; un pore droit circulaire, à diamètre variable. Petersen (1958) en donne la définition suivante : rapport entre les aires minimale et maximale à travers lesquelles le flux définissant le transport passe (Neumann et al., 2019a). La constrictivité est comprise entre 0 et 1, et est estimable expérimentalement, notamment avec la fonction de distribution de diamètre des pores (Neumann et al., 2019a). Les concepts de tortuosité et de constrictivité sont étroitement liés ; la tortuosité est la quantification de la sinuosité d'un pore à diamètre constant, $\beta_{cons} = 1$ (Epstein, 1989), tandis que la constrictivité est la quantification des goulots d'étranglement d'un pore droit à diamètre variable, $\tau = 1$ (Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Neumann et al., 2019a). Plus de détails sont donnés dans la sous-section 3.5.8. Nous n'insisterons pas sur ce concept de constrictivité, car dans nos approches, elle est quantifiée indirectement.
Avant de passer au chapitre 3 sur les méthodes numériques d'analyse de matériaux, il est important de préciser certaines choses. Tout d'abord, le terme "facteur" est communément utilisé pour désigner un moment d'ordre deux ; un moment d'ordre deux est donc nommé facteur de tortuosité, tandis que l'ordre un est nommé tortuosité. Epstein (1989) et Dullien (1979) traitent de cette différence. Néanmoins, cette distinction n'est pas clairement faite dans la littérature (Epstein, 1989), et contribue à la confusion autour du concept de tortuosité. D'autres définitions de la tortuosité existent, comme celle présentée dans Maysenholder (2009), la tortuosité acoustique. Pour une vision plus large et exhaustive des différents types de tortuosité, se référer aux articles cités, plus particulièrement à Clennell (1997) et Ghanbarian et al. (2013b).
Enfin, le concept de tortuosité est un descripteur topologique ; il est donc lié à la connectivité, et décrit ici un ou des chemins. D'un point de vue expérimental, il est illusoire de vouloir définir la tortuosité entre deux points. Cette dernière est donc estimée entre deux plans parallèles ; entrée et sortie, et la moyenne, ou le minimum, sur le plan de sortie est choisi. Ceci pose selon nous un problème conceptuel. La tortuosité, définie comme le rapport entre la moyenne des longueurs effectives et l'épaisseur de l'échantillon, est calculée. Considérons alors, un système composé uniquement de pores droits à diamètre constant, mais penchés selon un angle donné, non nul. D'un point de vue morphologique, nous nous attendons à une tortuosité égale à 1, ce qui n'est pas le cas avec cette définition. Pour résoudre ce problème, il faudrait utiliser la tortuosité moyenne (Neumann et al., 2019a), et non la tortuosité des moyennes, mais cela suppose de pouvoir déterminer la tortuosité entre deux points. Bien entendu, cette définition repose sur des hypothèses fortes, entre autres que l'inclinaison perturbe le flux ; ainsi nous nous attendons à des tortuosités supérieures à 1. Autrement dit, ce problème est purement conceptuel, mais il traduit bien les distinctions entre les différentes tortuosités, qui caractérisent alors des phénomènes de transport totalement distincts, et dans la majorité des cas, non-corrélés.

2.4 Conclusion : la catalyse hétérogène, un enjeu pour le futur

La diversité applicative de la catalyse hétérogène met en avant l'importance de l'optimisation des catalyseurs solides, au cœur de ce processus (Deutschmann et al., 2009). En particulier, l'objectif est de se conformer aux normes environnementales, et de réduire les émissions de gaz à effet de serre.
La catalyse est la clé du développement et de l'amélioration des énergies vertes. Les catalyseurs étudiés dans ce rapport, à savoir les MOFs, les zéolithes et les alumines, font partie des principaux catalyseurs utilisés dans les procédés industriels (Song, 2003 ; Vermeiren et Gilson, 2009 ; Bai et al., 2015 ; Ma et al., 2009). Dans ces travaux de thèse, nous nous intéressons au domaine du raffinage et de la pétrochimie, pour la désulfuration de carburants et la conversion du CO_2 (Bara,

2015), et aux processus de production de biocarburant (Girel, 2018). Le principal problème du biocarburant est sa viscosité ; celle-ci peut être réduite, comme mentionné au-dessus, en utilisant le procédé de catalyse hétérogène (Balat et Balat, 2010). La question est alors de savoir quel catalyseur est optimal pour une application donnée. Malgré les progrès récents réalisés dans ce domaine (Balat et Balat, 2010), l'optimisation des procédés, en terme d'efficience du biodiesel produit, est d'une importance majeure (Lin et al., 2011).

Cette optimisation peut se faire par une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques en jeu. Ces derniers sont corrélés aux propriétés structurales (Deutschmann et al., 2009 ; Dullien, 1979). Néanmoins, les informations obtenues par caractérisation physique ne sont pas toujours suffisantes (Garcia, 2012 ; Raybaud et Toulhoat, 2013). Les développements en imagerie, aboutissant à une méthode à haute résolution, la tomographie électronique, permettent d'envisager de nouvelles approches numériques de caractérisation, complémentaires aux dispositifs expérimentaux.

Dans la suite de ce rapport, nous nous intéresserons en grande partie au concept de tortuosité (Carman, 1937). Redisons ici que, malgré la confusion dans la littérature (Clennell, 1997), la tortuosité est une des caractéristiques majeures des milieux poreux. Nous avons explicité une vision physique du concept de tortuosité (Barrande, Bouchet et Denoyel, 2007 ; Ghanbarian et al., 2013b), quantifiant le retard dû au réseau poreux. Cependant, ce concept est également utilisé pour caractériser la sinuosité d'un chemin, vision géométrique. Dorénavant, nous nous intéresserons à l'estimation numérique de la tortuosité dite géométrique.

Les applications que nous considérerons, s'intéressent à la porosité intra et inter-particulaire. Cependant, la tortuosité est également utilisée à l'échelle macroscopique, notamment pour l'analyse des propriétés de diffusion (Vignoles, 1995 ; Russ, 2009). Par conséquent, les approches que nous proposons ne sont pas limitées à une échelle pré-définie.

Finalement, les corrélations entre les caractéristiques structurales et les propriétés physico-chimiques et de transport, des catalyseurs, mises en avant dans de nombreux travaux (Dullien, 1979), combinées aux améliorations en imagerie et en analyse numérique des données résultantes (Raybaud et Toulhoat, 2013), fournissent des perspectives réalistes d'optimisation en catalyse hétérogène par le biais du développement du traitement numérique des microstructures poreuses. En particulier, pour la production de biocarburant, une analyse structurale exhaustive et adaptée, pourrait permettre d'envisager une adaptation des alumines aux contraintes imposées par ces nouveaux procédés (Girel, 2018). Nous nous focalisons dans la suite sur les aspects numériques de l'analyse de tels matériaux.

Chapitre 3

Méthodes numériques d'analyse de microstructures

3.1 Introduction : des matériaux aux microstructures numériques

Les phénomènes physico-chimiques et de transport dans les catalyseurs ont lieu aux frontières microscopiques extrêmement complexes, entre vide et solide (Dullien, 1979). Les premières solutions, visant à étudier et comprendre ces phénomènes, consistaient à résoudre rigoureusement les équations physiques dans le réseau poreux (Dullien, 1979). Ces méthodes sont complexes et longues en temps de calcul. De plus, ces calculs se basent très souvent sur des modélisations très simplistes des pores tant les phénomènes en jeu sont difficiles à déterminer et à modéliser sur les structures réelles (Petersen, 1958 ; Epstein, 1989 ; Mahnke et Mögel, 2003).
L'évolution numérique des appareils d'imagerie et des méthodes de traitement numérique, permettent d'imager à haute résolution et de caractériser les phénomènes à l'intérieur du réseau capillaire, au moyen de descripteurs. Dullien (1979) affirme que l'approche continue "ne réussit pas à fournir ne serait-ce qu'un indice pour aider à comprendre une seule de la multitude d'observations qui dépendent des propriétés des canaux microscopiques et, du comportement des fluides à l'échelle microscopique". La raison principale est que l'approche continue ne tient pas compte de l'interconnectivité des réseaux capillaires complexes, dont l'importance est connue (Clennell, 1997). Dullien (1979) explique ensuite, les avantages de combiner "les phénomènes de transport, les effets interfaciaux et la structure des pores". Nous nous focaliserons sur la description numérique de la structure poreuse.
Dans un premier temps, la modélisation stochastique paramétrique de microstructures (Matheron, 1975 ; Jeulin et Moreaud, 2005 ; Chiu et al., 2013) est décrite, en insistant sur les méthodes utilisées ultérieurement : les modèles booléens multi-échelles de Cox (Jeulin, 1996) et les modèles de sphères dures (Matérn, 1960). Ces modèles permettent de simuler des matériaux à partir de certaines caractéristiques extraites des matériaux réels. Une brève introduction à la morphologie mathématique est ensuite donnée (Matheron, 1975 ; Haas, Matheron et Serra, 1967 ; Serra, 1969 ; Serra, 1982 ; Serra et al., 1988). Les notations utilisées par la suite et les opérateurs morphologiques nous intéressant, sont alors définis. Les transformées en distance (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Rutovitz, 1968 ; Montanari, 1968 ; Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Borgefors, 1986), étant à la base des méthodes de caractérisation développées dans ces travaux de thèse, sont explicitement définies. Ce sera l'occasion de discuter des différentes extensions : ensemblistes et fonctionnelles, regroupées dans les transformées en distance géodésique. Finalement, certains des descripteurs usuels de la littérature ; géométriques, morphologiques et topologiques, sont présentés (Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Clennell, 1997 ; Arns et al., 2001 ; Saha, Borgefors et Baja, 2016). Le premier type d'opérateurs, dits géométriques, s'intéresse à la forme, notamment au moyen d'opérateurs morphologiques. Tandis que l'aspect topologique considère la connectivité, en la quantifiant.

Là encore, nous insisterons sur les notions nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. Certaines des figures sont présentées pour le cas 2D. Ceci est fait uniquement dans un but pédagogique. Tous les descripteurs que nous proposons dans ce rapport sont définis sur des volumes 3D.

3.2 Simulation de microstructures par processus stochastiques

Les modèles aléatoires complexes (Matheron, 1975 ; Sonntag, Stoyan et Hermann, 1981) sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Certaines d'entre elles sont énumérées par De Langlard et al. (2018) : les émulsions (Maass et al., 2011 ; Lau, Deen et Kuipers, 2013), les tissus biologiques (Nagata, 2011 ; Mrkvička et Mattfeldt, 2011), en anatomie végétale (Muthukannan et Latha, 2015 ; Kubínová et al., 2017), mais également en pharmacologie (Barman et Bolin, 2018) et, un domaine nous intéressant tout particulièrement dans ces travaux, les milieux poreux (Arns, Knackstedt et Mecke, 2003 ; Biswal et al., 2011) et plus généralement, la caractérisation de matériaux (Ohser et Schladitz, 2009 ; Karimpouli et Tahmasebi, 2017 ; Tahmasebi, 2018).
Les modèles aléatoires de microstructures sont des outils courants pour la simulation des réseaux poreux complexes (Wang et al., 2017). La microstructure du matériau est modélisée par des méthodes stochastiques paramétriques, basées sur des analyses statistiques de données expérimentales, et permet une analyse plus précise des matériaux.
Une première famille de simulation de structures regroupe celles qui sont basées sur des tesselations isotropiques (Jeulin, 2013). D'après Altendorf et al. (2014), les plus connues sont les tesselations de Voronoi (Descartes, 1644 ; Dirichlet, 1850 ; Voronoi, 1908), les tesselations de Laguerre (Blaschke, 1921 ; Blaschke et Thomsem, 2013 ; Lautensack et Zuyev, 2008 ; Lautensack, 2007) et les tesselations de Johnson-Mehl (William et Mehl, 1939). Des tesselations anisotropiques peuvent également être utilisées (Altendorf et al., 2014 ; Jeulin, 2014). Les modèles basés sur des champs gaussiens représentent un autre type de simulation (Quiblier (1984) et Ustinov (2009) cités dans Gommes et Roberts (2018)). Gommes et Roberts (2018) les utilisent pour simuler des matériaux mésoporeux, et dans un même temps, pour simuler le phénomène de condensation capillaire dans le réseau poreux du matériau préalablement simulé. Un autre modèle est le modèle des feuilles mortes (Matheron, 1968 ; Jeulin, 1989 ; Jeulin, 2019).
D'autres méthodes de simulation existent mais ne sont pas traitées dans ce rapport. Pour plus de détails sur les modèles stochastiques, nous invitons les lecteurs à se référer à Matheron (1967), Serra (1980), Serra (1981), Jeulin (2000), Lantuéjoul (2013) et Chiu et al. (2013) .
Cette section traite de modèles utilisés dans la suite de ce rapport : les modèles booléens (Matheron, 1975), les modèles booléens multi-échelles de Cox (Jeulin, 1996) et les modèles de sphères dures (Stoyan et Schlather, 2000).

3.2.1 Modèles booléens

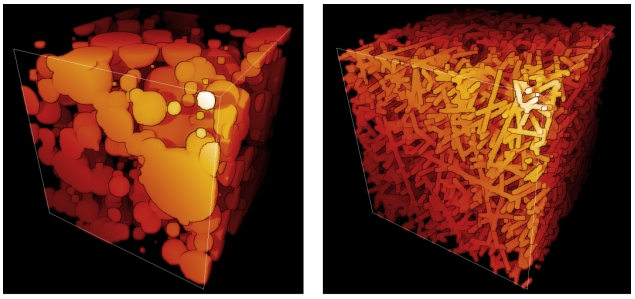
Les modèles booléens (Matheron, 1975 ; Serra, 1982) sont basés sur un processus de points de Poisson (Serra, 1982 ; Moreaud, 2006) d'intensité θ (Kingman, 1993). Le nombre de points à placer, U, est une variable aléatoire, suivant une distribution de Poisson de paramètre $\theta V(W)$, $U \sim Poi(\theta V(W))$; W étant le domaine borné, d'implantation, et $V(W)$ son volume. Les objets aléatoires A', nommés grains primaires, sont situés centrés aux points de Poisson x_k, le recouvrement étant accepté. A' et l'intensité θ définissent le modèle booléen A (formule 3.1).

$$A = \bigcup_{x_k} A'_{x_k} \tag{3.1}$$

La relation 3.2, tirée de la relation de Choquet (Choquet, 1954), montre une dépendance de θ au volume moyen $\bar{V}(A')$ des grains primaires du matériau A', et de la fraction volumique V_v.

$$1 - V_v = \exp(-\theta \bar{V}(A')) \tag{3.2}$$

Ce processus est utilisé pour la génération de schémas booléens à échelle unique. L'analyse numérique de ces modèles booléens mono et multi-échelles, en tant qu'estimation du seuil de percolation critique, est présentée dans Jeulin et Moreaud (2005), Jeulin et Moreaud (2006) et Jeulin et Moreaud (2007). Une application aux nanocomposites est proposée dans Jeulin et Moreaud (2005), et le seuil de percolation critique est calculé par Jeulin et Moreaud (2006) dans le cas des granulats de fibres. La caractérisation du grès de Fontainebleau est présentée par Jeulin et Moreaud (2007). La figure 3.1 présente deux réalisations de deux modèles booléens distincts ; l'un avec des sphères et l'autre avec des sphéro-cylindres.



(a) (b)

Figure 3.1 – Visualisation de deux réalisations de deux modèles booléens de sphères (a) et spherocylindres (b) simulant des microstructures de nanocomposites de carbones et de nanofibres, respectivement (Moreaud et al., 2018). Volumes générés et rendus avec plug im! (2018).

Pour plus de détails sur les modèles booléens, se référer à Matheron (1975), Serra (1982) et Chiu et al. (2013).

3.2.2 Modèles booléens multi-échelles de Cox

Une microstructure multi-échelle peut être modélisée en utilisant un modèle booléen multi-échelle de Cox (Jeulin, 1996 ; Jeulin, 2012), basée sur le processus précédent. Ce processus est défini par des intersections et des unions entre des objets et des points, générés par plusieurs processus de points de Poisson. Les grains primaires ne sont implantés qu'ensuite. Ces opérations entres plusieurs processus de points de Poisson, conduisent à un processus de points de Cox (Jeulin (1997), et Cox (1955) cité dans Jeulin (2014)). Cette façon de modéliser des microstructures complexes multi-échelles, donne des résultats plus réalistes que les intersections et unions de plusieurs modèles booléens (Savary, Jeulin et Thorel, 1999 ; Moreaud et al., 2018), en particulier aucun grain n'est coupé. Cette différence est illustrée figure 3.2.
Le génération de microstructures se déroule de la manière suivante. Un premier processus de points de Poisson permet de générer des sphères d'agrégats selon une fraction volumique $V_{v_{INC}}$. Ces sphères ne sont pas directement représentées dans la réalisation finale. Un autre processus de points de Poisson est généré à l'intérieur des sphères d'agrégats, appelées sphères d'inclusion dans (Jeulin et Moreaud, 2005), selon la fraction volumique $V_{v_{in}}$. Enfin, un troisième processus de points de Poisson est généré, cette fois-ci, à l'extérieur des sphères d'agrégats, en utilisant une troisième fraction volumique $V_{v_{out}}$. La génération de sphères d'exclusion, exemptes de grains, est également possible (Jeulin et Moreaud, 2005). Elles peuvent être utilisées pour la simulation de microstructures plus complexes (Moreaud, 2006). Enfin la génération des objets A' est réalisée. La figure 3.4 illustre par un schéma, la génération d'une réalisation d'un modèle booléen deux échelles de Cox de sphères.
Le terme multi-échelle trouve son origine dans l'échelle de l'agrégat et l'échelle d'exclusion (Moreaud et al., 2018). Les objets n'ont pas toujours la même taille ni la même orientation, et combiner différents objets est également possible. La figure 3.3 montre quelques exemples, avec deux objets différents : des sphères et des pavés.

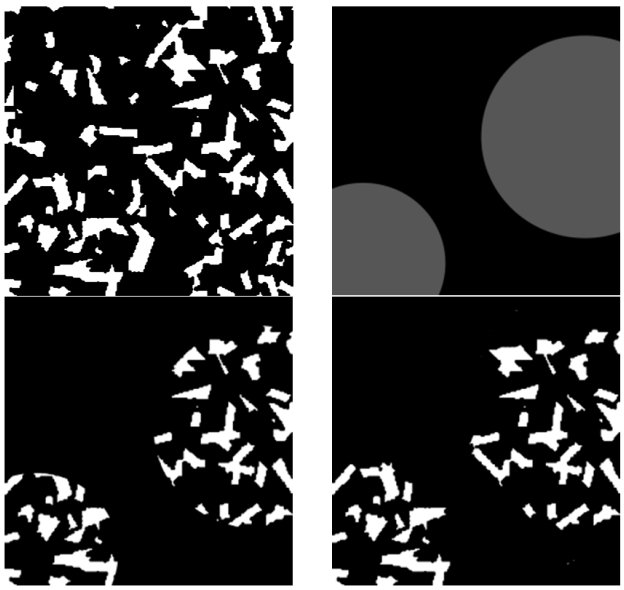
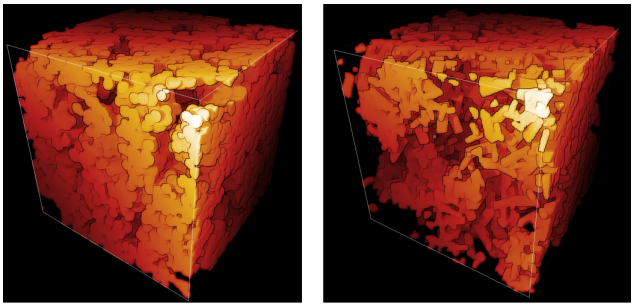


FIGURE 3.2 – Figures du haut : modèle booléen de plaquettes et modèle booléen de sphères. Figures du bas : intersection des deux modèles booléens par intersection ensembliste, ou par intersection des processus de points conduisant à un processus de Cox, donnant une microstructure plus réaliste (MOREAUD et al., 2018). Images générées et rendus avec PLUG IM! (2018).



(a) (b)

FIGURE 3.3 – Visualisation de deux réalisations de deux modèles booléens multi-échelles de Cox de sphères (a), et de pavés (b) (MOREAUD et al., 2018). Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

Dans ce rapport, l'accent est mis principalement sur les modèles à deux échelles définis par trois fractions volumiques : $V_{v_{inc}}$ la fraction volumique des zones d'inclusion (définissant les agrégats), $V_{v_{in}}$ la fraction volumique des grains dans les zones d'inclusion, et $V_{v_{out}}$ la fraction volumique des grains en dehors des zones d'inclusion.

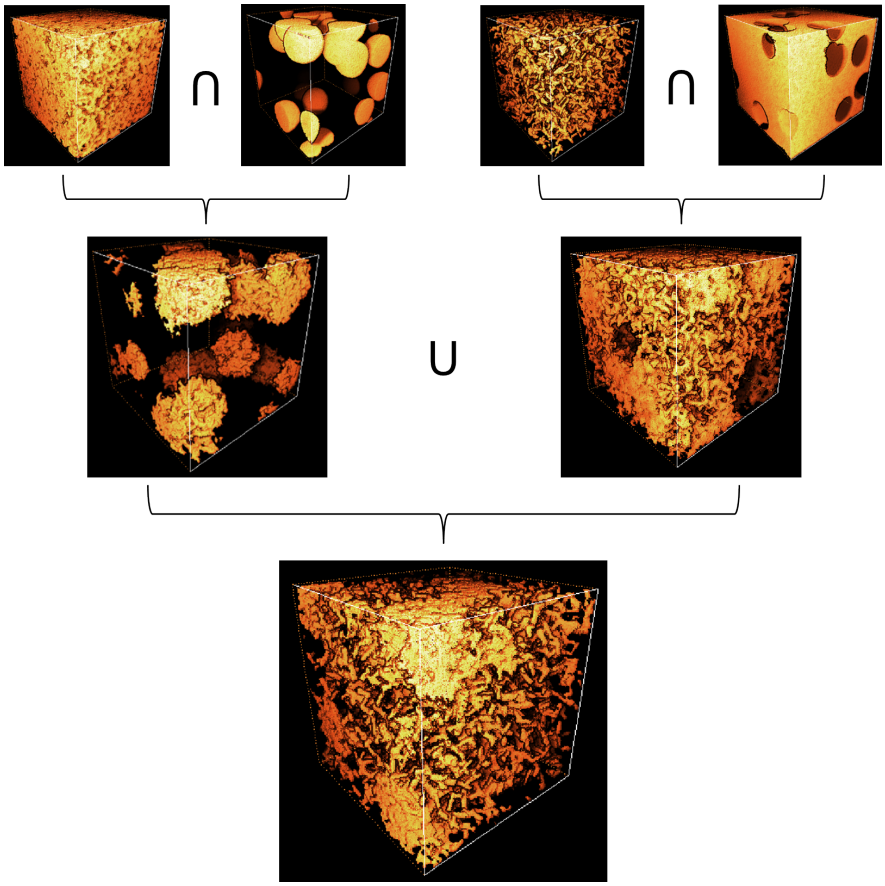


FIGURE 3.4 – Génération d'une réalisation d'un modèle booléen à deux échelles de Cox ; échelle d'agrégat, agrégats représentés par des sphères, échelle des grains, ici des plaquettes (tiré de (MOREAUD et al., 2018)). Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

3.2.3 Modèles des sphères dures de Matérn

Ce type de modèles a été introduit par Matérn (MATÉRN, 1960 ; MATÉRN, 2013). Ces derniers sont basés sur des modèles de points répulsifs dans un plan, afin qu'aucun des points ne soit plus proche d'un autre point que d'une distance donnée (STOYAN et SCHLATHER, 2000 ; KIDERLEN et HÖRIG, 2013). Ces modèles de points répulsifs sont dérivés d'un processus de points de Poisson (STOYAN, 1998 ; STOYAN, 2006 ; TEICHMANN, BALLANI et BOOGAART, 2013).
Différents modèles de sphères dures de Matérn existent (KIDERLEN et HÖRIG, 2013). Certains se basent sur des processus d'amincissement (STOYAN, 1988), notamment du modèle des feuilles mortes (JEULIN, 1991). La figure 3.5 illustre ce processus d'amincissement à partir d'un modèle aléatoire donné. Les deux premiers processus de points de Matérn sont illustrés. Le type I consiste, à générer des grains centrés sur chaque point, à partir d'un processus de points de Poisson, et à supprimer les points associés à des grains se recouvrant (figure 3.5, 1^{re} ligne). Comme nous le constatons sur la 1^{re} ligne, 2^{me} image, tous les points associés à un recouvrement sont supprimés. Le type II débute de la même manière, néanmoins le moment d'apparition d'un point est conservé, et est utilisé pour l'amincissement qui suit. Pour un ensemble de grains se recouvrant, tous les points sont supprimés excepté le point le plus ancien, qui est conservé, soit celui apparu en premier (figure 3.5, 2^{nd} ligne). Nous pouvons remarquer en comparant la 2^{me} image des deux lignes, pour la même réalisation du même processus de points de Poisson, que le type II permet de conserver plus de points que le type I, tout en respectant la distance de répulsion.

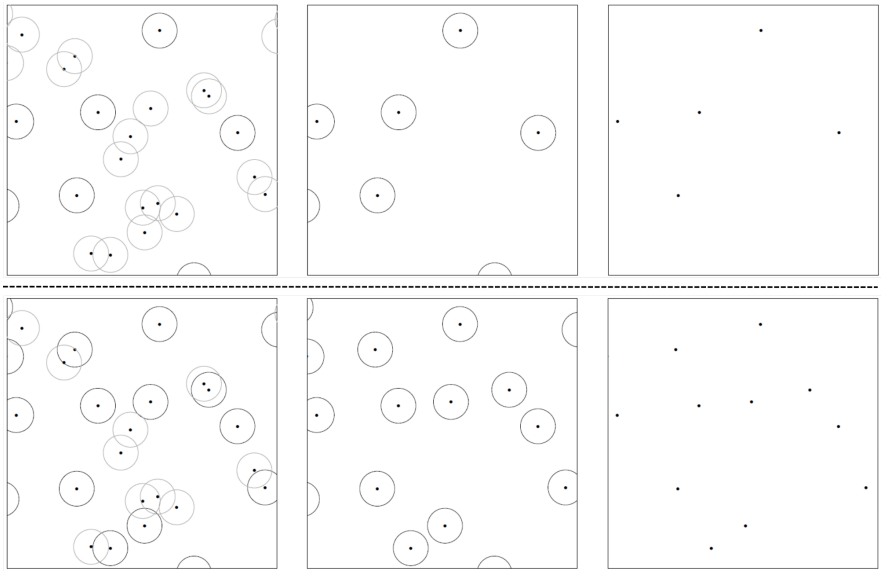


FIGURE 3.5 – Modèles de sphères dures de Matérn ; type I (1^{re} ligne) et type II (2^{nd} ligne). 1^{re} colonne ; réalisation (identique pour les deux lignes) d'un processus de points de Poisson, les grains implantés sur ces points allant être supprimés sont en gris clair (type I : tous les points associés à un recouvrement, et type II : tous les points associés à un recouvrement excepté le point le plus ancien), 2^{me} colonne ; les grains qui ne sont pas supprimés, et 3^{me} colonne ; le processus de points de Matérn résultant (KIDERLEN et HÖRIG, 2013).

3.3 Introduction à la morphologie mathématique

Les descripteurs géométriques, morphologiques et topologiques sont basés sur des opérateurs numériques. Les méthodes de caractérisation présentées dans la suite de cette thèse, sont mises en œuvre à l'aide, entre autres, d'opérateurs numériques morphologiques. Georges Matheron et Jean Serra ont défini les fondements de la théorie en 1964 (MATHERON, 1975 ; MATHERON et SERRA, 2002 ; HAAS, MATHERON et SERRA, 1967 ; SERRA, 1969 ; SERRA, 1982). La théorie de la morphologie mathématique vise à analyser des structures spatiales dans un espace $\mathbb{R}^n$, $n \in \mathbb{N}*$ (SERRA et al., 1988 ; HEIJMANS, 1994 ; SCHMITT et MATTIOLI, 2013 ; SOILLE, 2013). La structure de base de la morphologie mathématique est la notion de treillis complet (BIRKHOFF, 1995), ensemble ordonné, dont les lois fondamentales sont l'existence d'un supremum et d'un infimum, considérant les ensembles topologiques fermés (TALBOT, 2010b). Ce qui suit, présente les principales notions de la morphologie mathématique, restreintes aux cas 2D et 3D, en se basant sur les définitions de SERRA (1982), MEYER (2016), TALBOT (2010b), LOHOU et BERTRAND (2005), WANG et al. (2017), SERRA (2000), BEUCHER (2009) et TALBOT (2010a).

3.3.1 Notions de base de la morphologie mathématique

Image :

Dans ce rapport, des images 3D binaires et à niveaux de gris, seront traitées. De manière générale, une image est définie par une fonction I, $I\colon E \to O$, avec $E \subset \mathbb{R}^n$ son support et $O \subset \mathbb{R}^d$. Le cas discret binaire 3D correspond à $E = \mathbb{Z}^3$ et $O = \{0, 1\}$. Tandis que, pour les images à niveaux de gris, $n = 3$ et $d = 1$. Pour le cas fonctionnel, O est le plus souvent égale à $[\![0, 255]\!]$. Il est tout de même possible de traiter une sortie bornée dans $\mathbb{R}$, notamment pour augmenter la précision des calculs. Le cas des images 3D couleurs correspond aux valeurs $n = 3$ et $d = 3$. La valeur de d peut

augmenter dans le cas d'images multivariées. Seuls les cas discrets binaire et fonctionnel, $[\![0, 255]\!]$, sont considérés dans ces travaux.

Image binaire :

Soit I une fonction binaire, $I\colon \mathbb{Z}^3 \to \{0,\ 1\}$. Les points caractéristiques sont définis par l'ensemble $X = \{x \in \mathbb{Z}^3;\ I(x) = 1\}$ borné. L'ensemble complémentaire de X est $X^c = \{x \in \mathbb{Z}^3;\ I(x) = 0\}$. Soient $\mathcal{I}$ un sous-ensemble borné de $\mathbb{Z}^3$, défini comme un sous-ensemble convexe tel que $X \subset \mathcal{I}$ et $\partial\mathcal{I}$ la frontière de $\mathcal{I}$. En pratique, $\mathcal{I}$ est un cube englobant X, ceci pour se conformer à l'architecture des ordinateurs. Soit $\mathbb{I}$ une image binaire 3D définie par I et $\mathcal{I}$, $\mathbb{I}\colon \mathcal{I} \to \{0,\ 1\}$. En d'autres termes, $\mathbb{I}$ est la limitation de I à $\mathcal{I}$. Soit M une fonction binaire définissant la région d'intérêt, $M\colon \mathbb{Z}^3 \to \{0, 1\}$. De la même manière, $\mathbb{M}\colon \mathcal{I} \to \{0,\ 1\}$, est nommé ci-après, le masque. $\mathbb{M}$ est un objet numérique couramment utilisé en traitement d'images pour divers objectifs. Globalement, il permet de se focaliser sur une zone précise de $\mathbb{I}$.
La figure 3.6 permet de visualiser, en 2D, les notations définissant une image binaire. Ces notations seront utilisées dans la suite du chapitre, mais également dans la suite de la thèse.

Image à niveaux de gris :

Soit I_f une fonction réelle, $I_f\colon \mathbb{Z}^3 \to \mathbb{R}$. Soient $\mathcal{I}_f$ un sous-ensemble limité de $\mathbb{Z}^3$ et $\partial\mathcal{I}_f$ sa frontière. Soit $\mathbb{I}_f$ une image à niveaux de gris définie par I_f et $\mathcal{I}_f$, $\mathbb{I}_f\colon \mathcal{I}_f \to \mathbb{R}$. En d'autres termes, $\mathbb{I}_f$ est la restriction de I_f à $\mathcal{I}_f$. Le masque $\mathbb{M}$ sera également utilisé pour le cas fonctionnel.

Complémentarité et négatif :

L'ensemble complémentaire de X, X^c, a déjà été défini plus-haut. X^c vérifie, $\mathbb{I} = X \cup X^c$, avec $X \cap X^c = \emptyset$.
Généraliser la notion de complémentarité d'un ensemble, aux images, amène à la définition du négatif d'une image. Pour le cas où les valeurs sont comprises entre 0 et 255, le négatif est défini par :

$$\forall v \in \mathcal{I},\ \mathbb{I}^{neg}(v) = 255 - \mathbb{I}(x). \tag{3.3}$$

De manière générale, pour des valeurs bornées dans $\mathbb{R}$, la définition du négatif d'une image à niveaux de gris est :

$$\forall v \in \mathcal{I},\ \mathbb{I}^{neg}(v) = Max - \mathbb{I}(x) \tag{3.4}$$

avec $Max = max_{v\in\mathcal{I}}(\mathbb{I}(v))$.

Structure de l'espace et voisinage :

La structure de l'espace E, dans notre cas $\mathbb{Z}$, est une notion primordiale, même si les opérateurs qui suivent n'en sont pas totalement dépendants (Talbot, 2010b). Différentes trames peuvent être utilisées pour structurer l'espace E. La figure 3.7 permet de visualiser la trame carrée, pour le voisinage N_4 et N_8, et la trame hexagonale, voisinage N_6. Ici le pixel est représenté par un "point" pour une meilleure visualisation.

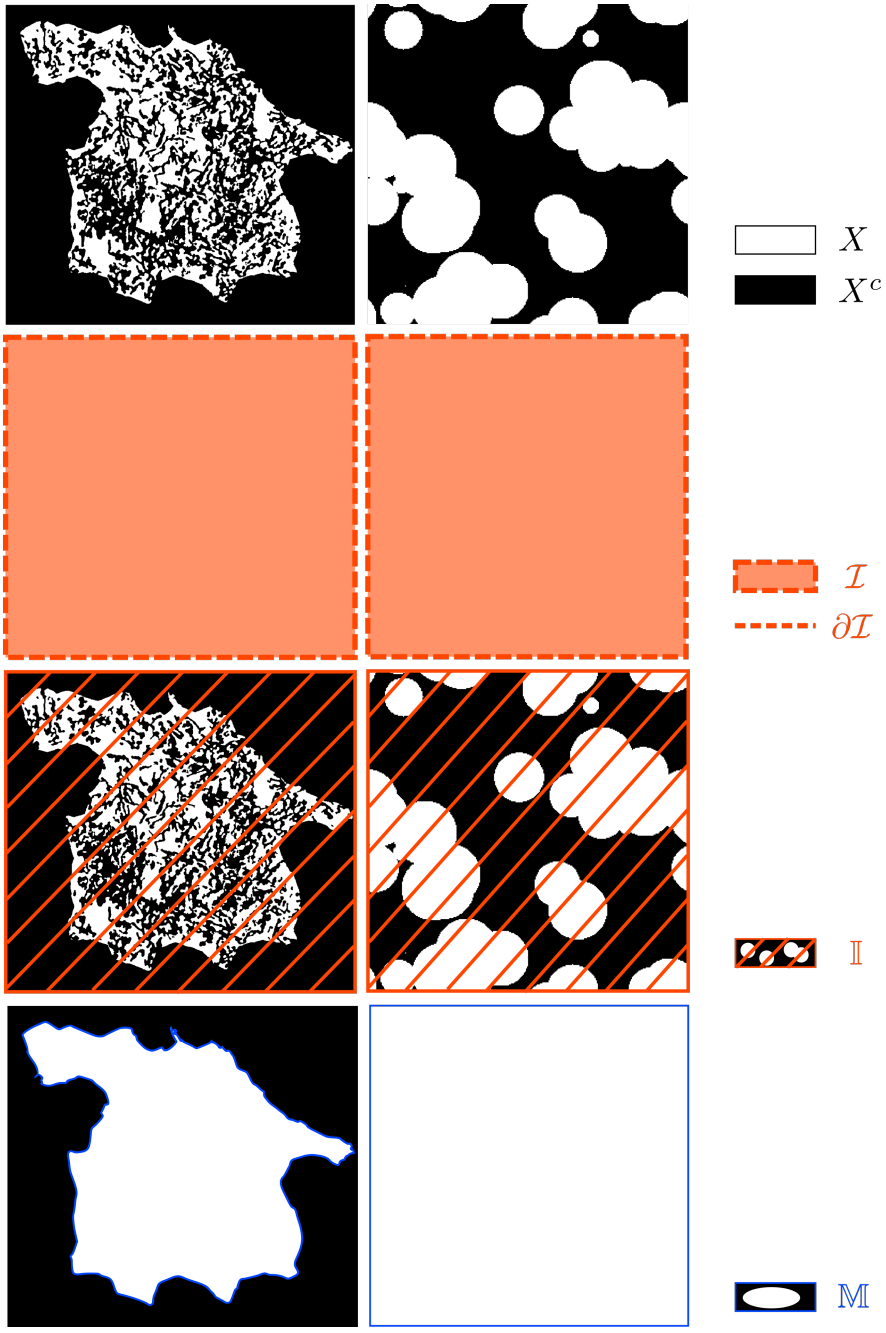


FIGURE 3.6 – Coupe du volume poreux segmentée manuellement d'une image tomographique d'une alumine (gauche) et, coupe d'une réalisation d'un schéma booléen de sphères ($R = 30$ et $Vv = 0.7$). Représentation de X^c l'ensemble complémentaire de X, de l'enveloppe convexe $\partial\mathcal{I}$ de X, de $\mathcal{I}$ le plus petit sous-ensemble convexe de $\mathbb{Z}^3$, ici $\mathbb{Z}^2$ pour les besoins de la visualisation, tel que $X \subset \mathcal{I}$, de l'image $\mathbb{I}$, et enfin, du masque $\mathbb{M}$.

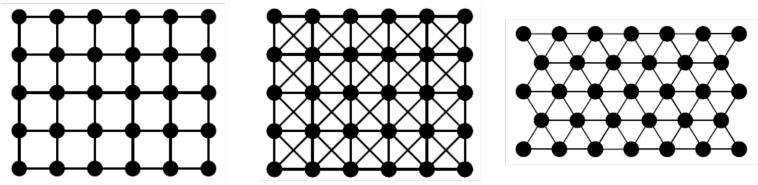


FIGURE 3.7 – De la gauche vers la droite : trame carrée avec voisinage N_4, trame carrée avec voisinage N_8 et trame hexagonale voisinage N_6 (TALBOT, 2010b).

Même si la trame hexagonale possède plusieurs avantage vis-à-vis de la trame carrée (TALBOT, 2010b), dans la suite du rapport il ne sera question que de la trame carrée. Les illustrations sont ici en 2D dans un but pédagogique. Le voisinage d'un voxel, dans le cas 3D (MEYER, 1992) et pour la trame carrée, est représenté figure 3.8.
Le voisinage est une notion très importante en traitement d'images, car elle est liée à la notion de connectivité, définie ci-dessous. Si nous considérons la notion de voisinage sur notre espace E, dans le cas discret, alors cette relation binaire est réflexive et symétrique (voir TALBOT (2010b) pour plus de détails sur la relation de voisinage).
Fondamentalement, une image peut être vue comme une matrice de dimension 2 ou 3. Pour le cas 2D, les voisinages couramment utilisés sont les voisinages N_4 et N_8. Pour le cas 3D, soit un voxel $v \in \mathbb{Z}^3$, défini par $(x_v, y_v, z_v) \in \mathbb{Z}^3$, trois voisinages sont considérés (LOHOU et BERTRAND, 2005) :

$$N_{26}(v) = \{v' \in \mathbb{Z}^3 : Max[|x_v - x_{v'}|, |y_v - y_{v'}|, |z_v - z_{v'}|] \leq 1\},$$
$$N_6(v) = \{v' \in \mathbb{Z}^3 : |x_v - x_{v'}| + |y_v - y_{v'}| + |z_v - z_{v'}| \leq 1\},$$
$$N_{18}(v) = \{v' \in \mathbb{Z}^3 : |x_v - x_{v'}| + |y_v - y_{v'}| + |z_v - z_{v'}|| \leq 2\} \cap N_{26}(x)\}.$$

LOHOU et BERTRAND (2005) définissent $N_n^*(v) = N_n(v) \setminus \{v\}$ ($n = 6,\ 18,\ 26$). Ensuite, les 6-, 18-, 26-voisins de v sont $N_6^*(v)$, $N_{18}^*(v) \setminus N_6^*(v)$ et $N_{26}^*(v) \setminus N_{18}^*(v)$. Ces voisinages sont présentés sur la figure 3.8 par des triangles noirs, des carrés noirs et des cercles noirs, respectivement.

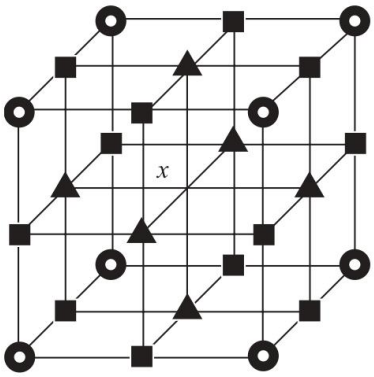


FIGURE 3.8 – Voisinages d'un point pour le cas 3D ; triangles noirs : 6-voisins, carrés noirs : 18-voisins et cercles noirs : 26-voisins (LOHOU et BERTRAND, 2005).

Connectivité et connexité :

La connectivité considérée est souvent liée au voisinage choisi. Dans le cas 3D, deux connectivités sont principalement considérées : C_6 et C_{26}.
Tout d'abord la notion de contiguïté doit être définie : v et v', deux voxels, sont dits n-adjacents si

$v' \in N_n^*(v)$ $(n = 6, 26)$. Un n-chemin est un ensemble de voxels $v_1, v_2, ..., v_k, ..., v_m$, où pour tout $1 \leq k \leq m-1$, v_k est n-adjacent à v_{k+1}. Un n-chemin est considéré fermé seulement si $v_1 = v_m$. v et v' sont des voxels dits n-connectés, s'il existe un n-chemin les reliant. La notion de composante connexe est basée sur le concept de connectivité. Soit X une composante connexe de $\mathbb{I}$, nous avons alors, pour tous les $(v, v') \in X^2$ tels que $v \neq v'$, v est n-connecté à v'.
La notion de connectivité est une notion locale, sur laquelle se base la notion de connexité, qui est globale. Lorsque l'on défini la connectivité, il est nécessaire d'en définir deux ; la connectivité de l'objet X et la connectivité du fond X^c.

Fond, cavité and trou :

Soit X l'ensemble composé de tous les voxels caractéristiques de $\mathbb{I}$ alors :

- Si X est fini, la composante connexe "infinie" de X^c est nommé le fond, les autres composantes connexes de X^c sont les cavités.
- La présence d'un n-trou dans X, n correspondant à la connectivité choisie, est détectée chaque fois qu'il y a un n-chemin fermé dans X, qui ne peut être déformé, dans X, en un seul point, i.e. voxel.

La notion de trou est propre au cas 3D.
Néanmoins, ces notions de fond, cavité et trou, peuvent dépendre des connectivités choisies, et du choix des ensembles X et complémentaire. En effet, en utilisant la notion de complémentarité, l'ensemble complémentaire et l'ensemble caractéristique pourraient être inversés.
La figure 3.9 permet de visualiser ces trois notions.

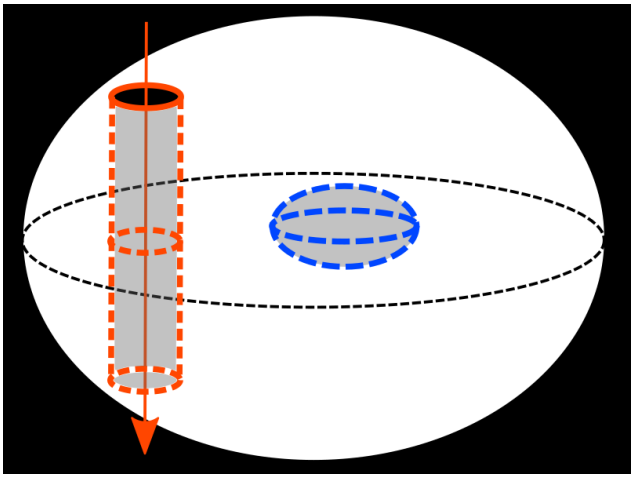


FIGURE 3.9 – Visualisation de X, un ellipsoïde blanc troué et possédant une cavité. Le fond X^c est représenté en noir. Le trou est délimité par des pointillés oranges, une flèche indiquant que l'on peut le traverser, tandis que la cavité est délimitée par des pointillés bleus.

Dualité et adjonction :

Pour la dualité et l'adjonction, les définitions exactes sont plus générales, et parlent d'involutions pour la dualité et de relation d'ordre pour l'adjonction (SERRA, 2000 ; MEYER, 2016). Nous choisissons de les définir directement pour le treillis des ensembles, et considérons alors la complémentarité et l'inclusion, pour la dualité et l'adjonction, respectivement. Se référer aux articles et cours cités pour des définitions détaillées.
Soient $\psi : E_I \to E_O$ et $\psi^* : E_O \to E_I$ deux opérateurs morphologiques, E_I et E_O deux sous-ensembles

de $\mathbb{R}^3$. ψ et ψ^* sont duaux par rapport à la complémentarité (^{c}) si et seulement si :

$$\psi(X^c) = (\psi^*(X))^c \tag{3.5}$$

ψ et ψ^* sont adjoints, si et seulement si, pour tout $p_i \in E_I$ et pour tout $p_o \in E_O$, on a l'équivalence suivante :

$$\psi(p_i) \subset p_o \Leftrightarrow p_i \subset \psi^*(p_o) \tag{3.6}$$

Élement structurant :

Soit $\mathbb{I}$ une image telle que définie ci-dessus. Soit $B \subset E$ un élément structurant. Soit $v \in E$ et B_v l'ensemble translaté de B par le vecteur v :

$$B_v = \{v + b | b \in B\} \tag{3.7}$$

L'ensemble symétrique $\check{B}$ est défini par :

$$\check{B} = \{-b | b \in B\} \tag{3.8}$$

Ce qui suit présente les opérations morphologiques de base, impliquées dans nos approches de description des réseaux poreux.

3.3.2 Addition et soustraction de Minkowski

Considérons des images binaires. L'addition et la soustraction de Minkowski constituent les fondements de la morphologie mathématique des ensembles binaires (Serra, 1982).
Soit A et B deux ensembles, l'addition de Minkowski est définie par :

$$A \oplus B = \bigcup_{b \in B} A_b, \tag{3.9}$$

où A_b est la translation de A par b.
La soustraction de Minkowski est définie par :

$$\begin{aligned} A \ominus B &= \bigcap_{b \in B} A_{-b} \\ &= (A^c \oplus B)^c . \end{aligned} \tag{3.10}$$

Par conséquent, d'après la formule 3.10, il existe une relation de dualité entre les deux opérateurs. Cette relation sera utilisée dans la définition de nos opérateurs. Elle permet entre autre, de diminuer la complexité des algorithmes et ainsi le temps de calcul.

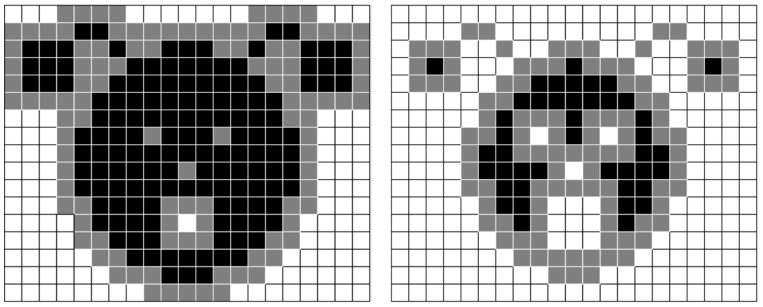
3.3.3 Dilatation et érosion

L'érosion ensembliste ϵ et la dilatation ensembliste δ, d'un ensemble A par un élément structurant B sont la soustraction et l'addition de Minkowski, respectivement, de ces deux ensembles :

$$\delta_B(A) = A \oplus B \tag{3.11}$$

$$\epsilon_B(A) = A \ominus B \tag{3.12}$$

Les résultats de ces opérateurs morphologiques sont affichés sur la figure 3.10. Ici, l'objet est noir pour des raisons esthétiques uniquement.



(a) (b)

FIGURE 3.10 – (a) Dilatation ensembliste de l'image originale par un carré 3×3 pixels (noir : pixels originaux, gris : pixels ajoutés par dilatation) ; (b) érosion ensembliste de la même forme par un carré 3×3 pixels (noir : pixels originaux non supprimés, gris : pixels supprimés par érosion) (Image source : E. Decencière, accès libre dans la rubrique *Morphologie Mathématique*, Wikipedia).

Dans le cas fonctionnel, pour les images à niveaux de gris, la dilatation et l'érosion sont respectivement le supremum, *sup*, et l'infimum, *inf* :

$$\delta_B(I) = \sup_{y \in B}(I(x-y)) \tag{3.13}$$

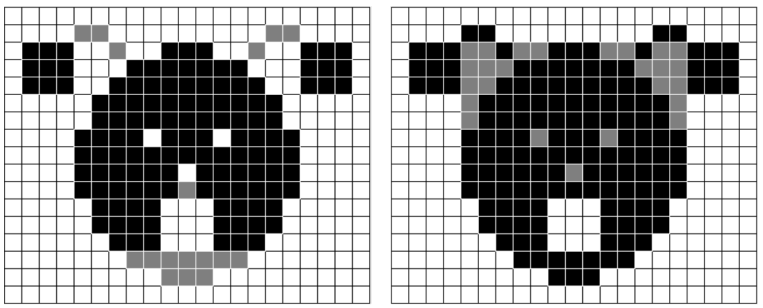
$$\epsilon_B(I) = \inf_{y \in B}(I(x-y)) \tag{3.14}$$

3.3.4 Fermeture et ouverture

L'ouverture ensembliste γ et la fermeture ensembliste ϕ sont des filtres morphologiques définis comme des combinaisons de dilatation ensembliste et d'érosion ensembliste. Elles sont définies de la façon suivante :

$$\gamma_B(A) = \delta_B(\epsilon_B(A)) \tag{3.15}$$

$$\phi_B(A) = \epsilon_B(\delta_B(A)) \tag{3.16}$$



(a) (b)

FIGURE 3.11 – (a) Ouverture ensembliste de l'image originale par un carré 3×3 pixels (noir : pixels originaux non supprimés, gris : pixels supprimés par ouverture) ; (b) fermeture ensembliste de la même forme par un carré 3×3 pixels (noir : pixels originaux, gris : pixels ajoutés par fermeture) : E. Decencière, accès libre dans la rubrique *Morphologie Mathématique*, Wikipedia).

3.3.5 Reconstruction

La reconstruction de manière générale (Vincent, 1993), est une opération morphologique itérée jusqu'à idempotence. C'est-à-dire que, pour $i \in \mathbb{N}$ le résultat à l'itération $i+1$ est identique au résultat à l'itération i.
Pour donner un exemple, issu du cours de Talbot (2010a), considérons d'abord la dilatation géodésique unitaire à l'intérieur d'un masque $\mathbb{M}$ définie par :

$$\delta_{\mathbb{M}}^{(1)} = \delta^{(1)} \cap \mathbb{M}. \tag{3.17}$$

La reconstruction définie à partir de cet opérateur, d'une fonction quelconque f, est :

$$R_{\mathbb{M}}(f) = \delta_{\mathbb{M}}^{(i)} = \delta_{\mathbb{M}}^{(1)}(\delta_{\mathbb{M}}^{(i-1)}(f)). \tag{3.18}$$

3.4 Transformées en distance

Une transformation en distance (DT) (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Rosenfeld et Pfaltz, 1968 ; Cuisenaire, 1999) convertit une image binaire, composée de voxels caractéristiques et non caractéristiques, i.e. le fond, en une image à niveaux gris, où les voxels caractéristiques ont une valeur correspondant à leur distance au voxel du fond le plus proche. En principe, la DT est une opération globale, dans le sens où elle correspond à la recherche du minimum, parmi l'ensemble des distances d'un voxel à tous les voxels du fond (Cuisenaire, 1999). Néanmoins, pour des raisons d'efficacité en temps de calcul, et parce que l'application directe de cette définition mènerait à une trop grande complexité algorithmique, les distances globales sont approximées en propageant des distances locales (Rosenfeld et Pfaltz, 1968 ; Montanari, 1968 ; Borgefors, 1986 ; Verwer, 1991 ; Cuisenaire, 1999).
Nous trouvons les premiers développements de la DT dans Menger (1928). Rosenfeld et Pfaltz (1966) introduit le concept de transformée en distance en proposant d'abord des DT séquentielles, puis parallèles (Rosenfeld et Pfaltz, 1968). Le terme parallèle ne fait ici pas référence à une parallélisation algorithmique, mais à une propagation des distances à partir de tous les points sources en même temps. La parallélisation algorithmique est différente, dans le sens où pour le calcul de la DT parallèle, pour un point source donné, les résultats ultérieurs pour d'autres points sources sont nécessaires, pour le calcul de la minimisation. La parallélisation algorithmique de DT est plus complexe qu'une simple parallélisation des propagation depuis tous les points sources. Les pseudo-codes 1 et 2 présentent les différences algorithmiques entre les DT séquentielles et parallèles. La différence avec la parallélisation algorithmique est alors explicitée.
Une fonction distance doit vérifier les propriétés suivantes (Rosenfeld et Pfaltz, 1968) ; soit B l'ensemble des couples d'entiers $(i,j) \in \mathbb{Z}^2$. Soit la fonction f définie comme :

$$f : B \times B \to \mathbb{Z}^+, \tag{3.19}$$

qui est :

1. définie positive ; pour tous (i,j), $f(i,j) \geq 0$ $f(i,j) = 0$ si et seulement si $i = j$,
2. symétrique ; pour tous (i,j), $f(i,j) = f(j,i)$,
3. triangulaire ; pour tous (i,j,k), $f(i,k) \leq f(i,j) + f(j,k)$.

Si toutes ces propriétés sont vérifiées, alors f est une fonction distance. Ces propriétés sont évidemment généralisables au cas 3D.
De nombreux travaux ont utilisé les DT, dont le champ d'application en traitement d'images est très vaste (Jones, Baerentzen et Sramek, 2006) : segmentation, recalage, description de forme, extraction de caractérisitiques, squelettisation ou encore, le filtrage morphologique (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Montanari, 1968 ; Borgefors, 1986 ; Borgefors, 1988 ; Vincent, 1992 ;

Maragos, 1996 ; Moreaud, Celse et Tihay, 2008).
Cette partie propose une première vue d'ensemble du concept de DT. La transformée en distance classique, dans le cas binaire et sans contrainte (figure 3.12), est d'abord présentée et définie, suivie par une discussion concernant les notions de connectivité et de distances locales, essentielles aux concepts présentés dans ce rapport. Ensuite, les transformées en distance géodésique (GDT), étant fondamentalement des distances contraintes et/ou restreintes, sont définies (Lantuéjoul et Beucher, 1981). Cet outil numérique, extrêmement puissant (Lantuéjoul et Maisonneuve, 1984 ; Maisonneuve et Lantuéjoul, 1984), est à la base de la majorité des descripteurs numériques proposés dans nos travaux. Nous insisterons tout de même sur la différence qui est faite ici, entre contrainte et restriction. Concernant les GDT, la différence entre les cas ensembliste et fonctionnel, est soulignée. La dernière partie traite de l'algorithmie, et présente certaines améliorations visant soit à diminuer l'erreur par rapport à la distance euclidienne exacte, soit à réduire le temps de calcul tout en maintenant, autant que possible, l'exactitude et la précision des résultats. Les notations sont basées sur le système proposé par Criminisi et al. (2010).

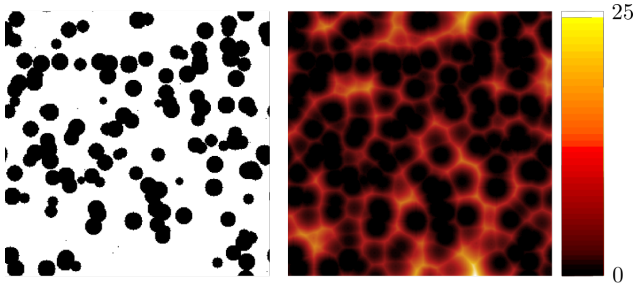


Figure 3.12 – Coupes 2D de (a) I^{neg}, le négatif d'une réalisation d'un modèle booléen de sphères, $R = 10$ et $V_v = 0.5$, et (b) de la carte de distances $D(., X^c)$ (N_{26} et distances locales euclidiennes). Images générées et rendus avec plug im! (2018)

3.4.1 Connectivité et distances locales

Malgré le fait que les DT soient un concept global, comme il le sera mentionné plus-bas, numériquement, nous convergeons vers la carte globale en propageant des distances locales (Verwer, 1991), définies sur un voisinage : N_4 ou N_8, pour le cas 2D, et, N_6, N_{18}, ou N_{26}, pour le cas 3D. L'ensemble "voisinage / distances locales" est résumé dans ce qui est nommé par la suite, un masque. Notez que les masques DT ne sont pas des filtres linéaires (Borgefors, 1986), et n'ont pas de rapport direct avec le masque $\mathbb{M}$ présenté précédemment.
Le voisinage N_8, pour le cas 2D, est considéré. Les distances locales ou poids, déterminent les valeurs qui seront propagées, et l'erreur commise sur la carte de distances finale, comme nous le mentionnerons dans le paragraphe suivant. Borgefors (1986) propose certaines conditions sur les valeurs des poids du masque : a, pour les 4-voisins, et b, pour les 8-voisins.

$$\begin{aligned} b &< 2 \times a \\ b &> a \end{aligned} \tag{3.20}$$

Rosenfeld et Pfaltz (1966) proposent deux couples différents (a, b) ; le couple $(1, \infty)$, équivalent à un voisinage N_4 avec des poids égaux à 1, nommé "city-block", qui est aussi le couple $(1, 2)$ lorsqu'une connectivité C_8 est considérée, et les distances locales dites de "chessboard" $(1, 1)$. Un autre couple de poids est proposé par Rosenfeld (1976) : $(2, 3)$. Montanari (1968) utilise directement les valeurs euclidiennes $(1, \sqrt{2})$. Borgefors (1986) présente d'autres couples, $(3, 4)$ et $(5, 7, 11)$,

pour un voisinage spécifique illustré figure 3.13, nommé "chanfrein 3-4" et "chanfrein 5-7-11", respectivement. Également présenté par Borgefors (1986), mais aussi présent dans Rosenfeld et Pfaltz (1968), Danielsson (1980) et Borgefors (1984), le masque nommé "octogonal", est une combinaison du masque "city-block" et du masque "chessboard", sur-estimant et sous-estimant la distance réelle, respectivement. L'idée est d'appliquer ces deux masques alternativement. Ces différents masques sont présentés figure 3.15.

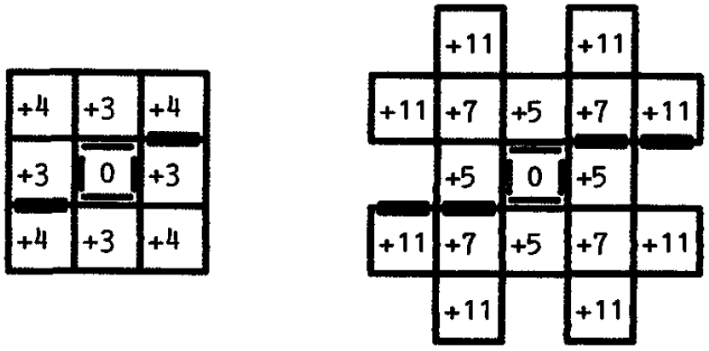


Figure 3.13 – À gauche, le masque défini par le voisinage N_8, et à droite, un masque spécifique, avec les distances optimales selon Borgefors (1986) pour les deux masques.

D'autres types de masque existent, mais ne sont pas présentés ici, la taille du voisinage comme les distances locales peuvent être modifiées. Pour une revue plus exhaustive sur les masques, se référer aux articles cités dans cette section.

3.4.2 Transformées en distance dans un espace euclidien

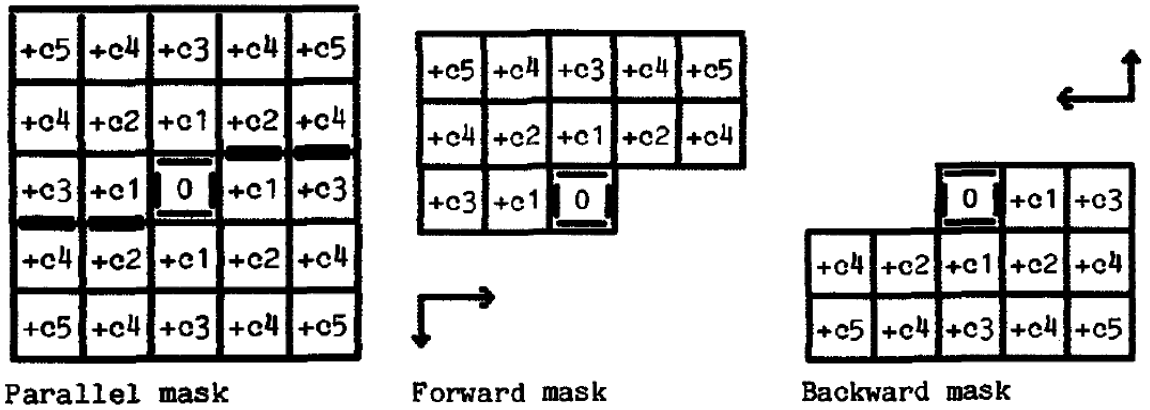
La DT la plus connue est la distance de chanfrein (Borgefors, 1986 ; Thiel et Montanvert, 1992). Borgefors (1986) présente différents algorithmes séquentiels (Rosenfeld et Pfaltz, 1966) et parallèles (Rosenfeld et Pfaltz, 1968). Dans le cas parallèle, nous partons de chaque point source, i.e. chaque voxel du fond, et nous propageons les distances locales par leur voisinage, défini au préalable. La figure 3.14a présente un exemple de masque utilisé pour la propagation parallèle. Ici le voisinage est de taille 5×5. La distance locale, le poids W, est ajouté à la valeur de chaque voisin correspondant, ainsi la distance globale est approximée par somme des distances locales. La nouvelle valeur est le minimum de toutes les sommes. Le processus est répété jusqu'à idempotence. L'algorithme séquentiel commence par l'image zéro/infini. Un voxel est initialisé à zéro s'il s'agit d'un voxel du fond, un point source, et à l'infini s'il s'agit d'un voxel caractéristique. Le masque parallèle est divisé en deux masques (figure 3.14b). La méthode consiste en des calculs locaux par deux balayages de l'image, de sens opposés, jusqu'à idempotence. L'algorithme commence par un premier balayage de l'image, appelé balayage direct (Forward scan) ; de gauche à droite et de haut en bas. La deuxième étape est un deuxième balayage, appelé balayage rétrograde (Backward scan) ; de droite à gauche et de bas en haut. Le pseudo-code est proposé sous-section 3.4.5. Chacun des deux masques, représenté figure 3.14b, correspond à un balayage spécifique.
La DT est définie de façon détaillée, avec les notations (Criminisi et al., 2010) utilisées dans les définitions des descripteurs proposés chapitre 4. Dans ce rapport, c'est l'extension triviale au cas 3D qui est utilisée (Borgefors, 1996 ; Strand, Nagy et Borgefors, 2011).
Soit $D(., X^c)$, la DT calculée dans X à partir de X^c, représentant l'ensemble des points sources, i.e. dont la distance est nulle. Alors, pour tout $x \in X$, $D(x, X^c)$ est la valeur de la DT au point x par rapport à X^c.

$$D(x, X^c) = \min_{\{x' \in X^c\}} d(x, x') \tag{3.21}$$

avec,

$$d(x,y) = \inf_{\Gamma \in \gamma_{x,y}} \int_y^x ds \tag{3.22}$$

où $\gamma_{x,y}$ est l'ensemble des chemins possibles dans $\mathbb{Z}^3$, entre y (point source) et x (point final). Γ est un de ces chemins, et $s \in [0, L(\Gamma)]$ son abscisse curviligne, avec $L(\Gamma)$ la longueur du chemin Γ.



(a) (b)

FIGURE 3.14 – Masques pour le calcul de la transformée en distance, avec un voisinage 5×5 ; (a) masque de la transformée de distance parallèle et, (b) masques balayage direct (Forward mask) et rétrograde (Backward mask), de la transformée de distance séquentielle (BORGEFORS, 1986).

Un des problèmes majeurs de la DT, basée sur la distance de chanfrein, dont la version pseudo-euclidienne est proposée par MONTANARI (1968) et BORGEFORS (1986) notamment, est l'erreur commise par rapport à la distance exacte, qui est proportionnelle à la distance aux points sources. Même si des travaux ont cherché à définir les distances locales optimales, en fonction du voisinage considéré, afin de minimiser l'erreur BORGEFORS, 1986 ; BORGEFORS, 1991, cette dernière persiste. La figure 3.15 permet de visualiser et comparer les cartes de distances en fonction du masque utilisé. Les DT ont fait l'objet de nombreuses extensions, dont une majeure visant à corriger l'erreur commise par les DT de chanfrein, nommée la transformée en distance euclidienne. La transformée en distance euclidienne (EDT), inventée par DANIELSSON (1980) (tiré de RAGNEMALM (1993)), permet d'obtenir des cartes de distances, sans erreur significative. Plus tard, YAMADA (1984) et RAGNEMALM (1989) proposent des algorithmes de calcul de la carte de distances euclidiennes, avec une erreur nulle. Le principe est de propager l'information des points sources, en plus des distance incrémentées localement, jusqu'à idempotence. Puis, il est nécessaire de recalculer les distances exactes, à partir des positions des points sources propagés (FABBRI et al., 2008). Un des problèmes, souligné par BORGEFORS (1986), est la complexité algorithmique de l'EDT. De plus, de par sa définition même, les EDT ne peuvent être étendues au cas géodésique.
Une seconde extension très répandue est la transformée en distance signée (SDT). Elle consiste à propager la distance positivement dans X^c et négativement dans X (MONTANARI, 1968). La transformée en distance euclidienne signée existe également (YE, 1988 ; CUISENAIRE et MACQ, 1999). Nous trouvons également dans la littérature la SEDT, qui est la transformée en distance euclidienne carrée (COEURJOLLY, 2008), utilisée notamment pour la transformée en distance inverse (REDT) (COEURJOLLY et MONTANVERT, 2007).
Une dernière extension qui reçoit moins d'attention (RAGNEMALM, 1993), est l'extension des DT, de tous types, à des dimensions supérieures à 3 (MOHR et BAJCSY, 1983 ; BORGEFORS, 1984 ; MAURER, QI et RAGHAVAN, 2003).

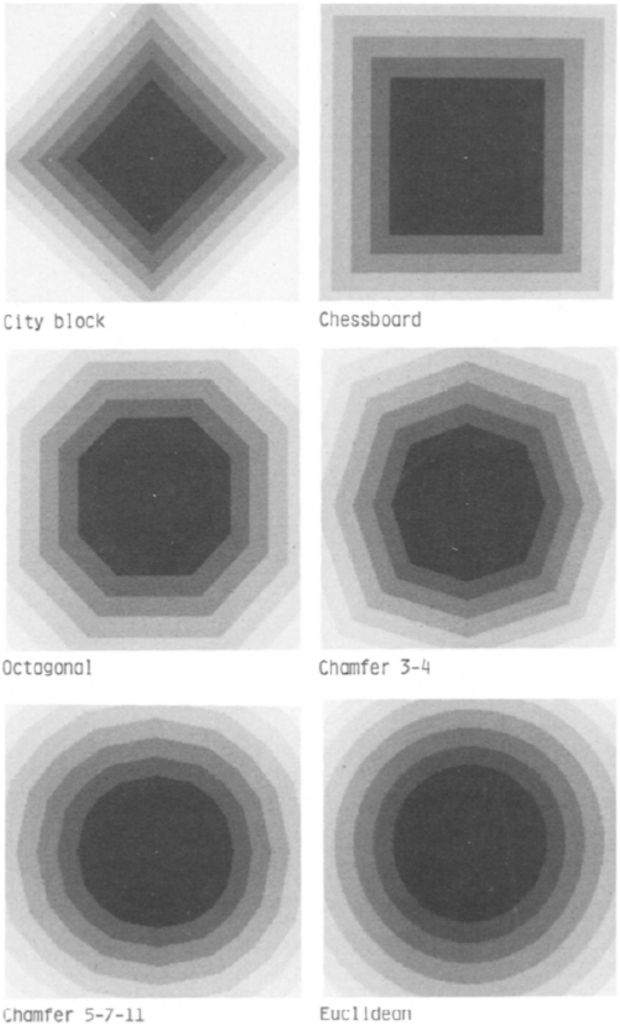


FIGURE 3.15 – Comparaison de cartes de distances, 6 voisinages différents, à partir du même point source, le point central. Plus la couleur est claire, plus la distance est grande (BORGEFORS, 1986).

Finalement, comme nous l'avons montré dans l'introduction de cette partie, les applications des DT sont nombreuses, ainsi que leur utilisation. En particulier, la dilatation $\delta_r(X)$ et l'érosion $\epsilon_r(X)$ morphologique, par une sphère de rayon r, $B(r)$, de l'ensemble X sont définies à l'aide de la DT par :

$$\begin{aligned} \epsilon_r(X) &= \{x \in X, D(x, X^c) > r\} \\ \delta_r(X) &= X \cup \{x \in X^c, D(x, X) < r\} = \epsilon_r(X^c)^c = \{x \in X^c, D(x, X) > r\}^c \end{aligned} \tag{3.23}$$

Ces opérateurs seront utilisés dans le chapitre 4.

3.4.3 Restriction et contrainte

Dans la suite, nous nous intéresserons aux transformées en distance géodésique (GDT). Les GDT décrivent les DT dans un espace non euclidien, l'espace restreint et/ou contraint. Afin de distinguer les différentes situations auxquelles nous auront affaire, il est important de définir avec précisions les termes restriction et contrainte. Ces deux notions ne seront pas considérées comme similaires dans cette thèse.

Une transformée en distance géodésique est dite restreinte lorsqu'un sous-ensemble de l'image est interdit ; un chemin n'a pas la possibilité de passer à travers ce sous-ensemble. C'est la notion principale qui sera utilisée pour la définition de la transformée en distance géodésique ensembliste. La notion de contrainte est moins restrictive. Une contrainte peut être vue comme une dimension supplémentaire de l'espace de l'image. C'est le cas, par exemple, de la transformée en distance géodésique fonctionnelle, appliquée aux images à niveaux de gris. Les niveaux de gris peuvent être perçus comme une troisième dimension. De façon imagée, une restriction est un mur infranchissable, tandis que la contrainte est un escalier avec des marches plus ou moins hautes.

3.4.4 Transformées en distance géodésique

La transformée de distance géodésique (GDT) est l'équivalent de la DT (Rosenfeld et Pfaltz, 1968 ; Borgefors, 1986) dans un espace non euclidien. Bien que la notion de GDT ait été introduite par Rutovitz (1968) pour le traitement des images à niveaux de gris, cas fonctionnel, la géodésie peut être perçue dans la restriction de la DT à un sous-ensemble de l'image, cas ensembliste (Lantuejoul et Beucher, 1979 ; Lantuéjoul et Beucher, 1981). Les deux cas sont définis par la suite, en commençant par le cas ensembliste.

Cas ensembliste

À notre connaissance, la notion de transformée en distance géodésique binaire (BGDT) fut introduit pour la première fois par Lantuejoul et Beucher (1979). Plus tard, Lantuéjoul et Beucher (1981) parlent de la notion de BGDT en utilisant un cas très simple pour illustrer la nécessité de cette nouvelle transformée ; l'analyse de milieux biphasiques peut nécessiter l'analyse d'une des phases uniquement. En particulier, pour la distribution en taille de particules, il pourrait être intéressant, surtout d'un point de vue temps de calcul, d'analyser simultanément toutes les particules individuellement (Lantuéjoul et Beucher, 1981). La BGDT permet cela.
La BGDT utilise la notion de restriction. En s'inspirant des mêmes notations que la DT (Criminisi et al., 2010), la BGDT $D_G(.,S;X)$ de chaque voxel $x \in X$, vis-à-vis de $S \subset X$ ensemble des points sources, restreint au support X est définie par :

$$D_G(x,S;X) = \min_{\{x' \in S\}} d_X(x,x') \tag{3.24}$$

avec,

$$d_X(x,y) = \inf_{\Gamma \in \gamma_{x,y;X}} \int_y^x ds \tag{3.25}$$

où $\gamma_{x,y;X}$ est l'ensemble de tous les chemins possibles dans $\mathbb{Z}^3$ inclus dans X, entre $y \in X$ (point source) et $x \in X$ (point final). Γ est un de ces chemins, et $s \in [0, L(\Gamma)]$ son abscisse curviligne, avec $L(\Gamma)$ la longueur du chemin Γ.
$D_G(x,y;X)$ ($S = \{y\}$) "est la borne inférieure la plus élevée de la longueur des arcs en X se terminant aux points x et y, si de tels arcs existent, et $+\infty$ si non" (Lantuéjoul et Beucher, 1981).
Depuis Lantuejoul et Beucher (1979), la BGDT a été utilisée dans de nombreux domaines, notamment par le biais de la tortuosité géométrique, qui n'est ni plus ni moins qu'une normalisation de la BGDT. Nous aborderons ce point plus loin dans ce chapitre, dans la sous-section 3.5.9. De nombreuses nouvelles définitions découlent directement la définition de la BGDT (Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Maisonneuve et Lantuéjoul, 1984 ; Lantuéjoul et Maisonneuve, 1984). À titre d'exemple, la définition de la longueur d'une particule utilise la BGDT, tout comme la définition du centre ou des extrémités d'une composante connexe (Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Lantuéjoul et Maisonneuve, 1984). La notion de connexité a également été revisitée par la géodésie (Maisonneuve et Lantuéjoul, 1984). De nouveaux opérateurs ont pu aussi être étendus

à l'aide la géodésie, comme la reconstruction géodésique (Lantuéjoul et Beucher, 1981). Nous nous focaliserons uniquement sur la dilatation et l'érosion géodésique morphologique de taille n d'un ensemble X dans l'ensemble Y. Leurs définitions sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\delta_Y^{(n)}(X) &= \{p \in X, d_X(p, Y) \leq n\} \\ \epsilon_Y^{(n)}(X) &= \{p \in X, d_X(p, Y^c) \geq n\}\end{aligned} \tag{3.26}$$

Pour la partie algorithmique, l'algorithme séquentiel est couramment utilisé. Cependant, un algorithme par file d'attente hiérarchique est proposé par Ikonen (2007). Les deux algorithmes sont présentés sous-section 3.4.5.

Cas fonctionnel

Rutovitz (1968) introduit le concept de distance géodésique en étendant la DT aux images à niveaux de gris. Le résultat étant la transformée en distance pondérée par les niveaux de gris. Dans cette méthode, les intensités sont perçues comme des hauteurs, et la distance est propagée sur la surface résultante. Comme précédemment, l'extension au cas tridimensionnel, 3D, est immédiate. Rutovitz (1968) propose une méthode séquentielle avec deux balayages, comme présenté pour la DT. Une version parallèle est proposée par Rosenfeld (1969) (Toivanen, 1996).
Différentes méthodes ont été proposées depuis l'introduction de la première transformée en distance géodésique fonctionnelle (FGDT) (Toivanen, 1996). Rutovitz (1978) et Vossepoel, Smeulders et Broek (1979) propose une FGDT où seuls les chemins descendants sont autorisés, nommée "Fall-distance". Une autre généralisation, nommée GRAYMAT, proposée par Levi et Montanari (1970), définit la distance pondérée par les niveaux de gris, comme étant la somme minimale des intensités le long du chemin reliant deux voxels. C'est une extension directe des méthodes binaires (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Montanari, 1968 ; Borgefors, 1986). La distance dite topographique est présentée par Preteux et Merlet (1991). Pour le cas 3D, des algorithmes sont proposés par Mohr et Bajcsy (1983) et Borgefors (1984). Toivanen (1996) propose une transformée en distance pour les espaces courbés (DTOCS), qu'il utilise en compression d'images (Toivanen, 1992 ; Toivanen, 1993). Il étend cette définition, en proposant une transformée en distance pondérée pour les espaces courbés (WDTOCS) (Toivanen, 1996). Ces nouvelles approches, DTOCS et WDTOCS, évitent de rechercher le chemin minimum entre deux points par la plus petite somme des intensités (Rutovitz, 1978 ; Levi et Montanari, 1970), ou de pondérer les niveaux de gris (Preteux et Merlet, 1991) (tiré de Toivanen (1996)).
Comme pour les définitions précédentes, en s'inspirant des notations de (Criminisi et al., 2010) utilisant une version signée à des fins de segmentation, la FGDT $FD_G(., S; \bigtriangledown\mathbb{I})$ de chaque point $x \in \mathbb{I}$, par rapport à S, contrainte par $\bigtriangledown\mathbb{I}$ est définie par :

$$FD_G(x, S; \bigtriangledown\mathbb{I}) = \min_{\{x' \in S\}} d_{f_{\bigtriangledown\mathbb{I}}}(x, x') \tag{3.27}$$

avec,

$$d_{f_{\bigtriangledown\mathbb{I}}}(x, y) = \inf_{\Gamma_f \in \gamma_{x,y;\mathbb{I}}} \int_y^x \sqrt{1 + \rho^2(\bigtriangledown\mathbb{I}^2(s))} ds \tag{3.28}$$

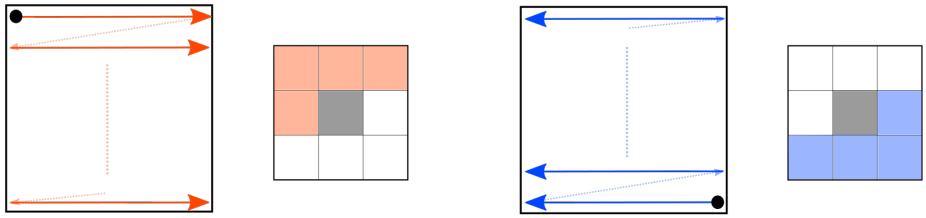
où $\gamma_{x,y;\mathbb{I}}$ est l'ensemble des chemins possibles dans $\mathbb{I}$, contraints par $\bigtriangledown\mathbb{I}$, le gradient local, entre $y \in \mathbb{I}$ (point initial) et $x \in \mathbb{I}$ (point final). Γ_f est l'un de ces chemins, et $s \in [0, L(\Gamma_f)]$ son abscisse curviligne, avec $L(\Gamma_f)$ la longueur du chemin Γ_f.
Dans nos travaux, nous utiliserons cette définition, utilisant le gradient local, où le chemin cherchera alors à minimiser les variations locales d'intensité, et une autre définition basée sur la généralisation GRAYMAT de Levi et Montanari (1970). $\bigtriangledown\mathbb{I}$ est à remplacer par $\mathbb{I}$; dans ce cas, les chemins seront sélectionnés en sorte de minimiser la somme des intensités.

3.4.5 Quelques mots sur l'algorithmie

Le calcul des cartes de distances peut être très coûteux en temps de calcul. C'est pour cette raison que de nombreux travaux traitent de l'optimisation algorithmique des DT afin de diminuer ce coût, tout en conservant, autant que possible, la précision des résultats. Les algorithmes usuels sont basés sur la distance de chanfrein (Borgefors, 1986 ; Thiel et Montanvert, 1992), mentionnée plus haut. La DT séquentielle consiste en deux balayages ; balayage direct (de haut en bas et de gauche à droite), et rétrograde (de bas en haut et de droite à gauche), itérés jusqu'à idempotence (Toivanen, 1996). Pour chaque balayage, un masque spécifique est utilisé, comme le montre la figure 3.16). Le grand avantage de cet algorithme par balayage de trame, est qu'il est applicable dans n'importe quelle situation, contrairement à l'EDT, propageant des vecteurs, qui n'est pas utilisable directement pour les GDT.
L'algorithme par balayage de trame, utilisé pour le calcul de la BGDT, est présenté ci-dessous. Premièrement, les voxels appartenant à S, l'ensemble des points sources, sont initialisés à 0, et tous les autres à l'infini. Le balayage direct commence par le voxel en haut à gauche. Le calcul et la mise à jour, si nécessaire, de la valeur de la distance géodésique de chaque voxel $v \in X$, pixel gris figure 3.16, est faite si et seulement si,

$$D_G(v) > D_G(n_{v_i}) + W_i \tag{3.29}$$

avec n_{v_i} un voisin N_8^* de v, pixels colorés figure 3.16, et W_i est le poids correspondant au voisin, la distance locale. Le balayage rétrograde se fait de la même manière avec le voisinage approprié. Le pseudo-code 1 permet de mieux visualiser le processus de calcul.



(a) (b)

Figure 3.16 – Les deux balayages utilisés pour la méthode séquentielle, le voxel de départ est représenté par un point noir ; (a) balayage direct, et (b) balayage rétrograde.

Ikonen (2007) présente l'"algorithme de file d'attente des pixels prioritaires", basé sur la distance chanfrein parallèle (Rosenfeld, 1969). La propagation se fait directement des points sources S, par leur voisinage, jusqu'à ce que tous les voxels $v \in X$ soient traités. Une structure de données spécifique est utilisé, les files d'attentes. Un des avantages est la limitation des calculs aux seuls pixels susceptibles d'être modifiés. Cependant, cet avantage n'est réellement visible que lorsque nous avons affaire à des structures adaptées. C'est-à-dire, lorsque l'image est petite, où lorsque X a une structure fine, idéalement de dimension de Hausdorff égale à 1. En effet, si pour chaque voxel de X le voisinage est important, la file d'attente va se remplir rapidement, et le temps de manipulation de la pile, remplissage et vidage, ralentira finalement les calculs. De même, cet algorithme demande un espace mémoire plus important qu'un algorithme séquentiel, ce qui peut être limitant, surtout dans le cas du traitement de volumes 3D de tailles importantes. Le pseudo-code 2 présente l'algorithme.
La version parallèle des GDT, amène à une autre vision des algorithmes de calcul de distances. Au lieu de visualiser une recherche d'un chemin minimal, il est possible de percevoir le calcul comme la propagation d'une onde depuis l'ensemble des points sources. L'onde se propage pas à pas, la norme des pas étant définie par la distance locale imposée, et pour chaque voxel $v \in X$, nous lui attribuons la valeur du pas pour laquelle v a été atteint par une des ondes. C'est une manière erronée de visualiser

la propagation mais intéressante, entre autres, car la notion de temps y est alors plus explicite.

Result : Carte de distances géodésiques $D_G(., S; X)$
Initialisation :
$\forall v \in \mathcal{I}$,
$D_G(v) = 0$ si $v \in S$,
$D_G(v) = \infty$ sinon;
while *pas idempotence* **do**
  Balayage vers l'avant :
  Considération du premier masque (fig. 3.16)
  for ***all*** $v \in X$ **do**
    if $D_G(v) > D_G(n_{v_i}) + W_i$ **then**
      $D_G(v) = D_G(n_{v_i}) + W_i$;
    end
  end
  Balayage vers l'arrière :
  Considération du second masque (fig. 3.16)
  for ***all*** $v \in X$ **do**
    if $D_G(v) > D_G(n_{v_i}) + W_i$ **then**
      $D_G(v) = D_G(n_{v_i}) + W_i$;
    end
  end
end

Algorithme 1 : Calcul de la BGDT par balayage de trame.

Result : Carte de distances géodésiques $D_G(., S; X)$
Initialisation :
$\forall v \in \mathcal{I}$,
$D_G(v) = 0$ si $v \in S$,
$D_G(v) = \infty$ sinon;
La file d'attente hiérarchique $Q = \{x \in S\}$;
while $Q \neq \emptyset$ **do**
  for ***all*** $x \in Q$ **do**
    for ***all*** $n_i \in N(x) \cap X$ **do**
      if $D_G(n_i) > D_G(x) + W(n_i)$ **then**
        $D_G(n_i) = D_G(x) + W(n_i)$;
        $Q = Q \cup n_i$;
      end
    end
    $Q = Q \setminus \{x\}$;
  end
end

Algorithme 2 : Calcul de la BGDT par la méthode de file d'attente des voxels prioritaires.

Diverses méthodes ont été proposées pour améliorer la précision de la DT, en minimisant l'erreur vis-à-vis de la distance euclidienne exacte (Borgefors, 1986 ; Butt et Maragos, 1998). D'autres optimisations se concentrent sur les méthodes de propagation. Tout d'abord, des travaux se sont intéressés au calcul de chemins (Ahuja et al., 1990 ; Noyel, Angulo et Jeulin, 2011), même si le calcul des cartes de distances n'a pas pour premier objectif de déterminer un chemin précis.

Dijkstra (1959) propose une vision différente de la propagation, qui repose sur une structure moins commune de l'image, les graphes (Dijkstra, 1968 ; Thulasiraman et Swamy, 1992), notamment pour l'estimation du chemin entre deux points. Ensuite, certains travaux proposent de paralléliser l'algorithme séquentiel, en traitant les images ligne par ligne et colonne par colonne (Meijster, Roerdink et Hesselink, 2002), ou en effectuant la propagation par d'autres méthodes (Weber et al., 2008). Finalement, des algorithmes de parallélisation sont également adaptés spécifiquement aux architectures des cartes graphiques (Stich, 2012).

3.5 Caractérisation géométrique et topologique de microstructures

Cette section présente certains des descripteurs géométriques/morphologiques et topologiques classiques. Thovert, Salles et Adler (1993) examinent les méthodes de caractérisation numérique des milieux poreux réels utilisés dans les années 1990, permettant de considérer l'évolution faite durant les décennies qui ont suivies.

La capacité de Choquet (Choquet, 1954), mesurant la probabilité pour un compact K de rencontrer un ensemble, permet de caractériser des microstructures. Nous trouvons dans la littérature plusieurs déclinaisons, à savoir la covariance lorsque K est pris comme un bi-point, ou encore la longueur de corde lorsque K est un segment. La covariance (Bretheau et Jeulin, 1989 ; Delarue et Jeulin, 2003 ; Peyrega et al., 2011) est l'un des descripteurs les plus répandus. Pour un volume 3D, il consiste à estimer la probabilité pour un voxel, appartenant à un sous-ensemble, i.e. une phase, qu'un autre voxel, situé à une distance donnée, appartienne au même sous-ensemble. Le variogramme affiche la probabilité qu'un voxel appartienne à un sous-ensemble moins la covariance de ce même sous-ensemble pour la distance d, en fonction de d. La longueur de corde est similaire, mais un segment d'une certaine longueur est considéré (Torquato et Lu, 1993). La fonction de distribution en longueur de corde (Serra, 1982 ; Torquato et Lu, 1993) est un autre descripteur statistique classique en science des matériaux. Son principe consiste à répondre à la question suivante : considérant un voxel de la phase d'intérêt et une orientation aléatoire, quelle est la longueur du segment entre le voxel et le premier voxel de l'autre phase rencontré ?

Dans le cas multiphasique, la fonction de probabilité deux points, ou corrélation deux points (Delarue et Jeulin, 2003), consiste à estimer la probabilité pour un voxel, appartenant à une phase, qu'un autre voxel, situé à une distance donnée, appartienne à une autre phase, pouvant être similaire. Dans le cas binaire, la corrélation deux points est équivalente à la covariance.

Le nombre de coordination des pores, évaluant le nombre moyen de contact entre une particule donnée et ses voisines, est aussi très répandu pour caractériser les microstructures (Doyen, 1988). Il est estimé numériquement par le nombre moyen de "branches" connectées à un "noeud" du squelette.

La TDA, "Topological Data Analysis" (Carlsson, 2009 ; Edelsbrunner et Harer, 2010 ; Lee et al., 2017 ; Tierny, 2017) a pour intérêt principal, la caractérisation de nuages de points dans des espaces vectoriels de dimension supérieure à 3. Cette méthode aboutit notamment sur le calcul des nombres de Betti (Edelsbrunner et Harer, 2010), liés à la caractéristique d'Euler-Poincaré (Poincaré, 1904).

Il nous paraissait important de donner un bref aperçu des divers opérateurs numériques classiquement utilisés dans la caractérisation de microstructures numériques. Ce domaine étant très vaste, nous nous focalisons sur ceux utilisés dans, ou ayant un lien avec, les définitions des descripteurs proposés dans cette thèse.

La première partie s'intéresse à introduire les fonctionnelles de Minkowski (Minkowski, 1903 ; Matheron, 1975 ; Serra, 1980 ; Serra, 1981). Ce qui nous intéresse, est le lien entre ces fonctionnelles et des caractéristiques classiques géométriques des réseaux poreux dans le cas 3D (Mecke, 1997 ; Arns et al., 2001) : la fraction volumique, la surface spécifique, l'intégrale de la courbure moyenne et le nombre d'Euler-Poincaré (Serra, 1980 ; Serra, 1981), nommé également nombre d'Euler, dénomination que nous utiliserons par la suite.

Dans un deuxième temps, divers opérateurs sont présentés, à commencer par la fraction volumique

accessible, suivie de la dimension fractale. Puis, la granulométrie par ouverture morphologique, estimant la distribution de taille des pores, est présentée. Enfin, sont introduits, les opérateurs de squelettisation qui seront par la suite utilisés principalement pour le pré-traitement des structures. Cependant, ils peuvent être utilisés directement comme descripteurs. Nous insisterons principalement sur la définition d'un algorithme, utilisé dans nos travaux.
Dans un troisième temps, les concepts que nous utiliserons sont définis. Tout d'abord, la constrictivité est présentée, caractérisant les goulots d'étranglement. Ensuite, il sera question du seuil de percolation critique, directement lié à la théorie de la percolation, fournissant des informations sur la capacité à traverser les milieux poreux (Sahimi, 1994). Finalement, l'approche géométrique de la tortuosité, complémentaire de la partie précédente sur les tortuosités physiques, est abordée. Cette dernière notion sera la principale utilisée dans notre contribution à la caractérisation de matériaux.

3.5.1 Fonctionnelles de Minkowski

Les fonctionnelles de Minkowski (Minkowski, 1903), présentées dans Matheron (1975) et Serra (1980), sont des mesures statistiques pouvant être utilisées pour décrire la structure géométrique d'objets (Matheron, 1965), au sens large, en deux ou trois dimensions (Levchenko et al., 2016). D'après Arns et al. (2001), de façon générale, ces mesures statistiques sensibles à la morphologie des structures, renferment l'information de certaines fonctions de corrélations, sont robustes pour de petits échantillons et, indépendantes des hypothèses statistiques concernant la distribution des phases. De plus, ces mesures sont additives permettant de calculer les caractéristiques globales par simple somme des caractéristiques locales, sous réserve de ne pas diviser les caractéristiques locales par le volume de la fenêtre considérée. D'après Michielsen et De Raedt (2001) et Schneider (2014), et en reprenant en partie leurs notations, soit K un compact ou un ensemble convexe, sans cavité, dans un espace euclidien de dimension d. L'ensemble qu'ils nomment "parallèle" à une distance r, K_r, est défini comme l'union des boules d-dimensionnelles de rayon r, $B^d(r)$, et centrées sur les points de K (Santaló, 1976). K_r est le dilaté de K par $B^d(r)$. K_r conserve les propriétés de convexité et de compacité de K (Chiu et al., 2013). Le volume de K_r est donné par la formule de Steiner (Hadwiger, 1957) :

$$v^{(d)}(K_r) = \sum_{\nu=0}^{d} \binom{d}{\nu} W_\nu^{(d)}(K).r^\nu, \tag{3.30}$$

avec $W_\nu^{(d)}(K)$ les fonctionnelles de Minkowski. Arns et al. (2001) mettent en avant le fait que les fonctionnelles de Minkowski peuvent être définies à partir du nombre d'Euler.
Les fonctionnelles de Minkowski ont été utilisées dans divers domaines où les corrélations avec les paramètres physiques ont été démontrées (Levchenko et al., 2016 ; Arns et al., 2001) ; science des matériaux, en particulier poreux (Jernot et Jouannot, 1993 ; Mecke et Arns, 2005), pour le calcul des seuils de percolation (Faiella et al., 2009), l'estimation de propriétés mécaniques et de transport (Blackman et al., 2007), les domaines de l'optique (Beecroft et Ober, 1997 ; Kelly et al., 2003), et bien d'autres domaines (Mecke, 1996 ; Jacobs, Herminghaus et Mecke, 1998 ; Mecke, 1994).
Le lecteur peut se référer aux articles cités pour plus de détails concernant les fonctionnelles de Minkowski. Nous allons nous focaliser sur le lien entre les fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D et certaines caractéristiques géométriques.

3.5.2 Fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D, et caractéristiques géométriques

En 3D, les fonctionnelles de Minkowski sont directement corrélées à la fraction volumique, à la surface spécifique, à l'intégrale de la courbure moyenne et au nombre d'Euler. En reprenant les

notations de la formule 3.30, d'après Michielsen et De Raedt (2001), on a :

$$\begin{aligned} &d=1: W_0^{(1)}(K)=l(K), W_1^{(1)}(K)=2,\\ &d=2: W_0^{(2)}(K)=A(K), W_1^{(2)}(K)=\frac{1}{2}U(K), W_2^{(2)}(K)=\pi,\\ &d=3: W_0^{(3)}(K)=V(K), W_1^{(3)}(K)=\frac{1}{3}S(K), W_2^{(3)}(K)=\frac{2\pi}{3}B(K), W_3^{(3)}(K)=\frac{4\pi}{3}, \end{aligned} \tag{3.31}$$

avec l la longueur, A l'aire, U le périmètre, V le volume, S la surface, et B la portée moyenne. Pour chaque dimension d, la dernière fonctionnelle correspond à la valeur du nombre d'Euler χ, pour un compact convexe sans cavité. Des méthodes pour le calcul des fonctionnelles de Minkowski sur une grille discrète existent (Matheron, 1975 ; Michielsen et De Raedt, 2001). Considérant la figure 3.17 et en la transposant pour le cas 3D, nous posons $n_c \in \mathbb{N}$ le nombre de cubes, $n_f \in \mathbb{N}$ le nombre de faces, $n_e \in \mathbb{N}$ le nombre de côtés, et $n_v \in \mathbb{N}$ le nombre de sommets, et en utilisant les relations 3.31 pour $d=3$, les égalités suivantes sont obtenues :

$$\begin{aligned} V &= n_c,\\ S &= -6n_c + 2n_f,\\ 2B &= 3n_c - 2n_f + n_e,\\ \chi &= -n_c + n_f - n_e + n_v. \end{aligned} \tag{3.32}$$

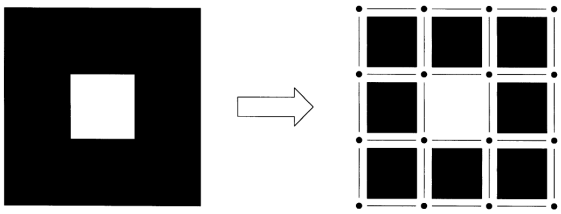


Figure 3.17 – Décomposition des pixels d'une forme binaire (à gauche), en faces, côtés et sommets (à droite) (Michielsen et De Raedt, 2001).

Comme mentionné dans Arns et al. (2001) et Mecke et Arns (2005), ces mesures doivent ensuite être normalisées par le volume total de l'image après les avoir sommées, permettant de revenir aux caractéristiques souhaitées, à savoir : la fraction volumique V_v, la surface spécifique A_s, l'intégrale de la courbure moyenne C et le nombre d'Euler χ. Plusieurs travaux traitent du calcul de ces mesures par estimation locale discrète (Serra, 1982 ; Mecke, 1997 ; Mecke et Stoyan, 2000 ; Arns et al., 2001).
Arns et al. (2001) utilisent des configurations locales pondérées, plus précisément, un voisinage 3D $2 \times 2 \times 2$ et 22 configurations isotropiques. Un poids est attribué pour chaque configuration estimant la caractéristique locale. Les poids sont obtenus par le traitement d'images synthétiques dont les valeurs théoriques sont connues (Arns et al., 2001 ; Hyde, Barnes et Ninham, 1990). Il suffit de balayer $\mathbb{I}$ et, pour chaque voxel caractéristique, identifier la configuration correspondant à son voisinage $2 \times 2 \times 2$, et ajouter le poids de cette configuration comme contribution locale à la fonctionnelle de Minkowski globale. Dans Arns et al. (2001), les poids pour les quatre fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D, sont donnés.
Une définition plus précise de chacune de ces caractéristiques géométriques est donnée ci-après.

Fraction volumique

La fraction volumique V_v est définie comme étant égale au rapport entre le volume de la phase d'intérêt, V, et le volume total de l'image, V_T.

$$V_v = \frac{V}{V_T} \tag{3.33}$$

Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface infinitésimale par unité de volume. Elle est directement accessible par la moyenne sur les orientations de la dérivée à l'origine de la covariance. Elle peut être estimée expérimentalement, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent. Néanmoins, cette estimation est très limitée, notamment dû à la complexité des microstructures multi-échelles étudiées et à l'interconnectivité du réseau de pores.
Certaines méthodes numériques sont étroitement liées aux méthodes utilisées pour l'estimation du périmètre. En 2D, le code de chaîne Freeman (Freeman, 1970) peut être utilisé pour estimer la longueur de la frontière en utilisant la distance cumulative, mais surestime le périmètre. Coeurjolly et al. (2003) présentent une autre approche basée sur l'intégration de champs vectoriels normaux discrets, tandis que Mullikin et Verbeek (1993) utilisent le voisinage N_8 et déterminent neuf types différents de configurations ; selon le nombre de voisins appartenant au fond d'un voxel caractéristique, la surface locale est estimée. Un aperçu des différents estimateurs de périmètre convergents multigrilles est présenté dans Coeurjolly (2002) et Coeurjolly et Klette (2004). Comme Arns et al. (2001), Lindblad (2005) développe une méthode de calcul de la surface en utilisant des configurations locales pondérées. En utilisant les équivalences liées aux symétries, seules 15 configurations doivent être comparées pour cette méthode.

Intégrale de la courbure moyenne

La courbure en un point spécifique d'une courbe est définie comme l'inverse du rayon de la plus grande sphère tangente à la courbe en ce point (figure 3.18).

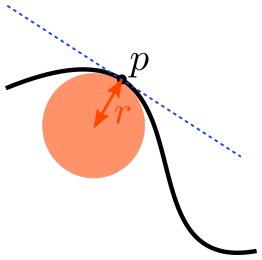


Figure 3.18 – Rayon de courbure r de la courbe noire au point p.

Worring et Smeulders (1993) décrivent quatre méthodes différentes pour estimer la courbure locale. Une méthode utilise le noyau gaussien tronqué (Lowe, 1989), la deuxième est basée sur l'orientation locale (Rosenfeld, 1976 ; Asada et Brady, 1986 ; Anderson et Bezdek, 1984 ; Young, Walker et Bowie, 1974), tandis que la troisième calcule la courbe en utilisant les chemins (Lowe, 1989 ; Mokhtarian et Mackworth, 1986). Seule la dernière méthode estime la courbure locale avec une technique basée sur l'estimation du cercle oscillant (Landau, 1987 ; Thomas et Chan, 1989), qui est plus proche de la définition numérique. Kovalevsky (2001) a discrétisé une définition continue considérant, dans le référentiel approprié, que la courbure est égale à la valeur de la dérivée seconde au point courant.

Nombre d'Euler

Le nombre d'Euler (Mecke et Wagner, 1991), aussi appelé nombre de connectivité (Serra, 1980 ; Serra, 1981), χ, lié à la quatrième fonctionnelle de Minkowski dans le cas 3D, a fait l'objet de nombreuses études. "D'un point de vue morphologique, χ n'est rien d'autre que le nombre de composantes connexes de X par unité de volume, moins les trous" (Serra, 1980). Cette définition est vraie en 2D ; en 3D, χ vérifie :

$$\chi = N_{cc} - N_H + N_C, \tag{3.34}$$

avec N_{cc} le nombre de composantes connexes, N_H le nombre de trous et N_C le nombre de cavités. Historiquement, d'après Roberts, Reed et Nesbitt (1997), cette mesure vient d'une observation de René Descartes en 1639, concernant un polyèdre 3D. La valeur de $n_v - n_e + n_f$ est égale à 2. Euler prouve cette relation en 1752 et en déduit une formule pour le cas 2D,

$$n_v - n_e + n_f = 1. \tag{3.35}$$

Cette quantité est un invariant topologique.
De nombreux travaux ont traité du nombre d'Euler (Ohser, Nagel et Schladitz, 2002 ; Jernot et Jouannot, 1993). À titre d'exemples, Jeulin (2005), Bilodeau, Meyer et Schmitt (2005), Jeulin et Moreaud (2007) et Mecke et Arns (2005) en parlent comme d'un bon estimateur du seuil de percolation critique, lorsqu'ils traitent de simulation de matériaux poreux par des modèles booléens, notamment. Ohser, Nagel et Schladitz (2003) affirment que par la formule de l'intersection de Crofton, les fonctionnelles de Minkowski, ou volumes intrinsèques, peuvent être définies par le nombre d'Euler défini sur des sections planes de X. Cette mesure est également liée à la courbure de Gauss (Allendoerfer, 1940 ; Struik, 1961) et au genre (Fulton, 1989), qui est le nombre de courbes fermées simples disjointes que nous pouvons tracer dans l'objet sans le déconnecter.

3.5.3 Fraction volumique accessible

La fraction volumique accessible est une extension de la fraction volumique. Le volume accessible est la somme des volumes de tous les éléments qui sont connectés à l'extérieur. La première étape consiste à calculer toutes les composantes connexes qui composent la phase d'intérêt. Ensuite, les composantes connexes qui ne sont pas en contact avec au moins une face sont supprimées. Le volume restant est évalué. Le rapport entre ce volume V_f et le volume total de l'image V_T est la fraction volumique accessible $V_{v,R}$.

$$V_{v,R} = \frac{V_f}{V_T} \tag{3.36}$$

Cette mesure est directement liée à la porosité ϕ, qui est souvent étudiée, combinée à la tortuosité τ et à la constrictivité β_{cons}, dont nous discuterons par la suite.

3.5.4 Dimension fractale

Nous introduisons la dimension fractale, car de récents travaux sur le calcul de tortuosité multi-échelle (Figliuzzi, 2019), pour l'évaluation de la tortuosité de frontières, montrent des liens avec l'estimation de la rugosité, ce que quantifie théoriquement la dimension fractale.
Les dimensions fractales permettent de quantifier la rugosité surfacique des objets irréguliers. Ce concept a été introduit par Mandelbrot (Mandelbrot, 1977 ; Mandelbrot, 1983) et depuis, de nombreuses stratégies d'analyse ont été développées pour permettre la mesure des dimensions fractales de façon numérique (Allen, Brown et Miles, 1995). Mahnke et Mögel (2003) définit la dimension fractale d comme suit,

$$d = \lim_{r \to 0} \frac{\log m_S(r)}{\log r} \tag{3.37}$$

où $m_S(r)$ est la mesure de la surface du matériau S, à l'échelle r.
La dimension fractale peut également être définie par la différence entre les volumes après dilatation morphologique et après érosion morphologique, toutes deux par une sphère $B(k)$ avec $k \to 0$ (Serra, 1982). Lorsqu'une de ces opérations est appliquée à X, le calcul de surface selon k peut tendre vers l'infini. Dans ce cas, il existe une valeur minimale α telle que

$$A(\delta_k(X)) - A(\epsilon_k(X)) = \lambda r^\alpha + O(r^\alpha) \tag{3.38}$$

où λ est une constante et, $d = 3 - \alpha$, est nommé dimension de Minkowski, le 3 se référent au cas 3D (Mahnke et Mögel, 2003 ; Soille et Rivest, 1996).
Malheureusement, à notre connaissance, ce descripteur est difficilement applicable numériquement. Nous sommes tout d'abord confrontés, comme très souvent, au problème de discrétisation. Cet opérateur y étant très sensible par sa définition même, estime alors plus les problèmes liés à la résolution et aux erreurs de discrétisation, que la rugosité locale. De plus, lorsque nous avons affaire à des réseaux poreux, des problèmes de bords, et surtout l'étroitesse locale du réseau, limitent la mise en pratique.
La vision de Mahnke et Mögel (2003), d'un point de vue morphologique, est un peu différente et correspondrait à évaluer la différence entre le dilaté par $B(k+1)$ et le dilaté par $B(k)$, illustrée figure 3.19. C'est une approche similaire et ces limitations persistent.

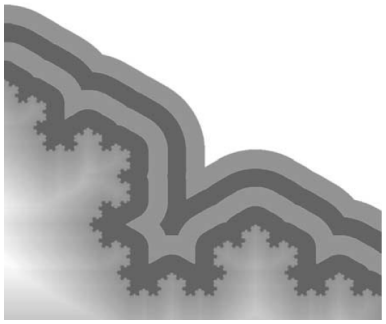


Figure 3.19 – Illustration du calcul de la dimension fractale, par la méthode de Mahnke et Mögel (2003). Le substrat, en bas, est en gris, et les différentes dilatations en différentes teintes (Mahnke et Mögel, 2003).

La dimension fractale peut également être évaluée à partir du variogramme (Matheron, 1975 ; Serra, 1982 ; Klinkenberg, 1994), ce qui semble être la méthode la mieux adapté à nos applications.

3.5.5 Granulométrie par ouvertures morphologiques

La granulométrie est, de façon générale, la distribution en taille d'objets. La morphologie mathématique a été créé par Matheron pour, entre autres, répondre à cette question sur des images, afin de décrire la granularité de l'image dans l'image par tamisage mathématique, en utilisant des ouvertures morphologiques (Matheron, 1967 ; Haas, Matheron et Serra, 1967 ; Matheron, 1975).
Soit E un espace ou une grille euclidienne, et $B(r)$ un élément structurant. $r \in \mathbb{N}$ représente ici le rayon de la sphère unitaire B. Au sens strict, les distributions granulométriques ne se limitent pas aux sphères. Dans le cas général, r est le nombre de dilatation de l'élément structurant unitaire B par lui-même. B_0 est alors égal à un seul voxel en 3D. B_1 représente l'élément structurant unitaire

B.
Le volume de $\gamma_r(X)$ est la valeur de la fonction granulométrique G_r, appliquée à X (équation 3.39).

$$G_r(X) = V(\gamma_r(X)) \tag{3.39}$$

La distribution granulométrique de l'objet X, $GSD_r(X)$ est définie comme suit,

$$GSD_r(X) = G_r(X) - G_{r+1}(X). \tag{3.40}$$

La courbe granulométrique est obtenue par la différence des ouvertures morphologiques itératives d'une sphère de rayon croissant, dans notre cas. $GSD_r(X)$ en fonction de r fournit une évaluation du nombre de sphères ayant un rayon $> r$ dans X (Serra, 1982 ; Dougherty, Kraus et Pelz, 1989 ; Dougherty, 1992 ; Soille, 2013).
Pour mieux comprendre, il faut raisonner dans l'ordre inverse des opérations ; considérant l'objet d'intérêt X, nous commençons par estimer les zones où la plus grosse sphère peut rentrer, $A_{R_{max}}$, et en calculer le volume $V_{R_{max}}$. Le rayon de cette sphère est le rayon de la plus grosse sphère incluse, nommé le rayon maximal R_{max}. Nous diminuons ensuite le rayon d'une unité, un voxel, et recommençons ce processus, mais cette fois-ci sur $X \setminus A_{R_{max}}$. Il suffit alors d'itérer ce processus jusqu'à ce que X soit vide.
L'extension de la granulométrie morphologique aux images à niveaux de gris est utilisée par (Chen et Dougherty, 1994) pour la caractérisation texturale. Le processus de calcul est le même, en utilisant les opérateurs géodésiques.

3.5.6 Squelettisation

La squelettisation est une représentation compacte des objets. C'est une structure fine qui décrit la topologie et la géométrie de la forme. Blum (1967) définit cette transformation comme les positions médianes de l'objet dans $\mathbb{R}^n$ (Saha, Borgefors et Baja, 2016). La squelettisation a d'abord été définie à l'aide du processus de transformation du feu d'herbe (Blum, 1967 ; Blum et Nagel, 1978 ; Saha, Borgefors et Baja, 2016). Nous faisons simultanément démarrer un feu depuis chaque pixel/voxel frontière de l'objet. Il se propage ensuite vers l'axe médian, ou vers la surface médiane de l'objet, à une vitesse uniforme. Les points de rencontre, ou points d'extinction, qui représentent les points où deux feux au moins, se rencontrent, composent le squelette final (Saha, Borgefors et Baja, 2016).
La figure 3.20 présente quatre définitions, afin de mieux visualiser ce concept.

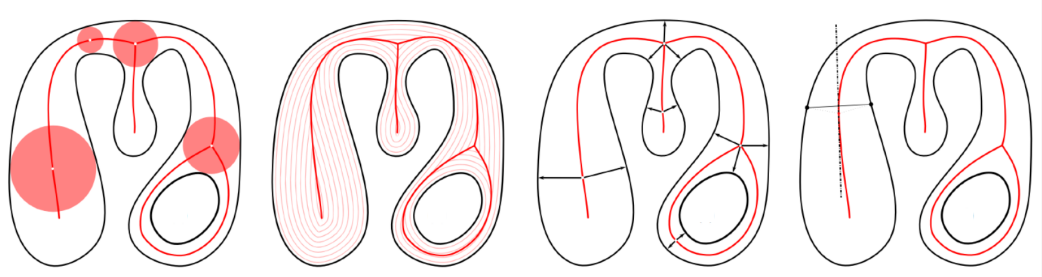


Figure 3.20 – Illustrations de quatre définitions du squelette (lignes rouges) : (a) centres des sphères maximales inscrites, (b) processus du feu d'herbe, (c) points avec plus d'une image sur la surface de la structure, et (d) axe local de symétrie (Tagliasacchi et al., 2016).

De nombreuses définitions du squelette ont été formulées en fonction des propriétés qu'il doit avoir (Tagliasacchi et al., 2016). Certaines de ces propriétés sont :

— Les squelettes devraient préserver la propriété d'homotopie de leur définition formelle.
— Les squelettes devraient être invariants sous transformation isométrique car ils dépendent uniquement de la forme de l'objet et non de sa position ou de sa taille.
— Selon leur définition formelle, les squelettes sont infiniment minces, donc les squelettes discrets devraient être aussi minces que possible, un voxel idéalement. En pratique cette propriété dépend de l'échantillonnage spatial, et on trouve fréquemment des squelettes dont certaines parties ont une épaisseur égale à 2 voxels.
— En ce qui concerne leur définition formelle, les squelettes sont à égale distance d'au moins deux points différents de la surface. En pratique, cela n'est pas toujours vrai, dû notamment aux problèmes de discrétisation.
— Comme précédemment, théoriquement, la squelettisation devrait produire des squelettes lisses par morceaux.
— La haute résolution, dans le sens où les squelettes sont détaillés, très sensibles aux petites variations, est une propriété importante des squelettes. Cela provient de l'importance de préserver avec précision la topologie et la géométrie de la forme originale. Cependant, la différence entre les détails et le bruit n'est pas une tâche facile.
— Cette sensibilité peut être perçue comme un problème. Pour certaines applications, ces instabilités doivent être éliminées ; les méthodes de régularisation permettent cette suppression. Deux types de régularisation existent : locale et globale.
— Par sa vraie définition, le squelette est complètement inversible, en conservant le rayon de la plus grosse sphère incluse au point courant, permettant la reconstruction exacte de l'objet. En pratique, en raison des approximations numériques et du squelette final recherché, cette propriété n'est vérifiée que dans une certaine mesure.
— Les méthodes modernes de calcul des squelettes 3D prennent en compte le temps de traitement. L'adaptabilité à l'implantation numérique est maintenant très importante, car la résolution des images 3D augmente le nombre de voxels à traiter.

Saha, Borgefors et Baja (2016) proposent un examen des approches de la squelettisation. Ils définissent trois groupes, en fonction de leurs propriétés, du fondement des principes de chaque méthode et, de la représentation de l'objet qui en résulte.

1. Le premier groupe est composé des approches géométriques continues de nuages de points.
2. Les algorithmes basés sur l'évolution continue des frontières définissent le second groupe.
3. Le troisième groupe est défini par les méthodes basées sur l'érosion morphologique numérique de la transformée en distance de l'objet.

Description, manipulation, enregistrement, suivi, reconnaissance et compression font partie des diverses applications possibles de cette transformation. Cependant, les applications doivent être divisées en deux groupes, selon la dimension des images. D'un point vue complexité, le calcul des squelettes 2D (Couprie, 2006) est une tâche moins délicate que le cas 3D. En effet, la squelettisation est notamment basée sur le principe de connectivité. La connectivité dépend du voisinage considéré d'un pixel, respectivement voxel en 3D. En particulier, la complexité dépend de l'ensemble des configurations possibles du voisinage. Par conséquent, les calculs des squelettes 2D et 3D ont une complexité totalement différente.
La squelettisation réduit la dimensionnalité d'un objet à ses axes médians ou à ses surfaces médianes. Autrement dit, pour le cas 3D, la dimension de Hausdorff de l'objet considéré est réduite à 2, surface médiane, ou 1, axe médian. Diverses définitions existent et ces dernières ne respectent pas toutes les mêmes propriétés. Pour plus de détails sur les squelettes, se référer aux articles cités, ainsi qu'à la thèse de Plougonven (2009) qui traite de ce sujet, en mettant en évidence les problèmes inhérents aux squelettes discrets, et propose un filtrage afin de corriger certaines de ces erreurs.
Pour les squelettes nous intéressant, la propriété de connectivité est la plus importante. C'est pourquoi nous nous intéressons aux squelettes homotopiques ; ils conservent théoriquement les propriétés topologiques et géométriques de l'objet d'origine. En particulier, nous nous focalisons sur les mé-

thodes par amincissements (Lantuejoul, 1978 ; Serra, 1982). L'algorithme par amincissements de Lohou et Bertrand (2005) est utilisé pour les travaux présentés dans ce rapport.

"A 3D 6-subiteration curve thinning algorithm based on P-simple points"

L'algorithme de calcul du squelette homotopique de Lohou et Bertrand (2005) est basé sur des méthodes par amincissement, dites de "thinning" (Lam, Lee et Suen, 1992). Lors de l'amincissement de l'objet 3D, un voxel caractéristique est supprimé s'il remplit des conditions spécifiques. Ces conditions sont en partie résumées dans la définition des points simples. Selon Lohou et Bertrand (2005), "un point dans une image binaire est dit simple, si sa suppression de l'objet conserve sa topologie". Certains points simples sont conservés lors de l'amincissement, afin de respecter les propriétés géométriques, ce sont les points finaux. Lohou et Bertrand (2005) utilisent une extension des points simples, les points P-simples, pour améliorer leur méthode vis-à-vis du temps de calcul, et proposent même une nouvelle extension, les points P^x-simples. Les définitions détaillées des points simples, P-simples et P^x-simples, sont données dans Lohou et Bertrand (2005).
En pratique, le voisinage N_{26} est utilisé, et l'algorithme se divise en six sous-itérations ; chacune correspondant à une des six directions spatiales : nord, sud, est, ouest, haut et bas. Un balayage de l'image est effectuée dans une direction. L'analyse représente une sous-itération. Un voxel caractéristique v est supprimé si et seulement si, il vérifie au moins une des configurations présentées figure 3.21, selon la direction α, et que son voisinage N_6 dans la direction opposée à α, est un voxel caractéristique. Comme précédemment, grâce aux symétries, le nombre de configurations est réduit à 16 (figure 3.21). Les sphères noires, figure 3.21, représentent des voxels caractéristiques et les sphères blanches des voxels du fond. Les voxels non représentés peuvent être indifféremment l'un ou l'autre. Le processus est itéré pour tenir compte des six directions spatiales. Une itération est composée de 6 sous-itérations. L'algorithme s'arrête lorsqu'il n'y a plus aucune suppression de point pendant une itération complète. Un exemple du résultat de cet algorithme, appliqué sur une image tomographique segmentée, est proposé figure 3.22.

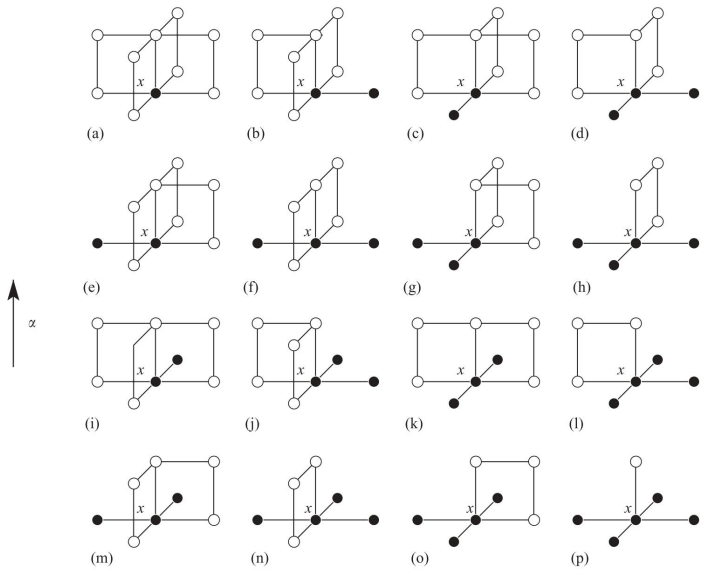
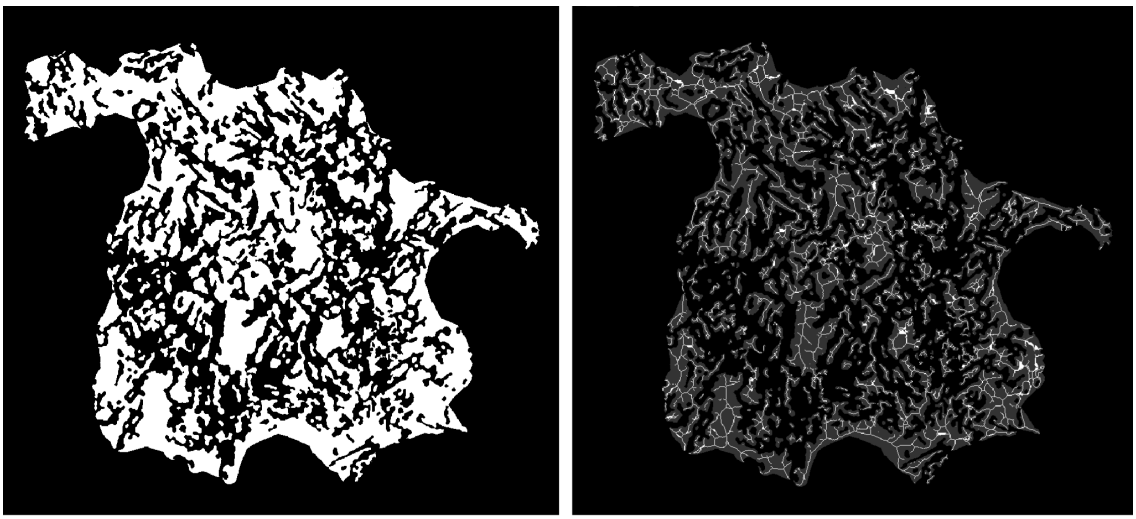


Figure 3.21 – Modèles utilisés pour la suppression du voxel selon la direction spécifique α (Lohou et Bertrand, 2005).

3.5.7 Seuil de percolation critique

Le seuil de percolation critique (Hammersley, 1953) est un descripteur morphologique crucial pour les milieux poreux, notamment dans les systèmes de filtration et pour les matériaux diphasiques, dans les dispositifs conducteurs (Grujicic, Cao et Roy, 2004 ; Jeulin et Moreaud, 2006). Plusieurs approches peuvent être utilisées pour estimer cette caractéristique : formalisme probabiliste (Newman et Ziff, 2001 ; Parviainen, 2007), topologie (Moreaud, Jeulin et Youssef, 2011) ou volume exclu (Balberg et al., 1984 ; Balberg, 1985 ; Grujicic, Cao et Roy, 2004), entre autres. Il peut être défini comme une fraction de volume critique (Delarue et Jeulin, 2011), pour une taille de volume infinie (Rintoul et Torquato, 1997).
De façon très générale, la percolation représente l'existence d'un chemin, inscrit dans la phase d'intérêt, reliant deux faces opposés du cube représentant la microstructure numérique. Il y a donc une notion de direction de propagation, dissimulée dans cette définition de la percolation.
Ici, l'accent est mis sur les approches numériques pour évaluer à la fois la présence de la percolation, et le seuil de percolation critique. Lorsque nous nous intéressons à la percolation du réseau poreux pour des modèles booléens multi-échelles de Cox, i.e. ensemble complémentaire de l'union des grains A', A^c, le seuil de percolation critique est la plus grande fraction volumique de particules où il y a encore percolation de A^c.
Jeulin et Moreaud (2006) et Jeulin et Moreaud (2007) évaluent le seuil de percolation critique par une approche statistique. Une réalisation d'un schéma booléen percole lorsqu'il existe au moins une composante connexe reliant deux faces parallèles du cube représentatif, i.e. l'image. Un modèle booléen percole lorsqu'au moins la moitié des réalisations percolent. Le seuil de percolation critique ρ_c est calculé numériquement par recherche dichotomique (Jeulin et Moreaud, 2006). Plusieurs ensembles de $2N$ réalisations de schémas booléens sont traités avec différentes fractions volumiques de particules V_v. À faible V_v, comme nous nous intéressons à l'ensemble complémentaire, presque toutes les réalisations percolent. À mesure que nous augmentons la fraction volumique, le nombre de réalisations percolantes diminue. Lorsque ce nombre est exactement égal à N, le seuil de percolation critique ρ_c a été atteint.



(a) (b)

Figure 3.22 – Coupes (a) d'une image tomographique d'alumine segmentée, et (b) du squelette 3D obtenu avec la méthode de (Lohou et Bertrand, 2005), la structure est visible par transparence, en gris foncé, et le squelette en blanc. Images générées et rendues avec plug im! (2018).

3.5.8 Constrictivité

La constrictivité, comme mentionnée dans la sous-section 2.3.4, est couramment utilisée dans les travaux traitant de la caractérisation de matériaux, en particulier pour les matériaux poreux (Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Holzer et al., 2013 ; Neumann et al., 2016 ; Bini et al., 2019 ; Neumann et al., 2019b). Pour rappel, la constrictivité quantifie l'importance des goulots d'étranglement (Neumann et al., 2019a). Le facteur de constrictivité β_{cons} est définie par Petersen (1958), comme étant un rapport d'aires : aires minimale et maximale à travers lesquelles passe le flux définissant le transport. Comme les aires considérées par Petersen (1958) sont des sections circulaires, le facteur de constrictivité peut être alors défini par les rayons de ces sections circulaires (Neumann et al., 2019a) :

$$\beta_{cons} = \left(\frac{R_{min}}{R_{max}}\right)^2. \tag{3.41}$$

C'est donc une mesure variant entre 0 et 1 ; 1 représentant un pore à diamètre constant, et plus β_{cons} tend vers 0, plus l'effet du goulot d'étranglement est important. Avec cette définition, Neumann et al. (2019a) mettent en avant le lien avec la granulométrie (Matheron, 1967) pour l'estimation de ces rayons. Petersen (1958) a introduit le concept de constrictivité considérant une représentation très simpliste d'un pore, comme pour la tortuosité ; droit, donc à tortuosité égale à 1, et à diamètre variable. La figure 3.23 illustre cette représentation.

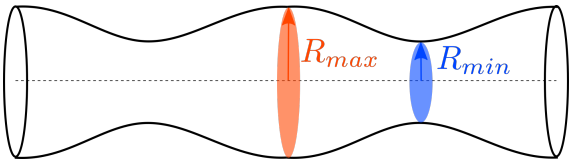


Figure 3.23 – Visualisation du concept de constrictivité ; pore droit de diamètre variable. Le facteur de constrictivité est la rapport au carré de R_{min} et R_{max}.

Nous ne nous attarderons pas sur ce concept, car nous caractérisons l'effet des goulots d'étranglement de manière indirecte. Néanmoins, tout comme pour la tortuosité, de nombreux travaux étudient l'influence de cette mesure sur les propriétés des matériaux (Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Holzer et al., 2013 ; Neumann et al., 2019b).

3.5.9 Tortuosités géométriques

Cette partie complète la partie précédente sur les tortuosités dites physiques, de la sous-section 2.3.4. Le deuxième groupe de tortuosités que nous définissons est nommé tortuosités géométriques (Clennell, 1997 ; Ghanbarian et al., 2013b). Les définitions qui suivent s'attachent à décrire uniquement les données, indépendamment des processus physico-chimiques, même si ces travaux ont pour objectif principal l'étude des propriétés de transport. Les propriétés évoquées au chapitre 2, sous-section 2.3.4, relations 2.3, 2.4 et 2.5, sont toujours vraies.
Dans un premier temps, le concept de tortuosité géométrique est présenté de façon générale. Le lien, s'il existe, avec les tortuosités physiques est défini, et la relation la plus générale est donnée. Comme pour les tortuosités physiques, il existe une grande variété de modèles et de méthodes, dont nous présenterons une sélection dans un deuxième temps. La plupart d'entre eux sont basés sur des modélisations simples de structures poreuses et/ou sont liés à une direction arbitraire de propagation. Nous essaierons de distinguer deux cas. Le premier concerne les modélisations théoriques de pores ou réseaux de pores, où la tortuosité est souvent considérée entre deux points. C'est un domaine de recherche assez restreint, car les modèles sont très spécifiques. Le second cas, plus vaste, considère différents types de travaux, appliqués à des images réelles ou à des modèles stochastiques simulant

des matériaux réels. Il est difficile de classer ces travaux, et ce pourrait être une erreur. Certains reposent sur une interprétation de la tortuosité géométrique se basant sur l'analyse de fonctions de distributions de chemins, une vision différente du concept, puisqu'elle considère une moyenne, ou un minimum, d'un ensemble de chemins. D'autres, proposent des visions nouvelles de ce concept. Et enfin, certaines définitions sont étendues au cas fonctionnel, pour décrire des images à niveaux de gris. Finalement, nous discuterons des différences algorithmiques, notamment en mettant en évidence la différence entre longueur et distance.
Dans la plupart des modèles physiques, l'interconnectivité n'est pas considérée. La relation qui est parfois faite entre le facteur de tortuosité physique, moment d'ordre deux, et la tortuosité géométrique, est sous hypothèse d'un pore sinueux à diamètre constant sans interconnexion (Barrande, Bouchet et Denoyel, 2007). Dans ce cas, et sous d'autres conditions plus complexes liées au phénomène de transport étudié, la tortuosité géométrique est équivalente au carré du facteur de tortuosité physique.
Comme nous l'avons mentionné dans la partie concernant les transformées en distance, la tortuosité géométrique, parfois nommé géodésique ou morphologique, n'est qu'une normalisation de la distance géodésique binaire (Lantuéjoul et Beucher, 1981). L'ensemble de l'information topologique se trouve dans la BGDT. Même si ce concept a été introduit par Carman (1937), la vision morphologique de la tortuosité provient des travaux sur la géodésie de Lantuéjoul (Lantuéjoul et Beucher, 1981), repris ensuite par Decker, Jeulin et Tovena (1998), entre autres.
En reprenant les notations définies plus haut, la tortuosité géométrique τ, normalisation de la distance géodésique par la distance euclidienne, entre les voxels $(a, b) \in X^2$ est définie par :

$$\tau = \frac{D_G(b, a; X)}{D(b, a)}. \tag{3.42}$$

Cette définition est illustrée figure 3.24.

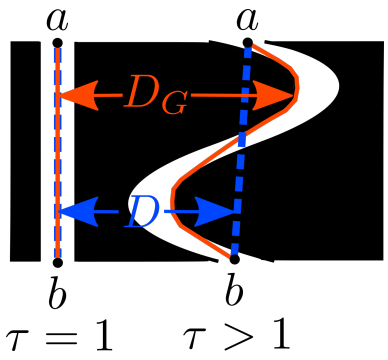


Figure 3.24 – Illustration de la tortuosité géométrique (relation 3.42) entre les points a et b, appartenant au réseau poreux X, en blanc.

Tout d'abord, considérons la cas des tortuosités géométriques reposant sur des modèles théoriques. Un modèle de tortuosité pour un milieu poreux $2D$, composé de particules solides carrées, a été défini par Bo-Ming et Jian-Hua (2004). Ils considèrent deux types d'écoulement, qui sont ici des trajectoires, et définissent une tortuosité moyenne égale à la moyenne de la tortuosité pour chaque type de trajectoires, à partir de la formule 2.7. Jian-Hua et Bo-Ming (2011) exposent un modèle similaire mais se concentrent sur le tapis Sierpinski (figure 2.4a). Meijuan et al. (2006) proposent des modèles de tortuosité pour des réseaux poreux 3D de particules sphériques, rectangulaires ou cubiques, qui est une sorte d'extension du modèle précédent de Bo-Ming et Jian-Hua (2004). Lanfrey, Kuzeljevic et Dudukovic (2010) se concentrent sur un lit fixe rempli au hasard de particules identiques, et développent un modèle de tortuosité géométrique basé sur l'hypothèse suivante : un canal, ou pore, est représenté par un tube sinueux avec une section transversale constante,

et un périmètre constitué d'un motif répété. Ce motif est approximé comme une section de cercle. La tortuosité est alors exprimée comme le rapport entre θ, l'angle de la section du cercle, et $\sin(\theta)$, une vision proche de celle de Carman (1937) (Epstein, 1989). L'estimation de la longueur moyenne du trajet à l'aide de la distribution de la taille des pores est définie dans (Yongjin et Boming, 2007), proposant une définition de la tortuosité basée sur la géométrie fractale.
Une des définitions de la tortuosité géométrique très couramment utilisée, est le rapport entre la longueur moyenne de l'écoulement géodésique $< L_g >$ dans le milieu, et la longueur linéaire L_s (Clennell, 1997 ; Ghanbarian et al., 2013b).

$$\tau_g = \frac{< L_g >}{L_s} \tag{3.43}$$

Une autre définition très utilisée, considère la plus petite longueur de chemin L_{min} au lieu de $< L_g >$ (Adler, 2013).

$$\tau_g = \frac{L_{min}}{L_s} \tag{3.44}$$

Jørgensen et al. (2011) utilisent le plan d'entrée mais également le plan de sortie, séparément, suivant la direction de propagation donnée, pour calculer ainsi deux cartes de distances géodésiques. Ils analysent ensuite les distributions des valeurs de tortuosités géométriques considérant les deux cartes, pour différencier des structures. Les impasses ("dead ends") sont également utilisées, et estimées à partir des cartes de distances géodésiques. Une impasse est définie comme une zone qui écarte le chemin de la destination donnée lorsqu'elle est traversée (Jørgensen et al., 2011).
Neumann et al. (2019a) proposent une définition de la tortuosité géodésique moyenne basée sur l'espérance des chemins géodésiques d'une face du cube représentatif, à la face parallèle. Neumann et al. (2016) et Neumann et al. (2019b) proposent d'utiliser la tortuosité géodésique moyenne combinée à la constrictivité (Neumann et al., 2019a), pour analyser des simulations stochastiques paramétriques, tout en présentant de nouveaux modèles. Leurs simulations sont basées sur des paramètres issus de données réelles d'anodes de pile à combustible, notamment.
Lindquist et al. (1996) analysent divers milieux poreux au moyen de plusieurs descripteurs géométriques et topologiques : distribution du nombre de brûlures (burn number distribution), porosité, surface spécifique, connectivité et tortuosité. Ils considèrent la formule 3.44 comme une relation de proportionnalité, l'utilisant pour le calcul de la fonction de densité de probabilité de la tortuosité géométrique des matériaux et, trouvent une corrélation convenable entre cette distribution et une certaine distribution gamma.
La caractérisation des fissures est une des applications possibles de la tortuosité. Akhavan, Rajabipour et al. (2012) utilisent le facteur de tortuosité τ défini par :

$$\tau = \left(\frac{L_G}{L_E}\right)^2 \tag{3.45}$$

où L_G est appelé la longueur nominale de la fissure et, L_E la longueur effective de la fissure. Berrocal et al. (2016) utilisent la relation 3.44 pour le calcul de la tortuosité d'une fissure unique τ_i, et considèrent la tortuosité moyenne τ_{av} pour caractériser les fissures dans un matériau,

$$\tau_{av} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \tau_i L_{G,i}}{\sum_{i=1}^{n_c} L_{G,i}}. \tag{3.46}$$

Cette idée de pondération sera reprise dans les définitions des approches proposées dans ce rapport. L'électrochimie est également un domaine intéressé par ce concept.
Peyrega et Jeulin (2013) et Peyrega et al. (2011) analysent la modélisation des fibres de thermisorel, un matériau pour l'isolation phonique, à l'aide de modèles booléens. La caractérisation se fait par granulométrie, covariance et tortuosité géométrique, appelée ici tortuosité morphologique. La tortuosité du milieu poreux est mesurée entre deux plans sur des faces opposées, puis analysées

sous la forme d'histogramme, à l'aide des trajectoires géodésiques, calculée par méthode de fast marching.
Les travaux de Gommes et al. (2009) sont également basés sur l'étude de données réelles, le grès, les nanocomposites et les modélisations stochastiques par sphères. Une interprétation probabiliste de tortuosité, utilisant des opérateurs morphologiques, est développée. L'idée est basée sur la relation 3.44. Ils considèrent que pour des distances trop courtes, la tortuosité géométrique entre deux points n'est pas pertinente, et ils définissent la tortuosité comme la limite suivante :

$$\tau = \lim_{L_E \to \infty} \frac{L_G}{L_E}, \tag{3.47}$$

où L_E est la distance euclidienne (ligne droite), et L_G la distance géodésique (chemin le plus court dans les pores). Cette relation n'est valable que si le rapport converge. Le point de vue probabiliste est l'analyse des lignes isométriques de la probabilité conjointe de L_E et L_G. Cette définition est étendue aux images à niveaux de gris au moyen de reconstructions morphologiques binaires et géodésiques. Ils définissent la tortuosité comme un rapport de volumes ; volume reconstruit par reconstruction binaire et volume reconstruit par reconstruction géodésique, à un même instant t. Ceci permet d'éviter l'étape de segmentation. Néanmoins, les artefacts de reconstruction persistent. Dans cette définition originale, le rapport contraint sur non contraint est inversé, et la notion de temps, dissimulée dans la distance géodésique, est ici explicitée.
Enfin, Cai et Schwartz (2017) proposent une version spatio-temporelle de la tortuosité, nommée tortuosité fonctionnelle. Ils s'attaquent à la caractérisation de milieux hétérogènes, en utilisant une méthode de suivi de particules pour identifier le chemin géodésique.
Afin d'insister sur les différences entre les concepts présentés dans la littérature, il est important de jeter un œil sur les algorithmes utilisés pour le calcul de la distance géodésique. En effet, des définitions différentes entrainent des caractérisations distinctes. De la même manière, une méthode implantée avec des algorithmes différents, peut donner des résultats distincts. Ce choix d'algorithme se perçoit notamment dans le calcul de la longueur géodésique. Prenons la tortuosité géométrique définie par la relation 3.42, et considérons la tortuosité entre les points $a \in X$ et $b \in X$. Si nous comparons la distance géodésique représentée figure 3.24, calculée par exemple par un algorithme par balayages, et la longueur calculée par marche aléatoire, représentée figure 3.25, la différence des deux concepts est alors explicitement mise en évidence.

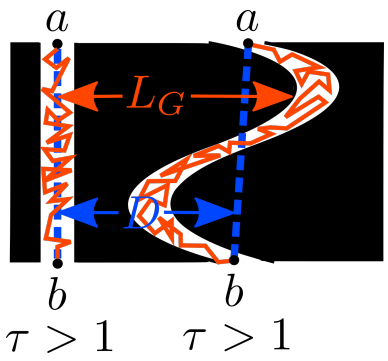


Figure 3.25 – Illustration de la tortuosité géométrique (équation 3.42) entre les points a et b, appartenant au réseau poreux X, en blanc, dont le chemin géodésique est défini par marche aléatoire.

Tout d'abord, la longueur géodésique de la figure 3.25 ne peut être qualifiée de distance ; elle ne respecte pas les propriétes (relations 2.3, 2.4 et 2.5). De plus, la marche aléatoire est classiquement utilisée pour estimer des facteurs de tortuosité liés à la tortuosité de diffusion ; la marche aléatoire numérique, est plus proche du phénomène réel de diffusion. Finalement, le choix de l'algorithme de calcul de la distance ou longueur géodésique, et également les choix des connectivités et des distances

locales considérées, peuvent avoir un fort impact sur la valeur de tortuosité finale, comme montré par Peyrega et Jeulin (2013) en considérant différents éléments structurants.

Ce qu'il ressort de cette étude bibliographique est d'abord la confusion autour du concept de tortuosité, même lorsque nous nous focalisons sur l'aspect géométrique, morphologique ou géodésique. Deux principales caractéristiques sont communes à l'ensemble des définitions de l'état de l'art, à notre connaissance. Premièrement, une direction arbitraire de propagation, par la définition de plans ou de points, d'entrée et de sortie, est définie. La seconde est que nous retrouvons très fréquemment, comme nous avons pu le voir relation 2.14, que les valeurs avec et sans milieux poreux sont comparés, i.e. avec et sans contrainte et/ou restriction. Ces deux caractéristiques feront sens lorsque nous arriverons aux définitions des descripteurs que nous proposons dans ces travaux.
Par la suite, nous utiliserons la définition relation 3.42, comme représentée figure 3.24.

3.6 Conclusion : vers une caractérisation intuitive universelle

La simulation de microstructures par processus stochastiques (Matheron, 1975 ; Serra, 1982), en particulier les modèles booléens multi-échelles de Cox (Jeulin, 1996 ; Jeulin, 2012) et les modèles de sphères dures (Matérn, 1960 ; Matérn, 2013), a été introduite. Les intérêts de ces types de simulation sont mis en évidence par le grand nombre d'applications auxquelles ils sont rattachés (Ohser et Schladitz, 2009 ; Wang et al., 2017 ; De Langlard et al., 2018 ; Barman et Bolin, 2018). Ces simulations permettent une analyse poussée des volumes qu'elles modélisent, selon des caractéristiques extraites de ces mêmes matériaux réels.
L'analyse numérique se fait par des opérateurs de traitement d'images, notamment des opérateurs de morphologie mathématique dont une introduction est donnée (Matheron, 1975 ; Haas, Matheron et Serra, 1967 ; Serra, 1969 ; Serra, 1982 ; Talbot, 2010b ; Soille, 2013). Nous insistons sur les définitions des opérateurs qui seront utilisés dans la suite du rapport. La morphologie mathématique fournit un ensemble d'opérateurs dont l'objectif premier est l'analyse des structures spatiales. C'est un ensemble d'outils primordial pour les travaux de cette thèse visant à caractériser les propriétés structurales des réseaux poreux des catalyseurs hétérogènes d'intérêt, afin de les corréler à des propriétés physico-chimiques et de transport.
Étant à la base des définitions des descripteurs proposés, et également au cœur du sujet de cette thèse, les transformées en distance (DT) sont présentées (Rosenfeld et Pfaltz, 1966 ; Rosenfeld et Pfaltz, 1968 ; Montanari, 1968 ; Borgefors, 1986 ; Verwer, 1991 ; Cuisenaire, 1999). Les versions géodésiques, DT dans un espace non-euclidien, sont aussi présentées. La transformée en distance géodésique binaire (BGDT) (Lantuejoul et Beucher, 1979 ; Lantuéjoul et Beucher, 1981), vision ensembliste de la transformée en distance géodésique (GDT), est définie comme une restriction de la DT à un sous-ensemble de l'image. Tandis que, la transformée en distance géodésique fonctionnelle (FGDT) (Rutovitz, 1968 ; Rosenfeld, 1969 ; Toivanen, 1996), vision fonctionnelle de la GDT pour les images à niveaux de gris, est défini comme la DT contrainte par les intensités. Dans ce chapitre, nous avons également discuté des différences que nous souhaitons introduire, entre restriction et contrainte, afin de distinguer deux phénomènes ; l'impossibilité de passer, restriction, et le coût élevé de passage, contrainte, par certaines zones, pour le chemin géodésique.
Finalement, une vue non exhaustive des descripteurs numériques de l'état de l'art est proposée. Nous insistons sur ceux qui seront utilisés dans nos travaux, en commençant par les caractéristiques auxquelles sont rattachées les fonctionnelles de Minkowski (Matheron, 1965 ; Minkowski, 1903 ; Serra, 1980 ; Chiu et al., 2013) dans le cas 3D : fraction volumique poreuse, surface spécifique, intégrale de la courbure moyenne et le nombre d'Euler (Arns et al., 2001 ; Mecke et Arns, 2005). Ce dernier caractérise la connectivité. Le concept principal qui sera utilisé est celui de la tortuosité géométrique (Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Clennell, 1997), dont la définition utilisée est une normalisation de la distance géodésique par la distance euclidienne. La tortuosité géométrique caractérise la sinuosité d'un pore et l'interconnectivité d'un réseau (Clennell, 1997 ; Ghanbarian et al.,

2013b). Ce concept est connecté à d'autres caractéristiques. Tout d'abord, la porosité, qui est caractérisée par la fraction volumique de vide. Ensuite, la constrictivité (Petersen, 1958 ; Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Neumann et al., 2019a) qui quantifie l'importance des goulots d'étranglement. Enfin, la percolation (Grujicic, Cao et Roy, 2004 ; Jeulin et Moreaud, 2006 ; Ghanbarian et al., 2013a), dont le seuil critique sera considéré dans la suite, caractérisant l'accessibilité.
L'ensemble de ces notions et concepts, fournit un cadre de travail pour le développement de nouveaux descripteurs numériques, dont l'objectif est de répondre à notre problématique, énoncée dans l'introduction. De plus, la corrélation avec les propriétés physico-chimiques et de transport étant recherchée, ainsi que l'amélioration de la compréhension de ces phénomènes, les descripteurs proposés devront être intuitifs. Il devra être possible de se représenter les caractéristiques structurales importantes pour une application. Finalement, l'aspect universel est souhaité. Autrement dit, nos approches ont pour but de ne pas être restreintes à la seule application de la catalyse hétérogène.

Chapitre 4

Contribution à la caractérisation morphologique et topologique de microstructures

4.1 Introduction : définitions moins tortueuses de concepts morphologiques et topologiques

Dans ces travaux, notre objectif premier est la discrimination d'images binaires d'alumines par des descripteurs morphologiques et topologiques numériques. Ces images sont obtenues par tomographie électronique (Koster et al., 2000 ; Midgley et Weyland, 2003), puis reconstruites (Moreaud, Celse et Tihay, 2008 ; Tran et al., 2014) et filtrées (Moreaud et Cokelaer, 2015), et segmentées manuellement (figure 1.1). Parfois, les descripteurs de l'état de l'art, dont certains sont définis dans le chapitre précédent, ne suffisent pas à l'analyse des phénomènes physico-chimiques et de transport, ainsi qu'à l'établissement de corrélations entre la morphologie des structures et les propriétés d'usage (Garcia, 2012). Il est donc nécessaire de proposer de nouveaux descripteurs, complémentaires à ceux de la littérature.
Divers objectifs constituent notre cahier des charges. Le premier est l'efficacité, qui est accessible par le développement numérique de ces dernières décennies. Nous souhaitons proposer des outils qui soient rapides en temps de calcul, et fournissant également des informations facilement interprétables.
Le deuxième objectif est obtenu par une analyse des descripteurs actuels mettant en évidence un manque en ce qui concerne l'adaptabilité. Néanmoins, la littérature fournit une boite à outils, i.e. un ensemble exhaustif d'opérateurs numériques, permettant de définir de nouveaux descripteurs, adaptés à l'étude des phénomènes liés à la catalyse hétérogène.
L'autre aspect de nos travaux est le côté intuitif des informations résultantes de la caractérisation. En effet, la discrimination est le but premier, mais l'amélioration de la compréhension des phénomènes complexes ayant lieu dans la porosité intra et inter-particulaire, par la description morphologique et topologique, est également un objectif des opérateurs que nous proposons. C'est pour cette raison, que des méthodes telles que l'apprentissage profond ne peuvent être utilisées, en plus de la taille très limitée des bases de données d'apprentissage à disposition. Certes, elles permettraient une discrimination sûrement efficace, mais difficilement interprétable.
De plus, l'utilisateur, n'ayant a priori pas de connaissance approfondie en traitement d'images, doit pouvoir appliquer, analyser et comprendre les résultats de la caractérisation, afin d'interpréter aisément les informations fournies par nos outils. C'est pour ces raisons que nous nous permettons de qualifier nos approches de moins tortueuses. Mais qu'en est-il de la discrimination d'un ensemble important de volumes ? Lors du traitement d'un grand nombre d'images, il est agréable de pouvoir comparer des scalaires, regroupant l'information géométrique et/ou topologique, et non des courbes

ou distributions. Cela sera alors un élément supplémentaire du cahier des charges à remplir par ces travaux de thèse ; donner la possibilité de ne considérer qu'un scalaire, lorsque l'application l'exige. Notre vision de la catalyse est volontairement très naïve pour la décorréler de tout phénomène physico-chimique et de transport, et ainsi ne considérer que l'aspect morphologique. De plus, nous le verrons par la suite, ce choix permet également l'extension de nos approches à des domaines applicatifs complètement différents. Ici, l'universalité est mise en avant. La catalyse hétérogène est vue comme le voyage d'une particule sphérique de taille finie, dans un réseau poreux complexe et interconnecté. La question à laquelle nous souhaitons répondre est la suivante : comment caractériser intuitivement la morphologie et la topologie de microstructures poreuses complexes ? L'information topologique est de fait plus complexe et difficile à interpréter que les caractéristiques géométriques ; c'est un point clé de notre travail.

Premièrement, dans les descripteurs de l'état de l'art, la taille de la particule percolante est négligée. La première section de ce chapitre définit un protocole de calcul aboutissant à des extensions des caractéristiques géométriques et topologiques, ici liées aux fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D. Ces extensions tiennent compte de la taille de la particule percolante, tout en proposant une vision légèrement différente de la percolation, semblant adaptée à la catalyse hétérogène. Cela permet d'ajouter à la caractérisation morphologique, le concept d'accessibilité, rapprochant nos descripteurs numériques des valeurs estimées expérimentalement. Le protocole appliqué aux descripteurs est nommé *A-protocole*, et entraine la définition du *rayon critique*.

Dans un second temps, le concept de tortuosité est analysé en détail et une extension de la définition utilisée dans ce travail (formule 3.42) est proposée pour le cas multi-contraint. Dans la littérature, il repose sur le choix d'une direction de propagation, par la définition arbitraire de points ou plans d'entrée/sortie. Or, il est difficile de prédire avec précision la direction du flux intra-particulaire. De plus, la complexité des images issues de la tomographie électronique (figure 1.1) rend le choix d'entrée et de sortie délicat et surtout peu significatif. Cette définition arbitraire de points ou plans, est donc à proscrire dans la définition du descripteur que nous proposons, la *M-tortuosité*. Finalement, l'absence dans la littérature, à notre connaissance, de méthodes adaptées à l'estimation globale de la tortuosité géométrique d'une structure complexe, sans direction arbitraire du flux, met en évidence la nécessité d'une nouvelle définition palliant ce manque.

La représentativité des informations est essentielle, et cela est une question importante lorsque nous traitons de la caractérisation de microstructures par la quantification de chemin, comme c'est le cas avec le concept de tortuosité géométrique. Évidemment, il n'est pas envisageable de considérer l'ensemble des chemins possibles, dû aux contraintes d'efficacité en temps de calcul. Afin d'être représentatif et efficace, un processus de Monte-Carlo (Caflisch, 1998) est utilisé. Par conséquent, l'échantillonnage d'un nombre fini de points dans le réseau poreux se fait aléatoirement. Pour un nombre de points suffisant, le descripteur, étant un estimateur Monte Carlo, reste représentatif sans pour autant qu'il y ait à définir arbitrairement des entrées et des sorties. Le scalaire final, regroupant l'information topologique du réseau, est nommé *M-scalaire* ; c'est la valeur de la *M-tortuosité*. Une généralisation par facteurs puissances est proposée, afin d'améliorer l'adaptabilité du descripteur.

Finalement, des extensions basées sur le formalisme de la *M-tortuosité* sont définies. Elles sont divisées en deux groupes : les extensions ensemblistes, pour les images binaires, et les extensions fonctionnelles, pour les images à niveaux de gris. Cela fait référence aux définitions des GDT qui seront utilisées pour chacun des groupes. En ce qui concerne les extensions ensemblistes, l'accessibilité ainsi que l'hétérogénéité sont des notions prises en compte. Ceci est rendu possible par la quantification des goulots d'étranglement et l'estimation statistique de la tortuosité locale moyenne. Pour le second groupe, le but est d'adapter les descripteurs ensemblistes afin de caractériser des images à niveaux de gris, dites fonctionnelles. L'objectif est d'étendre le champ d'application, par la possibilité du traitement de telles images, notamment celles obtenues par tomographie électronique. Nous verrons également que cette adaptation permet de combiner une information locale avec l'estimation de la tortuosité globale, comme l'étroitesse ou la courbure.

Pour l'ensemble des calculs, sauf indication spécifique dans le texte, nous considérons un voisinage

N_{26} et les distances locales euclidiennes $(1, \sqrt{2}, \sqrt{3})$. Les illustrations sur images synthétiques des descripteurs se fera principalement sur des modèles booléens, et sur des modèles booléens multi-échelles de Cox. Sauf indication spécifique dans le texte, nous nous focalisons sur l'ensemble complémentaire de l'union des grains, qui fera référence à la porosité. Finalement, l'unité considérée sera le voxel.

4.2 *A-protocole*

4.2.1 Introduction : extension de descripteurs usuels

Dans cette partie, nous proposons une approche originale de caractérisation morphologique, i.e. un protocole de calcul, basée sur la notion d'accessibilité d'une sphère percolante de rayon donné, ici illustrée en utilisant les fonctionnelles de Minkowski en dimension trois. De cette manière, un réseau poreux peut être caractérisé par des courbes discrètes, des points critiques et un unique scalaire final, le *rayon critique*, tous étant également des descripteurs.
Tout d'abord, nous discutons des opérateurs d'érosion et d'ouverture morphologiques, et proposons une révision des notions d'accessibilité et de percolation. Nous rappelons ensuite le lien entre ce protocole et le seuil de percolation critique, en décrivant la méthode de calcul du *rayon critique* pour un modèle booléen de sphères de rayon constant (Matheron, 1975). Enfin, nous définissons l'opérateur *A-protocole* lié à un descripteur, qui est une extension de descripteurs que nous appliquerons ici aux caractéristiques géométriques liées aux fonctionnelles de Minkowski en dimension trois : fraction volumique, surface spécifique, intégrale de la courbure moyenne, et nombre d'Euler, en tenant compte de l'accessibilité au réseau poreux d'une particule percolante sphérique. Cette définition du *A-protocole* est applicable à tout descripteur permettant de caractériser initialement nos objets d'intérêt. La définition de l'estimateur est précédée par sa version déterministe. Les aspects numériques, avec le pseudo-code décrivant l'algorithme, sont donnés pour une meilleure reproductibilité des travaux. Finalement, le comportement de l'estimateur des descripteurs par *A-protocole* est illustré, en considérant des images synthétiques, étant ici des modèles booléens multi-échelles de Cox (Jeulin, 1996).
Le *A-protocole* a été présenté en partie, focalisation sur le calcul de la fraction volumique de porosité, à la 42^{me} journée de la section française de l'"International Society for Stereology" (ISS France) sous forme de présentation orale, et au "Workshop on Information Optics" 2017 sous forme d'un poster. Ceci a abouti à la publication d'un article de conférence (Chaniot et al., 2017).

4.2.2 Discussion autour de l'érosion et de l'ouverture ensemblistes

Dans la définition du *A-protocole*, nous considérons l'accessibilité du réseau poreux pour une particule sphérique de taille donnée, en utilisant la notion de percolation. Appliquée aux fonctionnelles de Minkowski, une fois que les composantes connexes du réseau poreux accessibles ont été déterminées, leur volume, leur surface spécifique, l'intégrale de leur courbure moyenne et leur nombre d'Euler, sont estimés. Concrètement, nous faisons rentrer dans la porosité du volume une sphère de rayon r, non nul, et ne caractérisons que les zones où la sphère rentre intégralement. C'est exactement la définition de l'ouverture morphologique ensembliste du réseau poreux. Cependant, l'ouverture morphologique, calculée à partir de la DT, correspond aux calculs de deux DTs. Or, nous rappelons que l'objectif premier est la discrimination de réseaux, tout en étant efficace en temps de calcul. Est-ce que l'érosion est suffisante ? Nous allons discuter des différences conceptuelles entre érosion et ouverture, afin de le déterminer.
L'ouverture morphologique (Haas, Matheron et Serra, 1967 ; Serra, 1969 ; Serra, 1982), dans sa définition la plus courante, est un filtre morphologique qui est une érosion ensembliste suivie d'une dilatation ensembliste. Après l'ouverture morphologique d'un objet X, il ne restera que les parties de X où la sphère peut intégralement rentrer. Autrement dit, l'objet est scanné à l'aide de l'élément structurant, ici une sphère de rayon r, et lorsque la sphère rentre entièrement dans X,

nous conservons la sphère. L'objet résultant est l'union des sphères. L'érosion morphologique est très proche. Cependant, au lieu de conserver la sphère, nous conservons le centre de la sphère.
Si l'objectif était la caractérisation précise des microstructures par une quantification stricte, il paraîtrait alors évident d'utiliser l'ouverture morphologique plutôt que l'érosion morphologique. Néanmoins, nous nous plaçons dans un objectif de discrimination de microstructures, et une contrainte supplémentaire est le temps de calcul. L'érosion et la fermeture morphologique sont équivalentes, lorsqu'il s'agit d'accessibilité. Nous choisissons donc de ne calculer que l'érosion pour ces raisons.
De plus, cela correspond exactement à des cas pratiques où le volume accessible est estimé. Wernert, Bouchet et Denoyel (2010) s'intéressent à la diffusion de grosses molécules, mettant en évidence la nécessité de considérer la taille de la particule pour définir ce qu'ils nomment le volume exclu, afin d'améliorer les mesures du coefficient de diffusion. Pour ce faire, Wernert, Bouchet et Denoyel (2010) proposent des modèles semi-empiriques de correction d'effets de taille de molécules sur leurs propriétés de transport par diffusion. La figure 4.1 illustre les trois situations qu'ils considèrent.

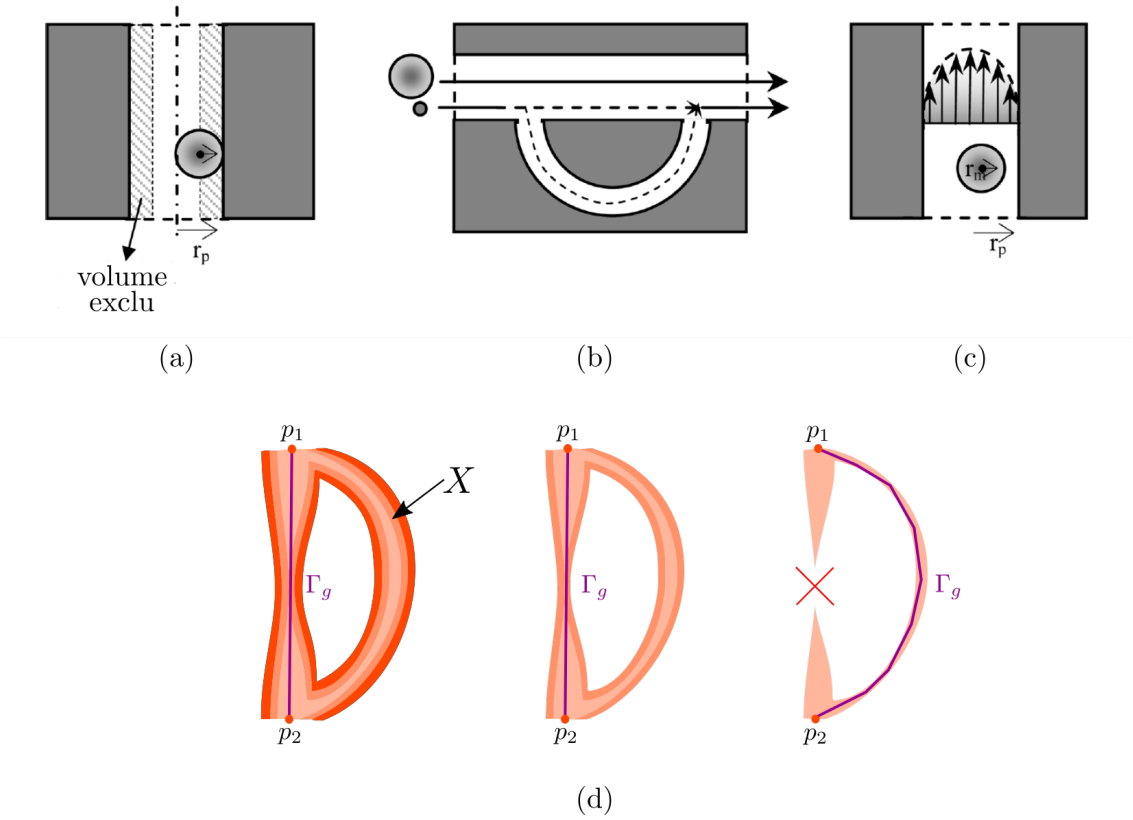


Figure 4.1 – Justification de l'utilisation de l'érosion morphologique. Illustrations de (a) l'encombrement stérique ; le centre de la particule est repoussé du bord d'une distance égale à son rayon, ici r_m, r_p le rayon du pore, (b) la dépendance de la tortuosité physique au rayon de la sonde, (c) la friction entre la particule et les bords, ((a-c) tirées de Wernert, Bouchet et Denoyel (2010)) et (d) la dépendance de la tortuosité géométrique au rayon de la sonde, représentée par le chemin géodésique Γ_g entre les points p_1 et p_2 ; le réseau poreux X est érodé étape par étape, étapes visibles par les différentes teintes d'orange, quantifiant le goulot d'étranglement.

Ces phénomènes sont discutés.

a L'encombrement stérique fait référence au fait que le centre de la particule ne peut se rapprocher des bords du pore d'une distance inférieure à son rayon. Bien entendu, cet effet est toujours vrai, mais peut être négligé lorsque $r_p \gg r_m$. Le volume exclu correspond exactement au fait d'éroder le réseau poreux par une sphère de rayon r, $B(r)$, représentant la sonde

sphérique. Cela se rattache donc directement au *A-protocole*.

b Les chemins possibles pour une particule dépendent de sa taille. Cette hypothèse est mise en évidence par Wernert, Bouchet et Denoyel (2010) pour l'estimation de la tortuosité. C'est également ce que nous considérerons dans le descripteur de *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, sous-section 4.5.1, en utilisant une nouvelle fois l'érosion morphologique du réseau poreux par une sphère de rayon r, $B(r)$, représentant la sonde sphérique.

c La friction de la particule sphérique de taille importante est aussi à considérer pour une meilleure estimation du coefficient de diffusion. Ce phénomène sera plus ou moins considéré lorsque nous présenterons la *F-tortuosité* appliquée à une carte 3D d'étroitesse locale, sous-section 4.6.1.

L'utilisation de l'érosion est donc justifiée, pour la considération du volume accessible pour le centre d'une sphère de rayon donné r. De plus, les autres situations, qui seront considérées dans nos prochains descripteurs, montrent notre volonté de se rapprocher au plus de la réalité expérimentale.

4.2.3 Accessibilité et percolation

Comme mentionné dans l'introduction de cette partie, des définitions des concepts d'accessibilité et de percolation sont proposées. L'objectif est de s'adapter aux contraintes de la catalyse hétérogène. Ce qui nous a poussé à définir ces concepts est l'incapacité à déterminer le flux intra-particulaire ; la percolation ne doit pas simplement être vue comme étude de chemins d'une face, à une face opposée. De plus, la vision de l'accessibilité consistant à dire qu'une composante connexe est accessible si elle est connectée à une face, semble trop peu restrictif du fait que nous traitons des images discrètes. Les nouvelles définitions proposées sont les suivantes.

— La percolation ne peut plus être considérée qu'entre deux faces parallèles du cube représentant l'image. Nous souhaitons autoriser une particule à entrer par une face et ressortir par une autre face, qui ne serait pas parallèle à la première en général.

— L'accessibilité est donc ici liée à la percolation. Une zone est accessible si et seulement si, elle fait partie d'une composante connexe percolante, considérant la nouvelle définition de la percolation.

Nous reviendrons sur les détails numériques de ces définitions, notamment pour préciser notre manière de les appliquer, dans la section "Méthodes numériques", de cette partie.

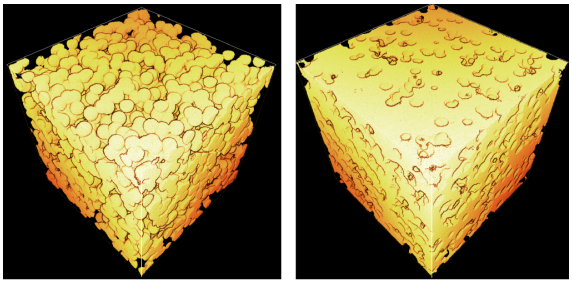
4.2.4 Seuil de percolation critique et *rayon critique*

Nous considérons la percolation comme la capacité d'une particule à traverser le milieu, d'une face à une autre. Cette capacité est étroitement liée à la taille de la particule, définie par son rayon. Le *rayon critique* r_c est défini comme le rayon de la plus grosse particule percolante. Le calcul de r_c peut être exprimé analytiquement pour un modèle booléen de sphères de rayon constant. Au lieu d'évaluer la percolation d'une sphère de rayon croissant en utilisant la dilatation par une sphère unitaire de façon itérative, nous allons éroder l'ensemble complémentaire de l'union des sphères, simulant la porosité. Ceci ne simule pas exactement le grossissement de la sphère si nous nous intéressons précisément à l'évaluation de caractéristiques géométriques, comme le volume. Cependant, c'est suffisant lorsqu'il s'agit de l'existence, ou non, d'un chemin entre deux zones de l'image, comme nous l'avons expliqué plus haut.

Pour un schéma booléen A, selon Matheron (1975) (figure 4.2), la densité θ des objets A' est donnée par :

$$1 - V_v = \exp(-\theta.\bar{V}(A')) \tag{4.1}$$

avec V_v la fraction de volume de A et, $\bar{V}(A')$ le volume moyen des objets A'. Pour un schéma booléen de sphères de rayon constant R, $\bar{V}(A') = 4/3.\pi.R^3$.



(a) (b)

FIGURE 4.2 – (a) Réalisation d'un schéma booléen de sphères de rayon constant, avec $R = 10$ et $V_v = 0.5$ et (b) son ensemble complémentaire. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

Soit A_r un schéma booléen défini comme la dilatation de A, par une sphère $B(r)$ de rayon $r \in \mathbb{R}$,

$$A_r = A \oplus B(r). \tag{4.2}$$

Ce schéma booléen dilaté est équivalent à un schéma booléen avec une sphère de rayon $R+r$, c'est-à-dire $\bar{V}(A'_r) = 4/3.\pi.(R+r)^3$.
Soit $V_{v,r}$ la fraction volumique du schéma booléen A_r défini comme suit,

$$1 - V_{v,r} = \exp(-\theta.\bar{V}(A'_r)). \tag{4.3}$$

En utilisant la formule 4.1, et les expressions de $\bar{V}(A')$ et $\bar{V}(A'_r)$ nous pouvons exprimer $V_{v,r}$ comme une fonction de V_v,

$$\begin{aligned} 1 - V_{v,r} &= \exp\left(\ln(1 - V_v).\left(\frac{R+r}{R}\right)^3\right) \\ &= (1 - V_v)^\alpha \end{aligned} \tag{4.4}$$

où $\alpha = \left(1 + \frac{r}{R}\right)^3$.
Une valeur limite de r que nous appelons le *rayon critique* r_c, peut être obtenue lorsque $V_{v,r}$ est égal au seuil de percolation critique ρ_c, de A_r.

$$1 - \rho_c = \exp\left(\ln(1 - V_v).\left(\frac{R+r_c}{R}\right)^3\right) \tag{4.5}$$

Le rayon critique r_c est alors défini par

$$r_c = (\sqrt[3]{\beta} - 1).R \tag{4.6}$$

où $\beta = \dfrac{\ln(1-\rho_c)}{\ln(1-V_v)}$.
Le seuil de percolation critique ρ_c est calculé numériquement dans (JEULIN et MOREAUD, 2006 ; JEULIN et MOREAUD, 2007) par recherche dichotomique. Le seuil de percolation pour le complémentaire de l'union des sphères de rayon constant d'un modèle booléen est d'environ 0.946 (MOREAUD, 2006). Dans le cas des modèles booléens isotropes, le seuil de percolation est le même quelle que soit la direction choisie. La définition que nous proposons de la percolation n'affecte donc pas la valeur du seuil de percolation. Cependant, cela n'est plus vrai dans le cas de modèles anisotropes, le seuil de percolation le moins contraignant devrait être celui de notre définition de la percolation, mais cela n'est pas étudié dans ce rapport.

4.2.5 Définition déterministe des descripteurs par *A-protocole*

Percolation du réseau poreux

Soient $\mathbb{I}$ une image, $\partial\mathcal{I}$ l'enveloppe convexe de X, étant l'union des faces de $\mathbb{I}$ et également les bords de $\mathcal{I}$, ici le plus petit convexe incluant X. $\partial\mathcal{I} = \{\partial\mathcal{I}_j\}_{j\in[\![0,N_F-1]\!]}$, avec N_F le nombre de face $\partial\mathcal{I}_j$ composant $\partial\mathcal{I}$; en 2D, $N_F = 4$ et en 3D, $N_F = 6$. X peut également s'écrire de la façon suivante, $X = \{X_{CC_i}\}_{i\in[\![0,N_{CC}-1]\!]}$, avec N_{CC} le nombre de composantes connexes X_{CC_i} de X.
La percolation est définie de la manière suivante. Pour tout $i \in [\![0, N_{CC} - 1]\!]$, X_{CC_i} percole, si et seulement si il existe un chemin $\gamma \subset X_{CC_i}$ qui relie $\partial\mathcal{I}_j$ et $\partial\mathcal{I}_k$, $j \neq k$.

Érosion morphologique par transformée en distance

L'érosion morphologique par une sphère de rayon $r \in \mathbb{R}$ est équivalent au seuillage de la transformée en distance $D(., X^c)$, par r. La définition est donnée sous-section 3.4.2, relation 3.23).

Fraction volumique, surface spécifique, intégrale de la courbure moyenne et nombre d'Euler

La définition déterministe de la fraction volumique, de la surface spécifique, de l'intégrale de la courbure moyenne et du nombre d'Euler, correspondent, à des constantes près, à la définition des fonctionnelles de Minkowski pour le cas 3D. Ces définitions sont données dans Minkowski (1903), cité dans Serra (1980).
Ces caractéristiques sont calculées sur les composantes connexes accessibles de X, en tenant compte de la percolation. Les calculs sont ensuite itérés sur les érodés successifs de X par la sphère unitaire. Ainsi sont définis, la *fraction volumique accessible* $V_{v,R}$, la *surface spécifique accessible* $A_{S,R}$, l'*intégrale de la courbure moyenne accessible* C_R et le *nombre d'Euler accessible* χ_R.
Ce sont les opérateurs déterministes résultant des fonctionnelles de Minkowski par *A-protocole*, et le scalaire final de cet opérateur est le *rayon critique* r_c. La version déterministe est difficilement applicable à de gros volumes. Cependant, il est possible d'approcher les valeurs déterministes à l'aide d'estimateurs.

4.2.6 Estimateur des descripteurs par *A-protocole*

Labellisation

La labellisation en composantes connexes a pour but d'identifier les N_{CC} différentes composantes connexes X_{CC_i} de X. Pour tout $i \in [\![0, N_{CC} - 1]\!]$, la labellisation attribue à X_{CC_i} la valeur $i + 1$.

Percolation

Les différentes faces de notre image sont identifiées. Pour tout $i \in [\![0, N_{CC} - 1]\!]$, le nombre de face n_{F_i} avec lesquelles X_{CC_i} est en contact, est déterminé. Si n_{F_i} est supérieur ou égal à 2, alors X_{CC_i} percole.

Estimateur de la fraction volumique

L'estimateur de la *fraction volumique accessible* $\hat{V}_{v_R}$, peut être défini comme la somme des fractions volumiques de toutes les composantes connexes percolantes. Il est calculé par balayage de l'image. Nous considérons alors l'ensemble des composantes connexes percolantes $\{X_{CC_{P_n}n\in[\![0,N_{CC_P}-1]\!]}\}$, où N_{CC_P} le nombre de composantes connexes percolantes de X :

$$\hat{V}_{v_R} = \sum_{n=0}^{N_{CC_P}-1} \frac{V(X_{CC_n})}{V_T} \tag{4.7}$$

où $V(X_{CC_n})$ est le volume de X_{CC_n}, et V_T le volume total de I. ARNS et al. (2001) proposent également un estimateur de la fraction volumique.

Estimateur de la surface spécifique et de l'intégrale de la courbure moyenne

Les estimateurs de la surface spécifique et de l'intégrale de la courbure moyenne sont tirés de ARNS et al. (2001) et LINDBLAD (2005). Ils sont utilisés pour définir les estimateurs de la *surface spécifique accessible* $\hat{A}_{S_R}$ et de l'*intégrale de la courbure moyenne accessible* $\hat{C}_R$.

Estimateur du nombre d'Euler

OHSER, NAGEL et SCHLADITZ (2002) proposent différents estimateurs du nombre d'Euler. Cependant, χ peut être également estimé directement par balayage de l'image, en utilisant la formule 3.32 comme estimateur local, défini à la sous-section 3.5.2.

Estimateur du *rayon critique*

Les étapes qui précèdent sont appliquées à $\epsilon_r(X)$, pour tout $r \in \mathbb{N}$, tant que $\epsilon_r(X)$ percole. Si il n'existe plus de $i \in [\![0, N_{CC} - 1]\!]$ tel que, $\epsilon_r(X)_{CC_i}$ percole, r n'est plus incrémenté. L'estimateur du *rayon critique* $\hat{r}_c$, est défini par $\hat{r}_c = r_s - 1$, où r_s la valeur courante du rayon.

4.2.7 Méthode numérique

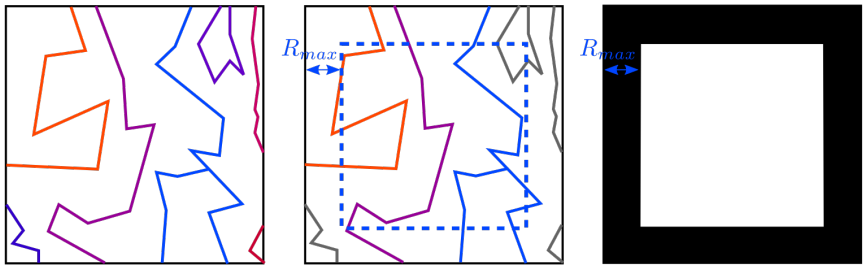
Les estimateurs des descripteurs obtenus par *A-protocole* sont calculés sur les érodés successifs de X, avec une évaluation de la percolation de $\epsilon_r(X)$, pour tout $r \in \mathbb{N}$, afin de déterminer les composantes connexes dites accessibles. Nous donnons ci-dessous l'algorithme du *A-protocole* (algorithme 3).

Result : Estimateur du *rayon critique* $\hat{r}_c$
$r = 0$;
while *Percolation* **do**
  Labellisation de X
  Évaluation de la percolation
  Suppression des composantes connexes non percolantes
  if *Percolation* **then**
    Calcul des estimateurs :
      — *Fraction volumique accessible* $\hat{V}_{v_R}$
      — *Surface spécifique accessible* $\hat{A}_{S_R}$
      — *Intégrale de la courbure moyenne accessible* $\hat{C}_R$
      — *Nombre d'Euler accessible* $\hat{\chi}_R$
    Érosion par la sphère unitaire :
    $X = \epsilon_1(X)$;
    $r = r + 1$;
  end
end
Détermination du *rayon critique* :
$\hat{r}_c = r - 1$;

Algorithme 3 : Descripteurs liées aux fonctionnelles de Minkowski par *A-protocole*

Percolation :

Ces estimateurs sont appliqués à des images discrètes. Par conséquent, les effets de bord sont à prendre en compte, notamment pour la percolation. La définition donnée plus haut doit être ajustée en pratique, pour éviter de considérer certaines composantes connexes de X qui seraient considérées comme percolantes sans ajustement.
Pour cela, l'estimation du rayon maximal R_{max} est nécessaire et ce rayon correspondant au rayon de la plus grosse sphère incluse. Nous ajustons en conséquence la définition de la percolation. Pour être considérée comme percolante, la composante connexe en plus de devoir être connectée à deux faces distinctes, doit également avoir au moins un point inclus dans la zone délimitée par les pointillés bleus sur la figure 4.3(b). Cette zone est définie par le masque $\mathbb{M}_{R_{max}}$ de dimension $W \times H \times D$, identique à $\mathbb{I}$. $\mathbb{M}_{R_{max}}$ est défini pour tout $(x, y, z) \in [\![0, W-1]\!] \times [\![0, H-1]\!] \times [\![0, D-1]\!]$ par : $\mathbb{M}_{R_{max}}(x, y, z) = 1$ si et seulement $x \in [\![R_{max}, W - R_{max} - 1]\!]$ et $y \in [\![R_{max}, H - R_{max} - 1]\!]$ et $z \in [\![R_{max}, D - R_{max} - 1]\!]$, et $\mathbb{M}_{R_{max}}(x, y, z) = 0$ sinon. La zone en bleue est donc l'ensemble $\{v \in \mathbb{I}; \mathbb{M}_{R_{max}}(v) = 1\}$. La figure 4.3(c) présente $\mathbb{M}_{R_{max}}$.
De cette façon, ces composantes connexes, non considérées pour l'évaluation globale de la percolation de X, ne seront pas comptabilisées dans le calcul de $\hat{V}_{v_R}$, de $\hat{A}_{S_R}$, de $\hat{C}_R$, ni de $\hat{\chi}_R$. La figure 4.3 donne un appui visuel au raisonnement qui précède. Sur la figure 4.3(a), X a été labellisé, chaque X_{CC_i} a une couleur différente. Les X_{CC_i} qui ne percolent pas sont grisées sur la figure 4.3(b). Trois d'entre elles seraient considérées comme percolantes sans la correction. La quatrième, qui boucle sur la même face, en haut à droite, est uniquement présentée pour compléter les différents cas de figures de composantes connexes considérées comme non percolantes, et insiste sur la différence avec la définition parfois utilisée, de la fraction volumique accessible, où le simple contact avec une face est suffisant, sous-section 3.5.3.



(a) (b) (c)

FIGURE 4.3 – Illustration de la définition de la percolation. X est représenté par l'ensemble des lignes brisées colorées ; (a) chaque X_{CC_i} est labellisée et est représentée par une couleur distincte, (b) les X_{CC_i} passant par la zone délimitée par les lignes pointillées bleues, définie par $\mathbb{M}_{R_{max}}$, et connectant deux faces sont considérées comme percolantes, les autres grisées, non, et (c), le masque $\mathbb{M}_{R_{max}}$.

Cas de microstructures périodiques et estimation du rayon maximal :

Dans le cas des microstructures périodiques, l'évaluation de R_{max} peut être biaisée à cause de ces mêmes effets de bord. Sur la figure 4.4, nous nous intéressons à la partie blanche représentant notre réseau poreux périodique. D_{max_1} est la distance maximale obtenue par la transformée en distance en considérant toute l'image. R_{max} est le rayon maximal réel que nous souhaitons estimer. D_{max} est la distance maximale obtenue par la transformée en distance en considérant $\mathbb{M}_{D_{max_1}}$. Les étapes illustrées figure 4.4 sont décrites.

a L'estimation de R_{max} (en bleu figure 4.4(a)) par la transformée en distance est biaisée ; D_{max_1} n'est pas égale à R_{max}. Cela est dû aux structures noires n'étant pas sur l'image mais qui devraient idéalement influencer la transformée en distance.

b L'estimation de R_{max} en restreignant la détermination de la distance maximale D_{max} à $\mathbb{M}_{D_{max_1}}$ est correcte ; D_{max} est égale à R_{max}. Cependant, cela est vrai uniquement si trois périodes de la microstructure au moins sont considérées dans $\mathbb{I}$. Dans le cas contraire, il se pourrait que R_{max} ne soit pas représenté dans $\mathbb{M}_{D_{max_1}}$.

c Cette correction pour l'estimation de R_{max} est également utile pour les estimateurs de certains descripteurs par *A-protocole*. Par exemple, le problème qui survient pour le calcul de R_{max} se retrouve pour le calcul de $\hat{V}_{v_R}$. Afin de corriger cela, $\hat{V}_{v_R}$ sera estimée sur la zone définie par $\mathbb{M}_{D_{max_1}-D_{max}}$.

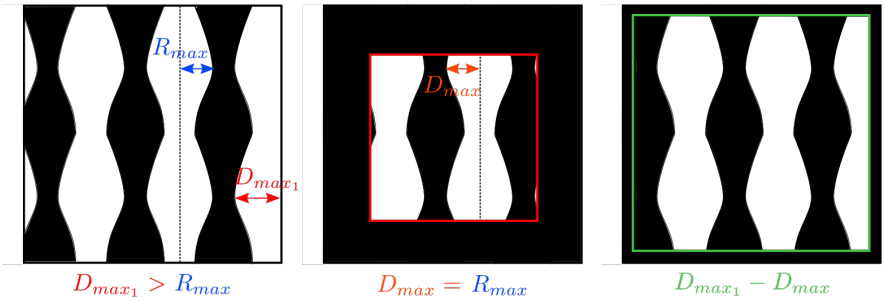


FIGURE 4.4 – Estimation de R_{max}, illustration pour des microstructures périodiques. (a) L'estimation directe donne un résultat biaisé. (b) La restriction à $\mathbb{M}_{D_{max_1}}$ permet d'estimer R_{max}, $D_{max} = R_{max}$ (seulement si trois périodes de la microstructure sont représentées dans $\mathbb{I}$). (c) Définition de $\mathbb{M}_{D_{max_1}-D_{max}}$ pour corriger le calcul de $\hat{V}_{v_R}$, notamment.

4.2.8 Illustrations sur microstructures synthétiques

Nous illustrons le calcul de descripteurs par *A-protocole* à l'aide de modèles booléens de sphères et de sphéro-cylindres, et de modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes. La figure 4.5 permet de visualiser les formes des différents grains : sphère, sphéro-cylindre et pavé. La sphère est définie par son rayon R. Un sphéro-cylindre est un cylindre auquel sont adjoints deux bouchons hémisphériques à chaque extrémité. Un sphéro-cylindre est donc caractérisé par deux paramètres ; L la longueur du cylindre et R son rayon. Le pavé est défini par sa hauteur H, sa longueur L et sa largeur l. Par la suite, les termes pavé et plaquette seront utilisés pour désigner le même type de grain primaire. Par la suite, les angles d'orientation des grains suivront une distribution uniforme, i.e. matériaux isotropes. Pour ne pas alourdir inutilement les notations nous ne le définissons pas.

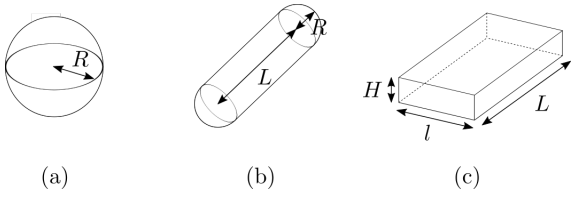
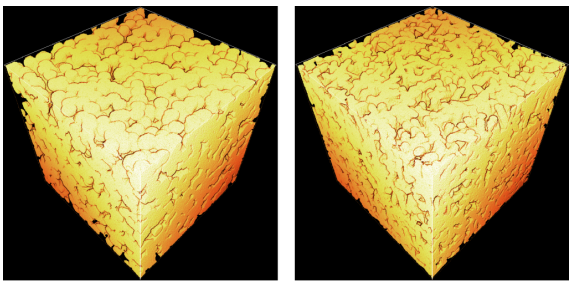


FIGURE 4.5 – Trois types de grain et leurs paramètres : (a) la sphère de rayon R, (b) le sphéro-cylindre de longueur L et rayon R et (c) le pavé de hauteur H, longueur l et largeur L.

Modèles booléens de sphères et de sphéro-cylindres

Tout d'abord, différents estimateurs de $\hat{V}_{v_R}$, $\hat{A}_{S_R}$, $\hat{C}_R$ et $\hat{\chi}_R$ sont brièvement comparés sur un modèle booléen de sphères de rayon $R = 10$ et de fraction volumique $V_v = 0.7$. La figure 4.6(a) montre une réalisation d'un tel schéma booléen. Les différents estimateurs sont tirés de ARNS et al.

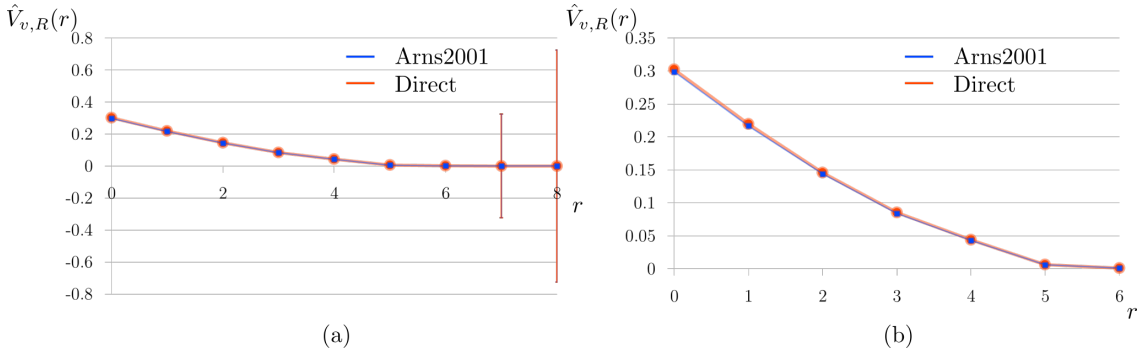
(2001), Ohser, Nagel et Schladitz (2002) et Lindblad (2005).



(a) (b)

Figure 4.6 – Réalisations de modèles booléens de taille 300^3 et $V_v = 0.7$, (a) sphères de rayon constant $R = 10$ et, (b) sphéro-cylindres d'orientation aléatoire, $R = 5$ et $L = 47$.

Nous nous sommes intéressés à comparer deux estimateurs de fraction volumique, par calcul direct et balayage (relation 4.7, figure 4.7), et par la méthode de Arns et al. (2001), pour lesquels nous avons appliqué le *A-protocole*. Pour cela, 20 réalisations de taille 300^3 du modèle booléen de sphères sont générées.
Le *rayon critique* estimé $\hat{r}_c$, pour le modèle booléen de sphères, est de 7.85 et l_σ est la moitié de la longueur de l'intervalle de confiance à 95%, définie comme égale à deux fois l'écart-type divisé par la racine carrée du nombre de réalisations. l_σ est égale à 1.27.
L'analyse de la figure 4.7 montre que l'estimateur direct et l'estimateur de Arns et al. (2001), donnent des résultats très similaires, $\hat{V}_{v_R}$ décroit à mesure que r augmente, ce qui est le comportement attendu. L'estimateur de Arns et al. (2001) sera choisi par la suite.



(a) (b)

Figure 4.7 – $\hat{V}_{v_R}$ calculée sur un modèle booléen de sphères ($R = 10$ et $V_v = 0.7$), avec deux méthodes d'estimation de la fraction volumique : méthode directe 4.7 et estimateur de Arns et al. (2001). (b) est un zoom de (a) pour $r \leq 6$, pour une meilleure visualisation des résultats. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Nous nous sommes intéressés ensuite à d'autres descripteurs afin de sélectionner les estimateurs que nous utiliserons ensuite. La figure 4.8(a) compare deux méthodes d'estimation de la surface spécifique $\hat{A}_{S_R}$, issues de Arns et al. (2001) et de Lindblad (2005), tandis que la figure 4.8(b) présente la différence entre deux méthodes tirés de Arns et al. (2001) pour deux voisinages différents, utilisées pour le calcul de $\hat{C}_R$. Finalement, la figure 4.8(c) montre les différences entre sept méthodes d'estimation de χ, utilisées pour le calcul de $\hat{\chi}_R$ (Arns et al., 2001 ; Ohser, Nagel et Schladitz, 2002).

La première remarque, sans analyse approfondie, est que les diverses méthodes fournissent des résultats très distincts. Ces différences montrent qu'il faut prendre soin, lors d'études comparatives d'ensembles de volumes poreux, de conserver le même estimateur pour discriminer les solides. Cependant, les comportements des méthodes par rapport à r sont similaires.
$\hat{A}_{S_R}$ est décroissant en fonction de r, pour les deux méthodes. Ce comportement est attendu lorsque nous traitons de sphères, dont la surface spécifique diminue pour r croissant. De plus, la fraction volumique étant élevée, les petits pores vont se fermer très vite, allant dans le sens d'une décroissance de la surface spécifique accessible. Les recoupements, i.e. intersections, entre les sphères augmentent avec les érosions, menant à la fois à la perte directe de surface et à la formation de cavités, volumes non accessibles, ce qui accentue la décroissance $\hat{A}_{S_R}$. Ayant fait le choix de conserver l'estimateur de Arns et al. (2001) pour $\hat{V}_{v_R}$, nous le conservons pour $\hat{A}_{S_R}$ également.

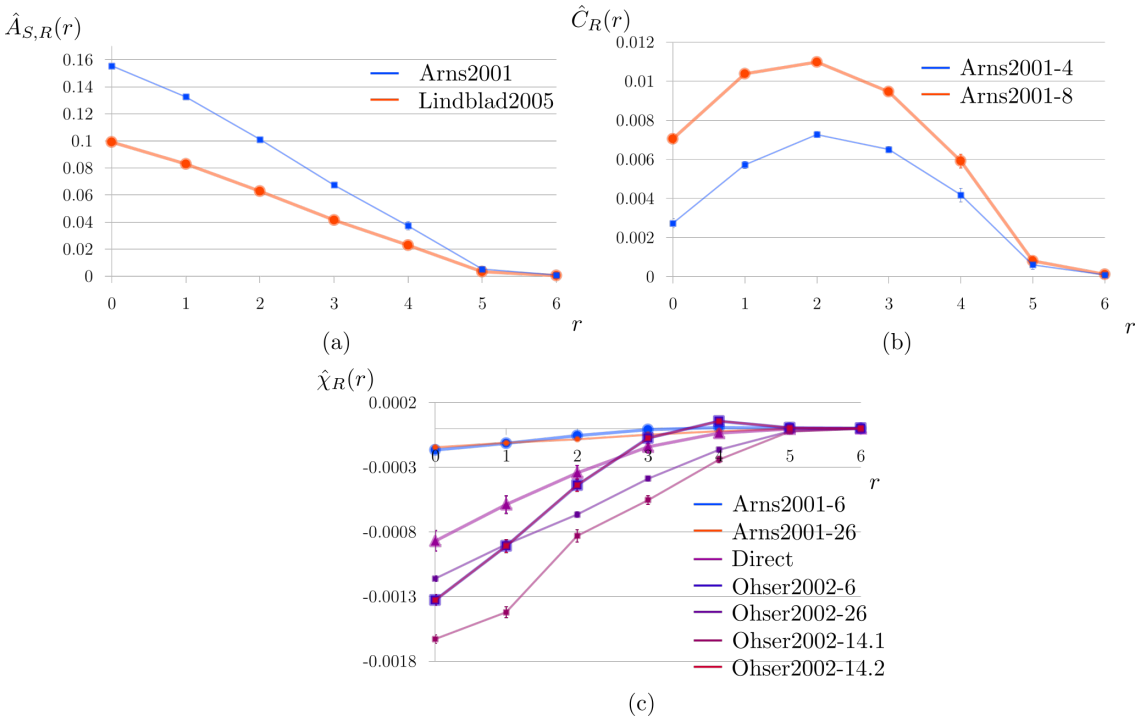


Figure 4.8 – (a) $\hat{A}_{S_R}$, (b) $\hat{C}_R$ et (c) $\hat{\chi}_R$ calculés sur un modèle booléen de sphères ($R = 10$ et $V_v = 0.7$), avec différents méthodes d'estimation de la surface spécifique, issues de Arns et al. (2001) et de Lindblad (2005), de l'intégrale de la courbure moyenne (Arns et al., 2001), et du nombre d'Euler, issues de Arns et al. (2001), de Ohser, Nagel et Schladitz (2002) et du calcul direct (formule 3.32, sous-section 3.5.2). $r \leq 6$, pour une meilleure visualisation des résultats. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

$\hat{C}_R$, quant à lui, commence par augmenter, pour les deux voisinages considérés dans Arns et al. (2001) : N_4 et N_8. L'origine de cette croissance est directement liée à l'érosion. Les recoupements n'ont pas un impact fort sur $\hat{C}_R$. Les érosions font grossir les sphères, faisant augmenter $\hat{C}_R$. Puis, à mesure que r augmente, les pores disparaissent, ce qui a pour effet de faire décroitre $\hat{C}_R$. Le voisinage 3D considéré dans ce rapport est le voisinage N_{26}, il nous paraît cohérent de choisir l'estimateur $\hat{C}_R$ utilisant le voisinage N_8.
Finalement, $\hat{\chi}_R$ tend vers 0 à mesure que le rayon de la sphère utilisée pour l'érosion croît. Cela va dans le sens de notre hypothèse précédente ; des cavités apparaissent, faisant baisser la connectivité. Suite aux choix précédents, nous garderons l'estimateur de Arns et al. (2001), avec un voisinage N_{26}, pour la suite de nos calculs.

$\hat{C}_R$ et $\hat{\chi}_R$ sont analysés en valeur absolue pour rendre la lecture des figures plus aisée.
Tout d'abord, l'effet de la morphologie des grains est observé. Nous considérons le modèle booléen de sphères précédent, et le comparons à un modèle booléen de sphéro-cylindres, défini par $R = 5$ et $L = 47$. Le volume moyen des grains est équivalent à celui de la sphère de rayon $R = 10$, et la fraction volumique est égale $V_v = 0.7$. Un nombre de réalisations identique de 20, de taille 300^3, est choisi (figure 4.6(b)).
Le *rayon critique* $\hat{r}_c$ pour les sphéro-cylindres est égal à 6.40, avec $l_\sigma = 1.23$. Les deux rayons critiques semblent distincts, et dans le sens attendu ; les sphéro-cylindres ayant des orientations aléatoires suivant une loi uniforme, V_v élevée, le réseau poreux est constitué de pores plus étroits, conduisant à un *rayon critique* plus faible. Cela peut également s'expliquer par le diamètre morphologique des sphéro-cylindres, égal à $L + 2 \times R = 57$, qui est plus grand que celui des sphères, égal à $2 \times R = 20$. Néanmoins, considérant l_σ, les valeurs de $\hat{r}_c$ obtenues sont peu éloignées. Cela met en avant l'intérêt d'une caractérisation adaptable, où la valeur scalaire n'est pas le seul descripteur possible.
Les résultats de $\hat{V}_{v_R}$, $\hat{A}_{S_R}$, $\hat{C}_R$ et $\hat{\chi}_R$, pour les deux modèles, sont présentés figure 4.9. Comme plus haut, nous restreignons le tracé à $r \leq 6$, pour les mêmes raisons.
Les pores étroits disparaissent plus tôt, et des cavités se forment. Ce phénomène est plus présents pour les sphéro-cylindres à cause de leur seuil de percolation critique plus faible. Par conséquent, à fraction volumique égale le nombre de contacts entre les grains primaires est plus élevés pour les sphéro-cylindres. Ainsi, $\hat{V}_{v_R}$ décroit plus rapidement en étant constamment inférieure. Cette décroissance plus importante se constate aussi sur $\hat{A}_{S_R}$. $\hat{C}_R$ et $\hat{\chi}_R$ confirment cette analyse, et permettent de mettre en évidence une valeur spécifique de r étant 2.
Un choix a été pris concernant les estimateurs que nous utilisons pour les descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski. L'illustration de ces descripteurs par *A-protocole* sur des modèles booléens de sphères et de sphéro-cylindres montre l'intérêt de ce protocole par une plus grande sensibilité à la morphologie des grains grâce à la prise en compte de l'accessibilité.

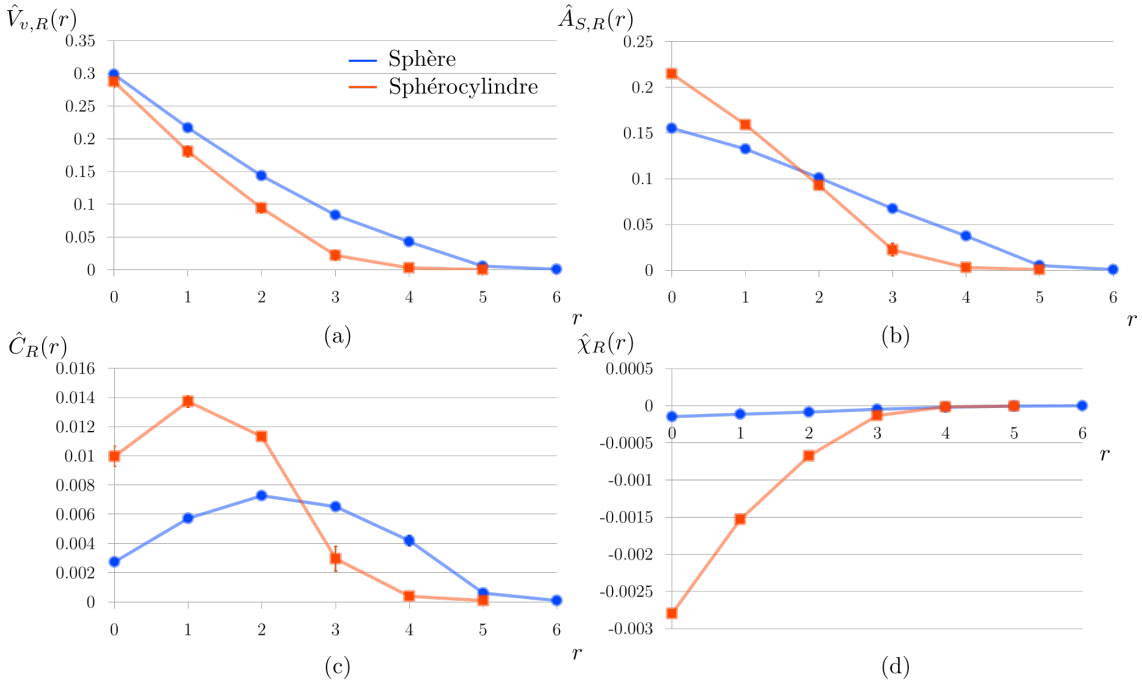


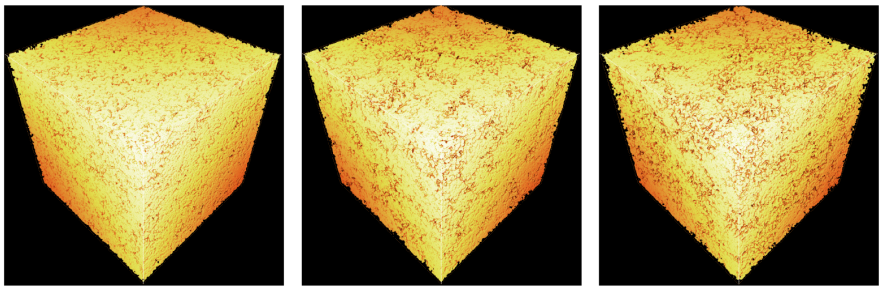
FIGURE 4.9 – (a) $\hat{V}_{v_R}$, (b) $\hat{A}_{S_R}$, (c) $\hat{C}_R$ et (d) $\hat{\chi}_R$ calculés sur 20 réalisations de taille 300^3 de modèles booléens de sphères ($R = 10$) et de sphéro-cylindres ($R = 5$ et $L = 47$), avec $V_v = 0.7$. $r \leq 6$, pour une meilleure visualisation des résultats. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes

Des modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes pouvant être utilisés pour simuler des microstructures numériques d'alumine (WANG et al., 2017), ont été utilisées pour estimer l'effet de l'agrégation sur les descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski par *A-protocole*. Les agrégats sont modélisés par un modèle booléen de sphères de paramètres $V_{v_{inc}}$ et R_{inc}. Les fractions volumiques des plaquettes à l'extérieur et l'intérieur des agrégats sont données par $V_{v_{in}}$ et $V_{v_{out}}$, respectivement. Trois modèles ont été définis, 20 réalisations de taille 300^3 ont été générées, dont les plaquettes, d'orientation aléatoire, définies par les mêmes paramètres $L = 5$, $H = 2$ et $l = 2$.

1. La figure 4.10(a) représente une réalisation d'un modèle de Cox défini par $V_{v_{out}} = 0.45$ et $V_{v_{inc}} = 0$, modélisant le cas sans agrégat.
2. La figure 4.10(b) représente une réalisation d'un modèle de Cox défini par $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$, simulations avec agrégat, avec une fraction volumique totale égale au modèle précédent.
3. La figure 4.10(c) représente une réalisation d'un modèle de Cox défini par $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.3$ et $R_{inc} = 10$, un autre modèle avec agrégat, une agrégation moins forte que le second modèle, et également une fraction volumique totale moins élevée.

Les résultats obtenus pour le *rayon critique* $\hat{r}_c$ sont présentés par le tableau 4.1.



(1) (2) (3)

FIGURE 4.10 – Réalisations de modèles booléens multi-échelles de Cox de taille 300^3, de plaquettes ($L = 5$, $H = 2$ et $l = 2$), (1) $V_{v_{out}} = 0.45$ et $V_{v_{inc}} = 0$, (2) $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$, et (3) $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.3$ et $R_{inc} = 10$. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

Modèle (*ind*)	1	2	3
$\hat{r}_c$	1.100	2.000	2.050
l_σ	0.308	0.000	0.224

TABLEAU 4.1 – Valeurs de $\hat{r}_c$ et de l_σ en fonction des modèles, représentés par $ind = \{1, 2, 3\}$.

Le *rayon critique* est suffisant pour discriminer les microstructures avec ou sans agrégat(s). $\hat{r}_c$ est plus grand pour les modèles avec agrégats car lorsque r augmente, la première échelle prime, celle des sphères d'inclusion. Pour les deux modèles avec agrégats, c'est la fraction volumique à l'extérieur des agrégats qui déterminera principalement le *rayon critique*, si percolation il y a. Ce qui est le cas ici avec $V_{v_{inc}} = 0.5$ au maximum (MOREAUD, 2006). Pour $\hat{r}_c$, c'est la zone percolante avec la fraction volumique la plus basse qui prime.
Les résultats obtenus pour les descripteurs associés aux fonctionnelles de Minkowski en 3D sont

illustrés figure 4.11 et nous permettent de mieux identifier les phénomènes en jeu, et de discriminer les deux modèles avec agrégats, même si leurs différences sont minimes. Les descripteurs par *A-protocole* mettent en avant l'accessibilité du réseau poreux en quantifiant la formation des cavités. Or, plus la fraction volumique de grains est élevée, plus la probabilité de formation de cavités est forte. Ce phénomène explique principalement les différences entre les trois modèles, figure 4.11. Nous proposons une analyse plus approfondie ci-après.

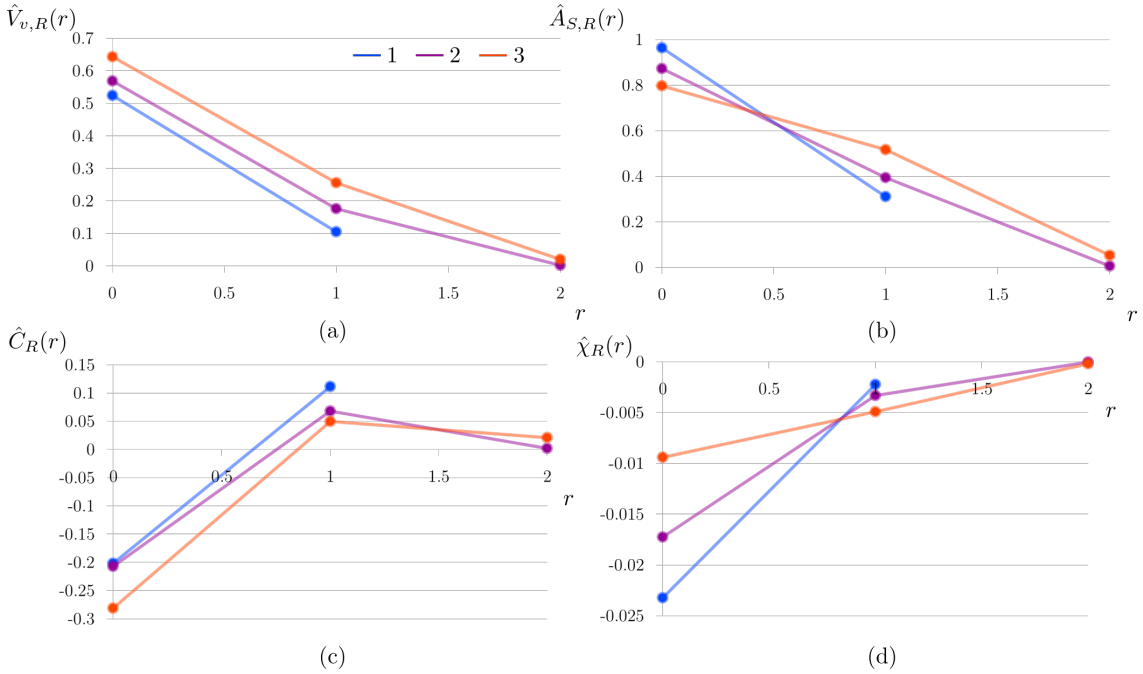


FIGURE 4.11 – (a) $\hat{V}_{v_R}$, (b) $\hat{A}_{S_R}$, (c) $\hat{C}_R$ et (d) $\hat{\chi}_R$ calculés sur 20 réalisations de taille 300^3 de modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes ($L = 5$, $H = 2$ et $l = 2$). Trois modèles sont considérés : modèle 1 : $V_{v_{out}} = 0.45$ et $V_{v_{inc}} = 0$, modèle 2 : $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$, et modèle 3 : $V_{v_{in}} = 0.6$, $V_{v_{out}} = 0.3$ et, $V_{v_{inc}} = 0.3$ et $R_{inc} = 10$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Interprétation des différences entre modèles :

— Modèles 1 et 2 :
$\hat{V}_{v_R}$ est inférieure pour le modèle 1 car la probabilité d'existence de cavités est plus importante pour des fractions volumiques plus grandes. Avec des fractions volumiques $V_{v_{out}} = 0.3$ et $V_{v_{inc}} = 0.5$, le modèle 2 a un volume de vide accessible plus important.
La décroissance est ensuite plus rapide pour le modèle 1 car son volume poreux se ferme plus rapidement, et ne possédant pas d'agrégat, cette fermeture s'effectue partout de la même manière.

— Modèles 1 et 3 :
Bien que la fraction volumique totale de grains ne soit pas égale, tout ce qui a été dit au dessus est valable pour la comparaison des modèles 1 et 3.

— Modèles 2 et 3 :
L'analyse des modèles 2 et 3 est similaire, mais les phénomènes en jeu sont plus complexes à percevoir. Ici, les fractions volumique totales ne sont pas égales. La différence du nombre d'agrégats entre les deux modèles est observée. Pour les deux modèles, les agrégats sont de même taille, et la différence entre $V_{v_{in}}$ et $V_{v_{out}}$ est la même. Seule $V_{v_{inc}}$ varie.
$\hat{V}_{v_R}$ pour le modèle 3 est supérieure à celle du 2. $\hat{A}_{S_R}$ est d'abord plus élevée pour le modèle

2 que pour le 3 puis ce classement s'inverse, pouvant s'expliquer par une quantité d'agrégats distincte. Pour $r = 1$ les agrégats semblent fermés, étant en plus grand nombre pour le modèle 2, l'effet est plus fort. L'inversion des classements traduit également le fait que peu de cavités étaient présentes au départ. Le même raisonnement explique le comportement de $\hat{\chi}_R$. Le comportement de la courbure moyenne est plus surprenant. Le modèle 3 étant plus poreux, sa courbure est plus importante en valeur absolue et ce classement s'inverse pour $r = 1$.

4.2.9 Conclusion : vers une quantification de l'accessibilité

Une nouvelle façon d'utiliser des descripteurs existant pour les rendre sensibles à l'accessibilité, le *A-protocole*, a été ici définie. Ce protocole est basé sur le concept de percolation, définissant l'accessibilité. Sa définition déterministe suivi de la définition de l'estimateur numérique ont été données. Il a été mis en application avec les descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski en 3D. Les subtilités de la catalyse et du flux intra-particulaire amène à définir autrement le concept de la percolation, ne la restreignant pas à l'existence d'un chemin entre deux faces parallèles, mais entre deux faces distinctes d'un parallélépipède englobant. Le pseudo-code ainsi que les détails numériques sont également donnés.
Le comportement d'un descripteur par *A-protocole* est analysé, notamment en ce qui concerne sa sensibilité à la morphologie des grains. Son pouvoir discriminant est mis en valeur par sa sensibilité à l'agrégation. Ces analyses détaillées ont pour avantage de mettre en valeur l'intérêt de l'adaptabilité du descripteur. C'est-à-dire, plusieurs informations de différentes dimensions peuvent être extraites des descripteurs étendus par *A-protocole* : courbes et scalaire, notamment. Nous l'avons appliqué aux descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski en 3D, dont les extensions sont : la fraction volumique accessible $\hat{V}_{v_R}$, la surface spécifique accessible $\hat{A}_{S_R}$, l'intégrale de la courbure moyenne accessible $\hat{C}_R$ et le nombre d'Euler accessible $\hat{\chi}_R$. Nous avons également accès au descripteur scalaire, le *rayon critque* $\hat{r}_c$.
L'ensemble des hypothèses émises dans les illustrations sur images synthétiques des descripteurs, notamment sur l'impact de la formation de cavités, due aux pores de petits diamètres, pourrait être appuyé par l'étude de la granulométrie et un décompte du nombre de composantes connexes à chaque érosion.

4.3 Concept de tortuosité géométrique

4.3.1 Discussion autour du concept de tortuosité

Le concept de tortuosité est un concept flou, pour ne pas dire tortueux, une grande confusion règne dans la littérature (Clennell, 1997 ; Ghanbarian et al., 2013b). Comme nous l'avons mentionné dans la sous-section 2.3.4 et la sous-section 3.5.9, il est difficile de réunir les diverses définitions des multiples applications. La présente analyse ne prétend pas rassembler l'ensemble des définitions, mais de discuter de l'aspect conceptuel de la tortuosité.
L'aspect géodésique des GDTs, qu'il soit ensembliste et/ou fonctionnel, permet de rallonger et/ou retarder la propagation par des contraintes et/ou restrictions, définies spatialement mais pouvant être perçues comme ayant une correspondance temporelle.
La définition de la tortuosité géométrique considérée dans ces travaux, est une normalisation de la BGDT (Lantuéjoul et Beucher, 1981). L'ensemble de l'information topologique se trouve dans la BGDT. Cette normalisation est significative dans l'analyse conceptuelle de la tortuosité. Dans la définition la plus commune de la tortuosité géométrique le rapport entre la BGDT et la DT est calculé. Autrement dit, la distance restreinte est comparée à la distance non restreinte. Par conséquent, la restriction est caractérisée. Il en va de même pour les contraintes.
Dans ces travaux, nous proposons de voir la tortuosité comme la quantification de l'impact d'une contrainte et/ou restriction, sur la GDT. Le cas multi-contraint est analysé dans ce qui suit.

4.3.2 La tortuosité géométrique dans le cas multi-contraint

Avant de rentrer dans le cas multi-contraint général, nous proposons d'illustrer notre raisonnement sur un cas concret, la caractérisation du réseau poreux d'une alumine. Nous considérons une image obtenue par tomographie électronique, segmentée manuellement après reconstruction. Le réseau poreux est ensuite extrait de la segmentation manuelle de la phase solide (Moreaud, Celse et Tihay, 2008). La figure 4.12 présente une coupe du volume que nous considérons.

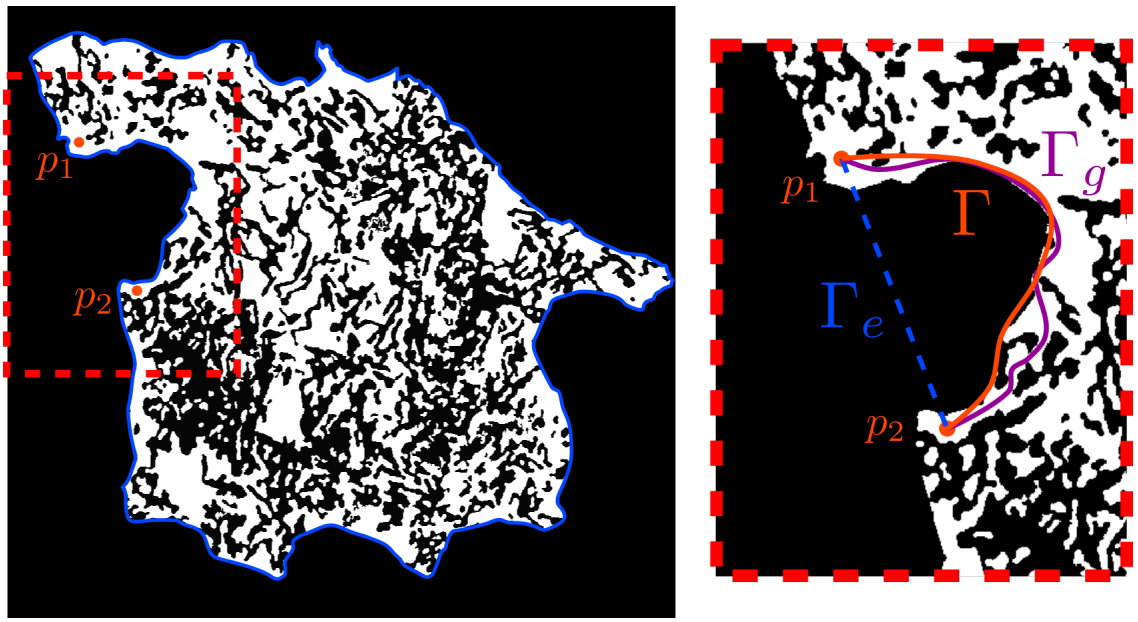


Figure 4.12 – Coupe du volume poreux d'une alumine. Considération de deux points $(p_1, p_2) \in X^2$, et de différents chemins ; Γ_e le chemin euclidien, correspondant à $D(p_2, p_1)$, Γ et Γ_g sont des chemins géodésiques, correspondant à $D_G(p_2, p_1; \mathbb{M})$ et $D_G(p_2, p_1; X, \mathbb{M})$, respectivement.

Un masque non convexe $\mathbb{M}$, restreignant la zone d'intérêt, est utilisé pour la caractérisation d'un tel volume. Nous nous intéressons à décrire la microstructure X, limitée à $\mathbb{M}$. Conserver la définition de tortuosité géométrique de Decker, Jeulin et Tovena (1998) (formule 3.42), considérant le chemin entre les points $(p_1, p_2) \in X^2$, et remplacer simplement $D_G(p_2, p_1; X)$ par $D_G(p_2, p_1; X, \mathbb{M})$ (Γ_g, figure 4.12), conduirait à une quantification erronée.

$$t_{p_1,p_2} = \frac{D_G(p_2, p_1; X, \mathbb{M})}{D(p_2, p_1)} \tag{4.8}$$

En effet, en utilisant l'équation 4.8, la tortuosité géométrique t_{p_1,p_2} caractérise non seulement X, mais la forme de $\mathbb{M}$ également, en comparant $D_G(p_2, p_1; X, \mathbb{M})$ et $D(p_2, p_1)$, chemins Γ_g et Γ_e, respectivement, sur la figure 4.12. La tortuosité géométrique est couramment utilisée pour comparer deux distances ; l'une contrainte et l'autre non. Néanmoins, il est préférable de ne considérer qu'une seule et unique contrainte.
Reprenons le cas où seul X est considéré. La distance euclidienne peut être vue comme une distance restreinte par le masque $\mathbb{M}_0$, une image uniformément mise à 1. τ_{p_1,p_2} peut être définie par :

$$\tau_{p_1,p_2} = \frac{D_G(p_2, p_1; X)}{D(p_2, p_1)} = \frac{D_G(p_2, p_1; X, \mathbb{M}_0)}{D_G(p_2, p_1; \mathbb{M}_0)}. \tag{4.9}$$

La tortuosité géométrique quantifie l'impact d'une contrainte, ou restriction, sur la GDT. Cette subtilité dans la définition est significative. τ_{p_1,p_2} compare deux distances géodésiques entre p_1 et p_2.

Toutes les contraintes ou restrictions nécessaires sont considérées, seule la contrainte ou restriction à caractériser n'est pas prise en compte par la distance géodésique du dénominateur.
Pour le cas de l'alumine, dont les restrictions sont X et $\mathbb{M}$, nous obtenons la nouvelle définition suivante :

$$\tau_{p_1,p_2} = \frac{D_G(p_2,p_1;X,\mathbb{M})}{D_G(p_2,p_1;\mathbb{M})}. \tag{4.10}$$

De cette façon, X, et uniquement X, est caractérisé, en comparant $D_G(p_2,p_1;X,\mathbb{M})$ et $D_G(p_2,p_1;\mathbb{M})$, chemins Γ_g et Γ, respectivement, comme illustré sur la figure 4.12.
Étendons maintenant cette relation à un cas multi-contraint, avec un nombre de contraintes et/ou restrictions $\zeta \in \mathbb{N}^*$, $\zeta \geq 1$. Soient Ω un ensemble de ζ contraintes et/ou restrictions : $\Omega = \{\omega_i\}_{i\in[\![0,\zeta-1]\!]}$, et Υ un sous-ensemble de Ω ; $\Upsilon = \{\upsilon_j\}_{j\in[\![0,\vartheta-1]\!]}$, avec $\vartheta < \zeta$, et, pour tout $j \in [\![0,\vartheta-1]\!]$, il existe un $i \in [\![0,\zeta-1]\!]$, tel que $\upsilon_j = \omega_i$. L'extension de la formule 4.10, à la caractérisation de Υ amène à la relation suivante :

$$\tau_{p_1,p_2} = \frac{D_G(p_2,p_1;\Omega)}{D_G(p_2,p_1;\Omega\setminus\Upsilon)}. \tag{4.11}$$

Dans le cas d'une image binaire $\mathbb{I}$, avec le réseau poreux X et le masque $\mathbb{M}$, nous obtenons $\Omega = \{X,\mathbb{M}\}$, $\zeta = 2$ et, $\Upsilon = \{X\}$, $\vartheta = 1$.
Cette relation est évidemment vraie pour les GDT de manière générale ; la BGDT comme la FGDT, même si la notation de la BGDT est utilisée.

4.4 *M-tortuosité*

4.4.1 Introduction : estimation d'une tortuosité pour la caractérisation globale de la structure

Cette section est divisée de la manière suivante. La définition déterministe du descripteur est donnée, suivie par la définition de l'estimateur de la *M-tortuosité*. La nécessité d'un algorithme efficace, notamment en temps de calcul, empêche la considération de la définition déterministe, et par conséquent, entraîne la définition d'un estimateur de la version déterministe du descripteur. L'utilisation d'une méthode de Monte-Carlo sur le squelette homotopique Sk du réseau X est expliquée et justifiée. La généralisation de cette définition par facteurs puissances est proposée, ainsi que les propriétés que respecte la *M-tortuosité* : invariances par translation, rotation et homothétie, et stabilité par répétition d'une structure périodique. Enfin, une analyse du comportement de la valeur de la *M-tortuosité*, l'unique scalaire final $\hat{\tau}_M$, est donnée, en appliquant la *M-tortuosité* à des images synthétiques.
Pour une lecture plus facile, nous considérons pour le cas ensembliste, deux restrictions : le réseau poreux X et le masque $\mathbb{M}$. Ce sont les restrictions qui seront considérées pour notre application principale. Pour une définition générale de la *M-tortuosité*, il suffit d'utiliser la définition de la tortuosité géométrique dans le cas multi-contraint, donnée plus haut, relation 4.11.
La *M-tortuosité* a été présentée aux 40^{me}, 41^{me} et 42^{me} journées de la section française de l'"International Society for Stereology" (ISS France) sous forme de présentations orales, au 11^{me} colloque international de la caractérisation de solides poreux (COPS-XI) sous forme de présentation orale, au 12^{me} congrès européen de la stéréologie et de l'analyse d'images (ECSIA 2017) sous forme de présentation orale, au congrès international stéréologie, statistiques spatiales et géométrie stochastique (S4G 2018), à l'"International Workshop on the physics and mechanics of random structures : from morphology to material properties", en 2018, sous forme d'une présentation orale, et finalement, à la conférence Matériaux en 2018, sous forme d'une présentation orale (keynote). La *M-tortuosité* a fait l'objet d'un article de revue (Chaniot et al., 2019). Ce descripteur a également fait partie d'une présentation poster au "Workshop on Information Optics" 2018, aboutissant sur la publication d'un article de conférence (Moreaud et al., 2018).

4.4.2 Définition déterministe

Notations

Les notations de la sous-section 3.3.1 sont utilisées. Soit $c \in \mathbb{R}^3$ le centre de masse de $X \cap \mathbb{M}$. Soit $S = \{p_i\}_{i \in [\![0, N-1]\!]}$ un ensemble de N points distincts échantillonnés, tels que pour tout $i \in [\![0, N-1]\!]$, $p_i \in X$. La notation $D_G(S; X, \mathbb{M})$ est utilisée pour la carte 3D de distance géodésique, et pour tout $x \in X$, restreint à $\mathbb{M}$, $D_G(x, S; X, \mathbb{M})$ est la valeur de la distance géodésique au point x, de S, restreint par X et $\mathbb{M}$.

Transformée en distance géodésique

La transformée en distance géodésique binaire, BGDT, est définie dans la sous-section 3.4.4.

Tortuosité géométrique

Pour chaque $(x, y) \in X^2$, de sorte que $x \neq y$ et $x \neq c$, la tortuosité géométrique entre x et y, nommée $\tau_{x,y}$, est définie comme le rapport de la distance géodésique restreinte par X et $\mathbb{M}$ à la distance géodésique restreinte par $\mathbb{M}$.

$$\tau_{x,y} = \frac{D_G(y, x; X, \mathbb{M})}{D_G(y, x; \mathbb{M})} \tag{4.12}$$

où x désigne le point source, et y le point final.

M-coefficient

Étant donné $x \in X$, $x \neq c$, le *M-coefficient* associé à x, C_x, est défini comme la moyenne des tortuosités géométriques, $\tau_{x,y}$, où les poids respectifs sont les distances géométriques $D_G(y, x; X, \mathbb{M})$.

$$C_x = \frac{\displaystyle\int_{X \setminus \{x\}} D_G(y, x; X, \mathbb{M}).\tau_{x,y} \, \mathrm{d}y}{\displaystyle\int_{X \setminus \{x\}} D_G(y, x; X, \mathbb{M}) \, \mathrm{d}y} \tag{4.13}$$

La pondération utilisant les distances géodésiques (Berrocal et al., 2016), permet de donner plus d'importance aux longs chemins, considérant qu'ils sont plus représentatifs de la tortuosité globale de la structure poreuse.

M-scalaire

La valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire* τ_M, est définie comme la moyenne de $\{C_x\}_{x \in X \setminus \{c\}}$, où les poids respectifs sont les distances euclidiennes à c, $D(x, c)$.

$$\tau_M = \frac{\displaystyle\int_{X \setminus \{c\}} D(x, c).C_x \, \mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{X \setminus \{c\}} D(x, c) \, \mathrm{d}x} \tag{4.14}$$

L'idée présidant à cette seconde pondération est proche de la précédente : plus un point est éloigné du centre de masse du réseau, plus la probabilité d'obtenir de longues trajectoires dans le *M-coefficient* associé, est grande.

À ce stade, une telle formulation ne prend pas en compte le cas des composantes déconnectées. Cela nous amènerait à les considérer séparément. En fait, il est possible de traiter simultanément toutes les composantes connexes en utilisant une formulation que nous allons maintenant décrire.

Redéfinition du *M-coefficient* et du *M-scalaire*

Dans cette perspective, nous remplaçons l'équation 4.13 par l'équation 4.15, et l'équation 4.14 par l'équation 4.16. Le *M-coefficient* associé à x est défini, pour $x \in X$ donné, $x \neq c$, en utilisant la moyenne harmonique des tortuosités géométriques $\tau_{x,y}$, pondérée par l'inverse des distances géométriques respectives $D_G(y, x; X, \mathbb{M})$.

$$C_x^{-1} = \frac{\displaystyle\int_{X\setminus\{x\}} \frac{1}{D_G(y,x;X,\mathbb{M})}\mathrm{d}y}{\displaystyle\int_{X\setminus\{x\}} \frac{1}{D_G(y,x;X,\mathbb{M}).\tau_{x,y}}\mathrm{d}y} \quad \text{si} \int_{X\setminus\{x\}} \frac{1}{D_G(y,x;X,\mathbb{M})}\mathrm{d}y \neq 0 \tag{4.15}$$

La moyenne harmonique est définie comme la réciproque de la moyenne arithmétique des réciproques des valeurs, ici les tortuosités géométriques. Le dénominateur est égal à zéro seulement si x est isolé, c'est-à-dire n'est connecté à aucun point de X. Dans ce cas, nous imposons $C_x = 0$.
La valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire* τ_M, est défini comme la moyenne harmonique de $\{C_x^{-1}\}_{x\in X\setminus\{c\}}$, pondérée par l'inverse de la distance euclidienne respective à c, $D(x, c)$.

$$\tau_M = \frac{\displaystyle\int_{X\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c)}\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{X\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_x^{-1}}\mathrm{d}x} \quad \text{si} \int_{X\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_x^{-1}}\mathrm{d}x \neq 0 \tag{4.16}$$

Cette formulation permet naturellement de prendre en compte les déconnexions, correspondant à une distance géodésique infinie. L'intégrale du dénominateur est égale à zéro seulement si chaque point de $X \setminus \{c\}$ est déconnecté des autres.

Malheureusement en pratique, cette façon déterministe de définir le descripteur de *M-tortuosité*, T_M, est difficile à appliquer sur de gros volumes. Par conséquent, un estimateur de la *M-tortuosité*, $\hat{T}_M$, est nécessaire, et ceci sera fait en utilisant une étape de squelettisation, et une approche par échantillonnage ponctuel (méthode de Monte-Carlo). La section suivante présente les différentes étapes qui définissent $\hat{T}_M$, l'estimateur de *M-tortuosité*.

4.4.3 Estimateur de *M-tortuosité*

La tortuosité géométrique est basée sur la normalisation de la GDT (Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Decker, Jeulin et Tovena, 1998). Lors du calcul de la tortuosité entre deux points, l'un d'eux doit être défini comme point source ; la GDT est alors propagée à partir de ce point source dans l'ensemble du réseau X. Ainsi, pour un point source donné nous obtenons une carte entière de distances géodésiques. La version idéale pour un estimateur de Monte-Carlo de la définition déterministe précédente serait de tirer aléatoirement, à chaque fois, deux points entre lesquels nous estimerions la tortuosité.
Or, l'un de nos objectifs est l'efficacité en temps de calcul. La considération de la carte de distances géodésiques complète n'est donc pas envisageable. D'un autre côté, afin d'extraire le plus d'information de la carte de distances géodésiques, nous souhaitons éviter de n'utiliser qu'une seule valeur, celle du second point, et considérer plusieurs points, convenablement échantillonnés dans X.
De plus, la représentativité étant aussi un point clé, un unique point source n'est pas suffisant. Différents points sources seront alors échantillonnés dans X. La considération de plusieurs points

distincts pour chaque point source, aura également pour effet de diminuer le temps de calcul vis-à-vis de la méthode idéale, car moins de points sources auront besoin d'être considérés, pour un nombre de chemins équivalent.
Enfin, pour éviter un nouvel échantillonnage à chaque nouveau point source, nous considérons toujours le même échantillonnage de points, et modifierons simplement le point source parmi l'échantillonnage aléatoire initial, fixé une fois pour toutes. Cela entraînera une redondance dans les chemins, notamment car chaque chemin sera considéré deux fois. Par conséquent, un biais supplémentaire est introduit, mais dont l'impact est faible car ce descripteur s'avère, comme nous le verrons, avoir un bon pouvoir discriminant.

Squelettisation

La plupart des méthodes numériques doivent trouver un bon équilibre entre précision et efficacité en temps de calcul. La squelettisation, utilisée comme pré-traitement de X, permet d'abord de diminuer le temps de calcul. Un squelette peut être défini de plusieurs façons (Saha, Borgefors et Baja, 2016 ; Tagliasacchi et al., 2016). Dans ce travail, nous avons choisi la méthode par amincissement de (Lohou et Bertrand, 2005), utilisant la notion de point P-simple. Le squelette obtenu, appelé Sk, est théoriquement le plus petit sous-ensemble homotopique de X.
De toute évidence, le calcul utilisant le squelette biaise les résultats, mais ce biais est intentionnel. Lorsque nous observons un pore sinueux, nous caractérisons intuitivement sa sinuosité, en considérant son axe médian. La figure 4.13 présente une situation de base. Intuitivement, nous aimerions une différence significative de tortuosité géométrique entre le pore droit et le pore sinueux.

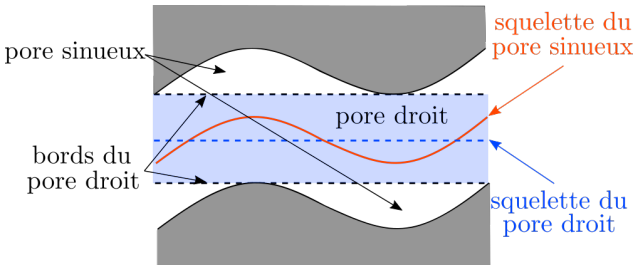


Figure 4.13 – Deux pores (lignes noires) ; un droit (lignes pointillées) et un sinueux (lignes courbes). Le squelette des deux pores est représenté : la ligne pointillée bleue droite pour le pore droit, et la ligne courbe rouge pour le pore sinueux.

Hors du squelette, beaucoup de points seront atteignables en ligne droite, soit un grand pourcentage de tortuosités égales à 1, qui vont "cacher" les fortes tortuosités, lesquelles caractérisent, et surtout, discriminent mieux le réseau. Le calcul de la tortuosité géométrique sur le squelette augmente donc la différence entre les deux pores de la figure 4.13. Dans la sous-section 4.4.4, un cas spécifique illustre cette hypothèse en comparant la distribution des distances des deux cas, avec et sans squelettisation.
La squelettisation permet également une distribution moins dispersée des distances, puisque la proportion de tortuosités proches de 1 diminue (figure 4.14). De plus, le squelette homotopique permet d'avoir une certaine stabilité par rapport à l'érosion morphologique. Cette caractéristique est importante, car nous visons un coefficient de tortuosité géométrique égal pour deux pores sinueux de forme identique, même axe médian, mais avec des étroitesses distinctes. Ceci est d'un intérêt particulier pour l'opérateur de *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, qui sera défini ensuite.
Pour toutes ces raisons, l'opérateur de *M-tortuosité* $\hat{T}_M$ est défini sur Sk, et non sur X.

Échantillonnage

L'échantillonnage est évidemment restreint au masque $\mathbb{M}$.

Échantillonnage $1D$: Cette première stratégie d'échantillonnage correspond à un échantillonnage uniforme dans Sk. Sk peut être réécrit : $Sk = \{x_i\}_{i\in[\![0,\ |Sk|-1]\!]}$, ce qui peut être vu comme une indexation, avec $|Sk|$ le nombre d'éléments du squelette. Nous tirons uniformément au hasard N points distincts dans $Sk \setminus \{c\}$, définissant ainsi S, selon la distribution uniforme $U([\![0,\ |Sk|-1]\!])$.

Échantillonnage stratifié : Cette seconde stratégie d'échantillonnage correspond à une densité uniforme de points échantillonnés dans $\mathbb{I}$ (Neyman, 1934). Soit $\{W_i\}_{i\in[\![0,\ K-1]\!]}$ un ensemble de K sous-images de $\mathbb{I}$ avec $K = k^3$, $k \in \mathbb{N}$ et 3 correspond à la dimension spatiale. Si $Sk \cap W_i \neq \emptyset$, comme précédemment, un point est uniformément tiré dans $Sk \cap W_i \setminus \{c\}$. Les N points sont échantillonnés dans $Sk \setminus \{c\}$, avec $N \leq K$, définissant ainsi S.

Tortuosité géométrique

Étant donné S, la tortuosité géométrique entre $p_n \in S$ et $p_m \in S$, $m \neq n$, appelée $\tau_{n,m}$, est définie par

$$\tau_{n,m} = \frac{D_G(p_m, p_n; Sk, \mathbb{M})}{D_G(p_m, p_n; \mathbb{M})} \tag{4.17}$$

avec p_n le point source, et p_m le point final.

M-coefficient

Étant donné $n \in [\![0, N-1]\!]$, le *M-coefficient* estimé $\hat{C}_n$ est défini ainsi

$$\hat{C}_n^{-1} = \frac{\displaystyle\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m, p_n; Sk, \mathbb{M})}}{\displaystyle\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m, p_n; Sk, \mathbb{M}).\tau_{n,m}}} \quad \text{si,} \quad \sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m, p_n; Sk, \mathbb{M})} \neq 0. \tag{4.18}$$

M-scalaire

L'évaluation de la valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire* estimé $\hat{\tau}_M$, est définie comme suit

$$\hat{\tau}_M = \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c)}}{\displaystyle\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_n^{-1}}} \quad \text{si} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_n^{-1}} \neq 0. \tag{4.19}$$

Le descripteur de *M-tortuosité*, $\hat{T}_M$, appliqué à un squelette du réseau poreux Sk, est défini par les étapes précédentes :

— squelettisation,

— échantillonnage,
— calculs des distances géodésiques,
— tortuosités géométriques,
— *M-coefficients* et,
— valeur de la *M-tortuosité*, nommé *M-scalaire*.

La *M-tortuosité* est adaptable au sens où elle fournit un ensemble de descripteurs à différentes dimensions. Une carte 3D de tortuosités relatives moyennes peut être extraite (présentée sous-section 4.4.7), dont l'histogramme, peut caractériser globalement la structure. La distribution des distances géodésiques tenant compte de la contrainte et/ou restriction à caractériser, est aussi significative, tout comme la distribution des tortuosités géométriques pour chaque couple de points. La distribution des *M-coefficients*, et les *M-coefficients* eux-mêmes, ou la valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire* $\hat{\tau}_M$, peuvent aussi être considérés comme des descripteurs.

4.4.4 Utilisation d'un processus de Monte Carlo sur le squelette : explication

Illustrons notre propos par une réalisation d'un modèle booléen de taille 300^3, avec une fraction volumique $V_v = 0.7$ de sphères à rayon constant $r = 10$. Les calculs suivants sont faits sur le réseau de sphères, et non l'ensemble complémentaire, et sur le squelette de ce réseau, uniquement à des fins de comparaison. Le masque $\mathbb{M}$ est ici égal à $\mathbb{M}_0$.
Étant donnés deux points appartenant au squelette de la phase d'intérêt de la microstructure donnée, les deux valeurs d et g, de leur distance euclidienne et leur distance géodésique, respectivement, peuvent être représentées comme un point (d, g) dans un système de coordonnées. En faisant cela pour un grand nombre de couples de points (voir exemple dans la figure 4.14), nous obtenons une sorte de "jet" directionnel, au-dessus de la ligne neutre $d = g$. Cette dernière correspond aux emplacements ayant une tortuosité égale à 1. Les résultats avec et sans étape de squelettisation sont présentés pour les mêmes couples de points, dont les différences sont mises en évidence (disques, carrés et triangles sur la figure 4.14). La squelettisation permet d'augmenter la valeur de tortuosité géométrique, et surtout d'augmenter la différence entre deux microstructures, en étant plus sensible aux petites variations. De toute évidence, plus le réseau est tortueux, plus ce nuage de points s'éloigne de la ligne neutre ; un premier candidat pour être un "coefficient de tortuosité" pourrait être la moyenne des différentes pentes g / d. En fait, comme nous l'avons vu plus haut, il est plus intéressant de travailler avec les ratios inverses d / g. Ces calculs reposant sur un échantillonnage, les coefficients obtenus avec deux échantillons différents seront-ils raisonnablement proches ? Au lieu de fonder notre approche sur une densité bivariée "abstraite" sous-jacente, qui serait en quelque sorte une référence sur laquelle différents échantillonnages seraient effectués, nous avons préféré opérer sur des simulations avec un très bon degré de reproductibilité, comme nous allons le voir.
La figure 4.14(b) montre un nuage de points, qui peut être considéré comme une fonction de densité de probabilité. Un opérateur numérique, basé sur la méthode de Monte Carlo, peut être un bon estimateur d'une telle densité, si et seulement si, certaines conditions sont remplies (Caflisch, 1998). Tout d'abord, nous sommes dans un ensemble borné, Sk. Deuxièmement, considérons la situation où au minimum deux points sont connectés. La situation "au moins deux points connectés" est admise, car dans le cas contraire, notre estimateur n'aurait aucun intérêt. De plus, les fonctions à intégrer pour le calcul du *M-coefficient* et du *M-scalaire* sont positives (formules 4.15 et 4.16). Dans ces conditions, le descripteur est intégrable et positif, et ainsi appartient à l'espace L^1, définissant les fonctions à valeur dans $\mathbb{R}$ dont la valeur absolue est intégrable. Troisièmement, avec ces mêmes conditions, notre descripteur appartient également à l'espace L^2 : fonctions de carré intégrable. D'après Caflisch (1998), ces trois propriétés amène à dire que notre estimateur et sa variance existent.
Par conséquent, l'estimateur Monte-Carlo converge. Il reste donc à vérifier quel nombre d'échantillons est suffisamment grand pour garantir une bonne stabilisation ; atteindre le régime asymptotique.
Pratiquement, nous générons 100 réalisations d'un modèle booléen de taille 200^3 et de fraction

volumique $V_v = 0.7$, de sphères de rayon constant $r = 3$. Nous calculons le squelette homotopique (Lohou et Bertrand, 2005) de l'ensemble complémentaire de l'union des sphères pour montrer la décroissance de la variance en $1/N$, où N est le nombre de points échantillonnés, en utilisant un échantillonnage 1D. La figure 4.15 affiche la variation de $N\sigma^2$, avec σ^2 la variance de $\hat{\tau}_M$, en fonction de N. Afin de diminuer les temps de calcul, nous choisissons de faire les calculs de $\hat{\tau}_M$ en utilisant les distances locales $(1, 2, 3)$. L'analyse de la stabilisation est qualitative ; la valeur de N pour laquelle la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%, l_σ, se stabilise est recherchée. Par conséquent, le choix des distances locales n'a pas d'influence. La stabilisation constatée de cette courbe valide le fait que nous sommes dans un domaine asymptotique, atteint pour $N \geq 25$ environ.

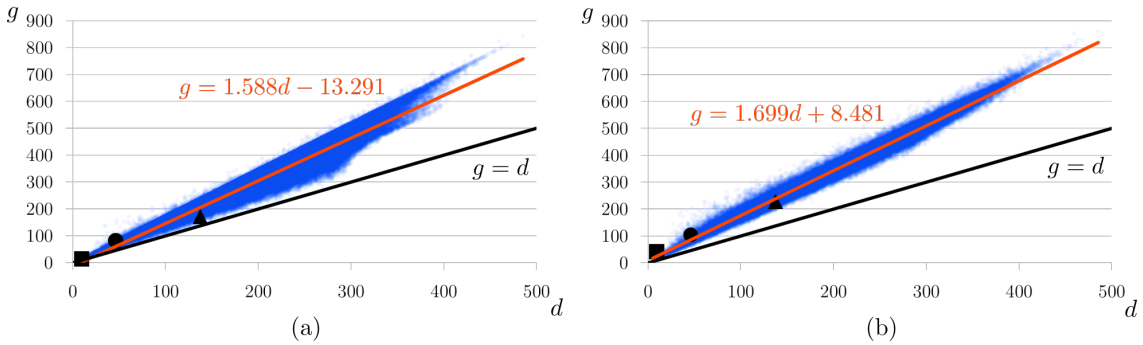


Figure 4.14 – Cas sans squelettisation (a) et avec squelettisation (b). Diagramme de dispersion des coordonnées $(d,\ g)$: d (resp. g) est la distance euclidienne (resp. distance géodésique) d'une paire de points. 520 points sont échantillonnés, chaque paire d'emplacements est traitée. La régression linéaire du nuage de points est affichée (ligne orange) avec son équation, et la ligne de référence $g = d$ correspond à une tortuosité géométrique égale à un. Trois couples spécifiques de points sont représentées par un carré noir (respectivement cercle et triangle).

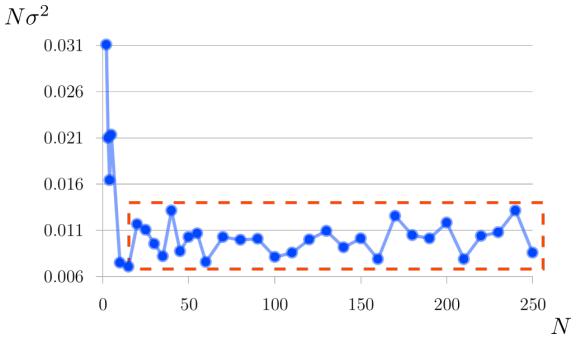


Figure 4.15 – Stabilisation de $N\sigma^2$, σ^2 la variance de $\hat{\tau}_M$ (formule 4.48), sur les 100 réalisations d'un modèle booléen de sphères de rayon constant $R = 3$, de taille 200^3 et de fraction volumique $V_v = 0,7$, en fonction de N. Zone de stabilisation illustrée par une boîte en pointillés oranges.

4.4.5 Propriétés de la *M-tortuosité*

L'estimateur de *M-tortuosité*, en tant que descripteur topologique, doit vérifier certaines propriétés d'invariance. En raison de sa définition, la GDT est déjà invariante par translation et rotation. Dans cette partie, les propriétés d'invariance et de stabilité par répétition d'une structure périodique, de la *M-tortuosité*, sont établies.
Pour une meilleure lisibilité, le masque $\mathbb{M}$ est pris égal à $\mathbb{M}_0$, il n'y a donc pas d'intérêt à le considérer dans les calculs.

Invariance par translation

Soit $\mathfrak{T}$ la translation définie par le vecteur $t \in \mathbb{R}^3$.

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}\colon \mathbb{R}^3 &\to \mathbb{R}^3 \\ x &\mapsto x + t \end{aligned}$$

Soit $\mathbb{I}_t$ l'ensemble translaté de $\mathbb{I}$ par le vecteur t. Soit S_t et Sk_t les ensembles translatés de S, l'ensemble des points sources, et Sk, le squelette homotopique de X, respectivement. Par définition, la GDT est invariante par rapport à la translation. Ce résultat est évidemment vrai pour la DT. La tortuosité géométrique est alors invariante en translation. Quel que soient $x \in Sk$ et $t \in \mathbb{R}^3$,

$$\begin{aligned} \tau_{y+t,x+t} &= \frac{D_G(x+t, y+t; Sk_t)}{D(x+t, y+t)} \\ &= \frac{D_G(x, y; Sk)}{D(x, y)} = \tau_{y,x}. \end{aligned} \tag{4.20}$$

Les relations 4.47 et 4.20 nous permettent de dire que les *M-coefficients* sont invariants par translation. Par conséquent, $\hat{\tau}_M^{(t)}$ est égal à $\hat{\tau}_M$.
Finalement, le descripteur *M-tortuosité*, $\hat{T}_M$, est invariant par translation.

Invariance par rotation

Soit $\mathfrak{R}$ la rotation avec les angles d'Euler (θ, ϕ), définis par la matrice $M_{\theta,\phi} \in \mathcal{M}_{3,3}(\mathbb{R})$,

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}\colon \mathbb{R}^3 &\to \mathbb{R}^3 \\ x &\mapsto M_{\theta,\phi}.x \ . \end{aligned}$$

Soit $\mathbb{I}_{\theta,\phi}$ le résultat de la rotation d'angles (θ, ϕ) de $\mathbb{I}$. Il s'ensuit $S_{\theta,\phi}$ et $Sk_{\theta,\phi}$, représentant les ensembles après rotation de S et Sk, respectivement. Comme précédemment, la GDT est invariante par rapport à la rotation. En appliquant le même raisonnement que pour la translation, il n'y a aucune difficulté à prouver que le descripteur de *M-tortuosité*, $\hat{T}_M$, est invariant par rapport à la rotation.

Invariance par homothétie

Soit $\mathfrak{H}$ la transformée homothétique définie par son centre $O \in \mathbb{R}^3$ et son rapport $\lambda \in \mathbb{R}^*$.

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}\colon \mathbb{R}^3 &\to \mathbb{R}^3 \\ x &\mapsto O + \lambda \vec{Ox} \end{aligned}$$

Soit $\mathbb{I}_{O,\lambda}$ l'ensemble homothétique de $\mathbb{I}$, par une homothétie de centre O et de rapport λ. Soit $S_{O,\lambda}$ et $Sk_{O,\lambda}$ les ensembles homothétiques de S et Sk, respectivement. Quel que soient $(x, y) \in Sk^2$, pour tout $O \in \mathbb{R}^3$ et pour tout $\lambda \in \mathbb{R}^*$

$$D_G(x_{O,\lambda}, S_{O,\lambda}; Sk_{O,\lambda}) = \lambda . D_G(x, S; Sk). \tag{4.21}$$

La DT respecte aussi cette relation. Par conséquent, la tortuosité géométrique entre $x_{O,\lambda}$ et $y_{O,\lambda}$ est définie par,

$$\begin{aligned} \tau_{y_{O,\lambda},x_{O,\lambda}} &= \frac{D_G(x_{O,\lambda}, y_{O,\lambda}; Sk_{O,\lambda})}{D(x_{O,\lambda}, y_{O,\lambda})} \\ &= \frac{\lambda . D_G(x, y; Sk)}{\lambda . D(x, y)} = \tau_{y,x}. \end{aligned} \tag{4.22}$$

Les relations 4.47 et 4.22 nous permettent de dire que les *M-coefficients* sont invariants par homothétie. Donc, le *M-scalaire* est égal à,

$$\begin{aligned}\hat{\tau}_{M,O,\lambda} &= \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_{n,O,\lambda}, c_{O,\lambda})}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_{n,O,\lambda}, c_{O,\lambda}).\hat{C}_n^{-1}}} \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{\lambda D(p_n, c)}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{\lambda D(p_n, c).\hat{C}_n^{-1}}} = \hat{\tau}_M.\end{aligned} \tag{4.23}$$

Finalement, $\hat{T}_M$ est invariant par homothétie.

Stabilité par répétition d'une structure périodique

La structure périodique est définie par la fonction I_0. L'image $\mathbb{I}_0$, définie par I_0 et $\mathcal{I}_0$, avec X_0 l'ensemble des points caractéristiques. $\mathcal{I}_0$ est un cube, comme illustrée sur les figures 4.16 et 4.17, et $\partial\mathcal{I}_0$ l'ensemble de ces faces.

Proposition 1 *Soit I_0 une fonction périodique dans les trois directions spatiales. $\mathbb{I}_0$ est nommée ici la cellule unitaire. $(T_x, T_y, T_z) \in \mathbb{N}^3$ sont les périodes pour les trois directions spatiales, respectivement, et sont également les dimensions de $\mathbb{I}_0$. Soit $\mathbb{I}$ une répétition de q fois $\mathbb{I}_0$ dans les trois directions spatiales de $\mathbb{R}^3$. Si q tend vers l'infini, et N est assez élevé, $\hat{\tau}_M$ converge. En d'autres termes, il existe un $\tau \in \mathbb{R}$ tel que,*

$$\lim_{q\to\infty} \hat{T}_M(Sk) = \tau. \tag{4.24}$$

La preuve de cette proposition de stabilité de $\hat{T}_M$, utilise le fait que l'intégralité de l'information topologique est contenue dans $\mathbb{I}_0$.
Pour des raisons didactiques, $\mathbb{I}$ est considérée ici comme une concaténation de 3 fois $\mathbb{I}_0$ dans la direction x uniquement (figure 4.16). Pour ces mêmes raisons, les illustrations sont en 2D (figures 4.16 et 4.17), et les calculs sont effectués dans un plan 2D de $\mathbb{R}^3$. De plus, nous nous concentrerons sur des points très spécifiques, comme nous le montrons ci-dessous, à des fins d'illustration. Les résultats peuvent être étendus à n'importe quelle image périodique $\mathbb{I}$, définie comme une répétition de q fois $\mathbb{I}_0$, dans chaque direction spatiale de $\mathbb{R}^3$, et pour tout couple de points.

Soit $(p, p_0) \in Sk_0^2$, et p_1 et p_2, deux points de Sk, définis par

$$\begin{aligned}p_1 &= p_0 + (T_x, 0, 0) \\ p_2 &= p_0 + 2.(T_x, 0, 0).\end{aligned} \tag{4.25}$$

Soit $p_{k_0} \in Sk_0 \cap \partial\mathcal{I}_0$ défini par,

$$\begin{aligned}D_G(p_1, p; Sk) =& D_G(p_{k_0}, p; Sk) \\ &+ D_G(p_1, p_{k_0}; Sk).\end{aligned} \tag{4.26}$$

Redéfinir la GDT dans le cas spécifique d'une image périodique (Coeurjolly, 2008) donne,

$$\begin{aligned}D_G(p_1, p; Sk) =& D_G(p_{k_0}, p; Sk) \\ &+ D_G(p_0, p_{l_0}; Sk),\end{aligned} \tag{4.27}$$

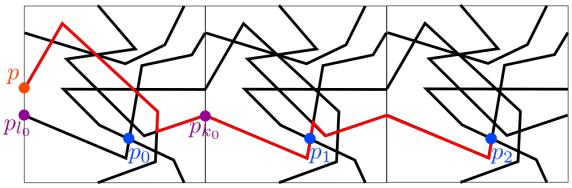


FIGURE 4.16 – Schéma de $\mathbb{I}$, concaténation de trois fois $\mathbb{I}_0$ (premier "carré"), les lignes noires représentent le squelette Sk, du réseau poreux X. Représentation de certaines positions possibles de p et p_0, et les positions correspondantes de p_1, p_2, p_{k_0} et p_{l_0}. Les chemins géodésiques entre p et p_1, et entre p et p_2, sont représentés (courbes rouges).

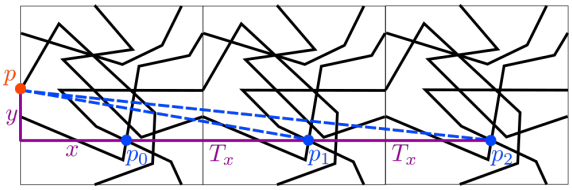


FIGURE 4.17 – Schéma de $\mathbb{I}$, concaténation de trois fois $\mathbb{I}_0$ (premier "carré"), et représentation de certaines positions possibles de p et p_0, et les positions correspondantes de p_1, p_2, p_{k_0} et p_{l_0}. Les distances euclidiennes entre p et p_1 et entre p et p_2, sont représentées avec leurs projections orthogonales sur les directions x et y, en utilisant $(x, y) \in \mathbb{R}^2$ et $T_x \in \mathbb{R}$.

avec $p_{l_0} \in Sk_0 \cap \partial\mathcal{I}_0$, comme montré sur la figure 4.16.
Considérons désormais la distance géodésique entre p and p_2. En utilisant le même schéma, nous obtenons :

$$\begin{aligned} D_G(p_2, p; Sk) =& D_G(p_{k_0}, p; Sk) \\ &+ D_G(p_{k_0}, p_{l_0}; Sk) \\ &+ D_G(p_0, p_{l_0}; Sk). \end{aligned} \tag{4.28}$$

La distance euclidienne est également nécessaire pour la définition de la tortuosité géométrique. Considérant $(x, y) \in \mathbb{R}^2$, les projections orthogonales de $p\vec{p}_0$, comme représenté sur la figure 4.17, les distances euclidiennes entre p et p_1 et entre p et p_2 peuvent être écrites, respectivement,

$$\begin{aligned} D(p_1, p) &= \sqrt{y^2 + (x + T_x)^2} \\ D(p_2, p) &= \sqrt{y^2 + (x + 2.T_x)^2}. \end{aligned} \tag{4.29}$$

Généralisons ces concepts. $\mathbb{I}$ est maintenant une concaténation de q fois $\mathbb{I}_0$ dans la direction x, et $p_q \in X$ le point défini par,

$$p_q = p_0 + q.(T_x, 0, 0). \tag{4.30}$$

Les distances géodésique et euclidienne entre p et p_q sont, respectivement,

$$\begin{aligned} D_G(p_q, p; Sk) =& D_G(p_{k_0}, p; Sk) \\ &+ (q-1).D_G(p_{k_0}, p_{l_0}; Sk) \\ &+ D_G(p_0, p_{l_0}; Sk) \\ D(p_q, p) =& \sqrt{y^2 + (x + q.T_x)^2}. \end{aligned} \tag{4.31}$$

Nous avons les limites suivantes,

$$\begin{aligned} \lim_{q\to\infty} \frac{D_G(p_q, p; Sk)}{q.D_G(p_{k_0}, p_{l_0}; Sk)} &= 1 \\ \lim_{q\to\infty} \frac{D(p_q, p)}{q.T_x} &= 1. \end{aligned} \tag{4.32}$$

Donc τ_q, la tortuosité géométrique entre p et p_q, est telle que,

$$\lim_{q\to\infty} \tau_q = \tau_{l_0,k_0} \tag{4.33}$$

Cela signifie que pour q assez élevé, en utilisant les équivalences précédentes, $\hat{C}_{n,q}$ peut être exprimé en utilisant les tortuosités géométriques de chaque trajectoire de percolation de $\mathbb{I}_0$, ici seule la direction x est considérée.

$$\hat{C}_{n,q}^{-1} = \frac{\sum_{i=0}^{N-1}\sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{A_{i,j,q}.D_G(p_{k_j}, p_{l_i}; Sk)}}{\sum_{i=0}^{N-1}\sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{A_{i,j,q}.D_G(p_{k_j}, p_{l_i}; Sk).\tau_{l_i,k_j}}} \tag{4.34}$$

où $A_{i,j,q} \in \mathbb{N}$ est un coefficient dépendant du point final p_q, et du chemin de percolation (p_{l_i}, p_{k_j}), et p_{l_i}, p_{l_i} et p_{k_j} appartenant à deux faces différentes de $\mathbb{I}_0$, dans ce cas deux faces opposées.
Soit $\mathbb{I}$ et $\mathbb{I}'$ deux images générées par concaténation de q et $q-1$ fois $\mathbb{I}_0$, respectivement. Soit $C_{n,q}$ et $C_{n,q-1}$ deux *M-coefficients* estimés, reliés aux mêmes points de départ p et au même ensemble de points finaux. En utilisant les approximations précédentes,

$$\lim_{q\to\infty} \frac{\hat{C}_{n,q-1}}{\hat{C}_{n,q}} = 1. \tag{4.35}$$

Il existe $C \in \mathbb{R}^*$ telle que,

$$\lim_{q\to\infty} \hat{C}_{n,q} = C. \tag{4.36}$$

Comme dit précédemment, tous ces calculs sont étendus à n'importe quelle image $\mathbb{I}$ définie comme une concaténation de q fois $\mathbb{I}_0$, dans chaque direction spatiale de $\mathbb{R}^3$ et pour n'importe quel couple de points.
Finalement, en utilisant les relations 4.36 et 4.31, pour N assez grand, il existe un $\tau \in \mathbb{R}$ tel que

$$\lim_{q\to\infty} \hat{T}_M(Sk) = \tau, \tag{4.37}$$

ce qui signifie que $\hat{T}_M$ est stable par répétition de la structure périodique. En pratique, N est choisi par rapport à la variance de l'estimateur de Monte Carlo (figure 4.15).
Cette stabilité est d'un intérêt primordial pour la caractérisation des structures cristallines, notamment.

4.4.6 Généralisation de la définition par facteurs de puissance

La définition de l'estimateur de *M-tortuosité* peut être généralisée par l'utilisation de deux facteurs puissances, β_G et β_C, nombres entiers positifs ou négatifs, associés aux deux pondérations des moyennes harmoniques pour le calcul du *M-coefficient* et de la valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire*

$\hat{\tau}_M$, respectivement. Plus précisément, les définitions sont modifiées de la façon suivante. Étant donné $n \in [\![0, N-1]\!]$, le *M-coefficient* estimé $\hat{C}_{n,\beta_G}$ est défini ainsi

$$\hat{C}^{-1}_{n,\beta_G} = \frac{\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})^{\beta_G}}}{\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})^{\beta_G}.\tau_{n,m}}} \quad \text{si} \sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})^{\beta_G}.\tau_{n,m}} \neq 0. \tag{4.38}$$

$\hat{\tau}_{M,\beta_G,\beta_C}$, est défini comme suit

$$\hat{\tau}_{M,\beta_G,\beta_C} = \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c)^{\beta_C}}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c)^{\beta_C}.\hat{C}^{-1}_{n,\beta_G}}} \quad \text{si} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c)^{\beta_C}.\hat{C}^{-1}_{n,\beta_G}} \neq 0. \tag{4.39}$$

Les facteurs puissances permettent d'ajuster dans un premier temps, le degré de sensibilité aux longs chemins. β_G est appliqué à la distance géodésique $D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})$, relation 4.38. Si β_G tend vers $-\infty$, les chemins les plus courts auront une plus grande importance, jusqu'à ce que seul le chemin le plus court ne soit considéré. Tandis que, si β_G tend vers $+\infty$, à l'inverse, les chemins les plus longs seront privilégiés, jusqu'à ce que seul le chemin le plus long ne soit considéré. β_C quant à lui, va permettre d'insister sur les caractéristiques des points sources à privilégier. Plus β_C sera grand, plus les points sources loin de c seront importants. Plus β_C sera petit, plus les points sources proche de c seront mis en valeur.
L'une des motivations premières de cette généralisation, est de permettre d'adapter notre descripteur à diverses applications. Nous pourrions ainsi insister sur les plus longs chemins, pour par exemple, augmenter le pouvoir discriminant, dans certaines applications où les différences sont plus subtiles. Il serait également possible d'insister sur les points proches de c, pour limiter les effets de bords par exemple. De plus, en utilisant cette définition, et en ajustant β_G, nous pourrions nous rapprocher de certaines définitions de la littérature où est considéré le plus court chemin entre deux faces opposées du cube représentatif de l'image. L'échantillonnage serait alors aussi à redéfinir, en séparant les points sources des points finaux, étant sur deux faces distinctes, et cela introduirait une version directionnelle de la *M-tortuosité*.
Aucune analyse détaillée du comportement de la généralisation de la *M-tortuosité* n'est réalisée sur des images synthétiques. Son comportement ne sera analysé que brièvement dans les applications, dans la section 5.5.

4.4.7 Méthodes numériques

Différents aspects numériques, pratiques, de notre méthode sont présentés. Tout d'abord, la connectivité, qui est une question centrale pour toute analyse topologique, amenant au voisinage considéré et aux distances locales pour le calcul des GDT. Ensuite, la transformée en distance géodésique, fondement de la définition de la *M-tortuosité*, est analysée d'un point de vue pratique, et sa signification pour chaque utilisation est discutée. Enfin, l'échantillonnage choisi est présenté. L'échantillonnage est l'une des étapes les plus importantes dans le calcul de la *M-tortuosité*, car les

résultats découle du choix de l'échantillonnage, et de sa signification implicite. Cependant, avant cela, nous présentons en détail l'algorithme d'estimation de la *M-tortuosité*.

M-tortuosité

L'estimateur de *M-tortuosité* repose sur un échantillonnage aléatoire de N points dans Sk, définissant l'ensemble $S = \{p_i\}_{i\in[\![0,\ N-1]\!]}$. Les transformées en distance géodésique, $D_G(.,p_i;Sk,\mathbb{M})$ et $D_G(.,p_i;\mathbb{M})$, sont calculées pour chaque point de S ; cela signifie que chaque p_i sera, une seule fois, le point de départ unique pour le calcul des distances géodésiques. Pour p_n donné, la tortuosité géométrique est calculée, pour chaque p_m, $m \in [\![0,\ N-1]\!]$, $m \neq n$ (équation 4.46). Les $N-1$ valeurs $\tau_{n,m}$ permettent le calcul de $\hat{C}_n$, le *M-coefficient* estimé associé à p_n (équation 4.47). Ces opérations sont itérées N fois sur S, afin d'obtenir N *M-coefficients*, chacun correspondant à un point distinct de S. Enfin, le résultat final $\hat{\tau}_M$ est calculé (équation 4.48).
Ce processus de calcul définit l'estimateur $\hat{T}_M$, appelé descripteur, et nommé *M-tortuosité*. Le pseudo-code suivant (algorithme 4) donne une description détaillée de tout le processus de calcul.

Result : *M-scalaire* $\hat{\tau}_M$
Calcul du squelette Sk;
Échantillonnage de N points de $S = \{p_i\}_{i\in[\![0,N-1]\!]}$, $\forall i \in [\![0,N-1]\!], p_i \in Sk$;
for $n \in [\![0,N-1]\!]$ **do**
  Calcul des cartes de distances géodésiques :
  $D_G(.,p_i;Sk,\mathbb{M})$;
  $D_G(.,p_i;\mathbb{M})$;
  for $m \in [\![0,N-1]\!]$, $m \neq n$ **do**
    Calcul de la tortuosité géométrique :
    $\tau_{n,m} = \frac{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})}{D_G(p_m,p_n;\mathbb{M})}$;
  end
  M-coefficient :
  $\hat{C}_n^{-1} = \frac{\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M})}}{\sum_{m=0,\ m\neq n}^{N-1} \frac{1}{D_G(p_m,p_n;Sk,\mathbb{M}).\tau_{n,m}}}$;
end
$\hat{\tau}_M = \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c)}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c).\hat{C}_n^{-1}}}$;

Algorithme 4 : Calcul de la *M-tortuosité*

Efficacité en temps de calcul

Le choix de prioriser l'efficacité en temps de calcul entraine la définition d'un estimateur biaisé. Dans un but comparatif, considérons la version idéale où, pour une carte de distances géodésiques un unique chemin est aléatoirement tiré et quantifié. Pour N assez grand, N étant le nombre de points sources, nous aurions alors N cartes de distances et finalement N chemins caractérisés. Avec notre estimateur, pour N points sources, $N(N-1)/2$ chemins sont considérés.
L'efficacité en temps de calcul est ainsi obtenue, et est donc perçue dans la structure même de l'algorithme. Aucun temps de calcul ne sera affiché, car il dépend de beaucoup de paramètres comme le langage de programmation ou le type d'algorithme choisi, en particulier pour le calcul des cartes de distances. Notre objectif est de proposer des opérateurs numériques permettant d'atteindre une efficacité optimale en temps de calcul. Les comparaisons en temps de calcul avec d'autres algorithmes feront parties des perspectives de ces travaux.

Connectivité

Le degré de connectivité, tel qu'il a été considéré, a un impact non négligeable sur les résultats. La connectivité 3D sur trame carrée prend en compte les 6-voisins, 18-voisins ou 26-voisins (partageant soit une face, au moins un bord ou au moins un sommet). Nous prenons le choix le plus courant : le voisinage N_{26} pour l'objet, et le voisinage N_6 pour le fond.

Distances locales et voisinage

Les distances locales utilisées pour la propagation géodésique de la distance jouent un rôle clé également. Dans ces travaux, les distances locales euclidiennes classiques sont considérées : $\{1, \sqrt{2}, \sqrt{3}\}$.

Transformée en distance géodésique (GDT)

La BGDT, GDT pour les images binaires, est un outil très puissant pour les problèmes de connectivité (Lantuéjoul et Beucher, 1981), et, est à la base même de nos descripteurs. La figure 4.18 montre la différence entre l'intersection de la DT et X, et la BGDT, pour le même ensemble X et point source s. X a deux composantes connexes, la seconde, le disque, n'est pas atteinte par la propagation géodésique de s, contrairement à la propagation euclidienne. De plus, la propagation elle-même est complètement différente. $\mathbb{M}$ n'est pas considéré à des fins pédagogiques.

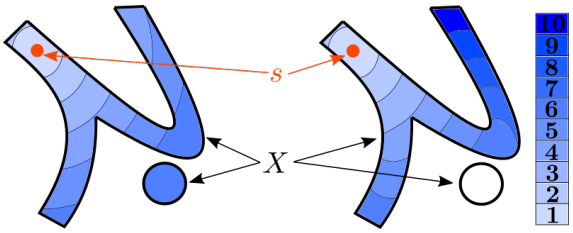
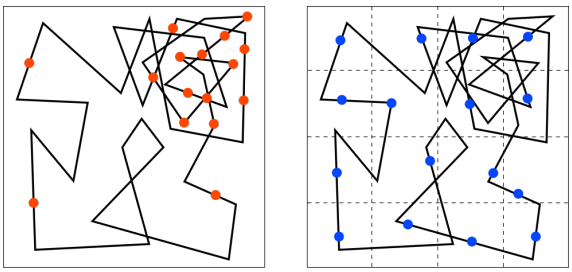


Figure 4.18 – Différences entre l'intersection de la DT et de X (à gauche), et la BGDT (à droite). s est le point source, utilisé pour les deux distances.

La pondération de l'équation 4.47, comme nous l'avons dit plus haut, permet de promouvoir de longues trajectoires, plus représentatives de la structure poreuse pour une évaluation globale de la tortuosité. De plus, l'inverse de la tortuosité géométrique et de la distance géodésique respective, permet de traiter des composantes déconnectés. Ceci provient d'une caractéristique de la BGDT : la distance géodésique de deux points non connectés de X est infinie. En effet, dans un tel cas, il n'existe aucun chemin, totalement inclus dans X, reliant les deux points. L'utilisation de l'inverse de la distance géodésique annule la contribution de ces chemins. Ensuite, étant donné $n \in \mathbb{N}$, $\hat{C}_n$, le *M-coefficient* associé à p_n, ne prendra en compte que les chemins appartenant à la même composante connexe que p_n ; les points déconnectés n'interfèrent pas dans le calcul. Ceci est significatif lorsque l'on souhaite caractériser la structure. Prenons un exemple simple ; considérons un ensemble de points connectés à l'exception d'un seul. Si la moyenne arithmétique était utilisée, l'unique chemin déconnecté conduirait à un *M-coefficient* égal à l'infini, et par conséquent un *M-scalaire* égal à l'infini. Nous ne caractériserions donc pas la structure uniquement, mais les déconnexions aussi, qui, lorsqu'elle surviennent, prennent l'avantage sur la structure. De plus, la distance géodésique seule, suffit à caractériser les déconnexions, si tel était notre objectif. Cela explique nos choix de considérer les inverses et d'utiliser les moyennes harmoniques. Toutefois, les déconnexions seront caractérisées de façon itérative, dans une extension de la *M-tortuosité*.

Échantillonnage

Comme nous l'avons déjà dit, deux méthodes d'échantillonnage sont prises en compte : l'échantillonnage 1D et l'échantillonnage stratifié. Pour l'échantillonnage stratifié, une méthode simple est choisie pour la définition de la maille. Les sous-images sont choisies cubiques de côté c en majorité. En effet, pour s'adapter aux problèmes de bord, certaines sous-images sont de formes et tailles différentes. Le nombre de sous-images est déterminé à partir du nombre de points souhaité par l'utilisateur. Pour pallier aux sous-images vides, nous choisissons constamment un nombre de sous-images supérieur au nombre de points souhaité. La figure 4.19 montre la différence entre les deux méthodes d'échantillonnage.
Le tableau 4.2 présente les valeurs de $N\sigma^2$, avec N le nombre points échantillonnés et σ^2 la variance de la valeur de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$ calculée sur le même ensemble d'images que celui utilisé précédemment pour montrer la convergence de $N\sigma^2$, figure 4.15. La seule différence est qu'ici nous sommes sur une analyse comparative quantitative, les distances locales euclidiennes sont donc utilisées. Les résultats mettent en avant la diminution plus rapide de l_σ, la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%, pour l'échantillonnage stratifié par rapport à l'échantillonnage 1D, en considérant que le biais entre les deux méthodes est faible. Comme N, le nombre de points de S, n'est pas égal pour les deux échantillonnages, nous considérons des valeurs suffisamment proches pour valider nos propos.
En raison de sa convergence plus rapide (Baddeley et Jensen, 2004), un échantillonnage stratifié a été choisi dans nos travaux. De plus, pour une caractérisation de la structure globale, cet échantillonnage semble être le plus adapté ; l'échantillonnage stratifié aboutit à une distribution volumique plus uniforme que l'échantillonnage 1D.



(a) (b)

Figure 4.19 – Exemples de squelette Sk, représenté par les lignes brisées noires, avec les méthodes d'échantillonnage (a) 1D et (b) stratifié. S est l'ensemble des points oranges ou bleus.

N	5	8	10	60	64	70	100
$N\sigma^2$ (1D)	0.0213		0.0075	0.0076		0.0103	0.0081
$N\sigma^2$ (stratifié)		0.0037			0.0037		0.0027

Tableau 4.2 – $N\sigma^2$ en fonction de N pour les méthodes d'échantillonnage : 1D et stratifié.

La méthode d'échantillonnage peut être modifiée suivant les besoins. Le nombre de points visé dans Sk est 50. Ce choix est motivé par l'étude de convergence, présentée figure 4.15, et par sécurité nous choisissons une valeur au-delà de la première valeur semblant suffisante, étant autour de 25 points. Cette valeur sera considérée pour les modèles aléatoires.

Carte 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes

Lors du processus de calcul de la *M-tortuosité*, N cartes de tortuosités géométriques sont générées. Afin de conserver l'information topologique, en dehors des points de S, nous calculons ce que nous nommons la carte 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}$. Cette carte est définie comme la moyenne en chaque position des N cartes de tortuosités géométriques générées. Si nous conservions cette définition, chaque point qui ne serait pas accessible par au moins un point de S aurait une tortuosité infinie. L'objectif n'étant pas de quantifier la déconnexion, les valeurs infinies ne sont simplement pas prises en compte dans le calcul de la moyenne. Cela explique l'origine du terme "relative".

4.4.8 Illustrations sur microstructures synthétiques

Cas d'école : illustration sur pore à tortuosité contrôlée

La génération de ce cas d'école à des fins d'illustration, est basée sur des voxels connectés au hasard. Soit $\mathbb{I}$ une image de taille 300^3. Soit (x, y, z) les coordonnées génériques d'une voxel. Une ligne brisée, $v_0 v_1 ... v_n$, est générée d'une face à l'autre. Le premier voxel v_0 est toujours pris au centre d'une face, disons $(0, 150, 150)$. Ensuite, chaque voxel v_{k+1} est obtenu à partir de v_k par un tirage aléatoire des paramètres ϕ, θ et L, équations 4.40, chacun limité par les paires de paramètres données $(\phi_{lim,down}, \phi_{lim,up})$, $(\theta_{lim,down}, \theta_{lim,up}) = (0, 2\pi)$ et $(L_{lim,down}, L_{lim,up})$, respectivement. La figure 4.20 montre les deux "cônes limiteurs", permettant de contrôler la tortuosité de la trajectoire générée.

$$\begin{aligned} x' &= L\cos(\phi) \\ y' &= L\cos(\theta)\sin(\phi) \\ z' &= L\sin(\theta)\sin(\phi) \end{aligned} \tag{4.40}$$

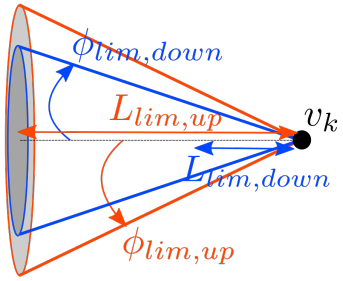
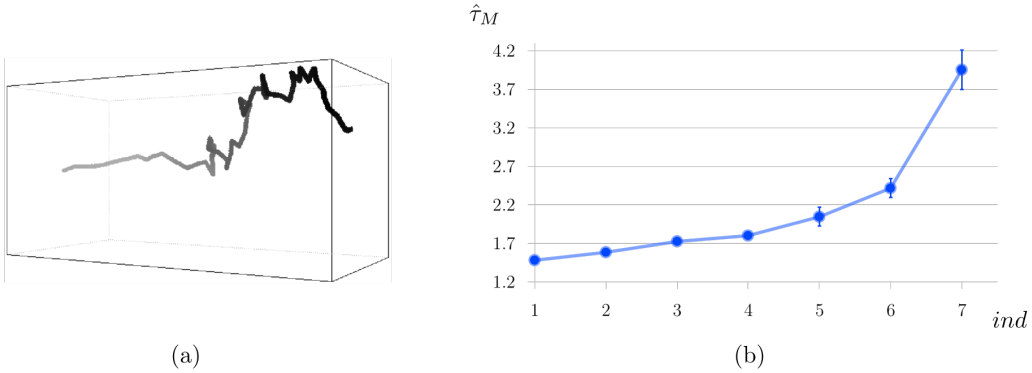


FIGURE 4.20 – Les cônes de direction utilisés pour la génération des cas d'écoles.

Cette opération s'arrête lorsque le plan opposé, défini par $x = 299$, est atteint. La ligne brisée résultante sera nommée "pore" dans ce qui suit.
Le premier cas d'école P_1 est simplement une concaténation de deux pores (figure 4.21(a)). Le dernier voxel du premier pore définit le premier voxel pour le second pore. P_1 est alors défini par les paramètres aléatoires (ϕ^1, ϕ^2), (θ^1, θ^2) et (L^1, L^2). Le premier paramètre de chaque paire correspond au premier pore et le second au second pore.
Pour les cas présentés ensuite, $(L_{lim,down}, L_{lim,up})$ est fixé à $(20, 30)$ et $(\phi^1_{lim,down}, \phi^1_{lim,up})$ est réglé à $(\pi/8, 3\pi/16)$. $(\phi^2_{lim,down}, \phi^2_{lim,up})$ prend les valeurs $(\pi/16, \pi/8)$, $(\pi/8, 3\pi/16)$, $(3\pi/16, \pi/4)$, $(\pi/4, 5\pi/16)$, $(5\pi/16), 3\pi/8)$, $(3\pi/8, 7\pi/16)$, $(7\pi/16, \pi/2)$, avec l'indice correspondant $ind = 1, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 7$ (abscisses des figures 4.21(b) et 4.22(b)), pour étudier l'évolution de $\hat{\tau}_M$. 10 réalisations sont générées pour chaque indice, l'évolution de la moyenne des 10 $\hat{\tau}_M$ est représentée figure 4.21(b). Le nombre

de points N est compris entre 7 et 14 ; N augmente avec la tortuosité, ceci est dû à l'échantillonnage stratifié. Comme prévu, $\hat{\tau}_M$ augmente proportionnellement aux angles limites, les lignes brisées étant de plus en plus tortueuses.



(a) (b)

FIGURE 4.21 – (a) Exemple de P_1 avec $\phi^1_{lim,down} = \pi/8$, $\phi^1_{lim,up} = 3\pi/16$, $\phi^2_{lim,down} = 3\pi/8$ et $\phi^2_{lim,up} = 7\pi/16$, et (b) valeurs $\hat{\tau}_M$ selon l'indice de $(\phi^2_{lim,down}, \phi^2_{lim,up})$ pour le cas P_1. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

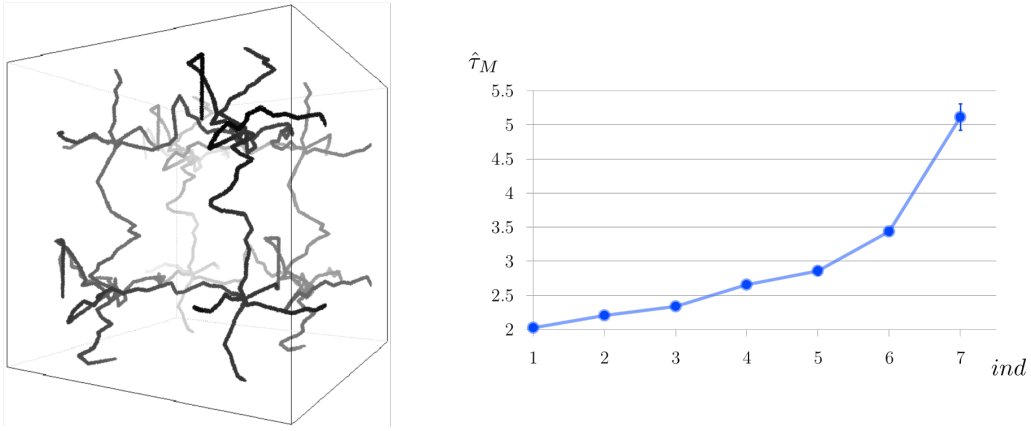
La génération du deuxième cas d'école, P_2, est basée sur des croix 3D faites de trois pores. Les mêmes paramètres limites sont utilisés pour la génération des pores. Chaque pore commence au centre d'une face et termine au centre de la face opposée, et passe par le centre du cube $\mathbb{I}$ de taille 300^3 voxels (figure 4.22(a)). P_2 est composé de huit cubes, ou images, $\mathbb{I}$; quatre d'entre eux sont définis par ϕ^1, θ^1 et L^1, les autres cubes par ϕ^2, θ^2 et L^2. Les huit cubes sont organisés selon une règle simple : un cube ne peut pas avoir une face commune avec un cube identique. Un exemple est donné figure 4.22(a). Le nombre de points N est compris entre 42 et 57 ; N augmente avec la tortuosité. $(\phi^1_{lim,down}, \phi^1_{lim,up})$ sont fixés aux mêmes valeurs $(\pi/8, 3\pi/16)$. $(\phi^2_{lim,down}, \phi^2_{lim,up})$ varient en utilisant les mêmes valeurs que pour P_1. Les résultats de la moyenne des 10 réalisations, avec l'intervalle de confiance qui y est associé, sont présentés à la figure 4.22.
Le comportement de $\hat{\tau}_M$ correspond aux attentes dans les deux cas, P_1 et P_2. Les valeurs prises par $\hat{\tau}_M$ sont plus élevées dans le second cas, P_2. Cela vient de la structure fondamentale des réseaux poreux, c'est-à-dire de leur échelle la plus basse. Pour P_1, il s'agit simplement d'une ligne droite alors qu'il s'agit de huit croix 3D pour P_2.

Modèles booléens multi-échelles de Cox : influence des diverses échelles

Cette analyse concerne l'évaluation de l'effet de l'agrégation sur $\hat{\tau}_M$. Dans cet objectif, quatre modèles booléens multi-échelles de Cox sont définis. Les agrégats sont modélisés par un modèle booléen de sphères de paramètres $V_{v_{inc}}$ et R_{inc}. Les fractions volumiques des plaquettes à l'extérieur et l'intérieur des agrégats sont données par $V_{v_{in}}$ et $V_{v_{out}}$, respectivement.

1. La figure 4.23(1) représente une réalisation de taille 200^3 d'un modèle booléen de sphères de rayon constant $R = 10$ et de fraction volumique $V_v = 0.5$.
2. La figure 4.23(2) représente une réalisation de taille 200^3 d'un modèle booléen multi-échelle de Cox de plaquettes d'orientation aléatoire, définies par $L = 5$, $l = 2$ et $H = 2$, avec $V_{v_{in}} = 0.7$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$.
3. La figure 4.23(3) représente une réalisation de taille 200^3 d'un modèle booléen de plaquettes d'orientation aléatoire, définies par $L = 5$, $l = 2$ et $H = 2$, avec $V_v = 0.4$.
4. La figure 4.23(4) représente une réalisation de taille 200^3 d'un modèle booléen multi-échelle de Cox de plaquettes d'orientation aléatoire, définies par $L = 5$, $l = 2$ et $H = 2$, avec $V_{v_{in}} = 0.7$,

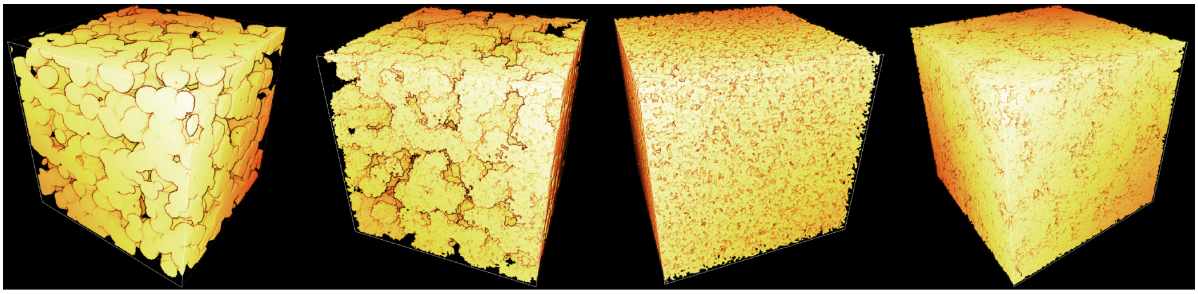
$V_{v_{out}} = 0.4$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$.



(a) (b)

FIGURE 4.22 – (a) Exemple de P_2 avec $\phi^1_{lim,down} = \pi/8$, $\phi^1_{lim,up} = 3\pi/16$, $\phi^2_{lim,down} = 5\pi/16$ et $\phi^2_{lim,up} = 3\pi/8$, et (b) valeurs moyennes de $\hat{\tau}_M$ selon l'indice de $(\phi^2_{lim,down}, \phi^2_{lim,up})$ pour le cas P_2. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Les quatre modèles seront identifiés par leur indice $ind = (1, 2, 3, 4)$ (abscisse figure 4.24).



(1) (2) (3) (4)

FIGURE 4.23 – Réalisations de taille 200^3 de modèles booléens de (1) sphères de rayon constant $R = 10$, $V_v = 0.5$, et (3) de plaquettes d'orientation aléatoire $L = 5$, $l = 2$ et $H = 2$, et $V_v = 0.4$, et de modèles booléens multi-échelles de Cox des mêmes plaquettes, (2) $V_{v_{in}} = 0.7$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$, et (4) $V_{v_{in}} = 0.7$, $V_{v_{out}} = 0.4$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 10$.

$\hat{T}_M$ est appliqué à 20 réalisations de chaque modèle, et les $\hat{\tau}_M$ moyens sur 20 réalisations sont représentés figure 4.24. Un échantillonnage stratifié est utilisé, $N = 64$ points définissent S.
La première remarque est que les quatre modèles sont bien discriminés par $\hat{\tau}_M$ même en considérant l_σ, la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95% ; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des descripteurs de dimensions supérieures pour les différencier. Ensuite, l'effet de l'échelle la plus basse, celle des agrégats, est nettement mis en valeur par ces résultats. Le modèle 1, celui des sphères de rayon $R = 10$, a un $\hat{\tau}_M$ plus élevé que les autres, $\hat{\tau}_M = 1.125 \pm 0.009$. Cela provient du fait que les grains sont ici des sphères, de diamètre morphologique égal à 20, tandis que pour les trois autres modèles, ce sont les plaquettes dont le diamètre morphologique est inférieur ; longueur de la diagonale 3D, égale à $\sqrt{33} \simeq 5.74$. Autrement dit, pour relier deux points le chemin doit contourner

ces grains, et l'écart noté est liée au diamètre morphologique, mais également au volume moyen du grain, qui est bien supérieur pour les sphères. La morphologie des grains est donc discriminée par la *M-tortuosité*.

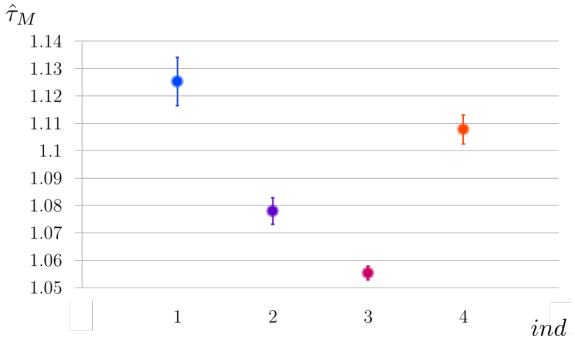


FIGURE 4.24 – $\hat{\tau}_M$ (formule 4.48) moyenné sur les 20 réalisations des quatre modèles, identifiés par leur indice $ind = (1, 2, 3, 4)$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Concernant la comparaison entre les modèles 2 et 3, le modèle 4 peut être vu comme une union des deux autres. Il combine la tortuosité du modèle 2, $\hat{\tau}_M = 1.078 \pm 0.005$, dans les agrégats, et celle du modèle 3, $\hat{\tau}_M = 1.055 \pm 0.002$, à l'extérieur. $\hat{\tau}_M = 1.107 \pm 0.005$ est donc supérieur.
L'analyse des modèles 2 et 3, est moins évidente. Bien entendu, les remarques précédentes tiennent compte du fait que les fractions volumiques sont choisies de sorte à ce que l'analyse discriminante soit plus aisée. Ici, il n'y a pas de lien entre les fractions volumiques des deux modèles. La fraction volumique de plaquettes dans les agrégats pour le modèle 2 est plus élevée que la fraction volumique de plaquettes du modèle 3. Par conséquent, il y a plus de contact entre les grains pour le modèle 2, ce qui agrandit les contournements que doit faire le chemin. Néanmoins, la différence entre le modèle 1 et le modèle 2 étant grande, et celle entre le modèle 2 et 3 étant faible, ces contournements ne sont pas très importants, mais suffisants pour discriminer ces deux modèles.
Ces quatre modèles seront utilisés par la suite pour illustrer les extensions ensemblistes de la *M-tortuosité*.

4.4.9 Conclusion : une autre vision de la tortuosité

La *M-tortuosité* propose, à notre connaissance, une nouvelle vision de la tortuosité. Basée sur une définition de la tortuosité géométrique étendue au cas multi-contraint, la *M-tortuosité* permet de caractériser la structure dans sa globalité, sans besoin de définition arbitraire de la direction de propagation et en fournissant notamment un scalaire final, $\hat{\tau}_M$. La valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire* $\hat{\tau}_M$, agrège l'ensemble de l'information topologique, originellement dans les cartes de distances géodésiques. Diverses informations, de différentes dimensions, peuvent être extraites de ce descripteur ; le scalaire mais aussi des distributions, des *M-coefficients* par exemple, sous forme d'histogrammes, et également une carte 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes de la microstructure d'intérêt. L'estimateur de *M-tortuosité*, $\hat{T}_M$, est biaisé pour privilégier une efficacité en temps de calcul. La caractéristique principale recherchée est le pouvoir discriminant, et ce biais ne le diminue en aucun cas.
Dans la suite, nous définissons plusieurs extensions de la *M-tortuosité*, qui sont divisées en deux groupes : les extensions ensemblistes, pour le traitement d'images binaires, et les extensions fonctionnelles, pour caractériser les images à niveaux de gris. Cela fait référence aux types de transformées en distance géodésique utilisés pour chaque groupe d'extensions, étant à la base même de tous nos descripteurs.

4.5 Extensions ensemblistes de la *M-tortuosité*

Le formalisme de la *M-tortuosité* donne la possibilité de définir de nouveaux descripteurs tenant compte de caractéristiques oubliées dans la définition de $\hat{T}_M$.
Tout d'abord, la *M-tortuosité* quantifie le chemin pour un point voyageant dans la microstructure, la taille de cette sonde percolante est fixée à la plus petite taille accessible sur un volume numérisé, soit un voxel. Par conséquent, une première extension est proposée, la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, quantifiant l'accessibilité pour une particule sphérique de taille donnée, par l'estimation de la tortuosité, de façon itérative sur des versions modifiées de l'objet de départ.
La définition de la deuxième extension est motivée par la caractérisation de l'hétérogénéité. La *H-tortuosité* a pour objectif premier de quantifier l'hétérogénéité d'une structure par l'estimation de la tortuosité locale en moyenne. Pour ce faire, le formalisme de la *M-tortuosité* est utilisé, et est modifié afin d'évaluer la tortuosité géométrique en fonction de la distance euclidienne.
Finalement, une dernière extension est proposée sous forme d'une combinaison des deux premières. Il s'agit d'une évaluation locale de la tortuosité tenant compte de la taille donnée de la sonde sphérique.
Pour ces extensions, les relations avec leur origine commune, la *M-tortuosité*, sont illustrées sur des images synthétiques, en plus de l'étude comportementale individuelle.
En ce qui concerne le descripteur de *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, il a été présentée au congrès international stéréologie, statistiques spatiales et géométrie stochastique (S4G 2018) et à l'"International Workshop on the physics and mechanics of random structures : from morphology to material properties", en 2018, sous forme d'une présentation orale. La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* a fait l'objet d'un article de revue (Chaniot et al., 2019). Ce descripteur a également fait partie d'une présentation poster au "Workshop on Information Optics" 2018, aboutissant sur la publication d'un article de conférence (Moreaud et al., 2018).
Pour ce qui de la *H-tortuosité*, ce descripteur a été présenté au 15^{me} congrès international de la stéréologie et de l'analyse d'images (ICSIA 2019), sous forme d'une présentation orale.

4.5.1 *M-tortuosité-par-érosions-itératives*

Définition déterministe

L'extension de T_M en utilisant des érosions morphologiques (Serra, 1982), permet de prendre en compte différentes tailles d'une particule percolante, et surtout l'effet de goulot d'étranglement. La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est alors reliée au concept de constrictivité (cité en introduction). L'idée derrière ce nouveau descripteur, $T_M(r)$, est d'évaluer la tortuosité de la partie poreuse visible pour une taille de sonde donnée, particule sphérique percolante de rayon $r \in \mathbb{R}_+$.
D'un point de vue pratique, la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est reliée aux situations (a) et (b) de la figure 4.1, illustrant une partie des travaux de (Wernert, Bouchet et Denoyel, 2010), sous-section 4.2.2.
La définition déterministe est donc simplement la même définition que celle de la *M-tortuosité*. T_M est appliqué aux squelettes Sk_r des érodés de X par $B(r)$ dans $\mathbb{M}$, $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$. Pour tout $r \in \mathbb{R}_+^*$,

$$T_M(r)(X) = T_M(Sk_r). \tag{4.41}$$

Estimateur de *M-tortuosité-par-érosions-itératives*

Soient $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$ l'ensemble érodé de X par une sphère de rayon $r \in \mathbb{N}$ (équation 3.23), dans $\mathbb{M}$, et, Sk_r le squelette discret homotopique de $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$ (Lohou et Bertrand, 2005). L'estimateur de *M-tortuosité-par-érosions-itératives* $\hat{T}_{M,r}$, est défini par le descripteur de *M-tortuosité* $\hat{T}_M$, appliqué à Sk_r. $\hat{T}_{M,r}$ est défini pour tout $r \in \mathbb{N}$ par,

$$\hat{T}_{M,r}(X) = \hat{T}_M(Sk_r). \tag{4.42}$$

La subtilité ici est dans la définition de l'ensemble des points sources S. L'ensemble S est défini une unique fois, au début, et les mêmes points sont conservés ensuite pour chaque érosion.

Méthode numérique

Dans le pseudo-code suivant (algorithme 5), $D_G(., X^c; \mathbb{M})$ représente la carte de distance géodésique à l'ensemble complémentaire, restreint à $\mathbb{M}$, utilisée pour le calcul de l'érosion.
La condition d'arrêt peut être définie de différentes manières, selon les besoins de l'application.

Result : $\hat{\tau}_{M,r}$
Calcul de $D_G(., X^c; \mathbb{M})$;
Initialisation;
$r = 0$;
while *Condition d'arrêt non atteinte* **do**
  Calcul de la *M-tortuosité* (algorithme 4) :
  $\hat{T}_M(Sk_r)$;
  Évaluation de la condition d'arrêt;
  $r = r + 1$;
  Érosion par B_r :
  $X = \epsilon_r(X; \mathbb{M}))$;
end

Algorithme 5 : Calcul de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*

Les résultats sur des modèles booléens, et sur des modèles booléens multi-échelles de Cox, sont présentés dans ce qui suit. Ici, nous considérerons la condition d'arrêt la moins restrictive : lorsque tous les points de S sont isolés. Nous dirons qu'une réalisation est totalement déconnectée, lorsque tous les points de S sont isolés.

Illustrations sur microstructures synthétiques

Le comportement de $\hat{T}_{M,r}$, en particulier son pouvoir discriminant, est analysé sur divers modèles aléatoires. Tout d'abord, les quatre modèles analysés dans la sous-section 4.4.8, sont également caractérisés à l'aide de $\hat{T}_{M,r}$. Ensuite, comme pour l'analyse de descripteurs étendus par *A-protocole*, nous étudions l'effet de la morphologie des grains sur ces mêmes modèles aléatoires, plus spécifiquement le diamètre morphologique. Finalement, des modèles booléens multi-échelles de Cox sont analysés, permettant encore une fois, d'estimer l'impact de l'agrégation sur la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, en particulier sur $\hat{\tau}_{M,r}$.

Analyse des similitudes et différences avec la *M-tortuosité*

Les quatre modèles analysés sous-section 4.4.8, sont réutilisés ici. La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est calculée et $\hat{\tau}_{M,r}$, moyenné sur les 20 réalisations, est présenté figure 4.25.
Les rayons auxquels s'arrêtent les courbes de la figure 4.25 correspondent à l'"instant" où toutes les réalisations sont déconnectées. L'analyse des résultats, nous indique plusieurs choses.
Tout d'abord, $\hat{\tau}_{M,0}$ est égal à la valeur scalaire de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$. Les valeurs sont présentées dans le tableau 4.3.
Ces valeurs très proches permettent de dire que le nombre de points dans S semble suffisant.
Ensuite, l'amélioration du pouvoir discriminant est évident en comparant les figures 4.24 et 4.25. En considérant les goulots d'étranglement à l'origine de l'augmentation de la tortuosité, les modèles sont mieux différenciés.

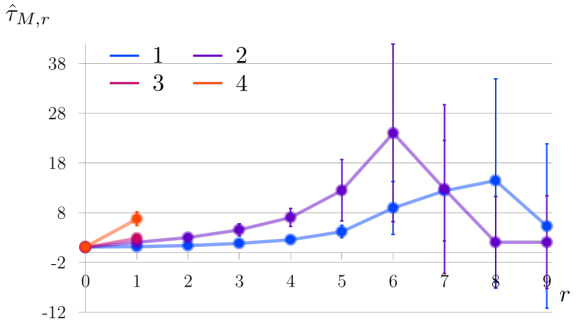


FIGURE 4.25 – Évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r pour les quatre modèles booléens identifiés par leur indice $ind = (1, 2, 3, 4)$. Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont représentés par des barres verticales.

Modèle (ind)	1	2	3	4
$\hat{\tau}_{M,0} \pm l_\sigma$	1.125 ± 0.009	1.079 ± 0.004	1.055 ± 0.002	1.108 ± 0.008
$\hat{\tau}_M \pm l_\sigma$	1.125 ± 0.009	1.078 ± 0.005	1.055 ± 0.002	1.108 ± 0.005

TABLEAU 4.3 – Valeurs de $\hat{\tau}_{M,0}$ et $\hat{\tau}_M$ en fonction des modèles, représentés par $ind = \{1, 2, 3, 4\}$ et l_σ la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%.

Enfin, la décroissance finale, visible pour les modèles 1 et 2, est probablement due à quelques réalisations pour lesquelles certains points sont déconnectés très tardivement, en comparaison des autres réalisations. Cependant, l'incertitude de l'estimateur, mesurée par l_σ, est bien trop élevée pour que nous analysions davantage ce phénomène ; trop peu de réalisations sont impactées. En pratique, ces problèmes ne sont en général pas dérangeants, car considérant la taille des particules percolantes réelles, seulement la partie de la courbe pour r petit présente un intérêt en pratique.
Afin de ne pas tenir compte de ces problèmes et de se conformer aux intérêts expérimentaux, nous proposons de nouvelles conditions d'arrêt. La figure 4.26 illustre deux propositions : la première lorsqu'une des réalisations est totalement déconnectée (figure 4.26(a)), et la seconde lorsque l_σ devient trop grand ; arbitrairement, la valeur limite 2 est choisie (figure 4.26(b)).
La seconde proposition est considérée pour la suite des calculs. Nous ne prendrons en compte que les points dont l_σ est supérieure à 2, valeur choisie arbitrairement. Cette condition sur l_σ semble également naturelle, car elle traduit une différence importante entre les réalisations d'un même modèle, et par conséquent, une moyenne peu fiable. Nous proposerons par la suite une troisième condition d'arrêt.
Une interprétation plus approfondie des phénomènes caractérisés par la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est proposée.

Interprétation des différences entre modèles :

— Tout d'abord, en comparant les modèles 1 et 2 aux modèles 3 et 4, nous remarquons la différence importante entre les rayons auxquels les courbes s'arrêtent. La zone accessible avec la fraction volumique la plus faible déterminera en grande partie cette valeur. Pour les modèles 1 et 2, le volume à l'extérieur des sphères de rayon $R = 10$ est vide, expliquant que les rayons maximaux soient similaires, $r = 5$ et $r = 4$, respectivement. Le volume à l'extérieur des sphères d'inclusion du modèle 4, a une fraction volumique $V_{v_{out}}$ inférieur à $V_{v_{in}}$, et cette fraction volumique est égale à la fraction volumique du modèle 3, qui est un modèle booléen

de plaquettes de fraction volumique égale à 0.4. C'est pour ces raisons que les modèles 3 et 4 ont un rayon maximal égal, $r = 1$, inférieur à celui des modèles 1 et 2.

— Les évolutions de $\hat{\tau}_{M,r}$, vont, à l'inverse, être déterminées par les zones accessibles des modèles à plus grande fraction volumique de solide. Ceci est lié au phénomène de goulot d'étranglement. Pour les modèles 1 et 2, la différence de pente est probablement due à certains points de S situés dans les sphères d'agrégat. Ces points se retrouvent isolés rapidement, expliquant l'augmentation plus rapide de $\hat{\tau}_{M,r}$, malgré une valeur initiale inférieure. L'analyse des pentes des modèles 3 et 4 est identique, et provient très probablement des sphères d'agrégat du modèle 4.

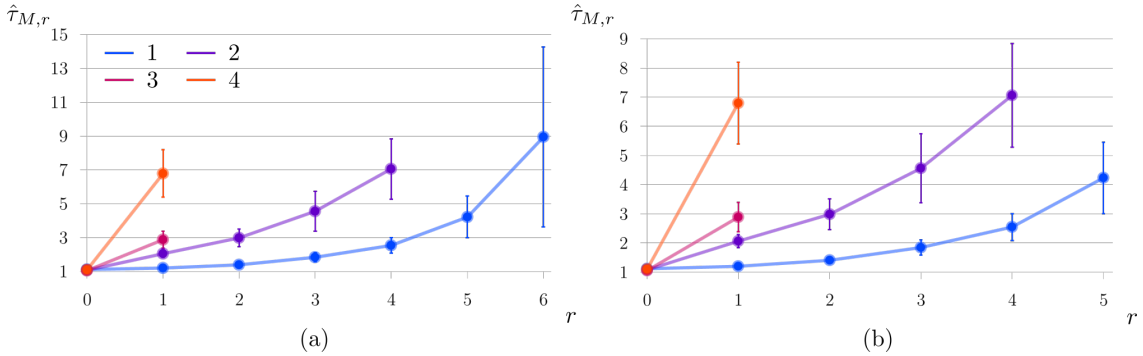


FIGURE 4.26 – Évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r pour les quatre modèles booléens identifiés par leur indice $ind = (1, 2, 3, 4)$. Deux agrandissements correspondant à deux conditions d'arrêt différentes ; (a) lorsque l'une des 20 réalisations est totalement déconnectée, et (b) lorsque $l_\sigma > 2$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Modèles booléens de sphères et de sphéro-cylindres

L'impact de la morphologie des grains est analysé en comparant des modèles booléens de sphères et de sphérocylindres, dont les orientations sont aléatoires. Ces modèles sont exactement les mêmes que ceux analysés sous-section 4.2.8 pour l'étude du comportement des descripteurs étendus par *A-protocole*. Pour ces résultats, les distances locales utilisées sont $(1, 2, 3)$, du type nommé "city-block" (BORGEFORS, 1986).
L'accent est mis sur $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r, le rayon de la sphère percolante. La figure 4.27 présente l'évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ pour les deux modèles.
Les résultats figure 4.27 mettent en évidence l'effet de la morphologie des grains, en particulier l'effet du diamètre morphologique des grains.

Interprétation des différences entre modèles :

— $\hat{\tau}_{M,r}$ augmente plus vite dans le cas des sphéro-cylindres que dans celui des sphères. Les fractions volumiques de solide étant élevées, et le diamètre morphologique des sphéro-cylindres augmentant la probabilité d'avoir des goulots d'étranglement, le volume poreux est déconnecté plus rapidement. Cela peut s'expliquer par la différence entre les seuils de percolation des modèles booléens ; celui des sphéro-cylindres étant inférieur à celui des sphères (JEULIN et MOREAUD, 2006). Par conséquent, les contacts entre les grains sont plus probables, à fraction volumique égale avec des sphères de volume équivalent. L'érosion augmentant le nombre moyen de contacts, l'effet des goulots d'étranglement est amplifié à mesure que r augmente.

— Ceci corrobore les résultats des descripteurs étendus par *A-protocole* pour les mêmes modèles (sous-section 4.2.8). Autrement dit, ces goulots d'étranglement peuvent être vus comme des contacts, une fois fermés, faisant que les objets que le chemin doit contourner pour relier deux points, sont plus volumineux. Cela est dépendant de la fraction volumique de grains

considérée, qui est ici élevée. À fraction volumique élevée, les contacts puis les recoupements, amènent à la formation de cavités amplifiant encore la croissance de la tortuosité. C'est pourquoi $\hat{\tau}_{M,r}$ augmente plus rapidement en fonction de r, dans le cas des sphéro-cylindres.

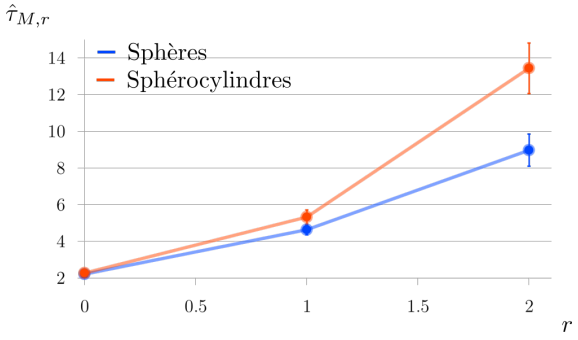


FIGURE 4.27 – Évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r pour les modèles booléens de sphères (bleu) et sphérocylindres (orange). Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

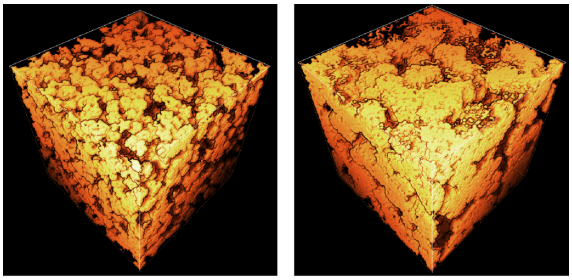
De nouveau, le pouvoir discriminant est amélioré grâce à la prise en compte de la taille de la particule percolante, quantifiant les goulots d'étranglements. Les valeurs de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$, correspondant à $\hat{\tau}_{M,0}$, en considérant l_σ, sont de 2.220 ± 0.004 et 2.276 ± 0.004, pour les sphères et les sphéro-cylindres, respectivement.

Modèles booléens multi-échelles de Cox de sphères

Considérons maintenant les modèles booléens multi-échelles de Cox de sphères à rayon constant. La figure 4.28 affiche une réalisation des deux modèles considérés ici. Deux échelles sont utilisées : l'échelle d'agrégat, qui définit les zones non vides, et l'échelle de grain à l'intérieur des sphères d'inclusion. L'espace à l'extérieur des sphères d'inclusion reste vide.
Les 20 réalisations sont des images de taille 300^3. Le rayon des sphères, les grains, est $R = 3$, et fait partie des paramètres constants, ainsi que la fraction volumique de grains $V_{v_{in}} = 0.7$ et $V_{v_{out}} = 0$. Seuls le rayon des sphères d'inclusion R_{inc}, et leur fraction volumique $V_{v_{inc}}$ varient ; $V_{v_{inc}} = 0.4$ et $R_{inc} = 10$ pour le premier modèle (figure 4.28(a)), et $V_{v_{inc}} = 0.6$ et $R_{inc} = 20$ pour le second (figure 4.28(b)).
Les résultats de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* sont présentés figure 4.29. Comme attendu, le modèle avec $V_{v_{inc}}$ plus élevée, est plus tortueux. En effet, plus le rayon r de la particule sphérique percolante est grand, plus les échelles basses du modèle prévalent, i.e. l'échelle des sphères d'inclusion. Par conséquent, l'écart entre deux modèles augmente avec r. L'interprétation des résultats est similaire à la précédente, pour l'impact de l'agrégation sur $\hat{\tau}_{M,r}$.
Comme pour le cas précédent, la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* augmente le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité*. Ceci se traduit par un écart croissant entre les deux courbes en fonction de r, dû aux goulots d'étranglement. $\hat{\tau}_{M,0}$, considérant l_σ est égal à 2.141 ± 0.002 et 2.153 ± 0.002, pour les modèles identifiés par $R_{inc} = 10$ et $R_{inc} = 20$, respectivement.
L'interprétation des différences entre les modèles est liée à celles faites précédemment.

Modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes

Ce dernier cas se concentre sur une modélisation spécifique utilisant des modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes d'orientation aléatoire, pouvant être utilisés pour simuler des alumines (WANG et al., 2015) (figure 4.30).



(a) (b)

FIGURE 4.28 – Réalisations d'un modèle booléen multi-échelle de sphères de Cox (a) $V_{v_{inc}} = 0.4$, $R_{inc} = 10$ et (b) $V_{v_{inc}} = 0.6$, $R_{inc} = 20$. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

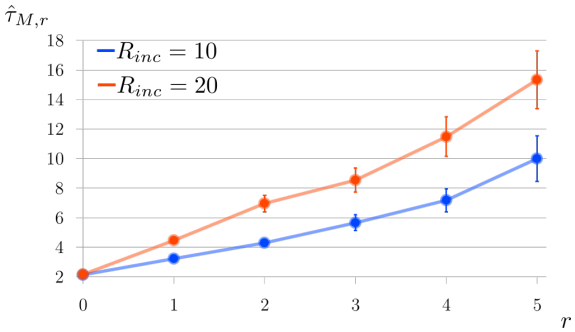
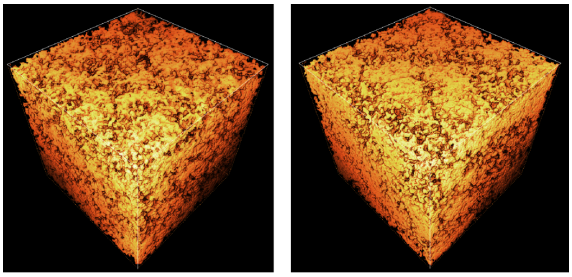


FIGURE 4.29 – Évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r pour les modèles booléens multi-échelles de Cox de sphères de rayon constant $R = 3$, définis par des paramètres constants ; $V_{v_{in}} = 0.7$ et $V_{v_{out}} = 0$, et des paramètres distincts ; $V_{v_{inc}} = 0,4$, $R_{inc} = 10$ (bleu), $V_{v_{inc}} = 0,6$, $R_{inc} = 20$ (orange). Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Les 20 réalisations sont des images de taille 300^3. Deux modèles sont comparés avec des paramètres constants ; paramètres des plaquettes ($L = 3$, $H = 5$, $l = 7$), $V_{v_{in}} = 0.4$, $V_{v_{out}} = 0.2$, et des paramètres distincts ; $V_{v_{inc}} = 0.3$ et $R_{inc} = 15$ pour le premier modèle (figure 4.30(a)), et $V_{v_{inc}} = 0.4$ et $R_{inc} = 25$ pour le second (figure 4.30(b)).
$\hat{\tau}_{M,r}$ augmente de nouveau plus rapidement pour le modèle où $V_{v_{inc}}$ est plus élevé, comme le montre la figure 4.31, dû principalement aux goulots d'étranglement. Pour le dire différemment, et cela est aussi valable pour le cas précédent, comme $V_{v_{inc}}$ est plus grande, les sphères d'inclusion se ferment plus rapidement. La fraction volumique totale plus importante intensifie la croissance de $\hat{\tau}_{M,r}$. Le rayon final, $r = 2$, est plus bas que dans le cas précédent, notamment à cause de l'espace non vide à l'extérieur des sphères d'inclusion.
Ici, $\hat{\tau}_{M,0}$, considérant l_σ, est égal à 2.186 ± 0.010 et 2.184 ± 0.012 pour les modèles identifiés par $R_{inc} = 15$ et $R_{inc} = 25$, respectivement. Les deux dernières illustrations sur des images synthétiques correspondent à des cas de figure où la *M-tortuosité* montre ses limites, tout du moins pour la discrimination à l'aide du scalaire seul. Pourtant, ces deux modèles sont discriminés par la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, montrant l'intérêt de considérer les goulots d'étranglement, par la considération de la taille de la particule.
L'interprétation des différences entre les modèles correspond à celles faites précédemment.



(a) (b)

FIGURE 4.30 – Réalisations de taille 300^3 de modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes ($L = 3$, $H = 5$, $l = 7$) définis par $V_{v_{in}} = 0.4$, $V_{v_{out}} = 0.2$ et (a) $V_{v_{inc}} = 0.3$, $R_{inc} = 15$ et (b) $V_{v_{inc}} = 0.4$, $R_{inc} = 25$. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

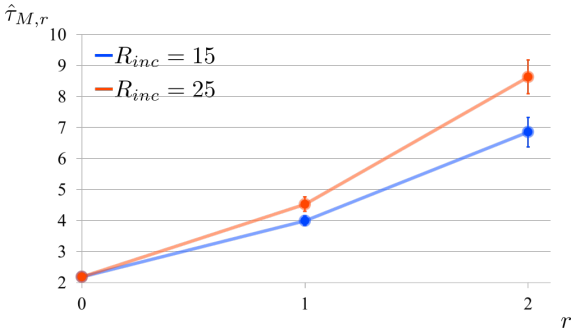


FIGURE 4.31 – Évolution de $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r pour les modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes d'orientation aléatoire ($L = 3$, $H = 5$, $l = 7$), définis par des paramètres constants ; $V_{v_{in}} = 0.4$ et $V_{v_{out}} = 0.2$, et des paramètres distincts ; $V_{v_{inc}} = 0.3$, $R_{inc} = 15$ (bleu), $V_{v_{inc}} = 0,4$, $R_{inc} = 25$ (orange). Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

4.5.2 *H-tortuosité*

L'hétérogénéité est une caractéristique des milieux poreux qu'il n'est pas aisé de quantifier sur les images de matériaux réels. De plus, l'analyse de l'ensemble des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes des solides considérés, est inadaptée. Nous souhaitons donc fournir une solution pratique à l'estimation de l'hétérogénéité. Pour cela, nous allons utiliser le formalisme de la *M-tortuosité*, modifié afin d'estimer localement les variations de tortuosité géométrique.

Définition déterministe

Notations

Les notations de la sous-section 3.3.1 et de la section 4.4 sont utilisées. Soit $\mathcal{P}_{x,d} \subset X$ défini par, $\mathcal{P}_{x,d} = \{y_d \in X; D(y_d, x) = d,\ d \in \mathbb{R}^*\}$, avec $D(y_d, x)$ la distance euclidienne entre x and y_d.

Tortuosité géométrique

Pour chaque $x \in X$, de sorte que $x \neq c$, la tortuosité géométrique entre x et $y_d \in \mathcal{P}_{x,d}$, appelée τ_{x,y_d}, est définie par :

$$\tau_{x,y_d} = \frac{D_G(y_d, x; X, \mathbb{M})}{D_G(y_d, x; \mathbb{M})} \tag{4.43}$$

avec x, le point source, et y_d, le point final.

H-coefficient

Soit $x \in X$, $x \neq c$, le *H-coefficient* associé à x, $C_x(d)$, avec $d \in \mathbb{R}^*$, est défini en utilisant la moyenne harmonique des tortuosités géométriques τ_{x,y_d}, $y_d \in \mathcal{P}_{x,d}$, pondérée par l'inverse de la distance géodésique respective $D_G(y_d, x; X, \mathbb{M})$.

$$C_x^{-1}(d) = \frac{\displaystyle\int_{\mathcal{P}_{x,d}} \frac{1}{D_G(y_d, x; X, \mathbb{M})} \mathrm{d}y_d}{\displaystyle\int_{\mathcal{P}_{x,d}} \frac{1}{D_G(y_d, x; X, \mathbb{M}).\tau_{x,y_d}} \mathrm{d}y_d} \quad \text{si,} \int_{\mathcal{P}_{x,d}} \frac{1}{D_G(y_d, x; X, \mathbb{M})} \mathrm{d}y_d \neq 0 \tag{4.44}$$

H-scalaire

Une valeur de la courbe de la *H-tortuosité*, le *H-scalaire* $\tau_H(d)$, pour $d \in \mathbb{R}^*$ fixé, est défini comme la moyenne harmonique de $\{C_x^{-1}(d)\}_{x \in X \setminus \{c\}}$, pondérée par l'inverse des distances euclidiennes respectives à c, $D(x, c)$.

$$\tau_H(d) = \frac{\displaystyle\int_{X \setminus \{c\}} \frac{1}{D(x,c)} \mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{X \setminus \{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_x^{-1}(d)} \mathrm{d}x} \quad \text{si,} \int_{X \setminus \{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_x^{-1}(d)} \mathrm{d}x \neq 0 \tag{4.45}$$

La définition déterministe du descripteur de *H-tortuosité*, T_H, comme cela a été le cas pour la *M-tortuosité*, n'est pas adaptée au traitement de gros volumes. Un estimateur de *H-tortuosité*, $\hat{T}_H$, permet de tels traitements. Pour ce faire, nous utiliserons une étape de squelettisation, et une méthode d'échantillonnage ponctuel, méthode Monte-Carlo (Caflisch, 1998). La section suivante présente les différentes étapes permettant de définir $\hat{T}_H$, l'estimateur de *H-tortuosité*.

Estimateur de *H-tortuosité*

Squelettisation

Comme pour la *M-tortuosité*, le squelette homotopique Sk est utilisé. Pour rappel, Sk est théoriquement, le plus petit sous-ensemble homotopique de X.

Échantillonnage

Nous utilisons ici les mêmes méthodes d'échantillonnage que celles présentées section 4.4.

Tortuosité géométrique

La version discrète de $\mathcal{P}_{x,d}$ est $P_{n,d} \in Sk$, avec $n \in [\![0,\ N-1]\!]$ et $d \in \mathbb{N}*$, est défini par $P_{n,d} = \{s_{n,d,m}\}_{m \in [\![0, M-1]\!]}$ avec, pour tout $p_n \in S$, pour tout $d \in \mathbb{N}*$ et pour tout $m \in [\![0, M-1]\!]$, $d \leq D(s_{n,d,m}, p_n) < d+1$.
Étant donné S, la tortuosité géométrique entre $p_n \in S$ et $s_{n,d,m} \in P_{n,d}$ nommé $\tau_{n,d,m}$, est définie par

$$\tau_{n,d,m} = \frac{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M})}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; \mathbb{M})} \tag{4.46}$$

avec p_n, le point source, et $s_{n,d,m}$, le point final.
La figure 4.32 permet d'illustrer l'ensemble $P_{n,d}$, ainsi que le processus global du calcul de la *H-tortuosité*.

Estimateur de *H-coefficient*

Étant donné $n \in [\![0, N-1]\!]$ et $d \in \mathbb{N}^*$, le *H-coefficient* $\hat{C}_{n,d}$ estimé est défini par

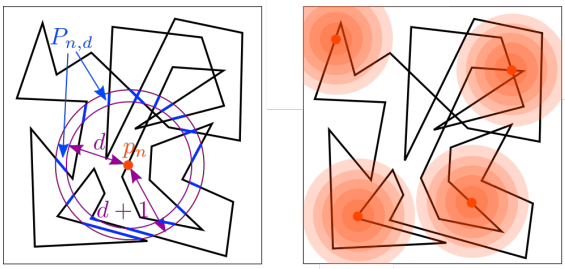
$$\hat{C}_{n,d}^{-1} = \frac{\sum_{m=0}^{M-1} \frac{1}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M})}}{\sum_{m=0}^{M-1} \frac{1}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M}).\tau_{n,d,m}}} \quad \text{si,} \sum_{m=0}^{M-1} \frac{1}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M})} \neq 0 \tag{4.47}$$

Estimateur de *H-scalaire*

Une valeurs de la courbe de la *H-tortuosité*, le *H-scalaire* estimé $\hat{\tau}_{H,d}$, pour d fixé, est

$$\hat{\tau}_{H,d} = \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c)}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_{n,d}^{-1}}} \quad \text{si,} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_{n,d}^{-1}} \neq 0. \tag{4.48}$$

$\hat{\tau}_{H,d}$ permet d'évaluer la tortuosité moyenne à une distance donnée d d'un point tiré aléatoirement dans la structure. L'hétérogénéité est vue dans les variations de $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de d.



(a) (b)

FIGURE 4.32 – Exemples de squelette Sk, représenté par les lignes brisées noires, avec (a) l'ensemble $P_{n,d}$, en fonction de $p_n \in S$ et d, et (b) une visualisation du processus global de calcul de la *H-tortuosité* ; quatre points de S sont représentés ; chaque nuance d'orange correspond à une valeur de d spécifique.

Méthode numérique

H-tortuosité

De la même manière que pour les descripteurs précédents, le pseudo-code suivant (algorithme 6) résume le calcul du descripteur de *H-tortuosité*.

Result : $\hat{\tau}_{H,d}$

Calcul du squelette Sk;
Définition de $S = \{p_i\}_{i\in[\![0,N-1]\!]}$, $\forall i \in [\![0, N-1]\!], p_i \in Sk$;
for $n \in [\![0, N-1]\!]$ **do**
  Calcul des cartes de distances géodésiques :
  $D_G(., p_i; Sk, \mathbb{M})$;
  $D_G(., p_i; \mathbb{M})$;
  for $d \in \mathbb{N}^*$ **do**
    for $m \in [\![0, M-1]\!]$ **do**
      Calcul de la tortuosité géométrique :
      $\tau_{n,d,m} = \frac{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M})}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; \mathbb{M})}$;
    end
    H-coefficient :
    $\hat{C}^{-1}_{n,d} = \frac{\sum_{m=0}^{M-1} \frac{1}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M})}}{\sum_{m=0}^{M-1} \frac{1}{D_G(s_{n,d,m}, p_n; Sk, \mathbb{M}).\tau_{n,d,m}}}$;
  end
end
H-scalaires :
for $d \in \mathbb{N}^*$ **do**
  $\hat{\tau}_{H,d} = \frac{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c)}}{\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n,c).\hat{C}^{-1}_{n,d}}}$;
end

Algorithme 6 : Calcul de la *H-tortuosité*

Échantillonnage

Même si les méthodes définies plus haut sont utilisées classiquement, de par la définition de la *H-tortuosité*, des problèmes de bord peuvent sensiblement perturber le résultat. Un volume d'échantillonnage, alias "volume de sûreté", est défini en pratique. La distance maximale à laquelle la tortuosité sera évaluée est donnée à l'avance, i.e. la valeur maximale que prendra d, $d_{max} \in \mathbb{N}^*$. Nous considérerons alors $\mathbb{M}_{d_{max}+1}$ et notamment le cube défini par $\{v \in \mathbb{I}; \mathbb{M}_{d_{max}+1}(v) = 1\}$. Le volume d'échantillonnage sera défini comme étant l'intérieur de la sphère inscrite dans le cube préalablement défini. De cette façon, aucune sphère de rayon $d+1$, quel que soit d, ne sera coupée.

Présentons les résultats obtenus avec des modèles booléens, et avec des modèles booléens multi-échelles de Cox.

Illustrations sur microstructures synthétiques

$\hat{T}_H$ est estimé sur des images synthétiques. Tout d'abord, les quatre modèles analysés dans la sous-section 4.4.8 sont à nouveau caractérisés à l'aide de $\hat{T}_H$ cette fois. Ensuite, nous étudions l'effet de la morphologie des grains sur des modèles aléatoires de sphéro-cylindres. Finalement, des modèles booléens multi-échelles de Cox sont analysés, permettant d'estimer l'impact que l'agrégation combinée à la fraction volumique de vide ont sur la *H-tortuosité*, en particulier sur $\hat{\tau}_{H,d}$.

Analyse des similitudes et différences avec la *M-tortuosité*

Comme pour la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, une première analyse consiste à caractériser les mêmes modèles que ceux de la sous-section 4.4.8, présentés figure 4.23, et identifiés ici par les indices $ind = (1, 2, 3, 4)$.
La figure 4.33 présente les résultats, les courbes $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de d, la distance euclidienne. $\hat{\tau}_M$ est également représenté, comme une constante, courbe $y = \hat{\tau}_M$. Cette représentation est choisie car la courbe $\hat{\tau}_{H,d}$, semble converger vers $\hat{\tau}_M$ quand d tend vers l'infini. Pour rappel, $\hat{\tau}_M$ est égal à 1.125, 1.078, 1.055 et 1.107, pour les modèles 1, 2, 3 et 4, respectivement. L'analyse des courbes $\hat{\tau}_{H,d}$ et $y = \hat{\tau}_M$ sera faite plus tard, pour le moment nous nous focalisons sur l'analyse des différentes courbes $\hat{\tau}_{H,d}$.

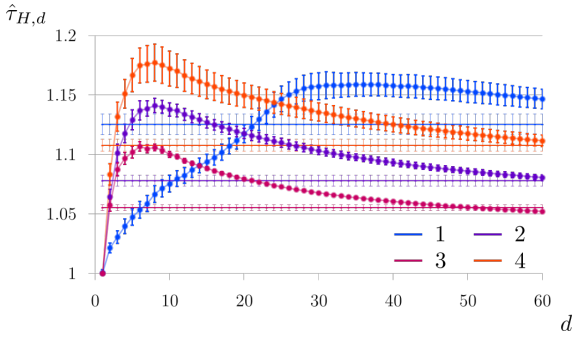


FIGURE 4.33 – Évolution de $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de la distance euclidienne d, pour les quatre modèles de la sous-section 4.4.8, identifiés par leurs indices $ind = (1, 2, 3, 4)$. $y = \hat{\tau}_M$ pour chaque modèle est représenté. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Pour les quatre modèles, les pentes à l'origine, les valeurs maximales et les valeurs de convergence sont discriminantes.
La figure 4.34 propose deux agrandissements : l'un pour étudier plus finement les valeurs maximales (figure 4.34(a)), et l'autre les pentes à l'origine (figure 4.34(b)).

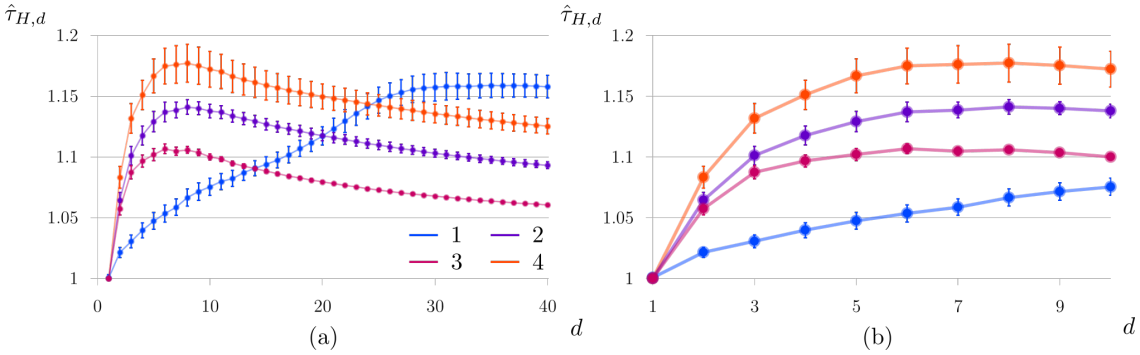


FIGURE 4.34 – Deux agrandissements de la figure 4.33 ; (a) $d \leq 40$, pour la visualisation des valeurs maximales, et (b) $d \leq 10$, pour la visualisation des pentes à l'origine. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

La figure 4.34(a), met en évidence la différence entre les valeurs maximales de d pour lesquelles la valeur maximale est atteinte. Ces valeurs semblent très similaires, voir égales, pour les trois modèles de plaquettes, tandis qu'une différence importante est visible avec le modèle 1, celui des sphères. La morphologie des grains semblent ici être caractérisée. La légère disparité entre les courbes des

modèles 2, 3, et 4, provient des fractions volumiques distinctes, notamment $V_{v_{in}}$ quantifiant l'hétérogénéité. Dans la figure 4.34(b) les quatre modèles semblent bien discriminés, aussi bien par les valeurs maximales que par les phases de croissances. Une différence plus nette est visible entre le modèle 1 et les trois autres.

Finalement, une analyse plus précise est proposée ci-après.

Interprétation des différences entre modèles :

— Concernant la morphologie des grains, le volume des grains est la principale différence entre le modèle 1 et les autres. Nous constatons que cette différence semble se traduire dans l'abscisse de la valeur maximale. Cette valeur fait penser à la notion de portée des variogrammes directionnels, qui est discuté dans la suite. Cependant, il est difficile d'interpréter complètement cette valeur. Pour les modèles multi-échelles, la taille des sphères d'inclusion ainsi que la taille des grains influent possiblement. Tandis que pour le modèle booléen de sphères de rayon $R = 10$, modèle 1, certaines valeurs semblent s'expliquer avec une analyse plus poussée des résultats. Nous remarquons deux bosses : l'une à $d = 10$ et l'autre à $d = 30$, environ. La première valeur semble correspondre au rayon, mais nous n'avons actuellement pas d'explication pour la seconde.

— Concernant l'aspect multi-échelle, et donc l'hétérogénéité, en comparant les modèles 1 et 3, aux modèles 2 et 4, nous notons que nous retrouvons ce que nous avons mentionné pour la *M-tortuosité*. La première échelle a un impact important. En effet, le maximum du modèle 1 est supérieur à ceux des modèles 2 et 3. De plus, le modèle 2 est plus tortueux que le modèle 3, malgré les zones vides en dehors des sphères d'inclusion. L'impact faible de ces zones vides sur la tortuosité est dû, entre autres, à l'utilisation du squelette. Le squelette homotopique va réduire ces régions à leur axe médian ou surface médiane, ayant pour effet de faire croître la tortuosité par rapport au cas où la squelettisation ne serait pas utilisée. L'hétérogénéité des modèles sera analysée plus précisément par la suite.

— La fraction volumique totale auraient probablement un impact identifiable sur des caractéristiques à distances infinies ; sur la valeur de stabilisation. Il est toutefois difficile de faire des hypothèses, notamment car ici plusieurs paramètres varient : le nombre d'échelles des modèles, le type de grains, la fraction volumique totale, et la fraction volumique des agrégats. Le lien qui est fait dans la littérature entre porosité et tortuosité, correspond à l'étude d'un même matériau, ce qui n'est absolument pas le cas ici.

Analyse de la stabilisation :

Finalement, l'analyse des courbes $\hat{\tau}_{H,d}$ et $y = \hat{\tau}_M$, en fonction de d, est faite pour 20 réalisations de taille 300^3, d'un modèle booléen de sphères de rayon constant $R = 3$, avec $V_v = 0.5$. Une réalisation est affichée sur la figure 4.35, à gauche, où sont également présentés les résultats.
$\hat{\tau}_{H,d}$ ne semble pas converger vers $\hat{\tau}_M$. $\hat{\tau}_{H,d}$ coupe la courbe $y = \hat{\tau}_M$ et continue de décroitre. Même si notre but n'est pas d'analyser en détail ces phénomènes, nous souhaitons discuter des origines possibles de cette décroissance et de la convergence, si tel est le cas. Cependant, des résultats supplémentaires seraient nécessaires pour valider toute hypothèse.
Si nous reprenons les définitions des deux descripteurs, $\hat{\tau}_{H,d}$ prend en compte davantage de chemins que $\hat{\tau}_M$, pour un nombre de points échantillonnés identique. De plus, le plus grand de ces chemins, géodésiquement parlant, est plus petit que le plus grand chemin considéré dans le calcul de $\hat{\tau}_M$ du fait de la restriction du support de calcul pour la *H-tortuosité*, par la définition d'un volume d'échantillonnage. Ensuite, la *H-tortuosité* considère tous les chemins dans une sphère de rayon fixé autour d'un point, et par conséquent, se stabilise plus rapidement, i.e. avec un nombre de points N inférieur. Finalement, il serait intéressant de comparer la valeur de la *M-tortuosité* pour un modèle

booléen dont le volume est donné par $\mathbb{M}_0$, avec la *H-tortuosité* estimée sur une image plus grande de sorte que $\mathbb{M}_{d_{max}}$ soit équivalent au $\mathbb{M}_0$ précédent.

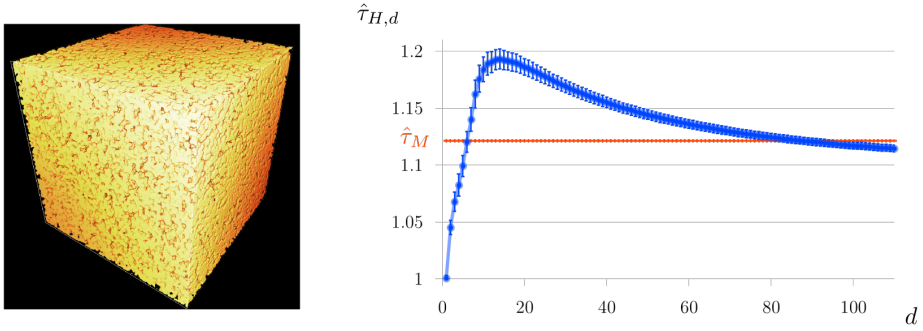
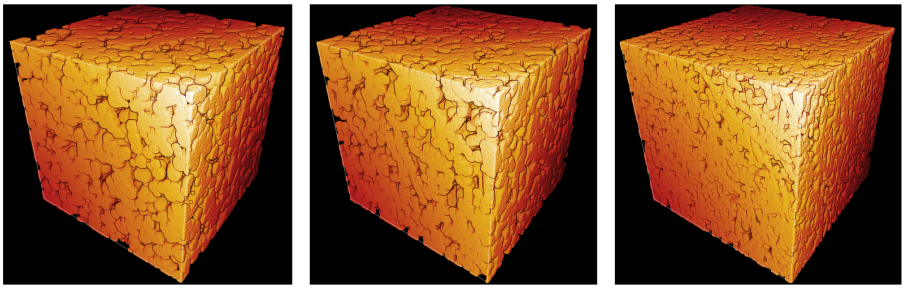


FIGURE 4.35 – Courbes $\hat{\tau}_{H,d}$ et $y = \hat{\tau}_M$, en fonction de d, pour 20 réalisations de taille 300^3 d'un modèle booléen de sphères de rayon constant $R = 3$, $V_v = 0.5$ (image de gauche). Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Toutefois, étant donné que $\hat{\tau}_M$ et la valeur de convergence des courbes de *H-tortuosité*, nommée $\hat{\tau_{H,d_\infty}}$ si elle existe, sont tous deux des estimateurs de la version déterministe considérant toutes les paires de points, ils devraient alors converger vers la même valeur. Cependant, cela n'est pas démontré dans ces travaux.

Modèles booléens de sphéro-cylindres

Nous nous intéressons maintenant à l'effet de la morphologie des grains sur la courbe $\hat{\tau}_{H,d}$, à partir de différents modèles booléens de sphéro-cylindres. Ces derniers sont présentés sur la figure 4.36.



(1) (2) (3)

FIGURE 4.36 – Réalisations de modèles booléens de fraction volumique $V_v = 0.5$, de sphèro-cylindres définis par : (1) $L = 2$, $R = 10$ et $L'/D = 1.1$, (2) $L = 21$, $R = 7.1$ et $L'/D = 2.48$ et (3) $L = 81.3$, $R = 4.2$ et $L'/D = 10.68$. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

Les 20 réalisations sont des images de taille 400^3. Trois modèles sont comparés avec des fractions volumiques constantes, et des paramètres définissant les sphéro-cylindres différents, donnant un rapport L'/D distinct, quantifiant l'anisotropie des grains. Le paramètre L du sphéro-cylindre n'est pas équivalent à la longueur L', ici considérée. Les relations suivantes sont utilisées pour passer des paramètres (L, R) à (L', D) :

$$\begin{aligned} L' &= L + 2 \times R \\ D &= 2 \times R. \end{aligned} \tag{4.49}$$

Les trois modèles considérés sont les suivants, du moins au plus anisotrope, étant des modèles booléens de sphéro-cylindres de fraction volumique $V_v = 0.5$:

1. $L = 2$ et $R = 10$; anisotropie $L'/D = 1.1$.
2. $L = 21$ et $R = 7.1$; anisotropie $L'/D = 2.48$.
3. $L = 81.3$ et $R = 4.2$; anisotropie $L'/D = 10.68$.

Les différents couples (L, R) ont été définis tels que le volume du sphéro-cylindre soit le même, soit approximativement égal à 4817. La figure 4.37 présente les résultats de la *H-tortuosité*, pour ces trois modèles, avec un agrandissement (figure 4.37(b)) pour mieux observer les valeurs maximales, les pentes à l'origine et la forme des bosses.
Ces résultats permettent d'observer que la morphologie des grains influe sur la pente à l'origine, ainsi que sur la valeur maximale. Ici seule la morphologie varie. Une autre caractéristique de ces courbes est la présence de bosses distinctes sur une même courbe. Comme nous le voyons sur la figure 4.37(b).
Une analyse plus précise est présentée ci-après.

Interprétation des différences entre modèles :

Nous remarquons que les deux bosses sont plus marquées sur les grains ayant un diamètre morphologique plus important, égal à L'. La raison d'être de ces bosses n'est pas complètement identifiée ; il faudrait faire une investigation plus poussée. Néanmoins, cela fait penser à la notion de portée des variogrammes directionnels. La distance d à laquelle le premier palier semble atteint, qui correspondrait à la portée pratique, est très proche de la plus petite dimension des sphéro-cylindres, ici R. Le second palier est également atteint plus vite dans le cas le plus anisotrope. Si R est perceptible sur l'axe des abscisses, en serait-il de même pour L sur l'axe des ordonnées ? Ce qui expliquerait que la pente du modèle 3 soit plus importante que celle du modèle 2, qui est plus grande que celle du modèle 1. Autrement dit, le diamètre morphologique des grains, L', serait à l'origine de la croissance de la tortuosité en fonction de la distance euclidienne. Ces questions ne sont pas approfondies ici. Bien entendu, il est important de rappeler que les classements entre les modèles que nous obtenons ici sont à considérer en fonction de la porosité, ou autrement dit, la fraction volumique.

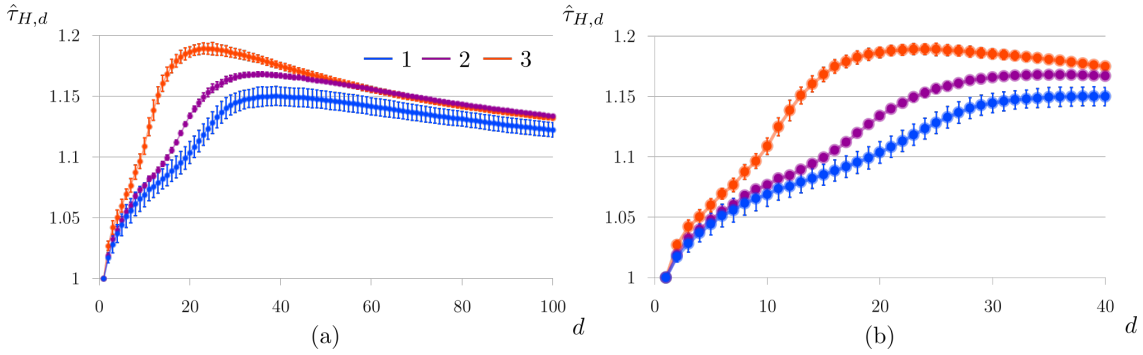


FIGURE 4.37 – (a) Évolution de $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de la distance euclidienne d, pour les trois modèles, identifiés par leurs indices $ind = (1, 2, 3)$. (b) agrandissement, $d \leq 40$, pour analyse des valeurs maximales et des pentes à l'origine. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Finalement, nous pouvons conclure en disant que ces résultats attestent à la fois du pouvoir discriminant de $\hat{\tau}_{H,d}$; les trois modèles sont discriminés, et de sa sensibilité à la morphologie des grains. Cependant, nous ne pouvons pas conclure sur un lien de proportionnalité entre la tortuosité

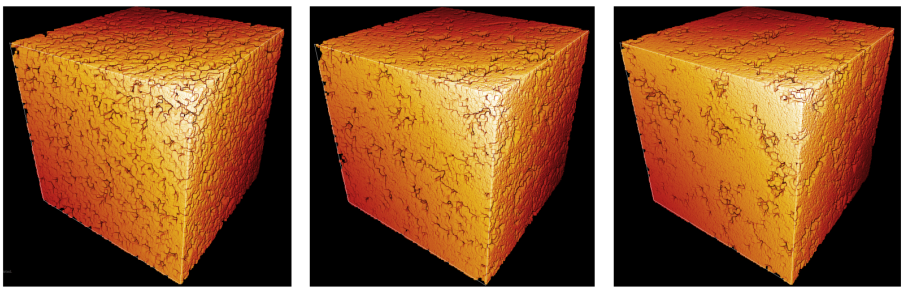
et l'anisotropie des grains primaires. Notamment car ici varient l'anisotropie des grains mais aussi leur diamètre morphologique. Pour évaluer l'anisotropie, il faudrait la faire varier en fixant L'.

Modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes

L'hétérogénéité est la caractéristique à l'origine de la définition de la *H-tortuosité*. Nous allons maintenant nous intéresser à observer la sensibilité de ce descripteur à l'hétérogénéité. Considérant des modèles booléens multi-échelles de Cox, l'hétérogénéité peut être perçue comme le rapport entre la fraction volumique à l'intérieur des agrégats, $V_{v_{in}}$ et la fraction volumique à l'extérieur, $V_{v_{out}}$. Pour cela, trois modèles sont considérés, et sont présentés figure 4.38, identifiés par les indices 1, 2 et 3. Les 20 réalisations sont des images de taille 400^3. Les grains sont des plaquettes définies par $L = 13$, $H = 3$ et $l = 13$. Les trois modèles considérés sont définis par les paramètres suivants :

1. $V_{v_{in}} = 0.2$, $V_{v_{out}} = 0.2$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 20$.
2. $V_{v_{in}} = 0.5$, $V_{v_{out}} = 0.2$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 20$.
3. $V_{v_{in}} = 0.8$, $V_{v_{out}} = 0.2$, $V_{v_{inc}} = 0.5$ et $R_{inc} = 20$.

Le premier modèle peut ainsi être considéré comme un modèle booléen de plaquettes.



(1) (2) (3)

FIGURE 4.38 – Réalisations de modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes ($L = 13$, $H = 3$ et $l = 13$) définis par $V_{v_{out}} = 0.2$, $V_{v_{inc}} = 0.5$, $R_{inc} = 20$ et (a) $V_{v_{in}} = 0.2$, (b) $V_{v_{in}} = 0.5$ et (c) $V_{v_{in}} = 0.8$. Volumes générés et rendus avec PLUG IM! (2018).

En faisant augmenter $V_{v_{in}}$ pour les différents modèles, nous souhaitons quantifier l'effet de l'hétérogénéité sur la courbe $\hat{\tau}_{H,d}$. Néanmoins, ici la fraction volumique totale augmente également. Par conséquent, les résultats, présentés figure 4.39, devront être pris avec prudence.
La figure 4.39 montre le pouvoir discriminant de la *H-tortuosité*. Comme pour le cas précédent, les résultats sont affichés figure 4.39, avec un agrandissement figure 4.39(b) afin d'observer plus facilement les valeurs maximales et les pentes à l'origine, des trois modèles. Ici les grains sont identiques, et les formes des courbes sont moins distinctes que pour les sphéro-cylindres. Cependant, les courbes permettent tout de même la discrimination des modèles ; les valeurs maximales et les bosses sont distinctes. Cela montre que la forme des grains n'est pas seule responsable des différences entre ces deux caractéristiques des courbes. L'agrégation, quantifiant l'hétérogénéité, pourrait aussi être à l'origine de ses distinctions, tout comme la fraction volumique totale n'étant pas égale. Quoi qu'il en soit, la courbe de la *H-tortuosité* $\hat{\tau}_{H,d}$ permet de discriminer ces trois modèles.

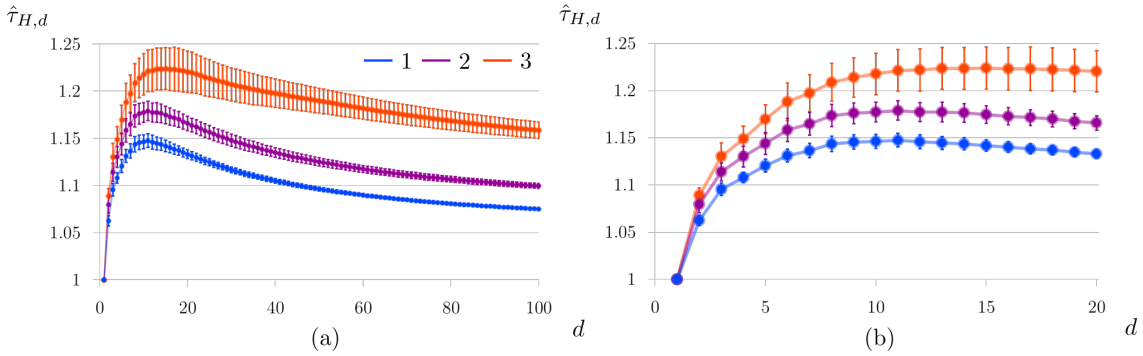


FIGURE 4.39 – (a) Évolution de $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de la distance euclidienne d, pour les trois modèles, identifiés par leurs indices $ind = (1, 2, 3)$. (b) agrandissement, $d \leq 20$, pour analyse des valeurs maximales et des pentes à l'origine. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Comme précédemment, une analyse plus approfondie est proposée ci-après.

Interprétation des différences entre modèles :

— En se focalisant sur les abscisses des valeurs maximales, les modèles 1 et 2, un modèle booléen de plaquettes et un modèle multi-échelle de Cox constitué des mêmes grains, ont une faible différence et leur maximum est atteint aux alentours de $d = 10$, proche donc de 13, l'une des dimensions du grain primaire. La différence d'hétérogénéité ne semble pas suffisante pour être distinguée par cette caractéristique uniquement. La bosse du modèle 3 semble se situer à une distance supérieure, ce qui pourrait provenir de l'aspect multi-échelle, quantifié par le rapport $V_{v_{in}}/V_{v_{out}}$, qui est ici plus important. Toutefois, il faut être prudent car la fraction volumique totale varie également.

— La fraction volumique totale semble faire augmenter la tortuosité. Ce à quoi nous nous attendions. Son influence sur la valeur de convergence n'est pas vérifiée, mais ces résultats semblent aller dans le même sens. Cependant, considérant les variations de tortuosité locale moyenne, sa valeur doit également impacter l'ordonnée de la valeur maximale. Comme nous le mentionnions, ce ne sont ici que des hypothèses, et des études approfondies devraient être faites pour investiguer individuellement chaque phénomène et son impact.

4.5.3 *H-tortuosité-par-érosions-itératives*

Cette dernière extension ensembliste est une combinaison des deux précédentes, permettant, pour une taille donnée de particule percolante, d'estimer l'évolution locale de la tortuosité moyenne. C'est donc la *H-tortuosité* avec prise en compte de la taille de la sonde sphérique.
Sa définition déterministe découle simplement des deux précédentes, tout comme la définition de l'estimateur, ils sont nommés $T_H(r)$ et $\hat{T}_{H,r}$, respectivement.
Aucune illustration sur images synthétiques n'est présentée, pour éviter trop de redondance dans ce rapport.

Définition déterministe

L'extension de T_H en utilisant des érosions morphologiques (SERRA, 1982), permet de quantifier l'effet des goulots d'étranglement sur les variations locales de la tortuosité. La *H-tortuosité-par-érosions-itératives* est alors également reliée au concept de constrictivité, tout comme la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*.

La définition déterministe est donc simplement la même définition que celle de la *H-tortuosité*. T_H est appliqué aux squelettes Sk_r des érodés de X par $B(r)$ dans $\mathbb{M}$, $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$. Pour tout $r \in \mathbb{R}_+^*$,

$$T_H(r)(X) = T_H(Sk_r). \tag{4.50}$$

Estimateur de *H-tortuosité-par-érosions-itératives*

Soient $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$ l'ensemble érodé de X par une sphère de rayon $r \in \mathbb{N}$ (équation 3.23), dans $\mathbb{M}$, et, Sk_r le squelette discret homotopique de $\epsilon_r(X;\mathbb{M})$ (Lohou et Bertrand, 2005). L'estimateur de *H-tortuosité-par-érosions-itératives* $\hat{T}_{H,r}$, est défini par le descripteur de *H-tortuosité* $\hat{T}_H$, appliqué à Sk_r. $\hat{T}_{H,r}$ est défini pour tout $r \in \mathbb{N}$ par,

$$\hat{T}_{H,r}(X) = \hat{T}_H(Sk_r). \tag{4.51}$$

Comme pour la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, l'ensemble S est défini une unique fois, au début, et les mêmes points sont conservés ensuite pour chaque érosion.

Méthode numérique

Comme précédemment, dans le pseudo-code suivant (algorithme 7), $D_G(.,X^c;\mathbb{M})$ représente la carte de distance géodésique à l'ensemble complémentaire, restreint à $\mathbb{M}$, utilisée pour le calcul de l'érosion.
La condition d'arrêt peut être définie de différentes manières, selon les besoins de l'application.

4.5.4 Conclusion : de l'infini à l'estimation locale

La *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, en particulier $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r, permet de distinguer des modèles booléens multi-échelles de Cox très similaires (figures 4.29 et 4.31). Cela est rendu possible en partie grâce à la prise en compte de la taille de la particule sphérique percolante. Plus spécifiquement, par la considération des goulots d'étranglements, grâce aux érosions morphologiques itératives, liant ainsi la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* au concept de constrictivité (Petersen, 1958). De plus, la morphologie des grains, et non de la structure, est également mise en évidence par notre descripteur (figure 4.27). L'écart entre les courbes croît en fonction du rayon r, utilisé pour l'érosion. Cela traduit une augmentation du pouvoir discriminant vis-à-vis de la valeur de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$, étant égale à $\hat{\tau}_{M,0}$, et met en évidence leur complémentarité.
La *H-tortuosité*, quant à elle, permet d'avoir une vision complémentaire de la *M-tortuosité*, caractérisant l'évolution statistique locale de la tortuosité géométrique moyenne en fonction de la distance euclidienne d, par le calcul de $\hat{\tau}_{H,d}$. L'application de ce descripteur sur les mêmes modèles que ceux analysés par la *M-tortuosité*, permet de mettre en avant cette complémentarité. En particulier, la *H-tortuosité* est une estimation des variations locales de la tortuosité géométrique, tandis que la *M-tortuosité* est perçue comme une vision à une distance infinie. Ceci est particulièrement intéressant d'un point de vue pratique, lorsque il n'est pas souhaitable de traiter des volumes trop importants, afin de limiter les temps de calcul. Pour un volume bien supérieur au volume élémentaire représentatif, il serait intéressant de prouver la convergence hypothétique pour d tendant vers l'infini, de la courbe de la *H-tortuosité* vers $\hat{\tau}_M$, étant une estimation de ce que serait la tortuosité géométrique pour un volume infini. $\hat{\tau}_M$ étant une estimation à une distance infinie, $\hat{\tau}_{H,d}$ n'a pas besoin d'être estimé à des distances euclidiennes trop grandes.
L'analyse du comportement de la *H-tortuosité* sur différents modèles aléatoires montre sa sensibilité à la morphologie des grains primaires, notamment le volume et le diamètre morphologique (figure 4.37), ainsi qu'à l'agrégation et à la fraction volumique totale de porosité (figure 4.39). Son pouvoir discriminant est mis en avant sur les différents exemples traités.
Pour ces deux descripteurs, des interprétations des différences entre les modèles synthétiques analysés sont proposées. Nous essayons par ces paragraphes d'amorcer une analyse des caractéristiques

qui peuvent être quantifiées par ces descripteurs. Néanmoins, pour valider ces interprétations, des analyses approfondies sur la variation d'une seule caractéristique : volume du grain primaire, son diamètre morphologique, l'hétérogénéité ou encore la fraction volumique totale, sont nécessaires. Cela annonce les travaux futurs pour l'analyse théorique de ces opérateurs topologiques.
Finalement, une combinaison des deux extensions précédentes fournit directement une troisième extension, nommée *H-tortuosité-par-érosions-itératives*, donnée par la descripteur $\hat{T}_{H,r}$, permettant d'estimer l'évolution locale de la tortuosité, tout en considérant le rayon de la particule percolante. Ces diverses analyses montrent que nos descripteurs sont sensibles à certaines caractéristiques, mettant en avant leur pouvoir discriminant. Cependant, aucune relation de proportionnalité ne doit être déduite de ces analyses. Un trop grand nombre de paramètres ont un effet sur la tortuosité du réseau, entre autres la fraction volumique totale de porosité. Plusieurs paramètres varient en même temps, ce qui empêche de conclure sur ce point.

Result : $\hat{\tau}_{H,r}$
Calcul de $D_G(., X^c; \mathbb{M})$;
Initialisation;
$r = 0$;
while *Condition d'arrêt non atteinte* **do**
  Calcul de la *H-tortuosité* (algorithme 6) :
  $\hat{T}_H(Sk_r)$;
  Évaluation de la condition d'arrêt;
  $r = r + 1$;
  Érosion par B_r :
  $X = \epsilon_r(X; \mathbb{M}))$;
end

Algorithme 7 : Calcul de la *H-tortuosité-par-érosions-itératives*

4.6 Extensions fonctionnelles de la *M-tortuosité*

Ces nouvelles extensions de la *M-tortuosité* ont pour objectif la caractérisation d'images à niveaux de gris. La motivation première fut d'éviter l'étape de segmentation des images obtenues par tomographie électronique, faite manuellement et étant souvent délicate et coûteuse en temps. Dans un second temps, nous avons estimé qu'une telle extension permettrait également de combiner des caractéristiques définies localement à l'évaluation globale de la tortuosité géométrique. Par conséquent, une image binaire, cas ensembliste, est transformée en image à niveaux de gris, cas fonctionnel, par considération d'une information locale. Les contraintes et/ou restrictions sont ici : la contrainte $\mathbb{I}$, les intensités, et la restriction au masque $\mathbb{M}$.
Cette section présente une extension directe de la *M-tortuosité* pour la caractérisation d'images fonctionnelles. Celle-ci est nommée *F-tortuosité*. Il nous semble important de préciser que la *F-tortuosité* définie ici, n'a pas de rapport avec la tortuosité fonctionnelle proposée par Cai et Schwartz (2017). Ensuite, un second descripteur est proposé, qui est l'adaptation de la *H-tortuosité* aux cas fonctionnels, nommée H_F*-tortuosité*. Finalement, leur comportement est illustré sur des images synthétiques, ainsi que les liens avec leurs homologues ensemblistes.
La *F-tortuosité* a été présenté au 15^{me} congrès international de la stéréologie et de l'analyse d'images (ICSIA 2019), sous forme d'une présentation orale.

4.6.1 *F-tortuosité*

À notre connaissance, peu de méthodes de l'état de l'art traitent de l'évaluation de la tortuosité géométrique sur des microstructures fonctionnelles. Certaines sont basées sur une connaissance a priori du flux (Gommes et al., 2009), et d'autres sur le suivi de particules réelles dont la trajectoire est

ensuite analysée sur une image à niveaux de gris (Cai et Schwartz, 2017). Ce que nous proposons, a pour but de fournir une information topologique similaire à celle de la *M-tortuosité*, sans besoin préalable de segmentation manuelle.

Définition déterministe

Notations

Les notations de la sous-section 3.3.1 et de la section 4.4 sont utilisées. Soit $c \in \mathbb{R}^3$ le centre de masse de $Y \in \mathbb{R}^3$. Y est égal à X ou $\mathbb{M}$, dans le cas ensembliste transposé au cas fonctionnel, ou le cas fonctionnel, respectivement. Soit $S = \{p_i\}_{i \in [\![0, N-1]\!]}$, un ensemble de N points distincts échantillonnés tels que, pour tous les $i \in [\![0, N-1]\!]$, $p_i \in Y$.

Transformée en distance géodésique fonctionnelle

La transformée en distance géodésique fonctionnelle, que nous noterons FGDT, est définie dans la sous-section 3.4.4.

Projection orthogonale du chemin géodésique fonctionnel

L'objectif premier est de fournir une description similaire à la description ensembliste, après segmentation, en travaillant directement sur l'image fonctionnelle non-segmentée. L'utilisation directe de la transformée en distance géodésique fonctionnelle n'est donc pas souhaitée, car les chemins ne sont pas définis dans le même espace que pour l'image segmentée. Voulant nous rapprocher le plus possible du chemin que nous aurions sur l'image segmentée, il serait intéressant de diminuer au maximum l'impact de l'intensité, vue comme quatrième dimension spatiale dans la cas 3D, tout en restant sensible à ses variations.
Pour une image 3D, la distance géodésique restreinte uniquement par le masque $\mathbb{M}$ caractérise un chemin, Γ, défini dans $\mathbb{R}^3$, tandis que la distance géodésique fonctionnelle caractérise un chemin, Γ_f, défini dans $\mathbb{R}^4$ (figure 4.40).

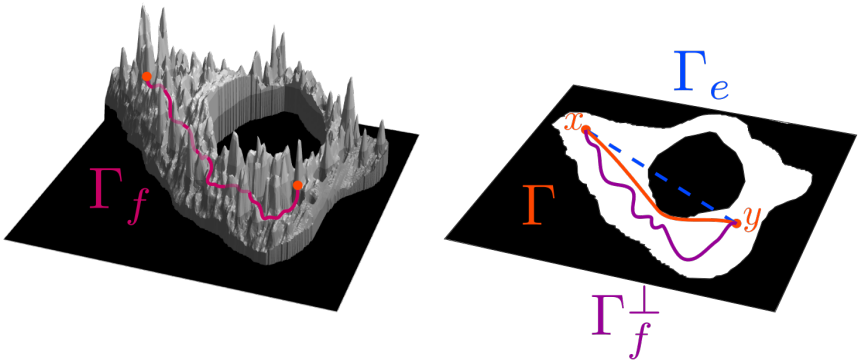


Figure 4.40 – Projection orthogonale du chemin fonctionnel Γ_f, défini sur la surface (à gauche), sur le plan d'intensité nulle, $\Gamma_f^\perp$, et comparaison entre les différents chemins (à droite) qui sont discutés dans ces travaux. La région d'intérêt, extraite d'une image quantitative de phase d'une cellule vivante, définie par le masque $\mathbb{M}$ (en blanc). Sont représentés sur $\mathbb{M}$: le chemin euclidien Γ_e (bleu), le chemin géodésique Γ (orange) et le chemin géodésique fonctionnel $\Gamma_f^\perp$ (violet). Les sinuosités de $\Gamma_f^\perp$ représentent l'effet de la contrainte par $\mathbb{I}$. Image issue de la collaboration LRNP, CERVO.

Par conséquent, comparer ces chemins n'a pas de sens, et aboutirait sur une tortuosité qui ne serait pas sans dimension. Il pourrait être alors envisageable de placer ces deux distances dans $\mathbb{R}^4$,

mais pour des raisons pratiques, cela ne semble pas être un choix judicieux. De plus, rester dans $\mathbb{R}^4$ nous éloignerait de la signification de la tortuosité vers laquelle nous souhaitons nous rapprocher.
Nous proposons d'utiliser la longueur de la projection orthogonale du chemin géodésique fonctionnel que nous appellerons distance géodésique fonctionnelle projetée, et notée $FD_G^{\perp}(.,S;\mathbb{I},\mathbb{M})$. Γ_f, le chemin fonctionnel dans l'espace 4D (figure 4.40), est projeté sur le plan d'intensité zéro, et la longueur du chemin résultant, nommée $\Gamma_f^{\perp}$, est $FD_G^{\perp}(.,S;\mathbb{I},\mathbb{M})$. D'un point de vue dimensionnel, la projection orthogonale du chemin Γ_f, permet le calcul de $\Gamma_f^{\perp}$ qui peut être comparé à Γ. La figure 4.40 représente, sur une image 2D de cellule vivante segmentée manuellement, les chemins Γ_f, $\Gamma_f^{\perp}$, Γ et Γ_e, le chemin euclidien, entre les points $(x,y) \in \mathbb{M}^2$.
Cela permet dans un premier temps de se représenter l'intérêt de la projection, lorsque nous constatons la complexité en intensité de l'image à niveaux de gris. Dans un second temps, le masque $\mathbb{M}$, ici représenté en blanc sur l'image de droite de la figure 4.40, est troué et met en évidence l'intérêt de la nouvelle définition de la tortuosité géométrique, déjà mise en avant par le cas des images tomographiques d'alumines. Comparer $\Gamma_f^{\perp}$ et Γ_e ne décrirait pas la texture, représentée comme une surface sur l'image de gauche de la figure 4.40, mais conduirait à caractériser aussi $\mathbb{M}$, ici l'impact du trou sur la distance. Ce que nous souhaitons est la caractérisation des "petites" courbes de $\Gamma_f^{\perp}$, dans l'espace des dimensions spatiales uniquement, représentant l'effet de la contrainte $\mathbb{I}$, qui n'est évaluée qu'en comparant $\Gamma_f^{\perp}$ avec Γ.

Tortuosité géométrique fonctionnelle

La tortuosité géométrique fonctionnelle $\tau_{f_{x,y}}$, dont la définition est basée sur la relation 4.11, est définie de la manière suivante :

$$\tau_{f_{x,y}} = \frac{FD_G^{\perp}(y,x;\mathbb{I},\mathbb{M})}{D_G(y,x;\mathbb{M})}. \tag{4.52}$$

F-coefficient

Le *F-coefficient* associé à x est défini, pour un $x \in \mathbb{M}$, $x \neq c$, en utilisant la moyenne harmonique des tortuosités géométriques $\tau_{f_{x,y}}$, pondérée par l'inverse de la distance géodésique fonctionnelle projetée $FD_G^{\perp}(y,x;\mathbb{I},\mathbb{M})$.

$$C_{f_x}^{-1} = \frac{\displaystyle\int_{\mathbb{M}\setminus\{x\}} \frac{1}{FD_G^{\perp}(y,x;\mathbb{I},\mathbb{M})}\mathrm{d}y}{\displaystyle\int_{\mathbb{M}\setminus\{x\}} \frac{1}{FD_G^{\perp}(y,x;\mathbb{I},\mathbb{M}).\tau_{f_{x,y}}}\mathrm{d}y} \quad \text{si} \int_{\mathbb{M}\setminus\{x\}} \frac{1}{FD_G^{\perp}(y,x;\mathbb{I},\mathbb{M})}\mathrm{d}y \neq 0 \tag{4.53}$$

Le dénominateur est égal à zéro seulement si x est isolé, c'est-à-dire n'est connecté à aucun point de $\mathbb{M}$. Dans ce cas, nous imposons $C_{f_x} = 0$.

F-scalaire

τ_F est défini comme la moyenne harmonique de $\{C_{f_x}^{-1}\}_{x\in\mathbb{M}\setminus\{c\}}$, pondéré par l'inverse des distances euclidiennes respectives à c, $D(x,c)$.

$$\tau_F = \frac{\displaystyle\int_{\mathbb{M}\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c)}\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{\mathbb{M}\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_{f_x}^{-1}}\mathrm{d}x} \quad \text{si} \int_{\mathbb{M}\setminus\{c\}} \frac{1}{D(x,c).C_{f_x}^{-1}}\mathrm{d}x \neq 0 \tag{4.54}$$

L'intégrale du dénominateur est égale à zéro seulement si chaque point de $\mathbb{M} \setminus \{c\}$ est déconnecté des autres.

Malheureusement, comme précédemment, cette façon déterministe de définir la *F-tortuosité*, T_F, est difficile à appliquer à de gros volumes en pratique. Par conséquent, un estimateur de la *F-tortuosité*, $\hat{T}_F$, est nécessaire, et peut être obtenu en utilisant une approche par échantillonnage ponctuel (méthode de Monte Carlo (Caflisch, 1998)).

Estimateur de *F-tortuosité*

Échantillonnage 1D

Uniquement l'échantillonnage 1D dans $\mathbb{M}$, définissant S, est ici considéré. La définition est donnée dans la section 4.4.3.

Tortuosité géométrique fonctionnelle

Étant donné S, pour chaque $(n, m) \in [\![0, N-1]\!]^2$, $m \neq n$, la tortuosité géométrique fonctionnelle $\tau_{f_{n,m}}$, entre $p_n \in S$ et $p_m \in S$ est définie ainsi

$$\tau_{f_{n,m}} = \frac{FD_G^{\perp}(p_m, p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})}{D_G(p_m, p_n; \mathbb{M})}. \tag{4.55}$$

Estimateur du *F-coefficient*

L'estimateur du *F-coefficient*, associé à p_n, est simplement défini comme l'extension de la relation 4.47 au cas fonctionnel.

$$\begin{aligned} \hat{C}_{f_n}^{-1} &= \frac{\displaystyle\sum_{m=0, m\neq n}^{N-1} \frac{1}{FD_G^{\perp}(p_m, p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})}}{\displaystyle\sum_{m=0, m\neq n}^{N-1} \frac{1}{FD_G^{\perp}(p_m, p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M}).\tau_{f,n,m}}} \\ \text{si, } &\sum_{m=0, m\neq n}^{N-1} \frac{1}{FD_G^{\perp}(p_m, p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})} \neq 0. \end{aligned} \tag{4.56}$$

Estimateur du *F-scalaire*

L'estimateur est simplement l'extension de la relation 4.48 au cas fonctionnel.

$$\begin{aligned} \hat{\tau}_F &= \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c)}}{\displaystyle\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_{f,n}^{-1}}} \\ \text{si, } &\sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{D(p_n, c).\hat{C}_{f,n}^{-1}} \neq 0 \end{aligned} \tag{4.57}$$

Tout comme $\hat{T}_M$, $\hat{T}_F$, le descripteur de *F-tortuosité* est défini par les différentes étapes explicitées au-dessus.

Méthodes numériques

Les différences entre le descripteur de *F-tortuosité* $\hat{T}_F$ et la *M-tortuosité* sont les suivantes : aucun squelette n'est utilisé, l'aspect fonctionnel est considéré, et enfin, la distance géodésique fonctionnelle projetée est utilisée.
La distance géodésique fonctionnelle projetée est à la base même du descripteur $\hat{T}_F$. Comme dans ce qui a été présenté dans la sous-section 3.4.2, la carte de distances globales est estimée par la propagation de distances locales. Dans le cas ensembliste nous utilisons les distances euclidiennes pour un voisinage N_{26} : $(1, \sqrt{2}, \sqrt{3})$. Nommons $W(n_i)$ le poids, ou distance locale, utilisé pour le voisin $n_i \in \mathbb{M}$ du point $p \in \mathbb{M}$. $W_f(n_i)$ est le poids fonctionnel défini pour tous $i \in [\![0, 26]\!]$ par,

$$W_f(n_i) = \sqrt{W(n_i)^2 + G_\beta(n_i)^2} \tag{4.58}$$

avec $G_\beta(n_i) = |I(x) - I(n_i)|^\beta$, un gradient, orienté suivant le voisin n_i, avec $\beta \in \mathbb{N}^*$, un paramètre de sensibilité aux variations locales d'intensité. Il est important d'ajuster β correctement, tout d'abord pour ne pas être trop sensible au bruit mais suffisamment sensible à la structure, et également pour faire attention à bien rester dans les limites numériques suivant le type de données utilisé.
Pour la considération de la caractéristique locale ; cas ensembliste translaté au cas fonctionnel, il peut être nécessaire de modifier la définition de $G_\beta(n_i)$. Cela sera fait pour quantifier la tortuosité du réseau poreux sur une carte d'étroitesse locale. D'un point de vue pratique, la *F-tortuosité* avec considération de l'étroitesse est reliée à la situation (c) de la figure 4.1, illustrant une partie des travaux de (Wernert, Bouchet et Denoyel, 2010), sous-section 4.2.2. La valeur de β est alors corrélée à la sensibilité aux frictions, qui peut également être perçue comme un paramètre lié à la taille de la particule. Pour ce faire, nous reviendrons à la définition de la GRAYMAT, définie par Levi et Montanari (1970), qui proposent de sommer les intensités le long du chemin. Par conséquent, $G_\beta(n_i)$ sera égal à $I(n_i)^\beta$ pour cette utilisation de la *F-tortuosité*. Cette réflexion, visant à déterminer quelle définition de la FGDT choisir, devra être faite avant toute utilisation de la *F-tortuosité*.
L'algorithme de la *F-tortuosité* est similaire à celui de la *M-tortuosité* (algorithme 4 dans la section 4.4.7). La différence importante est le calcul de la distance géodésique fonctionnelle projetée. Cette dernière est définie comme une projection orthogonale, mais appliquer directement cette définition serait trop long en termes de temps de calcul. Pour rester efficace en terme de temps de calcul, nous utilisons les caractéristiques de l'algorithme par balayage. Il faut alors prendre une autre perspective. Voyons plutôt la distance géodésique fonctionnelle $FD_G(., p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})$ comme un guide de la distance géodésique fonctionnelle projetée $FD^\perp_G(., p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})$. Autrement dit, $FD_G(., p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})$ indiquera la direction à suivre, considérant le poids local $W_f(n_i)$, et $FD^\perp_G(., p_n; \mathbb{I}, \mathbb{M})$ suivra en utilisant le poids correspondant au voisin n_i, $W(n_i)$. Le pseudo-code, algorithme 8, est présenté ci-dessous, pour une meilleure compréhension de la subtilité numérique que nous avons introduit.

Illustrations sur microstructures synthétiques

La principale différence entre *F-tortuosité* et *M-tortuosité*, d'un point de vue algorithmique, est l'utilisation de la distance $FD^\perp_G(., S; \mathbb{I}, \mathbb{M})$, utilisée pour définir la tortuosité géométrique fonctionnelle $\tau_{f_{n,m}}$. C'est pour cette raison que, dans un premier temps, le comportement de $\tau_{f_{n,m}}$ est analysé. Tout d'abord, pour les images acquises directement en niveaux de gris, nous évaluons son comportement face aux bruits et aux gradients locaux. Puis, sa deuxième utilisation est analysée pour des images intégrant une caractéristique locale, ici l'étroitesse. Enfin, $\hat{T}_F$ est analysé par le biais de $\hat{\tau}_{f_M}$.
La combinaison de l'étroitesse et de l'évaluation de la tortuosité géométrique est étudiée via deux cas. Un premier, utilisé dans la sous-section 4.4.8, considère deux échelles d'un modèle booléen multi-échelle de Cox, et les compare. Finalement, un second tente d'évaluer son comportement plus finement face au phénomène d'agrégation. Pour ces deux cas, la comparaison avec la *M-tortuosité* est réalisée. Le comportement sur des images fonctionnelles, acquises directement en niveaux de gris,

sera analysé dans la section 5.6.

Result : Carte de distances géodésiques fonctionnelles projetées $FD^{\perp}_{G}(.,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M})$
Initialisation :
$\mathcal{S}$: ensemble des points sources,
$\forall p \in \mathbb{I}$,
$FD_G(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = 0$ and $FD^{\perp}_{G}(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = 0$ si $p \in S$,
$FD_G(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = \infty$ and $FD^{\perp}_{G}(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = \infty$ sinon;
while *idempotence non atteinte* **do**
  Balayage direct et rétrograde, avec le voisinage adapté (sous-section 3.4.5) :
  for ***all*** $p \in \mathbb{M}$ **do**
    if $FD_G(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) > FD_G(n_i,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) + W_f(n_i)$ **then**
      $FD_G(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = FD_G(n_i,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) + W_f(n_i)$;
      $FD^{\perp}_{G}(p,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) = FD^{\perp}_{G}(n_i,\mathcal{S};\mathbb{I},\mathbb{M}) + W(n_i)$;
    end
  end
end

Algorithme 8 : Calcul de la distance fonctionnelle projetée par balayage de trame.

Bruits et gradients locaux

Afin d'évaluer le comportement de $\tau_{f_{n,m}}$ dans diverses situations, nous considérons différents paramètres définissant les caractéristiques des images auxquelles nous pourrions faire face lors de la caractérisation.

- Le paramètre β est le facteur puissance des définitions de la FGDT que nous utiliserons. Autrement dit, β est un facteur de sensibilité aux niveaux de gris.
- Les paramètres α_W et $\alpha_{S\&P}$ définissent l'intensité du bruit blanc et du bruit poivre et sel, respectivement.
- Le paramètre g est le contraste, qui représente globalement la différence entre les niveaux de gris du réseau poreux à ceux de la phase solide.
- Le paramètre s correspond à la différence de gradient local, le pas entre deux niveaux de gris à l'intérieur du réseau poreux.

Considérons l'image présentée figure 4.41 ouù les trois chemins utilisés par la suite, entre les points p_1 et p_2, sont représentés. Deux situations sont analysées : avec et sans le masque $\mathbb{M}$. Ici, $G_\beta(n_i)$ est égale à $|I(x) - I(n_i)|^\beta$.

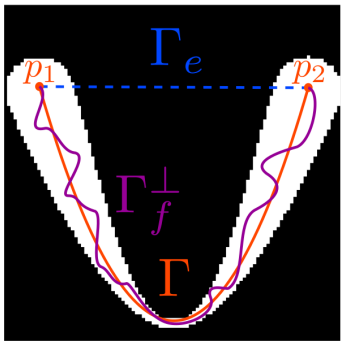


FIGURE 4.41 – Image considérée pour l'analyse de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$, avec les chemins utilisés ; projection orthogonale du chemin fonctionnel Γ_f sur le plan d'intensité nulle, $\Gamma_f^{\perp}$ (violet), le chemin euclidien Γ_e (bleu) et le chemin géodésique Γ (orange).

Avec le masque $\mathbb{M}$:

Dans un premier temps, nous considérons le masque $\mathbb{M}$ qui est défini par la composante connexe blanche sur la figure 4.41. Par conséquent, $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ sera défini comme le rapport des longueurs de $\Gamma_f^{\perp}$ et de Γ.
Nous allons tout d'abord évaluer l'influence d'un gradient local sur $\tau_{f_{p_1,p_2}}$. Pour cela, nous imposons un gradient d'intensité suivant la direction y dans $\mathbb{M}$, comme représenté sur la figure 4.42. Quel que soit y, s est la différence entre les intensités des lignes $y+1$ et y. Ici, les intensités croissent avec y, mais cela est sans importance car c'est la valeur absolue de la différence des intensités qui est prise en compte.

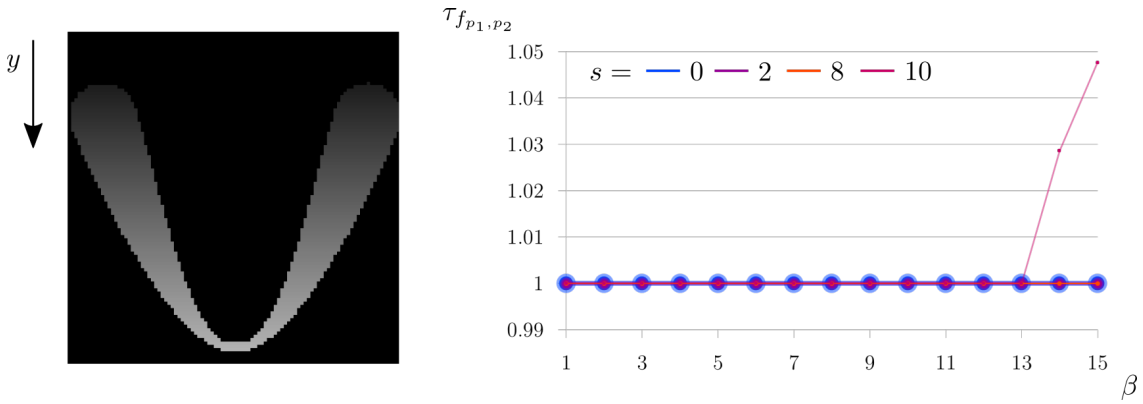


FIGURE 4.42 – Image avec gradient selon y, défini par s, avec masque $\mathbb{M}$; sur l'image de gauche $s = 7$. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de β, pour différentes valeurs de s.

Comme attendu, la tortuosité est constante et égale à 1, quel que soit $s \in [\![0;10]\!]$ et $\beta \in [\![1;15]\!]$. Seules trois exceptions viennent déroger à cela : pour $\beta = 14$ et $s = 10$, $\tau_{f_{p_1,p_2}} = 1.03$, et pour $\beta = 15$ et $s = 9$ et 10, avec $\tau_{f_{p_1,p_2}} = 1.03$ ou 1.05, respectivement. Ces exceptions mettent en avant la prudence dont il faut faire preuve lorsqu'il est question de choisir la valeur de β. Pour $\beta = 14$ ou 15, pour ce type de structure, et pour $s = 9$ ou 10, il y a une probabilité d'avoir de petites erreurs dans l'estimation du chemin, dues à des imprécisions de calculs numériques liées aux calculs de puissance. Néanmoins, ces erreurs peuvent être considérées comme négligeables dans certaines applications.
Ensuite, l'influence du bruit poivre et sel est analysé. Celui-ci est représenté par le paramètre seuil $\alpha_{S\&P} \in [\![0,50]\!]$. Nous créons une image en tirant un nombre aléatoire entre $[\![0,100]\!]$, suivant une loi uniforme ; si cette valeur est inférieure à $\alpha_{S\&P}$ le voxel est mis à 0 (noir), sinon il reste à 255 (blanc). La figure 4.43 présente un exemple d'image bruitée, et les résultats obtenus pour $\beta \in [\![1,15]\!]$. Ayant à faire ici à un processus stochastique, $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est moyenné sur 10 000 réalisations.
Pour $\beta \leq 12$, les courbes sont superposées. Une légère augmentation de la tortuosité est constatée, liée aux voxels noirs devenant de plus en plus présents. À partir de $\beta = 13$, l'augmentation de la tortuosité est plus importante, à partir d'une valeur spécifique de $\alpha_{S\&P}$ qui diminue avec β. Cette différence entre les pentes est due au fait que les grandes zones noires, qui sont traversées par le chemin pour $\beta \leq 12$, ne sont plus traversées, si possible, pour $\beta \geq 13$. D'une manière imagée, les traverser coûte trop cher à la FGDT. Par conséquent, nous constatons finalement une sensibilité très élevée pour $\beta \geq 13$. Cependant cette valeur dépend, comme pour le cas précédent, de la structure d'intérêt.
Enfin, l'influence de l'intensité du bruit blanc est pris en considération. α_W est un paramètre définissant la longueur de l'intervalle dans lequel seront tirées aléatoirement les intensités. La composante connexe blanche prendra uniformément des valeurs de niveaux de gris dans l'intervalle $[\![90-\alpha_W, 90+\alpha_W]\!]$, pour $\alpha_W \in [\![0,50]\!]$. $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est moyenné sur 10 000 réalisations. La figure 4.44

présente un exemple d'image bruitée par un bruit blanc et les résultats de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ obtenus pour $\beta \in [\![1, 15]\!]$.

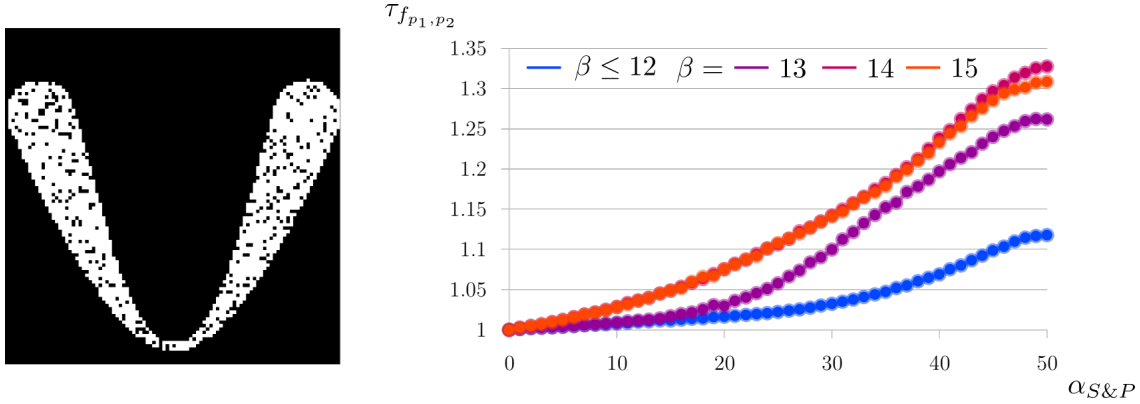


FIGURE 4.43 – Image avec bruit poivre et sel, défini par $\alpha_{S\&P}$, avec masque $\mathbb{M}$; sur l'image de gauche $\alpha_{S\&P} = 15$. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de $\alpha_{S\&P}$, pour différentes valeurs de β. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

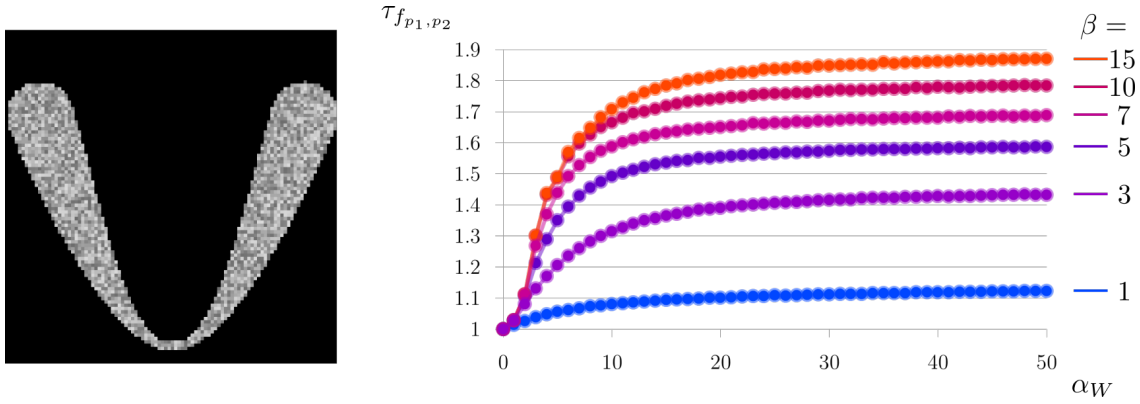


FIGURE 4.44 – Image avec bruit blanc, défini par α_W, avec masque $\mathbb{M}$; sur l'image de gauche $\alpha_W = 30$. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de α_W, pour différentes valeurs de β. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Pour toutes les valeurs de β, la tortuosité augmente avec le bruit jusqu'à se stabiliser. Ces résultats sont attendus, car plus β augmente, plus le chemin est sensible au bruit et plus il se rallonge, cherchant à minimiser les gradients locaux d'intensité. La pente à l'origine est de plus en plus grande à mesure que β augmente, ce qui peut se traduire, suivant les applications, par une sensibilité importante au bruit. Notamment aux bruits de faible intensité, car cette pente est visible pour α_W petit.

Sans le masque $\mathbb{M}$:

Le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle, dans le cas d'images acquises en niveaux de gris, a été analysé en présence d'un masque. Cela fait, son comportement peut être étudier sans $\mathbb{M}$, ou plutôt avec $\mathbb{M} = \mathbb{M}_0$. Nous nous rapprochons ici de l'utilisation sur des cas réels. Ceux visés dans ces travaux sont les images tomographiques. En effet, en réalité le chemin aura la possibilité de couper à travers des zones considérées comme étant le solide, même si nous

souhaitons l'éviter. Nous pouvons alors considérer la partie blanche comme simulant la porosité après segmentation. L'analyse de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ se fera sur des images similaires aux précédentes, où nous essaierons de simuler les différentes situations que nous pouvons rencontrer s'il n'y avait pas eu de segmentation. $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est défini comme le rapport des longueurs de $\Gamma_f^{\perp}$ et de Γ_e. Pour simuler la différence de niveaux de gris entre la porosité et la phase solide sur les images tomographiques, nous utilisons un contraste g.
Une première analyse consiste à estimer la sensibilité de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ à $\alpha_{S\&B}$. Pour l'analyse vis-à-vis du bruit poivre et sel, les mêmes paramètres que pour l'étude avec masque sont utilisés. La figure 4.45 présente les résultats.

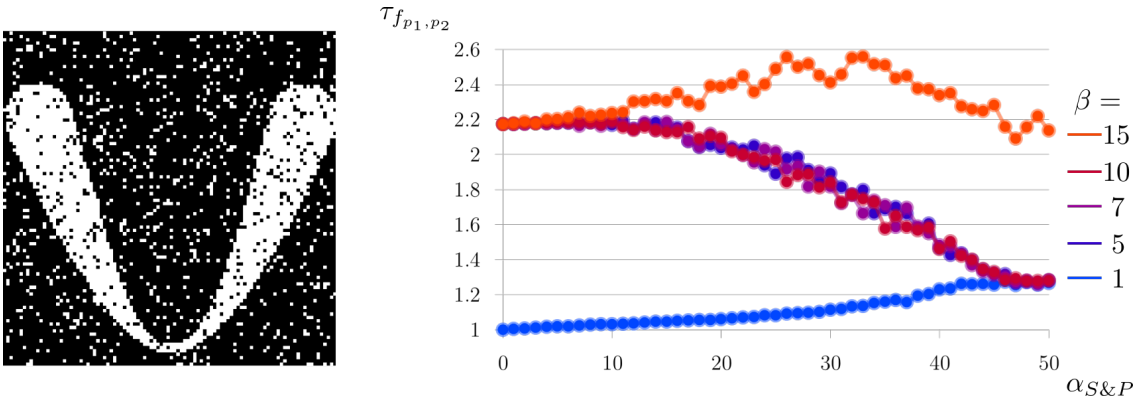


FIGURE 4.45 – Image avec bruit poivre et sel, défini par $\alpha_{S\&P}$; sur l'image de gauche $\alpha_{S\&P} = 15$. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de $\alpha_{S\&P}$, pour différentes valeurs de β. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

L'importance de β est mise en évidence par les deux cas extrêmes, $\beta = 1$ et $\beta = 15$. Pour $\beta = 1$, les intensités ont trop peu d'importance et le chemin traverse la structure. La croissance est simplement due au bruit ; zones peu nombreuses que le chemin contourne. Pour $\beta = 15$, la tortuosité est au départ égale à 2.17, ce qui correspond à la tortuosité du chemin Γ comparé au chemin Γ_e (figure 4.41). C'est la tortuosité géométrique qui pourrait être qualifiée de référence, celle que nous souhaitons approcher. Puis, la courbe s'éloigne, étant trop perturbée par le bruit. Pour les courbes entre $\beta = 1$ et $\beta = 15$, exclues, elles commencent à la valeur de référence pour finir par rejoindre asymptotiquement la courbe $\beta = 1$. Le contraste entre la structure, en blanc, et le fond, en noir, est de 255, ce qui est l'écart maximal pour les données que nous traitons ici. Ainsi dès que β est égal à 2, le gradient est trop important et le chemin reste inscrit dans la structure. Cependant, à mesure que le bruit augmente, jusqu'à un point critique semblant être le même pour toutes les courbes où le bruit domine, la tortuosité diminue. Ce qui signifie que le chemin commence à traverser la structure. Seule la courbe $\beta = 15$ reste au-dessus des autres, mais nous ne pouvons dire si cela est dû au fait que le chemin reste inscrit dans la structure, tout en étant perturbé par le bruit, ou si le chemin la traverse tout de même, mais étant très sensible aux gradients d'intensité, il contourne toutes les composantes connexes n'étant pas de la même intensité. Ce point mériterait une investigation plus fine, que nous n'aborderons pas dans ce rapport.
Une deuxième analyse consiste à estimer la sensibilité de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ au contraste g. La figure 4.46 propose un exemple d'une image avec g fixé, ici 20, et les résultats de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$, pour $\beta \in [\![1, 15]\!]$. Ces résultats montrent que, sur cette structure, l'intervalle considéré pour g n'est pas suffisant pour étudier en détail son influence. Il semble que $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ soit robuste aux gradients faibles. Quel que soit g, $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est égale à 1 pour β égale à 1 et 2. Puis, pour $\beta \geq 3$, $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est égale à 2.17, ce qui correspond à la tortuosité du chemin Γ comparé au chemin Γ_e (figure 4.41). La valeur de β pour laquelle la tortuosité augmente, comme plus haut, dépend totalement de la structure. Ce comportement est celui que nous souhaitions : si la sensibilité aux intensités n'est pas assez élevée, le chemin traverse les

forts contrastes, sinon il prend le passage le plus court, en restant sur les voxels d'intensité similaire à celui où il se situe, minimisant les variations ; les changements d'intensités sont trop coûteux.

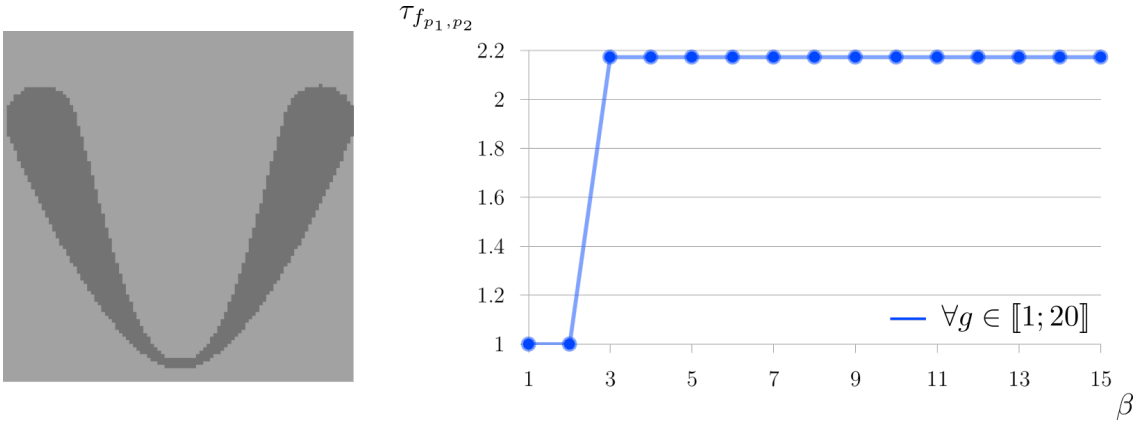


FIGURE 4.46 – Image avec contraste, défini par g, sur l'image de gauche $g = 20$. Les intensités de la composante connexe d'intérêt et de l'ensemble complémentaire sont de 90 et 110, respectivement. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de β, pour $g \in [\![1;20]\!]$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Nous fixons maintenant g à 20, et analysons l'effet du bruit blanc en utilisant toujours les mêmes paramètres que précédemment. La figure 4.47 présente les résultats pour l'analyse du bruit blanc, le paramètre β variant ici dans l'intervalle $[\![1, 15]\!]$.

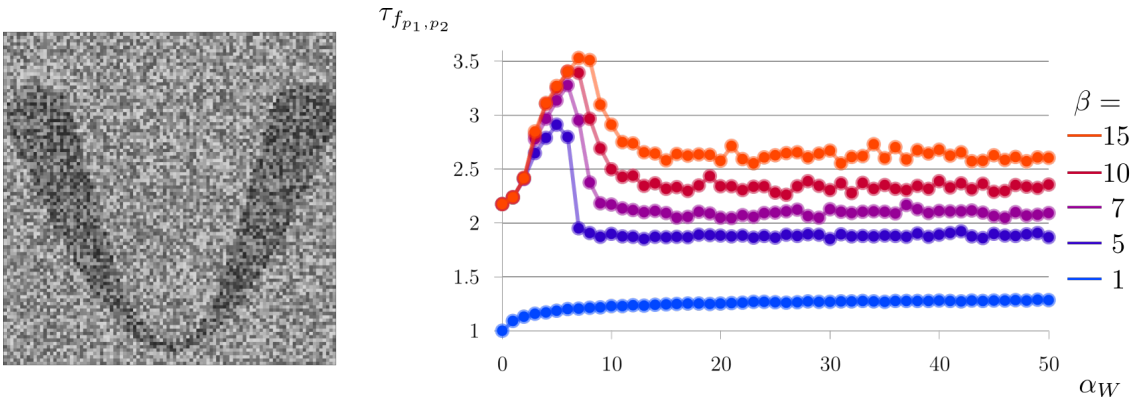


FIGURE 4.47 – Image avec bruit blanc, défini par α_W, gradient moyen $g = 20$; sur l'image de gauche $\alpha_W = 30$. Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de α_W, pour différentes valeurs de β. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Comme pour les analyses précédentes, un premier constat est le manque de sensibilité aux intensités pour $\beta = 1$. Les quatre autres courbes se divisent en trois parties : une première croissante, partant de la valeur référence 2.17, correspondant à l'effet du bruit blanc de faible intensité sur le chemin inscrit dans la structure. La deuxième partie est décroissante, et de plus amples investigations seraient nécessaires pour réellement déterminer son origine. Cependant, lorsque nous nous focalisons sur la troisième partie des courbes, la stabilisation, et surtout la valeur de stabilisation, qui pour $\beta = 5$, $\beta = 7$ et $\beta = 10$, se trouve autour de la tortuosité de référence ; il est probable que la décroissance est due à un bruit important. Il n'y a plus de chemin idéal qui contourne les zones d'intensité différente. Ce sont donc les distances spatiales locales, les poids euclidiens, qui dirigent le chemin. Néanmoins, cela pourrait provenir également du fait que le chemin traverse la structure,

et ne subit alors plus que l'influence du bruit. La stabilisation autour de la tortuosité de référence ne serait due qu'au hasard. Ce raisonnement est certes sujet à caution, et comme pour les analyses précédentes, il faudrait se pencher plus finement sur ces phénomènes, avec le calcul des chemins en parallèle de l'étude quantitative. Nous ne nous sommes pas intéressés davantage à ce phénomène.
Le contraste, sans bruit, a été considéré, tout comme le bruit blanc, avec g fixé. L'analyse qui suit, présentée figure 4.48, étudie l'effet combiné de g et α_W, pour β fixée à 7. Cette sensibilité est choisie par rapport aux résultats précédents, la phase de stabilisation pour $\beta = 7$ est celle dont les valeurs sont les plus proches de la valeur de référence, 2.17.

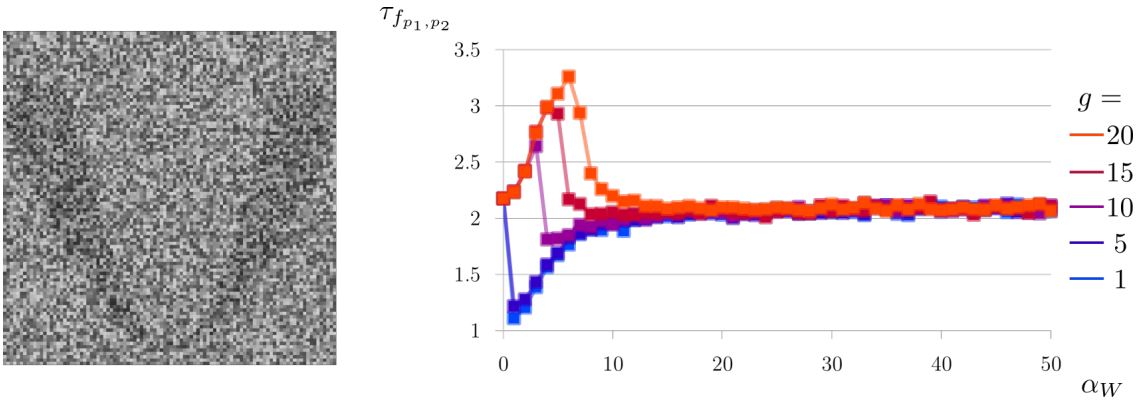


FIGURE 4.48 – Image avec bruit blanc, défini par α_W, $\beta = 7$; sur l'image de gauche $\alpha_W = 30$ et $g = 10$ (comparaison possible avec la figure 4.47). Évolution de $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de α_W, pour différentes valeurs de β. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Nous remarquons d'abord que pour g et α_W petits, le chemin traverse la structure, donnant des tortuosités plus faibles que celle de référence. Pour les trois autres courbes, un constat similaire à l'analyse précédente est fait, mais cette fois-ci en se focalisant sur le contraste. Pour α_W petit, l'influence de g est toujours significative, le chemin reste inscrit dans la structure, et la tortuosité augmente due au bruit. Passée une valeur critique de α_W, qui dépend de g, en plus de dépendre de β (figure 4.47), g a moins d'effet et la tortuosité décroit. Finalement la tortuosité converge vers une valeur et se stabilise. Ici, pour $g = 10$, cette troisième phase de stabilisation commence par une phase croissante, est-ce dû au fait que g et donc la structure redevient dominante, ou simplement au fait que le bruit s'intensifie ? Comme pour l'ensemble des analyses, d'autres résultats sont nécessaires pour étudier en détail ces phénomènes.
Ce qui nous intéresse ici est de vérifier le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle, pour la caractérisation d'images directement acquises en niveaux de gris. Son comportement est cohérent, et les doutes se portant sur des valeurs de paramètres n'ayant que peu d'intérêt en pratique, nous ne nous attarderons pas plus sur l'analyse de ces cas de figure.

Étroitesse et tortuosité géométrique fonctionnelle

Le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle pour la caractérisation d'images à niveaux de gris, construites à partir d'images binaires auxquelles est ajoutée une caractéristique locale, est investigué dans cette partie. Plus précisément, nous considérons l'étroitesse locale. Ici le masque est $\mathbb{M}_0$, il n'a donc pas d'influence sur les chemins géodésiques, ni sur les cartes de distance. De plus, la seconde définition de $G_\beta(n_i)$ à savoir, $I(n_i)^\beta$ est utilisée.
L'étroitesse des pores est une caractéristique géométrique locale, évaluée directement par le calcul de la carte de distances dans la porosité X, $D(.,X^c)$. Plus précisément, l'étroitesse est estimée par le négatif de $D(.,X^c)$, $D(.,X^c)^{neg}$. Pour les résultats qui seront présentés, pour $p_1 \in X$ donné,

la FGDT sera calculée sur $D(.,X^c)^{neg}$, définissant la carte de distances géodésiques fonctionnelles projetées $FD_G^{\perp}(.,p_1;D(.,X^c)^{neg},X)$. Il y a donc une restriction, qui est X, comme pour la *M-tortuosité*. $\tau_{f_{p_1,p_2}}$ est alors évaluée pour p_2 un second point de X, défini arbitrairement afin de mettre en évidence le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle, et donc de la distance géodésique fonctionnelle projetée. La figure 4.49 permet de visualiser l'image considérée, étant une simple coupe d'une réalisation d'un modèle booléen de sphères, ainsi que la carte de distances $D(.,X^c)$.

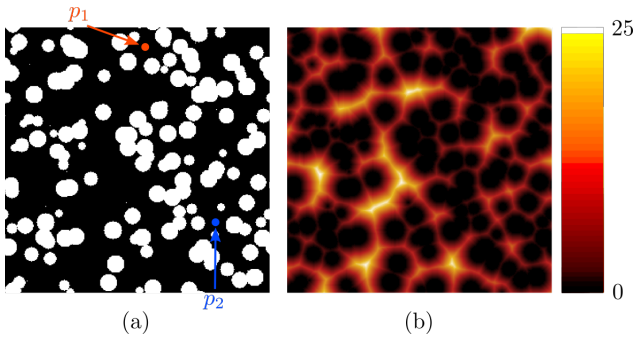
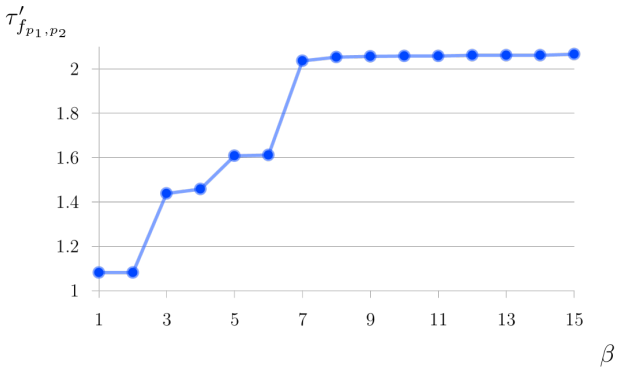


FIGURE 4.49 – (a) Coupe d'une réalisation d'un modèle de sphères, X est la partie noire, ensemble complémentaire de l'union des coupes de sphères, et (b) carte de distances $D(.,X^c)$. Images générées et rendues avec PLUG IM! (2018).

Dans un objectif uniquement didactique, nous considérons ici la tortuosité géométrique fonctionnelle définie comme le rapport de $FD_G^{\perp}(p_2,p_1;D(.,X^c)^{neg},X)$ et de $D_G(p_2,p_1;X)$, que nous nommerons $\tau'_{f_{p_1,p_2}}$ pour éviter toute confusion. De cette manière, une tortuosité égale à 1 signifierait que la carte d'étroitesse n'a aucune influence sur le chemin. Plus l'étroitesse sera prise en compte par la FGDT, plus la tortuosité augmentera. Une tortuosité qui croît signifie que le chemin est dévié car le passage initialement le plus court, se retrouve pénalisé car il est trop étroit. Le comportement de $\tau'_{f_{p_1,p_2}}$ est analysé en fonction de β, qui prend ses valeurs dans l'intervalle $[\![1,15]\!]$ (figure 4.50). Nous pouvons remarquer les différents plateaux, de tortuosités croissantes, dénotant des valeurs de β spécifiques ; la première de chaque plateau. Pour ces valeurs, le chemin se rallonge de manière significative, pour relier les points p_1 et p_2, points orange et bleu, respectivement, figure 4.50). L'évolution du chemin avec β est également visible figure 4.50, à la fois sur $D(.,X^c)$ et sur $\mathbb{I}^{neg}$, pour une meilleure visualisation du comportement du chemin que caractérise $\tau'_{f_{p_1,p_2}}$.
Finalement, le comportement de $\tau'_{f_{p_1,p_2}}$ est exactement celui qui était attendu. Cela est validé par le calcul du chemin à partir du point p_2, par évaluation du minimum local dans le voisinage N_{26}, jusqu'à l'unique point source p_1. En comparant les chemins pour $\beta = 7$ et $\beta = 15$, ils semblent identiques. Le dernier plateau est atteint pour β égal à 7. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, cela doit dépendre de la structure étudiée et par conséquent, des points considérés.

Modèles booléens multi-échelles de Cox : étroitesse et agrégation

Nous souhaitons définir un descripteur similaire à la *M-tortuosité*, qui considérerait l'étroitesse, et par conséquent les frottements, i.e. frictions. Nous pouvons voir cela comme la considération des goulots d'étranglement, mais d'une façon différente de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* ; en aboutissant sur un unique scalaire final et non une courbe. C'est en quelque sorte une agrégation de l'information topologique contenue dans la courbe $\hat{\tau}_{M,r}$, dans un scalaire final, $\hat{\tau}_F$. À la différence des cas précédents, en pratique, comme pour la *M-tortuosité*, nous considérerons Sk, le squelette homotopique de X qui sera valué par les valeurs de $D(.,X^c)^{neg}$.



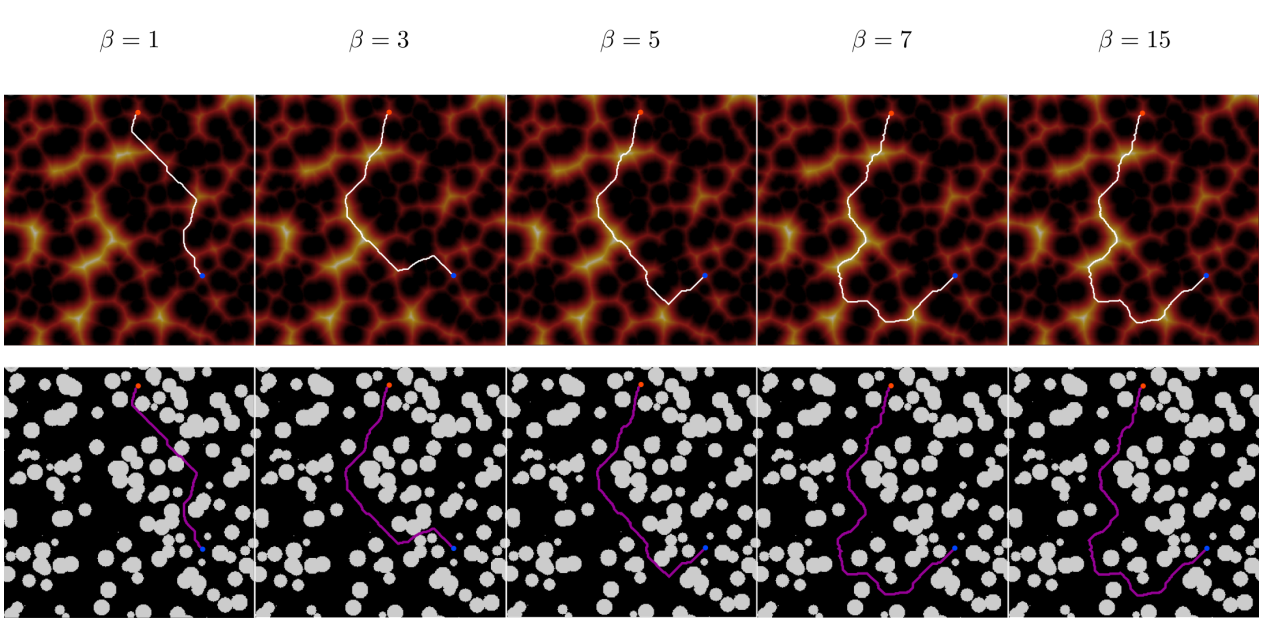


FIGURE 4.50 – Évolution de $\tau'_{f_{p_1,p_2}}$ en fonction de β, p_1 et p_2 sont représentés par les points orange et bleu, respectivement. L'évolution du chemin est représentée sur $D(., X^c)$ et $\mathbb{I}^{neg}$, pour des valeurs significatives de β.

Dans un premier temps, nous analysons les modèles 1 et 2, définis dans la sous-section 4.4.8. La figure 4.51 présente les résultats pour $\hat{\tau}_M$ et pour $\hat{\tau}_F$, nommé sur la figure $\hat{\tau}_{F,7}$ pour préciser que β est égal à 7. Cette valeur est choisie arbitrairement égale à 7 considérant les résultats précédents. Pour rappel, nous considérons ici un modèle booléen multi-échelle de Cox de plaquettes, avec l'extérieur des sphères d'inclusion vide, qui est identifié par $ind = 2$, et un modèle booléen de sphères dont le rayon est égal à celui des sphères d'inclusion du premier modèle, identifié par $ind = 1$.

— La différence qu'il y a entre les deux modèles pour $\hat{\tau}_M$, s'estompe pour $\hat{\tau}_{F,7}$, étant le résultat attendu. Les pores dans les agrégats du modèle 2 sont donc plus étroits. Pour β assez grand, ces pores paraissent inaccessibles pour les chemins ; c'est pour cette raison que la différence entre les valeurs $\hat{\tau}_{F,7}$ est plus faible que pour $\hat{\tau}_M$, où l'étroitesse n'est pas considérée. Ici, considérant l_σ la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%, $\hat{\tau}_M$ est égal à 1.125 ± 0.009 et 1.078 ± 0.005, et $\hat{\tau}_{F,7}$ est égal à 1.591 ± 0.05 et 1.592 ± 0.042, pour les modèles 1 et 2, respectivement.

— L'augmentation globale de la tortuosité, entre $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_{F,7}$, est due aux passages étroits dans la zone à l'extérieur des sphères, qui sont donc considérés pour $\beta = 7$.

Le second exemple utilise les modèles définis section 4.5.2. Ainsi l'effet de l'agrégation sur $\hat{\tau}_F$, est analysé de façon plus précise. La figure 4.52 affiche les résultats obtenus pour la caractérisation

de ces modèles, identifiés par les indices 1, 2 et 3, par $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_F$, pour β égal à 5, $\hat{\tau}_{F,5}$, et à 7, $\hat{\tau}_{F,7}$.

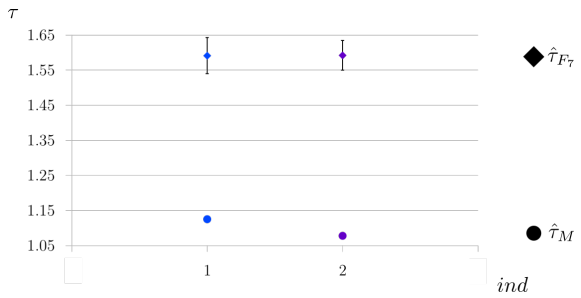


FIGURE 4.51 – $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_{F,7}$ ($\beta = 7$) pour les modèles 1 et 2 de la sous-section 4.4.8. τ représente indifféremment $\hat{\tau}_M$ ou $\hat{\tau}_{F,7}$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

FIGURE 4.52 – $\hat{\tau}_M$, $\hat{\tau}_{F,5}$ ($\beta = 5$) et $\hat{\tau}_{F,7}$ ($\beta = 7$) pour les modèles 1, 2 et 3, de la section 4.5.2. τ représente indifféremment $\hat{\tau}_M$, $\hat{\tau}_{F,5}$ ou $\hat{\tau}_{F,7}$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois trop petites pour être visibles).

Le comportement de $\hat{\tau}_F$ est celui attendu. La tortuosité, représentée par τ, indifféremment égale à $\hat{\tau}_M$, $\hat{\tau}_{F,5}$ ou $\hat{\tau}_{F,7}$, augmente avec β. L'étroitesse est bien prise en compte, et nous constatons une différence entre $\hat{\tau}_{F,5}$ et $\hat{\tau}_{F,7}$, validant la dépendance de l'effet de l'étroitesse locale à la valeur de β. Cela corrobore les résultats précédents présentés figure 4.50. Les résultats sont présentés par le tableau 4.4 et la figure 4.52. Le pouvoir discriminant semble ici conservé.

Modèle (ind)	1	2	3
$\hat{\tau}_M \pm l_\sigma$	1.067 ± 0.001	1.087 ± 0.002	1.133 ± 0.009
$\hat{\tau}_{F,5} \pm l_\sigma$	1.401 ± 0.019	1.424 ± 0.036	1.453 ± 0.054
$\hat{\tau}_{F,7} \pm l_\sigma$	1.557 ± 0.016	1.596 ± 0.032	1.618 ± 0.048

TABLEAU 4.4 – Valeurs de $\hat{\tau}_M$, $\hat{\tau}_{F,5}$ et $\hat{\tau}_{F,7}$, en considérant l_σ, en fonction des modèles, représentés par $ind = \{1, 2, 3\}$.

Une dernière remarque concerne les deux figures 4.51 et 4.52. La valeur de l_σ augmente avec l'importance de l'agrégation, et donc avec la valeur de la fraction volumique, et diminue avec β (tableau 4.4). l_σ augmente avec la fraction volumique car, plus il y a de grains, plus le nombre d'arrangements possibles entre les grains dans un volume borné est grand, et par conséquent, plus

il y a de situations topologiquement différentes représentées entre les réalisations. L'augmentation de β fait diminuer ce nombre de situations distinctes car, de nombreux passages étroits sont alors considérés comme trop coûteux. Plus β augmente, plus le nombre de situations distinctes diminue. La différences des valeurs de l_σ entre $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_{F,\beta}$ provient de l'ajout d'un paramètre, β, faisant augmenter le nombre de situations topologiquement distinctes dans un volume borné.

4.6.2 *H_F-tortuosité*

Cette seconde extension fonctionnelle de la *M-tortuosité* est une adaptation directe de la *H-tortuosité*, en utilisant les caractéristiques fonctionnelles définies au-dessus pour la *F-tortuosité*. Elle est nommée *H_F-tortuosité*.
Les définitions déterministes, et l'estimateur $\hat{T}_{H_F}$, sont données en reprenant directement et parfois en adaptant, les définitions de la sous-section 4.5.2 et de la sous-section 4.6.1.
Le comportement du descripteur pour le cas fonctionnel, et le cas ensembliste avec caractéristique locale, est analysé dans la sous-section 4.4.8.

4.6.3 Conclusion : vers de nouvelles fonctionnalités

La *F-tortuosité*, extension de la *M-tortuosité* pour le cas fonctionnel, permet de caractériser des images à niveaux de gris, par exemple de tomographie électronique, sans qu'il y ait besoin d'une segmentation précise du matériaux. À notre connaissance, aucune définition similaire n'a encore été proposée dans la littérature. La *F-tortuosité* repose sur la tortuosité géométrique fonctionnelle (relation 4.55), elle-même est définie à l'aide de ce que nous nommons la distance géodésique fonctionnelle projetée, $FD_G^{\perp}$. Cette dernière est la longueur de la projection orthogonale du chemin quantifié par la distance géodésique fonctionnelle FD_G, sur le plan d'intensité nulle. Cela permet d'obtenir une valeur de la tortuosité géométrique fonctionnelle, au plus proche de la tortuosité géométrique qui serait obtenue si il y avait eu segmentation.
Le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle est analysé sur divers cas d'école, en fonction du facteur puissance de sensibilité aux variations d'intensité, β. Cette étude met en évidence l'importance de β. Le choix de sa valeur est déterminant pour une caractérisation adaptée aux besoins de l'application. De plus, il est nécessaire de tenir compte de l'aspect numérique ; une valeur trop haute de β pourrait entraîner des erreurs numériques lors du calcul de $FD_G^{\perp}$. Nous constatons que pour les cas considérés, le choix d'une valeur de β supérieure à 10 est délicat, pouvant conduire à ce genre de problème. Inversement, β inférieur à 5 ne semble pas suffisant pour considérer de façon significative les variations intensités.
La *F-tortuosité* amène également à considérer de nouvelles fonctionnalités, et notamment la considération de caractéristiques locales, lors de l'estimation de la tortuosité géométrique fonctionnelle de la structure globale. Cependant, il faut être prudent car la définition de FD_G peut nécessiter des adaptations. Dans le cas nous intéressant, considération de l'étroitesse locale, la définition basée sur les gradients locaux ne peut être utilisée, et il faut revenir à la définition de la GRAYMAT, proposée par Levi et Montanari (1970), où la somme des gradients est remplacée par la somme des intensités. Cette utilisation de $\hat{T}_F$ est analysée sur des modèles booléens multi-échelles de Cox, en particulier le comportement de $\hat{\tau}_F$, la valeur scalaire de la *F-tortuosité*. Le pouvoir discriminant et la complémentarité sont mis en avant par la comparaison avec la valeur de la *M-tortuosité*. L'étude d'un cas 2D, dans un objectif didactique, permet une étude quantitative et qualitative, avec la visualisation de l'évolution du chemin en fonction de β, figure 4.50. L'extension en 3D est immédiate et ne nécessite aucune modification.
Finalement, la *H_F-tortuosité* est une extension de la *H-tortuosité* pour le cas fonctionnel. Elle n'est ni définie précisément, ni analysée, pour éviter trop de redondances dans ce rapport. Sa définition est déduite de la *H-tortuosité* et de la *F-tortuosité*.

4.7 Conclusion : caractérisation adaptée basée sur la percolation et la tortuosité

La vision adoptée de la catalyse, à savoir celle d'une sonde sphérique voyageant dans la microstructure poreuse, nécessite d'adapter les descripteurs usuels.
Tout d'abord, les descripteurs liées aux fonctionnelles de Minkowski dans le cas 3D sont pris en compte (Minkowski, 1903). La fraction volumique de vide, la surface spécifique, l'intégrale de la courbure moyenne et le nombre d'Euler (Serra, 1980 ; Arns et al., 2001) sont étendus à la notion d'accessibilité, par la considération de la percolation (Balberg et al., 1984 ; Jeulin et Moreaud, 2006). L'extension de ces descripteurs par *A-protocole* est alors définie, et estimée de façon itérative en fonction de la taille de la particule percolante. Cela aboutit principalement à la définition de la fraction volumique accessible, de la surface spécifique accessible, de l'intégrale de courbure moyenne accessible et du nombre d'Euler accessible, qui se rapprochent plus de ce qui peut être mesuré expérimentalement. Un de nos objectifs est la praticité dans le but de discriminer des ensembles de solides ; un unique scalaire final est défini, le *rayon critique* $\hat{r}_c$. Il correspond au rayon de la plus grosse sphère percolante. L'adaptabilité des descripteurs étendus par *A-protocole*, est ainsi mise en avant ; possibilité de caractériser un volume par différentes informations, de dimensions distinctes. Ces informations peuvent également être qualifiées de descripteurs. L'illustration des descripteurs étendus par *A-protocole* sur des modèles booléens multi-échelles de Cox permet, entre autres, de montrer le pouvoir discriminant de ce processus de calcul par la considération de diverses caractéristiques des milieux poreux.
La définition de la tortuosité géométrique utilisée est une normalisation de la distance géodésique par la distance euclidienne (Lantuejoul et Beucher, 1979 ; Lantuéjoul et Beucher, 1981 ; Decker, Jeulin et Tovena, 1998). Ce concept sera à la base des descripteurs qui suivront. Avant de définir avec précision la *M-tortuosité*, caractérisant la structure globale sans nécessité de définir arbitrairement une direction de propagation, une réflexion approfondie autour du concept de tortuosité aboutit à une définition de la tortuosité géométrique dans le cas multi-contraint. La vision alors adoptée de la tortuosité géométrique, est la quantification de l'impact d'une ou plusieurs contraintes et/ou restrictions sur la distance géodésique. Cette nouvelle définition sera utilisée par la suite. La *M-tortuosité* est ensuite définie, en commençant par la version déterministe, suivie par son estimateur basé sur une méthode de Monte Carlo (Caflisch, 1998). Comme précédemment, l'adaptabilité est mise en avant, avec la possibilité d'utiliser une carte de tortuosités géométriques relatives moyennes, diverses distributions quantifiant des caractéristiques différentes, et enfin un scalaire unique regroupant l'ensemble de l'information topologique. Les propriétés que vérifie ce descripteur : invariances par translation, rotation et homothétie, et stabilité par répétition d'une structure périodique, sont démontrées. Une généralisation de la *M-tortuosité* par facteurs puissances est proposée, permettant notamment d'élargir le champ applicatif du descripteur. L'application sur des cas d'école illustre son comportement, et enfin des modèles booléens multi-échelles de Cox permettent de montrer son pouvoir discriminant. Ces mêmes modèles seront également utilisés pour les descripteurs qui suivent, dans un but de comparaison.
Ces descripteurs sont des extensions de la *M-tortuosité*, basés sur son formalisme. Ces extensions sont divisées en deux groupes, suivant le type de distances géodésiques qu'elles utilisent : d'une part les extensions ensemblistes, utilisant la BGDT, de l'autre les extensions fonctionnelles, utilisant la FGDT.
Dans les extensions ensemblistes, la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est d'abord définie. Ce descripteur, nommé $\hat{T}_{M,r}$, correspond à la *M-tortuosité* appliquée aux érodés morphologiques successifs du réseau poreux X par la sphère unitaire. Nous quantifions de la sorte la tortuosité géométrique de la microstructure vue par une particule sphérique percolante de rayon r. De cette façon, les goulots d'étranglement sont pris en compte par la considération de différentes tailles de particules. Cela lie ce descripteur au concept de constrictivité ((Petersen, 1958 ; Holzer et al., 2013) cité dans (Neumann et al., 2019a)). L'hétérogénéité est une autre caractéristique importante dans l'analyse

de milieux poreux. Nous cherchons à l'estimer à l'aide de la *H-tortuosité*. Basé sur le formalisme de la *M-tortuosité*, ce descripteur quantifie les variations locales de la tortuosité géométrique. La courbe de la *H-tortuosité*, $\hat{T}_{H,d}$, est une estimation statistique de la tortuosité géométrique locale moyenne, en fonction de la distance euclidienne d. L'application sur les modèles booléens utilisés pour la *M-tortuosité* permet d'évaluer leurs différences et similitudes. La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* améliore le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité* par la considération des goulots d'étranglement. La *H-tortuosité* est une approche complémentaire de $\hat{T}_M$; $\hat{T}_{H,d}$ estime localement les variations de tortuosité, tandis que $\hat{T}_M$ peut être perçue comme une estimation de la tortuosité à distance infinie. L'analyse des résultats obtenus sur divers modèles booléens multi-échelles de Cox montre le pouvoir discriminant de ces deux descripteurs, notamment par leur sensibilité à la morphologie des grains primaires, utilisés dans la génération des modèles aléatoires, et aux variations de fraction volumique, ou densité, dues à l'agrégation. Finalement, un troisième descripteur est proposé, combinant les deux autres, la *H-tortuosité-par-érosions-itératives*.

Les extensions fonctionnelles ont pour premier objectif de caractériser des images 2D/3D à niveaux de gris non-segmentées, ou segmentées de façon grossière. La segmentation peut être une tâche délicate dans certains cas, par exemple en tomographie électronique où la segmentation manuelle peut prendre jusqu'à une semaine. La *F-tortuosité* cherche à estimer la tortuosité géométrique sur une image fonctionnelle, en se rapprochant le plus possible de la valeur que nous obtiendrions s'il y avait eu segmentation. Pour ce faire, une nouvelle longueur est utilisée, nommée distance géodésique fonctionnelle projetée, qui est la longueur de la projection orthogonale du chemin géodésique fonctionnel sur le plan d'intensité nulle. En pratique, n'importe quel plan peut être considéré. Cette "astuce" permet d'obtenir des valeurs de tortuosité, du même ordre que les tortuosités que nous pourrions qualifier de binaires. Le comportement de la tortuosité géométrique fonctionnelle est validé sur des cas d'école, reproduisant les cas de figure auxquels nous pourrions faire face en pratique. Cependant, cela n'est pas la seule fonctionnalité de la *F-tortuosité*. En effet, l'extension au cas fonctionnel ouvre de nouvelles possibilités, notamment la combinaison d'une caractéristique locale et de l'évaluation globale de la tortuosité. Nous choisissons de considérer l'étroitesse locale des pores pour l'estimation de la tortuosité du réseau, débouchant sur une autre façon de caractériser les goulots d'étranglement. La tortuosité géométrique fonctionnelle est alors analysée de manière qualitative et quantitative sur un cas 2D, avec la visualisation de l'évolution du chemin en fonction de la sensibilité aux intensités imposée, intensités représentant ici l'étroitesse. La valeur de la *F-tortuosité*, le *F-scalaire* $\hat{\tau}_F$, est ensuite illustrée pour ce type d'application, sur des modèles booléens multi-échelles de Cox, similaires à ceux étudiés précédemment, et la comparaison avec la *M-tortuosité* est faite. Les résultats montrent la complémentarité entre $\hat{T}_M$ et $\hat{T}_F$, et le pouvoir discriminant de la *F-tortuosité*. Finalement, la *H_F-tortuosité* est proposée, étant l'extension de la *H-tortuosité* au cas fonctionnel.

Des interprétations des différences entre les modèles synthétiques analysés sont proposées dans les illustrations des descripteurs sur images synthétiques. Comme nous l'avons mentionné, nous tentons d'amorcer une analyse des caractéristiques qui peuvent être quantifiées par ces descripteurs. Néanmoins, pour les valider, des analyses approfondies sont nécessaires. L'un des objectifs des ces interprétations est de mettre en évidence l'aspect intuitif des résultats, notamment topologiques. Il n'est pas aisé de rendre intuitive l'information topologique, étant plus complexe que les caractéristiques géométriques, et par conséquent plus difficile à interpréter.

Différents descripteurs morphologiques et topologiques d'un type nouveau sont ici proposés, tous basés sur différentes transformées en distance, géodésique ou non. Leur définition est motivée par une vision géométrique de la catalyse, amenant à des opérateurs plus adaptés à la caractérisation de particule percolante dans une microstructure, que ceux de l'état de l'art. Le chapitre 5 présente l'intérêt de tels descripteurs pour des applications concrètes, dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. De plus, comme nous l'avons mentionné, ces améliorations ne bénéficieront pas uniquement à ces domaines, ce qui justifie d'autant plus l'intérêt du présent travail.

Chapitre 5

Caractérisation de matériaux pour la catalyse hétérogène à l'aide des nouveaux descripteurs

5.1 Introduction : voyage dans la porosité intra-particulaire

La vision de la catalyse proposée dans ce rapport, faisant abstraction des phénomènes physico-chimiques, permet d'utiliser nos descripteurs dans de nombreuses applications liées au domaine de la catalyse hétérogène. Comme mentionné dans le chapitre précédent, nous visualisons le problème comme le parcours d'une sphère de rayon donné, dans la porosité. La sphère représente la particule, la sonde, voyageant dans la microstructure poreuse, où les réactions ont lieu.
L'amélioration des procédés de production de carburants et biocarburants est essentiellement liée à l'optimisation des propriétés des catalyseurs (Deutschmann et al., 2009 ; Dullien, 1979 ; Raybaud et Toulhoat, 2013). Qu'il s'agisse de raffinage (production de carburant à partir de pétrole brut) ou de pétrochimie (transformation des résidus du brut non utilisés pour la production de carburant en intermédiaire chimique), la catalyse hétérogène joue un rôle essentiel. Le traitement des polluants, avec notamment la capture du CO_2 (Phan et al., 2010), fait également partie des enjeux liés aux contraintes environnementales, où la catalyse a une place important.
Premièrement, *M-tortuosité* et descripteur étendus par *A-protocole* sont mis en avant sur deux applications distinctes : la caractérisation de MOFs (Deutschmann et al., 2009), pour la capture du CO_2 (Song, 2006), et la classification relative de zéolithes pour l'amélioration de certaines propriétés (Deutschmann et al., 2009). Ensuite, des supports catalytiques imagés par MET sont modélisés à l'aide de modèles booléens multi-échelles de Cox, basés, notamment, sur des données extraites de ces images. Ceci permettra d'introduire l'application suivante, qui se concentre sur la caractérisation d'images tomographiques d'alumines, pour décrire les positions relatives de particules de platine, au sein du réseau poreux, plus spécifiquement en considérant l'interface solide/vide. Ici, le catalyseur est composé de sites actifs, les particules de platine, et du support catalytique, l'alumine. Cette application se prête parfaitement au formalisme de la *M-tortuosité*. Finalement, la dernière application propose une caractérisation exhaustive d'alumines, imagées également par tomographie électronique. Cette dernière partie met en évidence les problèmes inhérents aux méthodes d'acquisition expérimentales, et l'utilité de l'application combinée de nos descripteurs pour une caractérisation plus efficace, et une discrimination plus aisée, grâce à leur complémentarité.

5.2 Caractérisation de Metal-Organic-Frameworks (MOFs)

5.2.1 Introduction : les MOFs pour la capture du CO_2

Les MOFs sont des matériaux microporeux, dont certains peuvent être utilisés en tant que catalyseurs, dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 2 nm (Raybaud et Toulhoat, 2013) et ayant une structure cristalline (Deutschmann et al., 2009). Les MOFs sont utilisés dans de nombreuses applications en raffinage et en pétrochimie, et semblent très prometteurs d'après Ahmed et Jhung (2016).
L'application nous intéressant est la capture du CO_2 par des unités d'adsorption (Phan et al., 2010). Pour cette application récente, des efforts considérables sont consacrés à la synthèse et à l'évaluation de nouveaux matériaux poreux, dont les MOFs. L'utilisation des méthodes "Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR)" (Katritzky et al., 2010 ; Moreau et al., 2013 ; Nieto-Draghi et al., 2015 ; Muller et al., 2015 ; Creton, 2017), fournit une solution intéressante pour l'optimisation de ces processus via l'analyse structurale des catalyseurs, en utilisant diverses méthodes, expérimentales et numériques.
Ce travail a été réalisé en collaboration avec Carlos Nieto Draghi (Direction Physico-Chimie et Mécanique à l'IFPEN), Benoit Creton (Direction Physico-Chimie et Mécanique à l'IFPEN) et Xavier Martin (Direction Physico-Chimie et Mécanique à l'IFPEN).

5.2.2 Génération des données

Dans cette application, nous considérons un ensemble $\Omega_{MOF} = \{MOF_i\}_{i\in[\![0,N_{\Omega_{MOF}}-1]\!]}$ constitué $N_\Omega = 21$ solides, répartis en quatre groupes selon leur topologie zéolithique. Grâce à leur structure cristalline, les MOFs peuvent être représentés par leur maille élémentaire (Park et al., 2006). La construction d'un volume de taille donnée est alors possible à partir de cette maille, par des réplications par translations.
Les données de départ sont ici les coordonnées des différents atomes de la maille élémentaire M_i, de taille (x_i, y_i, z_i), et le type de ces atomes. Ces atomes seront représentés par une sphère de rayon égale au rayon de Van Der Waals (Bondi, 1964), représentant l'encombrement atomique. Ensuite, à l'aide de translations, nous construisons un volume intermédiaire de taille $X_i \times Y_i \times Z_i$, tel que $X_i = w_i * x_i$, $Y_i = h_i * y_i$ et $Z_i = k_i * z_i$, avec $(w_i, h_i, k_i) \in [\![2, \infty]\!]$. Évidemment chaque dimension du volume doit être supérieure à la taille souhaitée du cube final W, qui sera ensuite découpé, en le centrant, pour obtenir finalement 21 volumes V_{MOF_i} de tailles identiques. Cette taille est déterminée par la taille maximale W_{max}, considérant toutes les directions de l'espace, calculée sur l'ensemble des volumes. Autrement dit, soit Ω_{xyz} l'ensemble des dimensions de tous les MOF_i, qui s'écrit sous la forme $\Omega_{xyz} = \{c_j\}_{j\in[\![0;3\times N_\Omega-1]\!]}$, avec $c_0 = x_0$, $c_1 = y_0$ et $c_2 = z_0$, W_{max} est défini par :

$$W_{max} = \max_{j\in[\![0;3\times N_\Omega-1]\!]}(c_j). \tag{5.1}$$

Nous imposons également la relation suivante, $W > 2 \times W_{max}$. Les étapes de construction des volumes sont illustrées figure 5.1. Ici, à la différence de la sous-section 4.2.7, nous considérons qu'une répétition minimale de deux fois la maille élémentaire est suffisante. En pratique, le cas limite où trois répétitions sont nécessaires pour l'estimation du rayon maximal R_{max}, n'est pas survenu.
Cette base de données étant confidentielle, nous nommerons les groupes A, B, C, et D, et les solides $\{A_i\}_{i\in[\![0;N_A-1]\!]}$, $\{B_i\}_{i\in[\![0;N_B-1]\!]}$, $\{C_i\}_{i\in[\![0;N_C-1]\!]}$ et $\{D_i\}_{i\in[\![0;N_D-1]\!]}$, avec $N_A = N_B = N_D = 5$ et $N_C = 6$. La figure 5.2 permet de visualiser quatre solides de l'ensemble des 21 MOFs.
Les volumes finaux V_{MOF_i} sont de taille 10 nm × 10 nm × 10 nm, et la résolution est de 0.33 Å/voxel.

5.2.3 Caractérisation exhaustive de MOFs par descripteurs numériques

L'ensemble des 21 solides est caractérisé. Le réseau poreux, ensemble complémentaire de la phase solide figure 5.2, est l'ensemble caractéristique. Les descripteurs scalaires considérés sont les suivants.

— Les caractéristiques géométriques et topologiques liées aux fonctionnelles de Minkowski ; fraction volumique de vide $\hat{V}_v$, surface spécifique $\hat{A}_S$, intégrale de la courbure moyenne $\hat{C}$ et nombre d'Euler $\hat{\chi}$.
— Les descripteurs principaux du *M-descripteur* ; fraction volumique de vide accessible $\hat{V}_{v_R}(0)$, surface spécifique accessible $\hat{A}_{S_R}(0)$, intégrale de la courbure moyenne accessible $\hat{C}_R(0)$ et nombre d'Euler accessible $\hat{\chi}_R(0)$, à chaque fois pour r égal à 0, et également le rayon critique $\hat{r}_c$.
— Le rayon maximal R_{max}, estimé par granulométrie par ouvertures morphologiques (MATHERON, 1967).
— La valeur de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$ (relation 4.48).

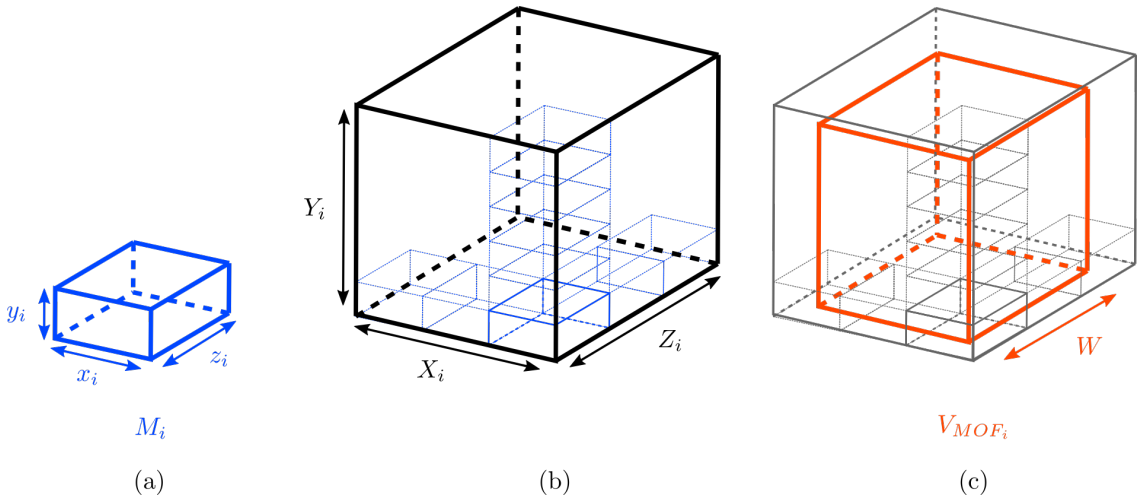


FIGURE 5.1 – Schéma illustrant la construction des volumes. (a) La maille élémentaire M_i, (b) construction d'un volume de taille $X_i \times Y_i \times Z_i$, et (c) découpe du volume final, un cube de côté W.

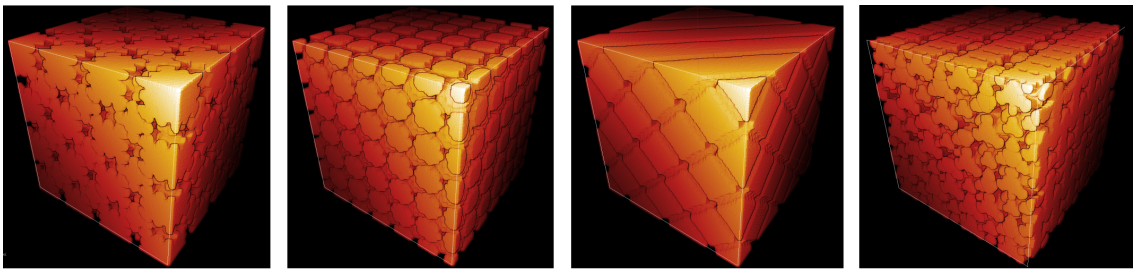


FIGURE 5.2 – Quatre MOFs, images correspondant aux volumes V_{MOF_i}, parmi les 21 solides considérés.

La figure 5.3 permet de visualiser les résultats obtenus. Les MOFs sont identifiés par un indice, $ind \in [\![1, 21]\!]$; ils sont rangés par groupe, A puis B puis C et enfin D. Les estimateurs utilisés dans la sous-section 4.2.8 (ARNS et al., 2001), sont considérés ici. De plus, les mêmes estimateurs sont utilisés pour $\hat{V}_v$, $\hat{A}_S$, $\hat{C}$ et $\hat{\chi}$, comme pour $\hat{V}_{v_R}(0)$, $\hat{A}_{S_R}(0)$, $\hat{C}_R(0)$ et $\hat{\chi}_R(0)$.
Nous remarquons immédiatement sur les résultats des figures 5.3(a-d), le peu d'effet de la considération de l'accessibilité pour $r = 0$. Les valeurs sont trop similaires pour discriminer les solides, ceux-ci possédant tous un réseau poreux très fortement connecté. Une différence est remarquée pour le MOF 16, probablement due aux approximations faites lors de la construction du volume discret ; problème

de connexion d'un atome étant alors isolé, ceci se vérifie sur la figure 5.3(d) avec une différence notable entre $\hat{\chi}_R(0)$ et $\hat{\chi}$, nous n'y prêtons pas attention. Cependant, sur la figure 5.3(e), nous notons que $\hat{r}_c$ et R_{max} évoluent de manière similaire pour presque tous les solides, sauf pour quelques-uns. Par conséquent, la considération de l'accessibilité et de l'étroitesse combinées, semble significative. Il pourrait être intéressant de considérer $\hat{r}_c$ comme un possible rayon minimal, et l'utiliser pour la définition d'un estimateur du facteur de constrictivité, $\hat{\beta}_{cons}$ (relation 3.41).

$$\hat{\beta}_{cons} = \left(\frac{\hat{r}_c}{R_{max}}\right)^2 \tag{5.2}$$

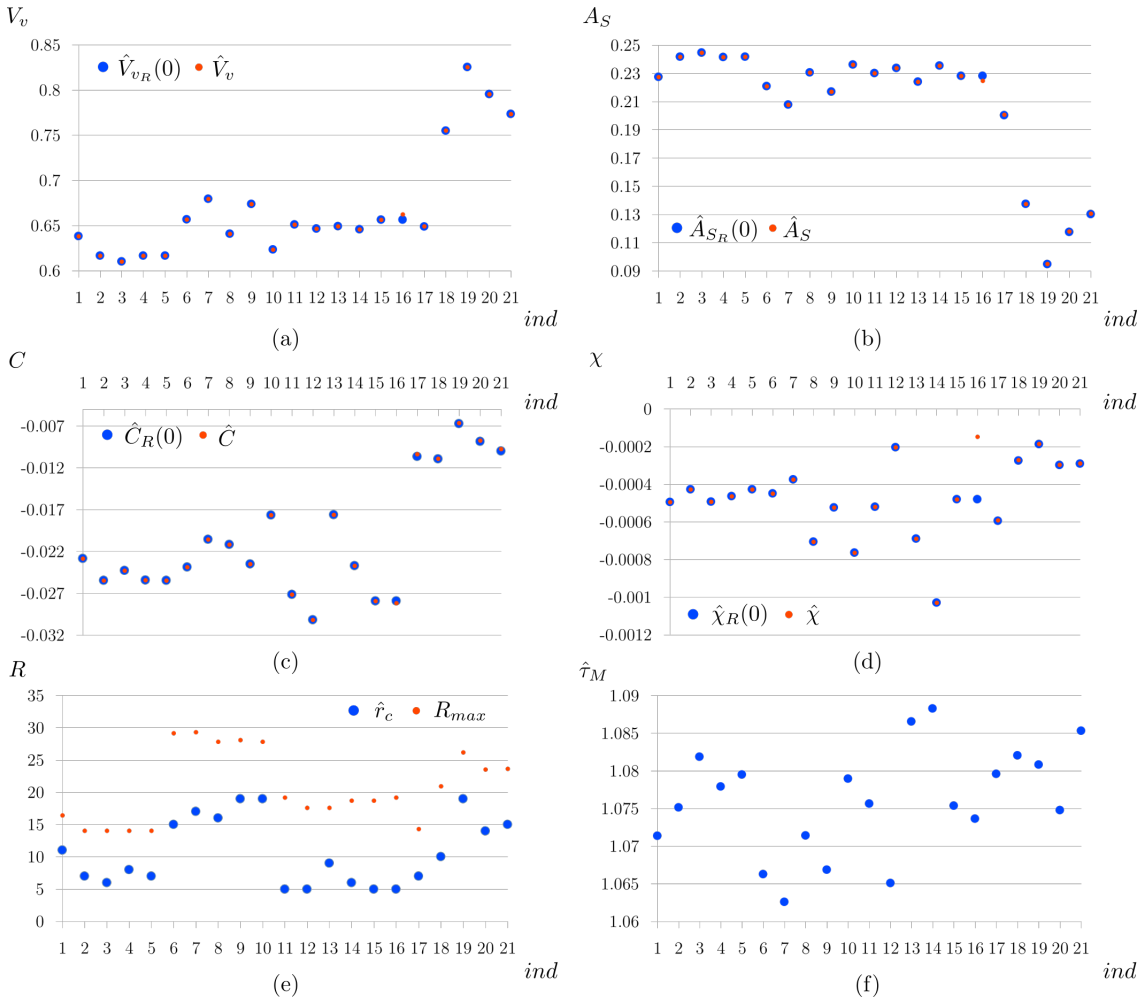


FIGURE 5.3 – Résultats de la caractérisation géométrique et topologique exhaustive des 21 MOFs, identifiés par $ind \in [\![1, 21]\!]$. (a) V_v correspond indifféremment à $\hat{V}_{v_R}(0)$ ou $\hat{V}_v$, (b) A_S correspond indifféremment à $\hat{A}_{S_R}(0)$ ou $\hat{A}_S$, (c) C correspond indifféremment à $\hat{C}_R(0)$ ou $\hat{C}$, (d) χ correspond indifféremment à $\hat{\chi}_R(0)$ ou $\hat{\chi}$, (e) R correspond indifféremment à R_{max} ou $\hat{r}_c$, et (f) $\hat{\tau}_M$.

La figure 5.4 présente les résultats de $\hat{\beta}_{cons}$ et propose un classement des 21 MOFs légèrement différent de la figure 5.3(e). Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de considérer à la fois le rayon maximal, et le *rayon critique*. L'analyse visuelle de la figure 5.3(f) montre également une bonne complémentarité entre $\hat{\tau}_M$ et les autres descripteurs. Des corrélations sont visibles entre les deux descripteurs morphologiques, $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\chi}_R(0)$. Néanmoins, comme pour les deux rayons $\hat{r}_c$ et R_{max}, certains MOFs présentent des résultats distincts, ce qui indique une complémentarité des informations.

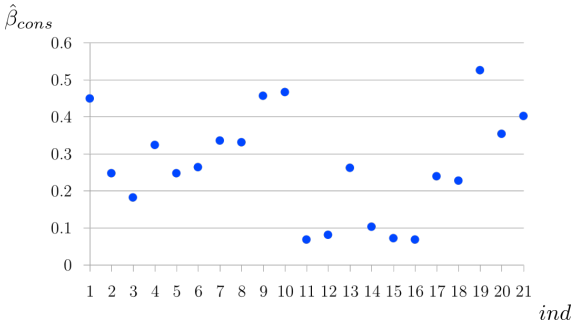


FIGURE 5.4 – $\hat{\beta}_{cons}$ pour les 21 MOFs, identifiés par $ind \in [\![1, 21]\!]$.

Analysons plus en détail cette complémentarité pour $\hat{\tau}_M$. Pour cela, nous portons notre attention à deux couples de solides qualifiés d'extrêmes, d'indices $(2, 3)$ et $(2, 20)$; respectivement, un couple similaire selon tous les descripteurs sauf $\hat{\tau}_M$, et inversement, un couple dont la seule similarité significative est caractérisée par $\hat{\tau}_M$. Les valeurs ont été normalisées pour faciliter l'analyse de la complémentarité, présentée tableau 5.1.

ind	$\hat{V}_{v_R}(0)$	$\hat{A}_{S_R}(0)$	$\hat{C}_R(0)$	$\hat{\chi}_R(0)$	R_{max}	$\hat{r}_c$	$\hat{\beta}_{cons}$	$\hat{\tau}_M$
2	0.03	0.98	0.20	0.72	0	0.14	0.61	0.49
3	0	1	0.25	0.64	0	0.07	0.75	0.75
20	0.86	0.15	0.91	0.87	0.62	0.64	0.38	0.47

TABLEAU 5.1 – Valeurs normalisées des descripteurs scalaires pour deux couples de MOFs : $(2, 3)$, couple similaire selon tous les descripteurs sauf $\hat{\tau}_M$, et $(2, 20)$, couple dont la seule similarité significative est caractérisée par $\hat{\tau}_M$.

Finalement, la caractérisation exhaustive d'un ensemble de MOFs en utilisant à la fois des descripteurs scalaires usuels et ceux proposés dans ces travaux, a permis de mettre en avant leur complémentarité. En particulier, la considération de deux couples de solides spécifiques montre l'intérêt de considérer $\hat{\tau}_M$ pour discriminer un ensemble de catalyseurs.
Néanmoins, même avec une caractérisation exhaustive, une simple analyse visuelle des résultats ne semble pas être suffisante pour discriminer les quatre groupes de MOFs. Malgré le fait que certaines caractéristiques semblent discriminer un groupe, il reste souvent un solide contredisant ces intuitions. Des méthodes plus sophistiquées ne considérant que des descripteurs scalaires géométriques et topologiques, sont nécessaires pour discriminer des ensembles de solides tels que ceux présentés ici.

5.2.4 Conclusion : caractérisation exhaustive par descripteurs complémentaires

La caractérisation exhaustive d'un ensemble de 21 MOFs, réparties en quatre groupes, n'a pas permis d'identifier directement les descripteurs permettant de discriminer les groupes. Une première analyse des résultats amène à l'hypothèse que sur ce type de solide, l'accessibilité ne semble pas être une notion significative, tout du moins pour une molécule sonde de diamètre 0.33 Å. En effet, les résultats mettent en évidence l'intérêt de la caractérisation par le rayon critique, et sa complémentarité sur certains solides avec le rayon maximal. Ces remarques entrainent la définition d'un nouvel estimateur du facteur de constrictivité, $\hat{\beta}_{cons}$, en utilisant $\hat{r}_c$ comme rayon minimal. $\hat{\beta}_{cons}$ confirme

cette complémentarité, et permet une analyse visuelle plus facile de l'effet des goulots d'étranglement. Finalement, après normalisation des données, il est plus aisé de constater la complémentarité de la *M-tortuosité* par rapport à l'ensemble des autres descripteurs, mise en avant par deux couples de solides, similaires et distincts, selon les autres descripteurs.
Malgré le fait que les quatre groupes ne sont pas aisément identifiables via une simple analyse, les résultats de la caractérisation par descripteurs géométriques et topologiques permettent de constater que tous les descripteurs semblent avoir un intérêt (figures 5.3 et 5.4). Aucune caractérisation par un des descripteurs ne semble identique à une autre, exceptée pour celles comparées dans les figures 5.3(a-d). La combinaison des différents descripteurs, par une méthode adaptée, pourrait aboutir à la désignation des caractéristiques principales de chaque groupe, le discriminant des autres. Il faut toutefois prendre garde à être capable au final de pouvoir interpréter ces résultats d'un point de vue géométrique.
L'application qui suit permet de confirmer les complémentarités entre les descripteurs, et propose une méthode de classification relative de données.

5.3 Classification relative de zéolithes

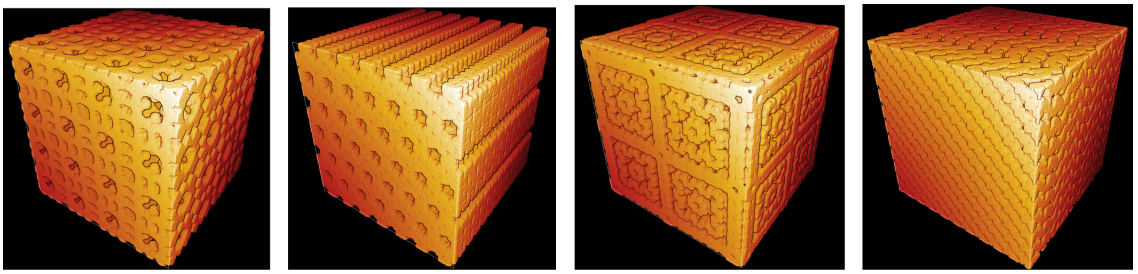
5.3.1 Introduction : sélectivité de zéolithes par scores

Les zéolithes sont, comme les MOFs, des matériaux microporeux (Raybaud et Toulhoat, 2013), ayant une structure cristalline (Deutschmann et al., 2009), et utilisées en tant que catalyseurs hétérogènes (chapitre 2) dans de nombreuses applications en raffinage et pétrochimie (Jacobs et Martens, 1991 ; Vermeiren et Gilson, 2009 ; Bai et al., 2015 ; Dehghan et Anbia, 2017) ; principalement pour le craquage, l'isomérisation et la séparation par adsorption (utilisation en tant que tamis moléculaire) (Deutschmann et al., 2009). En pratique, une dizaine de zéolithes sont couramment utilisées dans l'industrie.
Dans ce projet, nous considérons un ensemble important de zéolithes ; environ 200 solides au total. Cette base de données est publique (IZA, 1973). Les zéolithes considérées dans cette base sont synthétisables, et ont été caractérisées. Elles sont identifiées par un code à trois lettres (exemples : FAU, MFI, CLO, AET...). Il existe une base de données plus importante, dans laquelle sont intégrées des zéolithes purement théoriques.
Certaines zéolithes sont sélectionnées à l'aide de simulations moléculaires s'appuyant sur une description énergétique ainsi que sur les affinités physico-chimiques, pour estimer numériquement des champs de force. Une méthode Monte Carlo (Caflisch, 1998), permet d'en extraire des descripteurs qui, après analyse des résultats, ont permis la sélection de solides considérés comme les plus intéressants pour l'application, qui est gardée confidentielle. Le nombre de solides à sélectionner est motivé par des raisons pratiques. La synthèse de zéolithes est une tâche délicate, et la fabrication en grande quantité d'une structure donnée peut s'avérer économiquement non viable. Le processus de sélection doit donc conserver suffisamment de candidats de façon à pouvoir choisir celui le plus à même d'être produit à l'échelle industrielle. La recherche d'une structure et d'une morphologie optimales d'une zéolithe, pour une application donnée, peut fortement améliorer l'intérêt économique et écologique du procédé utilisant cette zéolithe.
Notre objectif est d'augmenter la part de rationalisation dans la sélection des zéolithes adaptées à une application, avant les étapes de synthèse et de comparaison expérimentale. Pour cela, nous allons considérer une méthode de classification relative selon des critères morphologiques et topologiques permettant d'ordonner les zéolithes non-sélectionnées à partir d'un sous groupe de zéolithes cibles. Le classement est dit relatif car il dépend entièrement du groupe de zéolithes cibles. De plus, nous souhaiterions pouvoir de répondre aux questions suivantes : quelles sont les n zéolithes les plus proches de celles pré-sélectionnées, et selon quelles caractéristiques géométriques et\ou topologiques ? Si il y en a, quelles caractéristiques structurales prévalent ? Ce qui entraine une caractérisation dite intuitive, permettant une visualisation et une compréhension des paramètres clés dans un contexte

spécifique.
L'acquisition des données est d'abord décrite. Puis, la méthode mise en place par (Wahl, 2019), pour la classification relative est brièvement décrite pour des raisons de confidentialité. Enfin, les descripteurs utilisés pour la caractérisation des zéolithes sont donnés, et les résultats de la méthode sont présentés.
Ce travail a été réalisé en collaboration avec Christophe Bouchy (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Javier Perez Pellitero (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), François Wahl (Direction Sciences et Technologie du Numérique à l'IFPEN), Van Bui Tran (Direction Scientifique à l'IFPEN), et Jean-Marc Gratien (Direction Sciences et Technologie du Numérique à l'IFPEN).

5.3.2 Génération des données

Grâce à leur structure cristalline, les zéolithes peuvent être représentées par leur maille élémentaire (Park et al., 2006). La construction d'un volume de taille donnée est alors faite de la même manière que pour les MOFs. Ω_{Zeo} est l'ensemble des zéolithes, $\Omega_{Zeo} = \{Zeo_i\}_{i\in[\![0;N_{\Omega_{Zeo}}-1]\!]}$, avec $N_{\Omega_{Zeo}} = 200$. L'ensemble pré-sélectionné, ou ensemble cible, des zéolithes dits optimales, est nommé $\Theta_{Zeo} = \{Zeo_j\}_{j\in[\![0;N_{\Theta_{Zeo}}-1]\!]}$, avec $N_{\Theta_{Zeo}} \ll N_{\Omega_{Zeo}}$ mais suffisamment grand.
Pour certaines zéolithes, les mailles élémentaires ne sont pas des pavés mais des parallélépipèdes. L'image est constituée par le plus petit pavé englobant le volume intermédiaire (figure 5.1). Cela peut poser un problème lors de la découpe du volume final $V_{Zeo_{i\,i\in[\![0;225]\!]}}$. Par conséquent, il faut considérer l'angle du parallélépipède rectangle afin de déterminer la taille limite du volume intermédiaire, ou générer un volume très grand, afin que la découpe d'un cube centré ne pose pas de problème. Cette seconde solution a été choisie.
Les volumes finaux V_{Zeo_i} sont de taille $10\,\text{nm} \times 10\,\text{nm} \times 10\,\text{nm}$, et la résolution est de $0.25\,\text{Å/voxel}$. Comme pour les MOFs, la taille des volumes finaux est déterminée de manière à ce qu'au moins deux mailles soient répétées dans toutes les directions. Pour les zéolithes, la taille typique des mailles est de 15 Å to 25 Å. La taille de 100 Å est donc déterminée par une zéolithe parmi la base, ayant une dimension proche de 50 Å. Cela n'a pas d'influence sur le calcul du rayon maximal qui sera effectué par la suite. Finalement, la résolution choisie de $0.25\,\text{Å/voxel}$ est proche de celle utilisée en interne pour les simulations moléculaires.
La figure 5.5 montre quelques exemples des structures poreuses cristallines de zéolithes.



(a) (b) (c) (d)

Figure 5.5 – Quatre zéolithes, images correspondant aux volumes V_{Zeo_i}, parmi la base de données considérée ; (a) CLO, (b) AET, (c) MWF et (d) VNI.

5.3.3 Méthode de classification relative, et calcul de score

La solution proposée a été définie par François Wahl (Wahl, 2019). Pour des raisons de confidentialité, la méthode n'est pas présentée. Nous ne montrerons que les résultats intermédiaires, certains

de nos descripteurs, qui sont nécessaires pour alimenter cette méthode de classification. Un brevet est en cours de dépôt (Moreaud et al., 2019).
Brièvement, la méthode aboutit à une classification relativement aux zéolithes pré-sélectionnées. Un calcul permet de définir de façon intuitive une valeur, informant de la proximité d'une zéolithe par rapport au sous-groupe cible et évaluant également si la classification de cette zéolithe est erronée. Une valeur erronée, de notre point de vue, sera perçue comme une erreur de classification pouvant provenir du fait que nous ne décrivons pas suffisamment l'ensemble des caractéristiques géométriques et topologiques, et/ou que les caractéristiques géométriques et topologiques ne sont pas seules vecteurs des distinctions entre les microstructures pour une application donnée. Ce dernier point semble évident, et un biais est attendu ; notre objectif est de le minimiser, notamment par l'optimisation du premier point, à savoir, proposer de nouveaux descripteurs afin de caractériser et de discriminer au mieux les réseaux d'intérêt.

5.3.4 Caractérisation et discrimination d'un ensemble de zéolithes, par rapport à un sous-ensemble cible

Cette application met en évidence l'importance de fournir des descripteurs où les informations morphologiques et topologiques sont utilisées. Le réseau poreux, ensemble complémentaire de la phase solide figure 5.5, est l'ensemble caractéristique. Pour caractériser les structures poreuses nous avons utilisé les descripteurs suivants :

- Fraction volumique de porosité V_v (calcul direct),
- Surface spécifique A_S (Lindblad, 2005),
- Rayon maximal R_{max} (par granulométrie par ouvertures morphologiques (Matheron, 1967)),
- Fraction volumique accessible, pour r égal à 0, $\hat{V}_{v_R}(0)$ (calcul direct),
- Surface spécifique accessible, pour r égal à 0, $\hat{A}_{S_R}(0)$ (Lindblad, 2005),
- Surface par unité de volume poreux, rapport de A_S et V_v, S_{V_v} (Lindblad, 2005),
- *Rayon critique* $\hat{r}_c$,
- Valeur de la *M-tortuosité*, $\hat{\tau}_M$ (échantillonnage stratifié, $N = 64$).

Les catalyseurs étudiés étant des structures microporeuses ayant une forte interconnexion, comme pour les MOFs, les différences entre V_v et $\hat{V}_{v_R}(0)$ sont infimes, tout comme A_S et $\hat{A}_{S_R}(0)$. Ici, l'intégrale de courbure moyenne accessible et le nombre d'Euler accessible ne sont pas considérés. Les zéolithes étant des volumes microporeux, définis par des petits pores ; V_v et A_S élevées, le rapport des deux, nommé ici S_{V_v}, permet une meilleure visualisation de l'effet combiné de ces deux caractéristiques. Certaines informations sont redondantes.
Six descripteurs sont retenus pour l'analyse qui va suivre. Les résultats obtenus par les couples de descripteurs permet d'analyser les corrélations entre eux et de sélectionner V_v et A_S comme les seuls descripteurs à supprimer. La figure 5.6 donne un aperçu de ces corrélations, montrant notamment la décorrélation de certains couples de descripteurs considérés par la suite, et donc leur complémentarité. Les distances locales considérées pour le calcul de $\hat{\tau}_M$ sont les distances locales nommées "city-block" ; $(1, 2, 3)$. Ce choix est motivé par des raisons purement pratiques, notamment de rapidité de calcul.
Dans l'espace à six dimensions des descripteurs, seules 4 zéolithes, sur les $200 - N_{\Theta_{Zeo}}$ donnent des valeurs de classification erronées. Afin de mettre en évidence l'intérêt de considérer $\hat{r}_c$ et $\hat{\tau}_M$, nous répétons les calculs en supprimant alternativement l'un puis l'autre, et finalement les deux. Si les résultats sont représentés :

- Dans un espace à quatre dimensions, sans $\hat{r}_c$ ni $\hat{\tau}_M$, 40 zéolithes ont des valeurs erronées.
- Dans un espace à cinq dimensions, sans $\hat{\tau}_M$, 15 zéolithes ont des valeurs de classification erronées.
- Dans un espace à cinq dimensions, sans $\hat{r}_c$, 22 zéolithes ont des valeurs de classification erronées.
- Dans l'espace à six dimensions, où tous les descripteurs significatifs sont considérés, 4 zéolithes

ont des valeurs de classification erronées.
$\hat{r}_c$ joue un rôle plus important dans la discrimination des zéolithes pré-sélectionnées que $\hat{\tau}_M$. Néanmoins, l'impact de $\hat{\tau}_M$ pour cette application est montré ; il permet d'améliorer grandement les résultats de classification. Enfin, les résultats de classification montrent une amélioration par la considération de $\hat{r}_c$ et de $\hat{\tau}_M$.

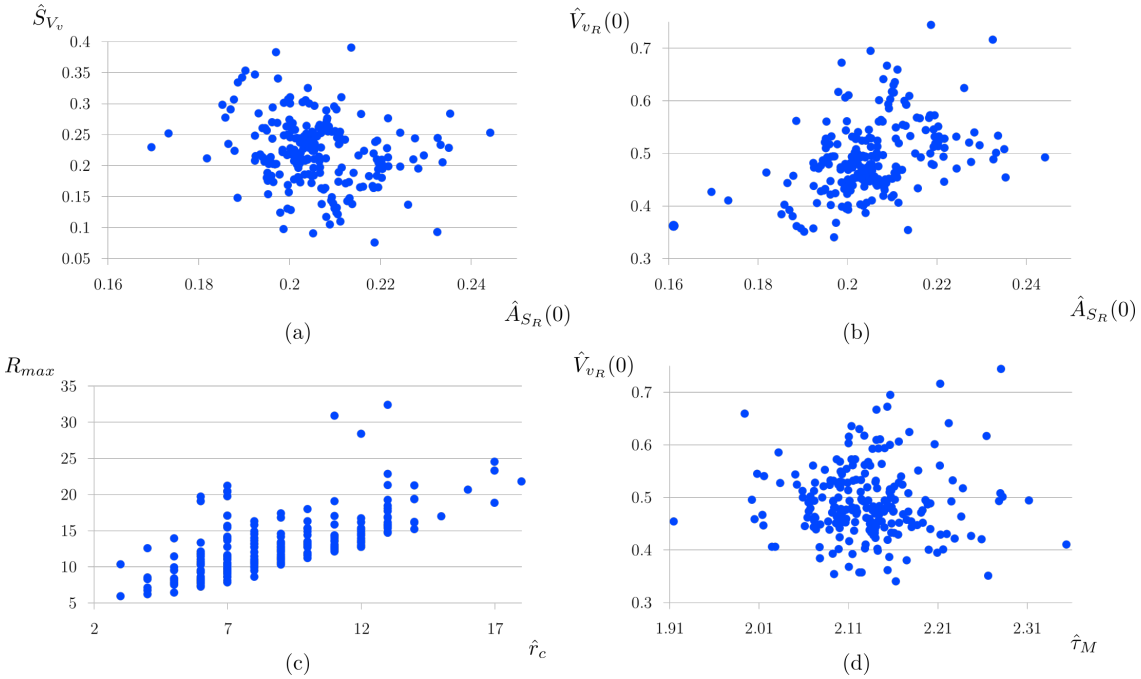


FIGURE 5.6 – Visualisation de certains couples de descripteurs, considérés par la suite, pour analyser les corrélations entre eux ; (a) $\hat{A}_{S_R}(0)$ et S_{V_v}, (b) $\hat{A}_{S_R}(0)$ et $\hat{V}_{v_R}(0)$, (c) $\hat{r}_c$ et R_{max}, et (d) $\hat{\tau}_M$ et $\hat{V}_{v_R}(0)$.

5.3.5 Conclusion : vers une sélection de caractéristiques structurales optimales

Une méthode de classification relative est utilisée dans cette partie, reposant sur un ensemble de descripteurs géométriques et topologiques. Considérant un sous-ensemble sélectionné a priori, les zéolithes restantes sont classées en utilisant une valeur représentant le degré de similitude d'une zéolithe vis-à-vis du sous-groupe cible. L'application à un cas concret a permis d'insister sur l'intérêt de la considération du *rayon critique* et de la valeur scalaire de la *M-tortuosité*. De plus, l'analyse d'un ensemble aussi important de solides, met directement en avant l'avantage de travailler avec ce type de descripteurs et montre la rapidité des algorithmes implémentés.
D'un point de vue applicatif, ce processus numérique peut être utilisé de différentes façons, suivant le groupe pré-sélectionné. La première utilisation est l'ajout de rationalité dans la sélection de zéolithes pour une application donnée.
En tenant compte bien entendu, des coûts et de la complexité de la synthèse, il est possible d'ajouter au sous-groupe quelques structures, très similaires selon la méthode, qui aurait pu être oubliées lors de la sélection arbitraire. En effet, les matériaux nécessaires à la synthèse sont parfois très coûteux. Par conséquent, les méthodes numériques de caractérisation, fournissant des informations structurales, sont très recherchées. Elles permettent à la fois d'identifier des solides ayant une plus forte probabilité d'être adaptés à une application, et également à déterminer des solides, proches de ceux préalablement sélectionnés, pouvant être intéressants, sans besoin d'analyse expérimentale longue et coûteuse.
Une seconde utilisation est motivée par l'aspect paramétrable de la morphologie et la topologie lors

de la synthèse d'un solide, dans certaines limites correspondant aux conditions expérimentales. Les informations concernant la structure optimale dans un contexte donné, permettraient de modifier la structure poreuse de zéolithes connues et facilement synthétisables, pour qu'elle se rapproche au plus de la morphologie optimale. Ceci est particulièrement intéressant lorsque nous considérons le nombre faible de zéolithes utilisées couramment dans l'industrie, une dizaine approximativement, dû aux contraintes de synthèse.
Enfin, les informations recueillies pourront permettre simplement une meilleure compréhension du rôle de la géométrie et de la topologie du réseau poreux, et des corrélations avec les propriétés physico-chimiques et de transport. Ce dernier point pourra être crucial dans le futur, pour accélérer l'analyse et l'optimisation de divers procédés.
Finalement, les zéolithes et les MOFs, sont couramment utilisées en tant que sites actifs, combinées à un support de catalyseur, tel que les alumines, que nous allons désormais analyser.

5.4 Amélioration des propriétés texturales des alumines par contrôle de l'organisation spatiale des grains primaires

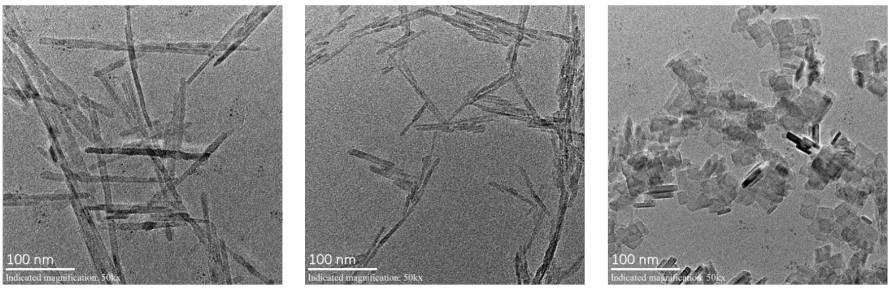
5.4.1 Introduction : caractéristiques texturales et malléabilité des supports

Dans cette application, les propriétés texturales d'alumines, supports catalytiques mésoporeux, sont analysées à travers le contrôle expérimental des organisations, i.e. des arrangements, des grains primaires. La morphologie de la structure du support final est malléable, et donc la structure poreuse peut être adaptée à l'application visée (Rana et al., 2007 ; Khodakov et al., 2002), ce qui est d'un grand intérêt pour l'optimisation d'une réaction. En effet, les propriétés texturales du support influent sur les performances catalytiques du catalyseur, formé du support et de sites actifs (Digne, 2013).
Dans ces travaux, les alumines γ sont analysées. Trois types de grains primaires sont considérées : les plaquettes, les petits bâtonnets et les bâtonnets (figure 4.5), dont il est possible de contrôler leur morphologie, en particulier leur anisotropie, et leur diamètre moyen. Ces paramètres peuvent être modifiés par la concentration en oxyde ou encore la température lors de la synthèse. De plus, l'agrégation des grains, également ajustable expérimentalement, peut avoir un effet direct sur la fraction volumique poreuse accessible. Dans le cas spécifique des bâtonnets, l'agrégation est nommée fagotage, et par conséquent, les agrégats sont nommés fagots.
L'acquisition des images MET des supports catalytiques est présentée, suivie des méthodes de simulation des matériaux imagés, afin de rendre possible leur caractérisation 3D. Le type de grain est d'abord analysé. En particulier, son impact sur la topologie du support est caractérisé à l'aide de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*. L'anisotropie et le défagotage, dans le cas des bâtonnets, impactent la géométrie de la structure, mais également sa topologie, qui sera analysée grâce à la *M-tortuosité*. Finalement, les résultats topologiques et morphologiques, obtenus pour la caractérisation des effets d'agrégation sur le milieux poreux, sont discutés.
Ce travail a été réalisé en collaboration avec Audrey Valette (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Mathieu Digne (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Séverine Humbert (Direction Physique et Analyse à l'IFPEN), et Christophe Vallée (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN).

5.4.2 Acquisition d'images par tomographie électronique, et simulation par processus stochastiques

Les alumines analysées sont acquises par MET en champs clair (grossissement $\times 50k$) et des exemples d'acquisition sont présentées figure 5.7. Des paramètres géométriques des grains peuvent être déduits à partir de ces images. De cette façon, des distributions en longueur et en diamètre, pour les bâtonnets, et en longueur, en largeur et en hauteur, pour les plaquettes, sont obtenues.

L'analyse statistique des distributions en taille permet de définir les paramètres moyens, qui seront ensuite en retour utilisés pour simuler les matériaux.



(a) (b) (c)

FIGURE 5.7 – Trois images MET d'alumines obtenues avec des conditions de synthèse différentes, à la fois concernant la concentration, la température et les temps, d'où des morphologies différentes : (a) bâtonnets, (b) petits bâtonnets et (c) plaquettes.

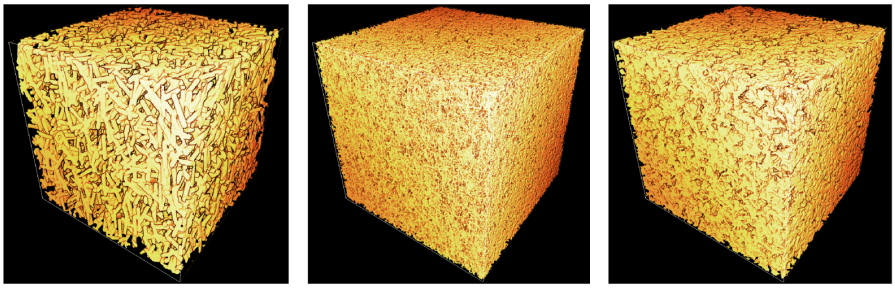
Le sphéro-cylindre (figure 4.5(b)) semble être un choix satisfaisant pour simuler un bâtonnet, tandis que les plaquettes peuvent être représentées par des pavés (figure 4.5(c)). Pour déterminer les paramètres de ces grains, suivant qu'ils représentent des bâtonnets, des petits bâtonnets ou des plaquettes, les valeurs moyennes des distributions mentionnées plus haut sont utilisées. Ainsi, pour les bâtonnets, une longueur L' =109 nm et un diamètre D =9 nm, sont choisies. Pour les petits bâtonnets, une longueur L' =45 nm et un diamètre D =5 nm, sont choisies par analyse visuelle des images obtenues par MET. Pour les plaquettes, nous prenons une base carrée, $L' = l'$ =26 nm et une épaisseur de H' =6 nm. Ces valeurs sont tirées de WANG et al. (2015).
Une analyse par physisorption azote (SING, 2001) a permis d'évaluer le volume poreux moyen correspondant à chaque type de grain et d'en déduire la fraction volumique, utile pour les simulations aléatoires. Pour les bâtonnets, la fraction volumique poreuse est évaluée à 0.7, pour les petits bâtonnets, elle est de 0.65, et enfin pour les plaquettes, elle est estimée à 0.62. Cette méthode d'estimation de la fraction volumique poreuse, correspond à la fraction volumique poreuse accessible, V_{v_R}. Cela montre l'intérêt de la considération de l'accessibilité lors de l'évaluation numérique de ces caractéristiques.
Les différentes simulations de matériaux, s'appuyant sur les valeurs extraites visuellement et expérimentalement, sont basées sur des modèles booléens multi-échelles de Cox (JEULIN, 1996 ; JEULIN, 1997).

5.4.3 Caractérisation de l'effet du type de grain sur la topologie

La première analyse concerne les différents grains considérés. Pour cela nous définissons trois modèles booléens. La résolution que nous choisissons arbitrairement est de 2 nm/voxel. Contrairement aux plaquettes, le paramètre L du sphéro-cylindre n'est pas équivalent à la longueur L' du bâtonnet. Les relations 4.49 sont utilisées pour passer des paramètres du bâtonnet à ceux du sphéro-cylindre. Les trois modèles aléatoires considérés sont définis. 20 réalisations de taille 400^3 sont générées.

1. Le premier modèle booléen représente les bâtonnets, simulés à partir de sphéro-cylindres définis par les paramètres L =101 nm et R =4.45 nm, avec $V_v = 0.3$.
2. Le deuxième modèle booléen représente les petits bâtonnets, simulés à partir de sphéro-cylindres définis par les paramètres L =39.7 nm et R =2.65 nm, avec $V_v = 0.35$.
3. Le dernier modèle booléen représente les plaquettes, simulées à partir de pavés définis par les paramètres $L = l$ =26 nm et H =6 nm, avec $V_v = 0.38$.

La figure 5.8 affiche une réalisation de chacun des modèles.



(1) (2) (3)

FIGURE 5.8 – Trois réalisations de modèles booléens, définis au-dessus, et identifiés par le type de grain simulés : (a) bâtonnets, (b) petits bâtonnets et (c) plaquettes.

Les résultats obtenus après caractérisation par la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* (échantillonnage stratifié, $N = 64$ points) sont présentés sur la figure 5.9. La condition d'arrêt est définie comme la première apparition d'une réalisation non percolante, d'après la définition de la percolation que nous proposons. La réalisation est dite totalement déconnectée (voir sous-section 4.5.1).

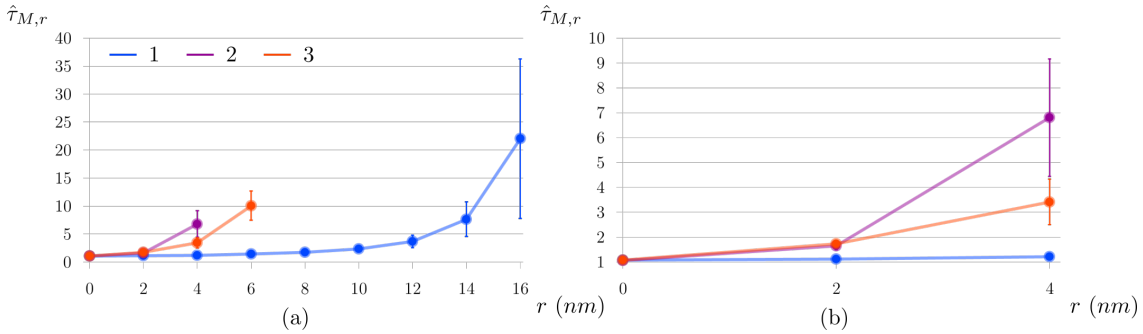


FIGURE 5.9 – $\hat{\tau}_{M,r}$ en fonction de r, pour les trois types de modèles booléens, définis au-dessus, et identifiés par les indices $(1, 2, 3)$; (a) courbes entières, condition arrêt dès qu'une réalisation est non percolante, (b) agrandissement pour $r \leq 4\,\text{nm}$. Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont représentés par des barres verticales.

Les résultats sont les suivants. Premièrement, considérant l_σ la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%, $\hat{\tau}_{M,0}$ est égal à 1.079 ± 0.002, 1.066 ± 0.005, et 1.076 ± 0.001, pour les modèles 1, 2 et 3, respectivement. La faible tortuosité des trois modèles est principalement dues aux fractions volumiques très élevées de la porosité. $\hat{\tau}_{M,r}$ permet de distinguer les trois modèles, et améliore ainsi le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité*, dont les valeurs sont très proches.
La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est sensible au type de grain. Les différences de fractions volumiques influent très peu sur le comportement de $\hat{\tau}_{M,r}$, elles sont distinctes mais très similaires. Cela correspond à l'analyse faite sous-section 4.5.1. Le modèle 1 croit moins rapidement que le modèle 2, car le grain primaire a un volume plus important, ce qui induit des diamètres de pores plus grands et un moins grand nombre de goulots d'étranglement. Par conséquent, les chemins vont se fermer pour un rayon r plus élevé, et c'est ce que nous constatons sur la figure 5.9(a). De plus, V_v est légèrement plus faible pour le modèle 1, ce qui intensifie cette différence. L'une des particularité que nous pouvons remarquer pour le modèle 1, figure 5.9(b) est la variation très faible de la tortuosité, pour un rayon de la particule percolante $r \leq 4\,\text{nm}$.
Finalement, la comparaison des modèles 2 et 3 suit la même remarque que précédemment concernant

le volume des grains, qui est plus important pour le modèle 3, mais reste inférieur au modèle 1. L'effet du diamètre morphologique, constaté sous-section 4.5.1, est ici négligeable devant l'impact du volume des grains, pour des fractions volumiques de porosité équivalentes et importantes. Topologiquement parlant, ces deux modèles sont également moins stables que le premier vis-à-vis de la taille de la particule percolante (barres d'erreur plus importantes).

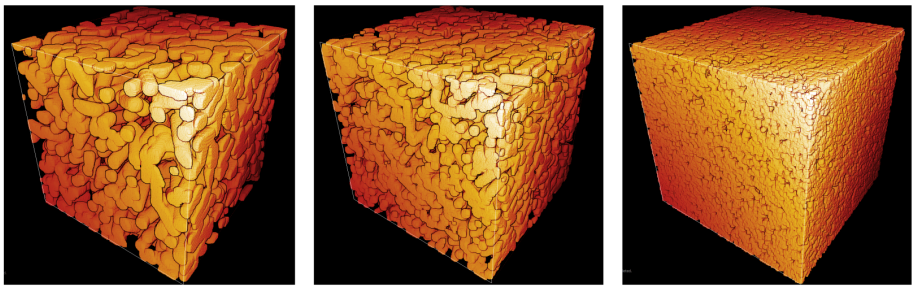
5.4.4 Défagotage et tortuosité géométrique

Nous nous intéressons maintenant à la quantification de l'effet du défagotage sur la tortuosité du réseau poreux. Pour cela, les bâtonnets et les fagots de bâtonnets sont simulés par des sphéro-cylindres de dimensions différentes. La porosité intra-fagot est négligée. Des valeurs purement théoriques sont utilisées, basées sur l'expérience des praticiens. La résolution est de 2.5 nm/voxel, le nombre de réalisations est identique au cas précédent, ainsi que leur taille. La fraction volumique de grains est ici constante, et est fixée à $V_v = 0.3$. Les paramètres des cinq modèles booléens considérés sont définis dans la table 5.2.

Modèle	1	2	3	4	5
Bâtonnets (L', D) (nm)	$(150, 50)$	$(137.5, 40)$	$(125, 30)$	$(112.5, 20)$	$(100, 10)$
Sphéro-cylindres (L, R) (nm)	$(100, 25)$	$(97.5, 20)$	$(95, 15)$	$(92.5, 10)$	$(90, 5)$
L'/D	3	3.44	4.17	5.63	10

TABLEAU 5.2 – Paramètres définissant les cinq modèles booléens de sphéro-cylindres, identifiés par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$, de fraction volumique identique $V_v = 0.3$.

Trois réalisations sont présentées sur la figure 5.10, afin de mieux visualiser les différentes morphologies des trois modèles.



(1) (3) (5)

FIGURE 5.10 – Trois réalisations des modèles booléens, définis au-dessus, et identifiés par les indices du tableau 5.2.

Ces cinq modèles booléens sont caractérisés par la *M-tortuosité* (échantillonnage stratifié, $N = 64$ points). La figure 5.11 montre l'évolution de la valeur de la *M-tortuosité*. En termes géométriques, cette caractérisation revient à analyser l'effet de l'anisotropie des grains.
Comme nous pouvons le constater sur la figure 5.11, nous sommes proches d'un cas limite. Les trois premiers modèles ne sont pas bien discriminés.
Ces résultats montrent que la tortuosité diminue à mesure que l'anisotropie augmente. De façon inverse, la tortuosité augmente avec le diamètre morphologique et également avec le volume des

grains primaires. Il est bien difficile, du fait de ces nombreux paramètres, d'accéder à ce qui relève de l'anisotropie seule. Cependant, nous nous intéressons au fagotage.

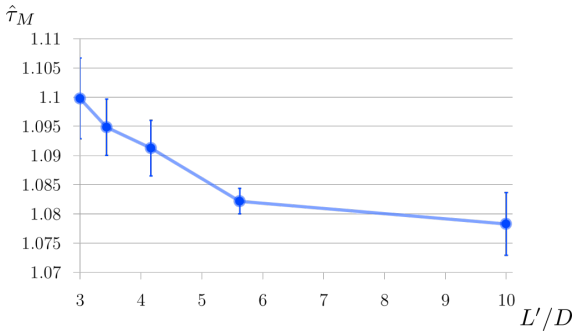


FIGURE 5.11 – $\hat{\tau}_M$ en fonction du rapport L'/D, quantifiant l'anisotropie des grains, pour les cinq types de modèles booléens, définis au-dessus. Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont représentés par des barres verticales.

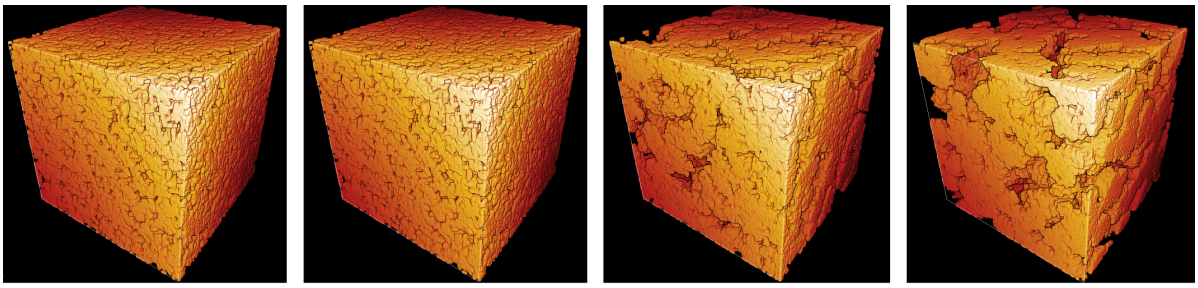
Nous constatons qu'avec un fagotage faisant à la fois grossir et allonger le sphéro-cylindre représentatif, plus le matériau est fagoté, plus il est tortueux. Ceci doit provenir principalement du volume plus important des fagots. D'un point de vue pratique, l'évolution est significative. Si l'objectif est la diminution de la tortuosité par le défagotage, mais que ce processus est compliqué et coûteux, il n'est pas nécessaire de défagoter complètement pour constater une baisse importante de la tortuosité. En effet, la décroissance est très rapide pour une anisotropie faible, et semble se stabilisée à mesure que l'anisotropie augmente. Ces résultats sont complémentaires à ceux de PHILIPSE (1996), analysant la porosité en fonction de L'/D. PHILIPSE (1996) considère trois situations : les empilements compacts, comme c'est le cas pour les sphères avec une anisotropie égale à 1 et une porosité très faible, les empilements très espacés, de grands bâtonnets avec anisotropie et porosité très élevées, et enfin, les cas intermédiaires, où nous nous situons. Il considère alors un autre paramètre qui est le nombre moyen de contact par grain, dans le cas intermédiaire, égal à environ 5.4, et analyse le comportement de la porosité en fonction du rapport L'/D ; l'anisotropie. Il pourrait être intéressant de combiner ces études : tortuosité, porosité et anisotropie.

5.4.5 Estimation de l'impact de l'agrégation sur la géométrie et la topologie du réseau poreux

Nous nous intéressons maintenant à l'influence du taux d'agrégation. Les modèles utilisés sont cette fois-ci multi-échelles et se distinguent des modèles de la partie précédente sur deux points : les grains sont ici des plaquettes, les paramètres de la première analyse sont utilisés, et la porosité intra-agrégat est considérée. Des modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes sont utilisés. La résolution est ici de 2 nm/voxel. Quatre modèles sont considérés, avec pour chacun 20 réalisations, et une dimension de 400^3. La fraction volumique totale est fixée à 0.3. Les agrégats sont modélisés par un modèle booléen de sphères de paramètres $V_{v_{inc}}$ et R_{inc}. Les fractions volumiques des plaquettes à l'extérieur et l'intérieur des agrégats sont données par $V_{v_{in}}$ et $V_{v_{out}}$, respectivement. Le choix de la R_{inc} est justifié dans WANG et al., 2015, c'est une valeur que nous retrouvons dans la littérature. Quant aux fractions volumiques, nous sommes ici dans un cas théorique ; les valeurs ne sont pas représentatives d'un quelconque matériau réel.

1. $V_{v_{in}} = 0.3$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 1$, R_{inc} =52 nm.
2. $V_{v_{in}} = 0.375$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 0.8$, R_{inc} =52 nm.
3. $V_{v_{in}} = 0.5$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 0.6$, R_{inc} =52 nm.
4. $V_{v_{in}} = 0.75$, $V_{v_{out}} = 0$, $V_{v_{inc}} = 0.4$, R_{inc} =52 nm.

La *M-tortuosité* est calculée sur les quatre modèles et présentés sur la figure 5.12. L'échantillonnage stratifié est choisi et N est égal à 64. Les descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski en 3D sont étendus par *A-protocole* et également appliqués aux modèles.



(1) (2) (3) (4)

FIGURE 5.12 – Quatre réalisations des modèles booléens multi-échelle de Cox de plaquettes d'orientation aléatoire, définis au-dessus.

La figure 5.13 présentent les résultats obtenus pour $\hat{\tau}_M$, $\hat{r}_c$, $\hat{V}_{v_R}$ et $\hat{A}_{S_R}$. Comme pour les analyses du chapitre 4, nous nous limitons aux résultats obtenus pour l'ensemble des 20 réalisations toutes percolantes.

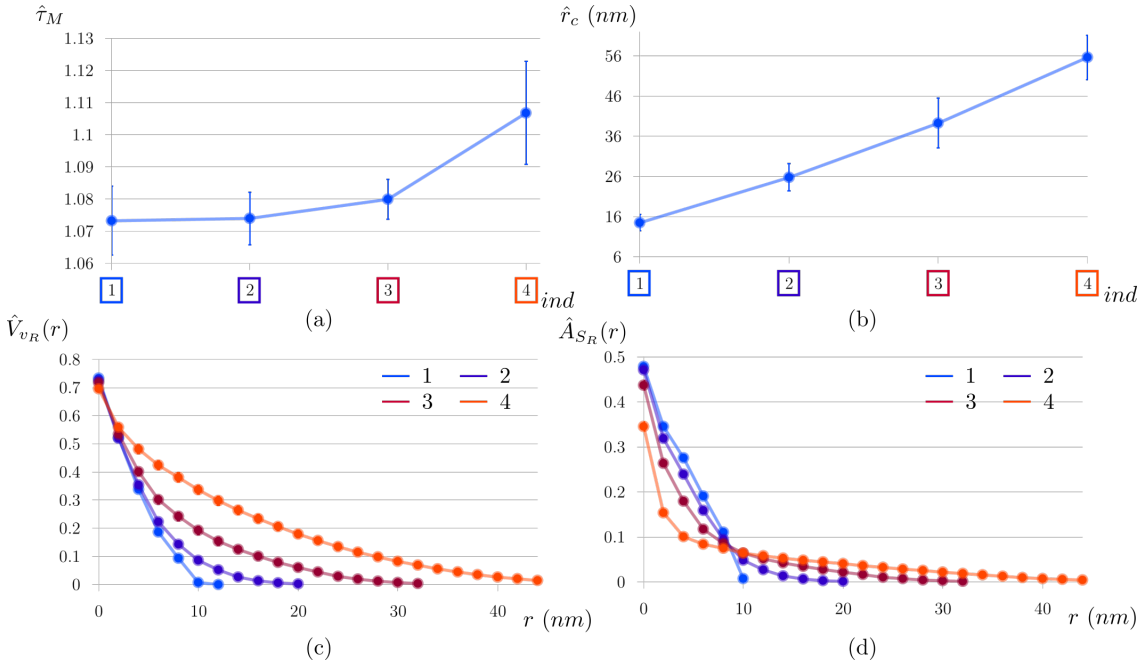


FIGURE 5.13 – (a) $\hat{\tau}_M$ et (b) $\hat{r}_c$ pour les quatre modèles, identifiés par leur indices, $ind = (1, 2, 3, 4)$, et définis au-dessus, et, (c) $\hat{V}_{v_R}$ et (d) $\hat{A}_{S_R}$ en fonction de r. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois plus petites que les symboles des points).

Analysons maintenant ces résultats. Les figures 5.13(a-b) donnent des résultats similaires aux résultats des illustrations sur images synthétiques faites dans le chapitre 4, à la différence que la fraction volumique totale est ici fixée. L'agrégation a pour effet de faire croître $\hat{\tau}_M$ ainsi que le *rayon critique* (tableau 5.3), dû à la première échelle de simulation, celle définissant les sphères d'inclusion. Le modèle 1 correspond à un modèle booléen de plaquettes, sans agrégat. La fraction volumique de grains étant faible, il y a peu de recouvrement, statistiquement parlant. Le volume des grains étant

faible, la tortuosité l'est également ; les chemins feront de petits virages, s'éloignant peu de la trajectoire droite. Du modèle 2 au modèle 4, les plaquettes s'agrègent créant des zones vides, où le chemin peut passer en contournant les agrégats, en restant le plus équidistant de ces derniers du fait de l'utilisation du squelette. Comme nous l'avons déjà mentionné, la première échelle de simulation prime, et à mesure que nous agrégeons la tortuosité augmente car les volumes à contourner grossissent. Au contraire, la porosité intra-agrégat donne la possibilité au chemin de couper à travers les sphères d'inclusion, faisant diminuer la tortuosité. Or, du modèle 2 au 4, les agrégats diminuent en nombre mais deviennent plus denses, entraînant une diminution de l'impact de la porosité intra-agrégat et par conséquent, une importance de plus en plus forte de l'échelle d'inclusion, faisant augmenter la tortuosité.

ind	1	2	3	4
$\hat{\tau}_M$	1.073	1.074	1.080	1.107
$\hat{r}_c$ (nm)	14.5	25.8	39.3	55.6

TABLEAU 5.3 – $\hat{\tau}_M$ et $\hat{r}_c$ pour les quatre modèles, identifiés par leur indices, $ind = (1, 2, 3, 4)$.

Pour $\hat{r}_c$, ce sont les zones percolantes avec la fraction volumique la plus basse qui prévalent. Autrement dit, l'extérieur des sphères d'inclusion influent grandement sur $\hat{r}_c$. Comme son volume croît, $\hat{r}_c$ augmente. Le *rayon critique* est plus grand pour les modèles ayant une agrégation plus importante, à fraction volumique totale équivalente.
Voyons maintenant les figures 5.13(c-d). V_{v_R} décroît, les zones à l'extérieur des agrégats primant, cette décroissance est moins forte à mesure que nous agrégeons. L'évolution de la surface spécifique accessible est significative. Le réseau poreux du modèle 1 va se fermer partout en même temps et de la même façon lorsque r augmente. Pour les autres modèles, cette fermeture s'effectue en deux étapes. D'abord, les agrégats se ferment, car constitués de plus petits pores, ce qui se visualise sur les courbes par une décroissance forte pour les rayons faibles. Puis, une fois que les agrégats sont fermés, plus ou moins vite selon la fraction volumique les définissant, nous nous retrouvons avec un modèle booléen de sphères rugueuses de rayon constant. Dans un deuxième temps, le volume extérieur aux sphères d'inclusion va se fermer à son tour, se traduisant par la seconde étape de décroissance, plus faible. Les courbes se croisent au même endroit, pour r compris entre 8 et 10 nm, ce qui correspond à 4, 5 voxels. Conduisant a un renversement du classement ; pour $r \leq 8$ nm, A_{S_R} décroît du modèle 1 au modèle 4, puis, pour $r \geq 10$ nm, A_{S_R} croît du modèle 1 au modèle 4. Divers phénomènes concourent à cela :

- le rayon "critique" auquel les agrégats se ferment est inversement proportionnel à la fraction volumique de grains dans les agrégats, $V_{v_{in}}$,
- une fois ce rayon "critique" dépassé, la décroissance est plus faible, quel que soit le modèle. Moins de cavités se forment, et nous sommes ramenés à la surface spécifique d'une sphère rugueuse, qui décroit lorsque le rayon augmente.
- la rugosité a pour effet de limiter la décroissance de A_{S_R}, et est plus présente sur les modèles où $V_{v_{in}}$ est élevée.

Ceci est également corrélé aux recoupements entre les grains dans les agrégats, dont le volume croît avec r pour des fractions volumiques élevées, ici $V_{v_{in}}$, et comme nous l'avons mentionné dans la section 4.2, cela fait décroître A_{S_R}. Le modèle 1 est sans agrégat, expliquant sa décroissance plus rapide que les autres.
Les résultats pour la fraction volumique accessible et la surface spécifique accessible sont similaires à ceux obtenus dans la section 4.2. Les différences sont la fraction volumique totale, plus faible ici, et les zones à l'extérieur des sphères d'inclusion vides, ayant pour effet une fermeture des pores plus

lente. Les similitudes concernent le comportement de V_{v_R} et A_{S_R} pour $r \geq 8\,\text{nm}$. Plus l'agrégation est importante, plus la fraction volumique accessible et la surface spécifique accessible décroissent lentement lorsque r augmente.

5.4.6 Conclusion : nouvelle caractérisation des propriétés texturales

Dans cette application, la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* est utilisée pour caractériser l'effet du type de grain sur la topologie du réseau poreux ; plaquettes, petits bâtonnets et bâtonnets ; la conclusion de l'étude est que le volume des grains primaires semble être la caractéristique principale influant sur la tortuosité. Cependant, ces corrélations sont à faire avec prudence. Les paramètres des modèles étant calibrés à partir de microstructures réelles, plusieurs paramètres varient d'un modèle à l'autre : diamètre morphologique, anisotropie, volume du grain primaire, fraction volumique de porosité, et chacun peut avoir un effet sur la tortuosité.
Ensuite, le phénomène d'agrégation est analysé de deux façons distinctes : pour des bâtonnets, sans considération de la porosité intra-agrégat, et pour des plaquettes, avec considération de la porosité intra-agrégat. Ces analyses sont faites par génération de modèles booléens de sphéro-cylindres et de modèles booléens multi-échelles de Cox de plaquettes. Là encore, les résultats des simulations sont significatifs.
Tout d'abord, nous constatons que la diminution de l'agrégation de bâtonnets a pour effet de faire décroître la tortuosité. Cette décroissance est très forte au début, pour une anisotropie faible, et beaucoup moins importante pour une anisotropie élevée. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de défagoter complètement, i.e. diminuer l'agrégation, pour obtenir une diminution conséquente de la tortuosité. C'est une information essentielle, car le défagotage peut être compliqué expérimentalement.
Ensuite, l'utilité et le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité* et des descripteurs liés aux fonctionnelles de Minkowski en 3D étendus par *A-protocole*, sont mis en avant dans des résultats permettant de mieux appréhender les effets de l'agrégation, sur la topologie et la morphologie des microstructures. Concernant l'agrégation de plaquettes, nous constatons des comportements attendus pour la *M-tortuosité* et le *rayon critique*, ainsi que pour la fraction volumique accessible et la surface spécifique accessible, pour des particules sondes de diamètre 2 nm. Néanmoins, l'analyse des résultats pour des sondes de diamètres plus importants est significative, et montre une inversion des classements pour des valeurs spécifiques du rayon de la particule percolante.
Finalement, considérant ce qui a déjà été dit, d'un point de vue applicatif, ces descripteurs peuvent être utilisés pour aider à la compréhension fondamentale du rôle de la morphologie du support de catalyseur, essentielle à l'optimisation de ses propriétés texturales (Bara, 2015). En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, Les caractéristiques géométriques et topologiques du support sont primordiales pour améliorer les performances du catalyseur (Digne, 2013). Pour générer ce type de catalyseurs, un support est associé à des sites actifs. Ces derniers se placent à l'interface porosité/support. Leur morphologie et leur distribution sont significatives. L'application suivante présente des résultats sur l'analyse de ces distributions.

5.5 Caractérisation de catalyseurs pour le reformage catalytique

5.5.1 Introduction : catalyseurs supportés, alumine et platine

Le reformage catalytique est une opération chimique utilisée en raffinage, pour la production de carburant. Plus spécifiquement, une partie spécifique du pétrole brut, le naphta lourd, est transformée en essence. Pour cette étape de reformage, les alumines γ peuvent être utilisées comme support de catalyseurs, combinées alors aux sites actifs, pour former le catalyseur final. L'objectif de cette combinaison support/sites actifs, est d'optimiser les performances catalytiques. Comme nous l'avons mentionné, les propriétés texturales du support jouent un rôle clé dans ces performances. Les ca-

ractéristiques des sites actifs, se positionnant sur l'interface porosité/support où tout se passe, sont également déterminantes. Plus spécifiquement, leur distribution et leur accessibilité sont des descripteurs d'intérêt.
Dans cette application, des alumines γ sont combinées à des particules de platine. La charge en platine au sein de l'alumine est fixée soit à $0.3\%_{w/w}$, soit à $1\%_{w/w}$. La charge en chlore est fixée à $1.3\%_{w/w}$. Les catalyseurs ainsi préparés sont nommés par la suite, $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$.
Ce qui nous intéresse est l'analyse de la distribution volumique relative des particules de platine à la surface du support. Cette information est importante, à la fois pour déterminer des corrélations avec les performances de reformage catalytique, et également pour aider à la compréhension des liens entre les sites actifs et le support. Autrement dit, les informations topologiques extraites par nos descripteurs peuvent avoir une utilité pratique directe et permettre une meilleure compréhension des phénomènes complexes, se déroulant à l'échelle nanométrique, à l'interface porosité/support.
Les deux catalyseurs de reformage sont imagés par tomographie électronique. Une fois les projections recalées et le volume reconstruit, le support et les particules de platine sont segmentés sur chaque volume. Tout d'abord, l'acquisition des images est décrite. La suite présente les résultats obtenus par la caractérisation par la *M-tortuosité* et par la *H-tortuosité*. Des versions déterministes de ces descripteurs sont également présentées, utilisant les particules de platine en tant que points sources. Ceci amène à une vision différente des informations extraites par nos descripteurs, et par conséquent à une interprétation nouvelle des résultats. Nous montrerons l'utilité de nos descripteurs en posant un autre regard sur les informations topologiques extraites, élargissant le champ des applications.
Ce travail a été réalisé en collaboration avec Ana Teresa Fialho Batista (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Pascal Raybaud (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Anne-Sophie Gay (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Céline Chizallet (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Fabrice Diehl (Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation à l'IFPEN), Anne-Lise Taleb (Direction Physique et Analyse à l'IFPEN), Walid Baaziz (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) et Ovidiu Ersen (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

5.5.2 Acquisition d'images par tomographie électronique

Un unique support alumine est utilisé, et les deux charges de platine sont considérées. Pour chacune des charges, l'échantillon, i.e. le support alumine avec une charge donnée, est broyé pour être imagé par STEM (Williams et Carter, 1996). Pour chaque acquisition, correspondant à une charge donnée, deux morceaux d'échantillons sont sélectionnés parmi ceux imagés, et seront nommés objets. Au final, quatre images sont traitées par nos descripteurs ; à une image correspond un objet (figure 5.14).
La STEM fournit des images 2D. L'échantillon est incliné pour permettre des acquisitions à différents angles. L'alignement de l'ensemble des images 2D, puis la reconstruction, sont réalisés pour obtenir une image 3D de l'objet. L'alignement des projections est réalisé par une méthode ne nécessitant pas de nanoparticules d'or, à savoir une combinaison de corrélations croisées et de méthodes du centre de masse (Mastronarde, 1997). La reconstruction est opérée en utilisant la technique de reconstruction algébrique (ART) (Gordon, Bender et Herman, 1970) implantée dans le module TomoJ (MessaoudiI et al., 2007) du logiciel ImageJ (*https://imagej.net/Welcome*). Ensuite, l'alumine et les particules de platine sont segmentées manuellement en utilisant 3DSlicer (*https://www.slicer.org/*). Finalement, le volume poreux est extrait en utilisant la méthode de Moreaud, Celse et Tihay (2008), permettant de distinguer le vide extérieur sans intérêt englobant l'objet du réseau poreux. L'objet constitué des phases solide et poreuse, est illustré figure 5.14(c). Une description des particularités des images tomographiques est proposée sous-section 5.6.3.
La figure 5.14 permet de visualiser une coupe d'un objet reconstruit, imagé par tomographie électronique, où il est possible d'estimer la position des particules de platine, puis, le même objet segmenté ;

les particules de platine sont représentées par des points blanc, et enfin, le résultat de l'extraction du volume poreux. La résolution des images est d'environ 0.5 nm/voxel.

(a) (b) (c)

FIGURE 5.14 – (a) Coupe d'un objet reconstruit (GORDON, BENDER et HERMAN, 1970 ; MESSAOUDII et al., 2007), alumine et particules de platine, imagé par tomographie électronique, (b) l'objet segmenté ainsi que les particules de platine en blanc, et (c) volume poreux extrait (MOREAUD, CELSE et TIHAY, 2008), avec la phase solide en blanc et la phase poreuse en gris ; en gris clair sont représentées les frontières du réseau avec le vide extérieur, sans intérêt, en noir.

Pour les deux objets correspondant au catalyseur $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, il y a 13 particules segmentées sur l'objet A et 34 sur l'objet B. Pour ceux correspondant au catalyseur $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, il y a 56 particules sur l'objet A et 131 particules sur l'objet B.

5.5.3 Caractérisation topologique relative de particules à la surface du support catalytique

L'objectif de la caractérisation par nos descripteurs, est de quantifier les positions relatives des particules de platine, les unes par rapport aux autres, en ne considérant que l'interface entre la porosité et le solide. Or, les imprécisions dues à la reconstruction tomographique et la segmentation manuelle, entraine la nécessité d'un post-traitement des images des particules de platines. En effet, bien que théoriquement les particules de platine devraient se trouver à l'interface porosité/support, les artefacts de reconstruction combinés aux possibles erreurs de segmentation, entrainent qu'un certain nombre de particules se trouvent en suspension dans le réseau poreux, ou complètement dans l'alumine.
Le post-traitement que nous proposons est simple. Considérons l'ensemble $P = \{P_{Pt_i}\}_{i\in[\![0,N_{Pt}-1]\!]}$ des particules. Tout d'abord, le centre de masse de chaque particule, c_{Pt_i}, est calculé pour tout $i \in [\![0, N_{Pt} - 1]\!]$. Ensuite, si c_{Pt_i} n'appartient pas à l'interface porosité/support, nous calculons sa projection orthogonale sur l'interface, $c^{\perp}_{Pt_i}$, à l'aide de la carte de distances avec c_{Pt_i} en unique point source. $c^{\perp}_{Pt_i}$ est donc l'un des points de l'interface les plus proches de c_{Pt_i}. Pour les versions déterministes de nos descripteurs nous considérerons comme ensemble de points sources l'ensemble $P^{\perp} = \{c^{\perp}_{Pt_i}\}_{i\in[\![0,N_{Pt}-1]\!]}$, où $c^{\perp}_{Pt_i} = c_{Pt_i}$ si c_{Pt_i} appartient déjà à l'interface. La figure 5.15 propose une illustration afin de visualiser ce que nous venons d'expliquer.
Lors de la projection orthogonale, si une particule est à l'intérieur du support et qu'une cavité se trouve proche, $c^{\perp}_{Pt_i}$ pourrait se retrouver à la surface de la cavité. Or, nous ne souhaitons pas nous restreindre à la composante connexe poreuse la plus volumineuse. Une analyse plus fine est nécessaire mais n'est pas le but de cette application, qui est une preuve de concept. Ces situations étant rares, aucun pré-traitement n'est réalisé.

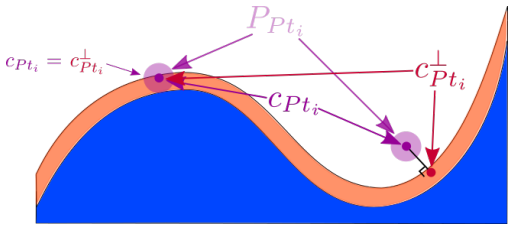


FIGURE 5.15 – Illustration du pré-traitement appliqué aux particules de platine P_{Pt_i}, pour deux cas de figure ; c_{Pt_i} appartient à l'interface porosité/support (en orange) de l'alumine (en bleue), et c_{Pt_i} n'appartient pas à l'interface porosité/support, auquel cas la projection orthogonale $c^{\perp}_{Pt_i}$ est calculée.

La *M-tortuosité* et la *H-tortuosité* sont appliquées sur l'interface porosité/support, sans squelettisation. L'utilisation de $P^{\perp}$ à la place de S définit des versions déterministes de ces deux descripteurs. La valeur de la *M-tortuosité* déterministe sera tout de même nommé $\hat{\tau}_M$ pour simplifier la lecture. Sont d'abord comparées, les valeurs de $\hat{\tau}_M$ obtenues avec $P^{\perp}$ et avec un ensemble de N points par échantillonnage stratifié. Le nombre maximal de particule étant de 131, nous choisissons alors un N grand, d'environ 200. La valeur exacte du nombre de points est différente pour chaque volume à cause de l'échantillonnage stratifié appliqué au plus petit pavé contenant X, l'interface. Les résultats de la *M-tortuosité* sont présentés dans le tableau 5.4, avec la valeur de l_σ permettant de se représenter la dispersion des valeurs. Les intervalles de confiance à 95% sont calculés ici sur les *M-coefficients* et sur les *H-coefficients*.

Objet $\longrightarrow ind$	$P^{\perp}$	S
$0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, $A \longrightarrow 1$	1.241 ± 0.167	1.202 ± 0.019
$0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, $B \longrightarrow 2$	1.274 ± 0.066	1.248 ± 0.013
$1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, $A \longrightarrow 3$	1.317 ± 0.041	1.223 ± 0.015
$1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, $B \longrightarrow 4$	1.215 ± 0.015	1.197 ± 0.017

TABLEAU 5.4 – $\hat{\tau}_M \pm l_\sigma$ en fonction de l'objet, pour la version déterministe $P^{\perp}$, et la version estimateur S. Les indices ind représentant les objets sont définis.

Les valeurs déterministes sont constamment plus grandes que pour S. Cela traduit une distribution des particules légèrement différente de la distribution par échantillonnage stratifié. Étant données les conditions expérimentales, nous considérons cette différence comme peu significative. Les particules ne semblent pas se regrouper en paquets. Ces hypothèses sont appuyées par les histogrammes normalisés des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}$, présentées figure 5.16. Les intervalles sont de taille 0.01. Les résultats obtenus en utilisant soit $P^{\perp}$, soit S sont comparés. L'affichage est limité à $\tau \leq 1.7$ pour une meilleure visualisation ; les points négligés ne sont que très peu significatifs. Les indices $ind = \{1, 2, 3, 4\}$ sont utilisés pour identifier les quatre objets ; $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ A, $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ B, $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ A, et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ B, respectivement.
Ces cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes, dont les histogrammes sont présentés, estiment la tortuosité géométrique en chaque point de X, ici l'interface porosité/support. La valeur en un point quelconque de X peut s'interpréter comme la facilité, en moyenne, pour un autre point échantillonné aléatoirement dans X, d'accéder à ce point. Dans le cas déterministe, l'accessibilité aux particules est caractérisée.

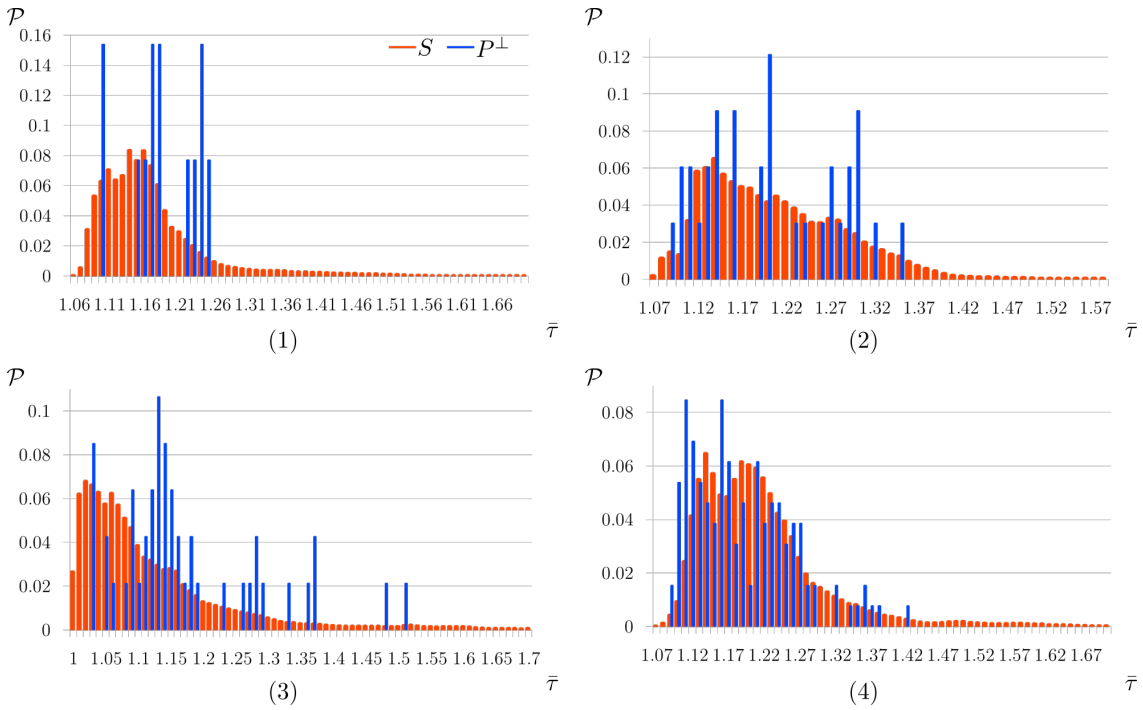


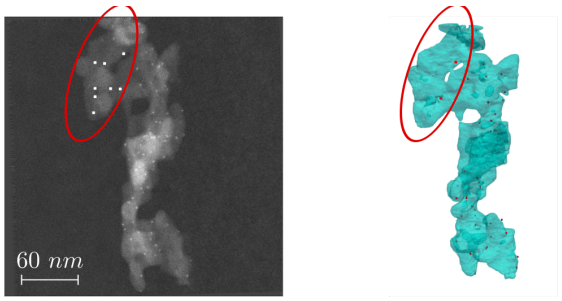
FIGURE 5.16 – Histogrammes des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}$ pour S (orange) et $P^{\perp}$ (bleu), $\mathcal{P}$ représente la probabilité ; (1) $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ A (13 particules), (2) $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ B (34 particules), (3) $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ A (56 particules), et (4) $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ B (131 particules).

Ce qui nous intéresse ici n'est pas tant les valeurs de $\bar{\tau}$ que la comparaison des distributions obtenues en utilisant S ou $P^{\perp}$. Considérant le nombre de particules de platine imagées, seule la figure 5.16(4) est exploitable. Nous remarquons que l'histogramme bleu est approximativement au niveau des valeurs où $\mathcal{P}$ est élevée pour l'histogramme orange. Ce résultat va dans le même sens que l'hypothèse faite précédemment, à savoir, les particules ne se regroupent pas en paquets. De plus, les particules ne semblent pas se placer spécifiquement dans des régions ayant une tortuosité particulière.

Focalisons nous un instant sur le cas particulier de l'objet 3 où nous observons un décalage entre les histogrammes (tableau 5.4, figure 5.16(3)). En comparant une des projections initiales et l'image segmentée manuellement, nous nous apercevons que certaines particules n'ont pas été segmentées dans une zone spécifique de l'alumine, alors sous-représentée dans l'histogramme pouvant expliquer le décalage. Cela est illustré sur la figure 5.17. Ce résultat montre une sensibilité, de notre descripteur, aux erreurs de segmentation.

Nous nous intéressons maintenant aux différences entre les deux catalyseurs de charges distinctes. Pour une particule donnée nous ne considérerons que la particule accessible la plus proche "au sens euclidien", si elle existe. Jusqu'à présent les opérations étaient appliquées à des données non ordonnées.

La première étape de l'estimation de la *M-tortuosité* est le calcul des deux cartes de distances géodésiques ; l'une restreinte par le masque $\mathbb{M}$, $D_G(., c^{\perp}_{Pt_n}; \mathbb{M})$, pour $c^{\perp}_{Pt_n} \in P^{\perp}$, $n \in [\![0, N_{Pt} - 1]\!]$, et l'autre restreintes par $\mathbb{M}$ et X, $D_G(., c^{\perp}_{Pt_n}; X, \mathbb{M})$. $\mathbb{M}$ délimite l'objet du vide extérieur, il est obtenu à partir du résultat de la méthode d'extraction du volume poreux (MOREAUD, CELSE et TIHAY, 2008), illustré figure 5.14(c). Tous les voxels différents de zéro, voxels qui ne sont pas noirs, sont mis à 255 (blanc), comme illustré sous-section 3.3.1, figure 3.6.



(a) (b)

FIGURE 5.17 – Visualisation de l'erreur de segmentation, zone entourée en rouge. (a) Coupe de l'image tomographique où les particules de platine sont visibles, points blancs dans la zone, et (b) représentation volumique de l'objet, avec les points rouges représentant les particules segmentées, en insistant sur celles dans la zone délimitée. Nous remarquons qu'un certain nombre de particules n'a pas été segmenté.

Nous calculons les histogrammes des distances géodésiques et des tortuosités géométriques des particules accessibles les plus proches. Soit $c^{\perp}_{Pt_n}$, n fixé, les valeurs de $D_G(c^{\perp}_{Pt_m}, c^{\perp}_{Pt_n}; X, \mathbb{M})$ et $\tau_{n,m}$ sont considérées, avec $m \in [\![0, N_{Pt} - 1]\!]$, $m \neq n$, tel que $c^{\perp}_{Pt_m}$ soit le point accessible, i.e. $D_G(c^{\perp}_{Pt_m}, c^{\perp}_{Pt_n}; X, \mathbb{M}) \neq \infty$, le plus proche de $c^{\perp}_{Pt_n}$. Nous comparons les résultats entre les deux catalyseurs de taux de charges différentes. La figure 5.18 présente les deux histogrammes.

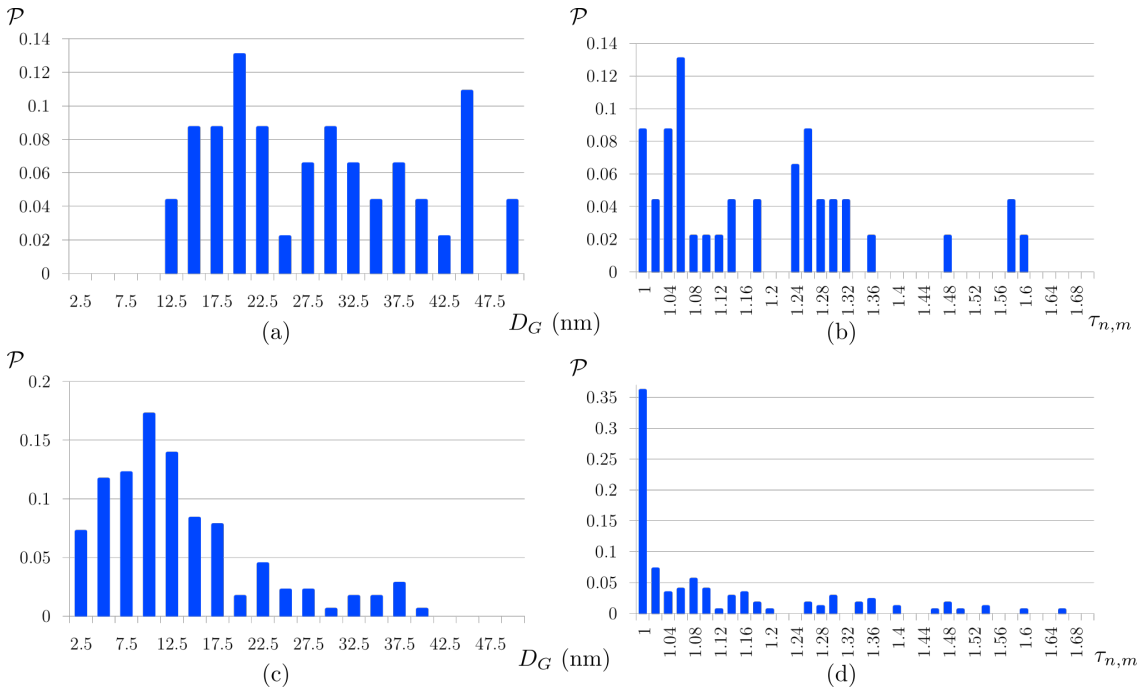


FIGURE 5.18 – Histogrammes des distances géodésiques D_G (1^{re} colonne) et des tortuosités géométriques $\tau_{n,m}$ (2^{nde} colonne), des particules accessibles les plus proches, $\mathcal{P}$ représente la probabilité ; $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ (47 particules) (a) D_G et (b) $\tau_{n,m}$, et, $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ (187 particules) (c) D_G et (d) $\tau_{n,m}$. Les intervalles sont de taille 2.5 nm pour la distance géodésique, et de taille 0.02 pour la tortuosité géométrique. L'affichage est limité pour $D_G \leq$50 nm et $\tau_{n,m} \leq 1.7$ pour une meilleure visualisation ; les points négligés ne sont que très peu significatifs.

Les catalyseurs $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ correspondent, sur la figure 5.18,

à la première et seconde lignes, respectivement. Les résultats sont complémentaires des résultats de Bradley et al. (2012) et Sinkler et al. (2015). Une charge de platine égale à $0.3\%_{w/w}$ entraine une plus grande dispersion des particules dans le support, que pour la charge de platine à $1\%_{w/w}$. Nous observons des distributions plus éparses pour les distances géodésiques D_G et les tortuosités géométriques $\tau_{n,m}$, pour le catalyseur $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$. Par conséquent, les moyennes sont plus élevées que pour le catalyseur $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, dont les histogrammes des D_G et des $\tau_{n,m}$ sont plus resserrés autour de valeurs plus basses. Les moyennes des distributions des D_G sont égales à 29.84 nm, $l_\sigma = 3.21$, et 16.75 nm, $l_\sigma = 2.08$, pour les catalyseurs $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, respectivement, et confirment cette différence de dispersion moyenne des particules. Les moyennes des distributions des $\tau_{n,m}$ sont égales à 1.27, $l_\sigma = 0.08$, et 1.44, $l_\sigma = 0.18$, pour les catalyseurs $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, respectivement. Ce classement inverse dans les tortuosités est dû à des points aberrants, qui ne sont pas affichés figure 5.18, et qui sont plus nombreux pour le catalyseur $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$. Si nous restreignons le calcul des valeurs moyennes de $\tau_{n,m}$ à $\tau_{n,m} \leq 1.7$, nous obtenons les résultats suivants : 1.20, $l_\sigma = 0.05$, et 1.11, $l_\sigma = 0.02$, pour les catalyseurs $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, et l'ordre entre les deux moyennes est rétabli.

La *H-tortuosité* évalue statistiquement la tortuosité géométrique moyenne à une certaine distance d. d est ici la distance géodésique contrainte par $\mathbb{M}$. $\hat{\tau}_{H,d}$ est estimé pour l'interface porosité/support, pour un échantillonnage stratifié avec $N \simeq 200$, en utilisant S. La version déterministe utilisant $P^\perp$ est également calculée. La figure 5.19 permet de visualiser les différences entre les deux versions, pour les quatre objets. Les effets de bords se perçoivent sur certains par une croissance rapide de la courbe $\hat{\tau}_{H,d}$ pour d élevée. Pour une meilleure visualisation, l'affichage est restreint à une valeur limite de d, qui dépend de la structure. Nous affichons sur le même graphe les positions des tortuosités géométriques $\tau_{n,m}$ des plus proches particules, dont les histogrammes cumulés sont présentés figure 5.18. Les points violets sur la figure 5.19 ont pour coordonnées $(D_G(., c^\perp_{Pt_n}; \mathbb{M}), \tau_{n,m})$. Les ordonnées sont tronquées à la valeur 2.

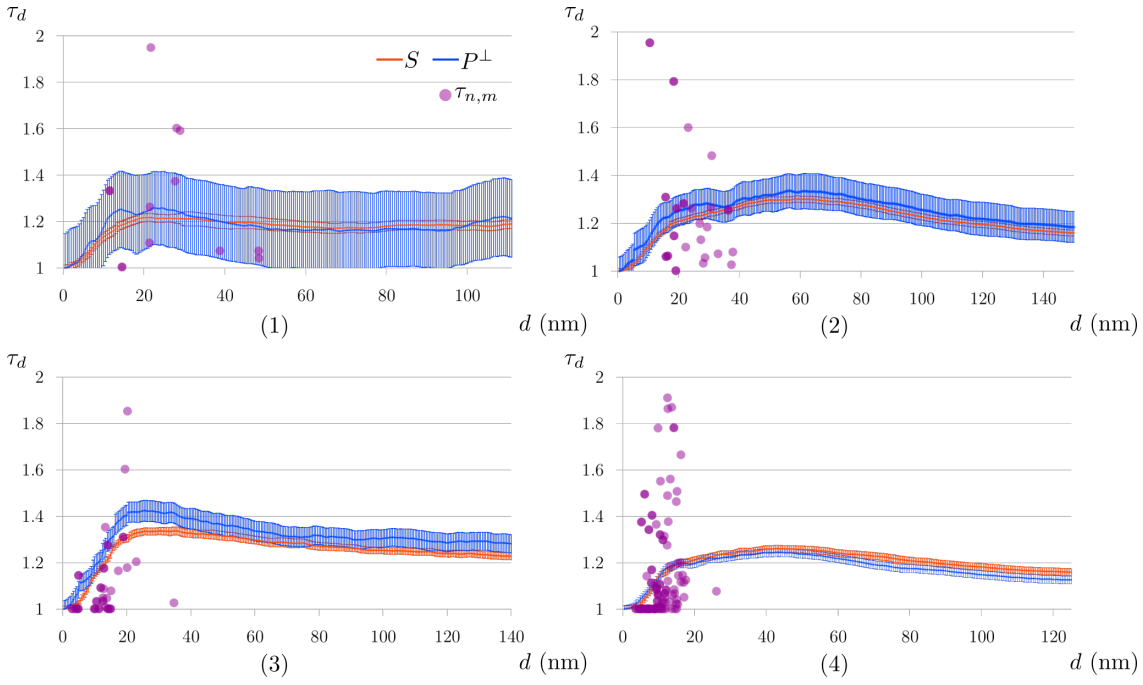


Figure 5.19 – $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de la distance euclidienne d, pour S (orange) et $P^\perp$ (bleu), τ_d représente indifféremment $\hat{\tau}_{H,d}$ ou $\tau_{n,m}$; (1) $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ *A* (13 particules), (2) $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ *B* (34 particules), (3) $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ *A* (56 particules), et (4) $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$ *B* (131 particules). Les intervalles de confiance à 95% sont représentés par des barres verticales.

Tout d'abord, quel que soit le nombre de particules, la courbe de $\hat{\tau}_{H,d}$ déterministe est proche de celle où S est pris en compte, et les valeurs de l_σ diminuent lorsque le nombre de particules augmente. La représentation des tortuosités $\tau_{n,m}$ permet d'ajouter une caractérisation de la distribution volumique des particules sur le support.
Pour la seconde ligne, correspondant au catalyseur $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$, la majorité des valeurs de $\tau_{n,m}$ sont situées en-dessous des courbes $\hat{\tau}_{H,d}$, utilisant S ou $P^\perp$. Cela signifie que, statistiquement parlant, l'accessibilité d'une particule à une autre, par la surface, est plus facile que la moyenne. Cette distinction entre les objets est remarquable pour les objets 2 et 3, ayant un nombre de particules assez proche, 34 et 56, respectivement.
Finalement, la figure 5.19 confirme quantitativement les conclusions faites précédemment, figure 5.18. La distribution des particules est plus dispersée pour le catalyseur $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$; $\tau_{n,m}$ est en moyenne plus élevée pour le premier catalyseur que pour le second. Autrement dit, en augmentant le nombre de particules, $\tau_{n,m}$ a tendance à diminuer. Les particules ne sont ni très dispersées, ni très regroupées. Les points aberrants peuvent avoir diverses origines : phénomène expérimental, acquisition ou segmentation. C'est pour cette raison qu'ils sont si peu considérés dans notre analyse.
Pour mettre en avant les couples de particules de platine les plus proches, il est possible de considérer l'extension de la *M-tortuosité* avec des facteurs puissances. La valeur de β_G, utilisée dans la définition du *M-coefficient*, permet de privilégier les longs chemins lorsqu'elle est positive. En imposant $\beta_G \leq -1$, les courts chemins seront privilégiés "au sens géodésique". Comparons le comportement de $\hat{\tau}_M$ déterministe pour β_c fixé à 1, et β_G prenant les valeurs $\{-2, -1, 1\}$. La figure 5.20 présente les résultats obtenus. Jusqu'à présent les intervalles de confiance à 95% étaient représentés par des barres verticales pour les valeurs déterministes. Étant des valeurs déterministes, ces intervalles n'ont pas la même signification, ils représentent une dispersion dans l'ensemble des chemins considérés, une hétérogénéité dans les tortuosités. Nous avons constaté que pour les valeurs de β_G considérées, l_σ varie de manière peu significative pour un objet donné. Par conséquent, l_σ n'est pas affichée sur la figure 5.20, permettant également une meilleure visualisation des résultats.

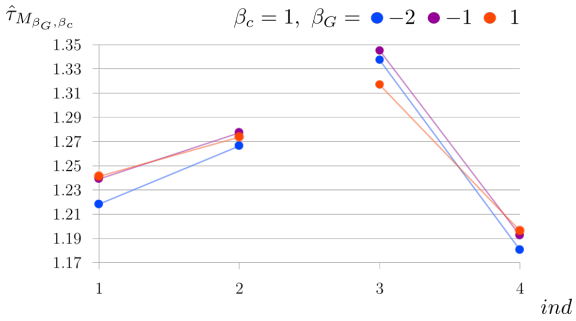


FIGURE 5.20 – $\hat{\tau}_{M_{\beta_G,\beta_c}}$ pour les catalyseurs identifiés par $ind = \{1, 2, 3, 4\}$ correspondant à $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl\ A$, $0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl\ B$, $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl\ A$, et $1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl\ B$, respectivement. $\beta_G = \{1, -1, -2\}$ et $\beta_c = 1$.

Les valeurs de β_G permettent de caractériser différemment la distribution des particules ; l'ordre induit par β_G est différent selon les objets.
La différence entre les valeurs de $\hat{\tau}_{M_{\beta_G,\beta_c}}$, pour deux objets du même catalyseur est importante, quel que soit β_G (différence représentée par la droite reliant les points des objets d'un même catalyseur). Idéalement, ces valeurs devraient être égales pour un même catalyseur.
De manière générale, si pour β_G tendant vers $-\infty$, $\hat{\tau}_{M_{\beta_G,\beta_c}}$ augmente, cela traduit une forte tortuosité locale. C'est le cas pour l'objet 3 (point $\beta_G = 1$ inférieur aux deux autres), et pour l'objet 2 (point $\beta_G = -1$ supérieur à $\beta_G = 1$). Cela corrobore les résultats de la figure 5.19.
Pour cette application, et pour les images tomographiques d'alumine en général, les problèmes de

bords peuvent survenir de façon plus marquée, probablement à cause du volume trop faible. Une analyse du volume élémentaire représentatif (VER) permettrait de confirmer cette hypothèse. Pour palier ce problème, considérer β_c égal à -1 serait une solution possible. En effet, considérons deux points de X, plus ces points sont éloignés de c, plus le chemin réel les reliant a une forte probabilité de ne pas exister sur l'image ; d'être à l'extérieur du masque. Une solution possible est de considérer β_c négatif, afin de limiter ce phénomène.
Le tableau 5.5 récapitule les résultats.

catalyseurs	$0.3\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$	$1\%Pt/\gamma - Al_2O_3 - Cl$
M-tortuosité	distribution proche stratifiée	distribution proche stratifiée
M-tortuosité	particules 2à2 éloignées	particules 2à2 proches
H-tortuosité, *M-tortuosité*	pas de constat	particules accessibles
F-tortuosité	problème de représentativité	problème de représentativité

TABLEAU 5.5 – Tableau récapitulatif des conclusions tirées des résultats obtenus.

5.5.4 Conclusion : une autre vision de la *M-tortuosité*

Cette application a permis de montrer une interprétation différente de nos descripteurs, par l'utilisation déterministe de la *M-tortuosité* et de la *H-tortuosité*, ainsi que par une analyse des résultats ordonnés suivant la distance euclidienne. Nous avons pu proposer une caractérisation relative de la distribution de particules de platine à l'interface porosité/support d'alumine γ.
La comparaison de deux catalyseurs, distincts par des taux de charge en platine différents, a mis en avant de nouveaux résultats. À savoir, pour des charges de $0.3\%_{w/w}$, les particules sont plus dispersées que pour des charges de $1\%_{w/w}$. Cela se traduit quantitativement, notamment par une distance géodésique moyenne entre particules voisines plus grande, ainsi qu'une tortuosité moyenne plus élevée. Ce résultat parait évident mais n'avait pas été montré jusqu'alors sur des acquisitions expérimentales, à notre connaissance. De plus, nous avons montré que les distributions étaient homogènes dans le volume avec les deux taux de charge, et aucun regroupement sous forme de paquet n'est constaté pour le catalyseur avec le taux le plus élevé.
Finalement, ces résultats préliminaires laissent envisager des améliorations dans un futur proche. En effet, une analyse approfondie utilisant l'ensemble de nos descripteurs permettrait probablement de ressortir de nouvelles informations topologiques dont l'objectif serait la description de la distribution des particules à l'interface porosité/support. Une optimisation de la méthode de correction des positions des particules sera sûrement nécessaire pour améliorer les résultats obtenus. L'analyse insistant sur les couples de points les plus proches peut être réalisée par la *M-tortuosité* généralisée par facteurs puissances, amenant plus de flexibilité pour les applications.
Indirectement, les deux dernières applications montrent de manière distinctes l'importance de la caractérisation topologique des supports dans les performances du catalyseur. L'optimisation des performances catalytiques passe en partie par la caractérisation topologique et morphologique du support, afin de rendre la compréhension fondamentale des phénomènes complexes, ayant lieu à l'interface porosité/support, accessible et interprétable (BARA, 2015). Dans la suite, nous nous intéresserons à des supports alumines imagés par tomographie électronique et caractérisés par les divers descripteurs topologiques proposés dans ce travail.

5.6 Caractérisation topologique de supports alumines

5.6.1 Introduction : propriétés texturales de microstructures complexes imagées par tomographie électronique

L'amélioration des procédés pour la production de carburants et de biocarburants (Leung, Wu et Leung, 2010 ; Girel, 2018), est l'objectif sous-jacent de ces travaux. Les catalyseurs hétérogènes sont au cœur de ce processus, et notamment les catalyseurs supportés (Deutschmann et al., 2009). De nombreux travaux mettent en avant l'importance des propriétés texturales des supports catalytiques dans les performances du catalyseur, résultant de la combinaison du support et de sites actifs (Bara, 2015). Plus spécifiquement, les applications présentées dans ce chapitre traitent de ces questions.
Dans cette partie, nous proposons de nouvelles façons d'extraire des caractéristiques structurales topologiques de supports, en particulier les alumines. De nombreuses applications sont visées. En particulier, la production de biocarburants par l'utilisation de catalyseurs à base d'alumines a été analysée par Girel (2018). C'est un des défis récents dans le domaine de la recherche en catalyse, et qui importe grandement pour le futur dû aux enjeux climatiques.
Nos descripteurs topologiques basés sur la tortuosité géométrique sont considérés dans cette section. L'objectif est de proposer une aide à la quantification des caractéristiques structurales afin d'évaluer leurs corrélations aux phénomènes physico-chimiques et de transport. Comme pour les applications précédentes, l'acquisition des données est décrite, et les solides considérés sont présentés. Les images utilisées sont obtenues par tomographie électronique, et possèdent certaines caractéristiques que nous expliciterons. La caractérisation topologique des réseaux poreux est ensuite proposée, et les résultats obtenus sont discutés. Le pouvoir discriminant des descripteurs est mis en avant. Afin d'illustrer l'aspect intuitif des informations extraites, des utilisations possibles des résultats sont explicitées, mais comme nous avons pu le remarquer, en particulier avec l'application précédente, les manières d'interpréter les résultats sont nombreuses et dépendent principalement de l'application.

5.6.2 Acquisition des données

Cinq objets, issus de cinq échantillons différents, sont considérés dans cette section. Le terme objet désigne les phases solide et poreuse ensemble (zones grises et blanches figure 5.21(c)), comme précédemment. Les images sont obtenues par tomographie électronique (Williams et Carter, 1996 ; Koster et al., 2000). Ici, la reconstruction de la pile d'images 2D à différents angles, est faite par rétro-projection filtrée (Moreaud, Celse et Tihay, 2008). La réduction du bruit résiduel des volumes reconstruits est faite en utilisant le filtre "flowing bilateral" (Moreaud et Cokelaer, 2015). Les alumines sont ensuite segmentées manuellement, plan par plan. Une fois les alumines binarisées, comme précédemment, les volumes poreux sont extraits en utilisant des opérateurs de la morphologie mathématique (méthode présentée dans Moreaud, Celse et Tihay (2008)). Nous sommes alors à même de différencier le vide extérieur à l'objet, sans intérêt, du vide formant le réseau poreux. La figure 5.21 présente ces différentes étapes.
Des coupes des images tomographiques à niveaux de gris reconstruites et les volumes poreux des cinq alumines, sont présentés sur la figure 5.22. Les alumines seront identifiées par leur indice $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$, les mêmes que ceux de la figure 5.22.
La visualisation des images à niveaux de gris est nécessaire pour la compréhension de ce qui va suivre, en particulier pour les résultats de la *F-tortuosité* appliquée directement sur ces volumes fonctionnels. En effet, nous pouvons constater des différences de contraste non négligeables, dont il faudra tenir compte dans les analyses qui vont suivre. De plus, la représentation volumique met en valeur la complexité de ces microstructures et ainsi, la nécessité de nos travaux visant à adapter les descripteurs de l'état de l'art à de tels volumes. Enfin, les caractéristiques des acquisitions tomographiques amènent de nouvelles contraintes, dont nous devons tenir compte pour toute caractérisation numérique. Ceci est maintenant présenté.

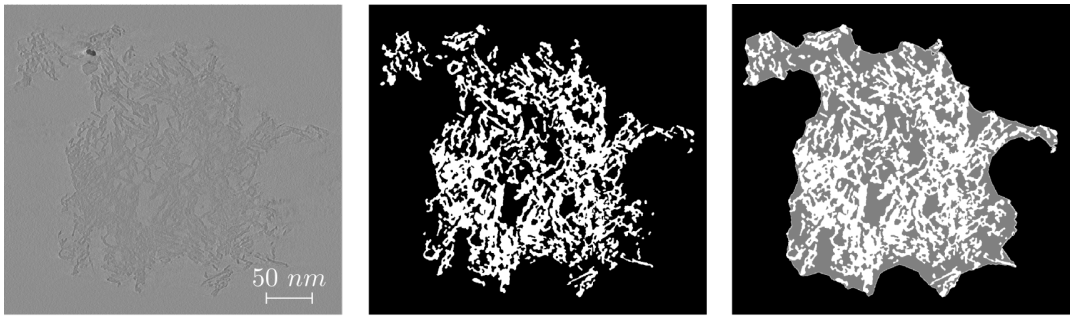


FIGURE 5.21 – Coupes (a) d'un objet reconstruit imagé par tomographie électronique, (b) de l'objet segmenté manuellement, phase solide en blanc, et (c) du résultat de l'extraction du réseau poreux (MOREAUD, CELSE et TIHAY, 2008), avec la phase solide en blanc et la phase poreuse en gris ; les frontières du réseau avec l'extérieur sont représentées en gris clair.

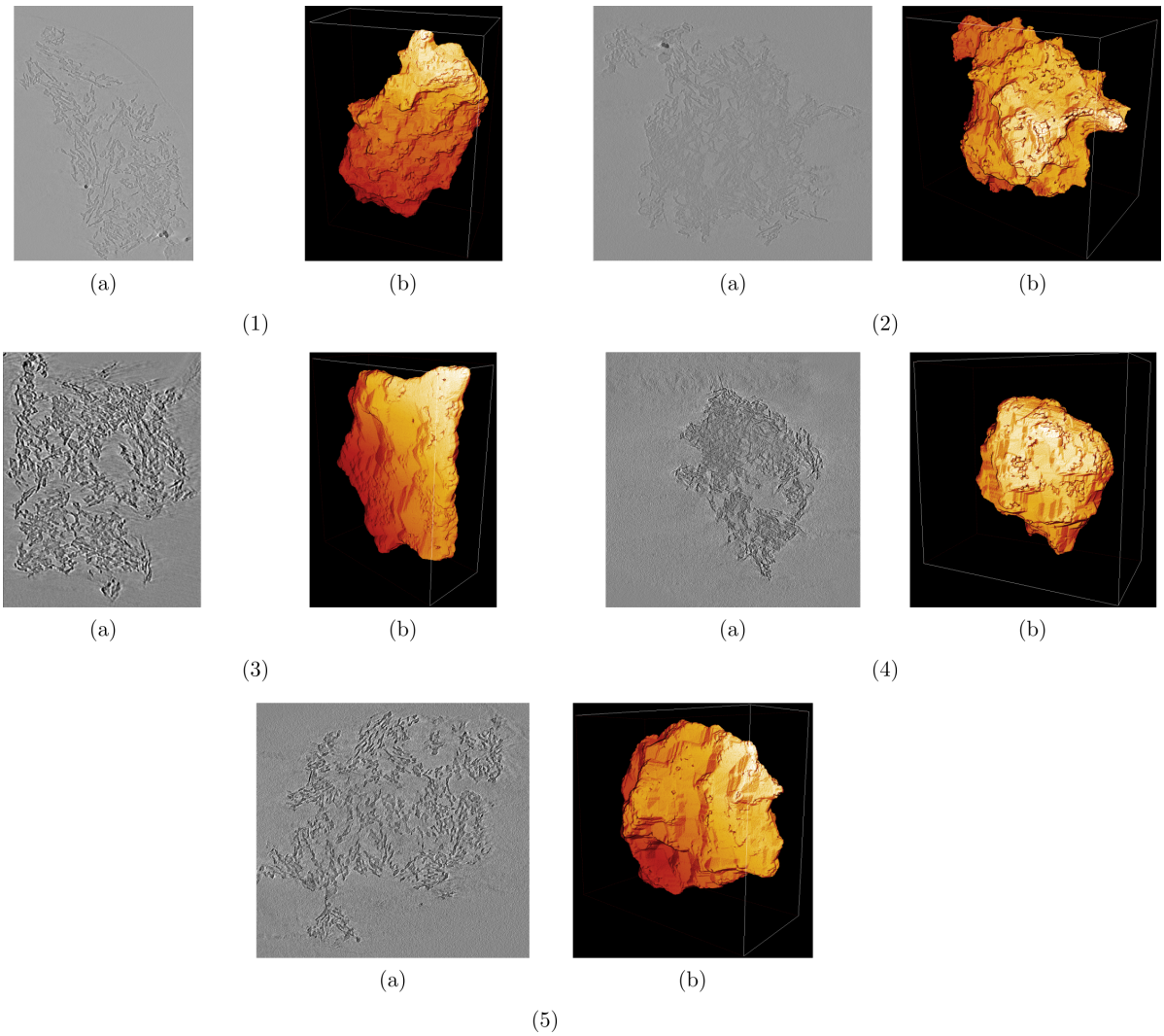


FIGURE 5.22 – (a) Coupe d'un objet reconstruit imagé par tomographie électronique, (b) le volume poreux extrait (MOREAUD, CELSE et TIHAY, 2008), pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. Images et volumes générés et rendus par PLUG IM! (2018).

5.6.3 Spécificités des images tomographiques

Le processus de reconstruction des images produites par MET fait que l'objet d'intérêt est "noyé" au milieu d'une zone vide. Cette particularité rend la définition des entrées et sorties du réseau poreux peu significative. Les échantillons sont broyés, avant d'être imagés. Par conséquent, comme la figure 5.22 nous permet de le constater, les dimensions des objets d'intérêt sont très variables, et il n'est pas rare d'avoir des objets très fins, nous obligeant à adapter nos descripteurs.
Tout d'abord, il n'est pas envisageable de définir une zone d'échantillonnage pour la *H-tortuosité* comme cela a été présenté précédemment. Nous devons donc "pactiser" avec les effets de bord, et l'intérêt de la complémentarité entre *M-tortuosité* et *H-tortuosité* est ainsi mise en valeur.
Ensuite, le même ensemble S est considéré pour les différents descripteurs afin de faciliter l'analyse topologique combinée, et l'illustration de leurs similitudes et différences. Pour rappel, S est l'ensemble de points échantillonnés sur le squelette Sk du réseau poreux X.
Enfin, l'analyse de convergence de la variance σ^2 de la valeur de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$ en fonction du nombre de points échantillonnés N, permet de choisir une valeur de N apparemment représentative. Cette analyse a été menée sur l'objet 4. La figure 5.23 présente l'évolution de $N\sigma^2$ en fonction de N. L'échantillonnage 1D est considéré, et les calculs sont répétés 20 fois pour une valeur de N fixée. Le régime asymptotique est rapidement atteint. Pour la suite, l'échantillonnage stratifié est considéré et le nombre de points sources est d'environ 100.

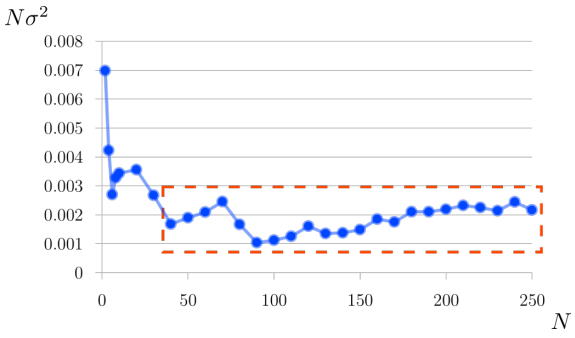


FIGURE 5.23 – Décroissance et stabilisation de $N \times \sigma^2$, σ^2 la variance de $\hat{\tau}_M$ (formule 4.48), sur les 20 calculs pour une même image et N fixé, en fonction de N. Zone de stabilisation illustrée par une boite en pointillés oranges.

Les résultats des descripteurs ensemblistes appliqués aux volumes poreux segmentés des alumines (figures 5.22(b)) sont d'abord présentés. Ensuite, l'intérêt du concept d'étroitesse locale est mis en valeur par la *F-tortuosité*. Finalement, les résultats de la *F-tortuosité* sur des images sans segmentation précise (figures 5.22(a)) sont présentés.

5.6.4 Caractérisation d'alumines segmentées

La *M-tortuosité* et ses extensions ensemblistes sont appliquées aux réseaux poreux segmentés X. Plus précisément, nous considérons le squelette homotopique Sk de X (LOHOU et BERTRAND, 2005). Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont ici calculés sur les *M-coefficients*.

M-tortuosité

La *M-tortuosité* est appliquée aux cinq objets, nous nous focalisons sur la valeur de la *M-tortuosité* $\hat{\tau}_M$ ainsi que sur l'histogramme normalisé de la carte 3D des tortuosités géométriques relatives moyennes. Les figures 5.24 et 5.25 présentent ces résultats.

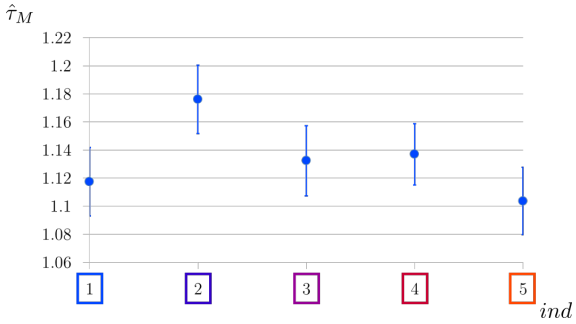


FIGURE 5.24 – $\hat{\tau}_M$ pour les cinq alumines, identifiées par leur $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$ et un code couleur. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales.

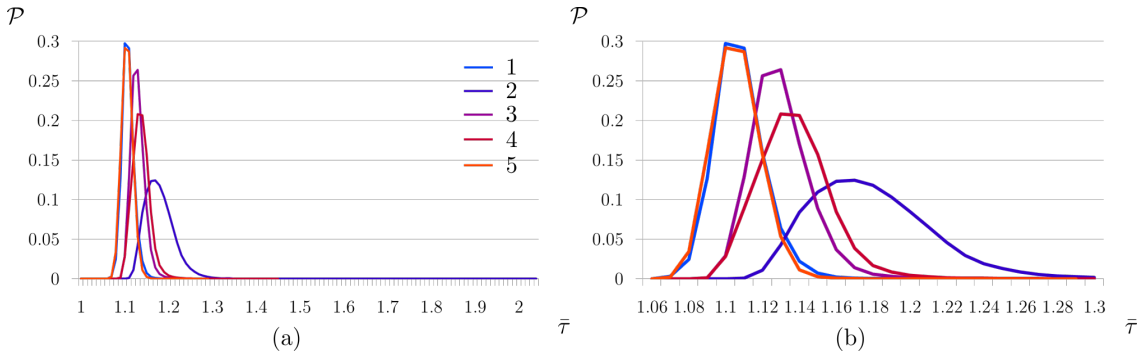


FIGURE 5.25 – Histogrammes normalisés des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}$, pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. $\mathcal{P}$ représente la probabilité. (a) Les histogrammes et (b) un zoom pour une meilleure visualisation des différences.

$\hat{\tau}_M$ est égal à 1.117, 1.176, 1.132, 1.137 et 1.104, pour les alumines 1, 2, 3, 4 et 5, respectivement. Les histogrammes de la figure 5.25 sont affichés sous forme de courbes afin de faciliter l'analyse discriminante.
Les résultats montrent le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité*. De plus, l'intérêt de l'adaptabilité de notre descripteur est mis en avant. Si nous considérons les couples d'alumines $(1, 5)$ et $(3, 4)$, les valeurs de $\hat{\tau}_M$ sont très similaires. L'analyse des histogrammes confirme cette similitude pour le premier couple, tandis que le second couple est mieux différencié. L'histogramme des $\bar{\tau}$ permet de visualiser les caractéristiques principales qui influent sur la valeur de $\hat{\tau}_M$, notamment le maximum et l'écart-type. De plus, nous constatons que le classement des alumines par ces deux caractéristiques est identique.

M-tortuosité-par-érosions-itératives

Les résultats de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* sont présentés figure 5.26. Nous remarquons qu'au delà d'un certain rayon r, les différences de pentes sont significatives pour l'étude du comportement du descripteur. Le palier pour r grand, pour l'objet 3, témoigne de l'existence d'au moins un pore large reliant au minimum deux points de S, et la croissance très rapide, de la présence de nombreux pores de rayon d'environ 3.5 nm.
Pour la 5.26(b), la condition d'arrêt est fixée à 50% de points de S isolés. Nous notons également figure 5.26(b) que les alumines 4 et 5 semblent plus proches, vis-à-vis des autres, ce qui n'est pas le cas sur les figures 5.24 et 5.25, tout comme les objets 1 et 3.

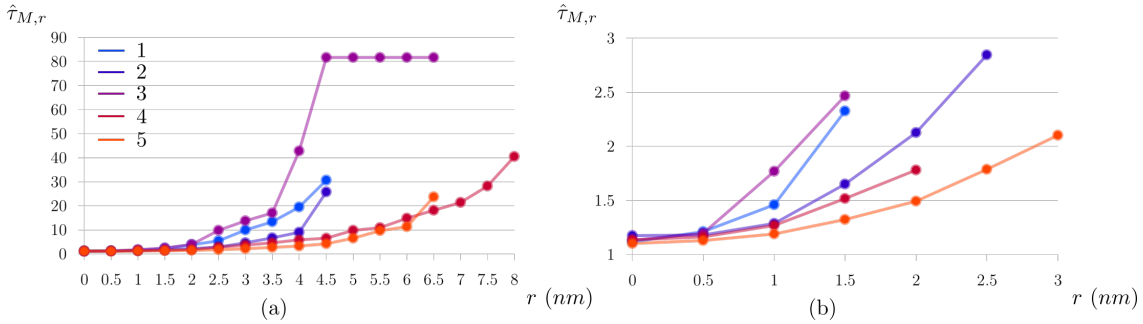


FIGURE 5.26 – $\hat{\tau}_{M,r}$ pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. Condition d'arrêt : (a) la moins restrictive, lorsque tous les points sont isolés, et (b) lorsque plus de 50% des points de S sont isolés.

Les rayons limites obtenus pourraient être utilisés comme un autre critère similaire au *rayon critique*, lorsque la définition d'entrées et sorties n'est pas envisagée. Nous remarquons que certains volumes se distinguent soit par leur pente (1 et 3 de 4 et 5 par exemple), soit par la valeur du rayon limite (1 et 3 de 2 et 5 par exemple).
$\hat{\tau}_{M,r}$ croît plus rapidement pour les alumines 1 et 3, pouvant signifier que les pores sont en moyennes plus étroits, se fermant ainsi plus rapidement. Ce comportement pourrait être le témoin de la présence de goulots d'étranglement plus important que ceux des autres matériaux. Cette même caractéristique permet d'accentuer la distinction entre les objets 2 et 5, ayant un rayon limite équivalent.

H-tortuosité

Comme nous l'avons mentionné dans la sous-section 4.5.2, la *H-tortuosité* est de fait complémentaire à la *M-tortuosité*, car elle s'intéresse à l'estimation statistique locale, tandis que $\hat{\tau}_M$ pourrait être interprété comme une estimation à distance infinie. Il est donc intéressant de constater les différences entre ces deux descripteurs pour le même jeu de données.
La figure 5.27 présente les résultats obtenus de la courbe de la *H-tortuosité* $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de la distance d, contrainte par $\mathbb{M}$. Un agrandissement de la première partie des courbes est proposé. Cette partie correspond à la croissance de $\hat{\tau}_{H,d}$ étant particulièrement significative ; le reste de la courbe pouvant être biaisé par les effets de bord.

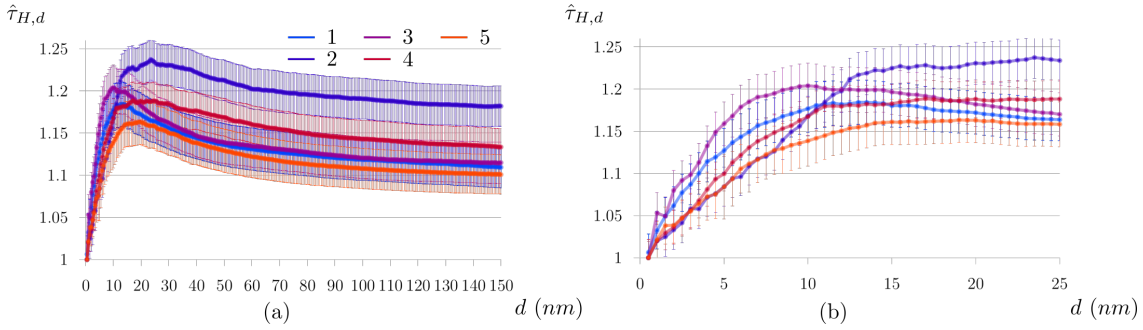


FIGURE 5.27 – $\hat{\tau}_{H,d}$ en fonction de d pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. (a) Courbes entières pour d allant jusqu'à 150 nm, et (b) agrandissement sur la première partie des courbes, phase de croissance, pour $d \leq 25$ nm.

Le première remarque est que le classement des cinq alumines est identique que ce soit en utilisant la valeur de stabilisation de $\hat{\tau}_{H,d}$, $\hat{\tau}_{H,d_\infty}$ si convergence, ou $\hat{\tau}_M$.
En utilisant les résultats des illustrations sur images synthétiques, section 4.5.2, les formes des

courbes nous font penser à des matériaux hétérogènes, avec des grains primaires de morphologie similaire. De plus, l'hétérogénéité semble plus importante pour l'alumine 2, et cela va dans le même sens que l'hypothèse faite lors de l'analyse de la figure 5.25. La valeur maximale permet de discriminer les différentes alumines.
La complémentarité est évidente avec la *M-tortuosité*, mais est ici mise en valeur pour la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*. En effet, en se focalisant sur la figure 5.27(b), le classement des alumines via les pentes à l'origine est différent de celui de la figure 5.26(b). Cependant, l'objet 3 ayant la pente à l'origine la plus importante des cinq solides est également l'alumine ayant la croissance de $\hat{\tau}_{M,r}$ la plus importante. À la différence des résultats précédents, les alumines 1, 3 et 5 présentent toutes trois des similitudes, en observant $\hat{\tau}_{H,d_\infty}$, visibles dès d proche de 25 nm.
Ces différences entre la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* et la *H-tortuosité* laissent envisager un possible intérêt de considérer l'évolution de la *H-tortuosité* en fonction de la taille de la particule percolante. Ceci amène directement aux résultats qui suivent, à savoir la *H-tortuosité-par-érosions-itératives*.

H-tortuosité-par-érosions-itératives

Les résultats présentés figure 5.28 représentent, pour chaque alumine, l'évolution de $\hat{\tau}_{H,d,r}$ en fonction de d, par rapport à r, le rayon de la particule sphérique percolante. Comme pour la *M-tortuosité-par-érosions-itératives*, la condition d'arrêt ayant le plus d'intérêt pratique est choisie ici, à savoir lorsque 50% des points de S sont isolés. Nous avons conservé les mêmes couleurs pour identifier les alumines, en plus de l'indice $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$.
Les variations des écarts entre les courbes pour les différentes valeurs de r sont équivalentes aux différences constatées figure 5.26(b). La valeur limite de la courbe de la *H-tortuosité* $\hat{\tau}_{H,d,r}$, lorsque d tend vers l'infini, $\hat{\tau}_{H,d,r_\infty}$, semblent correspondre aux valeurs de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* $\hat{\tau}_{M,r}$, pour r fixé. L'écart entre deux courbes pour deux valeurs de r successives peut être expliqué par des goulots étranglements plus ou moins nombreux.
Nous constatons que la valeur de d correspondant à la valeur maximale d'une courbe, pour une alumine donnée, augmente avec r. Or, l'érosion du réseau poreux est équivalente à une dilatation de la phase solide, composée de grains, donc une dilatation de l'ensemble des grains. Cela corrobore ce que nous suggérions à la sous-section 4.5.2, à savoir que cette valeur semble liée avec une des dimensions des grains primaires.
Les courbes de la *H-tortuosité* contiennent beaucoup d'information et sont difficiles à interprêter totalement. En particulier, la forme des courbes de l'alumine 2 semble distincte des autres, et cette différence s'intensifie avec r.
Ces courbes contiennent à la fois l'information de l'évolution locale statistique de la tortuosité moyenne, tout en tenant compte de la taille de la particule sphérique percolante, et également une estimation de la tortuosité de la microstructure globale, soit la *M-tortuosité*. Ce descripteur permet d'avoir une vue d'ensemble des caractéristiques topologiques liées à la tortuosité, pour les données considérées. Pour l'analyse d'un phénomène en particulier, il est préférable de visualiser les différentes caractéristiques topologiques séparément pour une analyse plus simple et efficace.
La suite de la caractérisation topologique de ces alumines présente les analyses fonctionnelles. Celles-ci sont divisées en deux sous-sections. Tout d'abord, nous caractérisons les volumes binaires par l'ajout d'une information locale à l'estimation globale de la tortuosité. Puis, nous présentons la caractérisation directe des images à niveaux de gris acquises par tomographie électronique sans segmentation précise.

5.6.5 Combinaison de caractéristiques locale et globale, sur volumes segmentés

La *F-tortuosité* utilisée pour la combinaison d'une information locale avec l'estimation de la tortuosité géométrique globale permet d'élargir le champ des applications possibles de nos descripteurs.

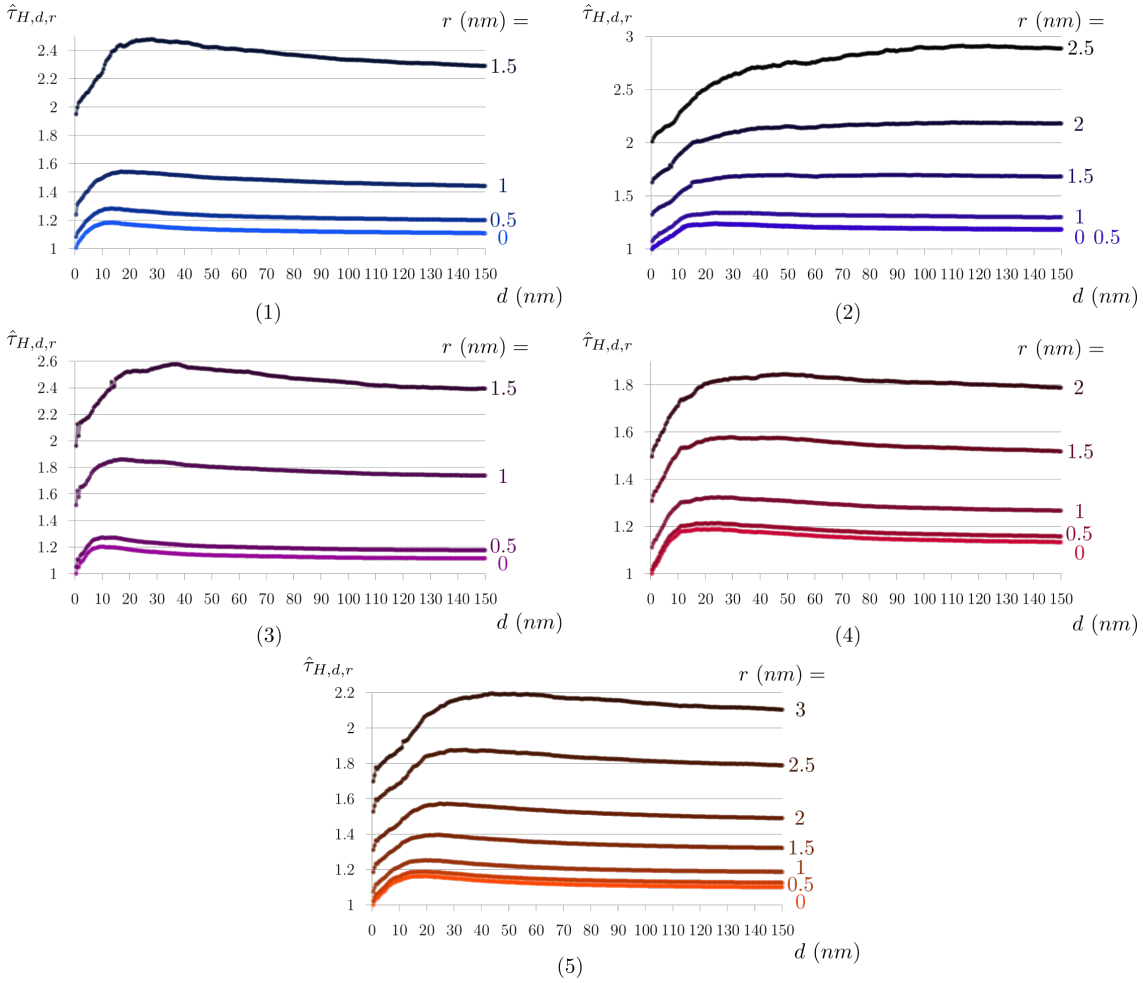


FIGURE 5.28 – $\hat{\tau}_{H,d,r}$ en fonction de d et de r, le rayon de la particule percolante, pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$.

En effet, même si dans la suite seule l'étroitesse locale est considérée, diverses informations locales pourraient être utilisées, comme la courbure locale ou encore un coefficient de diffusion estimé localement.
Pour les résultats présentées ci-dessous, l'étroitesse locale est calculée en utilisant le négatif de la carte de distances dans X. Plus spécifiquement, nous considérons l'intersection de la carte d'étroitesse avec le squelette Sk de X. Les intervalles de confiance à 95%, sont ici calculés sur les *F-coefficients*.

F-tortuosité

Nous considérons un paramètre $\beta \in \mathbb{Z}^*$ comme un facteur puissance permettant de régler la sensibilité aux variations d'intensité. Comme nous l'avons déjà mentionné, il est important de définir assez précisément quelle valeur prendre, pour ensuite caractériser notre jeu de données.
Pour ce faire, en utilisant les résultats présentés sous-section 4.6.1, nous considérons trois valeurs de β : 5, 7 et 9. La figure 5.29 présente les résultats de $\hat{\tau}_F$ pour ces trois valeurs, nommées $\hat{\tau}_{F_\beta}$ pour les distinguer.
L'étroitesse locale influe sur les valeurs de tortuosité géométrique obtenues. La comparaison des résultats figure 5.29 et figure 5.24 montre que, quelle que soit la valeur de β, prise dans l'ensemble $\{5, 7, 9\}$, les tortuosités obtenues sont distinctes de $\hat{\tau}_M$, et sont supérieures. Certains passages trop étroits ne sont alors plus accessibles. La longueur globale des chemins augmente, augmentant par la même occasion la tortuosité de la structure globale. Cette croissance s'intensifie avec β.

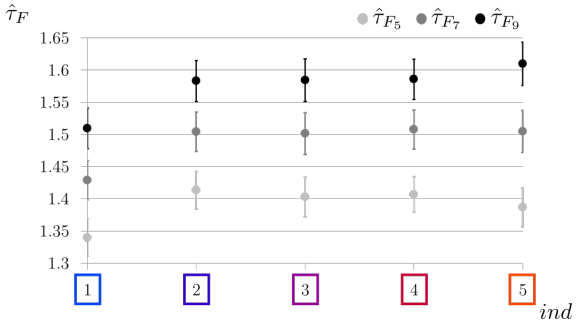


FIGURE 5.29 – $\hat{\tau}_F$ en fonction de $\beta = \{5, 7, 9\}$, identifiés par $\hat{\tau}_{F_\beta}$, pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales.

Afin de mieux distinguer ce qui se passe pour les différentes valeurs de β, nous proposons d'observer les histogrammes normalisés des tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}_f$ (figure 5.30). Il est intéressant de comparer les histogrammes figure 5.30 avec ceux de la figure 5.25. Tout d'abord, avec la prise en compte de l'étroitesse locale, il y a un glissement des histogrammes vers des valeurs $\bar{\tau}$ plus élevées. De plus, le classement des alumines n'est pas le même, ce qui est également visible en comparant $\hat{\tau}_F$ et $\hat{\tau}_M$, et qui traduit la complémentarité entre les descripteurs. En particulier, la distinction entre les histogrammes des alumines 1 et 5 est maintenant possible.
Focalisons nous sur l'évolution en fonction de β. Si nous considérons également les histogrammes des alumines figure 5.25, nous constatons que presque tous les histogrammes sont en gros translatés vers des tortuosités plus élevées, sans changement radical dans le classement, excepté pour l'alumine 5, dont les tortuosités croissent plus rapidement. Ce phénomène est visible pour β égal à 5 et s'intensifie pour β égal à 7. Or, il y a une sorte de retour en arrière pour β égal à 9. Cela pourrait provenir d'une caractéristique structurale spécifique de cette alumine, qui semble très sensible à la prise en compte de l'étroitesse. Cependant, le faible nombre de résultats nous invite à la prudence. Par sécurité, nous nous concentrons sur la valeur de β égale à 7 dans les résultats qui suivront. Avec cette valeur, nous notons un pouvoir discriminant élevé et une complémentarité avec la *M-tortuosité*.

H_F-tortuosité

L'étroitesse ayant un effet sur l'estimation de la tortuosité de la structure globale, nous souhaitons visualiser son impact sur l'évolution de la tortuosité locale moyenne. La *H_F-tortuosité* est appliquée aux cinq alumines. L'évolution de la courbe de la *H_F-tortuosité*, $\hat{\tau}_{H_F,d}$ ($\beta = 7$) en fonction de d est présentée figure 5.31.
Ces courbes sont distinctes de la figure 5.27. Tout d'abord la croissance est plus rapide, ce qui peut s'expliquer par les chemins détournés, faisant augmenter la tortuosité très rapidement en fonction de d (figure 5.31(b)). Ensuite, les courbes ne se stabilisent pas pour $d \leq 150$ nm. Ceci correspond aux résultats des illustrations sur images synthétiques de la *H-tortuosité*, section 4.5.2, où la convergence des courbes semblent plus longue pour de plus grands grains. Or, la considération de l'étroitesse peut être perçue, de façon très vulgarisée, comme une augmentation moyenne en taille d'un grain primaire fictif. Cette vision est bien entendue erronée, mais permet de mieux comprendre ce phénomène. Enfin, les distinctions entre les structures, que nous pouvions faire auparavant avec la *H-tortuosité*, ne sont plus valides ici. Ceci atteste de la complémentarité entre *H-tortuosité* et *H_F-tortuosité*.

5.6.6 Caractérisation d'images obtenues par tomographie électronique, non segmentées

Comme nous l'avons déjà mentionné, même si des méthodes automatiques de segmentation des images tomographiques existent, la segmentation est souvent faite manuellement, plan par plan.

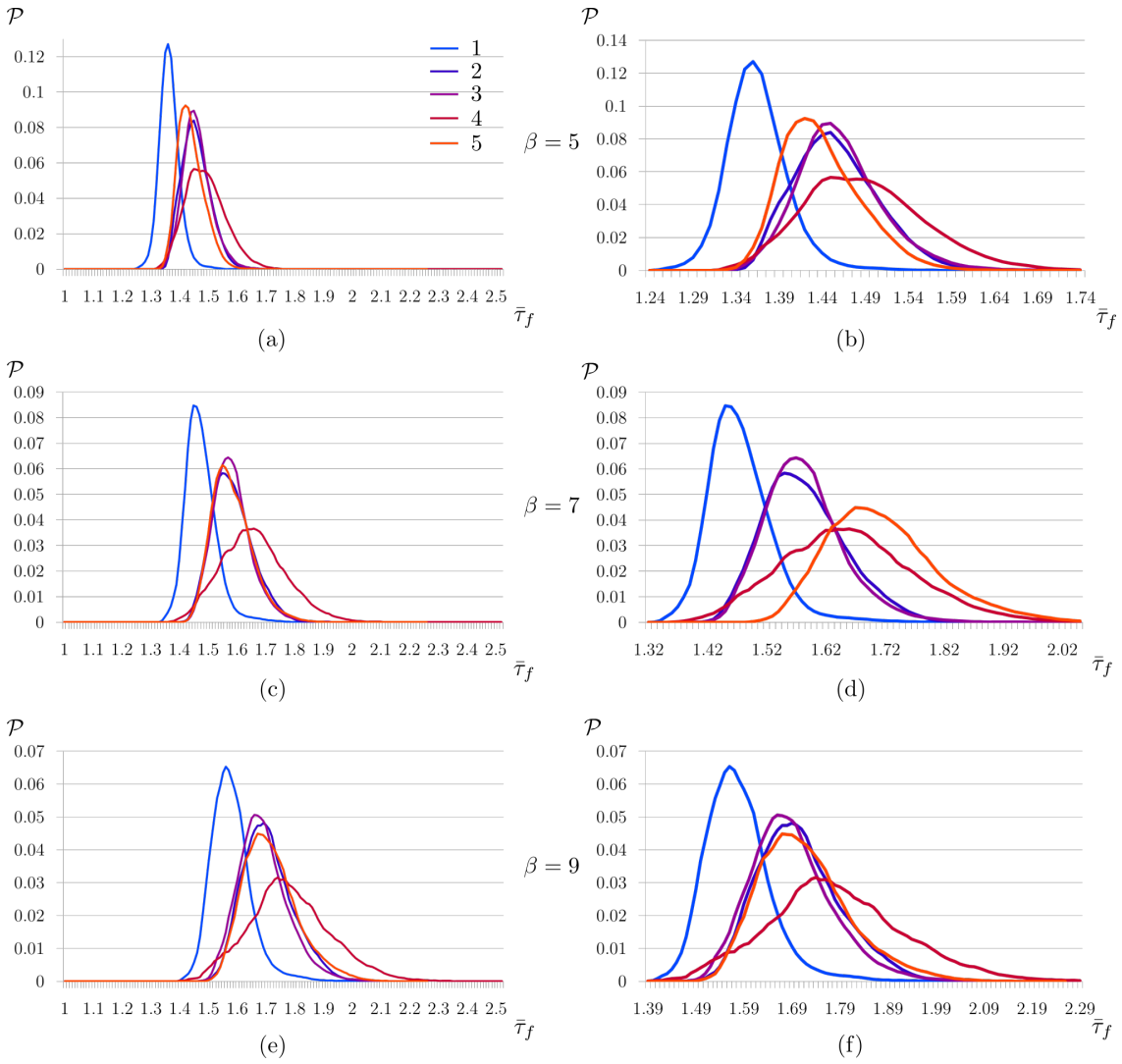


FIGURE 5.30 – Histogrammes normalisés des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}_f$, pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$ et pour les trois valeurs de β considérées : 1^{re} ligne (a-b), $\beta = 5$, 2^{me} ligne (c-d), $\beta = 7$ et 3^{me} ligne (e-f), $\beta = 9$. $\mathcal{P}$ représente la probabilité. Les histogrammes (b,d,f) représentent un agrandissement pour une meilleure visualisation des différences des histogrammes (a,c,e).

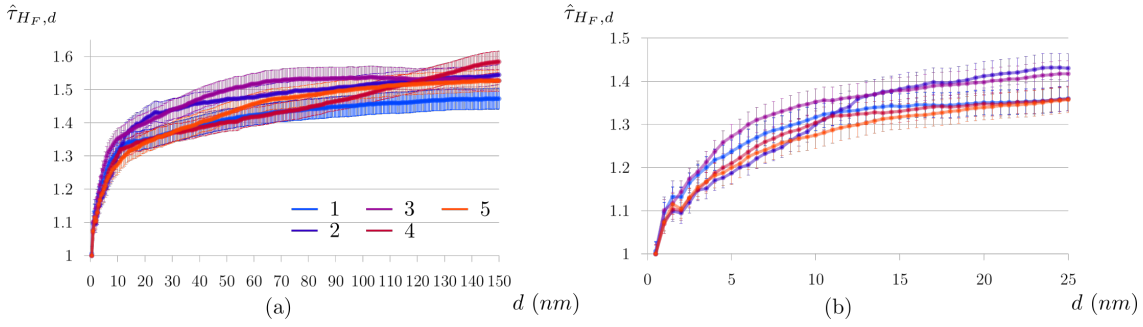


FIGURE 5.31 – $\hat{\tau}_{H_F,d}$ en fonction de d pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$ ($\beta = 7$). (a) Courbes entières pour d allant jusqu'à 150 nm, et (b) zoom sur la première partie des courbes, phase de croissance, pour $d \leq$25 nm.

Cela est un travail très long et laborieux. La *F-tortuosité* appliquée directement sur les images tomographiques reconstruites (Moreaud, Celse et Tihay, 2008) et filtrées (Moreaud et Cokelaer, 2015), permettrait de limiter ce travail à une simple segmentation imprécise afin de distinguer l'objet du vide extérieur, pour permettre la définition de l'objet d'intérêt et de sa porosité. Cette segmentation imprécise peut être réalisée de manière automatique plus facilement.
Pour les résultats présentés ci-dessous, le sensibilité aux variations d'intensités β est égal à 7, et l'ensemble S défini sur Sk est considéré. C'est également un autre point clé de l'amélioration pour l'application de ce descripteur : la recherche d'une méthode adaptée pour l'échantillonnage des points directement sur l'image tomographique. Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont ici calculés sur les *F-coefficients*.

F-tortuosité

La *F-tortuosité* est calculée sur les cinq alumines, en utilisant le même ensemble S permettant une meilleure comparaison avec la *M-tortuosité*. L'objectif est d'obtenir une discrimination similaire à celle obtenue avec la *M-tortuosité*, mais en omettant l'étape de segmentation précise de l'alumine. Nous nous focalisons donc d'abord sur les *F-scalaires*, présentés figure 5.32.
Les résultats présentés figure 5.32(a-b) ne sont pas ceux escomptés. Les ordres de grandeurs de $\hat{\tau}_M$ et de $\hat{\tau}_F$ ne sont pas les mêmes, et les classements sont également distincts. Il semble qu'il faille ajuster la valeur de β en fonction du contraste. En revenant aux images tomographiques d'origines, présentées figure 5.22(a), et en les analysant, nous remarquons que les contrastes sont différents, et que les cinq volumes peuvent être séparés en deux groupes, voire trois. Les alumines 1 et 2 d'un côté, et les alumines 3, 4 et 5 de l'autre, ou encore l'alumine 3 seule, et 4 et 5 formant le troisième groupe.
Afin d'effectuer une analyse plus précise, nous proposons de séparer les alumines en deux groupes comme présenté figure 5.32 : les alumines 1 et 2 d'un côté, figure 5.32(c-d), et les alumines 3, 4 et 5 de l'autre, figure 5.32(e-f). Le tableau 5.6 permet d'avoir les valeurs de $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_F$ pour l'ensemble des alumines.

Alumine	1	2	3	4	5
$\hat{\tau}_M$	1.117	1.176	1.132	1.137	1.104
$\hat{\tau}_F$	1.604	1.622	2.266	2.438	2.239

Tableau 5.6 – $\hat{\tau}_M$ et $\hat{\tau}_F$ pour l'ensemble des alumines, identifiées par leur indice $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$.

Considérons dans un premier temps les alumines 1 et 2 (figure 5.32(c-d)), le classement est le même pour $\hat{\tau}_M$ et pour $\hat{\tau}_F$. Pour le second groupe de trois alumines (figure 5.32(e-f)), le classement est le même pour les cas ensembliste et fonctionnel. Néanmoins, les résultats ne sont pas concluants. L'analyse plus poussée permet d'avoir de l'espoir quant à l'obtention de futurs résultats correspondant à notre souhait de départ.
Afin d'aller plus loin dans l'analyse des similitudes entre les deux descripteurs, les histogrammes normalisés des tortuosités géométriques fonctionnelles moyennes $\bar{\tau}_f$ sont présentés figure 5.33.
Nous retrouvons le biais entre les deux groupes d'alumines que nous distinguions sur les $\hat{\tau}_F$. Ces histogrammes confirment que les résultats ne sont pas concluants. En comparant les figures 5.25 et 5.33, nous constatons des différences importantes dans les distributions pour chaque alumine.

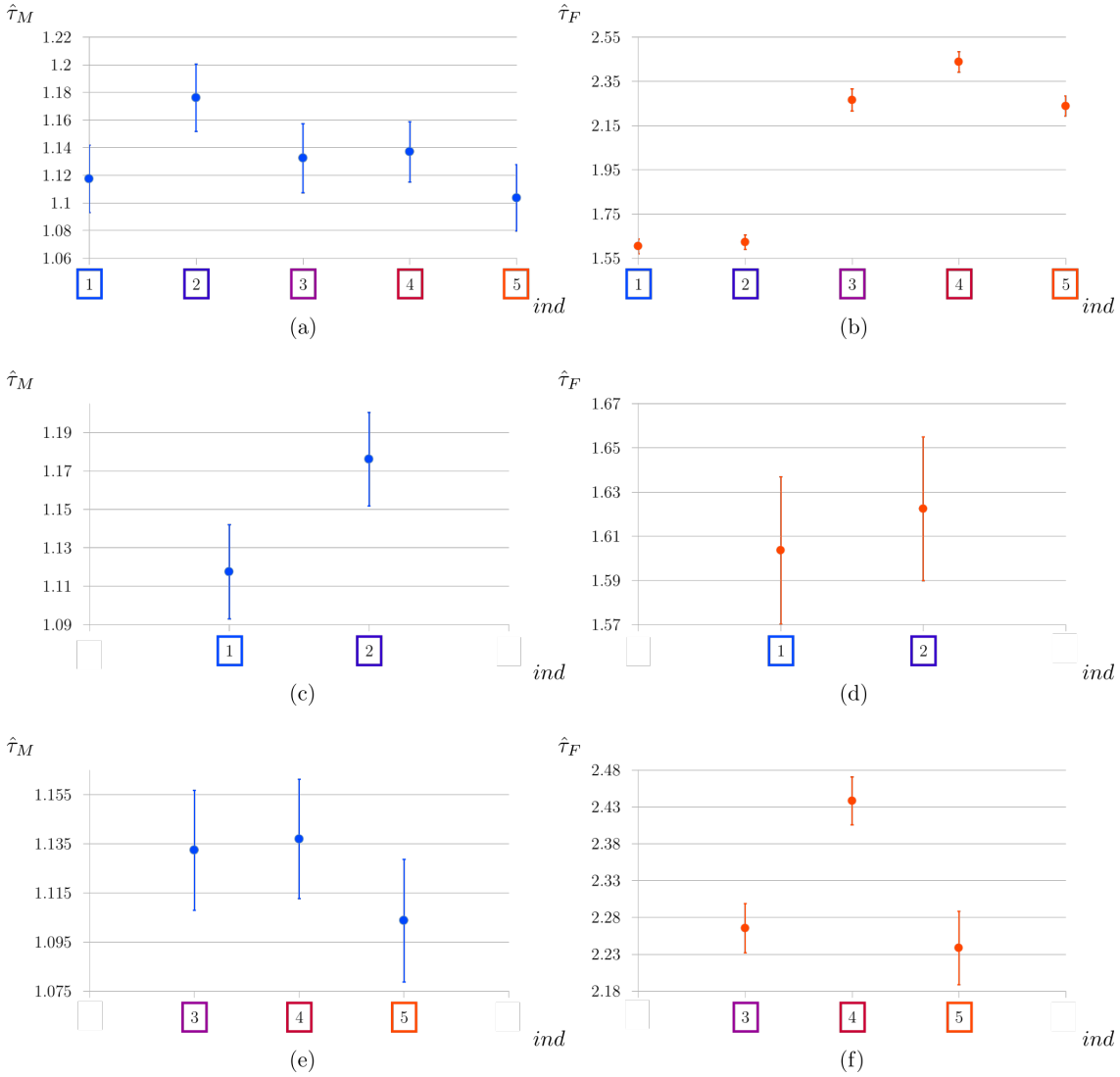


FIGURE 5.32 – (a) $\hat{\tau}_M$ et (b) $\hat{\tau}_F$ pour les cinq alumines ($\beta = 7$), identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. (c-d) Considération uniquement des alumines 1 et 2 et (e-f) des alumines 3, 4 et 5. Les intervalles de confiance à 95%, sont représentés par des barres verticales.

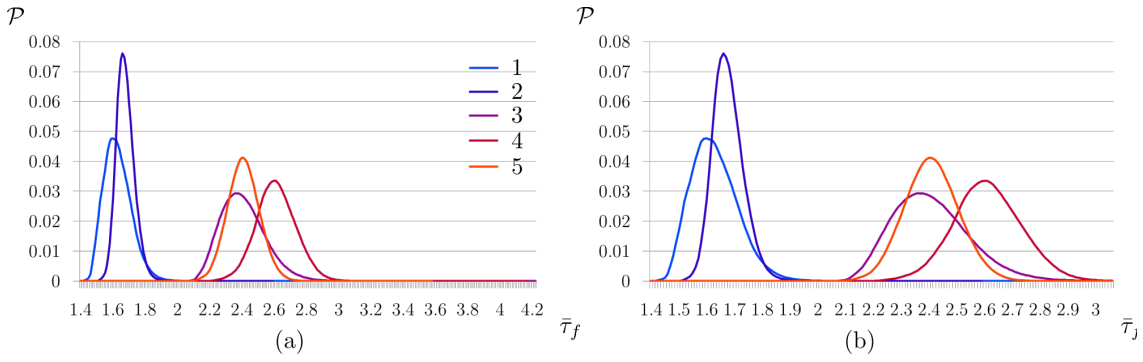


FIGURE 5.33 – Histogrammes normalisés des cartes 3D de tortuosités géométriques relatives moyennes $\bar{\tau}_f$, pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1, 2, 3, 4, 5\}$. $\mathcal{P}$ représente la probabilité. (a) Les histogrammes et (b) un zoom pour une meilleure visualisation des différences.

H_F-tortuosité

L'analyse de la *H_F-tortuosité* figure 5.34, présente les mêmes différences que celles mentionnées au-dessus. Le biais se retrouve sur les valeurs vers lesquelles converge $\hat{\tau}_{H_F,d}$, qui sont également très similaires aux valeurs de $\hat{\tau}_F$. Les courbes semblent converger plus rapidement mais cela peut être biaisé par la croissance plus rapide des $\hat{\tau}_{H_F,d}$ vis-à-vis des $\hat{\tau}_{H,d}$, et la valeur maximale qui est aussi plus élevée. Cette pente plus importante, ainsi que les maximums plus élevés, peuvent s'expliquer par les différences de contraste entre les images tomographiques originales.

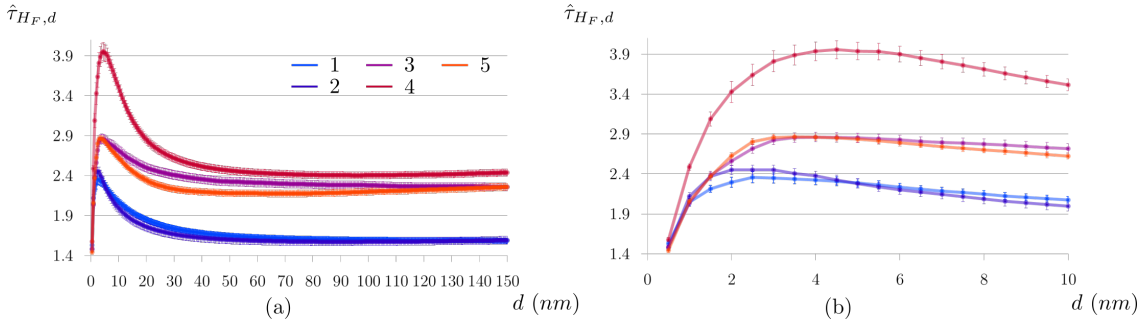


FIGURE 5.34 – $\hat{\tau}_{H_F,d}$ en fonction de d pour les cinq alumines identifiées par $ind = \{1,2,3,4,5\}$ ($\beta = 7$). (a) Courbes entières pour d allant jusqu'à 150 nm, et (b) zoom sur la première partie des courbes, phase de croissance, pour $d \leq$25 nm.

Finalement, les résultats de la *F-tortuosité*, de la *H_F-tortuosité* de la *H_F-tortuosité* ne sont pas ceux attendus, et montrent la nécessité de choisir une valeur de β adaptée.

5.6.7 Conclusion : caractérisation exhaustive de microstructures complexes par descripteurs topologiques intuitifs

Des supports alumines sont caractérisés en utilisant nos descripteurs basés sur la tortuosité géométrique. Des nouvelles informations structurales topologiques sont extraites, et l'analyse des résultats montre l'aspect intuitif des données fournies. Le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité* et de ses extensions est confirmé. Cette application est témoins de notre réponse à la problématique initiale, à savoir, la description de microstructures complexes par des opérateurs topologiques intuitifs dans l'objectif de les discriminer.
L'ensemble des descripteurs sont illustrés par l'application aux cinq solides considérés. Cependant, la *H-tortuosité-par-érosions-itératives* est pour la première fois de ce rapport, appliquée à des microstructures. Son intérêt est mis en avant, notamment par la quantité d'informations topologiques qu'elle contient. La visualisation des courbes $\hat{\tau}_{h,d,r}$ permet de discriminer les cinq supports catalytiques.
Finalement, malgré les résultats peu convaincants de la *F-tortuosité* appliquée aux images à niveaux de gris obtenues par tomographie électronique, l'analyse poussée permet d'envisager une meilleure caractérisation dans un futur proche par l'adaptation du descripteur au contraste des images.

5.7 Conclusion : vers une analyse adaptée de matériaux

Ce chapitre a montré l'utilité des descripteurs proposés dans ces travaux par différentes applications. De nouvelles caractéristiques géométriques, morphologiques et topologiques sont désormais accessibles, et ces dernières ont permis une analyse structurale complémentaire des informations extraites expérimentalement. De plus, ces opérateurs numériques fournissent une perception intuitive pouvant amener une meilleure compréhension de phénomènes physico-chimiques complexes à

l'échelle nanométrique.
Tout d'abord, la caractérisation de microstructures cristallines a montré la complémentarité du *rayon critique* et de la *M-tortuosité* avec les autres descripteurs scalaires de la littérature couramment utilisés. De plus, une méthode de classification relative de jeux de données importants, montre l'intérêt de considérer ces nouveaux descripteurs scalaires, additionnellement aux opérateurs usuels, améliorant nettement les résultats.
Les deux applications qui suivent concernant l'amélioration des propriétés texturales des supports pour l'un, et la distribution des sites actifs à la surface des supports catalytiques pour l'autre, mettent en avant l'intérêt des extensions ensemblistes de la *M-tortuosité*. Notamment, ces caractéristiques topologiques permettent d'appuyer quantitativement des phénomènes observés expérimentalement. L'analyse de la distribution de sites actifs montre une façon différente d'interpréter les informations topologiques extraites des microstructures, rendue possible par la disponibilité de caractéristiques de diverses dimensions, et par les liens entre les descripteurs. Ce dernier point, abordé dans le chapitre 4, montre l'intérêt d'une caractérisation exhaustive par nos opérateurs, amenant à une analyse topologique plus précise de la microstructure dans sa globalité. Enfin, cette application a également été l'opportunité de présenter une utilisation possible de la généralisation de la *M-tortuosité* par facteurs puissances, qui élargit encore un peu plus le champ d'application de nos descripteurs. Cette généralisation peut être utilisée pour définir des généralisations de toutes les extensions de la *M-tortuosité*, ensemblistes et fonctionnelles. Ces applications insistent de nouveau sur l'utilité des descripteurs proposés, tout en montrant que le champ applicatif n'est pas restreint à une simple analyse de la tortuosité géométrique, mais que tout problème de connectivité peut être étudié par la *M-tortuosité* et ses extensions, par des adaptations mineures. Ces analyses constituent des résultats préliminaires, laissant présager la nécessité de travaux plus poussés.
Enfin, la dernière application considérant cinq alumines imagées par tomographie électronique met en lumière la *M-tortuosité* et ses extensions, en montrant leur pouvoir discriminant, tout en illustrant leur similitudes et leurs complémentarités. Elle montre que nos descripteurs sont tout à fait applicables à ce type de microstructures multi-échelles complexes, en mettant en garde sur les précautions à prendre lors de l'analyse des résultats, dues aux caractéristiques inhérentes à la méthode d'acquisition. Cela répond à la problématique initiale posée dans l'introduction de ce rapport. L'adaptabilité et les complémentarités des descripteurs améliorent le pouvoir discriminant par une meilleure distinction entres les solides tout en permettant une analyse plus fine de la topologie des réseaux. Ce premier point est l'un des objectifs du cahier des charges que nous nous sommes fixé, car nous le rappelons, la discrimination par la caractérisation structurale est la finalité recherchée de ces travaux. Le second point est rattaché à ce qui est souvent mentionné dans la littérature, à savoir la compréhension des phénomènes physico-chimiques et de transport est essentielle à l'optimisation des performances des catalyseurs hétérogènes. Nos descripteurs peuvent aider à mettre en avant des corrélations entre les propriétés texturales et les propriétés physico-chimiques et de transport.

Chapitre 6

Application des descripteurs à d'autres domaines

6.1 Introduction : multi-applicabilité et extension du concept

Nous nous sommes intéressés à l'extension du concept de la tortuosité, par le formalisme de la *M-tortuosité*, à la description d'images de domaines variés, ce que nous pourrions nommer multi-applicabilité.
La vision que nous avons adoptée de la catalyse hétérogène est volontairement simpliste. Comme nous l'avons mentionné, cela a pour objectif de décorréler les calculs de tous phénomènes physico-chimiques et de transport, afin de mesurer l'impact de la géométrie et de la topologie sur ces mêmes phénomènes. Nous rappelons cette vision : le voyage d'une sphère de rayon donné dans la microstructure. Or, ces termes sont très généraux ; une microstructure désigne une structure à une échelle donnée, et une sphère peut représenter n'importe quelle particule considérée comme isotrope.
De plus, les extensions de la *M-tortuosité* proposées, basées sur des concepts tels que l'accessibilité ou encore la constrictivité, élargissent encore le champ d'application de nos descripteurs. Le fait de pouvoir caractériser une image à niveaux de gris avec uniquement une segmentation grossière de la structure d'intérêt, en utilisant la *F-tortuosité*, est très intéressant, notamment dans des domaines où la segmentation est une étape délicate.
Nous avons étendu l'application de nos descripteurs au domaine des neurosciences, plus particulièrement à la caractérisation d'images de phase quantitative de cellules vivantes (Marquet, Depeursinge et Magistretti, 2013). Cette application met en évidence leur intérêt pour la caractérisation de structures, au sens large du terme, et est rendu possible principalement grâce à la vision adoptée de la catalyse hétérogène.
Les résultats que nous présenterons sont des preuves de concept et demanderont à être investiguer plus en profondeur par la suite.

6.2 Adaptation des descripteurs de matériaux à la caractérisation d'images de phases de cellules vivantes

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Lévesque Sébastien A. (CERVO, LRNP), Bélanger Erik (CERVO, LRNP) et Marquet Pierre (CERVO, LRNP). Les images sont issues de cette collaboration.

6.2.1 Contexte général

Les grandes maladies psychiatriques (GMP), à savoir la schizophrénie (SZ), la maladie bipolaire (MB) et la dépression majeure récurrente (DMR), affectent plus de 10% de la population

(Association et al., 2013). De nos jours, le diagnostic des GMP repose sur la présence de symptômes cliniques, qui se manifestent à des stades développementaux avancés de la maladie. Les traitements qui en découlent sont alors palliatifs, et n'adresse que les symptômes, ce qui n'est pas optimal pour les patients, leur entourage, ainsi que le système de santé. Or, il est présumé que des interactions entre des prédispositions génétiques et des facteurs environnementaux, mènent à des anomalies subtiles du développement et de la maturation du cerveau, ce qui favoriserait l'apparition d'une GMP (SZ, MB ou DR), à l'adolescence ou à l'âge adulte (Insel, 2010 ; Berthelot et al., 2015 ; Marin, 2016).

Les recherches génétiques n'ayant toujours pas réussi à trouver des gènes candidats aux GMP, le Laboratoire de Recherche en Neurophotonique et Psychiatrie (LRNP) du centre CERVO, dirigé par le Pr. Pierre Marquet, a mis une nouvelle stratégie en place. Son but est d'identifier un « syndrome infantile à risque », afin de caractériser son évolution, grâce à l'identification de biomarqueurs et d'endophénotypes de risque. En d'autres termes, les différences de phénotypes, une caractéristique biologique qui peut être observée et/ou mesurée, résultants de l'interaction des gènes et de leur environnement sont recherchées plutôt que les différences génétiques. Un biomarqueur est une mesure biologique qui peut être notamment associée à la présence d'un diagnostic (maladie) ou d'un pronostic donné. Autrement dit, c'est un phénotype permettant de prédire le développement ou l'état d'un processus biologique ou pathologique (Group et al., 2001). Les endophénotypes sont une variété d'anomalies, i.e. une variété de phénotypes intermédiaires, qui peuvent être mesurées en laboratoire (Group et al., 2001) qui sont moins spécifiques que les biomarqueurs (ils peuvent être partagés par les proches non atteints) mais qui ont le potentiel de révéler la pathogénèse et la pathophysiologie sous-jacente des maladies et de mener à la découverte de nouveaux biomarqueurs (Gottesman et Gould, 2003 ; Gottesman et Gould, 2005).

Cette stratégie de recherche permettrait de définir des paradigmes de prévention primaire chez les jeunes, identifiés comme étant les plus à risque ainsi qu'à améliorer la compréhension de la pathogenèse et de la pathophysiologie des GMP. Les enfants dont au moins un parent est atteint par une GMP constituent la population ciblée. Ces derniers ont 15 à 20 fois plus de risque de développer une GMP (Maziade, 2017). Il est donc urgent de pouvoir leur proposer, en priorité, de nouvelles interventions. Des interventions précoces, dites de prévention primaire, viseraient à normaliser certains de ces endophénotypes à risque, afin à terme de normaliser les trajectoires développementales et ainsi prévenir l'apparition des GMP.

La plateforme de phénotypage du centre de recherche CERVO, à laquelle participe le LRNP, est divisée en quatre axes de phénotypage, soit : un axe comportementale, un axe neuroimagerie, un axe génétique et neurobiologique, et un axe neurophotonique. Nos travaux se placent dans l'axe neurophotonique.

L'objectif est de caractériser la structure intra-cellulaire des organites, en excluant le noyau, de neurones dérivées de cellules souches pluripotentes induites provenant de jeunes à risque, à l'aide des descripteurs morphologiques et topologiques proposés dans ce rapport, en particulier la *F-tortuosité*, originellement développée pour la caractérisation de matériaux.

Dans ce chapitre, la méthode d'obtention de neurones à partir de cellules obtenues grâce à une biopsie ou un prélèvement d'urine, est d'abord décrite. Cependant, la rareté des échantillons de neurones dérivés de cellules souches n'en font pas de bons candidats pour la mise au point d'outils d'analyse. Les cellules cliniques n'étant pas envisageables pour ce type d'analyse, des cellules vivantes immortalisées sont considérées. Ces cellules immortalisées permettent, entre autres, une comparaison plus aisée avec les résultats d'autres équipes de recherche. Ainsi, les procédures de culture des cellules vivantes sont présentées, avec un focus sur les cellules utilisées, soit les fibroblastes de souris NIH3T3 (ATCC #CRL-1658). suivie par le processus d'acquisition des images de phase quantitative mis en place au LRNP. Le pré-traitement des images acquises est ensuite défini, permettant de faire ressortir l'information tout en améliorant la netteté de la structure. Finalement, des premiers résultats sont présentés, en appliquant la *F-tortuosité* aux microstructures nous intéressant.

6.2.2 Culture des cellules

Les études du Docteur Shinya Yamanaka, prix Nobel en 2012, ont permis de mettre en évidence quatre facteurs minimum capables de reprogrammer des cellules somatiques adultes en cellules souches pluripotentes (Baker, 2007 ; Hall, 2011 ; Takahashi et Yamanaka, 2006 ; Takahashi et al., 2007). Diverses cellules somatiques peuvent être extraites telles que les fibroblastes, obtenus par biopsie de peau (figure 6.1), les cellules mononuclées du sang, obtenues par prélèvement sanguin, ou encore les cellules mésenchymateuses, présentes dans la pulpe des troisièmes molaires (Oda et al., 2010). Cependant, pour limiter l'impact sur les jeunes patients, qui composent principalement la cohorte de personne à risque de développer des troubles psychiatriques, les cellules urothéliales dans l'urine ont été récupérées par l'équipe du LRNP.

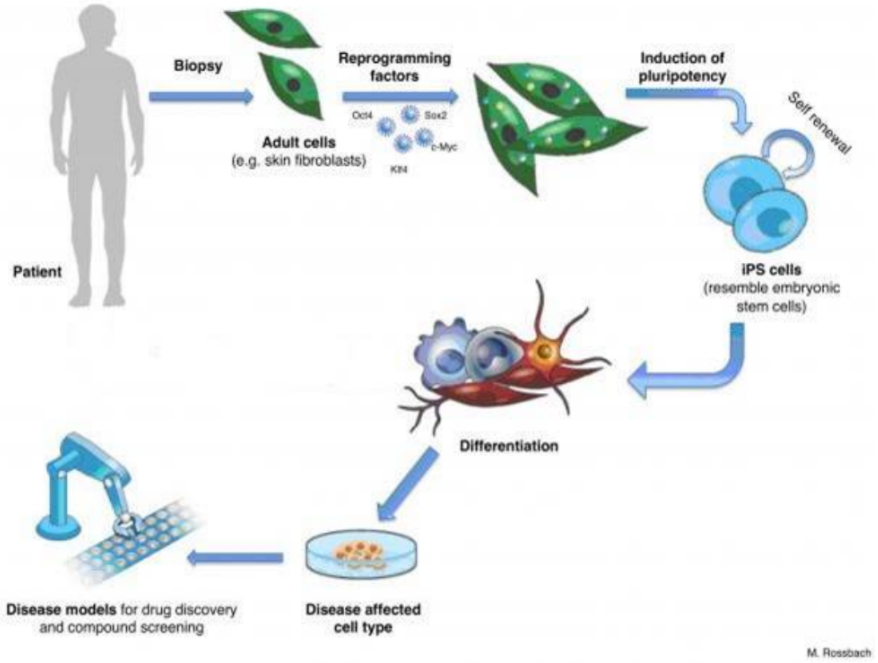


Figure 6.1 – Cycle de culture de cellules neuronales, à partir de cellules somatiques reprogrammées en cellules souches puis différenciées en cellules neuronales. Image tirée de EuroStemCell (*https://www.eurostemcell.org/fr/cellules-ips-et-reprogrammation-comment-changer-nimporte-quelle-cellule-du-corps-en-une-cellule*).

Les cellules somatiques ainsi récupérées sont mise en culture, puis reprogrammées en cellules souches pluripotentes (Baker, 2007). Les cellules souches pluripotentes sont ensuite différenciées en cellules souches neurales, puis en neurones ou en astrocytes, grâce à des cocktails de facteurs de différenciations comme le SM1, N2-A, BDNF, GDNF, la bucladesine (ou dibutyl-AMPc), etc. Les cellules neurales ainsi obtenues reflètent, du moins en bonne partie, le comportement de jeunes cellules neurales du stade embryonnaire au stade infantile.
Pour les cellules analysées dans ce chapitre, cellules immortalisées de fibroblastes de souris NIH3T3 (ATCC #CRL-1658), la culture se fait à l'aide de plaques 12 puits, dans lesquels sont déposées des lamelles #1.5, épaisseur entre 165 et 175 µm, rondes de 18 mm de diamètre (NeuVitro). Ces lamelles sont préalablement lavées et stérilisées par un bain de 15 minutes dans une solution d'éthanol 70%. Pour l'acquisition qui suivra, la surface étudiée doit être très lisse et régulière, et doit éviter les interfaces air-liquide. Ceci complexifie l'utilisation de plaques de culture en plastiques, communément utilisées en biologie cellulaire. Certaines cellules, c'est le cas pour les neurones, n'adhèrent pas

correctement au verre. Pour ce faire, les lamelles sont recouvertes de molécules organiques mimant la matrice extracellulaire, le poly-D-lysine pour les neurones.
Pour plus de détails sur la culture des cellules, vous référer à Lévesque et al. (2018).

6.2.3 Préparation des cellules

Les lamelles avec les cellules sont ensuite montées dans des chambres fermées, illustrées figure 6.2. Ensuite, les chambres sont déposées sur une plaque permettant le contrôle thermique. Puis, elles sont perfusées avec une solution mimant le milieu de culture en osmolarité, ionicité et pH.

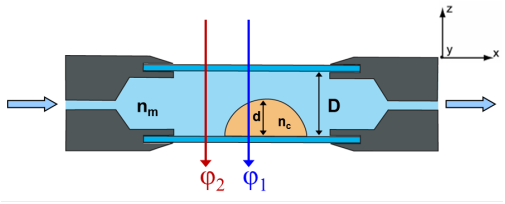


Figure 6.2 – Chambre fermée avec lamelles de verre, dont une sur laquelle repose la cellule observée. D est la hauteur de la chambre, d l'épaisseur de la cellule, n_m l'indice de réfraction du milieu et n_c l'indice de réfraction de la cellule. ϕ_1 et ϕ_2 sont les phases de deux ondes, objet et référence, respectivement. Le sens du flux de la solution injectée est également représenté. Image tirée de (Rappaz et al., 2005).

À des fins expérimentales, il doit être possible, durant l'acquisition d'images, d'introduire certaines solutions aqueuses étrangères pour changer le milieu extra-cellulaire. L'objectif ici est d'analyser le comportement des cellules, en fonction d'un phénomène induit par la solution étrangère. C'est pour cette raison que des chambres fermées sont utilisées (Lévesque et al., 2018).
Pour plus de détails sur la culture des cellules, vous référer Lévesque et al. (2018).

6.2.4 Méthodes d'acquisition

Les cellules vivantes sont imagées avec un microscope holographique numérique (Marquet et al., 2005 ; Marquet, Depeursinge et Magistretti, 2013). Dans le cadre de la microscopie holographique numérique (Marquet, Depeursinge et Magistretti, 2014), permettant d'obtenir des images à haute résolution, l'équipe du Pr. Pierre Marquet a développé récemment la microscopie holographique numérique à phase quantitative (QP-DHM) (Cuche, Bevilacqua et Depeursinge, 1999 ; Cotte et al., 2013).
L'acquisition d'un hologramme numérique est décrite figure 6.3. Un microscope holographique numérique (T-1003, Lycnée Tec) est utilisé. Dans le microscope, une onde est séparée en deux : l'onde référence et l'onde objet passant par l'échantillon biologique à image. La caméra CCD acquière le signal d'interférence de ces deux ondes, ayant parcouru la même distance. L'hologramme résultant est nommé hologramme "off-axe" ("off-axis hologram"). Cette spécificité de ce microscope signifie qu'un petit angle est introduit entre les directions de propagation des ondes objet et référence, induisant une translation dans le plan de Fourier, ce qui permet d'isoler directement le signal objet.
La géométrie "off-axe" permet la reconstruction des images de phase quantitative en temps réel (Cuche, Marquet et Depeursinge, 1999). La reconstruction est faite en utilisant le logiciel propriétaire Koala, Lyncée Tec, et la méthode est issue de Cuche, Marquet et Depeursinge (2000).
La phase du signal du fond ϕ_2 est soustrait à la phase du signal de la cellule ϕ_1, illustrées figure 6.2, pour obtenir le signal de phase quantitative $\Delta\phi$, défini par,

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = \frac{2\pi}{\lambda}(n_c - n_m)d, \tag{6.1}$$

avec λ la longueur d'onde du signal source, d l'épaisseur de la cellule, qui correspond à la longueur du chemin optique de chaque pixel, n_c l'indice de réfraction intracellulaire intégré, et n_m l'indice de réfraction du milieu (figure 6.2).

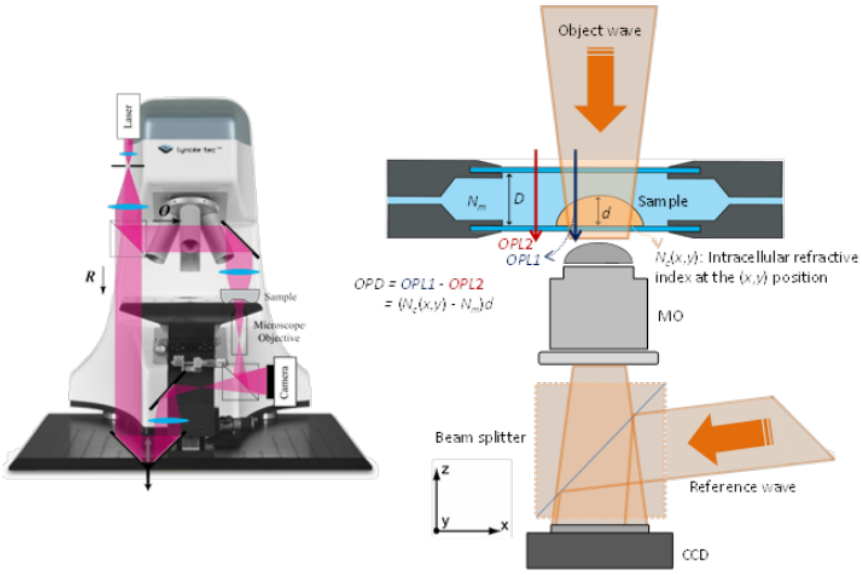


FIGURE 6.3 – Acquisition d'hologramme par microscopie holographique. À gauche, une vue globale représente le microscope, les deux ondes, référence et objet, la seconde passant par l'échantillon, ainsi que la caméra CCD. À droite, un zoom est fait sur l'échantillon, avec une vision plus précise des deux ondes. Image issue de la collaboration LRNP, CERVO.

L'image de phase résultante, illustrée figure 6.4, est donc une image à niveaux de gris quantitative, i.e. les intensités ont une signification physique.

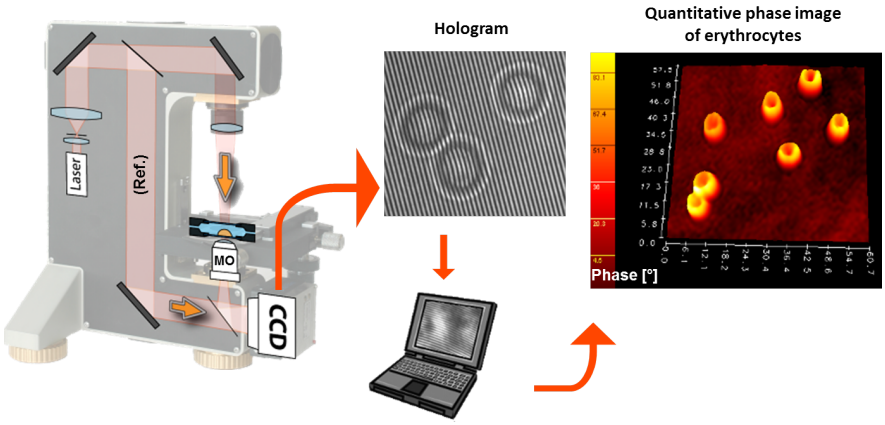
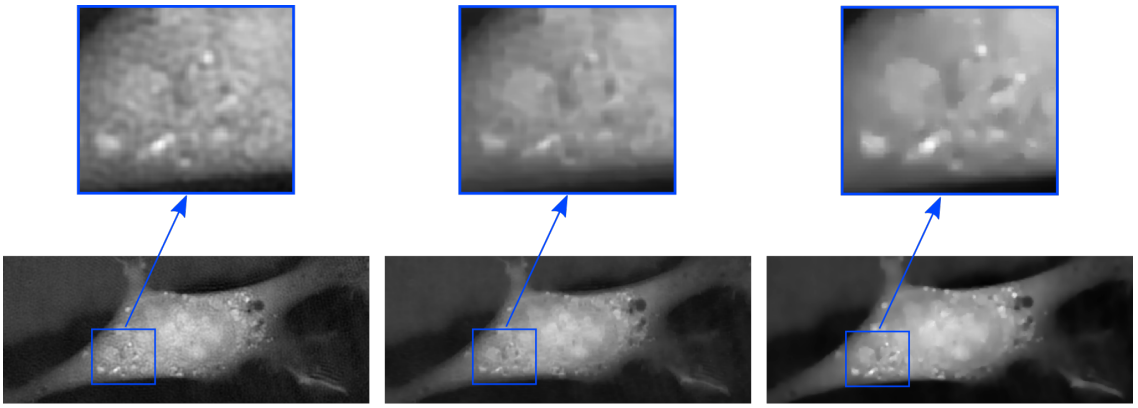


FIGURE 6.4 – Acquisition d'hologramme par microscopie holographique quantitative à phase numérique (QP-DHM), puis reconstruction de l'image de phase quantitative (à droite). Image issue de la collaboration LRNP, CERVO.

Néanmoins, il subsiste une ambiguïté (DARDIKMAN et SHAKED, 2018) ; une intensité élevée peut être liée à une épaisseur d élevée et/ou à un indice de réfraction n_c élevé.

6.2.5 Pré-traitement des images reconstruites

Lors de l'acquisition, l'onde objet traverse l'échantillon et par conséquent, des phénomènes de diffraction surviennent à chaque changement de milieu, i.e. chaque changement d'indice de réfraction. Ceci entraine l'apparition, sur l'hologramme résultant, d'artefacts de diffraction. Même si des méthodes de reconstruction (Denis et al., 2009) permettent de diminuer l'impact de ces artefacts, elles dépendent du type de milieu observé et ici ne les annihilent pas, notamment à cause de la complexité structurelle des milieux observés. La figure 6.5(a) montre un exemple d'image phase quantitative obtenue par microscopie holographique numérique à phase quantitative.



(a) (b) (c)

Figure 6.5 – (a) Image originale, (b) image filtrée par filtre "flowing bilateral" ($A_s = 5$ et $A_i = 10$) (Moreaud et Cokelaer, 2015), et (c) pile d'images filtrées ($A_s = 5$ et $A_t = 10$) et traitée avec la méthode FACE ($patch = 11$) (Hardy et al., 2017). Des zooms sur une zone spécifique sont proposés pour une meilleure visualisation des résultats. Images issues de la collaboration LRNP, CERVO.

Moreaud et Cokelaer (2015) ont développé une méthode de réduction de bruit, le filtre "flowing bilateral", basé sur le filtre bilatéral. Il permet de réduire le bruit présent sur l'image en conservant les forts gradients, c'est-à-dire les contours "importants", en adaptant le filtrage avec uniquement deux paramètres : les amplitudes spatiales et d'intensité, A_s et A_i respectivement.
De plus, l'information 3D de l'échantillon observé est recueillie dans un plan 2D, une autre caractéristique des hologrammes. La reconstruction de l'image de phase quantitative est donc faite à une profondeur définie par l'utilisateur, profondeur à laquelle l'objet d'intérêt est le plus net. Autrement dit, les objets situés à cette profondeur seront nets et, lorsque nous nous éloignons de cette profondeur, les objets deviendront de plus en plus flous. Néanmoins, la structure d'organites intra-cellulaires à caractériser est évidemment un volume, et donc n'est pas restreinte à un plan. De plus, les objets d'intérêts sont multiples, il faut donc choisir arbitrairement une profondeur à laquelle les objets sont les plus nets, en moyenne. Il en résulte une image où certains des organites sont nets, d'autres un peu flous et les derniers, trop éloignés, et donc trop flous, sont perçus comme des artefacts, car inexploitables. Au final, nous souhaiterions obtenir une image 2D, avec l'ensemble des organites visibles, ou accessibles, le plus net possible. Plusieurs méthodes existent, nommés profondeur de champ étendue ("extended depth of focus" ou "extended depth of field") (Hardy et al., 2017 ; Wu et al., 2018). Hardy et al. (2017) ont développé un algorithme, FACE, originellement dédié à l'analyse de champignons filamenteux, fournissant une image unique, la plus nette possible, à partir d'une pile d'images à différentes profondeurs de reconstruction (figure 6.6). Chaque pixel de l'image résultante a la valeur d'un des pixels, à la même position, de la pile d'images. Ceci est crucial lorsque nous traitons des images quantitatives, comme celles de ce projet, car l'aspect quantitatif est conservé.

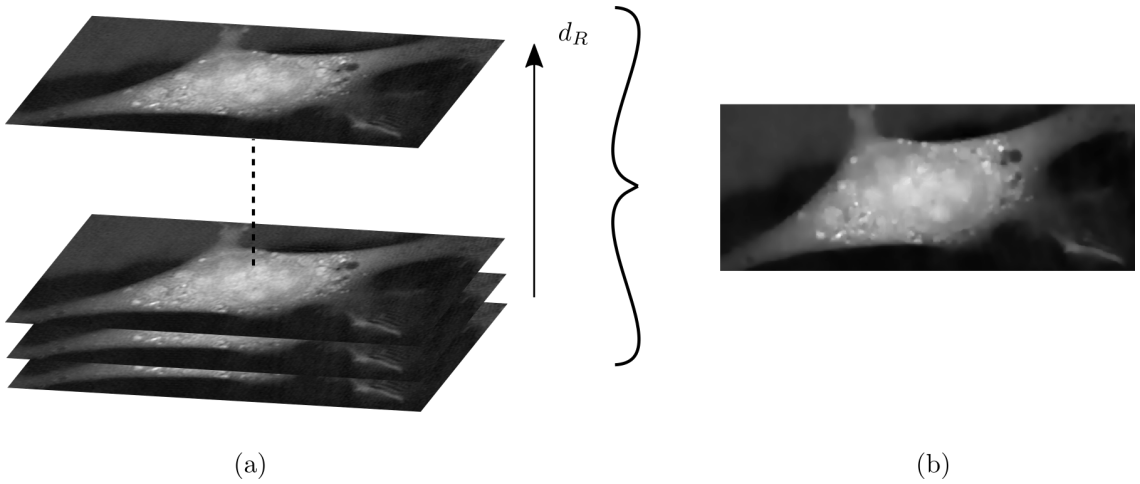


FIGURE 6.6 – Illustration de la méthode FACE, fournissant (b) une image nette à partir (a) d'une pile d'images à différentes distances de reconstruction d_R. Images issues de la collaboration LRNP, CERVO.

Pour le pré-traitement de la pile d'images, le filtre "flowing bilateral" est utilisé avec les paramètres A_s et A_t, avant l'utilisation de algorithme FACE comportant un unique paramètre de taille de fenêtre (*patch*).
Les figures 6.5(b) et (c) permettent de visualiser le résultat obtenu après filtrage avec les paramètres suivant $A_s = 5$ et $A_i = 10$, et après filtrage et méthode FACE, avec les paramètres $A_s = 5$, $A_t = 10$ et $patch = 11$, respectivement. La comparaison avec l'image originale est proposée grâce à la figure 6.5(a).
Pour la pile d'images, une trentaine d'images est sélectionnée manuellement autour de l'image, dite la plus nette (figure 6.5(a)), et les intervalles de distance de reconstruction entre deux images consécutives sont de taille $d_R = 0.05\ cm$ environ.

6.2.6 Étude de la convergence de la *F-tortuosité*

Avant de présenter les résultats pour les applications mentionnées au-dessus, la convergence de la *F-tortuosité* sur ce type d'image doit être analysée. Pour ce faire, sur la même image, est calculée la variance de $\hat{\tau}_F$, σ^2, sur 1000 calculs de la *F-tortuosité*. Les distance locales utilisées sont les distances euclidiennes, le gradient local des intensités est utilisé, et $\beta = 7$, pour le calcul de la FGDT.
Sur la figure 6.7(c) est représentée l'évolution de $N\sigma^2$ en fonction de N, le nombre de points échantillonnés. Pour cette analyse, l'échantillonnage 1D est utilisé. L'image considérée est présentée figure 6.7(a), et la zone d'intérêt est segmentée manuellement avec PLUG IM! (2018). L'image segmentée, sur laquelle les calculs seront effectués, est représentée figure 6.7(b). Le masque $\mathbb{M}$ est défini manuellement, image binaire : noire (0) à l'extérieur de la région d'intérêt, blanc (255) à l'intérieur. $\mathbb{M}$ est ensuite simplement appliqué à l'image $\mathbb{I}$ donnant le résultat présenté figure 6.7(b).

6.2.7 *F-tortuosité*

Nous proposons des résultats préliminaires permettant d'observer le comportement de $\hat{\tau}_F$ sur ce type d'image. Le calcul de la *F-tortuosité* est réalisé avec un nombre de points N fixé à 400, au dessus de la valeur de stabilisation observée (figure 6.7(c)). Pour ce faire, nous générons simplement une suite d'images en rehaussant progressivement le "contraste" de l'image, après acquisition. Pour une cellule donnée, nous obtenons une pile d'images à différents contraste c_n, que nous pourrions qualifier de numérique, et pour chaque c_n, une pile d'images à différentes distances de reconstruction d_R. La méthode de rehaussement de contraste numérique n'est pas présentée précisément pour des

soucis de confidentialité. Il faut considérer que cette méthode permet de faire apparaître la texture des zones d'intérêts. De plus, les valeurs de c_n sont ici représentées par des indices $c_n = [\![1, 10]\!]$, plus c_n est élevé, plus le contraste est important.

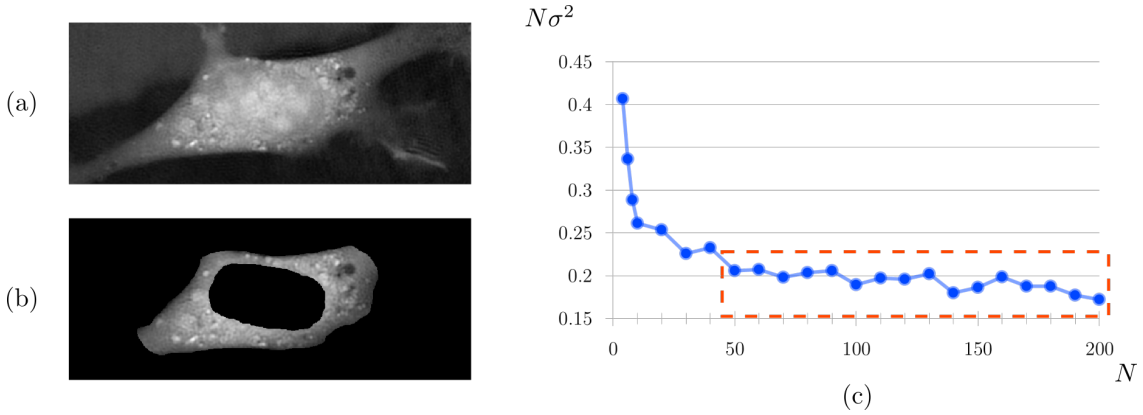


FIGURE 6.7 – (a) Image de phase d'une cellule vivante après filtrage et FACE (MOREAUD et COKELAER, 2015 ; HARDY et al., 2017), (b) la région d'intérêt, i.e. la structure d'organites, après segmentation par application du masque défini manuellement en utilisant PLUG IM! (2018), et (c) l'évolution de N fois la variance de $\hat{\tau}_{f_M}$, σ^2, sur les 1,000 calculs, en fonction de N, la boite en pointillés oranges représente la zone de stabilisation, définie arbitrairement. Images issues de la collaboration LRNP, CERVO.

Le choix de l'image la plus nette, sans pré-traitement, est basé sur une analyse globale de l'image. Une profondeur de reconstruction, dite optimale, est définie de cette manière, et l'image de phase est ensuite reconstruite (CUCHE, MARQUET et DEPEURSINGE, 2000). Nous souhaitons comparer la méthode sans pré-traitement et celle avec, à l'aide de notre descripteur de *F-tortuosité*.
Tout d'abord, afin de mettre en évidence la nécessité de diminuer le bruit tout en conservant les forts gradients, nous comparons les résultats sans aucun pré-traitement et avec un filtre "flowing bilateral" (MOREAUD et COKELAER, 2015) avec comme paramètres $A_s = 3$ et $A_i = 10$ (choisis de façon optimale), en utilisant les mêmes points sources définissant S. Ainsi, l'image sélectionnée pour chaque c_n est traitée par la *F-tortuosité* avec et sans filtrage. Les résultats sont présentés figure 6.8(a). La demi-longueur de l'intervalle de confiance l_σ, avec un niveau de confiance de 95%, est estimée sur le *F-coefficients*.
Enfin, l'importance d'utiliser l'information à toutes les profondeurs d_R est mise en avant. Les piles d'images filtrées (MOREAUD et COKELAER, 2015) et non filtrées, sont considérées. Les mêmes valeurs que précédemment sont choisies : $A_s = 3$ et $A_t = 10$. Puis, les piles sont traitées par la méthode FACE (HARDY et al., 2017), avec *patch* égal à 11. La figure 6.8(b) présente les résultats obtenus.
La première remarque concerne les résultats sans pré-traitement, figure 6.8(a). Nous observons une augmentation des $\hat{\tau}_F$ à mesure que le contraste numérique croit. C'est un résultat que nous espérions, car l'augmentation du contraste, après acquisition, permet de faire ressortir certains détails.
Ensuite, en comparant les courbes des deux figures 6.8(a-b), l'impact du filtrage (MOREAUD et COKELAER, 2015) est visible, diminuant globalement la tortuosité, conséquence directe de la diminution du bruit. Sur la figure 6.8(a), des variations importantes de $\hat{\tau}_F$ sont constatées. Il s'agit d'une seule image de la pile, considérée comme la plus nette. Cela n'exclue pas la présence de zones potentiellement floues car non au focus, et pouvant être différentes pour chaque valeur du contraste. Cela pourrait expliquer ces sauts des valeurs de la *F-tortuosité*.
L'utilisation de FACE (HARDY et al., 2017), sans filtrage de la pile d'images, aura pour effet d'ajouter de la texture, puisque des objets en dehors du champ de vision sur l'image originale, seront présents sur l'image résultante après traitement. Par conséquent, la tortuosité augmente.

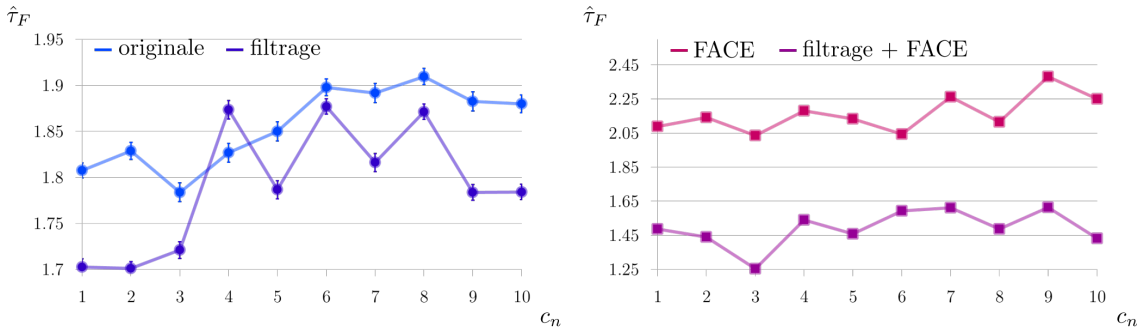


FIGURE 6.8 – $\hat{\tau}_F$ en fonction du contraste numérique c_n, pour (a) image considérée comme la plus nette de la pile, originale et filtrée (MOREAUD et COKELAER, 2015), et (b) pile d'images originale et filtrée, avec utilisation de la méthode FACE (HARDY et al., 2017). Les intervalles de confiance, avec un niveau de confiance de 95%, sont représentés par des barres verticales (parfois plus petites que les symboles des points).

La considération du filtrage en pré-traitement de FACE, comme mentionné, va faire diminuer la tortuosité. À la différence du cas sans FACE, le filtrage n'entraine pas de variations brutales dans les valeurs de la *F-tortuosité*. Ceci doit provenir de l'algorithme FACE, qui ne considère pas les zones floues, évitant ainsi les artefacts, qui semblent être réellement à l'origine de ces sauts.
Finalement, l'analyse globale de la tortuosité en fonction du contraste numérique c_n montre une croissance de $\hat{\tau}_F$ à mesure que c_n augmente. Ce phénomène est accentué avec l'utilisation de FACE sans filtrage (figure 6.8(b)). Le filtrage n'est ici pas satisfaisant, probablement à cause de la sélection visuelle des paramètres. Des analyses plus poussées sur le choix des paramètres permettraient probablement d'améliorer les résultats.
Ces premiers résultats montrent que la *F-tortuosité* est sensible à la variation de "contraste", et qu'il est important de travailler à la réduction du bruit et artéfacts de diffraction, ainsi qu'à la reconstruction d'une image nette en tout points.
En complément, nous proposons une analyse visuelle des chemins dont nous estimons la tortuosité.

6.2.8 Analyse qualitative de la *F-tortuosité*

Afin d'apprécier le comportement du descripteur, nous proposons de visualiser les chemins que considère la *F-tortuosité*. Pour cela un point source p_0 fixe est choisi aléatoirement parmi S, et trois points finaux $(p_1, p_2, p_3) \in S^3$ sont sélectionnés pour afficher les chemins significatifs ; ayant un intérêt. Un chemin est estimé en partant d'un point final, par propagation d'un label par les minimums locaux pour arriver à l'unique point source p_0. Les chemins obtenus sont illustrés figure 6.9.

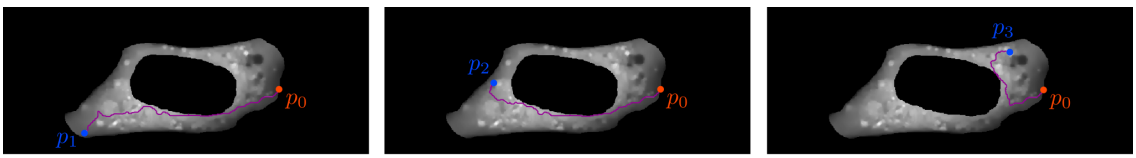


FIGURE 6.9 – Visualisation des chemins entre le point source donné p_0 et trois points finaux sélectionnés, (a) p_1, (b) p_2, et (c) p_3. Images issues de LÉVESQUE, BÉLANGER et MARQUET (2019), segmentation manuelle avec PLUG IM! (2018).

La visualisation des chemins estimés sur trois couples de points distincts, mettent en avant le comportement de la FGDT, à savoir la longueur d'un chemin influencé nettement par la texture du milieu traversé, et ainsi l'intérêt de la *F-tortuosité*. Les régions fortement texturées sont contournées. Ces zones représentent les organites dont nous cherchons à caractériser la structure.

6.2.9 Conclusion : une nouvelle utilisation du concept de tortuosité

L'application de cette section montre l'intérêt de nos descripteurs, plus spécifiquement la *F-tortuosité*, pour la caractérisation de structures d'organites de cellules vivantes. Les cellules considérées pour ces résultats préliminaires, faisant état de preuve de concept, sont des cellules immortalisées de fibroblastes de souris NIH3T3 (ATCC #CRL-1658).
L'analyse du comportement de $\hat{\tau}_F$ en fonction d'un contraste, modifié numériquement après acquisition, atteste de l'intérêt de poursuivre ces travaux. De plus, l'amélioration probable des résultats par des pré-traitements adaptés : filtrage (Moreaud et Cokelaer, 2015) et méthode de profondeur de champ étendue (Hardy et al., 2017), permettrait d'envisager des corrélations avec des phénomènes biologiques.
Finalement, une analyse qualitative apporte un appuie visuel du comportement de la FGDT, et par conséquent de la distance géodésique fonctionnelle projetée, montrant l'intérêt de considérer l'analyse texturale de telles structures par la *F-tortuosité*.

6.3 Conclusion : des matériaux aux cellules vivantes

L'analyse de la structure d'organite au sein d'une cellule vivante montre l'universalité de nos descripteurs, en particulier les extensions fonctionnelles de la *M-tortuosité*. La *F-tortuosité* est appliquée sur des images de cellules vivantes obtenues par microscopie holographique numérique à phase quantitative (Cotte et al., 2013). Plus spécifiquement, des images de phase de cellules vivantes pré-traitées en utilisant un filtre "flowing bilateral" (Moreaud et Cokelaer, 2015) et la méthode de profondeur de champ étendue FACE (Hardy et al., 2017), sont segmentées manuellement à l'aide de plug im! (2018) avant d'être caractérisées. L'étude du comportement de la valeur de la *F-tortuosité* est utilisée comme preuve de concept, et est appuyée par une analyse qualitative, permettant de visualiser les chemins contournant les organites, ainsi pris en compte par notre descripteur. Ces résultats préliminaires amènent à envisager des travaux futurs par l'optimisation des diverses étapes de cette caractérisation. Des corrélations avec certains phénomènes biologiques seront attendues.
Plus généralement, cette application montre l'intérêt de nos descripteurs pour diverses applications, autres que la pétrochimie et le raffinage (Blunt et al., 2013 ; Raybaud et Toulhoat, 2013). Bien évidemment, les domaines s'intéressant aux milieux poreux (Dullien, 1979), comme l'électrochimie (Stenzel et al., 2016), où la microstructure des matériaux utilisés à un grand intérêt, et la pharmacologie (Barman, Rootzén et Bolin, 2019), à titre d'exemples, sont directement concernés. Il est également envisageable de considérer les domaines rattachés aux matériaux en général, avec l'analyse des milieux multiphasiques (Neumann et al., 2019b). D'autres domaines sont attachés à la caractérisation morphologique et topologique de microstructures, et pourraient mettre en évidence l'intérêt de nos travaux.

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

7.1 Conclusion générale

La contradiction à laquelle font face les pays développés et en développement au 21^{me} siècle, repose d'une part sur une crise environnementale réelle, avec en particulier le réchauffement climatique dû, entre autres, aux émissions de CO_2, et d'autre part sur une croissance de la demande énergétique, et plus spécifiquement pour le secteur des transports. L'amélioration des procédés industriels, liés de près ou de loin à la production énergétique, est un élément clé dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Ces procédés ont un point commun, un processus chimique : la catalyse.
La catalyse hétérogène, utilisant principalement des catalyseurs solides mésoporeux et microporeux, est au cœur de nombreux procédés physico-chimiques, notamment en pétrochimie et raffinage. De nombreux travaux mettent en avant les avantages de combiner les analyses expérimentales élémentaires et physiques, analyse des phénomènes physico-chimiques et de transport, aux analyses structurales, visant la caractérisation géométrique et topologique des microstructures poreuses. Les avancées en imagerie et en analyse numérique des données résultantes, amènent à envisager les optimisations en catalyse hétérogène par le biais du développement du traitement numérique des microstructures poreuses. Les principaux catalyseurs hétérogènes considérés sont à base d'alumines, possédant une microstructure poreuse, et pouvant être utilisées en tant que support de catalyseur.
Dans ces travaux de thèse, des caractéristiques précises ont été considérées : fraction volumique, surface spécifique, intégrale de la courbure moyenne et nombre d'Euler. Ces dernières sont liées aux fonctionnelles de Minkowski dans l'espace 3D. Certains concepts très répandus dans les sciences des matériaux ont aussi été utilisés tels que : la percolation, caractérisant la capacité à traverser un milieu poreux, la constrictivité, liée aux goulots d'étranglement, ou encore la tortuosité géométrique, caractéristique significative pour ce type d'étude permettant de quantifier la sinuosité d'un chemin.
L'ensemble des descripteurs proposés dans cette thèse est basé sur un outil spécifique, la transformée en distance (DT). En particulier, nous nous sommes intéressés aux transformées en distance géodésique (GDT), qui peuvent être divisées en deux groupes : la transformée en distance géodésique ensembliste, pour le traitement d'images binaires (BGDT), et la transformée en distance géodésique fonctionnelle, pour le traitement d'images à niveaux de gris (FGDT).
Nos objectifs étaient la caractérisation efficace et intuitive, de propriétés structurales adaptée à la recherche de corrélations avec les propriétés physico-chimiques et de transport, et à l'amélioration de la compréhension des phénomènes complexes se déroulant aux frontières microscopiques entre le vide et le solide. Pour ce faire, de nouveaux descripteurs numériques ont été proposés, adaptés aux spécificités de la catalyse hétérogène et aux images d'alumines obtenues par tomographie électronique. Plus précisément, la complexité des microstructures imagées rend difficile la définition d'entrées et de sorties arbitraires. De plus, le flux intraparticulaire est difficile à prédire ; une particule percolante ne peut ainsi être restreinte à une direction de propagation. Cette caractéristique insiste également sur la nécessité de définir de nouveaux descripteurs dénués de plans ou de points d'entrée et de sortie, pour notamment l'estimation d'une tortuosité géométrique globale ou effective.

Nous avons répondu à cette problématique en définissant plusieurs descripteurs géométriques et topologiques, permettant d'extraire les informations structurales des matériaux poreux.
Le *A-protocole* n'est pas un descripteur en soi, mais un processus de calcul adapté à la catalyse hétérogène, pouvant être utilisée pour de nombreux descripteurs. Les zones accessibles du réseau poreux pour une particule sphérique percolante de taille donnée sont identifiées et caractérisées. L'adaptation à l'application entraine la redéfinition de la percolation et par conséquent, du concept d'accessibilité. La taille de la particule est considérée grâce aux érosions morphologiques itératives. L'unique scalaire final est nommé *rayon critique*, étant défini comme le rayon de la plus grosse sphère percolante. Les érosions itératives permettent de lier ce protocole au concept de constrictivité, par la quantification de l'importance des goulots d'étranglement.
Les descripteurs qui suivent sont tous basés sur la tortuosité géométrique. Une extension de la définition pour le cas multi-contraint a été proposée, étant particulièrement intéressante pour la caractérisation d'images tomographiques, dû au vide sans intérêt englobant l'objet imagé.
La *M-tortuosité* estime la tortuosité géométrique de la microstructure dans sa globalité. Pour cela, une méthode Monte Carlo permet de s'affranchir de la définition d'une direction de propagation. De plus, la *M-tortuosité* est adaptée à la caractérisation topologique de microstructures complexes et déconnectées. La valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire*, est l'unique scalaire final, regroupant l'ensemble de l'information topologique. Ce descripteur vérifie certaines propriétés : invariances par translation, rotation et homothétie, et stabilité par répétition d'une structure périodique. Finalement, une généralisation par facteurs puissances est proposée, afin d'élargir le champ d'application de la *M-tortuosité*.
Diverses extensions de la *M-tortuosité*, possédant des propriétés identiques, ont été proposées et classées en deux groupes. Dans un premier temps, des extensions ensemblistes ont été définies. La *M-tortuosité-par-érosions-itératives* calcule la *M-tortuosité* pour une particule sphérique de taille donnée, quantifiant les goulots d'étranglement, et par conséquent, est connectée au concept de constrictivité. La *H-tortuosité* quantifie l'hétérogénéité des microstructures par l'estimation statistique de la tortuosité géométrique locale moyenne en fonction de la distance euclidienne. Enfin, la *H-tortuosité-par-érosions-itératives* est une combinaison de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* et de la *H-tortuosité*. Dans un second temps, des extensions fonctionnelles ont été proposées. La *F-tortuosité* est l'extension directe de la *M-tortuosité* aux cas fonctionnels. Deux utilisations distinctes sont présentées. Tout d'abord, pour la caractérisation d'images à niveaux de gris obtenues par tomographie électronique, dont l'objectif est d'obtenir une caractérisation similaire à la *M-tortuosité* ne nécessitant pas de segmentation précise, opération pouvant être délicat et chronophage dans certaines situations. Une autre utilisation permet d'étendre encore le champ d'application en permettant de combiner une caractéristique locale à l'estimation globale de la tortuosité géométrique. Finalement, la H_F*-tortuosité* est l'extension de la *H-tortuosité* aux cas fonctionnels.
Nos descripteurs sont illustrés sur des images synthétiques, notamment des modèles booléens multi-échelle de Cox, permettant de mettre en valeur leurs similitudes et différences, tout en illustrant leur comportement face à diverses situations. Plus spécifiquement, l'intérêt des descripteurs est mis en évidence par leur sensibilité à la morphologie des grains primaires et à l'agrégation. Pour le *A-protocole*, les caractéristiques liées aux fonctionnelles de Minkowski sont considérées, et l'intérêt de ce processus de calcul est montré. Le pouvoir discriminant de la *M-tortuosité* est également mis en évidence. Des modèles identiques sont utilisés pour la *M-tortuosité* et ses extensions, afin d'illustrer leur complémentarité. Ces analyses ont permis notamment de montrer le gain de pouvoir discriminant par l'utilisation de la *M-tortuosité-par-érosions-itératives* vis-à-vis de la *M-tortuosité*, ainsi que l'intérêt de la *H-tortuosité* fournissant des informations sur les variations locales de la tortuosité du réseau. La sensibilité de la *F-tortuosité* face aux caractéristiques des images à niveaux de gris est illustrée, et son utilisation en considérant l'étroitesse locale est illustrée. Cette dernière utilisation est analysée plus en détail, montrant l'intérêt de ce descripteur par sa complémentarité à la *M-tortuosité*. Une analyse qualitative, avec visualisation du comportement du chemin entre deux points, illustre le comportement du descripteur.

Enfin, des applications sur des catalyseurs ou supports de catalyseurs utilisés en pétrochimie et raffinage sont présentées, mettant en avant l'utilité pratique des nouveaux descripteurs proposés. La complémentarité de ces informations vis-à-vis des caractéristiques classiquement utilisées, est mise en lumière sur deux applications en apportant une amélioration des résultats grâce à nos opérateurs, considérant deux types de catalyseurs : les MOFs et les zéolithes. L'analyse de supports alumines représente les trois autres applications. Dans un premier temps, des alumines sont simulées par des modèles booléens multi-échelles de Cox, et les effets du type de grain, de leur morphologie et de l'agrégation, sont discutés à l'aide de plusieurs descripteurs proposés dans ces travaux. La seconde application met principalement en avant une autre utilisation des informations topologiques extraites, et par conséquent une interprétation nouvelle des descripteurs. L'aspect adaptable de la *M-tortuosité*, informations disponibles de différentes dimensions, et la complémentarité avec la *H-tortuosité*, sont discutés et mis en valeur. Enfin, la caractérisation de cinq alumines est présentée, en utilisant l'ensemble des descripteurs basés sur la tortuosité géométrique. Les applications précédentes, permettent de montrer que nous répondons bien à la problématique de départ, malgré des résultats non aboutis en ce qui concerne la caractérisation d'images à niveaux de gris obtenues par tomographie électronique.
Les illustrations des descripteurs sur des images synthétiques et les différentes applications, ont été l'occasion de proposer également une interprétation des résultats, notamment pour les caractéristiques topologiques. En effet, l'un des points clés de ce travail de thèse est de fournir une caractérisation intuitive des microstructures. Cependant, il n'a été facile de rendre l'information topologique accessible, du fait de sa complexité ; son analyse est moins directe que celle des caractéristiques géométriques.
Pour conclure ce manuscrit de thèse, une extension à un domaine très différent, les neurosciences, est présenté par l'élaboration d'une preuve de concept. Cette application donne des résultats préliminaires pour la caractérisation de la structure intracellulaire d'organites de cellules vivantes(Cuche, Marquet et Depeursinge, 2000 ; Lévesque et al., 2018) par la *F-tortuosité*, appuyés par une analyse qualitative visuelle. Cette dernière application montre l'universalité de nos descripteurs, une caractéristique importante en traitement d'images.

7.2 Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en lumière une autre vision de la caractérisation géométrique et topologique de matériaux. Plus spécifiquement, nous proposons des descripteurs adaptés à la description de microstructures numériques, ce qui sous-entend un large champ d'application. Nous l'avons déjà montré avec l'application du chapitre 6. De plus, les conclusions des illustrations sur images synthétiques de nos descripteurs amènent directement à de nouvelles analyses complémentaires de celles déjà effectuées. Les perspectives de nos travaux sont donc divisées en deux parties : les perspectives théoriques, preuves fondamentales et illustrations sur images synthétiques, et les perspectives applicatives.

Concernant les perspectives théoriques, certaines complémentarités entre nos descripteurs ont été mises en avant, et pour d'autres, des analyses supplémentaires sont nécessaires. Nous répertorions les différents travaux qu'il pourrait être intéressant de considérer dans le futur.

— Pour la *M-tortuosité*, comme pour les autres descripteurs, l'analyse de leur comportement pourrait être plus exhaustive. L'objectif serait de considérer à chaque fois un unique paramètre des microstructures, en fixant les autres. Ceci pourrait amener à une étude qualitative et quantitative de la connectivité et de l'accessibilité d'un réseau poreux en analysant la sensibilité des descripteurs pour chaque paramètre individuellement considéré. Certains de ces paramètres sont : pour le cas une échelle, la fraction volumique globale de porosité, le volume des grains primaires, le diamètre morphologique et l'anisotropie des grains, et pour le cas multi-échelle, l'hétérogénéité en jouant sur l'agrégation.

- Pour l'ensemble des descripteurs, l'analyse comportementale pourrait inclure une étude du volume élémentaire représentatif ainsi qu'une analyse statistique détaillée sur de grands ensembles de données, extrêmement informatif sur la robustesse d'un descripteur et sur la confiance que nous pouvons avoir quant aux résultats, notamment pour les images obtenues par tomographie électronique.
- La convergence de la *H-tortuosité* lorsque la distance euclidienne tend vers l'infini, devrait être explicitée sur des images synthétiques adaptées, afin d'abord de montrer la stabilisation de la tortuosité et d'estimer sa valeur de convergence, semblant être la valeur de la *M-tortuosité*, le *M-scalaire*. Cela parait évident, si nous considérons ces deux opérateurs comme deux estimateurs Monte Carlo du même opérateur déterministe, considérant tous les couples de points du réseau. Cependant, nous ne l'avons pas démontré et les analyses faites ne sont pas suffisantes. L'origine est probablement liée à la vitesse de convergence des deux descripteurs, qui n'est pas la même, et également aux distances géodésiques qu'ils considèrent. Par conséquent, une analyse plus minutieuse est nécessaire.
- Pour de nouvelles extensions ensemblistes, il serait possible de reprendre l'idée de Gommes et al. (2009), et l'intégrer au formalisme de la *M-tortuosité*. Ainsi, l'évolution statistique de la tortuosité géométrique locale peut être définie d'une autre façon, par l'utilisation de sphères euclidiennes et géodésiques, en considérant leur volume. De plus, le caractère anisotropique de certaines microstructures pourrait être considéré. Pour cela, la *F-tortuosité* avec considération d'une carte de l'anisotropie locale pourrait être utilisée. Certes, la description scalaire peut être très utile pour certaines applications, elle est cependant limitée pour décrire "complètement" la topologie de microstructures complexes, telles que celles considérées dans nos applications.
- L'utilisation de la *F-tortuosité* pour combiner une caractéristique locale à l'estimation globale de la tortuosité, ouvre de nombreuses possibilités. Cela permet entre autres, de proposer une autre vision de la tortuosité en proposant une autre interprétation en fonction de la caractéristique locale choisie. Dans ce manuscrit, l'étroitesse locale a été considérée. L'utilisation de la courbure locale estimée nous parait avoir du sens. En effet, l'un des aspects moins intuitif de la tortuosité est la non prise en compte de la courbure locale. Si nous considérons deux chemins ayant la même valeur de tortuosité géométrique, mais l'un constitué d'une unique grande courbe et l'autre de multiples petites, nous aurions intuitivement tendance à supposer le second comme plus tortueux. La considération de la courbure locale permettrait de distinguer ces deux situations, et peut être aboutir sur une valeur ayant du sens pour des applications spécifiques.
- Finalement, pour la *F-tortuosité* appliquée à la caractérisation d'images obtenues directement en niveaux de gris, il serait nécessaire de procéder à une étude approfondie du paramètre de sensibilité aux intensités, ou aux variations d'intensités, β.

Concernant les perspectives applicatives, en nous focalisons sur le chapitre 5, il y a de nombreuses pistes. Considérant le fait que beaucoup de ces résultats sont des résultats préliminaires, plusieurs améliorations sont envisagées.

- Les deux premières applications sur les catalyseurs à structure cristalline, MOFs et zéolithes, pourraient être approfondie avec l'ensemble des descripteurs disponibles pour améliorer la discrimination entre les ensembles de catalyseurs, et pas uniquement les valeurs scalaires. De plus, l'aspect adaptable de opérateurs, fournissant des informations de différentes dimensions, pourrait alors être mis en avant.
- Nous avons présenté trois applications sur les alumines. Pour la première application, il pourrait être intéressant d'envisager d'autres modèles de microstructures prenant en compte des répulsions entres les agglomérats. Nous pourrions, comme précédemment, considérer une

caractérisation exhaustive de ces modèles, en utilisant l'ensemble de nos descripteurs et ceux implantés provenant de la littérature.

— La seconde application concernant les alumines est également très intéressante, car complémentaire. En plus de la différence dans l'application elle-même, les informations nécessaires entrainent directement une approche différente sur l'interprétation des données extraites et ainsi, propose une autre vision de nos descripteurs topologiques. Ces nouveaux besoins pourraient permettre de mettre en avant l'importance de la complémentarité entre nos descripteurs basés sur la tortuosité géométrique et l'intérêt de la généralisation de la *M-tortuosité* par facteurs puissances. Pour le premier point, il pourrait être envisageable de proposer des versions ordonnées de la *M-tortuosité*, soit par les distances euclidiennes, soit par les distances géodésiques, et ainsi présenter différemment les résultats : de façon dynamique suivant l'ordre choisi. Par exemple, l'histogramme des tortuosités géométriques des plus proches voisins, proches au sens euclidien ou géodésique, ou encore l'affichage de la valeur de la *M-tortuosité* en faisant varier β_G de $-L$ à L, $L \in \mathbb{N}*$, pourrait être informatif. Pour le second point, les facteurs puissances offrent la possibilité d'insister sur les plus proches voisins, géodésiquement parlant. De plus, le second facteur puissance pourrait être utilisé pour le cas des images tomographiques, afin de limiter les effets de bord et ainsi insister sur les points proches du centre de masse, l'inverse de ce qui est fait actuellement.

— Enfin, pour la dernière application considérant ces supports de catalyseurs, une analyse des résultats déjà acquis des caractéristiques topologiques doit être faite, notamment pour la partie ensembliste. Une comparaison avec les opérateurs fonctionnels, pour la cas de la combinaison d'une information locale et de l'estimation globale, pourrait ici mettre en avant, sur un cas pratique, l'intérêt de ce descripteur fonctionnel, en analysant différentes caractéristiques locales, comme l'étroitesse et la courbure. Serait-il envisageable de les combiner ? Enfin, la caractérisation d'images tomographiques, sans segmentation précise, est un élément d'intérêt. Cela est notamment dû à la durée de la segmentation manuelle, pouvant aller jusqu'à une semaine. Les résultats présentés ne sont pas optimaux, et donc peu convaincants. Ils dépendent du contraste qui est très variable d'une acquisition à l'autre. Les deux solutions semblent être la paramétrisation de β pour chaque volume et/ou le pré-traitement des images à niveaux de gris afin d'avoir un contraste similaire. De plus, les paramètres d'acquisition, de reconstruction et de filtrage ne sont sans doute ici pas les mêmes ; les images proviennent de projet expérimentaux différents. À l'avenir, pour une analyse approfondie il faudrait veiller à conserver des paramètres identiques, afin d'obtenir une caractérisation plus précise des volumes. Finalement, automatiser l'échantillonnage des points directement sur l'image à niveaux de gris non-segmentée constituera un des derniers objectifs futurs.

— Finalement, les dernières perspectives concernent les applications à d'autres domaines. Nous avons présenté une preuve de concept pour la caractérisation de cellules vivantes. Cette application se poursuivra afin d'améliorer nos méthodes de caractérisation topologique par descripteurs fonctionnels, et de rechercher des corrélations avec des phénomènes biologiques.

— Une autre application est en cours, mais n'a pas été présentée dans ce rapport. Elle concerne la caractérisation de milieux turbides, i.e. milieux opaques. L'objectif est ici de corréler les distributions obtenues par caractérisation topologique, avec des distributions théoriques issues du travail de Rogers (2016). L'aspect applicatif concerne ici les vêtements (Rogers et al., 2017), entre autres.

Communications

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet de diverses communications, les voici explicitées ci-après.

Articles de journal

— Chaniot J., Moreaud M., Sorbier L., Fournel T. et Becker J.-M. (2019). "Tortuosimetric operator for complex porous media characterization", Image Analysis & Stereology 38(1) :25-41

Articles de conférence

— Moreaud M., Chaniot J., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2018). "Multi-scale stochastic morphological models for 3D complex microstructures", 2018 17th Workshop on Information Optics (WIO), IEEE, 1-3

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T. et Becker J.-M. (2017). "The reachable volume fraction in porous media in the vicinity of percolation threshold : a numerical approach used on multi-scale Boolean schemes", 2017 16th Workshop on Information Optics (WIO), IEEE, 1-3

Présentations orales

— Chaniot J., Moreaud M., Sorbier L., Jeulin D., Becker J.-M. et Fournel T. (2019). "Extensions of the *M-tortuosity* formalism for heterogeneity assessment and grayscale images characterization", International Congress for Stereology and Image Analysis, Aarhus, Denmark, 27-30 Mai 2019

— Moreaud M., Chaniot J., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2019). "Efficient Topological and Morphological Porous Microstructure Characterization", 42^{me} journée de la section française de l'"International Society for Stereology" (ISS France), Paris, France, 7 Février 2019

— Moreaud M., Chaniot J., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2018). "Efficient Topological and Morphological Porous Microstructure Characterization", conférence Matériaux, Strasbourg, France, 19-23 Novembre 2018

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2018). "Tortuosimetric Descriptor for Complex Porous Media Characterization", Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry (S4G), Prague, République-Tchèque 25-29 Juin 2018

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2018). "From Tortuosity to Narrowness : Straightforward Porous Media Characterization", International Workshop on the physics and mechanics of random structures : from morphology to material properties, Île d'Oléron, France, 17-22 Juin 2018

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T. et Becker J.-M. (2018). "Caractérisation Topologique de Milieux Poreux par Tortuosité Stochastique", 41^{me} journée de la section française de

l'"International Society for Stereology" (ISS France), Paris, France, 1^{er} Février 2018

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2017). "Generalized Tortuosity for 3D characterization of zeolithes", 12^{th} European Congress for Stereology and Image Analysis (ECSIA), Kaiserslautern, Allemagne, 11-14 Septembre 2017

— Nieto-Draghi C., Creton B., Martin X., Moreaud M. et Chaniot J. (2017). "New descriptors to characterize porous materials", 11^{th} International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-XI), Avignon, France, 14-17 Mai 2017

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T. et Becker J.-M. (2017). "Vers une tortuosité géométrique généralisée appliquée à la caractérisation de zéolithes", 40^{me} journée de la section française de l'"International Society for Stereology" (ISS France), Paris, France, 2 Février 2017

Poster

— Moreaud M., Chaniot J., Fournel T., Becker J.-M. et Sorbier L. (2018). "Multi-scale stochastic morphological models for 3D complex microstructures", 17^{th} Workshop on Information Optics (WIO), Québec, Canada, 16-19 Juillet 2018

— Chaniot J., Moreaud M., Fournel T. et Becker J.-M. (2017). "The reachable volume fraction in porous media in the vicinity of percolation threshold : a numerical approach used on multi-scale Boolean schemes", 16^{th} Workshop on Information Optics (WIO), Interlaken, Suisse, 3-7 Juillet 2017

Bibliographie

3DSlicer. *https://www.slicer.org/*.

Abdul-Kadhim, W. et al. (2017). "Efficient and reusable iron-zinc oxide catalyst for oxidative desulfurization of model fuel". In : *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5.2, p. 1645-1656.

Adler, P. (2013). *Porous media: geometry and transports*. Elsevier.

Ahmed, I. et S.H. Jhung (2016). "Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks". In : *Journal of hazardous materials* 301, p. 259-276.

Ahuja, R.K. et al. (1990). "Faster algorithms for the shortest path problem". In : *Journal of the ACM (JACM)* 37.2, p. 213-223.

Aiken, J.D. et R.G. Finke (1999). "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis". In : *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145.1, p. 1-44.

Akhavan, A., F. Rajabipour et al. (2012). "Quantifying the effects of crack width, tortuosity, and roughness on water permeability of cracked mortars". In : *Cement and Concrete Research* 42.2, p. 313-320.

Allen, M., G.J. Brown et N.J. Miles (1995). "Measurement of boundary fractal dimensions: review of current techniques". In : *Powder Technology* 84.1, p. 1-14.

Allendoerfer, C.B. (1940). "The Euler number of a Riemann manifold". In : *American Journal of Mathematics* 62.1, p. 243-248.

Altendorf, H. et al. (2014). "3D reconstruction of a multiscale microstructure by anisotropic tessellation models". In : *Image Analysis & Stereology* 33.2, p. 121-130.

Anderson, I.M. et J.C. Bezdek (1984). "Curvature and tangential deflection of discrete arcs: A theory based on the commutator of scatter matrix pairs and its application to vertex detection in planar shape data". In : *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 1, p. 27-40.

Arns, C.H., M.A. Knackstedt et K.R. Mecke (2003). "Reconstructing complex materials via effective grain shapes". In : *Physical Review Letters* 91.21, p. 215506.

Arns, C.H. et al. (2001). "Euler-Poincaré characteristics of classes of disordered media". In : *Physical Review E* 63.3, p. 031112.

Asada, H. et M. Brady (1986). "The curvature primal sketch". In : *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 1, p. 2-14.

Asikin-Mijan, N. et al. (2016). "Production of green diesel via cleaner catalytic deoxygenation of jatropha curcas oil". In : *Journal of Cleaner Production*.

Association, American Psychiatric et al. (2013). *Diagnostic and statistical manual of mental disorders (DSM-5®)*. American Psychiatric Pub.

Baddeley, A. et E.B.V. Jensen (2004). *Stereology for statisticians*. Chapman et Hall/CRC.

Bai, P. et al. (2015). "Discovery of optimal zeolites for challenging separations and chemical transformations using predictive materials modeling". In : *Nature communications* 6, p. 5912.

Baker, M. (2007). "Adult cells reprogrammed to pluripotency, without tumors". In : *Nature Reports Stem Cells*.

Balat, M. et H. Balat (2010). "Progress in biodiesel processing". In : *Applied energy* 87.6, p. 1815-1835.

Balberg, I. (1985). "Universal percolation-threshold limits in the continuum". In : *Physical review B* 31.6, p. 4053.

Balberg, I. et al. (1984). "Excluded volume and its relation to the onset of percolation". In : *Physical review B* 30.7, p. 3933.

Bara, C. (2015). "Catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo supporté sur alumine: genèse de la phase active et effet de support par une approche science des surfaces". Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Barman, S. et D. Bolin (2018). "A three-dimensional statistical model for imaged microstructures of porous polymer films". In : *Journal of microscopy* 269.3, p. 247-258.

Barman, S., H. Rootzén et D. Bolin (2019). "Prediction of diffusive transport through polymer films from characteristics of the pore geometry". In : *AIChE Journal* 65.1, p. 446-457.

Barrande, M., R. Bouchet et R. Denoyel (2007). "Tortuosity of porous particles". In : *Analytical Chemistry* 79.23, p. 9115-9121.

Barrett, E.P., L.G. Joyner et P.P. Halenda (1951). "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". In : *Journal of the American Chemical society* 73.1, p. 373-380.

Bear, J. (2013). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation.

Beecroft, L.L. et C.K. Ober (1997). "Nanocomposite materials for optical applications". In : *Chemistry of materials* 9.6, p. 1302-1317.

Belin, T. et F. Epron (2005). "Characterization methods of carbon nanotubes: a review". In : *Materials Science and Engineering: B* 119.2, p. 105-118.

Berrocal, C.G. et al. (2016). "Characterisation of bending cracks in R/FRC using image analysis". In : *Cement and Concrete Research* 90, p. 104-116.

Berthelot, N. et al. (2015). "Childhood abuse and neglect may induce deficits in cognitive precursors of psychosis in high-risk children". In : *Journal of psychiatry & neuroscience: JPN* 40.5, p. 336.

Berzelius, J.J. (1836). "Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des Corps Organiques". In : *Ann. Chim* 61, p. 146-151.

Beucher, S. (2009). *Géodésie et transformations géodésiques*.

Bilodeau, ML, F Meyer et M Schmitt (2005). *Space: Contributions in Honor of Georges Matheron in the Fields of Geostatistics, Random Sets, and Mathematical Morphology (Vol. 183)*.

Bini, F. et al. (2019). "A 3D Model of the Effect of Tortuosity and Constrictivity on the Diffusion in Mineralized Collagen Fibril". In : *Scientific reports* 9.1, p. 2658.

Birkhoff, G. (1995). "Lattice Theory, 8th pr". In : *Amer. Math. Soc.*

Biswal, B. et al. (2011). "Modeling of multiscale porous media". In : *Image Analysis & Stereology* 28.1, p. 23-34.

Blackman, B.R.K. et al. (2007). "The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers". In : *Journal of Materials Science* 42.16, p. 7049-7051.

Blaschke, G. et G. Thomsem (2013). *Vorlesungen über Differentialgeometrie und geometrische Grundlagen von Einsteins Relativitätstheorie III: Differentialgeometrie der Kreise und Kugeln*. T. 29. Springer-Verlag.

Blaschke, W. (1921). "Erratum to: Fragen der Flächentheorie im Großen". In : *Vorlesungen über Differentialgeometrie und geometrische Grundlagen von Einsteins Relativitätstheorie I*. Springer, p. 230-230.

Blum, H. (1967). "A transformation for extracting new descriptors of shape". In : *Models for Perception of Speech and Visual Forms, 1967*, p. 362-380.

Blum, H. et R.N. Nagel (1978). "Shape description using weighted symmetric axis features". In : *Pattern recognition* 10.3, p. 167-180.

Blunt, M. J. et al. (2013). "Pore-scale imaging and modelling". In : *Advances in Water Resources* 51, p. 197-216.

Bo-Ming, Y. et L. Jian-Hua (2004). "A geometry model for tortuosity of flow path in porous media". In : *Chinese Physics Letters* 21.8, p. 1569.

Bobin, C. (2013). "Textural characterization, in Characterization of the supports, in Characterization of catalysts". In : *Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application*. Sous la dir. de P. Raybaud et H. Toulhoat. Editions Technip, p. 357-375.

Bondi, A. (1964). "van der Waals volumes and radii". In : *The Journal of physical chemistry* 68.3, p. 441-451.

Borgefors, G. (1984). "Distance transformations in arbitrary dimensions". In : *Computer vision, graphics, and image processing* 27.3, p. 321-345.

Borgefors, G. (1986). "Distance transformations in digital images". In : *Computer vision, graphics, and image processing* 34.3, p. 344-371.

Borgefors, G. (1988). "Hierarchical chamfer matching: A parametric edge matching algorithm". In : *IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence* 6, p. 849-865.

Borgefors, G. (1991). "Another comment on "A note on 'Distance transformations in digital images'"". In : *CVGIP: Image Understanding* 54.2, p. 301-306.

Borgefors, G. (1996). "On digital distance transforms in three dimensions". In : *Computer vision and image understanding* 64.3, p. 368-376.

Bouchy, C. et al. (2009). "Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization". In : *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP* 64.1, p. 91-112.

Boudreau, B.P. (1996). "The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments". In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60.16, p. 3139-3142.

Bradley, S.A. et al. (2012). "Behavior of Pt atoms on oxide supports during reduction treatments at elevated temperatures, characterized by aberration corrected STEM imaging". In : *Catalysis letters* 142.2, p. 176-182.

Breck, D.W. (1984). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. Krieger.

Bretheau, Th. et D. Jeulin (1989). "Caractéristiques morphologiques des constituants et comportement à la limite élastique d'un matériau biphasé Fe/Ag". In : *Revue de Physique Appliquée* 24.9, p. 861-869.

Brochard-Wyart, F., P. Nassoy et P.-H. Puech (2018). *Physique de la matière molle*. Dunod.

Brunauer, S. (1938). "S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)." In : *J. Am. Chem. Soc.* 60, p. 309.

Burdine, N.T. et al. (1953). "Relative permeability calculations from pore size distribution data". In : *Journal of Petroleum Technology* 5.03, p. 71-78.

Butt, M.A. et P. Maragos (1998). "Optimum design of chamfer distance transforms". In : *IEEE Transactions on Image Processing* 7.10, p. 1477-1484.

Caflisch, R.E. (1998). "Monte carlo and quasi-monte carlo methods". In : *Acta numerica* 7, p. 1-49.

Cai, Y. et D.K. Schwartz (2017). "Mapping the functional tortuosity and spatiotemporal heterogeneity of porous polymer membranes with super-resolution nanoparticle tracking". In : *ACS applied materials & interfaces* 9.49, p. 43258-43266.

Carlsson, G. (2009). "Topology and data". In : *Bulletin of the American Mathematical Society* 46.2, p. 255-308.

Carman, P.C. (1937). "Fluid flow through granular beds". In : *Transactions-Institution of Chemical Engineeres* 15, p. 150-166.

Chaniot, J. et al. (2017). "The reachable volume fraction in porous media in the vicinity of percolation threshold: a numerical approach used on multi-scale Boolean schemes". In : *2017 16th Workshop on Information Optics (WIO)*. IEEE, p. 1-3.

Chaniot, J. et al. (2019). "Tortuosimetric operator for complex porous media characterization". In : *Image Analysis & Stereology* 38.1, p. 25-41.

Chen, J.-J. et al. (2015). "Metal-organic frameworks to metal/metal oxide embedded carbon matrix: Synthesis, characterization and gas sorption properties". In : *Materials* 8.8, p. 5336-5347.

Chen, Y. et E.R. Dougherty (1994). "Gray-scale morphological granulometric texture classification". In : *Optical Engineering* 33.8, p. 2713-2723.

Childs, E.C. (1969). *An introduction to the physical basis of soil water phenomena*. A Wiley Intercience Publication John Wiley And Sons Ltd,; London; New York; Sydney; Toronto.

Chiu, S.N. et al. (2013). *Stochastic geometry and its applications*. John Wiley & Sons.

Choquet, G. (1954). "Theory of capacities". In : *Annales de l'institut Fourier*. T. 5, p. 131-295.

Clennell, M.B. (1997). "Tortuosity: a guide through the maze". In : *Geological Society, London, Special Publications* 122.1, p. 299-344.

Coeurjolly, D. (2002). "Algorithmique et géométrie discrete pour la caractérisation des courbes et des surfaces". Thèse de doct.

Coeurjolly, D. (2008). "Distance transformation, reverse distance transformation and discrete medial axis on toric spaces". In : *2008 19th International Conference on Pattern Recognition*. IEEE, p. 1-4.

Coeurjolly, D. et R. Klette (2004). "A comparative evaluation of length estimators of digital curves". In : *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 26.2, p. 252-258.

Coeurjolly, D. et A. Montanvert (2007). "Optimal separable algorithms to compute the reverse euclidean distance transformation and discrete medial axis in arbitrary dimension". In : *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 29.3, p. 437-448.

Coeurjolly, D. et al. (2003). "Multigrid convergence and surface area estimation". In : *Geometry, morphology, and computational imaging*. Springer, p. 101-119.

Coleman, S.W. et J.C. Vassilicos (2008). "Transport properties of saturated and unsaturated porous fractal materials". In : *Physical review letters* 100.3, p. 035504.

Comiti, J. et M. Renaud (1989). "A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles". In : *Chemical Engineering Science* 44.7, p. 1539-1545.

Cotte, Y. et al. (2013). "Marker-free phase nanoscopy". In : *Nature Photonics* 7.2, p. 113.

Couprie, M. (2006). "Note on fifteen 2d parallel thinning algorithms". In : *Université de Marne-la-Vallée, rap. tech.*

Cox, D.R. (1955). "Some statistical methods connected with series of events". In : *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)* 17.2, p. 129-157.

Creton, B. (2017). "Chemoinformatics at IFP Energies nouvelles: Applications in the fields of energy, transport, and environment". In : *Molecular informatics* 36.10, p. 1700028.

Criminisi, A. et al. (2010). "Geodesic image and video editing." In : *ACM Trans. Graph.* 29.5, p. 134-1.

Cuche, E., F. Bevilacqua et C. Depeursinge (1999). "Digital holography for quantitative phase-contrast imaging". In : *Optics letters* 24.5, p. 291-293.

Cuche, E., P. Marquet et C. Depeursinge (1999). "Simultaneous amplitude-contrast and quantitative phase-contrast microscopy by numerical reconstruction of Fresnel off-axis holograms". In : *Applied optics* 38.34, p. 6994-7001.

Cuche, E., P. Marquet et C. Depeursinge (2000). "Spatial filtering for zero-order and twin-image elimination in digital off-axis holography". In : *Applied optics* 39.23, p. 4070-4075.

Cuisenaire, O. (1999). "Distance transformations: fast algorithms and applications to medical image processing". Thèse de doct.

Cuisenaire, O. et B. Macq (1999). "Fast and exact signed Euclidean distance transformation with linear complexity". In : *1999 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing. Proceedings. ICASSP99 (Cat. No. 99CH36258)*. T. 6. IEEE, p. 3293-3296.

Danielsson, P.-E. (1980). "Euclidean distance mapping". In : *Computer Graphics and image processing* 14.3, p. 227-248.

Dardikman, G. et N.T. Shaked (2018). "Review on methods of solving the refractive index–thickness coupling problem in digital holographic microscopy of biological cells". In : *Optics Communications* 422, p. 8-16.

Davis, B.H. (1997). "Development of the Science of Catalysis". In : *Handbook of Heterogeneous Catalysis*.

De Langlard, M. et al. (2018). "A 3D stochastic model for geometrical characterization of particles in two-phase flow applications". In : *Image Analysis & Stereology* 37.3, p. 233-247.

Decker, L., D. Jeulin et I. Tovena (1998). "3D morphological analysis of the connectivity of a porous medium". In : *Acta Stereologica*.

Dehghan, R. et M. Anbia (2017). "Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review". In : *Fuel Processing Technology* 167, p. 99-116.

Delarue, A. et D. Jeulin (2003). "3D morphological analysis of composite materials with aggregates of spherical inclusions". In : *Image Analysis & Stereology* 22.3, p. 153-161.

Delarue, A. et D. Jeulin (2011). "Multi-scale simulation of spherical aggregates". In : *Image Analysis & Stereology* 20.3, p. 181-186.

Demirbas, A. (2009). "Progress and recent trends in biodiesel fuels". In : *Energy conversion and management* 50.1, p. 14-34.

Denis, L. et al. (2009). "Inline hologram reconstruction with sparsity constraints". In : *Optics letters* 34.22, p. 3475-3477.

Descartes, R. (1644). "Les principes de la philosophie". In : *Amsterdam: Elzevier*.

Deutschmann, O. et al. (2009). "Heterogeneous catalysis and solid catalysts". In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Díaz, I. (2017). "Environmental uses of zeolites in Ethiopia". In : *Catalysis Today* 285, p. 29-38.

Digne, M. (2013). "Principles involved in the preparation of hydrotreatment catalysts". In : *Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application*. Sous la dir. de P. Raybaud et H. Toulhoat. Editions Technip, p. 117-149.

Dijkstra, E.W. (1959). "A note on two problems in connexion with graphs". In : *Numerische mathematik* 1.1, p. 269-271.

Dijkstra, E.W. (1968). "Cooperating sequential processes". In : *The origin of concurrent programming*. Springer, p. 65-138.

Dirichlet, G.L. (1850). "Uber die Reduktion der positiven quadratischen Formen mit drei unbestimmten ganzen Zahlen". In : *J. reine angew. Math.* 40, p. 209.

Dougherty, E.R. (1992). "An introduction to morphological image processing". In :

Dougherty, E.R., E.J. Kraus et J.B. Pelz (1989). "Image segmentation by local morphological granulometries". In : *Geoscience and Remote Sensing Symposium, 1989. IGARSS'89. 12th Canadian Symposium on Remote Sensing., 1989 International*. T. 3. IEEE, p. 1220-1223.

Doyen, P.M. (1988). "Permeability, conductivity, and pore geometry of sandstone". In : *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 93.B7, p. 7729-7740.

Duda, A., Z. Koza et M. Matyka (2011). "Hydraulic tortuosity in arbitrary porous media flow". In : *Physical Review E* 84.3, p. 036319.

Dullien, F.A.L. (1979). *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press.

Edelsbrunner, H. et J. Harer (2010). *Computational topology: an introduction*. American Mathematical Soc.

Einstein, A. (1905). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In : *Annalen der physik* 322.8, p. 549-560.

Epstein, N. (1989). "On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media". In : *Chemical engineering science* 44.3, p. 777-779.

Espinat, D. et al. (1984). "Determination of particle distribution in supported metal catalysts by small-angle scattering". In : *Journal of applied crystallography* 17.4, p. 269-272.

EuroStemCell. *https://www.eurostemcell.org/fr/cellules-ips-et-reprogrammation-comment-changer-nimporte-quelle-cellule-du-corps-en-une-cellule*.

Fabbri, R. et al. (2008). "2D Euclidean distance transform algorithms: A comparative survey". In : *ACM Computing Surveys (CSUR)* 40.1, p. 2.

Faiella, G. et al. (2009). "Tuning the insulator to conductor transition in a multiwalled carbon nanotubes/epoxy composite at substatistical percolation threshold". In : *Applied Physics Letters* 95.15, p. 153106.

Figliuzzi, B. (2019). "Eikonal-based models of random tesselations". In : *Image Analysis & Stereology* 38.1, p. 15-23.

Freeman, H. (1970). "Boundary encoding and processing". In : *Picture processing and psychopictorics*, p. 241-266.

Fulton, W. (1989). *Algebraic curves: an introduction to algebraic geometry*. Addison-Wesley.

Furimsky, E. (2013). "Hydroprocessing challenges in biofuels production". In : *Catalysis Today* 217, p. 13-56.

Galarneau, A. et al. (2014). "Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials". In : *Langmuir* 30.44, p. 13266-13274.

Ganesh, I. (2014). "Conversion of carbon dioxide into methanol–a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)". In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, p. 221-257.

Ganesh, I. (2016). "Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals–The role of nanomaterials and the commercialization". In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59, p. 1269-1297.

Garcia, E. (2012). "CO2 adsorption from synthesis gas mixtures: understanding selectivity and capacity of new adsorbents". Thèse de doct. Lyon 1.

Geantet, C. et L. Sorbier (2013). "Transmission electron microscopy, microanalysis, and hydrotreating catalysts, in Characterization of sulphide phases, in Characterization of catalysts". In : *Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application*. Sous la dir. de P. Raybaud et H. Toulhoat. Editions Technip, p. 434-453.

Ghanbarian, B. et al. (2013a). "Percolation theory generates a physically based description of tortuosity in saturated and unsaturated porous media". In : *Soil Science Society of America Journal* 77.6, p. 1920-1929.

Ghanbarian, B. et al. (2013b). "Tortuosity in porous media: a critical review". In : *Soil science society of America journal* 77.5, p. 1461-1477.

Girel, E. (2018). "Modes de stabilisation innovants de catalyseurs pour la conversion de la biomasse". Thèse de doct. Lyon.

Gommes, C.J. et A.P. Roberts (2018). "Stochastic analysis of capillary condensation in disordered mesopores". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.19, p. 13646-13659.

Gommes, C.J. et al. (2009). "Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions". In : *AIChE Journal* 55.8, p. 2000-2012.

Goodisman, J., H. Brumberger et R. Cupelo (1981). "Determination of surface areas for supported-metal catalysts from small-angle scattering". In : *Journal of Applied Crystallography* 14.5, p. 305-308.

Gordon, R., R. Bender et G.T. Herman (1970). "Algebraic reconstruction techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography". In : *Journal of theoretical Biology* 29.3, p. 471-481.

Gottesman, I.I. et T.D. Gould (2003). "The endophenotype concept in psychiatry: etymology and strategic intentions". In : *American Journal of Psychiatry* 160.4, p. 636-645.

Gottesman, I.I. et T.D. Gould (2005). "The endophenotype concept in psychiatry". In : *Research Advances in Genetics and Genomics: Implications for Psychiatry*, p. 63-84.

Group, Biomarkers Definitions Working et al. (2001). "Biomarkers and surrogate endpoints: preferred definitions and conceptual framework". In : *Clinical pharmacology & therapeutics* 69.3, p. 89-95.

Grujicic, M., G. Cao et W.N. Roy (2004). "A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials". In : *Journal of materials science* 39.14, p. 4441-4449.

Haas, A., G. Matheron et J. Serra (1967). "Morphologie mathématique et granulométries en place". In : *Annales des mines*. T. 11. 736-753, p. 7-3.

Hadwiger, H. (1957). "Vorsiesunger uber Inhalt, Oberfiache und isoperimetrie". In : *Berlin: Springerl957*.

Hall, S.S. (2011). "Choroba na szalce". In : *Świat Nauki* 4.

Hammersley, JM (1953). "Markovian walks on crystals". In : *Compositio Mathematica* 11, p. 171-186.

Hardy, N. et al. (2017). "Advanced digital image analysis method dedicated to the characterization of the morphology of filamentous fungus". In : *Journal of microscopy* 266.2, p. 126-140.

Hausdorff, F. (1918). "Dimension und äußeres Maß". In : *Mathematische Annalen* 79.1-2, p. 157-179.

Heijmans, H.J.A.M. (1994). *Morphological image operators*. T. 4. Academic Press Boston.

Holzer, L. et al. (2013). "The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells". In : *Journal of Materials Science* 48.7, p. 2934-2952.

Hyde, S.T., I.S. Barnes et B.W. Ninham (1990). "Curvature energy of surfactant interfaces confined to the plaquettes of a cubic lattice". In : *Langmuir* 6.6, p. 1055-1062.

Ikonen, L. (2007). "Priority pixel queue algorithm for geodesic distance transforms". In : *Image and Vision Computing* 25.10, p. 1520-1529.

ImageJ. *https://imagej.net/Welcome*.

Imelik, B. et J.C. Vedrine (2013). *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*. Springer Science & Business Media.

Insel, T.R. (2010). "Rethinking schizophrenia". In : *Nature* 468.7321, p. 187.

IZA (1973). *International Zeolithe Association website (http://www.iza-online.org/)*.

Jacobs, K., S. Herminghaus et K.R. Mecke (1998). "Thin liquid polymer films rupture via defects". In : *Langmuir* 14.4, p. 965-969.

Jacobs, P.A. et J.A. Martens (1991). "Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions". In : *Studies in Surface Science and Catalysis*. T. 58. Elsevier, p. 445-496.

Jernot, J.P. et P. Jouannot (1993). "Euler-Poincaré characteristic of a randomly filled three-dimensional network". In : *Journal of Microscopy* 171.3, p. 233-237.

Jeulin, D. (1989). "Morphological modeling of images by sequential random functions". In : *Signal Processing* 16.4, p. 403-431.

Jeulin, D. (1991). "Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle". Thèse de doct. Caen.

Jeulin, D. (1996). "Modeling heterogeneous materials by random structures, Invited lecture". In : *European Workshop on Application of Statistics and Probabilities in Wood Mechanics, Bordeaux*, p. 22-23.

Jeulin, D. (1997). "Advances in Theory and Applications of Random Sets". In : *Advances In Theory And Applications Of Random Sets: Proceedings Of The Symposium*. World Scientific, p. 105.

Jeulin, D. (2000). "Random texture models for material structures". In : *Statistics and Computing* 10.2, p. 121-132.

Jeulin, D. (2005). "Random structures in physics". In : *Space, Structure and Randomness*. Springer, p. 183-219.

Jeulin, D. (2012). "Morphology and effective properties of multi-scale random sets: A review". In : *Comptes Rendus Mécanique* 340.4-5, p. 219-229.

Jeulin, D. (2013). "Random tessellations and Boolean random functions". In : *International Symposium on Mathematical Morphology and Its Applications to Signal and Image Processing*. Springer, p. 25-36.

Jeulin, D. (2014). "Random tessellations generated by Boolean random functions". In : *Pattern Recognition Letters* 47, p. 139-146.

Jeulin, D. (2019). "Some dense random packings generated by the dead leaves model". In : *Image Analysis & Stereology* 38.1, p. 3-13.

Jeulin, D. et M. Moreaud (2005). "Multi-scale simulation of random spheres aggregates-application to nanocomposites". In : *9th European Congress on Stereology and Image Analysis, Zakopane, Poland*. T. 1, p. 341-348.

Jeulin, D. et M. Moreaud (2006). "Percolation of multi-scale fiber aggregates". In : *S4G (Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry) 6th International Conference, Prague, Republique Tchèque*.

Jeulin, D. et M. Moreaud (2007). "Percolation of random cylinder aggregates". In : *Image Analysis & Stereology* 26.3, p. 121-127.

Jian-Hua, L. et Y. Bo-Ming (2011). "Tortuosity of flow paths through a Sierpinski carpet". In : *Chinese Physics Letters* 28.3, p. 034701.

Jones, M.W., J.A. Baerentzen et M. Sramek (2006). "3D distance fields: A survey of techniques and applications". In : *IEEE Transactions on visualization and Computer Graphics* 12.4, p. 581-599.

Jørgensen, P.S. et al. (2011). "Geometrical characterization of interconnected phase networks in three dimensions". In : *Journal of microscopy* 244.1, p. 45-58.

Karimpouli, S. et P. Tahmasebi (2017). "A hierarchical sampling for capturing permeability trend in rock physics". In : *Transport in Porous Media* 116.3, p. 1057-1072.

Katritzky, A.R. et al. (2010). "Quantitative correlation of physical and chemical properties with chemical structure: utility for prediction". In : *Chemical reviews* 110.10, p. 5714-5789.

Kelly, K.L. et al. (2003). *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*.

Khodakov, A.Y. et al. (2002). "Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas". In : *Journal of Catalysis* 206.2, p. 230-241.

Kiderlen, M. et M. Hörig (2013). "Matérn's hard core models of types I and II with arbitrary compact grains". In : *Centre for Stochastic Geometry and Advanced Bioimaging, Aarhus University, WorkingPaper*.

Kingman, J.F.C. (1993). *Poisson processes*. Wiley Online Library.

Klinkenberg, B. (1994). "A review of methods used to determine the fractal dimension of linear features". In : *Mathematical Geology* 26.1, p. 23-46.

Knözinger, H. et K. Kochloefl (2003). "Heterogeneous catalysis and solid catalysts". In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Koster, A.J. et al. (2000). "Three-dimensional transmission electron microscopy: a novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials science". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.40, p. 9368-9370.

Kovalevsky, V. (2001). "Curvature in digital 2D images". In : *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence* 15.07, p. 1183-1200.

Kubínová, L. et al. (2017). "Stereology, an unbiased methodological approach to study plant anatomy and cytology: past, present and future". In : *Image Analysis & Stereology* 36.3, p. 187-205.

Lam, L., S.-W. Lee et C.Y. Suen (1992). "Thinning methodologies-a comprehensive survey". In : *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence* 14.9, p. 869-885.

Landau, U.M. (1987). "Estimation of a circular arc center and its radius". In : *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 38.3, p. 317-326.

Lanfrey, P.-Y., Z.V. Kuzeljevic et M.P. Dudukovic (2010). "Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles". In : *Chemical Engineering Science* 65.5, p. 1891-1896.

Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." In : *Journal of the American Chemical society* 40.9, p. 1361-1403.

Lantuéjoul, C. (2013). *Geostatistical simulation: models and algorithms*. Springer Science & Business Media.

Lantuejoul, C. et S. Beucher (1979). "Quelques considérations sur la distance géodésique. Note interne du Centre de Morphologie mathematique". In :

Lantuéjoul, C. et S. Beucher (1981). "On the use of the geodesic metric in image analysis". In : *Journal of Microscopy* 121.1, p. 39-49.

Lantuéjoul, C. et F. Maisonneuve (1984). "Geodesic methods in quantitative image analysis". In : *Pattern recognition* 17.2, p. 177-187.

Lantuejoul, Christian (1978). "La squelettisation et son application aux mesures topologiques des mosaiques polycristallines". Thèse de doct.

Lau, Y.M., N.G. Deen et J.A.M. Kuipers (2013). "Development of an image measurement technique for size distribution in dense bubbly flows". In : *Chemical Engineering Science* 94, p. 20-29.

Lautensack, C. (2007). "Random Laguerre tessellations (Ph. D. thesis)". In :

Lautensack, C. et S. Zuyev (2008). "Random laguerre tessellations". In : *Advances in applied probability* 40.3, p. 630-650.

Le Page, J.F. et al. (1987). "Applied Heterogeneous Catalysis: Design". In : *Manufacture, use of solid catalysts, technip, Paris*, p. 291.

Lee, Y. et al. (2017). "Quantifying similarity of pore-geometry in nanoporous materials". In : *Nature communications* 8, p. 15396.

Leung, D.Y.C., X. Wu et M.K.H. Leung (2010). "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". In : *Applied energy* 87.4, p. 1083-1095.

Levchenko, I. et al. (2016). "Morphological characterization of graphene flake networks using Minkowski functionals". In : *Graphene* 5.1, p. 25-34.

Lévesque, S.A., E. Bélanger et P. Marquet (2019). *Collaboration Laboratoire de Recherche en Neurophotonique et Psychiatrie (LRNP), CERVO*.

Lévesque, S.A. et al. (2018). "Sample and substrate preparation for exploring living neurons in culture with quantitative-phase imaging". In : *Methods* 136, p. 90-107.

Levi, G. et U. Montanari (1970). "A grey-weighted skeleton". In : *Information and Control* 17.1, p. 62-91.

Li, T., A.J. Senesi et B. Lee (2016). "Small angle X-ray scattering for nanoparticle research". In : *Chemical reviews* 116.18, p. 11128-11180.

Lin, L. et al. (2011). "Opportunities and challenges for biodiesel fuel". In : *Applied Energy* 88.4, p. 1020-1031.

Lindblad, J. (2005). "Surface area estimation of digitized 3D objects using weighted local configurations". In : *Image and Vision Computing* 23.2, p. 111-122.

Lindquist, W.B. et al. (1996). "Medial axis analysis of void structure in three-dimensional tomographic images of porous media". In : *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101.B4, p. 8297-8310.

Lohou, C. et G. Bertrand (2005). "A 3D 6-subiteration curve thinning algorithm based on P-simple points". In : *Discrete applied mathematics* 151.1, p. 198-228.

Lowe, D.G. (1989). "Organization of smooth image curves at multiple scales". In : *International Journal of Computer Vision* 3.2, p. 119-130.

Ma, J. et al. (2009). "A short review of catalysis for CO 2 conversion". In : *Catalysis Today* 148.3, p. 221-231.

Maass, S. et al. (2011). "Experimental comparison of measurement techniques for drop size distributions in liquid/liquid dispersions". In : *Experiments in Fluids* 50.2, p. 259-269.

Mahnke, M. et H.J. Mögel (2003). "Fractal analysis of physical adsorption on material surfaces". In : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216.1-3, p. 215-228.

Maisonneuve, F. et C. Lantuéjoul (1984). "Geodesic convexity". In : *Acta Stereologica*.

MANDELBROT, B.B. (1977). *Fractals*. Wiley Online Library.

MANDELBROT, B.B. (1983). *The fractal geometry of nature*. T. 173. WH freeman New York.

MARAGOS, P. (1996). "Differential morphology and image processing". In : *IEEE Transactions on Image Processing* 5.6, p. 922-937.

MARIN, O. (2016). "Developmental timing and critical windows for the treatment of psychiatric disorders". In : *Nature medicine* 22.11, p. 1229.

MARQUET, P., C. DEPEURSINGE et P.J. MAGISTRETTI (2013). "Exploring neural cell dynamics with digital holographic microscopy". In : *Annual review of biomedical engineering* 15, p. 407-431.

MARQUET, P., C. DEPEURSINGE et P.J. MAGISTRETTI (2014). "Review of quantitative phase-digital holographic microscopy: promising novel imaging technique to resolve neuronal network activity and identify cellular biomarkers of psychiatric disorders". In : *Neurophotonics* 1.2, p. 020901.

MARQUET, P. et al. (2005). "Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy". In : *Optics letters* 30.5, p. 468-470.

MASTRONARDE, D.N. (1997). "Dual-axis tomography: an approach with alignment methods that preserve resolution". In : *Journal of structural biology* 120.3, p. 343-352.

MATÉRN, B. (1960). *Spatial variation-stochastic models and their application to some problems in forest surveys and other sampling investigations. Meddelanden fran statens skogsforskningsintitut, Almaenna foerlaget, Stockholm. (1986), 49 (5)*.

MATÉRN, B. (2013). *Spatial variation*. T. 36. Springer Science & Business Media.

MATHERON, G. (1965). *Les variables régionalisées et leur estimation: une application de la théorie des fonctions aléatoires aux sciences de la nature*. Masson et CIE.

MATHERON, G. (1967). "Eléments pour une théorie des milieux poreux". In :

MATHERON, G. (1968). *Schéma booléen séquentiel de partition aléatoire. Rapport Technique de l'Ecole des Mines de Paris*. Rapp. tech. N-83-CMM.

MATHERON, G. (1975). "Random sets and integral geometry". In : *J. Wiley, New York*.

MATHERON, G. et J. SERRA (2002). "The birth of mathematical morphology". In : *Proc. 6th Intl. Symp. Mathematical Morphology*. Sydney, Australia, p. 1-16.

MATYKA, M., A. KHALILI et Z. KOZA (2008). "Tortuosity-porosity relation in porous media flow". In : *Physical Review E* 78.2, p. 026306.

MAURER, C.R., R. QI et V. RAGHAVAN (2003). "A linear time algorithm for computing exact Euclidean distance transforms of binary images in arbitrary dimensions". In : *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 25.2, p. 265-270.

MAXWELL, J.C. (1881). *A treatise on electricity and magnetism*. T. 1. Clarendon press.

MAYSENHOLDER, W. (2009). "Sound absorption of snow: theoretical modeling based on X-ray microtomography and integral geometric measures". In : *INTER-NOISE and NOISE-CON Congress and Conference Proceedings*. T. 2009. 8. Citeseer, p. 47-58.

MAZIADE, M. (2017). "At risk for serious mental illness—Screening children of patients with mood disorders or schizophrenia". In : *New England Journal of Medicine* 376.10, p. 910-912.

MECKE, K. (1994). *Integralgeometrie in der statistischen Physik: Perkolation, komplexe Flüssigkeiten und die Struktur des Universums*. Deutsch.

MECKE, K. et C.H. ARNS (2005). "Fluids in porous media: a morphometric approach". In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.9, S503.

MECKE, K.R. (1996). "Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems". In : *Physical Review E* 53.5, p. 4794.

MECKE, K.R. (1997). "Morphology of spatial patterns-porous media, spinodal decomposition and dissipative structures". In : *Acta Physica Polonica. Series B* 28.8, p. 1747-1782.

MECKE, K.R. et D. STOYAN (2000). *Statistical physics and spatial statistics: the art of analyzing and modeling spatial structures and pattern formation*. T. 554. Springer Science & Business Media.

MECKE, K.R. et H. WAGNER (1991). "Euler characteristic and related measures for random geometric sets". In : *Journal of Statistical Physics* 64.3-4, p. 843-850.

Meijster, A., J.B.T.M. Roerdink et W.H. Hesselink (2002). "A general algorithm for computing distance transforms in linear time". In : *Mathematical Morphology and its applications to image and signal processing*. Springer, p. 331-340.

Meijuan, Y. et al. (2006). "Geometrical Models for Tortuosity of Streamlines in Three-Dimensional Porous Media". In : *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 84.3, p. 301-309.

Menger, K. (1928). "Untersuchungen über allgemeine Metrik". In : *Mathematische Annalen* 100.1, p. 75-163.

MessaoudiI, C. et al. (2007). "TomoJ: tomography software for three-dimensional reconstruction in transmission electron microscopy". In : *BMC bioinformatics* 8.1, p. 288.

Meyer, F. (1992). "Mathematical morphology: from two dimensions to three dimensions". In : *Journal of microscopy* 165.1, p. 5-28.

Meyer, F. (2016). "Les adjonctions: une approche algébrique". Thèse de doct. Mines-ParisTech.

Michielsen, K. et H. De Raedt (2001). "Integral-geometry morphological image analysis". In : *Physics Reports* 347.6, p. 461-538.

Midgley, P.A. et M. Weyland (2003). "3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography". In : *Ultramicroscopy* 96.3-4, p. 413-431.

Minkowski, H. (1903). "Volumen und Oberflache, volume 447". In : *Math. Annalen* 57.

Mohr, R. et R. Bajcsy (1983). "Packing volumes by spheres". In : *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 1, p. 111-116.

Mokhtarian, F. et A. Mackworth (1986). "Scale-based description and recognition of planar curves and two-dimensional shapes". In : *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 1, p. 34-43.

Montanari, U. (1968). "A method for obtaining skeletons using a quasi-Euclidean distance". In : *Journal of the ACM (JACM)* 15.4, p. 600-624.

Moreau, P. et al. (2013). "Application of quantitative structure-property relationship (QSPR) method for chemical EOR surfactant selection". In : *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Moreaud, M. (2006). "Propriétés morphologiques multi-échelles et prévision du comportement diélectrique de nanocomposites". Thèse de doct. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Moreaud, M., B. Celse et F. Tihay (2008). "Analysis of the accessibility of macroporous aluminosilicate using 3D-TEM images". In : *Proceedings of Materials Science & Technology 2008 Conference and Exhibition: MS&T*. T. 8, p. 1153-64.

Moreaud, M. et F. Cokelaer (2015). "Flowing bilateral filter: definition and implementations". In : *Image Analysis and Stereology* 34.2, p. 101-110.

Moreaud, M., D. Jeulin et S. Youssef (2011). "Estimations Of The Critical Percolation Threshold From The Zeros Of Connectivity Number". In : *International Congress of Stereology, Beijing, China. pp.400.*

Moreaud, M. et al. (2018). "Multi-scale stochastic morphological models for 3D complex microstructures". In : *2018 17th Workshop on Information Optics (WIO)*. IEEE, p. 1-3.

Moreaud, M. et al. (2019). *Brevet pour la classification relative d'un ensemble important de zéolithes (en cours de dépôt)*. IFPEN.

Moulijn, J.A., A.E. Van Diepen et F. Kapteijn (2001). "Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?" In : *Applied Catalysis A: General* 212.1-2, p. 3-16.

Mrkvička, T. et T. Mattfeldt (2011). "Testing histological images of mammary tissues on compatibility with the Boolean model of random sets". In : *Image Analysis & Stereology* 30.1, p. 11-18.

Muller, C. et al. (2015). "Prediction of Optimal Salinities for Surfactant Formulations Using a Quantitative Structure–Property Relationships Approach". In : *Energy & Fuels* 29.7, p. 4281-4288.

Mullikin, J.C. et P.W. Verbeek (1993). "Surface area estimation of digitized planes". In : *Bioimaging* 1.1, p. 6-16.

Muthukannan, K. et P. Latha (2015). "A PSO model for disease pattern detection on leaf surfaces". In : *Image Analysis & Stereology* 34.3, p. 209-216.

Nagata, T. (2011). "Three-dimensional observations on thick biological specimens by high voltage electron microscopy". In : *Image Analysis & Stereology* 19.1, p. 51-56.

Navarro-Díaz, H.J. et al. (2014). "Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method". In : *The Journal of Supercritical Fluids* 93, p. 130-137.

Neumann, M. et al. (2016). "Stochastic 3D modeling of complex three-phase microstructures in SOFC-electrodes with completely connected phases". In : *Computational Materials Science* 118, p. 353-364.

Neumann, M. et al. (2019a). "Estimation of geodesic tortuosity and constrictivity in stationary random closed sets". In : *Scandinavian Journal of Statistics*.

Neumann, M. et al. (2019b). "Stochastic 3D Modeling of Three-Phase Microstructures for Predicting Transport Properties: A Case Study". In : *Transport in Porous Media* 128.1, p. 179-200.

Newman, M.E.J. et R.M. Ziff (2001). "Fast Monte Carlo algorithm for site or bond percolation". In : *Physical Review E* 64.1, p. 016706.

Neyman, J. (1934). "On the two different aspects of the representative method: the method of stratified sampling and the method of purposive selection". In : *Journal of the Royal Statistical Society* 97.4, p. 558-625.

Nieto-Draghi, C. et al. (2015). "A general guidebook for the theoretical prediction of physicochemical properties of chemicals for regulatory purposes". In : *Chemical reviews* 115.24, p. 13093-13164.

Noyel, G., J. Angulo et D. Jeulin (2011). "Fast computation of all pairs of geodesic distances". In : *Image Analysis & Stereology* 30.2, p. 101-109.

Oda, Y. et al. (2010). "Induction of pluripotent stem cells from human third molar mesenchymal stromal cells". In : *Journal of Biological Chemistry* 285.38, p. 29270-29278.

Ohser, J., W. Nagel et K. Schladitz (2002). "The Euler number of discretized sets—on the choice of adjacency in homogeneous lattices". In : *Morphology of condensed matter*. Springer, p. 275-298.

Ohser, J., W. Nagel et K. Schladitz (2003). "The Euler number of discretised sets–surprising results in three dimensions". In : *Image Analysis & Stereology* 22.1, p. 11-19.

Ohser, J. et K. Schladitz (2009). *3D images of materials structures: processing and analysis*. John Wiley & Sons.

Ostwald, W. (1902). *Über Katalyse: Vortrag gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg am 26. September 1901*. Verlag von S. Hirzel.

Park, K.S. et al. (2006). "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.27, p. 10186-10191.

Parviainen, R. (2007). "Estimation of bond percolation thresholds on the Archimedean lattices". In : *J. Phys. A: Math. Theor.* 40.

Pech, D. (1984). "Etude de la perméabilité de lits compressibles constitués de copeaux de bois partiellement destructurés". Thèse de doct.

Penman, H.L. (1940). "Gas and vapour movements in the soil: I. The diffusion of vapours through porous solids". In : *The Journal of Agricultural Science* 30.3, p. 437-462.

Perego, C. et al. (2013). "Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions". In : *Microporous and mesoporous materials* 166, p. 37-49.

Petersen, E.E. (1958). "Diffusion in a pore of varying cross section". In : *AIChE Journal* 4.3, p. 343-345.

Peyrega, C. et D. Jeulin (2013). "Estimation of tortuosity and reconstruction of geodesic paths in 3D". In : *Image Analysis & Stereology* 32.1, p. 27-43.

Peyrega, C. et al. (2011). "3D morphological characterization of phonic insulation fibrous media". In : *Advanced Engineering Materials* 13.3, p. 156-164.

Phan, A. et al. (2010). "O, Keeffe, M.; Yaghi, OM". In : *Acc. Chem. Res* 43.1, p. 58-67.

Philipse, A.P. (1996). "The random contact equation and its implications for (colloidal) rods in packings, suspensions, and anisotropic powders". In : *Langmuir* 12.5, p. 1127-1133.

Plougonven, E.P.Y. (2009). "Lien entre la microstructure des matériaux poreux et leur perméabilité: mise en évidence des paramètres géométriques et topologiques influant sur les propriétés de transport par analyses d'images microtomographiques". Thèse de doct. Bordeaux 1.

plug im! (2018). *plug im!: an open access and customizable software for signal and image processing*. url : `https://www.plugim.fr`.

Poincaré, M.H. (1904). "Cinquième complément à l'analysis situs". In : *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo (1884-1940)* 18.1, p. 45-110.

Preteux, F.J. et N. Merlet (1991). "New concepts in mathematical morphology: the topographical and differential distance functions". In : *Image Algebra and Morphological Image Processing II*. T. 1568. International Society for Optics et Photonics, p. 66-78.

Quiblier, J.A. (1984). "A new three-dimensional modeling technique for studying porous media". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 98.1, p. 84-102.

Radon, J. (1917a). "On the determination of functions from their integrals along certain manifolds". In : *Ber. Verh. Sachs. Akad. Wiss.* 69, p. 262-277.

Radon, J. (1917b). "Uber die bestimmung von funktionen durch ihre integralwerte langs gewissez mannigfaltigheiten". In : *Ber. Verh. Sachs. Akad. Wiss. Leipzig, Math Phys Klass* 69.

Ragnemalm, I. (1989). *Contour processing distance transforms*. Universitetet i Linköping/Tekniska Högskolan i Linköping. Institutionen för ...

Ragnemalm, I. (1993). "The Euclidean distance transform in arbitrary dimensions". In : *Pattern Recognition Letters* 14.11, p. 883-888.

Rana, M.S. et al. (2007). "Hydrotreating of Maya crude oil: I. effect of support composition and its pore-diameter on asphaltene conversion". In : *Petroleum science and technology* 25.1-2, p. 187-199.

Rappaz, B. et al. (2005). "Measurement of the integral refractive index and dynamic cell morphometry of living cells with digital holographic microscopy". In : *Optics express* 13.23, p. 9361-9373.

Raybaud, P. et H. Toulhoat (2013). *Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application*. Editions Technip.

Rintoul, M.D. et S. Torquato (1997). "Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model". In : *Journal of Physics A: Mathematical and General* 30.16, p. L585.

Roberts, N., M. Reed et G. Nesbitt (1997). "Estimation of the connectivity of a synthetic porous medium". In : *Journal of Microscopy* 187.2, p. 110-118.

Rogers, G. (2016). "Random walk analysis for reflection and transmission of turbid media". In : *Color Research & Application* 41.6, p. 580-584.

Rogers, G. et al. (2017). "Multiple-path model of spectral reflectance of a dyed fabric". In : *JOSA A* 34.5, p. 721-725.

Rosenfeld, A. (1969). "Picture processing by computer". In : *ACM Computing Surveys (CSUR)* 1.3, p. 147-176.

Rosenfeld, A. (1976). *Digital picture processing*. Academic press.

Rosenfeld, A. et J.L. Pfaltz (1966). "Sequential operations in digital picture processing". In : *Journal of the ACM (JACM)* 13.4, p. 471-494.

Rosenfeld, A. et J.L. Pfaltz (1968). "Distance functions on digital pictures". In : *Pattern recognition* 1.1, p. 33-61.

Russ, Stefanie (2009). "Exact calculation of the tortuosity in disordered linear pores in the Knudsen regime". In : *Physical Review E* 80.6, p. 061133.

Rutovitz, D. (1968). "Data structures for operations on digital images". In : *Pictorial pattern recognition*, p. 105-133.

Rutovitz, D. (1978). "Expanding picture components to natural density boundaries by propagation methods. The notions of fall-set and fall-distance". In : *Proc. 4th International Joint Conference on Pattern Recognition, Kyoto, Japan, Nov*, p. 7-10.

Saha, P.K., G. Borgefors et G. S. di Baja (2016). "A survey on skeletonization algorithms and their applications". In : *Pattern Recognition Letters* 76, p. 3-12.

Sahimi, M. (1993). "Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing". In : *Reviews of modern physics* 65.4, p. 1393.

Sahimi, M. (1994). *Applications of percolation theory*. CRC Press.

Sahimi, M. (2011). *Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches*. John Wiley & Sons.

Salunkhe, R.R., Y.V. Kaneti et Y. Yamauchi (2017). "Metal–Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects". In : *ACS nano*.

Santaló, L.A. (1976). "Integral geometry and geometric probability Encyclopedia of Mathematics and its Applications". In : *Reading: Addison Wesley*.

Santin, C.M.T. et al. (2017). "Comparison of macauba and soybean oils as substrates for the enzymatic biodiesel production in ultrasound-assisted system". In : *Ultrasonics sonochemistry* 35, p. 525-528.

Saomoto, H. et J. Katagiri (2015). "Direct comparison of hydraulic tortuosity and electric tortuosity based on finite element analysis". In : *Theoretical and Applied Mechanics Letters* 5.5, p. 177-180.

Savary, L., D. Jeulin et A. Thorel (1999). "Morphological analysis of carbon-polymer composite materials from thick sections". In : *Acta Stereologica*.

Schleicher, D. (2007). "Hausdorff dimension, its properties, and its surprises". In : *The American Mathematical Monthly* 114.6, p. 509-528.

Schmitt, M. et J. Mattioli (2013). *Morphologie mathématique*. Presses des MINES.

Schneider, R. (2014). *Convex bodies: the Brunn–Minkowski theory*. 151. Cambridge university press.

Sengoz, B., A. Topal et C. Gorkem (2013). "Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives". In : *Construction and Building Materials* 43, p. 242-252.

Serra, J. (1969). *Introduction à la morphologie mathématique*. Centre de morphologie mathématique de Fontainebleau.

Serra, J. (1980). "The Boolean model and random sets". In : *Computer Graphics and image Processing*. T. 12. Academic Press, Inc., p. 99-126.

Serra, J. (1981). "The Boolean model and random sets". In : *Image Modeling*. Elsevier, p. 343-370.

Serra, J. (1982). *Image analysis and mathematical morphology*. Academic Press, Inc.

Serra, J. (2000). *Notions de base, Cours Morphologie Mathématique*.

Serra, J. et al. (1988). "Mathematical morphology for Boolean lattices". In : *Image Analysis and Mathematical Morphology, II: Theoretical Advances*, p. 37-58.

Shen, L. et Z. Chen (2007). "Critical review of the impact of tortuosity on diffusion". In : *Chemical Engineering Science* 62.14, p. 3748-3755.

Silva, L.N. et al. (2016). "Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C". In : *Fuel* 164, p. 329-338.

Šimáček, P. et al. (2009). "Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel". In : *Fuel* 88.3, p. 456-460.

Šimáček, P. et al. (2011). "Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil". In : *Fuel* 90.7, p. 2473-2479.

Sing, K. (2001). "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials". In : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187, p. 3-9.

Singh, S.P. et D. Singh (2010). "Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review". In : *Renewable and sustainable energy reviews* 14.1, p. 200-216.

Sinkler, W. et al. (2015). "Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy and In Situ XAFS Structural Characterization of Pt/γ-Al2O3 Nanoparticles". In : *ChemCatChem* 7.22, p. 3779-3787.

Soille, P. (2013). *Morphological image analysis: principles and applications*. Springer Science & Business Media.

Soille, P. et J.-F. Rivest (1996). "On the validity of fractal dimension measurements in image analysis". In : *Journal of visual communication and image representation* 7.3, p. 217-229.

Song, C. (2003). "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". In : *Catalysis today* 86.1, p. 211-263.

Song, C. (2006). "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO 2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing". In : *Catalysis today* 115.1, p. 2-32.

Song, H. et al. (2013). "Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite". In : *Fuel processing technology* 116, p. 52-62.

Sonntag, U., D. Stoyan et H. Hermann (1981). "Random set models in the interpretation of small-angle scattering data". In : *Physica Status Solidi. A, Applied Research* 68.1, p. 281-288.

Steen, E. van et M. Claeys (2008). "Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid (BTL)-Process". In : *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 31.5, p. 655-666.

Stenzel, O. et al. (2016). "Predicting effective conductivities based on geometric microstructure characteristics". In : *AIChE Journal* 62.5, p. 1834-1843.

Stich, T. (2012). "GPUGeoS: Geodesic Distance Transforms for Image and Video Editing". In :

Stoyan, D. (1988). "Thinnings of point processes and their use in the statistical analysis of a settlement pattern with deserted tillages". In : *Statistics* 19.1, p. 45-56.

Stoyan, D. (1998). "Random sets: models and statistics". In : *International Statistical Review* 66.1, p. 1-27.

Stoyan, D. (2006). "On estimators of the nearest neighbour distance distribution function for stationary point processes". In : *Metrika* 64.2, p. 139-150.

Stoyan, D. et M. Schlather (2000). "Random sequential adsorption: relationship to dead leaves and characterization of variability". In : *Journal of Statistical Physics* 100.5-6, p. 969-979.

Strand, R., B. Nagy et G. Borgefors (2011). "Digital distance functions on three-dimensional grids". In : *Theoretical Computer Science* 412.15, p. 1350-1363.

Struik, D.J. (1961). *Lectures on classical differential geometry*. Courier Corporation.

Sun, Y. et al. (2011). "Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III)". In : *Desalination* 277.1-3, p. 121-127.

Tagliasacchi, A. et al. (2016). "3D Skeletons: A State-of-the-Art Report". In : *Computer Graphics Forum*. T. 35. 2. Wiley Online Library, p. 573-597.

Tahmasebi, P. (2018). "Accurate modeling and evaluation of microstructures in complex materials". In : *Physical Review E* 97.2, p. 023307.

Takahashi, K. et S. Yamanaka (2006). "Induction of pluripotent stem cells from mouse embryonic and adult fibroblast cultures by defined factors". In : *cell* 126.4, p. 663-676.

Takahashi, K. et al. (2007). "Induction of pluripotent stem cells from adult human fibroblasts by defined factors". In : *cell* 131.5, p. 861-872.

Talbot, H. (2010a). *Introduction à la Morphologie Mathématique, Théorie et applications, version 2.0.*

Talbot, H. (2010b). "Introduction à la Morphologie Mathématique". In : *Théorie et applications, version* 2, p. 20.

Talebian-Kiakalaieh, A., N.A.S. Amin et H. Mazaheri (2013). "A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil". In : *Applied Energy* 104, p. 683-710.

Tamele, M.W. (1950). "Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalyst". In : *Discussions of the Faraday Society* 8, p. 270-279.

Taylor, H.S. (1925). "A theory of the catalytic surface". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 108.745, p. 105-111.

Teichmann, J., F. Ballani et K.G. van den Boogaart (2013). "Generalizations of Matérn's hard-core point processes". In : *Spatial Statistics* 3, p. 33-53.

Terrill, R.H. et al. (1995). "Monolayers in three dimensions: NMR, SAXS, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol stabilized gold clusters". In : *Journal of the American Chemical Society* 117.50, p. 12537-12548.

Thiel, É. et A. Montanvert (1992). "Chamfer masks: Discrete distance functions, geometrical properties and optimization". In : *Proceedings., 11th IAPR International Conference on Pattern Recognition. Vol. III. Conference C: Image, Speech and Signal Analysis,* IEEE, p. 244-247.

Thomas, S.M. et Y.-T. Chan (1989). "A simple approach for the estimation of circular arc center and its radius". In : *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 45.3, p. 362-370.

Thovert, J.F., J. Salles et P.M. Adler (1993). "Computerized characterization of the geometry of real porous media: their discretization, analysis and interpretation". In : *Journal of microscopy* 170.1, p. 65-79.

Thulasiraman, K. et M.N.S. Swamy (1992). *Graphs: theory and algorithms*. Wiley Online Library.

Tian, F. et al. (2014). "Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y". In : *Fuel Processing Technology* 128, p. 176-182.

Tierny, J. (2017). "Introduction to topological data analysis". In :

Toivanen, P.J. (1992). "Fast image compression using distance function on curved space". In : *Visual Communications and Image Processing'92*. T. 1818. International Society for Optics et Photonics, p. 877-885.

Toivanen, P.J. (1993). "Image compression by selecting control points using distance function on curved space". In : *Pattern recognition letters* 14.6, p. 475-482.

Toivanen, P.J. (1996). "New geodosic distance transforms for gray-scale images". In : *Pattern Recognition Letters* 17.5, p. 437-450.

Torquato, S. et B. Lu (1993). "Chord-length distribution function for two-phase random media". In : *Physical Review E* 47.4, p. 2950.

Tran, V.-D. et al. (2014). "Inverse problem approach for the alignment of electron tomographic series". In : *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles* 69.2, p. 279-291.

Ustinov, E.A. (2009). "Modeling of N2 adsorption in MCM-41 materials: Hexagonal pores versus cylindrical pores". In : *Langmuir* 25.13, p. 7450-7456.

Van Brakel, J. et P.M. Heertjes (1974). "Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor". In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17.9, p. 1093-1103.

Van Vliet, O.P.R., A.P.C. Faaij et W.C. Turkenburg (2009). "Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: a carbon, energy flow and cost analysis". In : *Energy Conversion and Management* 50.4, p. 855-876.

Veriansyah, B. et al. (2012). "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts". In : *Fuel* 94, p. 578-585.

Vermeiren, W. et J.-P. Gilson (2009). "Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry". In : *Topics in Catalysis* 52.9, p. 1131-1161.

Verwer, B.J.H. (1991). "Local distances for distance transformations in two and three dimensions". In : *Pattern Recognition Letters* 12.11, p. 671-682.

Vignoles, G.L. (1995). "Modelling binary, Knudsen and transition regime diffusion inside complex porous media". In : *Le Journal de Physique IV* 5.C5, p. C5-159.

VINCENT, L. (1992). "Morphological algorithms". In : *OPTICAL ENGINEERING-NEW YORK-MARCEL DEKKER INCORPORATED-* 34, p. 255-255.

VINCENT, L. (1993). "Morphological Grayscale Reconstruction in Image Analysis: Applications and E cient Algorithms". In : *IEEE transactions on image processing* 2.2, p. 176-201.

VORONOI, G. (1908). "Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites." In : *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 133, p. 97-178.

VOSSEPOEL, A.M., A.W.M. SMEULDERS et K. van den BROEK (1979). "DIODA: delineation and feature extraction of microscopical objects". In : *Computer Programs in Biomedicine* 10.3, p. 231-244.

WAHL, F. (2019). *Rapport interne IFPEN*.

WANG, H. et al. (2015). "Modelling mesoporous alumina microstructure with 3D random models of platelets". In : *Journal of microscopy* 260.3, p. 287-301.

WANG, H. et al. (2017). "Numerical Simulation of Hindered Diffusion in γ-Alumina Catalyst Supports". In : *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles* 72.2, p. 8.

WEBER, O. et al. (2008). "Parallel algorithms for approximation of distance maps on parametric surfaces". In : *ACM Transactions on Graphics (TOG)* 27.4, p. 104.

WERNERT, V., R. BOUCHET et R. DENOYEL (2010). "Influence of molecule size on its transport properties through a porous medium". In : *Analytical chemistry* 82.7, p. 2668-2679.

WILLIAM, J. et R. MEHL (1939). "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth". In : *Trans. Metall. Soc. AIME* 135, p. 416-442.

WILLIAMS, D.B. et C.B. CARTER (1996). "The transmission electron microscope". In : *Transmission electron microscopy*. Springer, p. 3-17.

WORRING, M. et A.W.M. SMEULDERS (1993). "Digital curvature estimation". In : *CVGIP: Image understanding* 58.3, p. 366-382.

WOSZUK, A. et W. FRANUS (2016). "Properties of the warm mix asphalt involving clinoptilolite and Na-P1 zeolite additives". In : *Construction and Building Materials* 114, p. 556-563.

WOSZUK, A. et al. (2017). "Effect of zeolite properties on asphalt foaming". In : *Construction and Building Materials* 139, p. 247-255.

WU, Y. et al. (2018). "Extended depth-of-field in holographic imaging using deep-learning-based autofocusing and phase recovery". In : *Optica* 5.6, p. 704-710.

YAAKOB, Z. et al. (2013). "Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil". In : *Renewable and sustainable energy reviews* 18, p. 184-193.

YAMADA, H. (1984). "Complete Euclidean distance transformation by parallel operation". In : *ICPR Proceedings*, p. 69-71.

YAN, K. et A. CHEN (2013). "Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu–Cr catalyst". In : *Energy* 58, p. 357-363.

YE, Q.-Z. (1988). "The signed Euclidean distance transform and its applications". In : *[1988 Proceedings] 9th International Conference on Pattern Recognition*. IEEE, p. 495-499.

YONGJIN, F. et Y. BOMING (2007). "Fractal dimension for tortuous streamtubes in porous media". In : *Fractals* 15.04, p. 385-390.

YOUNG, I.T., J.E. WALKER et J.E. BOWIE (1974). "An analysis technique for biological shape. I". In : *Information and control* 25.4, p. 357-370.

YUSUF, N.N.A.N., S.K. KAMARUDIN et Z. YAAKUB (2011). "Overview on the current trends in biodiesel production". In : *Energy conversion and management* 52.7, p. 2741-2751.

ZHANG, Z., Y. TAN et M. ZHONG (2011). "Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite". In : *Desalination* 276.1-3, p. 246-252.