

**Habilitation à Diriger des Recherches  
de l'Université  
Lille 1 des Sciences et Technologies**

Spécialité  
Mécanique des Matériaux - Génie Civil

Présentée par  
**Catherine A. Davy**

**Influences de la microstructure  
sur les propriétés mécaniques et hydrauliques  
des matériaux poreux cohérents**

**Version du 14 décembre 2010**

Soutenue le 8 décembre 2010 devant le jury composé de :

M. J.F. Shao	Professeur, Polytech'Lille	Président
M. L. Dormieux	Professeur, ENPC/LMSGC	Rapporteur
M. B. Gatmiri	ANDRA	Rapporteur
M. L. Jeannin	GDF/Suez	Rapporteur
M. J. Talandier	ANDRA	Membre
M. F. Skoczylas	Professeur, EC Lille	Directeur scientifique

Laboratoire de Mécanique de Lille, UMR 8107  
Ecole Centrale de Lille  
B.P 48, 59651 Villeneuve d'Ascq cedex, France



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Curriculum vitae</b>	<b>7</b>
1.1 Etat civil . . . . .	7
1.2 Parcours complet . . . . .	8
1.3 Activités d'enseignement . . . . .	10
1.4 Synthèse des activités de recherche . . . . .	13
1.5 Collaborations industrielles et institutionnelles . . . . .	15
1.6 Activités d'expertise . . . . .	17
1.7 Contribution à la formation par la recherche . . . . .	18
1.8 Liste des publications . . . . .	19
<b>2 Travaux de recherche antérieurs à l'intégration du LML</b>	<b>25</b>
2.1 Travaux en post-doctorat à l'Université de Cambridge, Angleterre : matériau granulaire et comportement triaxial . . . . .	25
2.2 Travaux en post-doctorat à l'EMI9903 (équipe mixte INSERM) : microstructure de l'os trabéculaire naturel ou substitué . . . . .	30
<b>3 Microstructure et propriétés macroscopiques des géomatériaux poreux : argilite, bentonite, grès</b>	<b>34</b>
3.1 Capacités de scellement de l'argilite macro-fissurée ou en présence d'une interface	34
3.2 Production de gaz au travers de grès "tight" : effets du confinement et du degré de saturation en eau . . . . .	50
<b>4 Matériaux artificiels</b>	<b>56</b>
4.1 Microstructure et propriétés de transport capillaire et advectif des GDL ( <i>Gas Diffusion Layers</i> ) des piles à combustible à hydrogène de type PEMFC . . . . .	56
4.2 Microstructure et propriétés macroscopiques des matériaux cimentaires . . . . .	65
<b>Conclusion - Perspectives : proposition d'un projet de recherche</b>	<b>102</b>
<b>A Aspects théoriques</b>	<b>107</b>
A.1 Notions de Thermodynamique des Processus Irréversibles . . . . .	108
A.2 Application aux milieux poreux <i>saturés</i> . . . . .	112
A.3 Application aux milieux poreux partiellement saturés . . . . .	121
A.4 Une approche micro-mécanique du comportement des matériaux cohérents . . . . .	132
A.5 Une approche micro-mécanique du comportement des matériaux granulaires : l'approche de Rowe . . . . .	136

<b>B Aspects méthodologiques</b>	<b>139</b>
B.1 Moyens expérimentaux disponibles au laboratoire . . . . .	139
B.2 Méthodes d'identification de grandeurs poro-élastiques du matériau homogène isotrope . . . . .	146
B.3 Méthodes d'identification de la perméabilité . . . . .	148
B.4 Outils statistiques simples . . . . .	155
B.5 Méthodes d'identification de la microstructure . . . . .	156
<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>

# Introduction

Ce document fait le bilan de neuf années d'enseignement et de recherches consécutives à ma thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'ENS Cachan (LMT), soutenue le 30 octobre 2001. Ces années m'ont permis d'aborder plusieurs thématiques scientifiques. A quelques exceptions près, leur fil conducteur est le comportement mécanique et hydraulique des matériaux composites cohérents, avec une *approche essentiellement expérimentale*.

La majorité des matériaux que j'ai pu étudier est de nature poreuse : il s'agit de matériaux à matrice cimentaire, mais aussi de géomatériaux de type argileux (argilite, bentonite) ou siliceux (grès), de matériaux de faible épaisseur (*Gas Diffusion Layer* faites de torons de carbone tissés, dans les cœurs de piles à combustible à hydrogène), et aussi de l'os trabéculaire. En tenant compte de leur nature composite, il est judicieux d'étudier le comportement de tous ces matériaux par une approche poro-mécanique [Coussy, 1991, Coussy, 2004], voire micro-poro-mécanique [Dormieux et al., 2006]. J'ai également eu la chance d'investiguer le comportement de matériaux granulaires (cristaux de sucre raffiné, assemblages de billes métalliques), et d'y appréhender la notion fondamentale d'indéformabilité de la matrice solide poreuse. En complément de ce parcours, de courtes incursions dans le domaine de la Mise en Forme des Procédés (*Friction Stir Welding*) et dans les Sciences de la Conception (Génie Industriel) m'ont permis d'élargir notablement ma culture scientifique.

Les problématiques que j'ai pu aborder sont toutes liées à des *applications industrielles*, issues du vaste domaine des *Sciences Physiques pour l'Ingénieur*. Elles sont également toutes incluses dans les problématiques de recherches *relevant de la 60<sup>ème</sup> section CNU*. Dans ce cadre, j'ai participé à la *conception d'expérimentations originales* aussi représentatives que possible des sollicitations subies par le matériau *in situ*, mais aussi à leur mise au point et à leur réalisation. Les phénomènes que j'ai pu étudier présentent la particularité d'être généralement *couplés*.

## Comportement triaxial d'un matériau granulaire de faible résistance

Lors de mon post-doctorat à l'Université de Cambridge (Royaume-Uni), la problématique consistait à mieux comprendre la centrifugation du sucre raffiné, sous forme de cristaux et encore imbibé de mélasse en fin de fabrication, afin de rendre le procédé de séchage continu et donc moins coûteux. Ce travail s'est fait dans le cadre d'un partenariat avec le fabricant de centrifugeuses industrielles Broadbent Ltd (fournisseur de Tate & Lyle et British Sugar). Les sollicitations mécaniques, représentatives de celles subies *in situ* et inférieures à 100kPa, sont adaptées au niveau relativement faible de contraintes admissibles par ce type de matériau. Ainsi, mon travail a impliqué la mise au point et la réalisation d'un essai mécanique original, sous sollicitations triaxiales hydrostatiques superposées à un déviateur, à degré de saturation variable. Les essais ont été analysés en utilisant l'approche de Rowe. L'effet de la densité initiale, de la vitesse de déformation et de la distribution de taille de grains ont été évaluées au moyen de tests statistiques

simples.

### **Contribution à la caractérisation de la repousse osseuse après injection d'un substitut osseux à particules distribuées**

Par la suite, j'ai effectué un second post-doctorat à l'EMI 99-03 (maintenant LIOAD, Laboratoire d'Ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire, INSERM UMR 791) située à la Faculté de Chirurgie Dentaire de Nantes, et en collaboration avec le LMM (Laboratoire de Mécanique et Matériaux, maintenant GeM, Ecole Centrale de Nantes) et l'IRCCyN (Institut de Recherches en Communication et Cybernétique de Nantes, Ecole Centrale de Nantes). L'équipe du LIOAD est notamment spécialisée dans la conception et l'industrialisation d'un substitut osseux injectable (*Injectable Bone Substitute* ou IBS). Il se présente sous forme d'une pâte chargée de particules d'hydroxyapatite, qui est le constituant minéral principal de l'os. La distribution de taille de particules devait être optimisée afin d'obtenir une résistance mécanique maximale de l'os substitué en un minimum de temps de repousse. Ce post-doctorat m'a permis de quantifier, à partir de l'analyse d'images 2D issues du Microscope Electronique à Balayage (MEB), les paramètres caractéristiques de la repousse osseuse après injection de l'IBS, en fonction du temps. Le partenaire associé à ces travaux était Biomatlante, entreprise créée par des membres de l'équipe de recherches d'accueil.

### **Réalisation d'un banc d'essai de soudage sans métal d'apport, le *Friction Stir Welding***

L'année suivante m'a permis de m'investir davantage au LMM (maintenant GeM, Ecole Centrale de Nantes), pendant cinq mois. J'ai pu y mettre au point et y réaliser, grâce aux moyens matériels et humains existants au laboratoire, un banc d'essai de *Friction Stir Welding* (FSW). Le FSW est un procédé de soudage sans métal d'apport, qui permet de souder ensemble des plaques d'aluminium de nuances différentes, et qui intéresse particulièrement l'industrie aéronautique (Airbus/EADS est implanté dans la région nantaise). Aujourd'hui, il est même possible de souder ensemble du cuivre et de l'aluminium par ce procédé. Le FSW consiste à faire tourner à grande vitesse un outil incliné, de forme plus ou moins galbée, afin de mettre les métaux des deux plaques à assembler sous forme de pâte, mais en restant en dessous du point de fusion des matériaux. L'amalgame des matériaux pâteux se fait grâce au mouvement de rotation de l'outil, qui avance également lentement pour réaliser le cordon de soudure. Les premiers cordons de soudure réalisés ont pu être préparés et observés au MEB.

### **Contributions au comportement des géomatériaux cohérents et des matériaux cimentaires**

Mon intégration de l'équipe de recherches en Génie Industriel de l'Ecole Centrale de Lille a eu lieu en février 2004, en même temps que se mettait en place une collaboration avec le Prof. F. Skoczylas, responsable de l'équipe de recherches en Génie Civil (Ecole Centrale de Lille et composante de l'ER4 au LML). L'équipe de F. Skoczylas dispose d'un savoir-faire en recherche expérimentale, axée sur les matériaux du Génie Civil plutôt que sur ses structures. Ce savoir-faire repose sur la conception et la mise au point de différents essais originaux. Les moyens de mesure concernent très spécifiquement les faibles perméabilités, en tant qu'indicateur de durabilité d'un matériau (mortiers, bétons), ou pour s'assurer de leurs capacités d'étanchéification (argilite, bentonite) ou à transmettre du gaz (grès). Le laboratoire est également spécialisé dans les

mesures de propriétés poro-mécaniques, qui, nous le verrons, permettent notamment d'identifier les phénomènes en jeu dans la dégradation thermique ou chimique des matériaux cimentaires.

### **Des géomatériaux pour le stockage profond de déchets nucléaires radioactifs : argilite et bentonite**

Dans ce cadre, j'ai contribué aux contrats de recherche de F. Skoczylas avec l'ANDRA, qui supervise la mise au point d'un site de stockage souterrain profond des déchets nucléaires radioactifs à moyenne et longue vie. Ce site est situé dans une couche géologique située autour de -500m, et composée d'une roche argileuse très peu perméable, l'argilite. Le creusement des tunnels, leur ventilation et leur exploitation génèrent une fissuration importante de l'argilite dans une zone appelée EDZ (*Excavation Damaged Zone*). Sans précaution, cette fissuration est susceptible de laisser fuir les radionucléides dans l'environnement (nappe phréatique et au-delà), de telle façon que l'argilite ne remplirait plus sa fonction première de barrière géologique étanche. Grâce à des mesures de faibles perméabilités réalisées au laboratoire, nous avons montré que l'argilite macro-fissurée recicatrise en présence d'un flux d'eau, qui est en relative abondance *in situ*. En cas de transport convectif de gaz et sous un confinement équivalent à celui subi *in situ*, la macro-fissure se referme partiellement, et de façon irréversible. Différents modèles micro-poro-mécaniques de l'argilite macro-fissurée ont été proposés pour décrire ce comportement hydraulique.

La bentonite est une argile gonflante prévue pour boucher les tunnels de stockage. Nous avons montré expérimentalement qu'en présence d'un flux d'eau, l'interface entre argilite et bentonite cicatrise également, et elle a une perméabilité équivalente à celle de l'argilite seule.

Par ailleurs, la pression d'entrée d'air a été identifiée au travers d'une argilite complètement saturée en eau et soumise à une contrainte hydrostatique de l'ordre de celle subie *in situ* (12 MPa), par un processus de montée en pression relativement lent. Que l'argilite ait subi une recicatrisation ou non, la pression d'entrée est similaire, de l'ordre de 4 à 5 MPa. Le même niveau de pression d'entrée est observé pour l'interface argilite/bentonite saturée en eau. Nous avons aussi montré que la modélisation thermo-hydro-poro-mécanique homogène, par éléments finis, de l'essai sur maquette réalisé au laboratoire, ne permet pas de reproduire les niveaux de pression d'entrée observés. En effet, le passage de gaz se fait de façon hétérogène au travers du matériau, par un phénomène dit de *capillary fingering* (ou digitation capillaire) [Hildenbrand et al., 2002] : par le phénomène de capillarité décrit par la loi de Laplace, le gaz désature progressivement certains pores jusqu'à se frayer un passage au travers du matériau, qui reste pour l'essentiel saturé en eau. Ce (ou ces) passages peuvent se refermer après la progression d'une petite quantité de gaz.

### **Des géomatériaux présents en production de gaz naturel : les grès**

L'équipe de F. Skoczylas collabore également avec GDF/Suez sur la problématique des réservoirs de gaz dits *tight* formés de grès très peu perméables, dont la production peut se révéler délicate. Leur perméabilité au gaz (et donc la capacité de production) est très sensible au confinement, au degré de saturation en eau, en lien avec la morphologie de l'espace poreux (distribution de taille de pores) et avec la micro-fissuration du matériau. Les grès sont constitués de grains de silice relativement bien cimentés entre eux, et marqués de veines argileuses plus ou moins abondantes.

### Des matériaux fins présents dans les piles à combustible à hydrogène : les GDL

De janvier 2007 à mi-mars 2010, j'ai été chargée de la contribution du laboratoire au projet ANR CHAMEAU, pour la Compréhension et AMélioration de la gestion de l'EAU dans les piles à combustible à hydrogène de type PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). La problématique était l'amélioration de la conception des piles PEMFC, par une meilleure connaissance des transferts d'eau en leur sein, qui sont déterminants vis-à-vis de leurs performances électriques. Nous avons travaillé sur un composant central de la pile, situé dans son cœur (ou AME, Assemblage Membrane-Electrode), et appelé GDL (*Gas Diffusion Layer*). Présentes à la fois du côté anode et du côté cathode, les GDL permettent de transférer les gaz (oxygène et hydrogène) jusqu'à la membrane centrale (le Nafion) où ont lieu les réactions d'oxydo-réduction qui permettent la génération d'électrons et de chaleur. Les GDL, faites de carbone graphite, servent également à conduire les électrons vers les électrodes, et à évacuer l'eau du cœur de pile. Deux spécificités des GDL sont (1) leur enduction partielle par du PTFE, qui les rend partiellement hydrophobes (en surface) et partiellement hydrophiles (dans l'épaisseur), et (2) leur faible épaisseur (de l'ordre de 200 microns) comparativement à leur taille moyenne de pore (de l'ordre de 15 microns).

Bien que d'autres phénomènes entrent en jeu au sein des GDL (la diffusion en particulier), il était important de mieux connaître leurs propriétés de transport convectif en régime diphasique eau & gaz, dans le sens transverse et parallèlement à leur plan. En se limitant aux propriétés dans le sens transverse, il s'agissait pour nous d'identifier les valeurs des perméabilités relatives dans les domaines de saturation partielle ou complète à l'eau (jusqu'à "noyade" de la pile), en fonction de la pression capillaire, puis du degré de saturation en eau.

### Les matériaux à matrice cimentaire : mortiers, bétons, coulis de ciment

Le Génie Civil concerne aussi les matériaux à matrice cimentaire, dont la microstructure est relativement riche et complexe. Ce sont des matériaux hygroscopiques, dont le comportement macroscopique est très sensible à l'eau présente au sein de leurs pores capillaires, au sein de leurs pores de gel de C-S-H, entre les feuillettes de C-S-H et également dans les molécules de portlandite qu'ils comportent.

Les matériaux cimentaires peuvent subir des dégradations thermiques, en conditions normales d'utilisation ou lors d'accidents (incendies dans des tunnels routiers ou ferroviaires), qui peuvent modifier à la fois leurs propriétés mécaniques (élasticité, rupture), poro-mécaniques et de transport convectif, c'est-à-dire leur durabilité. Au moyen d'une cellule triaxiale spécifique au sein de laquelle le matériau cimentaire est confiné et chauffé uniformément jusqu'à 105°C, nous avons mis en évidence un *effet bouchon* : le réseau poreux ne laisse plus passer de gaz, il le rejette, ainsi que de l'eau. Nous avons montré que l'eau capillaire, mais aussi structurale, présente dans les C-S-H, est vaporisée dans le réseau poreux, et tant qu'elle n'est pas évacuée, aucun gaz ne peut passer au travers du matériau. Cet effet est influencé par le degré de saturation en eau, par la taille de l'échantillon testé, par la morphologie du réseau poreux et par la microstructure de la matrice cimentaire.

La thèse de X.T. Chen a permis d'étudier l'effet d'un traitement thermique (cycle de chauffage/refroidissement jusqu'à 400°C) sur le comportement poro-mécanique drainé et sur la perméabilité (toujours prise comme indicateur de durabilité) d'un mortier normalisé. Ce type de traitement thermique induit des micro-fissurations dues notamment à la différence de dilatation entre agrégat siliceux et pâte de ciment, et à la déshydratation des C-S-H. En particulier, nous avons mis en évidence l'effet de la micro-fissuration sur la sensibilité au confinement du module

de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  (ou  $K_m$ ) : pour un mortier traité thermiquement à 400°C,  $K_s$  est plus élevé à faible confinement que pour un mortier non traité thermiquement, et  $K_s$  diminue avec le confinement. La représentativité de ce résultat a été évaluée par un test statistique simple, similaire à celui utilisé lors des travaux sur les matériaux granulaires à faible résistance. Par ailleurs, ce résultat est original par rapport à la littérature sur le sujet, où  $K_s$  est généralement supposé constant [Ulm et al., 2004]. Notre interprétation est qu'avant chargement, il existe des pores non connectés dans la matrice solide, que la micro-fissuration (due au traitement thermique) rend connectés : à faible confinement, il y a moins de pores occlus dans la matrice solide du mortier traité thermiquement, aussi son  $K_s$  est plus élevé que pour le mortier non traité thermiquement. Avec l'augmentation du confinement, les micro-fissures dues au traitement thermique se referment, parfois de façon irréversible, et la matrice solide comprend de plus en plus de pores occlus, de rigidité négligeable. A l'échelle macroscopique, on observe alors que le module de compressibilité  $K_s$  de la matrice solide diminue avec l'augmentation du confinement. Afin de valider cette interprétation, un essai original de mesure du volume poreux sous charge a été conçu. Il a permis de valider la présence, sous chargement hydrostatique, d'un volume poreux occlus dans la matrice solide du mortier traité thermiquement. Déjà mentionné par [Coussy, 2004], ce volume occlus est irréversible après un premier chargement hydrostatique en conditions drainées, et il augmente avec le confinement.

En complément des travaux sur le mortier normalisé traité thermiquement, un modèle de comportement thermo-mécanique macroscopique et prédictif, basé sur une approche thermodynamique, a été identifié à partir d'essais en compression uniaxiale et sous sollicitations triaxiales (confinement+déviateur); il a été validé au moyen d'essais en extension latérale. Un modèle micro-mécanique simple, issu de la littérature, a également été identifié afin de mettre en évidence l'augmentation de la densité de fissuration avec la température de traitement thermique. Dans les deux cas, la perméabilité sous charge, et sous température de traitement thermique variable, est décrite par une relation de nature phénoménologique.

Le laboratoire de Génie Civil développe également des activités liées au développement durable. C'est dans ce cadre que j'ai contribué à la problématique de la valorisation de déchets industriels par leur intégration dans des matériaux cimentaires. Les déchets concernés étaient soit sous forme de fines, issues de carrières d'agrégats de calcaire, soit sous forme de sédiments fluviaux ou marins pollués, traités par le procédé Novosol (brevet Solvay SA). Après traitement, les sédiments sont inertés vis-à-vis des polluants; ils ont la forme d'agrégats fragiles, très poreux, couverts d'une couche de particules fines. Au départ des recherches, il s'agissait de déterminer la plus grande quantité de déchets que l'on peut substituer au sable d'un mortier normalisé, sans perdre les performances du matériau non substitué, en terme mécanique et de durabilité (mesurée *via* la perméabilité au gaz). L'accroissement important des performances en présence de fines calcaires, ou de sédiments marins traités, a impliqué des recherches complémentaires pour comprendre leur origine physique. La thermogravimétrie a montré que ni les fines calcaires, réputées inertes chimiquement, ni les fines de sédiments traités, comportant une faible proportion de chlorure de sodium, n'induisent une accélération du processus d'hydratation du ciment. Les analyses au MEB montrent qu'il s'agit plutôt, pour les fines calcaires, d'une augmentation de la compacité de la pâte de ciment jusqu'à environ 15% de substitution. Pour les sédiments traités, jusqu'à 33% de substitution, il y a amélioration de l'interface entre agrégat de sable et pâte de ciment (ou ITZ, Interfacial Transition Zone) : elle ne présente plus d'amas de portlandite, et des zones plus denses que dans le mortier non substitué sont observées.

J'ai enfin collaboré à la problématique de la séquestration de CO<sub>2</sub>, qui est envisagée au sein

d'anciens puits pétroliers aujourd'hui bouchés, afin d'évaluer leur capacité à être suffisamment étanches en présence de gaz. Il s'agit d'un contrat de recherches du laboratoire (Profs. JF Shao et N. Burlion) avec Total. Après creusement, les puits sont consolidés par des tubes d'acier, dont l'interface avec la roche hôte est comblée par injection d'un coulis de ciment frais. Après leur exploitation, les puits sont également bouchés par du coulis de ciment. Dès sa mise en place *in situ*, le coulis de ciment mature dans des conditions de haute température (de l'ordre de 100°C) et de pression élevée (jusqu'à 60 MPa). Sur le long terme, malgré le phénomène de carbonatation, le coulis de ciment est susceptible d'être dégradé par la présence de CO<sub>2</sub>. En effet, celui-ci se dissout facilement dans l'eau présente *in situ*, l'acidifie, et diminue le pH habituellement basique de l'eau interstitielle du coulis de ciment. Cette dégradation, appelée lixiviation (ou *leaching*), se manifeste par la dissolution de la portlandite, puis des C-S-H. Elle est très dommageable aux capacités de séquestration du puits. Au laboratoire, la maturation et la lixiviation d'un coulis de ciment de composition industrielle ont été reproduites. Au moyen de deux expérimentations originales, il a été possible de quantifier l'évolution des propriétés poro-élastiques drainées et de l'étanchéité (mesurée par la perméabilité à l'eau) du matériau avant et après dégradation, à haute température (90°C), sans confinement ou sous confinement croissant.

Pour l'essentiel, ces travaux sont présentés de façon plus détaillée dans le document qui suit.

## Organisation du document

Le premier chapitre de ce manuscrit détaille mon parcours, les enseignements que j'ai assurés depuis septembre 1997, les thématiques de recherches que j'ai pu aborder, ainsi que d'autres activités du métier d'enseignant-chercheur (collaborations industrielles et institutionnelles, expertise scientifique, formation à la recherche). Il est clos par la liste complète de mes publications.

Pour éviter de surcharger le manuscrit, les annexes 1 et 2 synthétisent les contextes théoriques et méthodologiques qui sous-tendent l'ensemble de mes contributions, qui sont plutôt de nature applicative. On s'y reportera utilement en cas de besoin. Les chapitres 2, 3 et 4 se focalisent sur les activités de recherches après la thèse de doctorat. Le Chapitre 2 résume les résultats acquis avant mon intégration du Laboratoire de Mécanique de Lille (LML, UMR 8107), de novembre 2001 à septembre 2007. Le Chapitre 3 présente les travaux sur les géomatériaux auxquels j'ai contribué. Le Chapitre 4 concerne d'une part (1) les travaux originaux réalisés sur les composants situés au cœur des piles à combustibles à hydrogène (les GDL), dans le cadre du projet ANR CHAMEAU, et d'autre part (2) les matériaux à matrice cimentaires (mortiers, bétons, coulis de ciment). En conclusion, je propose différentes pistes sur les activités de recherche que je souhaite mener à court, moyen et long terme (projet de recherches).

# Chapitre 1

## Curriculum vitae

### 1.1 Etat civil

Catherine A. Davy, née Crestia, 36 ans,  
Mariée, trois enfants

Grade : Maître de conférences  
Section CNU : 60<sup>ème</sup>

Adresse professionnelle :

Ecole Centrale de Lille  
Cité Scientifique, BP 48  
59651 Villeneuve d'Ascq

Email :

[catherine.davy@ec-lille.fr](mailto:catherine.davy@ec-lille.fr)

Page web :

<http://cdavy.ec-lille.fr/>

Téléphone :

(+33).3.20.33.53.62

Fax :

(+33).3.20.33.53.52

## 1.2 Parcours complet

- Fév. 2004 - présent  
(6 ans 1/2) **Maître de conférences (60<sup>ème</sup> section CNU)  
à l'Ecole Centrale de Lille**  
Enseignante à Centrale et à Iteem : <http://iteem.ec-lille.fr/>  
Membre élue du Conseil d'Administration de l'Ecole Centrale de Lille  
Titulaire d'une **Prime d'Excellence Scientifique** (2009-2013)  
Titulaire d'une **Prime d'Encadrement Doctoral et Recherche** (2005-2009)
- \* Septembre 2007- présent (3 ans) :  
**Membre du Laboratoire de Mécanique de Lille  
(LML, UMR CNRS 8107)**  
au sein de l'Equipe de Génie Civil (Ecole Centrale de Lille)  
Thème de recherche : **Mécanique des matériaux poreux**,  
Direction scientifique : Prof. F. Skoczylas, LML
- \* Février 2004 - Août 2007 (3 ans 1/2) :  
**Mobilité thématique en Sciences de la Conception  
et Sciences de l'Education (70<sup>ème</sup> section CNU)**  
Chercheur au sein du Laboratoire de Génie Industriel de Lille  
(LGIL, EA 4344) dirigé par le Prof. J.P. Bourey  
Thèmes de recherche :  
- **Mécanique des matériaux poreux**,  
Direction scientifique : Prof. F. Skoczylas, LML  
- **Conception, éco-conception, ingénierie et cognition**  
Direction scientifique : Prof. Ph. Deshayes, LGIL
- Sept. 2003  
- Janv. 2004  
(5 mois) **A.T.E.R. à l'ENS Cachan antenne de Bretagne**  
Enseignante en classes préparatoires à l'Agrégation de Mécanique.  
Chercheur au Laboratoire de Mécanique et Matériaux (L.M.M.),  
aujourd'hui GeM (UMR CNRS 6183), Ecole Centrale Nantes/Univ. Nantes  
Thème de recherche : **Mécanique des procédés**
- Sept. 2002  
-Août 2003  
(1 an) **Post-doctorat à l'EMI 99-03,  
Faculté de Chirurgie Dentaire, Nantes**  
aujourd'hui Laboratoire d'Ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire  
(LIOAD, unité mixte INSERM/Université UMRS 791)  
Thème de recherche : **Mécanique des biomatériaux**  
Financement : Région des Pays de la Loire  
Vacations d'enseignement à l'Ecole Centrale de Nantes

- Avril 2001 -  
Août 2002  
(1 an 5 mois)      **Post-doctorat à l'Université de Cambridge, Grande-Bretagne**  
Département des Sciences pour l'Ingénieur (*Engineering Department*)  
Thème de recherche : **Mécanique des matériaux granulaires**  
Direction scientifique : Profs N. A. Fleck (responsable du Département)  
et M. D. Bolton (responsable du Geotechnical Group)  
Financement : Allocation monitorat normalien (5 mois) (*Junior Visitor*)  
puis contrat de *Research Associate* de l'Université de Cambridge (1 an)
- 30 octobre 2001      Soutenance de thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'ENS Cachan
- Sept. 1997  
-Nov. 2000  
(3 ans 3 mois)      Préparation d'un **Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle de l'ENS Cachan**  
Spécialité : Mécanique-Génie Mécanique-Génie Civil  
Thème de recherche : **Mécanique des matériaux composites**  
Directeur de thèse : Prof. D. Marquis  
(aujourd'hui directeur de l'INSA Toulouse)  
Financement : 4<sup>ème</sup> année d'études à l'ENS Cachan (1 an)  
puis Allocation monitorat normalien (2 ans 4 mois)
- Juin 1997      Obtention de l'**Agrégation externe de Mécanique (B1)**
- 1996-1997      **Elève normalienne en troisième année à l'ENS Cachan**  
Département de Génie Mécanique  
Préparation au concours de l'Agrégation externe de Mécanique (B1)
- Sept. 1996      Diplôme de **DEA (Master 2 recherche)**  
**en Génie Mécanique et Productique** de l'Université de Nantes
- Juin à Août 1996  
(3 mois)      Stage de DEA au Laboratoire d'Automatique de Nantes  
(actuellement Institut de Recherche en Communication  
et Cybernétique de Nantes - IRCCyN, UMR CNRS 6597)  
Thème de recherche : **Mécanique des structures souples**  
Encadrement : Prof. P. Chedmail  
(aujourd'hui directeur de l'Ecole Centrale de Nantes)  
et Prof. P. Depincé  
(aujourd'hui directeur des Etudes de l'Ecole Centrale de Nantes)
- Juin 1996      **Diplôme d'ingénieur de l'Ecole Centrale de Nantes**  
Option Conception-Fabrication-Productique
- 1993-1996  
Juillet à  
octobre 1995  
(4 mois)      Formation d'ingénieur, Ecole Centrale de Nantes  
Stage ingénieur chez Renault  
à Boulogne-Billancourt et à l'usine de Flins  
Domaine : **Mécanique des procédés**  
Encadrement : M. El Mouatassim
- 1991-1993      **Classes préparatoires aux Grandes Ecoles**  
Lycée Pierre de Fermat, Toulouse

### 1.3 Activités d'enseignement

#### 1.3.1 Activités d'enseignement à l'Ecole Centrale de Lille

Un premier tableau présente mes activités d'enseignement sur la période récente, de septembre 2007 à juillet 2010, puis un second tableau correspond à la période initiale, de février 2004 à juillet 2007.

Section CNU	Nom du module d'enseignement	Niveau	Type (cours,TD, TP)	Volumes horaires (h TD)		
				2007/08	2008/09	2009/10
60 <sup>ème</sup>	Mécanique des Milieux Continus	Bac+3	TD	16h	16h	-
	Résistance des Matériaux	Bac+3	TD	32h	26h	-
	Mécanique des Structures	Bac+3	TD	-	-	24h
	Technologie	Bac+1	TD,TP	16h	19h	-
	Fabrication Mécanique	Bac+3	TP	21h	21h	-
	Exposés Technologiques (Génie Civil)	Bac+5	TD	10h	20h	5h
	Béton	Bac+5	TP	-	-	8h
33 <sup>ème</sup>	Science des Matériaux	Bac+1	TP	16h	4h	-
		Bac+3	TD,TP	31h	48h	-
		Bac+4	TD,TP	57h	31h	26h
Génie Industriel	Encadrement de Projet	Bac+3	TD	2h	8h	4h
		Bac+5	TD	-	8h	-
TOTAL /h à effectuer				201h /192h	201h /192h	67h /38h

Section CNU	Nom du module d'enseignement	Niveau	Type (cours,TD, TP)	Volumes horaires (h TD)			
				2003/04	2004/05	2005/06	2006/07
60 <sup>ème</sup>	Mécanique des Solides indéformables	Bac+1 Bac+2	cours, TD, TP	23h -	13h 25h	- -	- -
	Mécanique des Fluides	Bac+2	cours, TD	-	14h	-	9h
	Technologie	Bac+1 Bac+3	TD,TP TD	32h 12h	16h 12h	2h -	19h -
	Fabrication Mécanique	Bac+3	TP	-	-	-	21h
33 <sup>ème</sup>	Science des Matériaux	Bac+1	TP	-	-	4h	-
		Bac+2	TP	-	-	-	5h
		Bac+3	TD, TP	53h	40h	60h	57h
		Bac+4	TD, TP	-	-	4h	41h
Génie Industriel	Analyse de la Valeur	Bac+1	TD	-	15h	15h	15h
	Méthodes d'innovation	Bac+2	cours/TD	-	11h	-	-
	Séminaire de Sciences de la Conception	Bac+5 Master Recherche	cours cours	- -	15h 5h	10h -	19h -
	Encadrement de Projet	Bac+1 Bac+3/+4 Bac+5	TD TD TD	- - -	5h 44h 12h	- 5h -	2h - 8h
TOTAL /h à effectuer				120h /112h	227h /192h	100h /96h	196h /192h

## 1.3.2 Activités d'enseignement avant d'intégrer l'Ecole Centrale de Lille

Années	Statut	Discipline	Type d'enseignement	Niveau	Volume horaire
Sept. 2003 -Janv. 04 (5 mois)	A.T.E.R. <b>ENS Cachan,</b> Antenne de Bretagne (Ker Lann)	-Mécanique des Fluides,  -Technologie de Construction  -Bureau d'Etudes  -Mécanique (générale, RDM, MMC)	cours, TD,  TP, leçons	classe  préparatoire  aux agrégations  de mécanique (B1)  et génie mécanique (B3)	83 h TD
2002-03	Vacataire <b>Ecole Centrale Nantes</b>	-Science des Matériaux, -Conception Assistée par Ordinateur	TD, TP,  Travaux en Autonomie	1 <sup>ère</sup> année d'école d'ingénieur	96 h TD
1997-2000	A.M.N. <b>ENS Cachan</b>	-Science des Matériaux,  -Micro- informatique, -Mécanique,  -Projet	TD,  TP,  leçons,  tutorat	licence,  DEA,  classe préparatoire à l'agrégation de mécanique (B1)	172 h TD

## 1.4 Synthèse des activités de recherche

Mes activités de recherche sont présentées en ordre chronologique inverse dans les tableaux ci-dessous.

Domaine	Thème de recherche	Direction scientifique	Principaux travaux et publications
<b>Mécanique des matériaux poreux</b> (60 <sup>ème</sup> Section CNU)	Propriétés mécaniques et de transport convectif des géomatériaux (argilite, bentonite, grès), des matériaux cimentaires, et des membranes de piles à combustible à hydrogène de type PEMFC : expérimentations et théorie	Prof. F.Skoczylas (LML)  Prof. L. Dormieux (collaboration LMSGC/ENPC)  Prof. J-F Shao (LML)  et E. Lemarchand (collaboration Institut Navier)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>8 articles de revue internationale à comité de lecture publiés</b></li> <li>- 1 article de revue internationale à comité de lecture <i>accepté après modifications</i></li> <li>- 2 articles de revue internationale à comité de lecture <i>soumis</i></li> <li>- 1 conférence invitée</li> <li>- 9 communications internationales avec actes</li> <li>- 1 article de revue nationale à comité de lecture</li> <li>- contribution à des contrats de recherches CERIB, GDF/Suez, ANDRA (F. Skoczylas)</li> <li>- contribution au projet ANR Chameau (avec F. Skoczylas)</li> </ul>
<b>Génie Industriel</b> (pas de section CNU)	Eco-conception et développement durable	Prof. Ph. Deshayes (LGIL/ Ecole Centrale Paris)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 conférence nationale</li> <li>- 1 encadrement de doctorant (A. Wignacourt, 50 % pendant 1 an)</li> </ul>
<b>Génie Industriel</b> (pas de section CNU)	Ingénierie, cognition, complexité	Prof. Ph. Deshayes (LGIL/ Ecole Centrale Paris)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 encadrement d'étudiant en stage de master de recherche GI (G. Rouger)</li> </ul>
<b>Sciences de l'Education</b> (70 <sup>ème</sup> Section CNU)	Analyse de la Valeur	M. Bigand, B.Yannou (collaboration LGI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 conférence internationale à comité de lecture</li> </ul>

Domaine	Thème de recherche	Direction scientifique	Principaux travaux et publications
<b>Mécanique des procédés</b> (60 <sup>ème</sup> Section CNU)	Soudage de tôles d'aluminium par Friction Stir Welding	Profs. A. Poitou et S. Marya (LMM/GeM)	- Mise au point d'un dispositif expérimental de Friction Stir Welding
<b>Mécanique des biomatériaux</b> (60 <sup>ème</sup> Section CNU)	Repousse osseuse, biomatériau et analyse d'images 2D	Profs. J.M. Bouler (EM INSERM 9903, Nantes) et B. Lamy (LMM/GeM)	- <b>1 article de revue internationale à comité de lecture</b> <i>publié</i> - 1 communication internationale
<b>Mécanique des matériaux granulaires</b> (60 <sup>ème</sup> Section CNU)	Comportement de différents agrégats sous sollicitations multiaxiales	Profs. N.A. Fleck et M.D. Bolton (Engineering Department et Geotechnical Group Cambridge, GB)	- <b>1 article de revue internationale à comité de lecture</b> <i>publié</i> - 4 rapports techniques en anglais
<b>Mécanique des matériaux composites</b> (60 <sup>ème</sup> Section CNU)	Validation d'un critère de rupture multiaxiale pour un composite carbone-carbone 3D	Prof. D. Marquis (LMT Cachan)	- <b>2 articles de revue internationale à comité de lecture</b> <i>publiés</i> - <b>1 brevet français</b> <i>publié</i> - 2 communications internationales avec actes
<b>Mécanique des Structures souples</b>	Expérimentations sur un robot souple trois axes	Profs. P. Chedmail et P. Depincé	- 1 manuscrit

## 1.5 Collaborations industrielles et institutionnelles

### 1.5.1 Relations avec le monde industriel et socio-économique

- 2004-présent      **Partenaire** : *ANDRA*,  
**Responsable scientifique** : Prof. F. Skoczylas,  
**Participants** : C. A. Davy, T. Dubois,  
**Nature du partenariat** : Contrats de recherches avec l'Ecole Centrale de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (LML),  
Publications associées : [2,3,4,7,9,14,15,20,22,23,24,28,32,33,42]
- Sept. 2009-présent      **Partenaire** : *GDF/Suez*,  
**Responsable scientifique** : Prof. F. Skoczylas,  
**Participants** : C. A. Davy, T. Dubois,  
**Nature du partenariat** : Contrat de recherches avec l'Ecole Centrale de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (LML)  
Publications associées : [44]
- Déc. 2006  
mars 2010      Participation au projet *ANR Chameau*,  
**Pilotage du projet** : CEA Grenoble  
Collaboration avec F. Skoczylas,  
**Participants (au LML)** : C. A. Davy, T. Dubois, F. Agostini  
Montant : 45 Keuros.  
Publications associées : [29,37]
- 2007      **Partenaire** : *CERIB*,  
**Responsable scientifique** : Prof. F. Skoczylas,  
**Participants** : C. A. Davy, X.T. Chen, Th. Dubois,  
**Nature du partenariat** : contrat de recherches avec l'Ecole Centrale de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (LML)  
Montant : 5 Keuros.  
Publications associées : [2,20,38]
- 2001-2002      **Partenaire** : *British Sugar*,  
**Responsable scientifique** : Prof. N. A. Fleck,  
**Participants** : C. Davy, Prof. M.D. Bolton,  
**Nature du partenariat** : Contrat de recherches, Université de Cambridge.  
Publications associées : [10,43,44,51,52,53]
- 1997-2000      **Partenaire** : *CEA DAM*,  
**Responsable scientifique** : Prof. D. Marquis,  
**Participants** : C. Davy, S. Calloch,  
**Nature du partenariat** : Contrat de recherches, ENS Cachan.  
Publications associées : [1,12,13,26,27,34,35,39,40,41,45,46,49,54,55,56,57]

### 1.5.2 Collaborations académiques

- 2007  
-présent **Partenaires** : Prof. L. Dormieux (LMSGC/ENPC)  
et E. Lemarchand (Institut Navier)  
**Responsables scientifiques** : Profs. L. Dormieux (LMSGC/ENPC)  
et F. Skoczylas (LML),  
**Nature de la participation** : Contribution au travail d'interprétation  
des phénomènes mécaniques et de transport au sein des matériaux argileux  
ou cimentaires  
Publications associées : **[3,4,22,23,28,33]**
- Sept. 2006 **Partenaire** : Prof. J.F. Shao (LML)  
-Juil. 2009 **Responsables scientifiques** : Profs. J.F. Shao et F. Skoczylas (LML)  
**Nature de la participation** : Contribution au travail de modélisation  
macroscopique prédictive et de modélisation micro-mécanique explicative  
(Thèse de doctorat de X.T. Chen)  
Publications associées : **[5,6,15,16,17,18,30,31]**
- 2008 **Partenaire** : OCDE (*Clay Club*)  
**Responsable** : H. Bock (Q&S Consult, Allemagne)  
**Nature de la participation** : Contribution à un rapport de synthèse  
sur l'auto-cicatrisation des roches argileuses  
Publication associée : **[42]**
- 2002-2003 **Partenaires** : *INSERM et CNRS*,  
**Responsable scientifique** : Prof. J.M. Bouler (EMI 99-03/LIOAD),  
**Chargée du projet (montage, réalisation)** : C. Davy,  
**Autres participants** : M. Lucas (IRCCyN), B. Lamy (LMM/GeM),  
et à l'EMI 99-03/LIOAD : O. Gauthier, P. Weiss, P. Pilet,  
**Nature du partenariat** : Financement d'un projet pluridisciplinaire  
entre le laboratoire de la Faculté de Chirurgie Dentaire, Nantes,  
et l'IRCCyN (laboratoire de l'Ecole Centrale de Nantes),  
**Montant** : 16 Keuros.  
Publications associées : **[11,25]**

## 1.6 Activités d'expertise

**Expertise de dossiers scientifiques**

- auprès de l'Union Européenne de *Marie Curie fellowships* (IEF, IIF et IOF) dans le cadre du **FP7**, en 2008 et 2009
- auprès du FCT (équivalent de l'ANR) au Portugal, de demandes de financement (jusqu'à 200 Keuros) dans le domaine *Biomaterials & BioMedical Engineering*, en 2007 et 2009
- auprès du Comité Français d'Evaluation de la Coopération Universitaire et Scientifique avec le Brésil (COFECUB) en 2009.

Relectrice (peer reviewing)

d'articles soumis aux revues internationales de rang A suivantes :

- *Journal of Materials Science* (Ed. Springer) depuis août 2004
- *Journal of the Physics and Chemistry of the Earth* (Ed. Elsevier) depuis 2008
- *Journal of Hydrology* (Ed. Elsevier) depuis 2009
- *International Journal of Applied Ceramic Technology* (Ed. Wiley-Blackwell) depuis 2010
- **Cement and Concrete Research** (Ed. Elsevier) depuis 2010.

## 1.7 Contribution à la formation par la recherche

- Thèses de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle
- **Depuis septembre 2010, co-encadrement d'un doctorant en Génie Civil (Jiangfeng Liu)**  
Ecole Doctorale : SPI ED072 (Ecole Centrale de Lille)  
Encadrement : C. Davy 50% avec F. Skoczylas 50%
  - **Depuis septembre 2009, co-encadrement d'une doctorante en Génie Civil (S. M'Jahad)**  
Ecole Doctorale : SPI ED072 (Ecole Centrale de Lille)  
Encadrement : C. Davy 50% avec F. Skoczylas 50%
  - **De septembre 2006 à juillet 2009, co-encadrement d'une doctorante en Génie Civil (X. T. Chen)**  
Ecole Doctorale : SPI ED072 (Ecole Centrale de Lille)  
Encadrement : C. Davy 50% avec F. Skoczylas 25% et J.F. Shao 25%,  
**Thèse soutenue le 6 juillet 2009 avec mention très honorable**  
(Nota : l'Ecole Centrale de Lille ne délivre pas de félicitations)  
Publications associées : **[2,5,6,16,17,18,20,30,31,38]**  
Devenir du docteur : XT Chen est qualifiée aux fonctions de maître de conférences (60<sup>ème</sup> Section CNU)  
et en CDI chez EDF (Département TEGG, Aix-en-Provence)
  - Contribution à une thèse de doctorat algérienne en Génie Civil (Y. Benachour)  
co-encadrée par F. Skoczylas et H. Houari,  
Thèse soutenue le 21 avril 2009  
avec mention très honorable et félicitations du jury  
Publications associées : **[8,19,21]**
  - Contribution à une thèse de doctorat en Génie Civil  
Ecole Doctorale : SPI ED072 (Ecole Centrale de Lille)  
(Wei Chen), dirigée par F. Skoczylas,  
démarrée le 1<sup>er</sup> septembre 2007  
Publications associées : **[2,3,20]**
- Mastères recherche en Génie Civil
- Co-encadrement à 80% chacune de deux étudiantes (Yixuan Han en avril-juin 2006 et He Yang 80% en avril-juin 2007)  
avec F. Skoczylas (20%)

## 1.8 Liste des publications

### 1.8.1 Brevet français

- [1] C. A. Davy, S. Calloch, N. Dahan, F. Hild, D. Marquis, et J.M. Virely, "Eprouvette et montage d'essai en contrainte triaxiale pour matériau fragile", Brevet français FR 2815713, publié le 26 avril 2002 (voir site internet de l'INPI : [www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)).

### 1.8.2 Articles de revues internationales à comité de lecture publiés ou en cours de publication

- [2] F. Agostini, C. A. Davy, F. Skoczylas, Th. Dubois, "Effect of microstructure and curing conditions upon the performance of a mortar added with Treated Sediment Aggregates (TSA)", *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 11, pp. 1609-1619 (10 pages), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.07.003>, 2010.
- [3] X. T. Chen, C. A. Davy, J.-F. Shao, F. Skoczylas, "Experimental and micro-mechanical analysis of the mechanical and transport properties of mortar containing heat-induced micro-cracks", *accepté par Cement and Concrete Composites*, Volume 32, Issue 9, pp. 678-685 (8 pages), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.016>, Octobre 2010.
- [4] X.T. Chen, Th. Rougelot, C. A. Davy, W. Chen, F. Agostini, F. Skoczylas, X. Bourbon, "Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature", *Cement and Concrete Research*, Volume 39, pp. 1139-1148 (10 pages), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.015>, 2009.
- [5] E. Lemarchand, C. A. Davy, L. Dormieux, W. Chen, F. Skoczylas, "Micromechanics Contribution to Coupled Transport and Mechanical Properties of Fractures", *Transport in Porous Media*, Volume 79, N. 3, pp. 335-358, <http://dx.doi.org/10.1007/s11242-008-9326-5>, 2009.
- [6] E. Lemarchand, C. A. Davy, L. Dormieux, F. Skoczylas, "Tortuosity Effects in Coupled Transport and Mechanical Properties of Fractured Geomaterials", *Transport in Porous Media*, Volume 84, N. 1, pp. 1-19, 2010.
- [7] X. T. Chen, J.-F. Shao, F. Skoczylas, C. A. Davy, "Experimental study and elastoplastic damage modeling of mortar with thermal effects", *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, <http://dx.doi.org/10.1002/nag.805>, mars 2009.
- [8] X. T. Chen, C. A. Davy, F. Skoczylas, J.-F. Shao, "Effect of heat-treatment and hydrostatic loading upon the poro-elastic properties of a mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, pp. 195-205 (11 pages), 2009.
- [9] C. A. Davy, F. Skoczylas, P. Lebon, T. Dubois, "Gas migration properties through an argillite/bentonite interface", *Applied Clay Science*, Vol. 42, Issues 3-4, pp.639-648, janvier 2009.
- [10] Y. Benachour, C. A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, "Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, pp. 727-736 (11 pages), 2008.
- [11] C. A. Davy, F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, P. Lebon, "Permeability of macro-cracked argillite under confinement : gas and water testing", *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 32, Issue 8, pp. 667-680 (14 pages), 2007.

- [12] C. A. Davy, M. D. Bolton, N. A. Fleck, "The shearing behaviour of a sugar aggregate", *Acta Materialia*, Vol. 52, Issue 12, pp. 3587-3601 (15 pages), 2004.
- [13] C. A. Davy, O. Gauthier, M.-F. Lucas, P. Pilet, B. Lamy, P. Weiss, G. Daculsi et J.-M. Bouler, "Assessment of Cancellous Bone Architecture after Implantation of an Injectable Bone Substitute", *Key Engineering Materials*, Vol. 254-256, pp. 55-58 (4 pages), 2004.
- [14] C. A. Davy, D. Marquis, "A multiaxial failure criterion for a brittle orthotropic composite", *Materials and Design*, Vol. 24, Issue 1, pp. 15-24 (10 pages), 2003.
- [15] C. A. Davy, D. Marquis, "Effect of a machining-induced defect on the tensile failure of a 3D composite material", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, Issue 6, pp. 1231-1238 (8 pages), 2003.

### 1.8.3 Conférences invitées

- [16] C. A. Davy, F. Skoczylas, Th. Dubois, "Self-sealing within Bure argillite : evidence and efficiency", *Rock Mechanics Analysis Workshop*, (NAGRA, Mont Terri Project), Conférence invitée de 30 minutes présentée par C. A. Davy, 3-4 juin 2009.

### 1.8.4 Communications internationales avec actes

- [17] G. Duveau, C. A. Davy, F. Skoczylas, JF Shao, "Creation of gas pathways through water-saturated argillite : experimental and numerical approaches", communication orale à la conférence internationale *4th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Nantes 29 mars - 1er avril 2010.
- [18] X.T. Chen, J.F. Shao, C. A. Davy, F. Skoczylas, "A contribution to the poro-mechanics of heat-treated mortars under confinement : experiments and micro-mechanical modelling", *Actes de la conférence internationale 4th International Biot Conference on Poromechanics*, (New York, USA), 8-10 juin 2009.
- [19] X. T. Chen, J.F. Shao, C. A. Davy, F. Skoczylas, "Elastoplastic modelling of cement-based materials and influence of temperature", *Actes de la conférence internationale International Symposium on Plasticity* (St Thomas, Virgin Islands, USA), janvier 2009.
- [20] X. T. Chen, C. A. Davy, F. Skoczylas, J.F. Shao, "Identification of poro-mechanical properties of heat-treated mortars under confinement", *Actes de la conférence internationale CONCREEP 2008* (Ise Shima, Japon), octobre 2008.
- [21] Y. Benachour, C. A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, "Effect of a high calcite filler addition upon microstructure and freeze/thawing resistance of a mortar", *Actes de la conférence internationale CONCREEP 2008* (Ise Shima, Japon), octobre 2008, *présentation orale en anglais par C. Davy*.
- [22] X. T. Chen, W. Chen, C. A. Davy, F. Agostini, F. Skoczylas, "Gas retention phenomenon in dry or partially-saturated concrete : permeability assessment", *Actes de la conférence internationale GEOPROC 2008* (Villeneuve d'Ascq, France), 1-5 juin 2008.
- [23] Y. Benachour, C. A. Davy, F. Skoczylas, H. Houari, "Performance assessment of a mortar added with high calcareous filler amounts", *Actes de la conférence internationale GEOPROC 2008* (Villeneuve d'Ascq, France), 1-5 juin 2008.

- [24] S. Cariou, C. A. Davy, F. Skoczylas, L. Dormieux, P. Lebon, J.-D. Barnichon, "Bentonite sealing efficiency : gas transport and swelling properties - Experimental and modelling approaches ", pp. 513-514 (1 page de résumé), Actes de la conférence internationale *3rd International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Lille (France), 17-20 septembre 2007.
- [25] E. Lemarchand, L. Dormieux, C. A. Davy, F. Skoczylas, "Micromechanics contribution to permeability-stress couplings in macro-fractured geomaterials", 1 page de résumé, Actes de la conférence internationale *Modelling of Heterogeneous Materials with Applications in Construction and Biomedical Engineering, ECCOMAS Thematic Conference*, Prague, République Tchèque, 25-27 juin 2007.
- [26] C. A. Davy, F. Skoczylas, P. Lebon, J.-D. Barnichon, "Experimental study of macro-cracked argillite permeability : gas and water testing", pp.209-210, (1 page de résumé), Actes de la conférence internationale *2nd International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Tours (France), 14-18 mars 2005, *présentation orale en anglais par C. Davy*.
- [27] C. A. Davy, O. Gauthier, M.-F. Lucas, P. Pilet, B. Lamy, P. Weiss, G. Daculsi et J.-M. Bouler, "Assessment of Cancellous Bone Architecture after Implantation of an Injectable Bone Substitute", Vol. 16, pp. 55-58, Actes du colloque international *16th International Symposium on Ceramics in Medicine Bioceramics16*, Trans. Tech. Publ., Porto (Portugal), novembre 2003, *présentation orale en anglais par C. Davy*.
- [28] C. A. Crestia-Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, F. Hild et D. Marquis, "Validation of a failure criterion for a 3D carbon-carbon composite under complex loading", Vol.1, pp 741-746, Elsevier Ed., Actes de la conférence internationale *European Conference on Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, EUROMAT2000*, Tours (France), novembre 2000 *présentation orale par C. Davy*.
- [29] C. A. Crestia-Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, F. Hild et D. Marquis, "Identification of the damage and failure modes of a 3D carbon-carbon composite under uniaxial loading", Actes de la conférence internationale *12th International Conference on Composite Materials ICCM12*, Paris (France), juillet 1999, fichier CD-ROM PAP1098.pdf, 10 pages, *présentation d'un poster par C. Davy*.

### 1.8.5 Articles de revues nationales à comité de lecture

- [30] E. Lemarchand, L. Dormieux, C. A. Davy, F. Skoczylas, "Analyse micromécanique du couplage perméabilité-contrainte d'une argillite fracturée", *Revue Européenne de Génie Civil*, Vol. 11, n. 6, pp 763-773, 2007.

### 1.8.6 Communications nationales avec actes

- [31] C. A. Davy, F. Skoczylas, F. Agostini, Th. Dubois, "Caractérisation des propriétés de transport convectif en régime diphasique des supports de GDL", article long (6 pages) et présentation orale par C. Davy dans la session S13 (Milieux Poreux) du *XIXème Congrès Français de Mécanique*, Marseille, 24-28 août 2009.
- [32] X.T. Chen, C. A. Davy, F. Skoczylas, J.F. Shao, Th. Dubois, "Analyse micromécanique des propriétés poro-élastiques d'un matériau à matrice cimentaire après chauffage", article long (6 pages) et présentation orale par C. Davy dans la session S14

(Couplages Multiphysiques) du *XIXème Congrès Français de Mécanique*, Marseille, 24-28 août 2009.

- [33] X.T. Chen, C. A. Davy, F. Skoczylas, J.F. Shao, "Sur la création de porosité ouverte dans une matrice cimentaire suite à un chauffage - Validation expérimentale", article long (6 pages) et présentation orale par X.T. Chen dans la session S13 (Milieux Poreux) du *XIXème Congrès Français de Mécanique*, Marseille, 24-28 août 2009.
- [34] F. Skoczylas, C. A. Davy, J.D. Barnichon, P. Lebon, "Identification expérimentale du comportement hydraulique intrinsèque d'argilites macro-fissurées sous chargement hydrostatique", Actes du colloque national *Transfert 2006*, Lille, 1-2 février 2006, 10 pages (fichier CD-ROM Ref-50-Skoczylas\_transfert2006.pdf), *présentation orale par C. Davy*.
- [35] E. Lemarchand, L. Dormieux, C. A. Davy, F. Skoczylas, "Analyse micromécanique du couplage perméabilité-contrainte d'une argilite fracturée", Actes du colloque national *TRANSFERT 2006*, Lille, 1-2 février 2006, 10 pages (fichier CD-ROM Ref-60-Lemarchand\_transfert2006.pdf).
- [36] C. A. Crestia-Davy, S. Calloch, A. Coscolluela, F. Hild et D. Marquis, "Validation d'un critère de rupture pour un composite carbone-carbone 3D sous chargement complexe", pp 765-773, AMAC, O. Allix, C. Cluzel et J. Lamon Eds., Actes des *12èmes Journées Françaises sur les Composites JNC12*, Cachan (France), 15 et 16 novembre 2000, *présentation d'un poster*.
- [37] C. A. Crestia-Davy, S. Calloch, A. Coscolluela, F. Hild et D. Marquis, "Identification des modes d'endommagement et de rupture d'un composite carbone-carbone 3D sous sollicitations uniaxiales", Actes du 14ème Congrès Français de l'AUM, Toulouse (France), septembre 1999, 6 pages, *présentation orale par C. Davy*.

### 1.8.7 Communications avec actes à diffusion restreinte

- [38] C. A. Crestia-Davy, S. Calloch, F. Hild, D. Marquis, C. Tallaron, "Identification des modes d'endommagement et de rupture d'un matériau fragile sous contraintes uniaxiales", *Colloque français MECAMAT*, Aussois, janvier 1999, *présentation d'un poster*.

### 1.8.8 Rapports de contrat

- [39] C. A. Davy, F. Skoczylas, Contribution à la tâche 1.2.3. (analyse bibliographique), "Caractérisation des transferts fluidiques diphasiques : application aux membranes de l'AME", ANR PAN-H *CHAMEAU* pour la Compréhension et AMélioration de la gestion de l'EAU dans les PEMFC (Piles à Combustible à Hydrogène avec Membrane Echangeuse de Protons, ou PEMFC), avril 2007.
- [40] X.T. Chen, C. A. Davy, F. Skoczylas, "Etude de la perméabilité sous température de bétons CERIB", Rapport de contrat de recherches avec le CERIB (responsable F. Skoczylas), septembre 2007.
- [41] C. A. Crestia-Davy, "Validation expérimentale d'un critère de rupture pour un composite CC 3D soumis à un chargement en extension triaxiale", rapport de troisième année de contrat CEA/LMT Cachan, juin 2000.

- [42] C. A. Crestia-Davy, “Conception et réalisation d’un dispositif expérimental multiaxial pour matériau fragile”, rapport de deuxième année de contrat CEA/LMT Cachan, octobre 1999.
- [43] C. A. Crestia-Davy, “Identification des modes d’endommagement et de rupture d’un matériau fragile sous contraintes uniaxiales”, rapport de première année de contrat CEA/LMT Cachan, novembre 1998.

### 1.8.9 Rapports de recherche en anglais

- [44] F. Skoczylas, C. A. Davy, “Permeability and poro-elastic behaviour of sandstones from Tight Gas Reservoirs”, LML Civil Engineering Research Team internal report, June 2010.
- [45] H. Bock, B. Dehandschutter, C. Derek Martin, M. Mazurek, A. de Haller, F. Skoczylas, C. A. Davy, "Self-Sealing of Fractures in Argillaceous Formations in the Context of Geological Disposal of Radioactive Waste- Review and Synthesis", OECD Nuclear Energy Agency report N.6184, ISBN 978-92-64-99095-1, rapport de synthèse à destination de différents organismes de recherche européens (*NEA / RWM / Clay Club OECD - Nuclear Energy Agency Radioactive Waste Management Committee Integration Group for the Safety Case (IGSC) "CLAY CLUB", Issy-les-Moulineaux, France*), Contribution d’un chapitre (Annexe 5), 2010.
- [46] C. A. Davy, N. A. Fleck, “The yield behaviour of various aggregates”, Cambridge University Technical Report, CUED/C-MICROMECH/TR.61, July 2002.
- [47] C. A. Davy, N. A. Fleck, M. D. Bolton, “The yield behaviour of a sugar aggregate”, Cambridge University Technical Report, CUED/C-MICROMECH/TR.57, June 2002.
- [48] C. A. Davy, D. Marquis, “Mock-up design using Taguchi experimental strategy : multiaxial failure of a brittle orthotropic composite”, Cambridge University Technical Report, CUED/C-MICROMECH/TR.59, June 2002.
- [49] C. A. Davy, D. Marquis, “Tensile failure of a tridirectional carbon-carbon composite”, Cambridge University Technical Report, CUED/C-MICROMECH/TR.58, March 2002.

### 1.8.10 Articles soumis à des revues internationales à comité de lecture

- [50] I. Yurtdas, C. A. Davy, S. Xie, N. Burlion, F. Skoczylas, J.F. Shao, J. St Marc, "Permeability and drained behaviour of a leached oil-well cement paste under temperature and hydrostatic stress", soumis au journal *Cement and Concrete Research*, janvier 2010.

### 1.8.11 Manuscrit de thèse

- [51] C. A. Crestia-Davy, “Rupture d’un composite carbone-carbone 3D sous sollicitations complexes : expérimentation et modélisation”, thèse de doctorat de l’ENS Cachan, LMT n.2001/13, octobre 2001.

### 1.8.12 Rapport de DEA (Master 2 recherche)

- [52] C. A. Davy, “Expérimentation sur un robot souple trois axes”, Rapport de DEA, Ecole Centrale de Nantes, septembre 1996.

### 1.8.13 Autres manifestations sans actes

- [53] C. A. Davy, M. D. Bolton, N. A. Fleck, “Towards the Development of the High Grade Continuous Centrifuge (HGCC) : aims, challenges and first triaxial test results with the non conventional triaxial cell”, Sugar Project meeting, 4 juillet 2002, *présentation orale en anglais par C. Davy*.
- [54] C. A. Davy, M. D. Bolton, N. A. Fleck, “Towards the Development of the High Grade Continuous Centrifuge : Collapse behaviour of various aggregates”, Sugar Project meeting, 28 février et 24 avril 2002, *présentations orales en anglais par C. Davy*.
- [55] C. A. Davy, M. D. Bolton, N. A. Fleck, “Towards the Development of the High Grade Continuous Centrifuge : Collapse behaviour of a steel ball aggregate”, Sugar Project meeting, 27 novembre 2001, *présentation orale en anglais par C. Davy*.
- [56] C. A. Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, D. Marquis, “Rupture d’un composite carbone-carbone tridirectionnel sous sollicitations complexes : expérimentation et modélisation”, séminaire interne du LMT, 8 juin 2000, ENS Cachan, *présentation orale par C. Davy*.
- [57] C. A. Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, F. Hild, D. Marquis, “Rupture d’un composite carbone-carbone tridirectionnel sous sollicitations uniaxiales”, journée des doctorants du CEA, 26 janvier 2000, CEA Le Ripault, *présentation orale par C. Davy*.
- [58] C. A. Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, F. Hild, D. Marquis, “Rupture d’un composite carbone-carbone tridirectionnel sous sollicitations uniaxiales”, forum FIRTECH FFMMIF-2, juillet 1999, Ecole Centrale de Paris, *présentation d’un poster*.
- [59] C. A. Davy, S. Calloch, A. Cosculluela, F. Hild, D. Marquis, “Rupture d’un composite carbone-carbone tridirectionnel sous sollicitations complexes : expérimentation et modélisation”, journée des doctorants du CEA, 10 mars 1999, CEA Le Ripault, *présentation orale par C. Davy*.

## Chapitre 2

# Travaux de recherche antérieurs à l'intégration du LML

Cette partie présente les recherches que j'ai pu effectuer avant d'intégrer le L.M.L., et qui sont susceptibles d'avoir des suites du fait de mes thématiques de recherche actuelles. Il s'agit de travaux sur des matériaux granulaires sous faible charge et en grandes déformations (sucre raffiné en poudre), puis de travaux d'analyse d'images bidimensionnelles d'os reconstitué.

### 2.1 Travaux en post-doctorat à l'Université de Cambridge, Angleterre : matériau granulaire et comportement triaxial

Hormis les résultats obtenus sur le matériau granulaire testé, voir [Davy et al., 2004a], ces travaux ont eu plusieurs intérêts notables : des éléments de conception d'essai original, et des éléments relatifs au dépouillement des essais. Tout d'abord, l'ensemble du travail s'est fait dans le but de reproduire au mieux les sollicitations du matériau dans les conditions industrielles. Pour le sucre raffiné en cristaux (dit aussi en poudre), la problématique était d'améliorer les connaissances sur son écoulement dans les centrifugeuses industrielles, en phase finale de production, lors de la séparation des cristaux et de la mélasse (eau sursaturée en sucre) qui y est mêlée. Actuellement, ces centrifugeuses fonctionnent de façon séquentielle, c'est-à-dire qu'elle doivent être régulièrement arrêtées et rechargées en (sucre+mélasse), avant d'effectuer l'opération de séparation, voir [Thompson and Grimwood, 1997]. L'objectif de cette étude était de permettre la conception d'une nouvelle centrifugeuse fonctionnant en continu, grâce à l'amélioration des connaissances sur l'écoulement des cristaux de sucre raffiné, à densité faible, mélangés à de la mélasse (jusqu'à 10 % en masse), en grandes déformations (supérieures à 10 %) et sous faible contrainte (de l'ordre de 15 à 90kPa), voir [Kolymbas and Wu, 1990, Kamath et al., 1993].

Ces différentes contraintes de travail ont nécessité la conception d'un essai triaxial original, qui présente quelques idées à retenir pour de futures conceptions, et quelques autres à éviter, voir Fig. 2.1. L'échantillon est placé entre deux disques en latex, lubrifiés sur leur face inférieure, pour éviter les frottements aux extrémités. Un élançement de 1 peut alors être choisi. Un moule cylindrique en deux parties (non représenté) permet la mise en place de la jaquette (membrane latex) sur ses parois, puis le versement du matériau granulaire, éventuellement tassé, dans la jaquette, tout en donnant une bonne cylindricité à l'échantillon. Dès le remplissage de la jaquette obtenu, une légère dépression est appliquée à l'intérieur du matériau granulaire pour le maintenir en place, et le moule est retiré en séparant latéralement ses deux parties : l'échantillon est

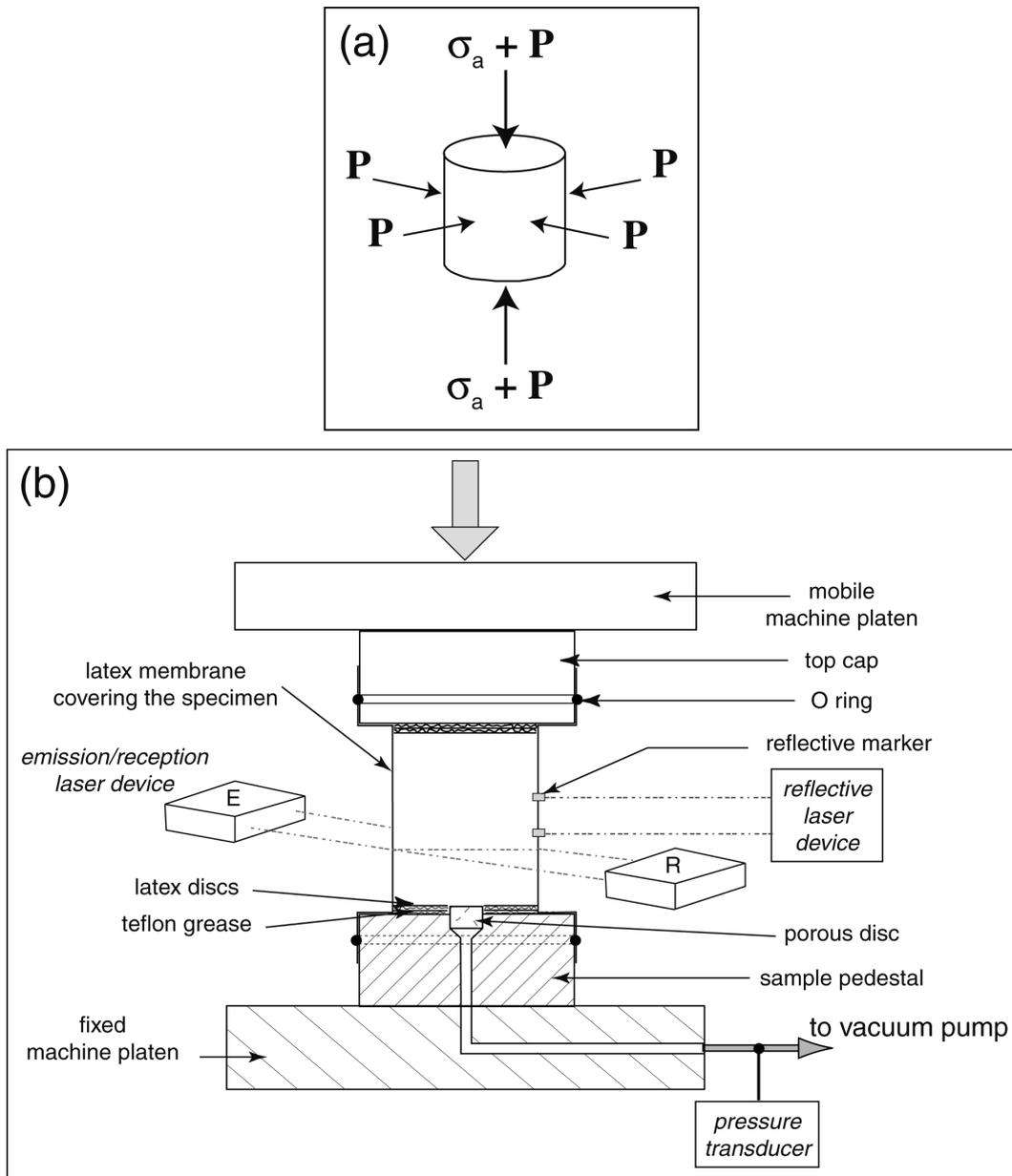


FIG. 2.1 – (a) : Chargement triaxial d'un échantillon par une contrainte hydrostatique  $P$  superposée à une contrainte uniaxiale  $\sigma_a$ . (b) : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour solliciter l'échantillon comme indiqué en (a).

formé. Ensuite, la contrainte hydrostatique est imposée *via* une dépression appliquée au sein de l'échantillon ( $p < 0$ ), et une machine d'essai mécanique usuelle impose la contrainte axiale. En terme de moyens de mesure, le dispositif comporte un appareil fonctionnant par réflexion d'un faisceau laser permet la mesure de la variation de longueur  $l$  entre deux cibles réfléchissantes fixées sur la jaquette dans laquelle est protégé l'échantillon. Un second appareil à faisceau laser comprenant une partie émettrice (E) et une partie réceptrice (R) mesure la variation du diamètre de l'échantillon  $d$  dans sa zone centrale. On retiendra que la déformation axiale, déduite de la mesure  $l$  du premier appareil laser, est relativement peu bruitée et permet une mesure fiable

de  $\varepsilon_a = -\ln(l/l_0)$ . Par contre, la mesure de la déformation volumique  $\varepsilon_v = -\ln(V/V_0)$  avec  $V = \pi d^2 l/4$  et  $V_0$  le volume initial. On utilise la convention de la mécanique des sols : les contraintes et déformations en compression sont positives. Un exemple de résultats est donné Fig. 2.2 : on constate bien que la courbe  $\varepsilon_v(\varepsilon_a)$  est relativement bruitée et sera délicate à exploiter.

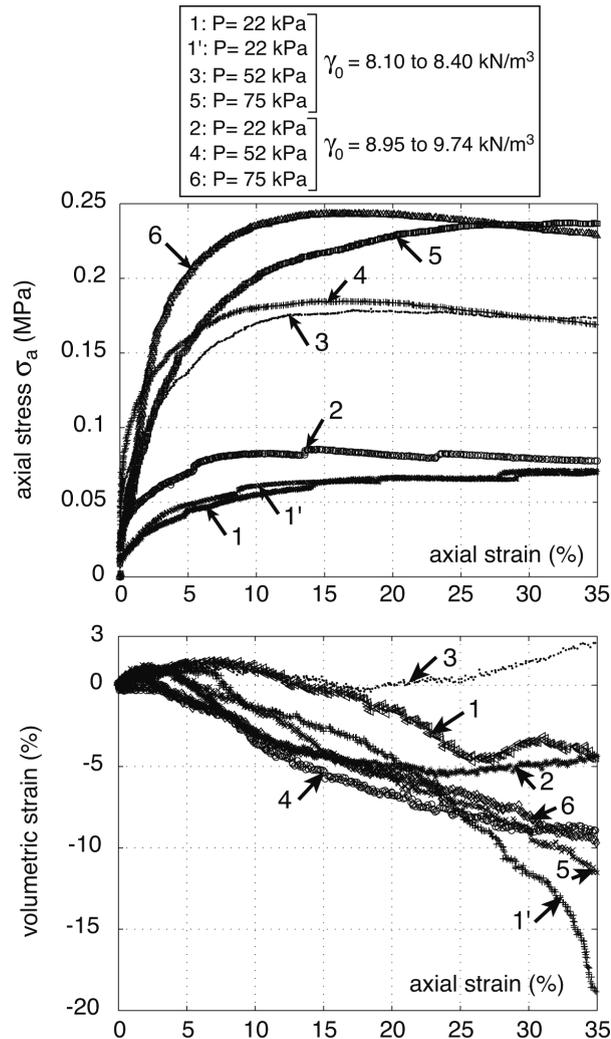


FIG. 2.2 – Exemple de résultats sur du sucre British Sugar sec, à  $\dot{\varepsilon}_a = 0.16 \text{ \%}/\text{sec}$ , montrant l'effet limité de la densité initiale des grains.

Le dépouillement des essais n'étant pas aisé avec les modèles élasto-plastiques usuels ([Drucker and Prager, 1952, Lade and Duncan, 1975, Matsuoka and Nakai, 1985]), nous avons eu recours à la théorie de Rowe, voir Annexe A, Section A.5. Elle permet de changer de plan de représentation, en passant dans un plan en taux de dilatance et rapport de contraintes principales ( $d\varepsilon_v/d\varepsilon_a$ ,  $K = \sigma_1/\sigma_3$ ). Les trois régimes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), caractéristiques de l'écoulement du matériau, et leurs paramètres associés ( $K_r$ ,  $K_\mu$  et  $K_{cv}$ ) ont été identifiés. L'état critique est défini comme le moment où le rapport de contraintes  $K_{cv}$  est atteint, voir Figs. A.7 (en annexe A) et 2.3. Nous avons mené une campagne expérimentale sur deux distributions de taille de grains différentes, pour deux vitesses de déformation axiale (lente et plus rapide), pour un matériau sec ou saturé à 10 % d'eau saturée en sucre (mélasse) ou partiellement saturé avec 10 % de glycérol. Le glycérol

a été retenu pour sa viscosité à température ambiante, proche de celle de la mélasse à 70°C, qui est la température dans les centrifugeuses industrielles.

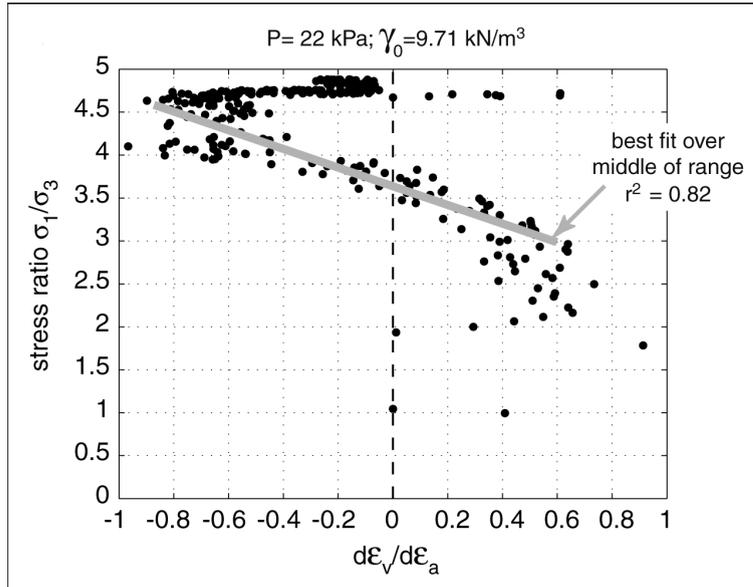


FIG. 2.3 – Résultats expérimentaux représentés dans un plan  $((\frac{d\varepsilon_v}{d\varepsilon_a}), K)$ , pour un sucre sec à  $\dot{\varepsilon}_a = 0.16 \text{ \%}/\text{sec}$ ,  $P = 22 \text{ kPa}$  et  $\gamma_0 = 9.68 \text{ kN/m}^3$ .

Finalement, nous avons montré qu'il était plus simple de caractériser l'état critique du sucre raffiné en poudre à partir d'un diagramme en rapport de contrainte/taux de dilatance, comme proposé par [Rowe, 1971], plutôt qu'à partir des courbes expérimentales  $(\varepsilon_a, \varepsilon_v)$ , voir Figs. 2.3 et 2.4. Après identification des paramètres de Rowe, il est possible d'identifier clairement la déformation volumique nulle  $\varepsilon_{a\text{cv}}$  qui correspond à l'état critique, usuel en mécanique des sols, lors duquel l'écoulement par cisaillement du matériau granulaire se produit à volume constant.

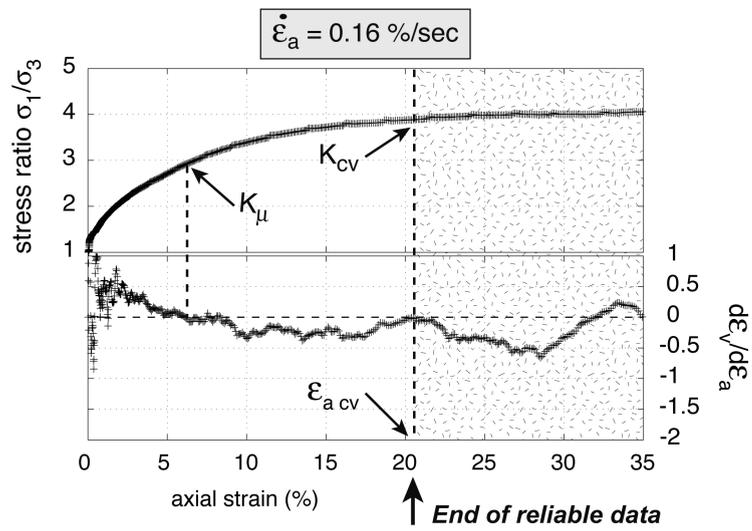


FIG. 2.4 – Méthode d'identification de  $K_{cv}$ ,  $\epsilon_{a cv}$  (et  $K_\mu$ ) qui utilise  $K$  et  $(\frac{d\epsilon_v}{d\epsilon_a})$  en fonction de  $\epsilon_a$ , pour un sucre sec à  $\dot{\epsilon}_a = 0.16 \text{ \%}/\text{sec}$ ,  $P = 56 \text{ kPa}$  et  $\gamma_0 = 8.35 \text{ kN}/\text{m}^3$ .

**Perspectives :** Lors des essais triaxiaux sur le sucre raffiné en cristaux, une sollicitation trop forte commence par provoquer la rupture de quelques grains, et modifie la distribution de taille des grains. M. D. Bolton ([Bolton, 1979, Bolton, 1986]), professeur de Géotechnique à l'université de Cambridge (Angleterre) estime que cette rupture progressive de grains fragiles, de faible résistance, est l'explication principale de la plasticité de ce type de matériaux granulaires. C'est le domaine qu'il qualifie de *clastic mechanics*. Entre autres travaux, son équipe a représenté un grain par un ensemble de sphères retenues entre elles par des forces données, et un ensemble de grains de ce type est utilisé pour reproduire le comportement de matériaux granulaires fragiles, voir [Cheng et al., 2003, Cheng et al., 2004]. En effet, le modèle, qui utilise le logiciel par éléments discrets (DEM) PFC3D (Itasca Software), permet de représenter la rupture à l'échelle d'un grain. Dans ce domaine, aucune corrélation n'existe à notre connaissance entre la perméabilité au gaz et la modification de la distribution de tailles de grains (qui évolue avec le chargement, et le développement de la plasticité). Ce type de corrélation pourrait permettre de proposer un test de qualification de matériaux granulaires fragiles, en particulier dans l'agro-alimentaire (exemple : test d'intégrité de corn-flakes, de riz soufflé, etc.).

## 2.2 Travaux en post-doctorat à l'EMI9903 (équipe mixte INSERM) : microstructure de l'os trabéculaire naturel ou substitué

Le laboratoire d'Ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire (LIOAD), unité mixte INSERM-Université U791, de la Faculté de Chirurgie Dentaire de Nantes, est spécialisé dans la conception de bio-matériaux de substitution osseuse. Constitué de dentistes, mais aussi de médecins, de vétérinaires, de chimistes et de biologistes, le laboratoire travaille actuellement à la mise au point de matériaux hybrides innovants, associant du biomatériau synthétique et des cellules venant du patient à traiter, afin d'accélérer la reconstitution tissulaire, en particulier en orthopédie ou en chirurgie maxillo-faciale. Le biomatériau synthétique peut être une céramique de phosphate de calcium, et servir à la reconstruction osseuse, puisqu'elle en a une composition chimique très proche et que, de ce fait, elle est reconnue par l'organisme. Le biomatériau sert alors de charpente à la formation du tissu osseux (on dit qu'il est ostéoconducteur), et il est aussi généralement résorbé par l'organisme à moyen terme. C'est le cas en particulier des hydroxyapatites de calcium et des phosphates bêta-tricalciques, régulièrement associées dans des proportions particulières pour former des céramiques de phosphate de calcium biphasique (ou BCP, pour Biphasic Calcium Phosphate). Si le biomatériau est un hydrogel polymérique, les applications concernent les affections du cartilage articulaire et des disques intervertébraux.

L'un des biomatériaux synthétiques conçu au laboratoire est un mélange de granules de BCP dispersées dans un hydrogel, ce qui le rend injectable dans des cavités osseuses à reconstituer : on parle de substitut osseux injectable, ou IBS (*Injectable Bone Substitute*). Il est utilisable uniquement lorsque la stabilité mécanique et le contact avec l'os hôte sont déjà présents, pour un comblement de défaut osseux. En effet, l'IBS doit remplacer la partie de l'os dite trabéculaire, située à cœur, et non la partie corticale, très dense, située en surface. Le MBCP gel <sup>TM</sup> fabriqué par l'entreprise Biomatlante, partenaire du laboratoire LIOAD, fait partie des substituts de type IBS. Lors de mon post-doctorat au LIOAD, j'ai été chargée de contribuer à une étude *in vivo* sur l'optimisation d'un IBS produit au laboratoire. Concrètement, il s'agissait de caractériser l'architecture osseuse après implantation d'IBS pendant 3 à 12 semaines dans un défaut osseux créé *in vivo* dans des fémurs de lapin, et d'analyser l'influence de la granulométrie des grains

de BCP. Trois granulométries d'IBS ont été testées : 40-80 microns (granulométrie fine), 80-200 microns (granulométrie moyenne) et 200-500 microns (granulométrie élevée), à proportion de grain constante (50 %) pendant 2, 3, 6, 8 ou 12 semaines d'implantation. Le prélèvement et la préparation des échantillons (conservation dans l'éthanol, imprégnation dans une résine fluide, polissage, etc.) ont été effectués par l'équipe (vétérinaires, techniciens de laboratoire). Des images bidimensionnelles ont été réalisées au MEB avec le détecteur BSE en mode compositionnel, donnant des niveaux de gris relativement distincts pour les grains d'IBS, l'os et les zones non minérales, voir Fig. 2.5. C'est à partir de l'analyse de ces images que cette étude a été menée. Nous n'en rappelons ici que le contexte, et les éléments qui pourraient servir à une extrapolation future, dans le cadre des thématiques de recherches qui m'intéressent aujourd'hui.

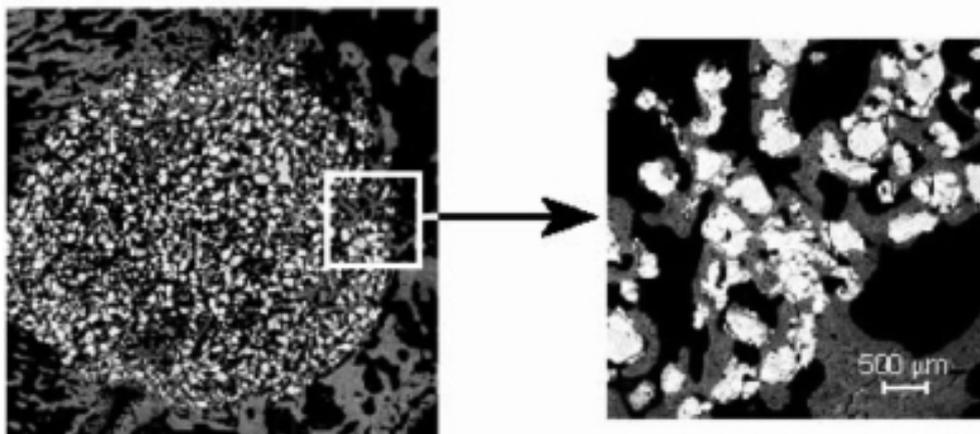


FIG. 2.5 – Image bidimensionnelle en niveaux de gris d'un fémur de lapin implanté par de l'IBS après 3 semaines, pour une granulométrie d'IBS moyenne de 80-200 microns, obtenue au MEB (détecteur BSE). Les granules de phosphate de calcium sont en blanc, l'os hôte et reconstitué est en gris, les zones non minéralisées sont en noir.

Le laboratoire disposait du logiciel d'analyse d'images Leica Quantimet Q500<sup>TM</sup>, qui dispose d'un ensemble de paramètres prédéfinis permettant de caractériser l'architecture osseuse, mais dans lequel il est également possible d'en implanter de nouveaux (par programmation dans son langage propre). Les méthodes de mesure de l'architecture osseuse se basent sur l'analyse d'images bidimensionnelles dont on a séparé les différentes parties (os/tissus mous) par sélection des gammes de niveaux de gris auxquelles elles appartiennent : généralement l'os est nettement plus clair que les tissus mous. Dans notre cas, le logiciel permet de délimiter trois parties : les granulats d'IBS (niveaux de gris les plus clairs), l'os hôte ou reconstitué (gris moyen) et les tissus mous (gris très foncé à noir), par un seuillage choisi par l'utilisateur, voir Fig. 2.6. On peut choisir de mesurer les paramètres de l'ensemble (grains d'IBS+os), et des deux séparément.

Ainsi, le domaine bio-médical dispose de méthodes, dites d'histomorphométrie, adaptées à l'os, voir [Parfitt et al., 1983, Compston et al., 1987, Chappard et al., 1999]. En particulier, il s'agit du paramètre donnant l'épaisseur moyenne d'une travée osseuse, appelé TbTh (Trabecular Thickness), et qui est déduit du périmètre et de l'aire de l'os. On compte aussi un paramètre mesurant la densité osseuse (BV/TV), un ensemble de caractéristiques du squelette du tissu calcifié : densité de noeuds, densité d'extrémités libres, longueur moyenne des parties entre noeuds, etc.

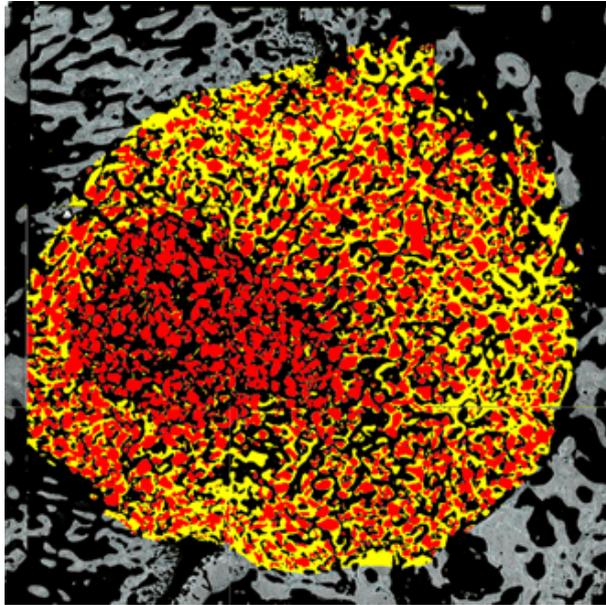


FIG. 2.6 – Séparation des trois zones caractéristiques de l'image par leur gamme de niveaux de gris : les grains d'IBS (zone la plus claire) sont représentés en rouge et constituent une image binaire séparée; l'os reconstitué ou hôte (zone de gris moyen) est représenté en jaune, il constitue aussi une image binaire séparée; les tissus mous (zone la plus sombre) restent en noir. Exemple d'un fémur de lapin implanté pendant 3 semaines, avec un IBS de granulométrie 80-200 microns.

Des méthodes d'analyse d'images plus générales, utilisent des outils de morphologie mathématique ([Coster and Chermant, 1989]), tels que es transformations par érosion, par dilatation, etc. Elles nous ont permis de proposer de nouveaux paramètres. En particulier, la morphologie mathématique permet de définir une épaisseur moyenne de travée MTT (*Mean Trabecular Thickness*) qui est une mesure directe, égale à la distance moyenne aux bords, voir [Coster and Chermant, 1989] : elle n'est donc pas déduite du périmètre et de l'aire de la zone osseuse comme le TbTh.

Bien que les mesures utilisées maintenant soient obtenues à partir d'images tridimensionnelles de micro-tomographie, voir par exemple [Chappard et al., 2005]), les travaux ([Davy et al., 2004b], [Davy et al., 2003]) présentent, aujourd'hui encore, les intérêts suivants :

- il est préférable de travailler avec les paramètres donnant la mesure la plus directe possible d'une longueur ou d'une surface. Par exemple, pour l'ensemble os+grains d'IBS, voir Fig. 2.7 (à gauche), TbTh, mesure indirecte de l'épaisseur de travée ([Parfitt et al., 1983]), diminue jusqu'à 8 semaines d'implantation et augmente seulement au-delà de 8 semaines. Au contraire, et en accord avec l'analyse visuelle des images, le paramètre MTT (mesure directe de l'épaisseur de travée), voir Fig. 2.7 (à droite), augmente de façon monotone avec la durée d'implantation. Elle atteint son maximum dès 8 semaines pour la granulométrie la plus fine.
- chaque paramètre, pris seul, induit un biais dans l'interprétation : c'est un ensemble de facteurs mesurant des grandeurs complémentaires de l'architecture osseuse qui donne les interprétations les plus adéquates. Par exemple, pour la granulométrie la plus fine, le MCP (Mean Contact Perimeter), périmètre de contact moyen entre grains d'IBS

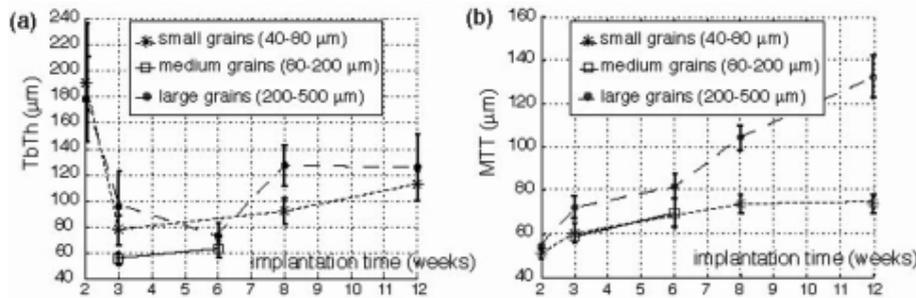


FIG. 2.7 – (a) : Epaisseur moyenne de la travée osseuse, ou TbTh (*Trabecular Thickness*), calculée selon [Parfitt et al., 1983] en fonction de la durée d'implantation ; (b) : Epaisseur moyenne de la travée osseuse, mesurée directement à partir d'une méthode de morphologie mathématique ([Coster and Chermant, 1989]), ou *Mean trabecular thickness* (MTT) en fonction de la durée d'implantation.

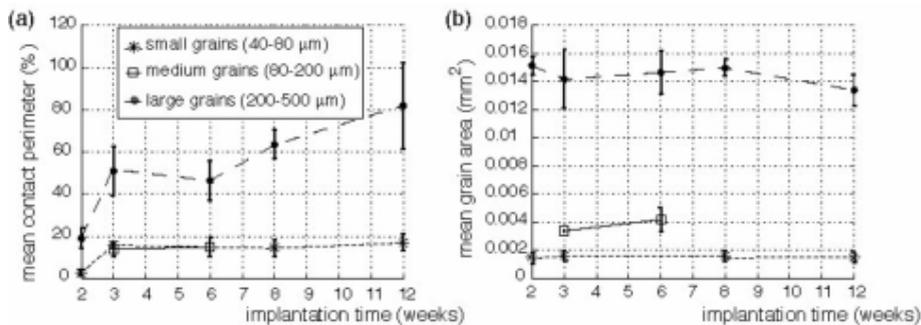


FIG. 2.8 – (a) : Périmètre moyen de contact entre grains d'IBS et os reconstitué, ou *Mean contact perimeter* (MCP), en fonction de la durée d'implantation ; (b) : Taille moyenne de grain d'IBS, ou *Mean grain size* (MGS), en fonction de la durée d'implantation.

et os reconstitué, est à son maximum dès 8 semaines, comme le MTT, voir Fig. 2.8 (à gauche). Cela signifie qu'au terme de 8 semaines, tous les grains d'IBS de cette granulométrie sont entièrement englobés dans l'os reconstitué. Le paramètre MGA (Mean Grain Area), donnant l'aire moyenne du grain, voir Fig. 2.8 (à droite), reste constant jusqu'à 12 semaines d'implantation. Cela signifie que les grains d'IBS ne sont pas encore résorbés. Les études *in vivo* antérieures l'ont pourtant observé sur des défauts implantés de l'os périodontaal chez le chien ([Daculsi et al., 1989]), mais pour des durées d'implantation supérieures.

**Perspectives à ces travaux :** Il est possible de réaliser des images bidimensionnelles de la pâte de ciment, de mortiers et de bétons, de façon similaire à ce qui existe pour l'os trabéculaire. On pourrait ainsi quantifier les phases solides en présence, mais aussi leur connectivité, leurs dimensions moyennes, etc. pour améliorer la description de la microstructure, potentiellement dans le but de construire un modèle micromécanique associé. Pour cela, des boîtes à outils et des programmes Matlab (ou sa version libre Octave) existent et sont disponibles.

## Chapitre 3

# Microstructure et propriétés macroscopiques des géomatériaux poreux : argilite, bentonite, grès

Les travaux présentés dans cette partie s'inscrivent non seulement dans le cadre de la Mécanique des Matériaux, mais ils intéressent également la communauté scientifique de la Géophysique, de l'Hydrologie et des Sciences de la Terre, avec des publications dans des revues internationales comme *Applied Clay Science*, *Physics and Chemistry of the Earth*, et *Transport in Porous Media*. En effet, notre approche en laboratoire est complémentaire de travaux existants sur des structures réelles, comme les massifs géologiques fissurés naturellement ou par l'action de l'homme : elle nous a permis d'identifier, puis de modéliser, des phénomènes physiques à l'échelle du V.E.R. (ou de plusieurs V.E.R.) du géomatériau, et qui agissent également à plus grande échelle.

Par ailleurs, différentes applications concrètes, industrielles ou d'intérêt public, m'ont intéressée, du fait des collaborations mises en place par F. Skoczylas au laboratoire. En premier lieu, depuis le début de mes travaux avec l'équipe en 2004, j'ai contribué aux problématiques du stockage profond, à long terme, des déchets nucléaires radioactifs. Un certain nombre des problématiques liées au projet de stockage profond sont étudiées par l'ANDRA (Agence Nationale chargée de la gestion des Déchets Radioactifs par l'Etat Français), dans le cadre du groupement de laboratoires (GL) "Transfert de Gaz", piloté par J. Talandier, dans le cadre du GL "Géomécanique" piloté par B. Gatmiri, et dans le cadre du GL "bétons et structures" piloté par X. Bourbon. La seconde application à laquelle je me suis intéressée concerne la production de gaz naturel à partir de massifs rocheux faits de grès dits *tight*, c'est-à-dire très peu poreux, avec GDF/Suez, depuis septembre 2009.

### 3.1 Capacités de scellement de l'argilite macro-fissurée ou en présence d'une interface

#### 3.1.1 Contexte industriel et scientifique

Parmi ses missions, l'ANDRA, établissement public industriel et commercial, est chargé de "rechercher des solutions de stockage pour tous les déchets radioactifs ultimes" et d'"exploiter et surveiller des centres de stockage sûrs pour l'homme et l'environnement" (extrait de l'article

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

L.542-12 du Code de l'environnement).

Les déchets de moyenne activité et vie longue (MA-VL) ou de haute activité (HA) sont les seuls pour lesquels un stockage profond est étudié. Au préalable, ces déchets sont conditionnés, c'est-à-dire incorporés dans une matrice puis placés dans des conteneurs. La matrice est obtenue par à un procédé de vitrification pour les plus actifs (HA), sinon elle est de nature bitumineuse ou cimentaire pour les déchets de moyenne activité. Les conteneurs peuvent être constitués de béton, d'acier au carbone ou d'acier allié (inoxydable) [ANDRA, 2005]. Le concept de stockage de référence pour les déchets HA est celui d'une alvéole horizontale de 40 mètres de longueur et d'environ 70 cm de diamètre. Cette alvéole est revêtue d'un chemisage métallique en acier et les conteneurs de stockage sont placés à l'intérieur de ce chemisage au moyen d'un dispositif automatique. Ce dispositif permet également de retirer le conteneur de stockage dans le cadre de la réversibilité. Le concept de stockage étudié par l'ANDRA pour les déchets MA-VL est celui d'alvéoles de stockage horizontales d'une longueur de l'ordre de 250 mètres et d'un diamètre extérieur d'environ 10 mètres. La section utile au stockage est réduite à 5-6 mètres après mise en place de la structure de soutènement et du revêtement en béton. Dans l'alvéole, les conteneurs de stockage sont empilés et juxtaposés.

Après différentes études préliminaires pour identifier un site adéquat [Felix et al., 1996], l'ANDRA se focalise aujourd'hui sur la faisabilité d'un stockage au sein d'une roche argileuse compactée, dite argilite, datant du Callovo-Oxfordien, et située entre 422 et 554m de profondeur dans l'Est de la France, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, sur la commune de Bure [ANDRA, 2005]. Cette roche présente une perméabilité extrêmement faible (jusqu'à  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>) [Gautschi, 2001]; [Croisé et al., 2004]; [Escoffier et al., 2001]; [Boisson et al., 2001], de bonnes propriétés de rétention des radionucléides [Patriarche et al., 2004], en même temps qu'une résistance mécanique élevée, une excellente usinabilité, et une bonne disponibilité naturelle.

Un laboratoire de recherche existe à Bure depuis août 2000, date où a démarré le creusement d'un puits principal (de 5m de diamètre), suivi par un puits auxiliaire (de 4m de diamètre). Tous deux permettent d'accéder à une galerie expérimentale située à -445m, mise en service en novembre 2004, et à un ensemble de tunnels inter-connectés, de 700m de long au total, situés à -490m. L'ensemble des galeries souterraines continue d'être régulièrement agrandi et muni de nouveaux tunnels, pour atteindre à terme, en exploitation, une surface de 15km<sup>2</sup>. Le percement de galeries dans la roche hôte, argileuse, génère en surface un réseau de fissures qui peuvent s'étendre jusqu'à un mètre latéralement et jusqu'à 6m en front de galerie [Blümling et al., 2007], formant une zone appelée *EDZ*, pour *Excavation Damaged Zone* (zone endommagée par l'excavation) [Blümling et al., 2007]. On cite également l'*EdZ* pour *Excavation disturbed Zone* (zone perturbée par l'excavation), qui correspond à une zone située entre l'EDZ et le massif géologique non perturbé. Alors que l'EDZ et l'EdZ voient leurs propriétés hydro-mécaniques et géochimiques modifiées par le creusement, l'EDZ est la seule dont les propriétés de transfert de fluide sont affectées significativement, et qui est donc susceptible de laisser filtrer des radionucléides. A la suite de l'excavation, différentes phases vont se succéder dans l'exploitation du site de stockage, jusqu'à sa fermeture définitive et à son évolution sur les milliers ou millions d'années nécessaires pour atteindre la fin de vie des déchets [Tsang et al., 2005]. Tout d'abord, peu après l'excavation, les galeries peuvent être consolidées par une projection de béton sur leurs parois, et/ou par la mise en place d'une armature de soutènement. Ensuite, les galeries sont ventilées et chauffées lors du remplissage par les colis de déchets. Elles seront finalement comblées avec de l'argilite remaniée, issue de l'excavation, puis scellées par des bouchons faits d'argile gonflante (bentonite) mélangée à du sable et compactée [ANDRA, 2005, Van Geet et al., 2007, Rothfuchs et al., 2007].

**Nota.** Les autres pays européens envisagent des sites de stockage spécifiques à leur géologie : en Finlande, Suède et au Royaume-Uni, le stockage de conteneurs recouverts de cuivre est étudié dans un massif granitique, avec des scellements par des bouchons de bentonite, d'où des connaissances avancées sur ce matériau dans ces pays, voir notamment [Pusch, 1999]. La Belgique étudie le stockage dans une argile plastique, dite argile de Boom (laboratoire HADES, à Mol), et la Suisse concentre ses efforts sur une argile compactée dite à Opalinus (au Mont Terri), voir [Bennett and Gens, 2008].

Dans le contexte du stockage à long terme de déchets radioactifs, différents scénarios dits à *risque* sont envisagés et étudiés par l'ANDRA, afin d'éviter toute émission ou dissémination de matières radioactives dans l'environnement, dès le forage des tunnels d'enfouissement, et sur le très long terme, après la fermeture du site. L'ensemble pris en compte dans les études est lié au confinement multi-barrières : il comprend les colis, l'ouvrage de stockage et la géologie du site.

Nous avons ainsi eu l'opportunité de contribuer aux investigations relatives à trois scénarii à *risque* en lien avec le cycle de vie du site de stockage profond :

- (1) Lors du forage d'une galerie et de la création d'une EDZ, quelle est la capacité de scellement et de re-cicatrisation de la roche hôte macro-fissurée, en l'occurrence l'argilite de Bure ?
- (2) Après la fermeture de la galerie de stockage, quelle est la capacité de scellement de l'interface argilite/bentonite ?
- (3) Après la fermeture de la galerie de stockage, en cas de production de gaz (du fait de la corrosion des métaux présents, de la radiolyse de l'eau, etc.), la pression de gaz augmente lentement dans la galerie. Quelle est alors la pression seuil de pénétration de l'interface argilite/bentonite saturée en eau (cas idéal), considérée comme le point faible de l'ensemble ? quelle est la pression seuil de pénétration de l'argilite intacte saturée en eau (cas idéal) ? Et quelle est celle de l'argilite cicatrisée, saturée en eau (cas idéal) ?

### 3.1.2 Re-cicatrisation de l'argilite sous confinement : effets d'une macro-fissuration ou d'une présence d'interface sur le passage de fluides

Suivant ses plans de sédimentation, l'argilite de Bure intacte (sans macro-fissuration) a une perméabilité à l'eau de  $10^{-19}$  à  $10^{-21}$  m<sup>2</sup> variable avec la pression de confinement [Zhang and Rothfuchs, 2004]. Elle est inférieure de moins d'un ordre de grandeur dans le sens perpendiculaire aux plans de sédimentation. La perméabilité intrinsèque, au gaz, de l'argilite intacte désaturée varie de  $10^{-17}$  à  $10^{-19}$  m<sup>2</sup> et présente une plus grande anisotropie que la roche complètement saturée du fait de l'influence du degré de saturation [Bemer et al., 2004], notamment sur la quantité de micro-fissures et de pores [Montes-H et al., 2004].

Par contre, dans l'EDZ, une macro-fissuration se produit, qui modifie localement la perméabilité de l'argilite. Ce phénomène peut se révéler problématique, car l'augmentation de la perméabilité va nuire aux capacités de confinement de la roche. La redistribution des contraintes qui se produit au cours du temps va néanmoins contribuer à refermer les fissures par reconfinement de celles-ci. Il est donc probable que la perméabilité va retrouver à terme une valeur intermédiaire entre la valeur initiale (argilite intacte) et la valeur avant reconfinement (argilite macro-fissurée).

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

Ainsi, sous l'effet d'un écoulement d'eau, de nombreuses roches (granitiques, carbonatées, faites de sels solides, ou d'argile plastique, d'argile compactée, etc.) peuvent re-cicatriser de façon plus ou moins définitive, voir [Davy et al., 2009b]. C'est même le cas des bétons à moyen terme, voir [Yang et al., 2009]. On utilise le terme de *self-sealing* pour les fractures qui ont une capacité, avec le temps, de devenir moins conductrices, sinon inertes hydrauliquement, à l'eau de la nappe phréatique [Bock et al., 2010]. Le terme de *self-healing* traduit le fait que le matériau perd la mémoire de son état avant cicatrisation ([Zhang and Rothfuchs, 2008]) : il s'agit d'une condition supplémentaire par rapport au seul *self-sealing*.

Afin de quantifier les capacités de cicatrisation de l'argilite (*self-sealing* dans un premier temps), nous avons entrepris, à la demande de l'ANDRA, une longue campagne expérimentale qui est décrite en détail dans [Davy et al., 2007], et succinctement rappelée ci-dessous. Elle comporte deux étapes : des expérimentations sur matériau macro-fissuré (1) sous écoulement de gaz, puis (2) sous écoulement d'eau de site. Pour les capacités de *self-healing* de l'argilite, ce sont plutôt les mesures de pression seuil de pénétration sur matériau intact ou re-cicatrisé, voir [Duveau et al., 2010a], également présentés ci-dessous, qui vont nous renseigner.

#### Comportement mécanique et hydraulique couplés de l'argilite macro-fissurée sous écoulement de gaz

Le comportement mécanique et hydraulique de l'argilite macro-fissurée sous écoulement de gaz sec a été investigué lors de deux campagnes expérimentales successives, sur du matériau extrait de trois endroits différents dans la couche géologique. Pour la première série, les échantillons sont extraits du puits de forage EST205 (situé à -467m, carotte n. EST5600), et du puits de forage MSE101 (à -568m, carottes MSE761 et MSE748), voir [Davy et al., 2007]. Pour la seconde série d'essais, tous les échantillons sont extraits du puits de forage EST209 (à -478m, même carotte), voir [Lemarchand et al., 2009]. Cela a permis d'évaluer la variabilité du comportement du matériau sous l'effet des sollicitations expérimentales.

Les échantillons d'argilite sont cylindriques de révolution, d'une longueur de 70mm et d'un diamètre de 37mm. Ils sont macrofissurés par fendage, voir Fig. B.9 (Annexe B) avant d'être placés dans la cellule triaxiale de confinement. La rupture par fendage étant fragile, la macro-fissure créée dans un plan diamétral de l'échantillon présente une variabilité non négligeable dès le début de l'essai, en terme d'ouverture initiale de fissure, de rugosité des surfaces de cette fissure, etc.

Les principaux résultats donnés par les deux campagnes d'essais sont résumés dans le Tableau 3.1. Ils montrent en particulier que la fermeture maximale de fissure (pour un confinement maximal de 17MPa) présente une grande dispersion avec des valeurs allant de 0,05mm à 0,31mm. De même, la perméabilité au gaz initiale de l'échantillon macro-fissuré, mesurée sous un confinement minimal de 0,1-1 MPa, est très dispersée, puisqu'elle varie de près de trois ordres de grandeur (de  $5,8 \times 10^{-16} \text{ m}^2$  à  $1,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ ). Après confinement jusqu'à 17 MPa, avec des cycles de charge/décharge entre 11 et 17 MPa, la perméabilité au gaz chute de un à deux ordres de grandeur pour un même échantillon, et on a des valeurs encore dispersées sur plusieurs ordres de grandeur d'un échantillon à l'autre (entre  $4,6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  et  $1,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ ). Une bonne corrélation peut toutefois être établie entre l'ouverture initiale de fissure et les niveaux de perméabilité initiale et finale : plus la fissure est initialement fine (i.e. plus le paramètre d'ouverture initiale de fissure est petit), plus les niveaux de perméabilité initiale et finales sont faibles.

La Fig. 3.1 donne l'évolution de la perméabilité de l'échantillon 1 avec les cycles de confinement/déconfinement : on constate une forte chute de la perméabilité lors du premier chargement jusqu'à 17 MPa, puis un comportement relativement réversible, beaucoup moins dépendant du

N. échantillon et n. forage	Fermeture de fissure maximale	Perméabilité initiale $K_{init}$	Perméabilité finale $K_{fin}$	Pression de confinement $P_c$ maximale
1 (EST205)	0,11 mm	$1,7 \cdot 10^{-13} \text{m}^2$	$4,7 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$	17 MPa
2 (EST205)	0,31 mm	$4,4 \cdot 10^{-13} \text{m}^2$	$1,6 \cdot 10^{-14} \text{m}^2$	17 MPa
3 (MSE101)	0,27 mm	$2,1 \cdot 10^{-14} \text{m}^2$	$5,0 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$	17 MPa
4 (EST209)	0,097 mm	$3,3 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$	$1,7 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$	13 MPa
5 (EST209)	0,11 mm	$2,2 \cdot 10^{-14} \text{m}^2$	$4,7 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$	17 MPa
6 (EST209)	0,049 mm	$5,8 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$	$4,6 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$	17 MPa
7 (EST209)	0,10mm	$3 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$	$1,2 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$	17 MPa

TAB. 3.1 – Résultats des essais de perméabilité intrinsèque au gaz sur argilite macro-fissurée, tirés de [Davy et al., 2006].

confinement lors des cycles suivants.

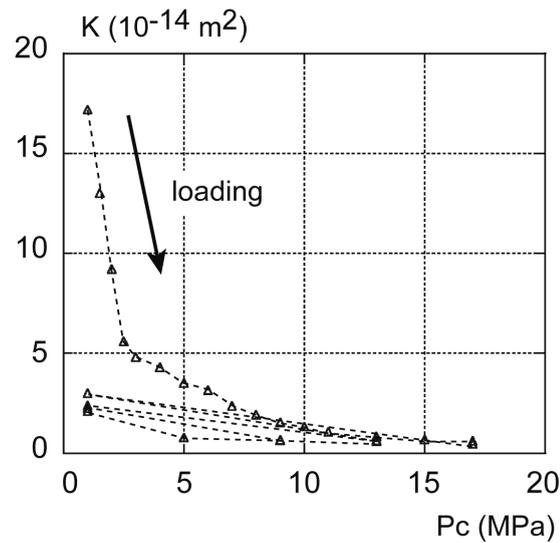


FIG. 3.1 – Résultats de perméabilité au gaz sous cycles de confinement/déconfinement pour l'échantillon n.1.

Ce comportement différent entre le premier chargement et les suivants est directement lié à l'évolution de la fissure sous charge, voir Fig. 3.2 pour les échantillons 1, 2 et 3. En effet, la

fermeture de fissure  $cc$  évolue avec le confinement  $P_c$  suivant trois phases successives. Prenons l'exemple de l'échantillon 1, voir Fig. 3.2 : pendant la phase (1),  $P_c$  augmente lentement jusqu'à 3 MPa alors que  $cc$  progresse notablement (pente  $(cc, P_c)$  faible). Notre interprétation est que la macro-fissure se referme très progressivement, sans compression notable de l'argilite. En phase (2), le premier cycle se fait jusqu'à 17 MPa (en charge) puis jusqu'à 1 MPa (décharge) : cette phase n'est pas renouvelée lors des cycles suivants, elle correspond à des phénomènes irréversibles. Il s'agit très probablement d'écrasements irréversibles des aspérités les plus fragiles de la macro-fissure. En parallèle, la perméabilité au gaz diminue fortement, et également de façon irréversible. La phase (3) correspond aux cycles de charge/décharge suivants, durant lesquels la relation  $(cc, P_c)$  est linéaire et quasi identique d'un cycle à l'autre. Il s'agit d'un comportement élastique linéaire réversible, classique pour une fissure.

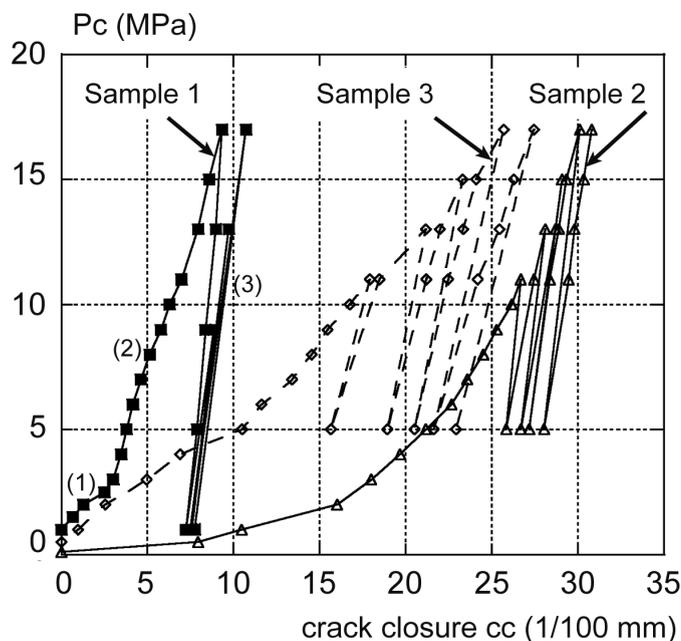


FIG. 3.2 – Résultats de refermeture de fissure en fonction de la pression de confinement pour trois échantillons 1, 2 et 3.

La variabilité des mesures de fermeture de fissure  $cc$  et de perméabilité  $K$  sous confinement  $P_c$  est principalement attribuée à la variabilité de la géométrie initiale de la fissure, plus qu'à un effet de la provenance de l'argilite dans le massif Callovo-Oxfordien, voir les résultats sur les échantillons 4 à 7 issus de la même carotte, présentés Tableau 3.1. Malgré tout, si on note  $K_0$  la perméabilité initiale de l'échantillon, et  $cc_0$  son ouverture initiale, nous avons montré qu'il existe une relation biunivoque, de type exponentiel, entre la perméabilité normalisée  $K/K_0$  et la variation d'ouverture de fissure  $cc - cc_0$ , voir Fig. 3.3 : elle ne dépend ni de la géométrie initiale de la fissure, ni de l'origine exacte de l'argilite dans le massif Callovo-Oxfordien. Elle peut être utilement employée en modélisation.

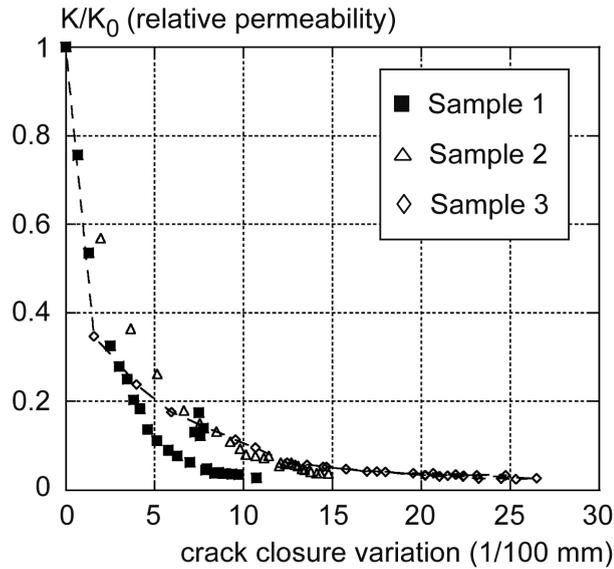


FIG. 3.3 – Diagramme commun, pour tous les échantillons 1, 2 et 3 testés au gaz, donnant la perméabilité normalisée ( $K/K_0$ ) en fonction de la variation de fermeture de fissure  $a_c$ .

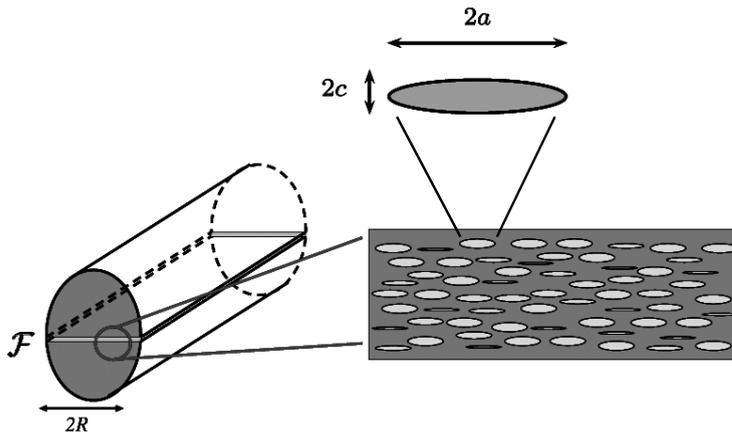


FIG. 3.4 – Représentation bidimensionnelle de la macro-fissure par un ensemble de cylindres de section ellipsoïdale placés en parallèle dans un massif solide intact, avec une interaction mécanique et hydraulique possible entre eux *via* le schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka, voir [Lemarchand et al., 2009].

### Modélisations micro-mécaniques de la fermeture de fissure sous écoulement de gaz.

Une première représentation micro-mécanique de la macro-fissure d'un échantillon cylindrique de révolution a été proposée dans [Lemarchand et al., 2009] : la macro-fissure est définie comme un ensemble de cylindres de section ellipsoïdale placés en parallèle dans un massif solide intact, voir Fig. 3.4. Les paramètres de la représentation sont identifiés sur les mesures expérimentales

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

de type mécanique (refermeture de fissure en fonction du confinement), et les capacités prédictives du modèle sont validées (ou non) sur les mesures de perméabilité au gaz (en fonction du confinement). Couplé à un schéma d'homogénéisation dilué, il permet de décrire, en première approche, le comportement hydraulique de matériaux dont la macro-fissure est peu tortueuse : c'est le cas des bétons de l'ANDRA, voir [Lemarchand et al., 2009]. L'inconvénient de la méthode d'identification du modèle qui a été utilisée est qu'elle nécessite de connaître la porosité initiale de fissure  $\phi_0$ , ce qui n'a pas été effectué dans nos campagnes d'essais, mais qui peut être entrepris dans le cadre de futures études. Actuellement, ce paramètre est calé d'après les données de la littérature.

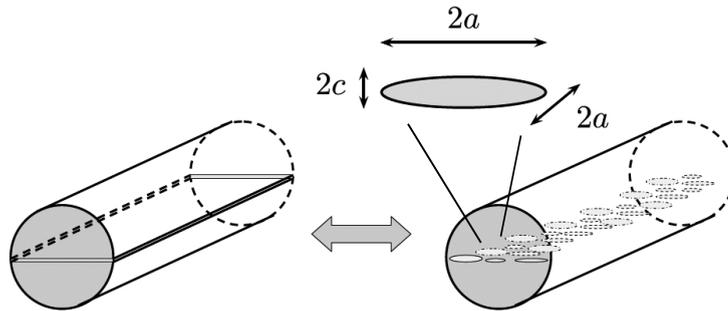


FIG. 3.5 – Représentation tridimensionnelle de la macro-fissure par un ensemble d'ellipsoïdes aplatis placés aléatoirement dans le volume de la fissure, avec une interaction mécanique et hydraulique possible entre ellipsoïdes, voir [Lemarchand et al., 2010].

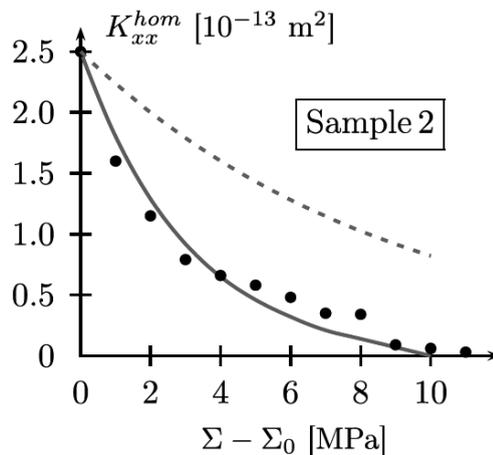


FIG. 3.6 – Résultat de la modélisation micro-mécanique de la macro-fissure d'un échantillon d'argilite, donnant la perméabilité au gaz en fonction du confinement pour l'échantillon n.2 (2ème série), voir [Lemarchand et al., 2010]. Le modèle [Lemarchand et al., 2009] est en traits pointillés, celui avec prise en compte de la tortuosité ([Lemarchand et al., 2010]) est en traits pleins.

Pour les essais sur argilite macro-fissurée, une représentation identique (par une famille de cylindres de section ellipsoïdale) n'est pas suffisante pour représenter l'ensemble de la courbe (perméabilité, confinement), même avec la prise en compte des interactions entre pores par un schéma d'homogénéisation de type Mori Tanaka. Pour ce type de macro-fissure plus tortueuse que celles des bétons, une nouvelle représentation a été proposée et mise en œuvre, voir [Lemarchand et al., 2010] et Fig. 3.5 : la macro-fissure est définie comme un ensemble d'ellipsoïdes aplatis (ou *oblate spheroids*) dont l'interaction est prise en compte lors de l'homogénéisation par le schéma de type auto-cohérent. Ce modèle permet de représenter le fait que la perméabilité au gaz du matériau macro-fissuré diminue beaucoup plus vite avec le confinement que pour les bétons. Il s'agit de prendre en compte ce qui est attribué à la tortuosité de la fissure réelle, qui est plus importante dans le cas de l'argilite par rapport au béton. La Fig. 3.6 donne un exemple de prédiction de la perméabilité d'un échantillon d'argilite macro-fissurée, sans prise en compte de la tortuosité de fissure (modèle bidimensionnel de pores cylindriques de section ellipsoïdale), ou avec représentation de la tortuosité (pores sous forme d'ellipsoïdes aplatis interagissant *via* un schéma d'homogénéisation de type auto-cohérent).

**Perspectives.** Suite à ces modélisations micro-mécaniques, pour améliorer la compréhension des phénomènes en jeu, il serait utile de mettre au point une approche micro-mécanique du comportement mécanique et hydraulique d'une argilite macro-fissurée sous écoulement d'eau, pour laquelle nous disposons d'une campagne expérimentale, voir ci-dessous. Cela demanderait en particulier de représenter le gonflement de l'argilite au niveau de la fissure, et donc sa recatrisation.

### Recatrisation de l'argilite macro-fissurée sous écoulement d'eau de site

Cette partie concerne quatre nouveaux échantillons (notés 2 à 5), issus de deux carottes différentes MSE761 et MSE748 (mais d'un même puits de forage MSE101 à -568m). Les échantillons, macro-fissurés par fendage, ont subi un écoulement d'eau de site reconstituée sous confinement  $P_c$  croissant, afin de simuler ce qui peut se produire *in situ* avec l'eau de la nappe phréatique. Les conséquences de cet écoulement sont bien différentes de celles d'un gaz, quel qu'il soit, du fait que l'eau n'est pas neutre vis-à-vis de l'argilite, et en particulier vis-à-vis de ses minéraux gonflants (la smectite principalement, voir Annexe B).

Pour comprendre le comportement mécanique de l'argilite macro-fissurée à l'eau, il faut rappeler ce que mesure réellement  $cc$ , grandeur donnée par les quatre capteurs LVDT placés à  $90^\circ$  les uns des autres, dans un plan médian de l'échantillon, voir Fig. B.3, Annexe B. On évalue  $cc$  comme une moyenne des mesures des capteurs, sous la forme suivante :

$$cc = \pm \sqrt{(\delta_1 + \delta_2)^2 + (\delta_3 + \delta_4)^2}$$

où  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont les déplacements des capteurs diamétralement opposés 1 et 2, et  $\delta_3$  et  $\delta_4$  sont ceux des capteurs diamétralement opposés 3 et 4.  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  et  $\delta_4$  sont nuls en  $t = 0$ .  $cc$  est compté positivement si les tiges mobiles des LVDT, situées au contact de l'échantillon, avancent. Au contraire, si les tiges mobiles des LVDT reculent,  $cc$  est compté négativement. Ainsi, si l'on admet que la masse d'argilite autour de la macro-fissure est peu affectée par le chargement (confinement et écoulement de fluide), dès que l'on impose une augmentation du confinement,  $cc$  est positif si la macro-fissure se referme, et  $cc$  est négatif si la fissure s'ouvre. C'est ce que l'on a observé sous écoulement de gaz, voir Fig. 3.2. L'analyse *post mortem* des échantillons montre bien que le flux d'eau s'est concentré dans une zone autour de la macro-fissure, et qu'elle n'a

3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

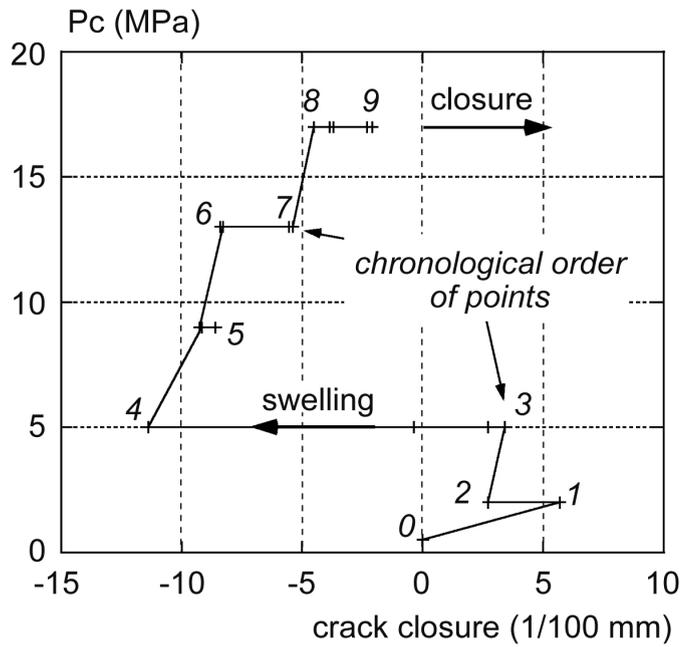
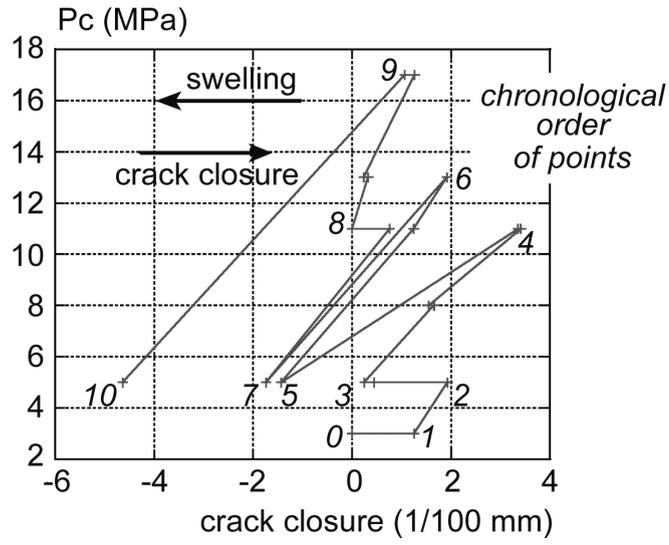


FIG. 3.7 – Evolution de l'ouverture de fissure sous confinement croissant et sous flux d'eau pour les échantillons 2 (haut) et 5 (bas). Les points indiqués sont dans l'ordre chronologique.

pas pénétré significativement la masse d'argilite à distance de cette macro-fissure : ceci valide *a posteriori* l'hypothèse ci-dessus.

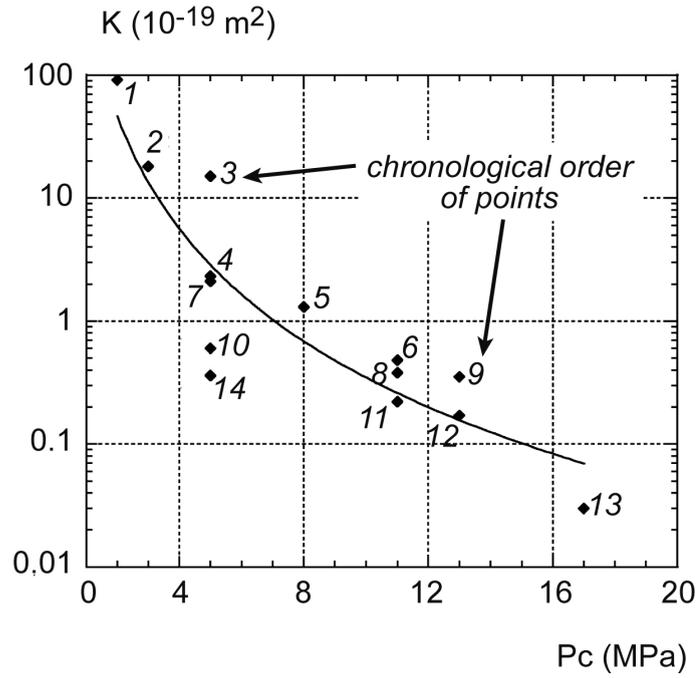


FIG. 3.8 – Evolution de la perméabilité à l'eau sous confinement croissant pour l'échantillon 2. Les points indiqués sont dans l'ordre chronologique.

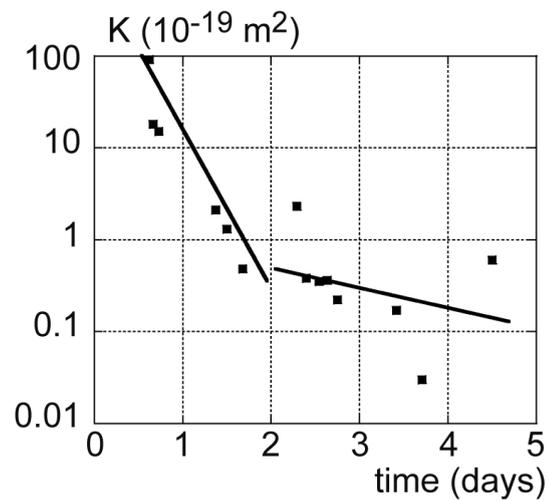


FIG. 3.9 – Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps (en jours) pour l'échantillon 2.

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

N. d'échantillon	N. de carotte	Fermeture de fissure maximale (mm)	Fermeture positive de fissure maximale (mm)	Gonflement (mm)	$K_0$ (m <sup>2</sup> )	$K_f$ (m <sup>2</sup> )	Durée d'essai (jours)
2	MSE761	0.03	0.07	0.03	$9.1 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-21}$	4
3	MSE761	0.06	0.11	0.07	$2.8 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-21}$	6
4	MSE748	0.05	0.06	0.04	$6 \cdot 10^{-20}$	$7.9 \cdot 10^{-21}$	5
5	MSE748	0.06	0.16	0.18	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-21}$	21

TAB. 3.2 – Résumé des résultats de perméabilité à l'eau sur argilite initialement macro-fissurée.

Lors d'un passage d'eau au travers de l'argilite macro-fissurée, voir Fig. 3.7(a), on observe bien une diminution de  $cc$  dès que l'on impose une augmentation de  $P_c$ , qui est attribuée à de la fermeture de fissure. Mais contrairement au gaz, on observe également que  $cc$  progresse lorsque l'on maintient  $P_c$  constant. Ceci n'a pas été observé au gaz. Dans le cas de l'échantillon 2, voir Fig. 3.7(a), on observe une diminution de  $cc$  (i.e. une reculée des capteurs LVDT) dès que l'on maintient la pression de confinement constante : elle est attribuée au gonflement (*swelling*) de l'argilite au niveau de la macrofissure imbibée d'eau, celle-ci comportant une portion non négligeable de minéral argileux gonflant (smectite). L'échantillon 5 a un comportement un peu différent, voir Fig. 3.7(b), puisqu'on observe un gonflement à  $P_c$  constante pour des valeurs du confinement allant jusqu'à 5 à 12MPa, et un effet inverse au-delà de  $P_c = 12$  MPa. L'augmentation de  $cc$  à confinement constant, observée au-delà de  $P_c = 12$  MPa (points 6 à 7 et 8 à 9), est attribuée à du fluage. Les échantillons 3 et 4 montrent également qu'il y a une transition entre un comportement de gonflement et un comportement de type fluage selon la gamme de confinement considérée. Toutefois, la pression de confinement à la transition n'a pas encore pu être évaluée précisément.

En parallèle de l'évolution de la fermeture de fissure  $cc$  avec le confinement, on mesure également celle de la perméabilité à l'eau, voir Fig. 3.8 toujours pour l'échantillon 2. La numérotation des points n'est pas la même que celle de la Fig. 3.7(a). Après deux cycles de confinement/déconfinement, la perméabilité à l'eau atteint des valeurs suffisamment faibles (de l'ordre de  $10^{-20} \text{ m}^2$ ) pour ne plus être modifiée significativement par le confinement. C'est plutôt le temps durant lequel on laisse l'échantillon sous flux d'eau qui pilote la perméabilité à l'eau, voir Fig. 3.9. Il est remarquable de constater qu'on retrouve une perméabilité de l'ordre de  $10^{-20} \text{ m}^2$  après 4 jours d'essai, ce qui est équivalent à l'argilite intacte, sans macro-fissure. Ce résultat est général pour les quatre échantillons testés, voir Tableau 3.2 : après 4 à 21 jours de circulation d'eau dans la macro-fissure, on retrouve la perméabilité de l'argilite intacte. Un véritable phénomène de *re-cicatrisation* (ou *self-sealing*) a eu lieu.

**Perspectives.** Il serait intéressant d'effectuer une investigation plus fine du comportement en gonflement ou en fluage à confinement constant, (avec une transition selon la gamme de pression de confinement considérée) pour l'argilite macro-fissurée sous écoulement d'eau. Ce comportement semble varier avec l'échantillon testé, potentiellement en lien avec sa proportion d'argile gonflante.

### Recatrisation de l'interface argilite/bentonite sous écoulement d'eau

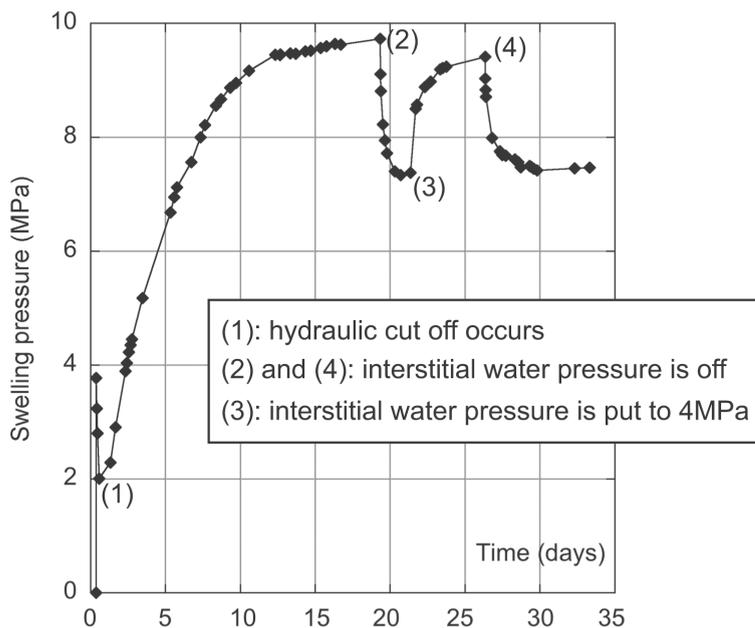


FIG. 3.10 – Résultats de gonflement d'un plug de bentonite dans un tube de Plexiglas<sup>TM</sup>, avec ou sans pression d'eau interstitielle  $P_i$ .

La seconde étude menée pour l'ANDRA a concerné la reproduction de l'interface entre argilite (roche hôte) et bouchon de bentonite, voir [Davy et al., 2009c]. L'objectif était double : valider les capacités de scellement de cette interface, et déterminer la pression seuil de pénétration au travers d'une telle interface (voir Section suivante). Un essai original a été conçu en cellule triaxiale, dont la maquette est représentée en Annexe B, Fig. B.6. Il consistait à mettre en place un bouchon de

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Type d'échantillon	sans obturateurs	sans obturateurs	avec obturateurs	collage de la macro-fissure du tube d'argilite et sans obturateurs
Permeabilité à l'eau ( $10^{-21} \text{ m}^2$ )	1.3	2.5	1.5	3
Pression de gaz critique (MPa)	4.5	4	3.6	5.3

TAB. 3.3 – Résultats de migration de gaz pour quatre maquettes argilite/bentonite soumises à un confinement de 12 MPa, avec une pression interstitielle d'eau nulle.

bentonite compactée et partiellement saturée (comme *in situ*) dans un anneau d'argilite, avec un jeu initial entre les deux, et d'imposer une circulation d'eau à l'ensemble : le scellement doit être obtenu quand la bentonite a achevé son gonflement autour de l'argilite. La maquette est soumise à une pression hydrostatique  $P_c = 12\text{MPa}$ , similaire au chargement *in situ*, et à une circulation d'eau sous une pression de 4MPa (également similaire au chargement *in situ*). Quatre maquettes de cette sorte ont été testées, dont l'une avec un anneau d'argilite recollé à l'araldite (après qu'il se soit cassé en deux lors de sa fabrication).

Au préalable de la mise en place du bouchon de bentonite à l'intérieur de l'anneau d'argilite, il était primordial d'identifier la cinétique et la pression de gonflement de la bentonite sous flux d'eau, pour permettre une bonne mise en place, sans rupture, de l'ensemble. Le gonflement du bouchon de bentonite partiellement saturée se produit de la façon décrite à la Fig. 3.10. La mesure est faite en plaçant le bouchon dans un tube de Plexiglas<sup>TM</sup> instrumenté de jauges sur sa face externe, et calibré au niveau de ces jauges pour donner la pression interne qu'il subit. En (1), on obtient la coupure hydraulique : le comblement du jeu entre bouchon et tube est obtenu en moins de 8h heures de circulation d'eau. Entre (1) et (2), le gonflement de la bentonite se poursuit jusqu'à un maximum de pression de près de 10MPa. Dès que cette asymptote est atteinte, on change la pression d'eau de 4MPa à zéro, jusqu'en (3) où on atteint à nouveau un comportement asymptotique, et la pression de gonflement *effective* de la bentonite, en l'absence de pression d'eau, à  $7,5 \text{ MPa} \pm 0,1$  en moyenne pour l'ensemble de nos essais. De (3) à (4), on observe que la pression subie par le tube de Plexiglas<sup>TM</sup> augmente à nouveau jusqu'à près de 10MPa, sous l'effet de la pression d'eau imposée à nouveau à 4MPa. En (4), la pression d'eau est à nouveau remise à zéro. On constate donc qu'il n'y a pas une transmission intégrale de la pression d'eau au tube de Plexiglas<sup>TM</sup>, *va* la bentonite, puisque l'on n'atteint pas  $(7,5 + 4) \text{ MPa}$  sous pression d'eau.

Suite à l'identification de la cinétique et de la pression de gonflement effective de la bentonite, liées à sa pression de compaction et à sa densité initiale, il a été possible de proposer un phasage pour la mise en place du bouchon de bentonite dans l'anneau d'argilite, voir [Davy et al., 2009c]. Lors de l'écoulement d'eau au travers de la maquette (avec un jeu initial entre argilite et bentonite), la coupure hydraulique est obtenue très rapidement, en 2 à 3h, et la perméabilité à l'eau de l'ensemble vaut en moyenne  $2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ , ce qui est l'ordre de grandeur pour l'argilite intacte, voir Tableau 3.3. Le scellement par la bentonite, dans les conditions de compaction et de densité initiale testées, sous écoulement continu d'eau, est donc bien obtenu, et de façon très rapide (en quelques heures).

### 3.1.3 Seuil de pénétration de gaz au travers d'une argillite ou d'une interface argillite/bentonite saturée

Le scénario envisagé dans cette partie est le suivant. On suppose le matériau (argillite ou argillite/bentonite) soumis à la pression lithostatique (*in situ*) de 12 MPa. Il est complètement saturé en eau, et sa perméabilité à l'eau est très faible ( $\approx 10^{-20}$ - $10^{-21}$  m<sup>2</sup>). De l'hydrogène est lentement produit au sein du tunnel creusé dans l'argillite, et sa pression augmente très progressivement, sur le long terme. Quelle sera la pression seuil de pénétration du gaz dans le matériau (argillite ou argillite/bentonite)? On rappelle la notion de pression seuil de pénétration est définie en Annexe A, Section A.3.3. L'annexe B rappelle la procédure expérimentale pour imposer une augmentation progressive de gaz à une extrémité du matériau, et pour mesurer s'il y a bien passage de gaz de l'autre côté. La pression de passage du gaz à l'autre extrémité de l'échantillon est la pression seuil de pénétration. La cinétique pour son obtention dépend généralement de la longueur de l'échantillon. Deux études ont été menées au laboratoire sur l'identification de la pression seuil de pénétration de gaz, comme suit.

#### Pénétration de gaz au travers d'une interface argillite/bentonite

La première (voir [Davy et al., 2009c]) a concerné l'interface entre argillite et bentonite, voir Tableau 3.3. Pour les quatre maquettes testées, la pression seuil de pénétration au gaz est de 4,35 MPa  $\pm$  0,95, sans que l'influence de l'anneau recollé soit notable (pas de différence significative de comportement). Pour l'une des maquettes, des obturateurs ont été placés devant le bouchon de bentonite, en face amont, afin de ne laisser que l'interface argillite/bentonite (et l'argillite) libre à l'écoulement d'eau et au passage de gaz. On ne note pas de différence significative entre la réponse de cette maquette et celle des autres. Cela signifie que le passage de gaz se fait probablement *via* l'interface, plutôt que dans le cœur du bouchon de bentonite.

#### Pénétration de gaz au travers de l'argillite saine ou macro-fissurée

En utilisant la loi de Laplace pour l'interface eau/gaz ( $\gamma = 73 \cdot 10^{-3}$  N/m) et la distribution de taille de pores de l'argillite (connue, voir Annexe B : le diamètre critique de pore le plus important est de 20nm), on évalue la pression critique de passage de gaz au travers de ce matériau comme étant de l'ordre de 14 MPa. Par ailleurs, des essais sur argillite de Bure re-cicatrisée et confinée à 2,8MPa ont mis en évidence une pression seuil de pénétration de l'ordre de 1MPa [Zhang and Rothfuchs, 2008]. Les différences entre ces résultats ont motivé cette étude sur l'argillite intacte et re-cicatrisée. Nous avons utilisé des échantillons cylindriques de révolution de deux longueurs différentes : 10 et 20mm, et initialement complètement saturés par passage d'eau pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, jusqu'à une perméabilité à l'eau comprise entre 1 et  $3 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>. Deux pressions de confinement ont été utilisées : 5MPa (moyenne) et 12MPa (lithostatique). A pression de confinement donnée, la pression de gaz est lentement augmentée du côté amont de l'échantillon, et la détection se fait en aval, aux pressions indiquées à la Fig. 3.11.

Les premiers résultats montrent qu'il y a expulsion d'eau du côté aval de l'échantillon, avant toute détection de gaz : la pression d'entrée du gaz dans l'échantillon est atteinte avant qu'il soit expulsé en aval, à la pression seuil de pénétration. La longueur de l'échantillon semble influencer sur la valeur de la pression seuil de pénétration : elle vaut 1,3 à 2MPa pour les échantillons de longueur 10mm, et 2,5 à 3MPa pour ceux de longueur 20mm (double). Un essai complémentaire sur un échantillon de longueur 30mm a mis en évidence une pression seuil inférieure ou égale à 2MPa. Au final, il est conclu que la longueur de l'échantillon n'a pas d'influence significative sur

### 3.1. CAPACITÉS DE SCELLEMENT DE L'ARGILITE MACRO-FISSURÉE OU EN PRÉSENCE D'UNE INT

la pression seuil, et qu'elle est comprise entre 1,3 et 3MPa. De même, la pression de confinement ne semble pas avoir d'influence significative sur la pression seuil de pénétration.

Enfin, nous avons testé un échantillon initialement macro-fissuré (longueur 20mm), et re-cicatrisé par écoulement d'eau, jusqu'à une perméabilité à l'eau de l'ordre de celle de l'argilite intacte ( $10^{-20}$ - $10^{-21}$  m<sup>2</sup>). La pression seuil de pénétration est de l'ordre de 2 MPa (sans passage de gaz pour 1,3MPa), avec un confinement de 5MPa. Ainsi, du fait de pressions seuil similaires pour l'argilite intacte ou re-cicatrisée, on peut donc parler de *self-healing* de l'argilite, re-cicatrisation sans mémoire de la fissure antérieure.

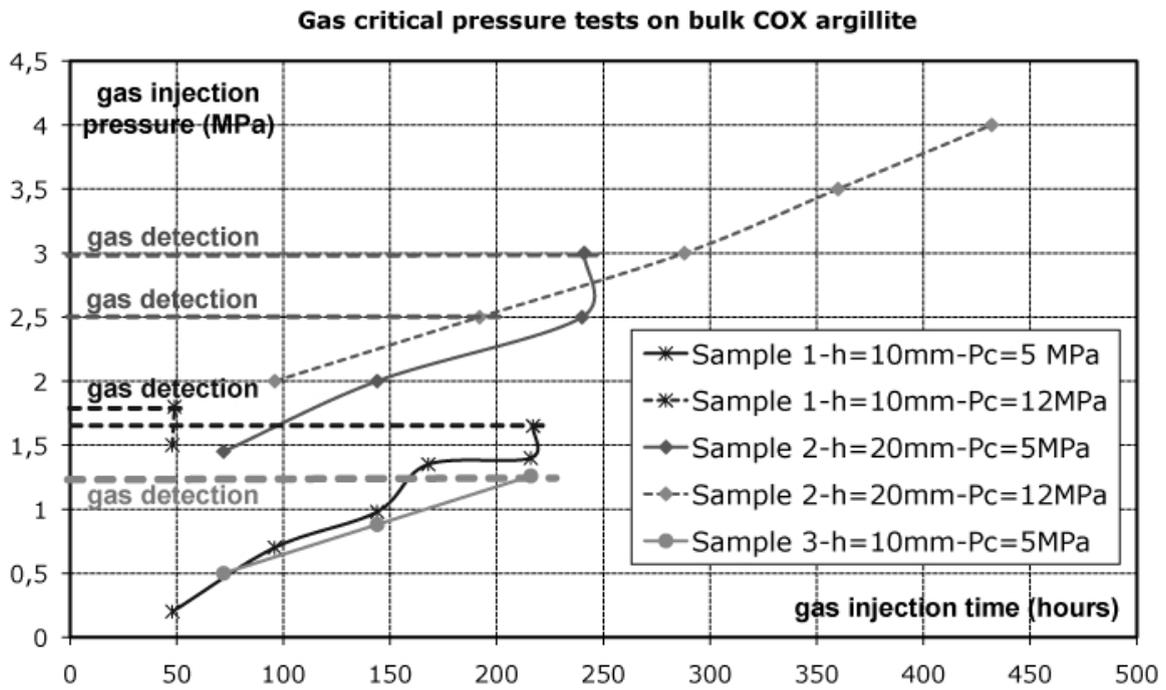


FIG. 3.11 – Pressions seuil de pénétration de gaz pour des échantillons d'argilite complètement saturée de longueur 10 ou 20 mm.

**Perspectives.** Des questions demeurent sur ces travaux. En particulier, quel est le phénomène à l'origine de la traversée du gaz ? Il ne s'agit pas de diffusion, comme l'a montré l'inadéquation d'un modèle numérique à reproduire les résultats expérimentaux, voir [Duveau et al., 2010b]. Un essai à l'éthanol a montré que la pression seuil semble diminuer selon le rapport des tensions superficielles éthanol/gaz et eau/gaz, ce qui prouverait qu'il s'agit d'un phénomène piloté par la capillarité. Par ailleurs, si on poursuit l'injection en conservant la même pression, le gaz parvient-il à passer au travers du matériau de façon continue ou intermittente ? Des essais complémentaires permettraient de conclure de façon sûre sur ces points.

### 3.2 Production de gaz au travers de grès "tight" : effets du confinement et du degré de saturation en eau

La production de gaz naturel se fait à partir de champs réservoirs situés dans des couches géologiques profondes. Les grès étudiés dans le cadre de la collaboration avec GDF-Suez sont situés entre -2300 et -2500m, où ils subissent des températures de l'ordre de 120 à 130°C, et une contrainte tectonique de l'ordre de 5 à 15 MPa. Il s'agit de grès faits de grains de silice fins ou moyens, de trois types : (1) peu compactés mais bien cimentés au niveau des joints de grains (grès ordoviciens de type 1), ou (2) très compactés, avec des grains de silice très imbriqués et des pores dits de dissolution (grès ordoviciens de type 2), ou enfin (3) des grès cambriens, présentant des veines argileuses. Leur porosité est inférieure à 10 %, et leurs propriétés hydrauliques et mécaniques présentent des spécificités qui les font qualifier de grès *tight*. Les principales propriétés pétrophysiques des grès de réservoirs *tight* sont les suivantes :

- une perméabilité intrinsèque très faible (inférieure à  $10^{-15} \text{m}^2$  dans les conditions ambiantes),
- une grande sensibilité aux variations de contrainte *in situ*, comparativement aux réservoirs conventionnels. Par exemple, leur perméabilité *in situ* est inférieure d'un à deux ordres de grandeur à celle mesurée au laboratoire, en l'absence de contraintes. Cet effet est attribué à la fermeture de micro-fissures et de joints à l'interface entre grains, sous l'effet des contraintes.
- des propriétés spécifiques à l'état partiellement saturé. L'impact de la saturation en eau est critique pour la productivité du puits. En particulier, la perméabilité relative au gaz diminue très vite quand le degré de saturation en eau  $S_w$  augmente :  $K_{rg}$  peut être inférieure à 0,02 (i.e. 2 %) pour  $S_w$  compris entre 40 et 50 % seulement. On parle de *permeability jail* pour qualifier l'absence de mobilité du gaz en présence d'une saturation partielle en eau de la nappe phréatique. Les niveaux de pression capillaire dans le réseau des grès *tight* sont aussi plus élevés que dans les réservoirs conventionnels, du fait de tailles critiques de pores comprises entre 1 et 100nm. Il est également probable que la courbe de pression capillaire est sensible au confinement, du fait de la fermeture de pores de taille critique.

Pour toutes ces raisons, et dans le but d'estimer la productivité réelle des puits existants et à venir, une meilleure connaissance des propriétés hydrauliques et mécaniques des grès *tight*, dans l'état partiellement saturé, est indispensable.

Une première étude a été effectuée au laboratoire sur ce sujet (depuis septembre 2009), sur des grès de type cambrien, présentant des veines argileuses en quantité variable selon le lieu d'extraction des échantillons. Une thèse commence au laboratoire pour prolonger ces travaux : elle concernera les grès des trois types mentionnés ci-dessus.

### 3.2.1 Caractéristiques initiales des grès *tight*

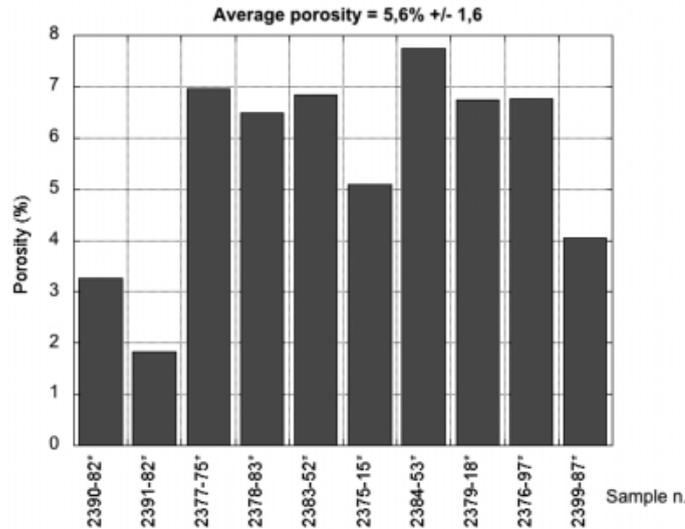


FIG. 3.12 – Porosité (par saturation à l'eau) de 10 échantillons de grès de type cambrien de localisation variable, bien que situés dans la même couche géologique.

La porosité  $\phi$  de dix échantillons issus du même puits, mais à des profondeurs différentes, comprises entre -2399m et -2375m, a été mesurée par saturation à l'eau, voir Fig. 3.12. On constate une valeur moyenne de 5,6 %, assortie d'une grande variabilité de  $\pm 1,6$  %. A l'état sec, les mêmes échantillons présentent également une perméabilité au gaz très variable, voir Fig. 3.13, avec des valeurs qui varient d'un ordre de grandeur (entre  $1,36 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  et  $2,48 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ). La perméabilité à l'état initial (tel que nous avons reçus les échantillons) est également très variable, et liée à un degré de saturation initiale également très variable. Pour les dix échantillons, aucune corrélation n'a pu être faite entre degré de saturation initiale et perméabilité, ni entre porosité et perméabilité à l'état sec. Tout ceci illustre la grande variabilité de microstructure (morphologie du réseau poreux, présence de veines argileuses, de micro-fissures, de pores de dissolution, etc.), et donc de propriétés de transport, des grès *tight*.

### 3.2.2 Courbe de pression capillaire et saturation à la coupure hydraulique

Il s'est révélé difficile de mettre les échantillons de grès (diamètre 38mm et longueur de l'ordre de 35mm) à un degré de saturation donné, comparable à ce qu'on trouve *in situ*. Sous une cloche à atmosphère contrôlée en humidité relative  $HR$  par une solution saturée en sels, on arrive à imposer  $HR = 11, 43, 59, 70, 75, 85, 92$  ou  $98\%$ , mais pour les huit échantillons ainsi testés, chacun à une  $HR$  donnée, on n'obtient au mieux que  $S_w = 21,3$  %. En utilisant la loi de Kelvin-Laplace, cela signifie que la plupart des pores des grès ont un diamètre de plus de 50nm. Une autre méthode a été mise au point au laboratoire pour obtenir un degré de saturation  $S_w$  donné, supérieur à 21,3 %. Elle nécessite de connaître la porosité de l'échantillon, afin de déterminer la masse à laquelle correspond le degré de saturation  $S_w$  recherché. On commence par saturer complètement l'échantillon dans l'eau, dans une cloche dans laquelle on fait le vide pour améliorer l'évacuation de l'air piégé dans les pores, jusqu'à stabilisation de la masse. Ensuite, l'échantillon est placé en étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant une durée très courte (de l'ordre de 5min) jusqu'à obtenir la masse qui correspond au  $S_w$  désiré. Avant tout essai, l'échantillon est emballé dans des

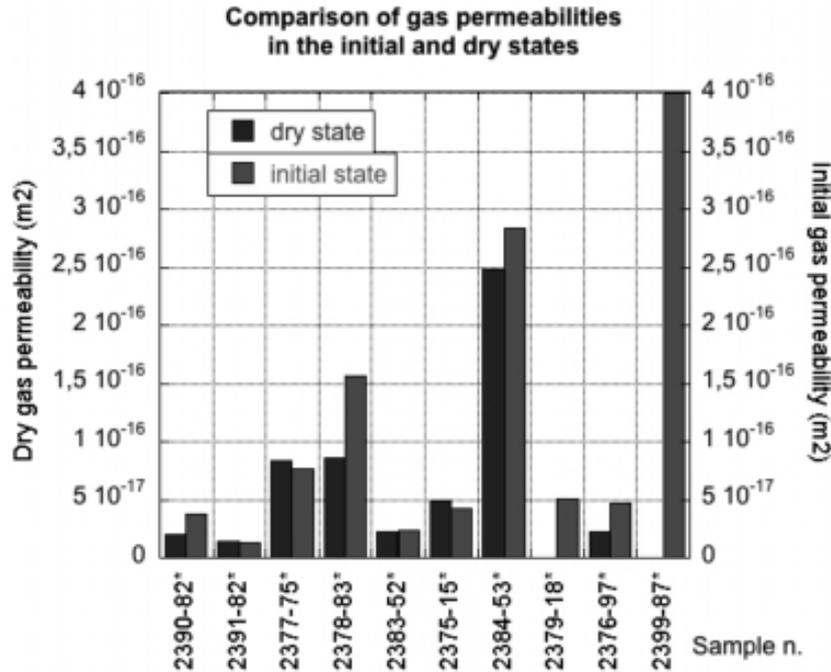


FIG. 3.13 – Perméabilité au gaz (par la technique du *pulse test*) à l'état initial (dès réception) et à l'état sec pour 10 échantillons de grès de type cambrien de localisation variable, bien que situés dans la même couche géologique.

couches d'aluminium et de film plastique pour permettre à sa température et à son eau porale de s'équilibrer.

Avec cette méthode, nous avons commencé par chercher, pour deux échantillons donnés n.2386-59 et n.2399-87, le degré de saturation en eau pour lequel on obtient la coupure hydraulique, telle que le gaz ne passe plus au travers du matériau, en fonction du confinement. Le confinement  $P_c$  est augmenté de 5MPa à 15, 25 et 40MPa successivement, voir Fig. 3.14. Ainsi, pour l'échantillon n.2386-59, la saturation à la coupure hydraulique à  $P_c = 5$ MPa est de l'ordre de 66 à 68 %. Pour l'échantillon n.2399-87, la saturation à la coupure hydraulique est plutôt au-dessus de 68 %, les valeurs de perméabilités les plus basses obtenues à  $P_c = 40$ MPa et  $S_w = 68$  % sont de l'ordre de  $10^{-18}$  m<sup>2</sup> (elles peuvent être encore diminuées).

### 3.2.3 Propriétés de transport de gaz à l'état partiellement saturé

Un autre axe de travaux a consisté à mesurer la perméabilité au gaz sous confinement variable de 7 échantillons partiellement saturés (de l'ordre de 40 %, tel que rencontré *in situ*), et à la comparer à la perméabilité à l'état sec. Sur les graphiques ci-dessous, la perméabilité est représentée normalisée, sous la forme  $K/K_0$  où  $K_0 = K(P_c = 5MPa)$ , afin de faciliter la comparaison d'un échantillon à l'autre. La perméabilité relative  $K_{rg} = K_{gaz}(S_w)/K_{gaz}(initial)$  est également tracée en fonction du confinement. Les mesures de la perméabilité n'ayant pu être toutes réalisées dans les temps impartis, on suppose ici que la perméabilité à l'état initial  $K_{gaz}(initial)$  est équivalente à celle de l'état sec :  $K_{gaz}(initial) \approx K_{gaz}(sec)$ .

Pour ces degrés de saturation intermédiaires, on relève deux types de comportement hydraulique : soit (1) l'évolution de la perméabilité normalisée au gaz avec le confinement est sensible au

3.2. PRODUCTION DE GAZ AU TRAVERS DE GRÈS "TIGHT" : EFFETS DU CONFINEMENT ET DU DE

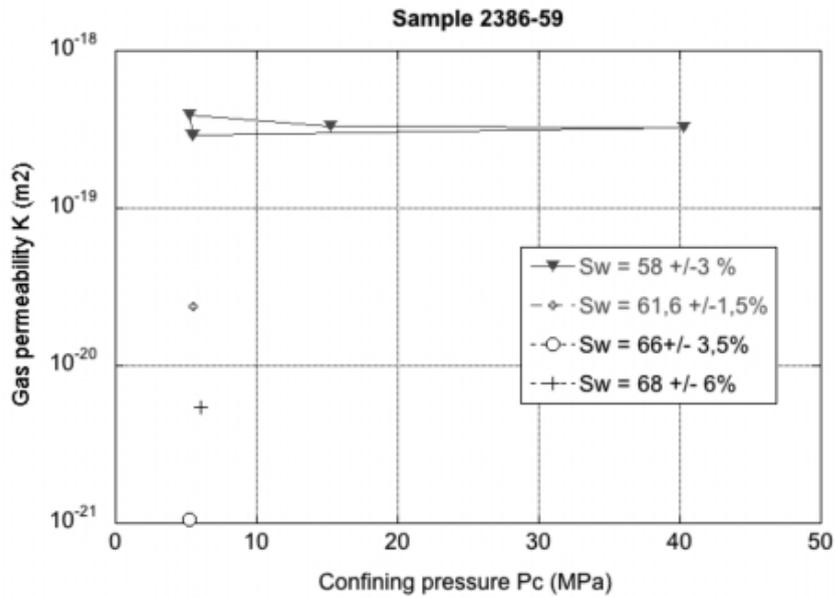


FIG. 3.14 – Perméabilité au gaz (par la technique du *pulse test*) d'un échantillon partiellement saturé, dans le but de trouver à partir de quel niveau de saturation en eau  $S_w$  le gaz ne passe plus (aussi appelé *hydraulic cut-off*).

degré de saturation en eau (c'est le cas de 3 échantillons sur 7, dont le n.2383.52), voir Fig. 3.15, soit elle ne l'est pas (exemple du n.2384.53). Dans le premier cas, la perméabilité relative au gaz  $K(S_w)/K(sec)$  est sensible au confinement, alors qu'elle ne l'est pas dans le second cas.

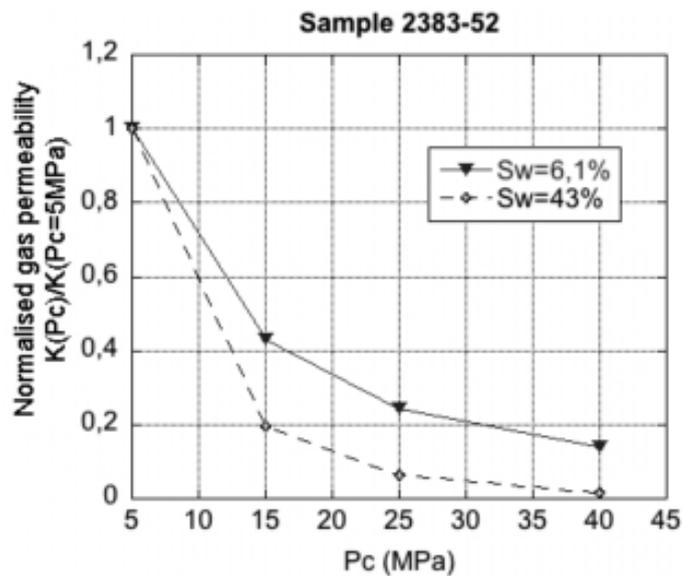


FIG. 3.15 – Comparaison des perméabilités au gaz normalisées d'un échantillon partiellement saturé, à  $S_w$  intermédiaire, de l'ordre de 40 %, et à l'état sec.

### 3.2.4 Origine microstructurale du comportement hydraulique observé en saturation partielle

L'origine physique, microstructurale, des deux types de comportement hydrauliques observés à l'état partiellement saturé ( $\approx 40\%$ ), a été investiguée au moyen d'essais poro-élastiques. Le grès est supposé isotrope. L'évolution du module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  est mesurée sous confinement croissant, pour des échantillons préalablement séchés en étuve à  $60^\circ\text{C}$ , voir Fig 3.16. Le module de compressibilité drainé  $K_b$  a également été déterminé, et le coefficient de Biot  $b$  déduit de ces deux mesures.

Un échantillon de chaque type est sélectionné pour cette partie. Leur origine est très proche (ils ont été extraits à moins d'un mètre l'un de l'autre) et leur porosité est similaire :  $\phi=7,74\%$  pour le n.2384-53 et  $\phi=6,85\%$  pour le n.2383-52. Les modules de compressibilité drainée des deux échantillons sont similaires, ce qui signifie que leur degré de micro-fissuration est proche. Par contre, les résultats en terme de  $K_s$  mettent bien en évidence deux types de comportement, voir Fig. 3.16 : soit  $K_s$  diminue avec le confinement (c'est le cas de l'échantillon n.2383-52), soit il augmente avec  $P_c$  comme pour l'échantillon n.2384-53.

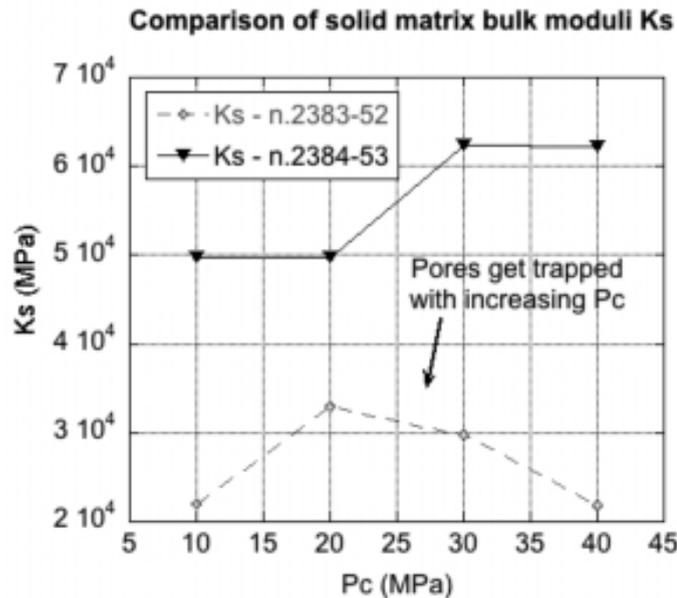


FIG. 3.16 – Mesures du module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  avec le confinement pour deux échantillons de comportement hydraulique différent à l'état partiellement saturé, et testés ici à l'état sec.

Ces deux types de comportement sont attribués à la possibilité de refermer, ou non, des pores occlus dans le matériau, voir Fig. 3.17 : si le confinement  $P_c$  permet de refermer des pores occlus,  $K_s$  diminue quand  $P_c$  augmente. Si l'augmentation du confinement ne referme que des microfissures d'épaisseur négligeable,  $K_s$  augmente avec  $P_c$ . En terme de comportement hydraulique à l'état partiellement saturé, si seules des microfissures d'épaisseur négligeable sont présentes dans la micro-structure, la perméabilité relative au gaz est insensible au confinement. Au contraire, si des pores peuvent devenir occlus en cours de confinement, le réseau disponible à l'écoulement au gaz diminue significativement, comme observé expérimentalement.

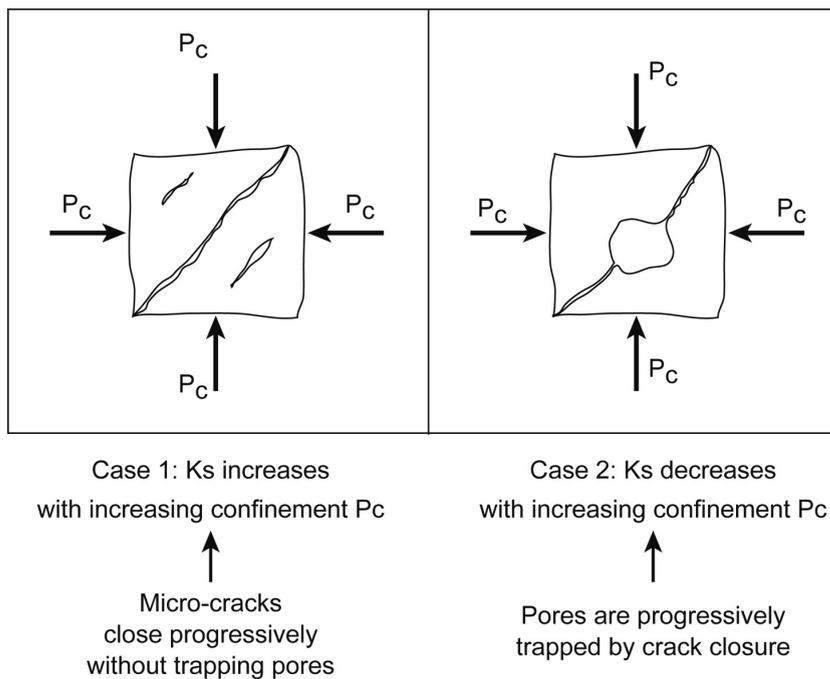


FIG. 3.17 – Deux types de microstructures peuvent expliquer le comportement poro-élastique et hydraulique observés pour les grès : une présence de micro-fissures d'épaisseur négligeable (gauche) ; la présence de pores de volume non négligeable, refermables par le confinement (droite).

## Chapitre 4

# Matériaux artificiels

Ce chapitre a pour objet de présenter l'essentiel de mes contributions relatives aux matériaux artificiels, c'est-à-dire que l'on peut les fabriquer et piloter ainsi, dans une certaine mesure, leur microstructure, afin de comprendre l'effet que ses modifications peuvent avoir sur les propriétés macroscopiques. Tout d'abord, on trouvera une synthèse des activités sur les membranes des piles à combustible à hydrogène, effectuées dans le cadre d'un projet ANR, puis une synthèse, plus fournie, sur mes recherches relatives aux matériaux à matrice cimentaire.

### 4.1 Microstructure et propriétés de transport capillaire et advectif des GDL (*Gas Diffusion Layers*) des piles à combustible à hydrogène de type PEMFC

#### 4.1.1 Contexte industriel et scientifique

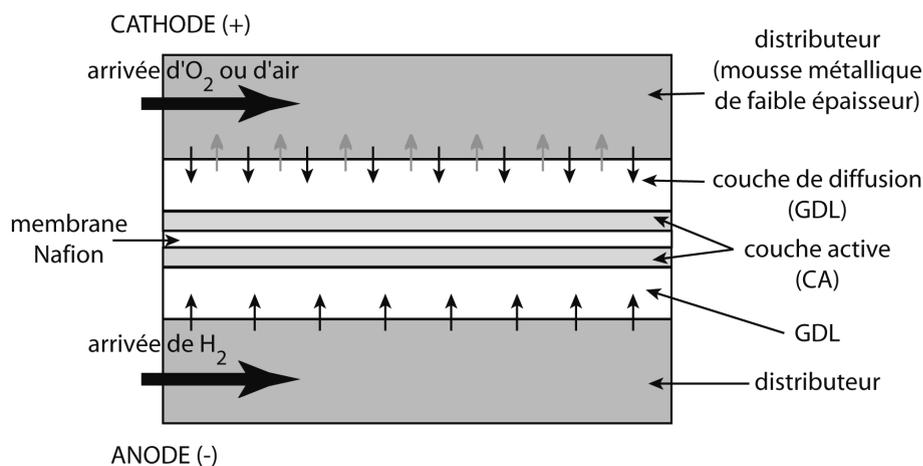


FIG. 4.1 – Architecture et principe de fonctionnement de l'AME (Assemblage Membrane-Electrode), qui constitue le cœur des piles à combustible à hydrogène de type PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

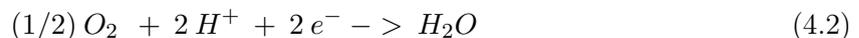
Les piles à combustible à hydrogène de type PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Piles à Combustible à Hydrogène à Membrane Echangeuse de Protons) commencent à être uti-

lisées industriellement pour des applications stationnaires (par exemple, pour des groupes de secours pour des hôpitaux ou des centres informatiques), en cogénération, pour le transport (par exemple : ferroviaire, bus) ou pour des applications portables (batteries). Leur optimisation permettrait une plus grande étendue de leurs usages actuels, en tant qu'alternative aux sources d'énergie dérivées du pétrole. Cette optimisation dépend en grande partie d'une bonne connaissance et d'une bonne gestion de l'eau dans les PEMFC. C'est dans ce contexte que le laboratoire a été partenaire du projet ANR PAN-H 2006-2009 intitulé *CHAMEAU* pour la Compréhension et AMélioration de la gestion de l'EAU dans les PEMFC. Les partenariats industriels du projet recouvrent à la fois des applications dans le domaine du transport (automobile, avec P.S.A.), des applications stationnaires (avec Héliion, filiale d'Areva) ou portables (avec Paxitech, PME située à Grenoble).

Tâchons d'expliquer la place de l'eau au sein des PEMFC. Au cœur de la pile, appelé AME (Assemblage Membrane Electrode), la membrane échangeuse de protons et imperméable aux gaz  $O_2$  et  $H_2$  est le Nafion<sup>TM</sup> (Dupont De Nemours), voir Fig. 4.1. Le principe de ce type de pile, en son cœur, est d'amener l'oxygène  $O_2$  à la cathode, puis jusqu'à la membrane centrale (le Nafion), *via* un distributeur métallique, puis une GDL (*Gas Diffusion Layer*) et une couche active (CA) déposée sur la GDL. Le distributeur est généralement fait d'une mousse métallique, ou pourvu d'un ensemble de canaux serpentant à sa surface, pour optimiser la surface d'échange avec la GDL. L'arrivée des gaz se fait latéralement au niveau du distributeur, qui les transfère en face supérieure de la GDL, dans la direction transversale, mais aussi potentiellement dans le plan des GDL (voir [Gostick et al., 2006b]). La CA est au contact de la membrane échangeuse de protons (le Nafion), au travers de laquelle l'oxygène ne peut pas passer. La CA est faite de carbone, de PTFE (PolyTétraFluoroEthylène, i.e. Teflon<sup>TM</sup>) et de platine, utilisé pour ses propriétés de catalyseur des réactions chimiques d'oxydo-réduction qui se produisent de chaque côté du Nafion. Du côté anodique, c'est l'hydrogène  $H_2$  qui est amené au contact de la membrane centrale, et qui, dans les conditions de pression et température adéquates, se dissocie sous la forme de protons, d'électrons (donc d'électricité) et de chaleur *via* la réaction d'oxydation (ou anodique) :



Du côté cathodique, la réaction de réduction consomme les électrons et les protons, et forme de l'eau :



Du fait de la chaleur de réaction, la température de fonctionnement de la pile est de l'ordre de 80°C. On comprend ainsi que l'AME fabrique de l'eau, comme produit des réactions d'oxydo-réduction. L'un des endroits où il est critique de bien maîtriser le transfert d'eau est la GDL : si elle est trop saturée en eau, les gaz ne peuvent plus la traverser et atteindre le Nafion. Ainsi, les fonctions de la GDL sont d'une part, d'optimiser l'apport de gaz ( $O_2$  ou  $H_2$ ) au niveau du Nafion, et, d'autre part, de conduire l'électricité produite par les réactions d'oxydo-réduction. De ce fait, la GDL est constituée de torons de carbone graphite, soit sous forme de papier, de tissu ou, comme dans le cadre de CHAMEAU, sous forme de feutre, et elle est enduite en surface d'une proportion de 5 à 20 % de PTFE. La couche catalytique CA est simplement déposée sur la GDL, elle n'a pas de tenue mécanique à elle seule, et elle est très délicate à manipuler lors d'expérimentations. Ainsi, nous n'avons pas réalisé d'essais en présence de CA dans le cadre de CHAMEAU.

Les différents partenaires académiques du projet ont travaillé à des échelles différentes, de celle de la GDL à celle de l'AME, ou même de plusieurs AME en parallèle. Ainsi, les travaux

à l'échelle de l'AME ont concerné les performances électriques et la visualisation des transferts d'eau par diffraction de neutrons ([Xu et al., 2007]), celles à l'échelle de la GDL ont concerné leur mouillabilité ([Parry et al., 2010]), leurs propriétés de transport diffusif, et une modélisation du transfert par capillarité et advection ([Ceballos and Prat, 2010]). La contribution de l'Ecole Centrale de Lille, dont j'ai été chargée, a concerné l'identification expérimentales des propriétés de transport advectif des GDL en régime d'écoulement diphasique (eau+gaz), voir [Davy et al., 2009a]. En terme de recherche expérimentale, il s'agissait d'un domaine de mesures relativement différent de ceux habituellement traités au laboratoire, du fait des niveaux réellement très élevés des perméabilités à identifier (de l'ordre de  $10^{-12}m^2$ ) : de nouveaux moyens de mesure ont été acquis dans le cadre du projet.

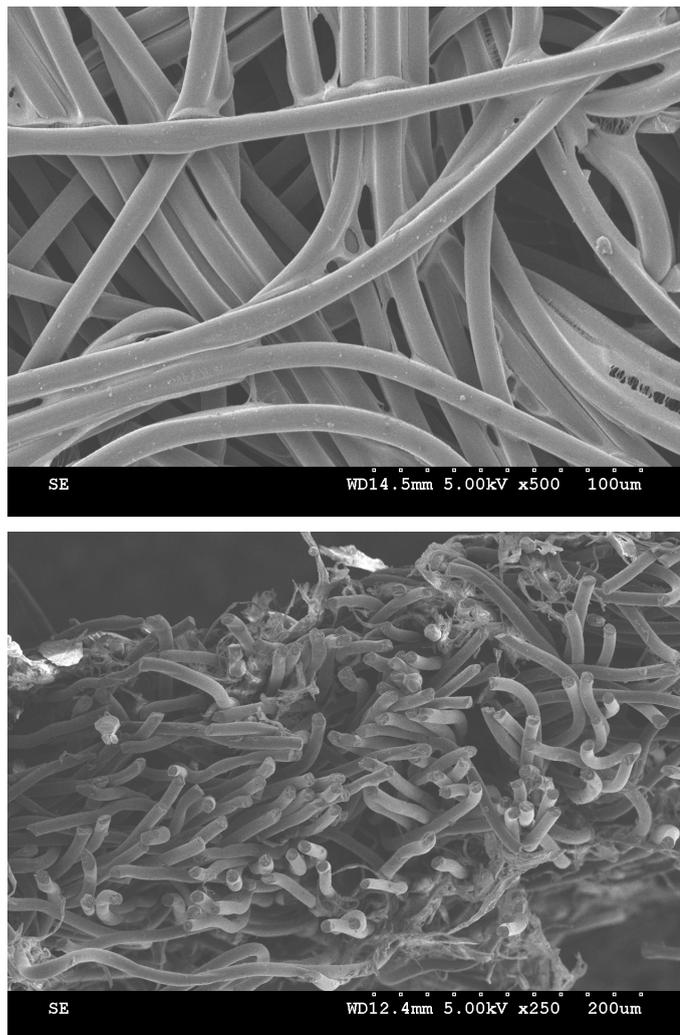


FIG. 4.2 – Images d'une couche de diffusion ou *Gas Diffusion Layer* de référence H2315T10A (Freudenberg FCCT, Allemagne), faite d'un feutre de torons de carbone graphite, montrant la surface enduite de 10 % de PTFE (haut) et l'absence de PTFE sur les torons de carbone situés à cœur de la GDL (bas).

A l'heure actuelle, les propriétés de transport des GDL sont connues, transversalement et dans

leur plan, pour des écoulements monophasiques de gaz [Gostick et al., 2006b, Gurau et al., 2007]. Lorsqu'eau et gaz sont présents simultanément dans la GDL, différents auteurs ([Volkovich et al., 2001, Gostick et al., 2006a, Fairweather et al., 2007]) proposent des méthodes d'identification de la courbe de pression capillaire  $P_c(S_w)$ , en supposant que les fluides sont en équilibre statique à chaque palier de pression capillaire  $P_c$  au sein de la GDL. Cette courbe permet également d'accéder à la porosité et à la distribution de taille de pores de la GDL. En régime dynamique d'écoulement diphasique (eau+gaz), les propriétés de transfert convectif sont décrites complètement *via* les deux relations  $K_{rw}(P_c)$  et  $K_{rg}(P_c)$  entre la perméabilité relative à l'eau  $K_{rw}$  (respectivement  $K_{rg}$ , perméabilité relative au gaz) et la pression capillaire  $P_c$ . Dans ce domaine, différentes approches par modélisation (telle que [Gostick et al., 2007]) sont disponibles. Une étude expérimentale récente sur les GDL (de marque Toray, Japon ou E-Tek, USA) vient d'être publiée, qui couple à la fois la mesure des perméabilités relatives en fonction des taux de saturation en eau  $S_w$ , et celle de la courbe de pression capillaire, voir [Hussaini and Wang, 2010]. En particulier, cette étude a validé la pertinence du phénomène de transport advectif d'eau et de gaz au sein des GDL, dans le contexte des piles à combustible PEMFC, malgré un rapport de viscosité et un nombre capillaire relatif à l'eau très faibles ( $\mu_{eau}/\mu_{air} = 10^{-3}$  et  $Ca = \mu_{eau}V_{eau}/\gamma_{eau/air} 10^{-8}$ ). Au contraire, la modélisation par réseau de pores ([Rebai and Prat, 2009], partenaire du projet CHAMEAU) suppose le transport advectif négligeable au sein des GDL devant les effets capillaires, dans le même contexte, et avec un rapport de viscosités et un nombre capillaire évalués à des valeurs identiques. Cette étude montre une différence notable entre les prédictions du modèle par réseau de pores et celles du modèle continu (qui utilise la loi de Darcy). Malgré tout, elle reste à valider expérimentalement, et le projet CHAMEAU n'a pas permis de le faire.

L'originalité du travail présenté ici et dans [Davy et al., 2009a] est d'identifier *en continu* la relation entre débit massique de fluide  $Q_m$  et perte de charge  $\Delta P$  à la traversée du matériau mince, à partir d'un état initialement sec, jusqu'à sa mise en saturation en eau : on visualise ainsi la mise en saturation d'eau des GDL sous pression capillaire croissante. Le niveau de pression capillaire lors de la saturation en eau est identifié. En parallèle, et de façon continue également, la perméabilité relative à l'eau  $K_{rw}(P_c)$  est déduite *via* une hypothèse de transport darcéen. Au préalable aux mesures en écoulement diphasique, la perméabilité au gaz des GDL a été identifiée. Dans les deux cas, un essai original a été conçu et mis au point au laboratoire.

**Nota 1.** Le travail a été limité à une GDL modèle, de référence H2315T10A (fabricant Freudenberg FCCT, Allemagne), faite d'un feutre de torons de carbone graphite enduit de 10 % (en masse) de PTFE en surface, voir Figs. 4.2(a) et 4.2(b). Selon les essais effectués par le fabricant, le diamètre moyen de pore d'une telle GDL est de 14 microns, sa porosité de 71%, son épaisseur de 195 microns, et sa perméabilité intrinsèque au gaz est évaluée à  $5,10 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$ .

**Nota 2.** Afin de garantir l'hypothèse de milieu continu nécessaire à la validité du dépouillement des mesures par la loi de Darcy, et afin d'avoir des grandeurs  $\Delta P$  et  $Q_m$  mesurables avec des moyens standard, 8 ou 12 GDL sont placées en série, sous forme de disques de diamètre 65mm pour les essais au gaz. Pour les essais à l'eau, 34 disques de GDL sont placés en série dans la cellule. Par ailleurs, deux séries de 34 GDL, issues de deux lots différents fournis par Freudenberg (référence H2315T10A dans les deux cas), ont été testées à l'eau pour évaluer la variabilité des mesures de perméabilité relative.

### 4.1.2 Propriétés de transfert advectif au gaz

Cette première campagne expérimentale a permis d'identifier une perméabilité au gaz  $K_{gaz}$  de  $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ . Cette valeur est en bon accord avec les mesures du fabricant et du CEA Grenoble, partenaire et coordonnateur du projet CHAMEAU ( $K_{gaz} = 5,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ), l'écart étant principalement lié aux différences entre les bancs d'essais utilisés (mode de serrage des GDL en particulier), et à la valeur prise pour l'épaisseur moyenne des GDL (nous avons mesuré 148 microns avec un dispositif appliquant une légère pression aux GDL, contre 195 microns donnés par le fabricant). Avec une épaisseur moyenne de 195 microns, notre mesure moyenne passe à  $K_{gaz} = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ .

### 4.1.3 Propriétés de transfert advectif en régime diphasique avec contrôle de la pression d'eau

#### Rapide description de l'essai original

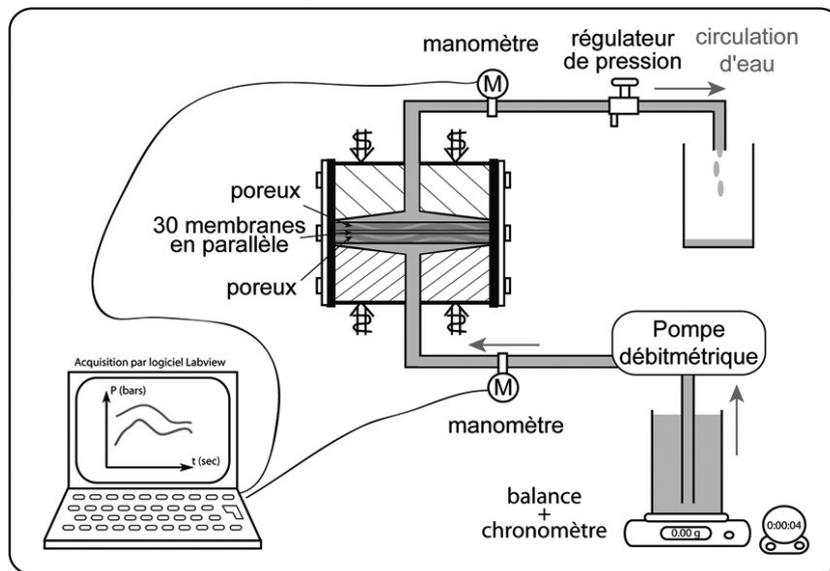


FIG. 4.3 – Principe de l'essai en écoulement d'eau à pression moyenne contrôlée, avec enregistrement des mesures en continu.

Un dispositif d'écoulement à pression moyenne d'eau contrôlée a été conçu au laboratoire (collaboration F. Skoczylas, Th. Dubois, C. Davy et F. Agostini), voir Fig. 4.3. Il utilise une balance en amont de la pompe débitmétrique, qui, reliée à un système d'acquisition Labview (National Instrument<sup>TM</sup>), donne le débit massique  $Q_m$  d'eau injectée en fonction du temps. Les pressions d'eau  $P_1$  et  $P_0$  sont évaluées en amont et en aval de la cellule de mesure où sont placées les 34 GDL en série.  $P_1$  et  $P_0$  sont également enregistrées par le même programme Labview que  $Q_m$ . Un régulateur de pression (ou déversoir) en aval de la cellule permet de piloter la pression moyenne d'eau  $P_{moy} = (P_0 + P_1)/2$ .

Pour tous nos essais, le débit d'eau déminéralisée utilisé est de l'ordre de 4 à 5g/sec, ce qui donne une vitesse moyenne de fluide de l'ordre de 1,5mm/sec. Par rapport aux gammes observées lors du fonctionnement dans les PEMFC ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$  pour une densité de courant de  $1 \text{ A}/\text{m}^2$ ), voir [Hussaini and Wang, 2010], cette gamme de vitesse est 1800 fois plus élevée, bien

que la pompe débitmétrique utilisée fonctionne à son débit minimum. Par rapport aux pompes à piston uniaxial, elle a l'avantage de fournir un débit beaucoup plus régulier, et de pouvoir injecter plusieurs litres d'eau en continu au travers des GDL.

Lorsque l'on teste 34 GDL initialement sèches (ou initialement partiellement saturées en eau), elles vont s'imbiber progressivement dès que la circulation d'eau sera mise en place. Lors de ce régime transitoire, et du fait de leur relative hydrophobie (voir [Gostick et al., 2006a]), leur réseau poreux va comporter à la fois de l'eau en mouvement, et de l'air (*a priori* non expulsé complètement). Toutefois, avec ce dispositif expérimental, il n'est pas possible de mesurer directement la pression d'air qui s'exerce au sein des 34 GDL. Pour dépouiller les essais, nous devons faire l'hypothèse que  $P_{air} = P_{atm}$ , comme dans [Hussaini and Wang, 2010]. Alors la pression capillaire moyenne dans les GDL s'écrit  $P_c = P_{eau}P_{air} = P_{moy}$ . Rappelons que l'hydrophobie partielle des GDL nous conduit à travailler dans un cadre de pression capillaire "négative" (i.e. la pression d'eau est supérieure à la pression de gaz).

### Principaux résultats expérimentaux

#### Essai 2 du 01/12/08 sur distributeurs+tamis 63microns +30 membranes initialement seches

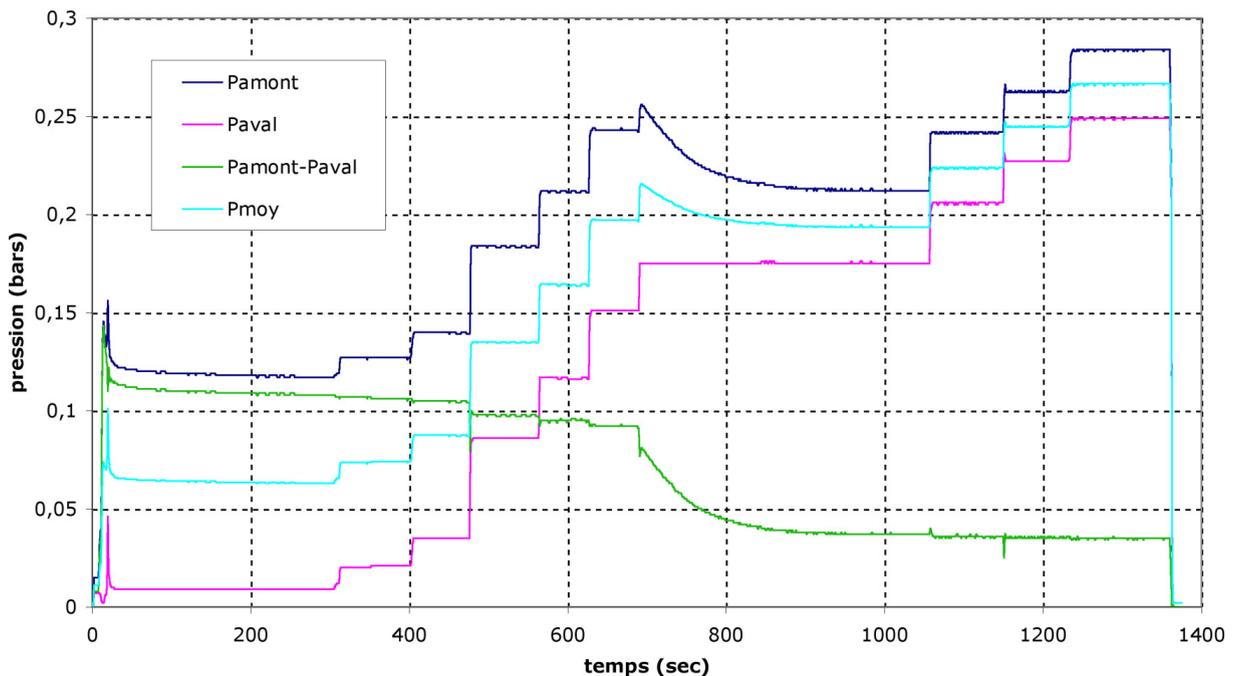


FIG. 4.4 – Résultats d'essais à l'eau sur 34 GDL en parallèle : mesures brutes de pression.

Les mesures brutes de la Fig. 4.4 montrent les paliers croissants de pression moyenne d'eau  $P_{moy}$  imposés (en fermant progressivement le déversoir), et la réponse des capteurs de pression placés en amont et en aval des 34 GDL, en fonction du temps. On observe bien la mise en saturation des GDL dès que le palier de  $P_{moy}$  atteint 213,5 mbars (i.e. 21,3 kPa) : la pression moyenne  $P_{moy}$  et la pression en amont des GDL chutent progressivement jusqu'à stabilisation. La pression en aval des GDL reste constante, ainsi que le débit massique (non représenté). Si on

augmente encore la pression  $P_{moy}$ , jusqu'aux valeurs maximales disponibles, on n'observe plus de chute de pression. Cela signifie que, soit la saturation maximale des GDL est atteinte, soit le dispositif ne permet pas d'imposer une pression moyenne d'eau suffisante pour l'atteindre. L'essai est stoppé dès que le réservoir d'eau en amont est vide. Par la suite, soit on laisse le déversoir partiellement fermé (noté dpf sur les graphiques qui suivent) et on injecte à nouveau de l'eau, soit on l'ouvre complètement avant d'injecter à nouveau de l'eau aux GDL déjà imbibées (cas noté dco dans ce qui suit).

**Essai 2 du 01/12/08 sur distributeurs+tamis+30 membranes initialt seches, a l'eau, dco**

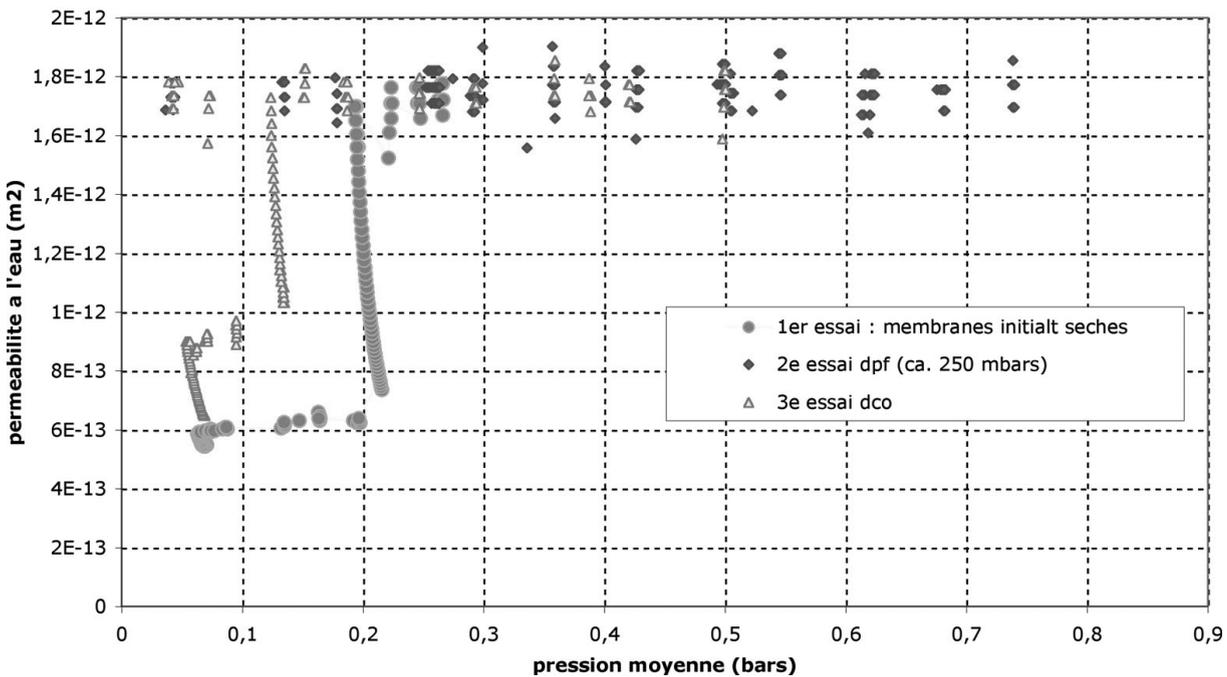


FIG. 4.5 – Résultats d'essais à l'eau sur 34 GDL en parallèle, premier lot, deuxième série d'essai.

A partir de ces données brutes (Fig. 4.4), en supposant  $P_c = P_{eau}P_{air} = P_{moy}$ , on déduit la perméabilité relative à l'eau  $K_{rw}$  en fonction de la pression capillaire  $P_c$ , voir Fig. 4.5. On notera que les courbes de la Fig. 4.4 correspondent au 1er essai (points expérimentaux marqués par des ronds) de la Fig. 4.5. Dans cette figure, trois phases successives sont représentées, à partir des GDL initialement sèches. Lors de la 1ère phase (points expérimentaux marqués par des ronds), qui correspond à la vidange complète d'un premier réservoir d'eau, la perméabilité des GDL reste stable à  $6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ , jusqu'à  $P_c \approx 20 \text{ kPa}$ , où elle croit alors à  $P_c$  quasiment constante, jusqu'à une nouvelle valeur à  $1,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ , où elle reste par la suite. D'une phase à l'autre, les GDL ne sont pas démontées, seul le réservoir d'eau amont est re-rempli. Ainsi, la 2ème phase (points expérimentaux marqués par des losanges) commence avec  $P_{moy} = 25 \text{ kPa}$  (déversoir partiellement fermé), alors que la 3ème phase (points expérimentaux marqués par des triangles) commence avec le déversoir complètement ouvert ( $P_{moy}$  minimale). Entre les phases 2 et 3, les GDL ont pu se dé-saturer partiellement lors du rechargement du réservoir d'eau amont. En effet, on constate une perméabilité proche de  $6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$  au début de la phase 3, qui croit comme lors de la phase

1 dès qu'une pression capillaire à 12,9kPa (en moyenne) est atteinte.

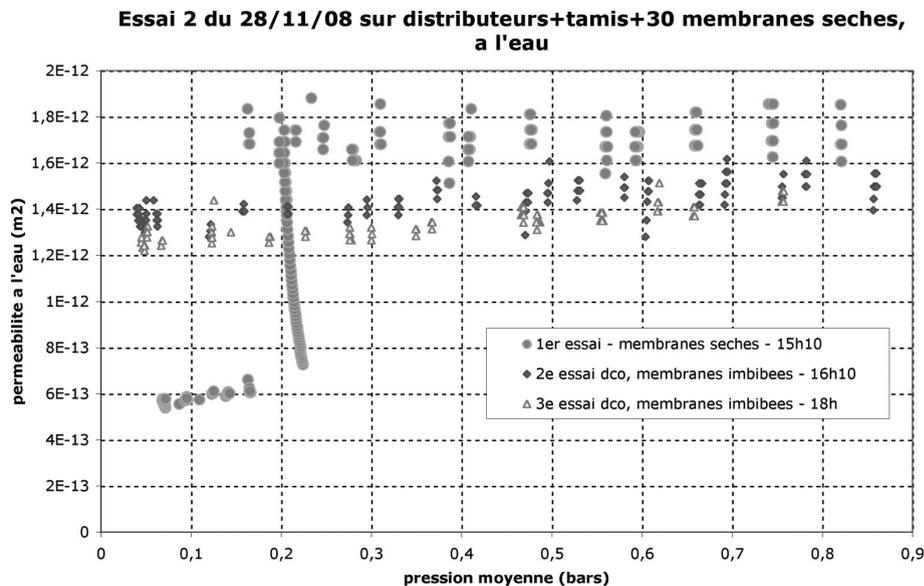


FIG. 4.6 – Résultats d’essais à l’eau sur 34 GDL en parallèle, premier lot, première série d’essai.

Mais alors que la pression de mise en saturation semble varier avec le cycle de chargement en eau, la perméabilité maximale, obtenue à stabilisation, reste stable lorsqu’on fait varier  $P_c$  dans toute la gamme permise par le dispositif, de 3,6 à 75 kPa, quelle que soit la phase considérée. A partir des GDL initialement sèches, la pression capillaire  $P_c = 20$  kPa à laquelle la saturation se produit (quand la perméabilité augmente jusqu’à  $1,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ), est du même ordre que celle mesurée par [Fairweather et al., 2007].

**Nota.** Avant de disposer d’un nouveau lot de GDL, les mesures effectuées sur le premier lot, et présentées ci-dessus, correspondent à du matériau déjà testé à plusieurs reprises. Avant chaque série d’essais sur ces GDL, elles sont séchées à l’air libre pendant plusieurs jours. Une série d’essais antérieure sur ces mêmes GDL montre que la saturation en eau est identique, à pression capillaire constante  $P_c = 20$  kPa, voir Fig. 4.6. Il n’y a donc pas d’effet du cyclage des essais sur la pression capillaire de mise en saturation d’eau.

La 2ème série de GDL testée est neuve (aucun essai antérieur) et sèche à l’état initial, voir Fig. 4.7. Comme pour le lot précédent, lors d’une phase 1 (marquage par des ronds), les GDL subissent une circulation d’eau à déversoir initialement ouvert, puis une phase 2 (marquage par des losanges) démarre à déversoir partiellement fermé à  $P_{moy} = 25$  kPa, alors que la 3ème phase (marquage par des triangles) commence à déversoir complètement ouvert. Bien que le comportement de cette deuxième série soit plus erratique que le premier, on constate que les GDL se mettent en saturation d’eau à une pression capillaire quasiment constante  $P_c = 25$  kPa, voir Fig. 4.7, et la perméabilité relative à l’eau atteinte à stabilisation est de  $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ , ce qui est proche de la 1ère série.

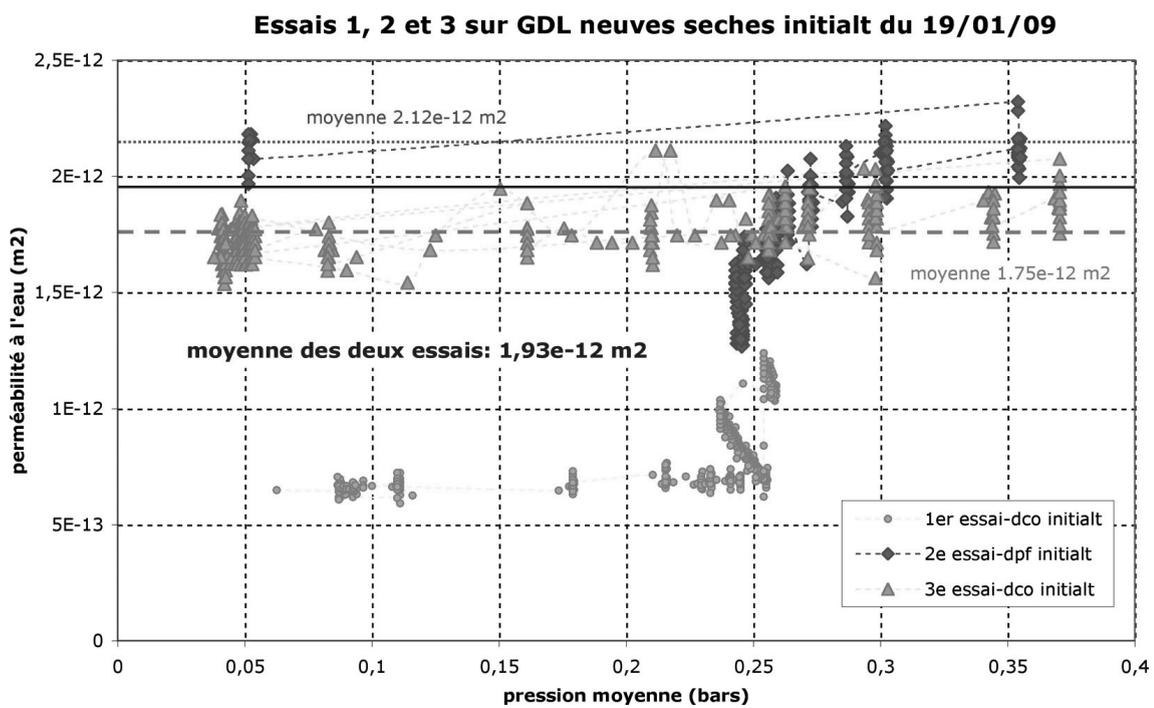


FIG. 4.7 – Résultats d'essais à l'eau sur 34 GDL en parallèle, deuxième lot.

Le comportement des GDL initialement sèches sous flux d'eau présente finalement une particularité que ces essais ont mis en évidence : les GDL ont une perméabilité relative à l'eau toujours significativement inférieure à celle au gaz. En effet,  $K_{gaz} = 4,1 \text{ à } 5,1 * 10^{-12} \text{ m}^2$ , alors que  $K_{eau}$  est comprise au maximum entre 1,7 et  $1,9 * 10^{-12} \text{ m}^2$ , malgré l'utilisation de pressions capillaires  $P_c$  jusqu'à 75 à 80kPa. A de telles valeurs de pression capillaire, la littérature montre, sur des GDL de marque différente (mais de degré d'enduction et de tissage similaires) qu'elles devraient être au maximum de la saturation en eau possible, voir [Fairweather et al., 2007, Hussaini and Wang, 2010]. Cette saturation est inférieure à 100 %, du fait d'une saturation irréductible en gaz, attribuée à l'enduction par le PTFE. Malheureusement, notre dispositif, présenté Fig. 4.3, ne permet pas la mesure aisée du degré de saturation  $S_w$  associé aux mesures de perméabilité à l'eau. Dans les travaux expérimentaux de [Hussaini and Wang, 2010], la saturation maximale à l'eau qui s'est révélée accessible est comprise entre seulement 40 % et jusqu'à 80 %, selon le type de GDL testé.

### Conclusions et perspectives

Nos mesures de perméabilités relatives à l'eau à saturation maximale en eau (pour  $P_c = 75$  à 80kPa) sont relativement reproductibles, avec des valeurs comprises entre 1,7 et  $1,9 * 10^{-12} \text{ m}^2$ . La mise en saturation d'eau se fait à une pression capillaire constante, qui varie selon le lot de matériau entre 20 et 25kPa.

A court terme, il serait intéressant de varier la proportion de PTFE pour valider l'évolution de la perméabilité à l'eau à pression capillaire élevée, et celle de la saturation irréductible en gaz. Un autre moyen d'investigation consisterait à changer de fluide (en travaillant par exemple avec de l'éthanol) : modifier les propriétés de mouillabilité permettrait de modifier le degré de saturation irréductible au gaz des GDL et de leur PTFE. L'évaluation directe de la saturation irréductible en gaz après saturation "complète" en eau est également envisagée, en utilisant un dispositif dédié, comme [Hussaini and Wang, 2010].

## 4.2 Microstructure et propriétés macroscopiques des matériaux cimentaires

Les performances mécaniques et hydrauliques des matériaux à matrice cimentaire sont influencées par de nombreux facteurs : par les éléments d'addition tels que les fines calcaires ou les sédiments traités, par leur niveau de micro-fissuration (généralisé ici par traitement thermique), par la température couplée au chargement mécanique, par une saturation partielle en eau, ou par la dégradation chimique que peut provoquer la lixiviation. Tous ces aspects sont traités ci-dessous sur plusieurs cas concrets.

### 4.2.1 Effets de la présence d'éléments d'addition sur les propriétés macroscopiques des matériaux cimentaires

Dans cette partie, nous analysons deux études : (1) [Benachour et al., 2008a] et (2) [Agostini et al., 2010], qui présentent plusieurs analogies. Tout d'abord, la problématique industrielle est similaire : il s'agit de proposer des matériaux à matrice cimentaire à coût réduit par l'utilisation soit (1) de fines calcaires, soit (2) de sédiments traités par le procédé Novosol<sup>TM</sup> (brevet Solvay S.A.). Les fines calcaires, d'une taille moyenne de 100 microns, sont des excédents du concassage du calcaire en sortie de carrières (en Algérie, mais aussi en France notamment). Quant à eux, les sédiments, dragués au fond des voies fluviales ou maritimes, sont à l'origine fortement pollués par

des matières organiques et par des métaux lourds. Le procédé Novosol<sup>TM</sup> consiste à les mélanger à 3 % d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  pour former de l'hydroxyapatite, minéral complexe qui a la capacité de fixer chimiquement les métaux lourds, puis à les calciner à  $650^\circ C$  pour éliminer les matières organiques restantes. Après traitement, les sédiments sont sous forme de granulats très poreux, friables, faciles à écraser entre deux doigts, et couverts d'une couche de fines particules d'une taille moyenne de 10 microns. On peut les classer parmi les granulats légers. Lors du malaxage pour réaliser les mortiers substitués, les sédiments traités sont susceptibles de se briser et de rajouter des fines dans la pâte de ciment, dans des proportions qu'il n'a pas été possible de quantifier précisément. La Fig. 4.8 donne un exemple de matériau à matrice cimentaire fait avec des sédiments traités : leur forte porosité intra-granulaire est bien visible à l'oeil nu, et (pour la photographie en version couleur) la coloration orangée (et pas grise) de la pâte de ciment atteste de la présence des fines de sédiments.

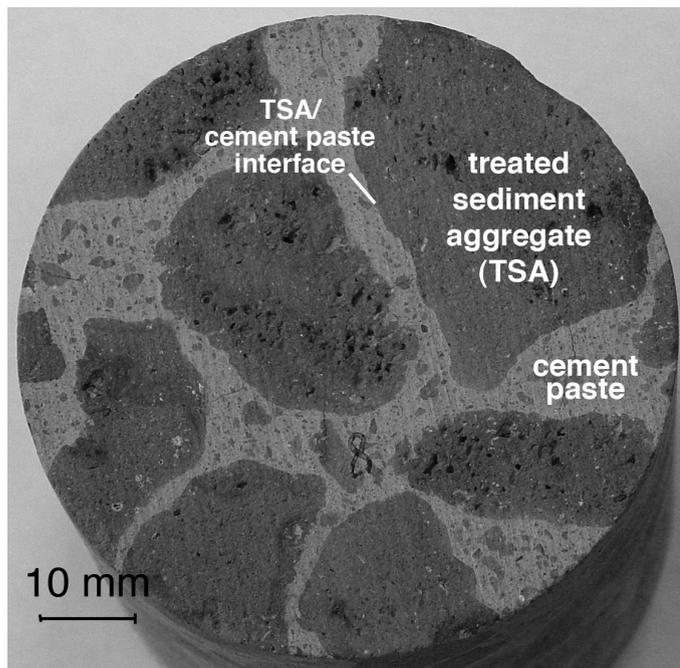


FIG. 4.8 – Photographie de la surface d'un béton substitué à 100 % par des sédiments traités, montrant la forte porosité intra-granulaire.

Dans l'étude (1) [Benachour et al., 2008a], le sable est substitué à 15, 25, 35 et 45% de sa masse initiale, alors que dans l'étude (2) [Agostini et al., 2010], la substitution se fait dans des proportions représentant 33, 66 et 100% du volume de sable initial. Dans les deux cas, la proportion de ciment est inchangée par rapport au mortier normalisé non substitué, dit mortier de référence, et la quantité d'eau des mortiers substitués est ajustée afin de garder la même maniabilité que celle du mortier de référence. Le mortier de référence est un mortier normalisé, fait de  $450\text{kg}/\text{m}^3$  de ciment,  $1350\text{kg}/\text{m}^3$  de sable siliceux et  $216\text{kg}/\text{m}^3$  d'eau (étude (1), soit un rapport  $E/C=0.48$ ) ou  $225\text{kg}/\text{m}^3$  d'eau (étude (2), soit un rapport  $E/C=0,5$ ). L'étude (2) [Agostini et al., 2010] compare également le mode de maturation : sous eau (cure optimale) ou dans l'air (cure sévère), afin de déterminer si les sédiments traités ont un rôle bénéfique de réservoir d'eau lors de l'hydratation du ciment. L'âge du mortier (28, 60 ou 90 jours) a également été pris en

compte, mais il présente peu d'influence.

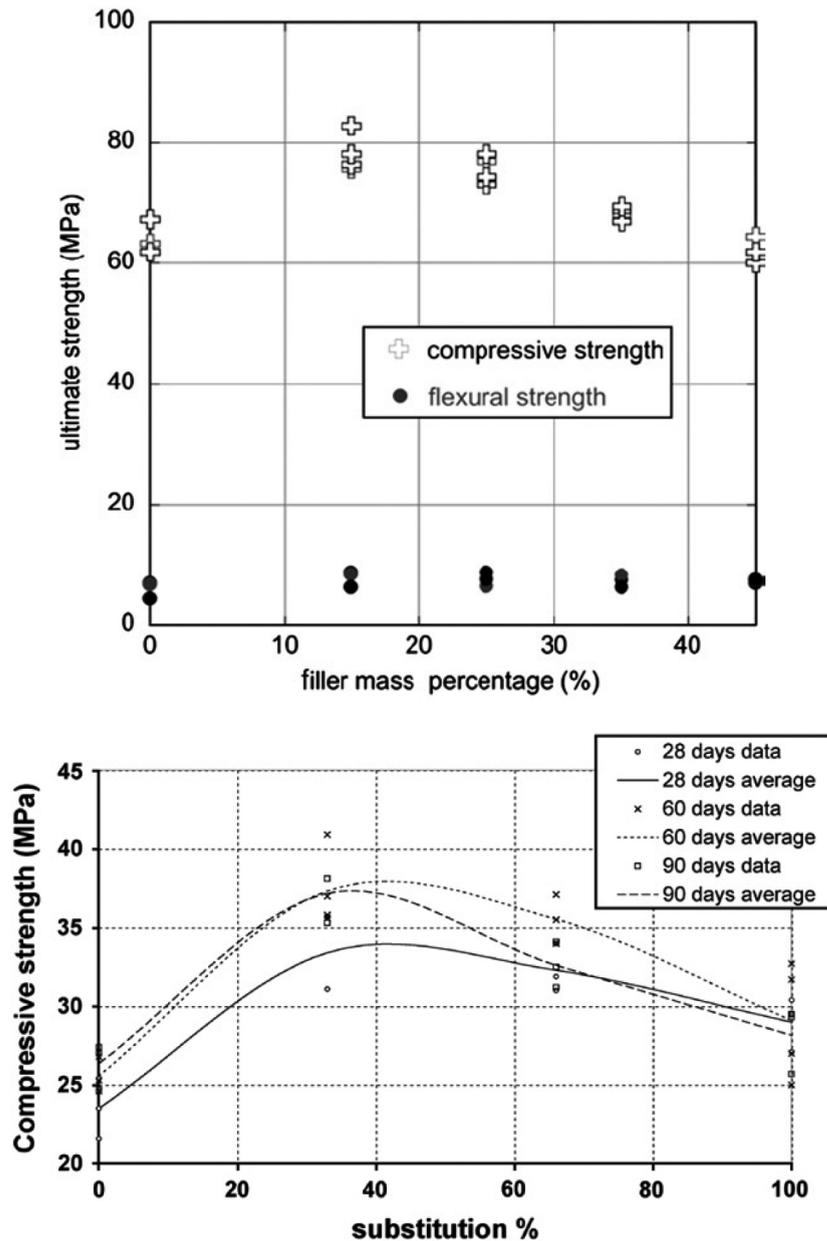


FIG. 4.9 – Résultats d'essais mécaniques en compression uniaxiale pour des mortiers substitués soit (1) par des fines calcaires (haut), soit (2) par des sédiments traités et en cure à l'air (bas).

Pour les deux études, des essais macroscopiques en compression uniaxiale et des essais de perméabilité au gaz en régime quasi-permanent ont été réalisés. Dans les deux cas, une amélioration des performances est constatée : la résistance à la compression  $f_c$  augmente de 27% pour un taux de substitution de 15 % par des fines calcaires, et de 42% (en cure à l'air) pour un taux de substitution de 33 % par des sédiments traités, voir Figs. (4.9(a)) et (4.9(b)). La perméabilité au gaz

diminue de 28 % par rapport à l'état de référence à 15 % de substitution, voir Fig. (4.10(a)). Elle est divisée par 5 (en cure à l'air) par rapport au mortier de référence dans l'étude (2) [Agostini et al., 2010], voir Fig. (4.10(b)). Nous avons cherché à expliquer l'amélioration des performances de ces mortiers par les modifications de la microstructure par rapport au mortier de référence.

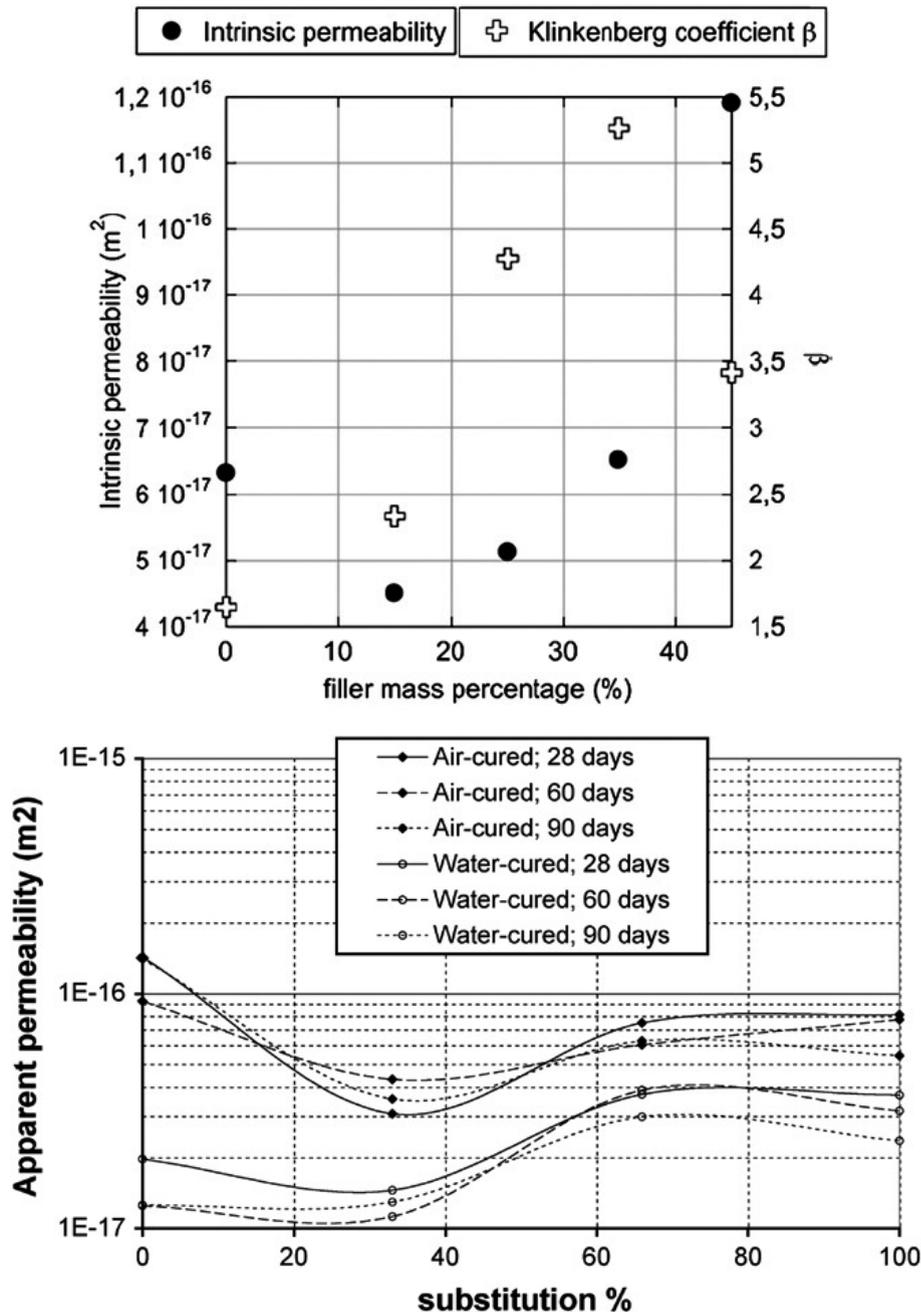


FIG. 4.10 – Résultats de perméabilité au gaz pour des mortiers substitués soit (1) par des fines calcaires (haut), soit (2) par des sédiments traités (bas).

Dans un premier temps, il faut noter que les résultats sont relativement inattendus, étant donné que la porosité totale des mortiers augmente de façon monotone avec le taux de substitu-

tion, voir Figs 4.11(a) et 4.11(b). La Fig. 4.11(b) montre aussi que pour les mortiers substitués par des sédiments traités, la densité apparente et la porosité évoluent de façon linéaire : plus on a de sédiments légers et poreux, plus la densité du mortier chute et plus sa porosité augmente. On s'attendrait à ce que les performances chutent avec l'augmentation de la porosité, ce qui n'est pas le cas dans ces deux études.

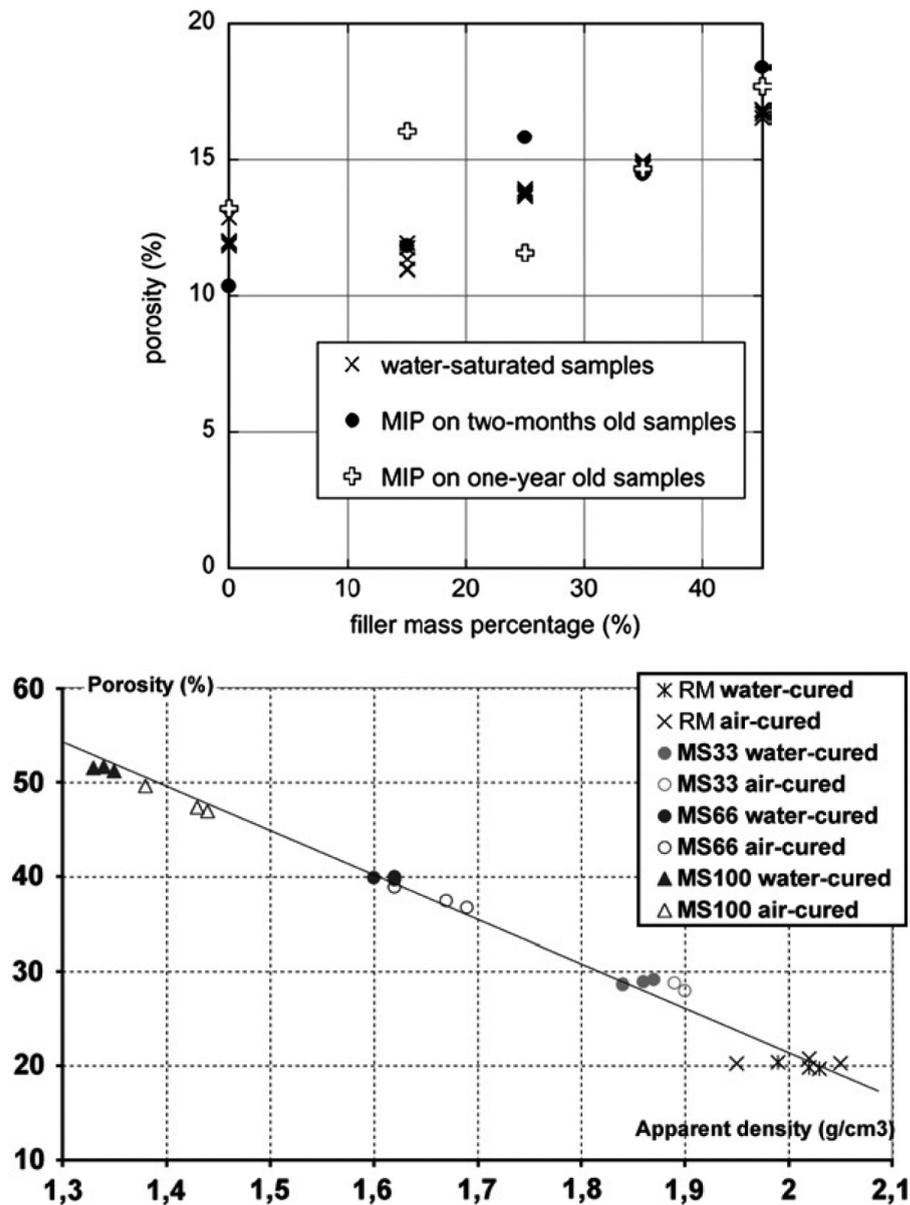


FIG. 4.11 – Résultats de porosité (par porosimétrie au mercure ou par saturation à l'eau) pour des mortiers substitués soit (1) par des fines calcaires (haut), soit (2) par des sédiments traités (bas).

### Effet d'un ajout de fines calcaires

Tout d'abord, la densité des mortiers substitués de l'étude (1) [Benachour et al., 2008a] passe par un maximum situé autour de 15 % de substitution, qui est aussi l'optimum en terme de performances mécaniques. La littérature ([Moosberg-Bustnes et al., 2004]) montre qu'un ajout de fines (ou *fillers*) produit un effet *filler* : la pâte de ciment est densifiée par la présence des fines. Celles-ci diminuent également l'effet de paroi (ou *wall effect*), qui signifie que la densité de la pâte est plus faible au contact des granulats par rapport à son volume : en présence de fines, celles-ci remplissent les vides aux parois entre pâte et granulats, densifiant ainsi l'interface. L'analyse bibliographique montre également que l'amélioration des performances des mortiers substitués par des fines calcaires dépend de la distribution de taille de grains des fines, et de celle des granulats ([Dreux, 1969, Hawkins et al., 2003]). Par exemple, une grande différence de taille entre les fines et les granulats de sable améliore nettement la densité de la pâte et donc la résistance du matériau ([Moosberg-Bustnes et al., 2004]).

Par ailleurs, une analyse plus fine des résultats fournis par la porosimétrie au mercure montre que, pour l'étude (1) [Benachour et al., 2008a], une famille de pores plus petits (de l'ordre de 0,1 micron) apparaît dès un taux de substitution de 15 %, voir Fig. 4.12(a). En parallèle, les mesures d'absorption capillaire montrent l'existence d'une plus grande quantité de petits pores quand le taux de substitution augmente, voir Fig. 4.13(b). Pendant les 4 premières heures d'essai, l'absorption capillaire  $Ca$  (en  $g/cm^2$ ) évolue linéairement avec la racine carrée du temps, ce qui est généralement attribué au remplissage des gros pores : effectivement, plus le taux de substitution est élevé, plus il y a de gros pores, en lien direct avec l'augmentation de la porosité totale (la pente de la courbe  $Ca(\sqrt{t})$  est de plus en plus importante). Mais après 4h, le remplissage des pores capillaires les plus petits s'effectue : la courbe  $Ca(\sqrt{t})$  n'est plus linéaire jusqu'à 7 jours. On constate, sur les mortiers substitués, que la quantité d'eau absorbée par capillarité dans les plus petits pores augmente avec le taux de substitution. Ces résultats semblent corrélés par les images MEB de la surface du mortier : les pores visibles sont plus petits pour le mortier substitué à 45 % par rapport au mortier substitué à 15 %. La représentativité de deux images bidimensionnelles au MEB de 400microns x 400microns est relativement limitée : elles ne permettraient pas de conclure à elles seules. Au final, on retiendra que la porosité totale augmente avec le taux de substitution, mais on a aussi une plus grande quantité de pores de petite taille, ce qui peut être bénéfique, au moins pour les propriétés de transport.

L'amélioration des performances mécaniques pourrait également être imputée à une accélération de l'hydratation du ciment en présence des fines calcaires, bien qu'elles soient réputées quasiment inertes chimiquement [Hawkins et al., 2003]. En effet, différentes études montrent que les principaux anhydres du ciment Portland réagissent chimiquement avec la calcite  $CaCO_3$  lors de leur hydratation ([Zielinska, 1972, Feldman et al., 1965, Soroka and Stern, 1976, Moosberg-Bustnes et al., 2004, Poppe and Schutter, 2005, Lawrence et al., 2005, Pera et al., 1999]). En particulier, [Ramachandran, 1988] a montré que la poudre de calcite  $CaCO_3$  a un effet catalytique, du fait de sa grande surface spécifique : elle sert de sites de nucléation additionnels ([Nonat, 1994]), sur lesquels l'hydratation du ciment est accélérée ([Pera et al., 1999]) et la taille des C-S-H diminuée. La calcite s'incorpore à la structure des C-S-H ([Moosberg-Bustnes et al., 2004]), ce qui améliore la structuration de la pâte de ciment. Pour toutes ces raisons, une étude thermogravimétrique a été entreprise, pour comparer la vitesse d'hydratation entre une pâte de ciment pure, sans fines calcaires, et une pâte comportant des fines dans les mêmes proportions que dans le mortier substitué à 45 %, voir Figs. (4.14(a)) et (4.14(b)). On constate que ni la quantité de C-S-H, ni celle de portlandite, mesurées par ATG (sur deux à trois pâtes de

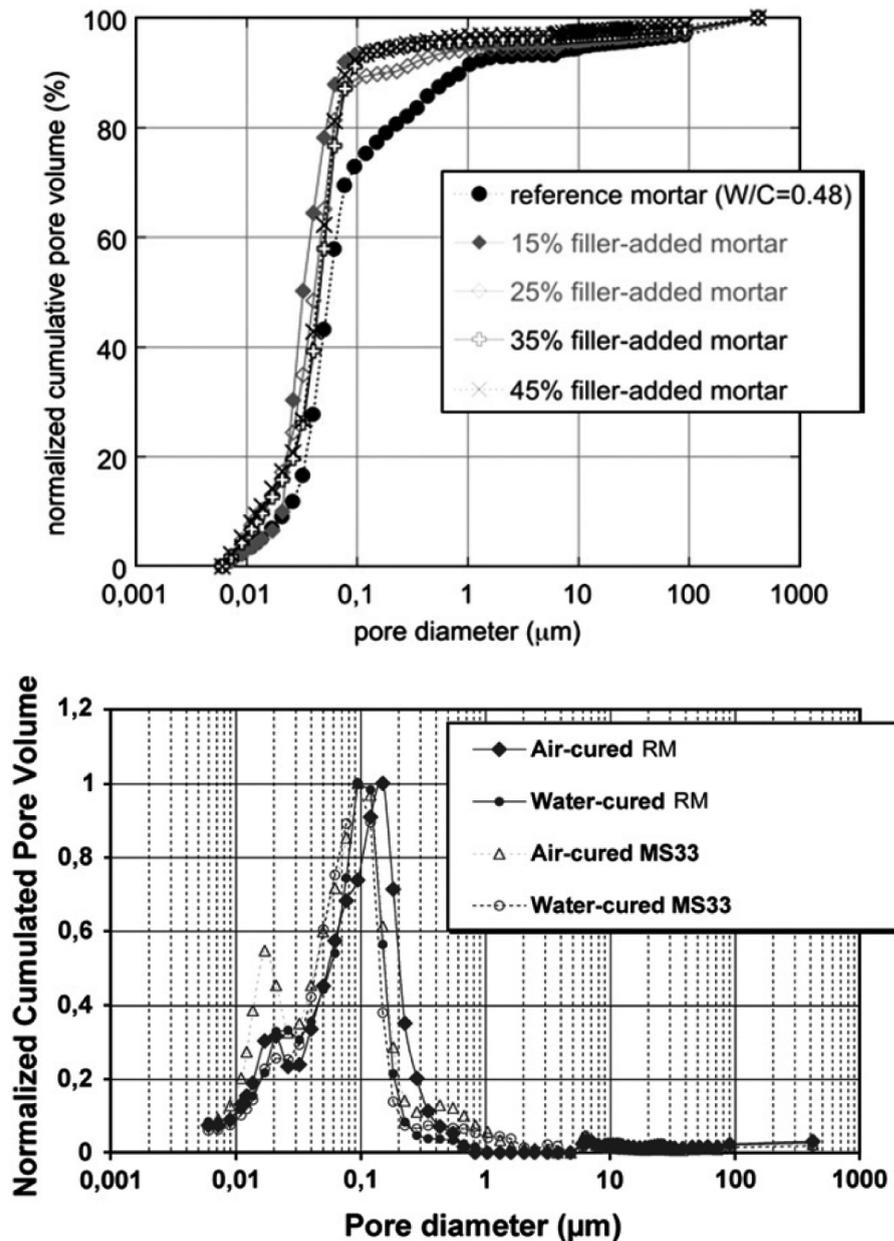


FIG. 4.12 – Distributions de tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure (MIP) pour des mortiers substitués soit (1) par des fines calcaires (haut), soit (2) par des sédiments traités (bas).

formulation identique), ne sont significativement différentes en présence des fines calcaires. Les fines utilisées dans l'étude, d'une taille moyenne de 100 microns (ce qui est relativement élevé), n'ont pas d'effet catalytique notable sur l'hydratation de la pâte de ciment.

**Perspectives à court terme.** A la suite des travaux ([Benachour et al., 2008a]), il serait intéressant d'observer au MEB la pâte de ciment et les interfaces pâte/granulat du mortier substitué à moins de 25 %, pour valider l'interprétation proposée (d'après l'analyse bibliographique), selon

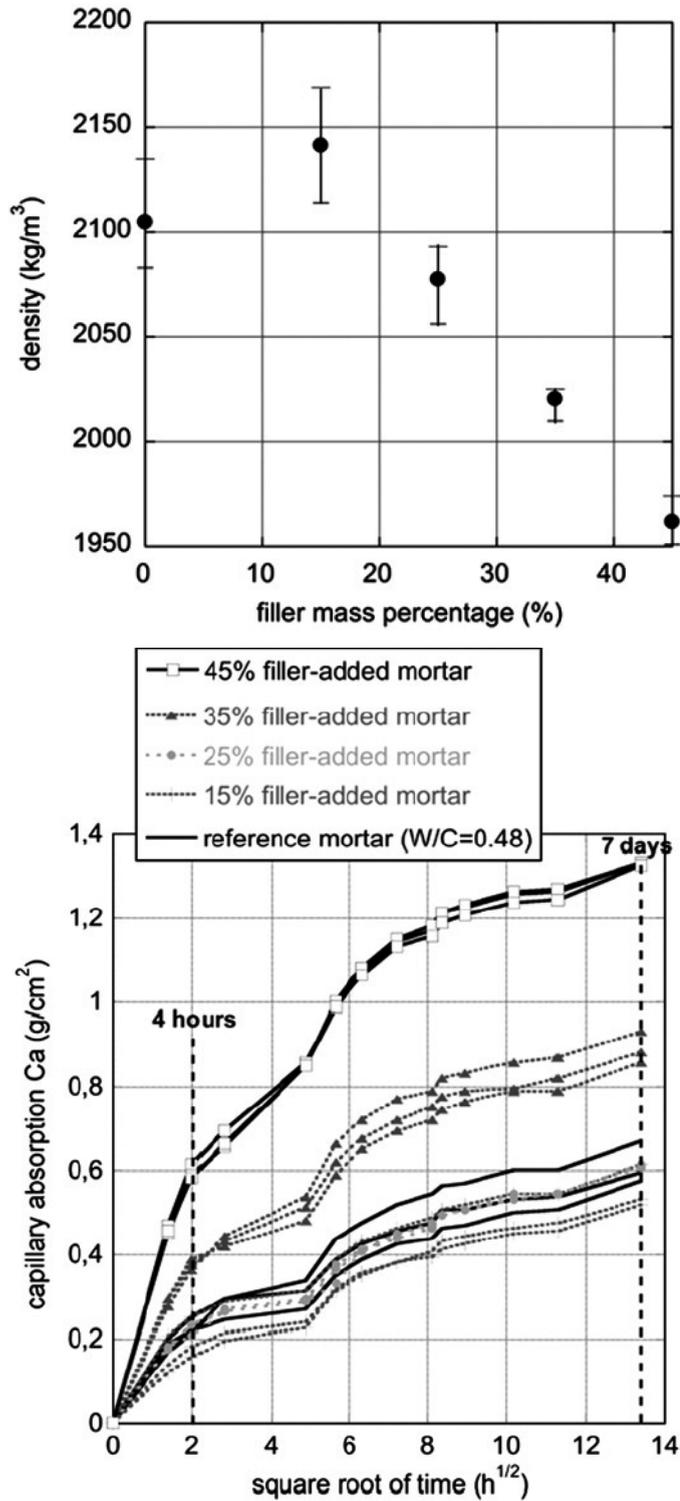


FIG. 4.13 – Résultats de mesure de densité (haut) et d'absorption capillaire (bas) pour des mortiers substitués par des fines calcaires, tiré de [Benachour et al., 2008a].

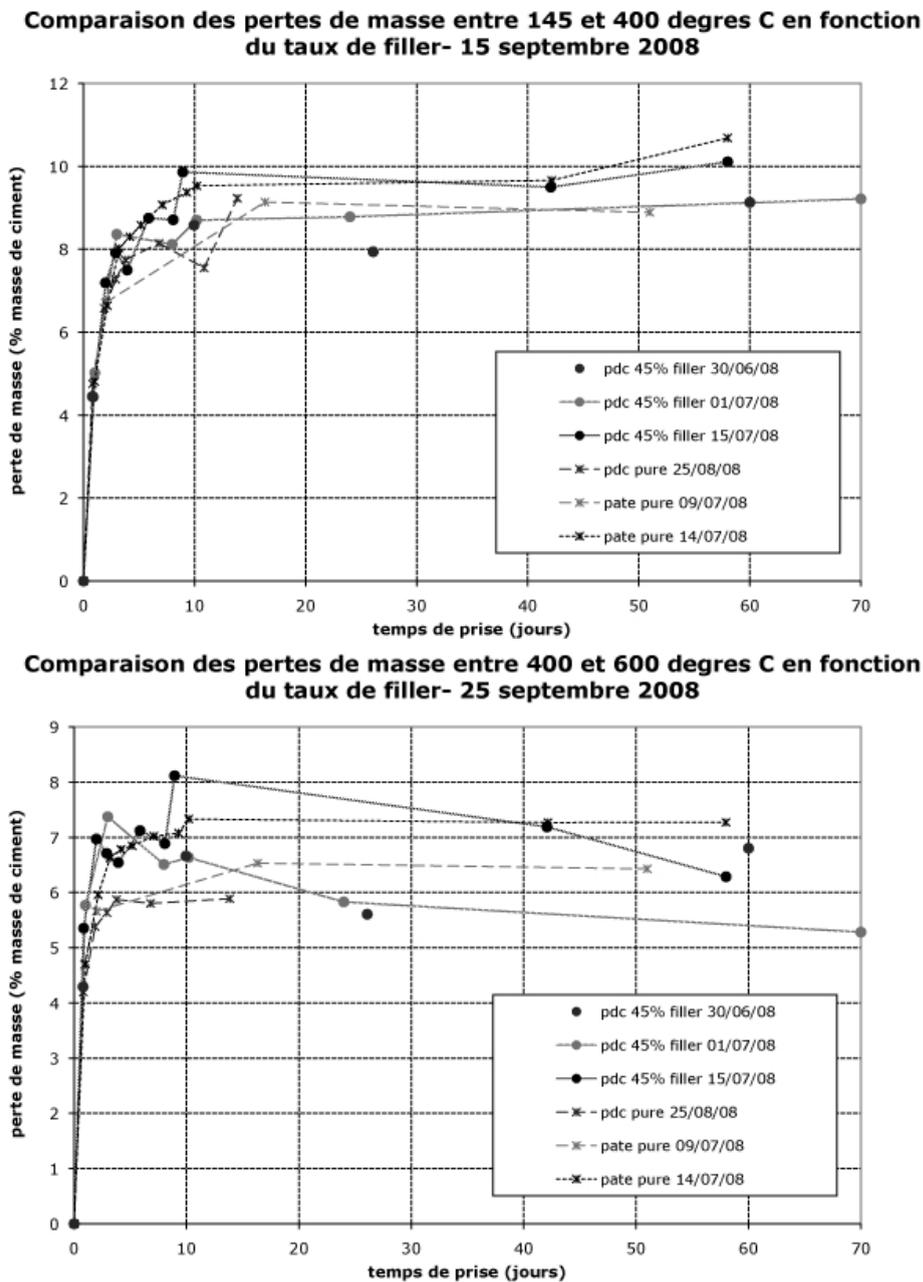


FIG. 4.14 – Résultats d'ATG montrant l'évolution avec le temps (jusqu'à 70 jours) des quantités de C-S-H (haut) et de Portlandite (bas) pour une pâte de ciment pure ou contenant 45 % de fines calcaires (dans les mêmes proportions que dans le mortier substitué à 45 %), tiré de [Benachour et al., 2008b].

laquelle la présence de fines augmente la densité de la pâte de ciment, et tout particulièrement aux interfaces pâte/granulat. L'ATG, effectuée avec des fines de taille moyenne (100 microns), pourrait être entreprise avec des particules plus fines encore, de quelques dizaines de microns (comme les poudres de ciments actuelles), voir de quelques microns de diamètre, pour évaluer si l'effet catalytique des fines calcaires se manifeste significativement avec ce moyen de mesure.

### Effets d'un ajout d'agrégats de sédiments traités

Pour l'étude (2) [Agostini et al., 2010], l'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur pâte de ciment incorporant des fines de sédiments traités, ou non. Pas plus que dans l'étude précédente elle ne révèle d'accélération de l'hydratation en présence des fines. Celles-ci, étant d'origine marine, comprennent pourtant du chlorure de sodium, susceptible d'accélérer l'hydratation dans les 24 premières heures, selon la nature exacte des anhydres constituant le ciment [Barberon et al., 2005], et même si le NaCl est présent en petites quantités (3 % de la masse de ciment dans [Barberon et al., 2005]).

De même, les modifications de la morphologie du réseau poreux relevées par la MIP sont très limitées : à 33 % de substitution, la distribution de tailles de pores est très légèrement décalée vers les pores plus petits, mais pas de façon clairement significative, voir Fig. 4.12(b). L'analyse bibliographique montre que pour ce type de mortier, on a un effet *filler* et une diminution de l'effet de paroi (wall effect) du fait de la présence de fines. Comme la substitution se fait avec des granulats légers initialement imbibés d'eau (par une quantité représentant l'équivalent de leur capacité d'absorption d'eau en 24h), les mortiers substitués bénéficient de l'effet de *cure interne* ou effet de réservoir d'eau : les granulats légers, qui stockent de l'eau lors du gâchage, la relarguent petit à petit dans la pâte de ciment, ce qui améliore l'hydratation de la pâte à leur voisinage. Cet effet a été constaté indirectement pour les mortiers de l'étude [Agostini et al., 2010] : l'amélioration des performances mécaniques est plus importante en cure à l'air (où l'approvisionnement en eau des anhydres peut être insuffisant) plutôt qu'en cure à l'eau (où l'hydratation peut se faire dans les conditions hydriques optimales).

Ainsi, pour visualiser directement l'influence des sédiments traités (par l'effet *filler*, l'effet de paroi diminué, l'effet de cure interne), nous avons observé au MEB l'interface entre pâte et granulats de sable, ou celle entre pâte et granulats légers (sédiments traités) pour des mortiers maturés à l'air pendant un an, voir Figs. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 et 4.19.

Tout d'abord, l'observation d'un mortier de référence (avec le détecteur BSE, mode compositionnel) montre les caractéristiques connues suivantes : les grains de silice sont en gris foncé, et ils sont entourés d'une pâte de ciment (gris très foncé et gris clair à gris très clair). Dans la pâte, les amas de couleur gris très clair sont attribués à du ciment anhydre, et la couleur gris très foncé est celle des pores capillaires. L'analyse chimique quantitative par EDS montre également que les quelques amas gris clair (cerclés sur l'image 4.15) correspondent à de la portlandite, localisée à l'interface pâte/granat de sable. On trouve ces amas de portlandite régulièrement à la surface de l'échantillon observé, mais ils n'entourent jamais complètement le grain de silice contre lequel ils se trouvent. Ils sont réputés fragiliser l'interface pâte/granat, voir [Larbi, 1993].

L'observation préliminaire, au microscope optique, d'un mortier substitué à 100 % montre en divers endroits le cheminement d'une macro-fissure, voir par exemple Fig. 4.16. On constate que, contrairement à une fissure qui se propagerait dans un mortier au sable, la fissure n'est pas déviée à l'interface pâte/granat de sédiment : elle la traverse, et traverse également le sédiment, qui sont donc les chemins de plus faible résistance du matériau. Cela signifie que l'interface dans les mortiers à 100 % de sédiments sont des points de bonne résistance, comparativement à la pâte et aux granulats. Cette observation est confirmée au MEB sur un échantillon substitué à 100 %, voir Fig. 4.17 : les micro-fissures présentes dans la pâte traversent le grain de sédiment (en haut à gauche) sans être déviées, par contre elles sont déviées à l'interface pâte/grain de sable et ne traversent jamais ce type d'agrégat. Pour un matériau cimentaire à granulats siliceux, l'interface pâte/granat est le "point faible" de la microstructure, alors que c'est le granulat de sédiment qui l'est pour les matériaux cimentaires substitués.

L'analyse précise de l'interface pâte/granat de sédiment montre qu'elle peut être de deux

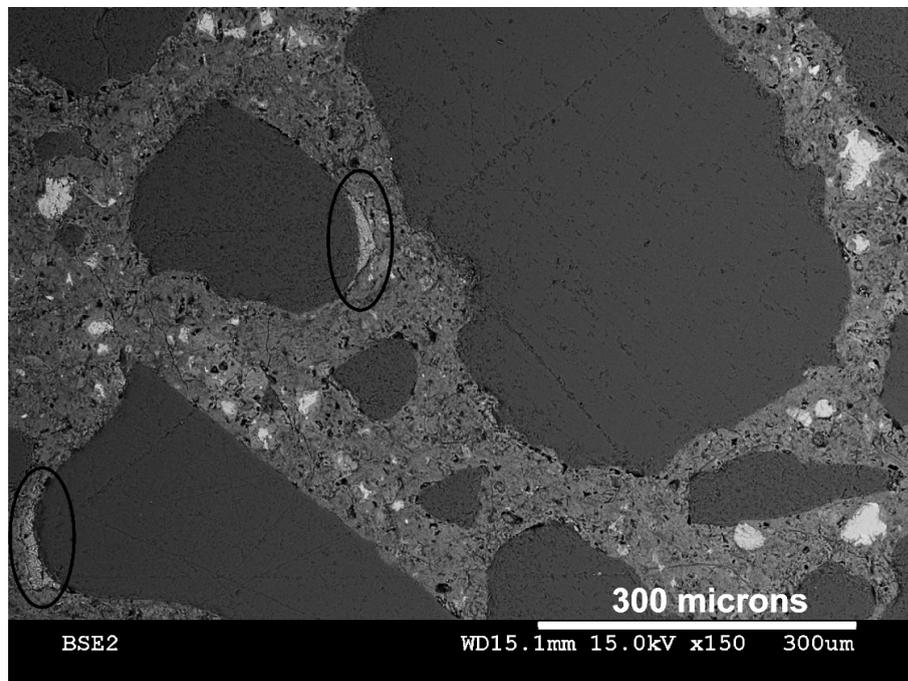


FIG. 4.15 – Observation au MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés, mode compositionnel) de la surface d'un mortier normalisé (dit de référence), mûri à l'air. Les zones en gris foncé sont les grains de silice, entourés par la pâte de ciment (en gris moyen). Deux amas de portlandite, plus clairs et situés à l'interface pâte/granulat, sont entourés. Le niveau de gris le plus élevé correspond aux pores capillaires.

types : soit il s'agit d'une interface nette, bien marquée, sans imbrication visible de la pâte dans le granulat poreux et de surface rugueuse ; soit on observe une couche interfaciale très mince (de moins de 1 micron d'épaisseur), de couleur claire (donc plus dense que la pâte et que le sédiment), qui n'a ni la composition du sédiment, ni celle de la pâte, sur tout le pourtour du sédiment, voir Fig. 4.18. Sur cette figure, on observe également que l'interface devient plus épaisse (de l'ordre de 2 microns) dans le coin gauche (en bas) du granulat, et plus étalée qu'ailleurs sur le pourtour. L'analyse quantitative EDS montre que seules les portions de surface 8 et 9 peuvent être attribués à des C-S-H, avec des valeurs du rapport (C/S) dans la gamme acceptable de 1,2 à 2,3, voir [Taylor, 1997, Richardson, 1999]. Les points 6 et 7 sont dans le granulat de sédiment, et leur composition est très variée, avec de l'oxygène, du sodium, des traces de magnésium, de l'aluminium, du silicium, du potassium et des traces de calcium, titane et fer. Les points 1 à 5 sont situés dans l'ITZ entre le sédiment et la pâte : comme pour le granulat de sédiment, sa stœchiométrie est complexe, avec la présence d'atomes similaires à ceux du granulat, mais en proportions différentes. L'ITZ n'est ni faite de C-S-H, ni d'ettringite (du fait de l'absence de soufre).

En présence de sédiments traités, l'interface entre pâte et grain de silice est également notablement modifiée. Ainsi, aucun amas de portlandite n'a été observé à l'interface pâte/grain de silice sur les 4cm<sup>2</sup> de l'échantillon de mortier substitué à 33 % : l'effet fragilisant de ces amas est annulé en présence de sédiments. On a aussi observé une densification partielle de l'interface pâte/grain de silice : par endroits, très régulièrement sur toute la surface de l'échantillon, une couche interfaciale plus claire, de 2 à 5 microns d'épaisseur, est identifiée, voir Fig. 4.19. L'analyse

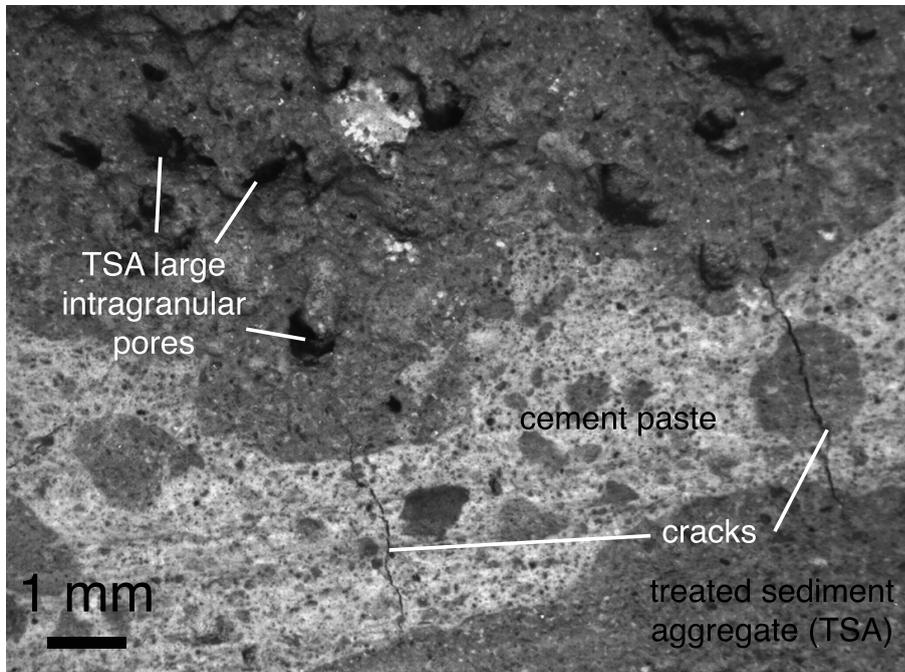


FIG. 4.16 – Observation au microscope optique d'un béton substitué à 100 % par des sédiments traités, montrant que la fissuration passe perpendiculairement à l'interface pâte/granulat, et à travers le granulat de sédiment traité.

EDS de cette zone interfaciale a également été entreprise, voir également Fig. 4.19 : alors que le point 1 est clairement dans la silice  $\text{SiO}_2$ , les points 2 et 3 sont situés dans des C-S-H. Le point 4 a un rapport (C/S) trop faible pour correspondre à des C-S-H, et la présence de nickel (et de traces de magnésium) pointent vers une stœchiométrie plus complexe. L'aluminium et le soufre ne sont pas présents en quantité suffisante pour indiquer qu'il s'agit d'ettringite. La conclusion de ces observations est que la présence de sédiments induit une densification partielle de l'interface entre pâte et grains de silice, qui est réputée contribuer à une meilleure résistance mécanique, et à une perméabilité plus faible, comme observé dans [Agostini et al., 2010].

#### 4.2.2 Effets d'un traitement thermique sur les propriétés macroscopiques des matériaux cimentaires

Les structures du Génie Civil peuvent être soumises à des niveaux de température imprévus, comme lors d'incendies de tunnels ([Bažant and Kaplan, 1996, Ulm et al., 1999b]) ou de bâtiments, ce qui peut avoir des conséquences désastreuses sur le plan économique et humain. Les structures des réacteurs nucléaires ([Bažant, 1997]) ou celles des sites de stockage de déchets radioactifs utilisent aussi beaucoup de matériaux cimentaires, qui peuvent subir des températures jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  (cuves de réacteurs nucléaires, voir [Pont and Ehrlacher, 2004, Pont et al., 2007]), ou plutôt  $100^\circ\text{C}$  (stockage de déchets radioactifs).

Dans le cadre de cette problématique, nous présentons un rapide état de l'art, puis les objectifs de l'étude effectuée essentiellement dans le cadre de la thèse de Xiaoting Chen que j'ai co-encadrée. Les principales contributions sont ensuite présentées. Elles concernent la poro-élasticité des matériaux cimentaires après chauffage, dont les modifications microstructurales sont inves-

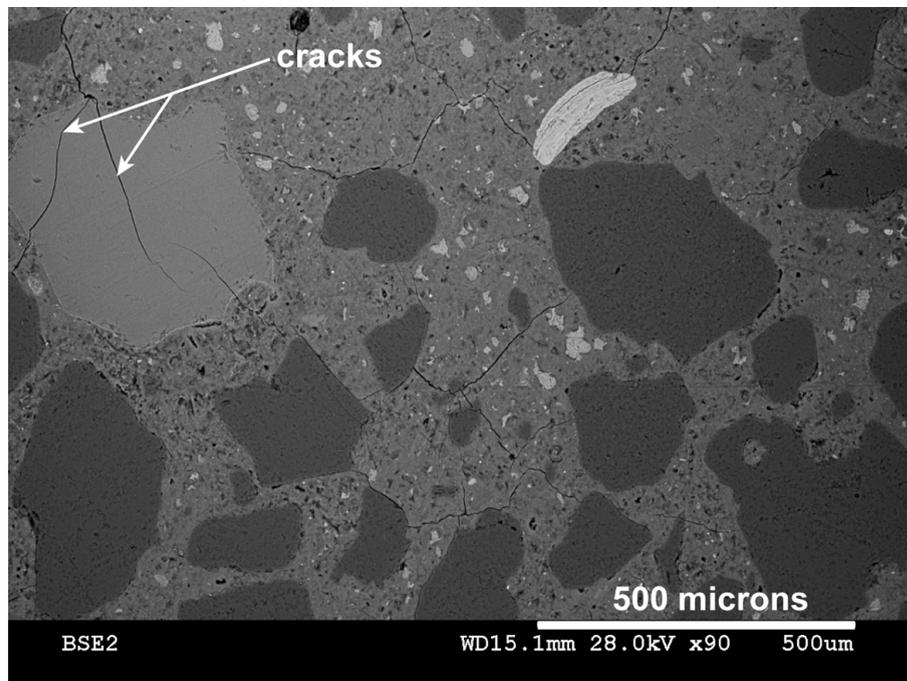


FIG. 4.17 – Observation au MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés, mode compositionnel) de la surface d'un mortier substitué à 33%. Comme en microscopie optique, on observe que la micro-fissuration traverse le granulat de sédiment (de couleur claire, en haut à gauche) sans être dévié par l'interface pâte/granulat.

tiguées expérimentalement par ce moyen, et la mise au point de deux modèles, l'un constitutif et macroscopique, l'autre explicatif et de nature micro-mécanique.

### Etat de l'art

Les phénomènes macroscopiques en lien avec le comportement et la dégradation du béton soumis à de hautes températures a fait l'objet de nombreuses investigations, voir notamment [Ulm et al., 1999b, Ulm et al., 1999a, Peng, 1999, Kodur and Phan, 2007, Msaad and Bonnet, 2006, Msaad, 2007].

A l'échelle microstructurale, l'exposition à des températures élevées est susceptible de générer des modifications significatives du réseau poreux ([Rostasy et al., 1980]), avec des conséquences sur les performances mécaniques et hydrauliques ([Zaraisky and Balashov, 1994, Gawin et al., 1999, Phan and Carino, 2000, Xu et al., 2003, Gaweska-Hager, 2004, Husem, 2006]). Par ailleurs, des températures supérieures à 100°C ont des conséquences irréversibles à la fois sur le module d'Young et sur la résistance à la compression ([Dias et al., 1990, Poon, 2001]), du fait, pour l'un, d'un endommagement thermique et, pour l'autre, d'une présence de micro-fissures d'origine thermique. ([Ulm et al., 1999b, Chen et al., 2009c]). La création de micro-fissures est attribuée à la déshydratation de la pâte de ciment, et à la décohésion de l'interface pâte/granulat de silice (quand ils sont présents). L'endommagement thermique des matériaux cimentaires a été largement investigué, voir notamment [Fu et al., 2004b, Fu et al., 2004a]. Le matériau cimentaire peut être considéré comme un matériau composite hétérogène fait de deux constituants principaux : la pâte de ciment et les agrégats. Un troisième composant est constitué par l'interface entre les

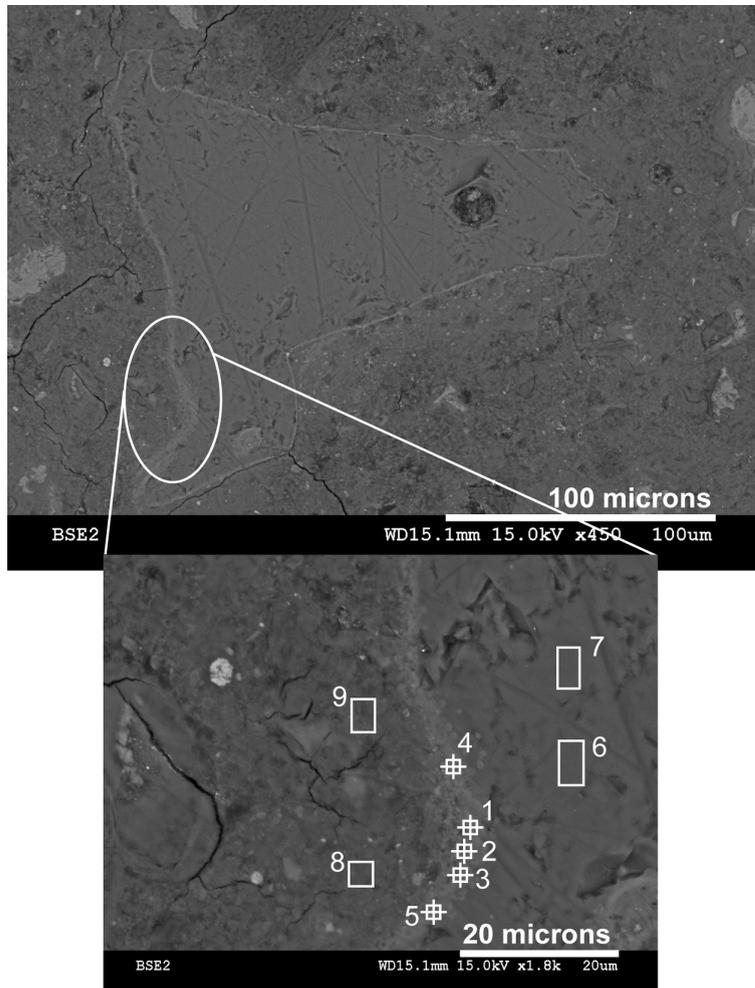


FIG. 4.18 – Observation au MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés, mode compositionnel) d'un granulat de sédiment traité et de son interface. Les points numérotés ont fait l'objet d'une analyse chimique quantitative (EDS).

deux. Quand un tel matériau est soumis à des températures élevées, l'endommagement thermique est dû à la différence de dilatation entre les agrégats et la pâte ([Fu et al., 2004b]), mais aussi à la décomposition des hydrates (C-S-H puis portlandite) qui diminue la résistance de la pâte, et à des micro-fissures dues au processus de déshydratation, les différents hydrates ayant des coefficients de dilatation variables ([Peng, 1999]). On notera qu'alors que les agrégats se dilatent continûment au chauffage, la pâte se dilate jusqu'à 150°C environ, et elle se contracte pour des températures supérieures. Ce retrait est attribué à la perte de l'eau liée chimiquement dans les C-S-H, voir [Cruz and Gillen, 1980]. L'endommagement thermique est aussi lié aux incompatibilités de déformation entre la pâte et les agrégats de silice, qui se comportent comme des inclusions rigides et empêchent la pâte de se déformer librement : des micro-fissures se forment, voir [Hearn, 1999, Bisschop and van Mier, 2002, Fu et al., 2004a]. La propagation des fissures d'origine thermique peut être significative dès 200°C, comme l'a montré l'augmentation forte de la perméabilité au gaz d'un mortier normalisé, mesurée à chaud dans [Lion et al., 2005a] : à ce niveau de température, les micro-fissures du mortier deviennent connectées hydrauliquement.

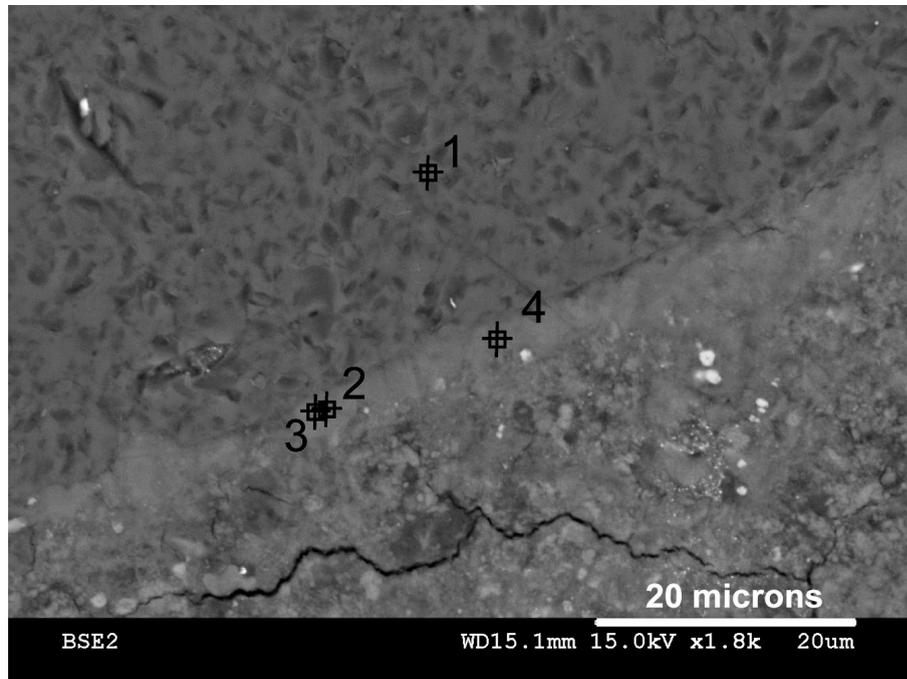


FIG. 4.19 – Observation au MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés, mode compositionnel) de l'interface entre pâte de ciment (en bas à droite) et grain de silice (en haut à gauche, de couleur sombre), pour un mortier substitué à 33 %. Les points numérotés ont fait l'objet d'une analyse chimique quantitative (EDS).

Pour une pâte de ciment chauffée, [Piasta, 1984] rapportent une propagation significative de la micro-fissuration au-delà de 300°C.

### Contexte et objectifs de l'étude

Le matériau cimentaire utilisé, un mortier normalisé ( $E/C$ )=0,5, a fait l'objet d'un traitement thermique préalable à l'évaluation de ses performances mécaniques et hydrauliques. En lien avec les gammes de température de départ de l'eau libre puis de la décomposition des hydrates, voir Annexe B, les températures cibles retenues ont été 105, 200, 300 et 400°C, en plus de l'état de référence choisi après étuvage à 60°C (jusqu'à masse constante).

Comme l'a montré l'état de l'art ci-dessus, le traitement thermique n'est pas ici à comprendre comme dans le cas des matériaux métalliques (aciers en particulier), où il est susceptible d'apporter une amélioration des propriétés macroscopiques en faisant évoluer la microstructure. Dans le cas des matériaux cimentaires, le traitement thermique génère une dégradation diffuse de la microstructure, qui, selon les températures atteintes, aura des conséquences plus ou moins notables sur les propriétés macroscopiques (performances mécaniques et durabilité principalement).

En complément de mesures mécaniques classiques (propriétés en compression uniaxiale), les évolutions microstructurales du mortier sous charge ont été mieux comprises et *identifiées* grâce à la contribution conjointe de différentes mesures expérimentales *directes* : perméabilité sous charge hydrostatique et déviatorique, essais poro-élastiques du matériau isotrope (donnant le module de compressibilité drainé  $K_b$ , le module de compressibilité du squelette solide  $K_s$  et le coefficient

de Bio  $b$ ), et variation du volume poreux connecté sous charge hydrostatique. C'est l'ensemble de ces mesures croisées qui a permis de valider les interprétations faites, lors des premiers essais, sur les modifications de la microstructure après traitement thermique et sous charge.

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec le Prof. JF Shao, deux types de modèles ont été associés aux résultats expérimentaux :

- (1) un modèle macroscopique constitutif, en élasto-plasticité endommageable isotrope avec prise en compte de l'endommagement thermique préalable. Ce modèle a été identifié sur une partie des essais disponibles, et validé expérimentalement sur un chemin de chargement différent de ceux utilisés lors de l'identification.
- (2) un modèle micro-mécanique explicatif, représentant les micro-fissures dues au traitement thermique comme un ensemble d'ellipsoïdes aplatis sans interaction, noyés dans une matrice solide homogène et isotrope (schéma d'homogénéisation dilué).

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet de la thèse de Xiaoting Chen, et trois publications en revue internationale y sont associées, voir [Chen et al., 2009a, Chen et al., 2009c, Chen et al., 2010].

### Identification des paramètres de la loi comportement poro-élastique linéaire isotrope en conditions drainées

L'approche poro-mécanique macroscopique ([Biot, 1941, Coussy, 2004, de Boer, 2005]) a prouvé son utilité pour prédire le couplage mécanique entre le squelette solide poreux et les fluides interstitiels pour de nombreux matériaux : roches, sols et même pour l'os trabéculaire [Papatheanasopoulou et al., 2002, Smit et al., 2002]. En effet, le comportement de ces matériaux est influencé de façon notable par la morphologie du réseau poreux (distribution de taille de pores, arrangement spatial des pores, etc.) et par la nature et la quantité de fluide interstitiel, que l'approche poro-mécanique prend en compte en moyenne, à l'échelle macroscopique. C'est également un outil d'investigation utile de la dégradation des matériaux poreux à l'échelle microstructurale. En particulier, l'identification expérimentale des paramètres poro-élastiques drainés ou non drainés est disponible dans la littérature pour différentes roches, voir [Fabre and Gustkiewicz, 1997, Hart and Wang, 2001, Rice and Cleary, 1976, Zimmerman, 2000, Sibai et al., 2003, Lion et al., 2004a, Lion et al., 2005b]. Pour une roche calcaire mono-minérale de Bourgogne, [Lion et al., 2004a] ont validé un modèle poro-élastique linéaire isotrope, et identifié un ensemble de paramètres associés. Après un cycle de chauffage/refroidissement jusqu'à 250°C, l'étude [Lion et al., 2005b] a évalué les modifications des paramètres poro-élastiques drainés ou non drainés ( $K_b$ ,  $K_u$ ,  $K_s$ ,  $b$ ,  $B$  et  $M$ ). A part le coefficient de Biot  $b$ , tous les paramètres diminuent suite au traitement thermique, les plus affectés étant les paramètres non drainés. Par exemple, le module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  diminue de 14 % après traitement thermique. En lien avec l'augmentation forte de la perméabilité au gaz, cet effet a été attribué à la création de micro-fissures au sein du squelette solide, bien qu'elles n'aient pu être visualisées à l'échelle micrométrique au MEB. A l'opposé, [Sibai et al., 2003] ont montré que  $K_s$  peut être considéré comme constant pour un grès de Fontainebleau, malgré un traitement thermique jusqu'à 800°C. Aucune modification significative du module de compressibilité drainé  $K_b$  n'a été observée, lorsqu'il est mesuré après la phase initiale de comportement non linéaire, attribuée à la fermeture de micro-fissures comme dans [Lion et al., 2004a, Lion et al., 2005b].

Toutefois, dans le cas des matériaux à matrice cimentaire, une controverse a longtemps existé pour déterminer si l'approche poro-mécanique macroscopique telle que décrite dans [Coussy, 2004] est adéquate, du fait de la présence non négligeable d'eau liée jusque dans les nanopores,

en plus de l'eau libre capillaire. Les travaux [Ulm et al., 2004], [Coussy, 2004] et [Sanahuja et al., 2007] ont donné des arguments forts en faveur de l'approche poro-mécanique, et l'étude [Chen et al., 2009a] apporte de nouveaux éléments de nature expérimentale.

En particulier, [Ulm et al., 2004] décomposent la microstructure des matériaux cimentaires en quatre niveaux élémentaires (de l'échelle nanométrique '0' à l'échelle macroscopique 'III'), et mettent en œuvre une approche micro-poro-mécanique continue, avec les outils de changements d'échelle décrits notamment par [Dormieux et al., 2006]. Contrairement au modèle classique de la particule de C-S-H sous la forme de couches plus ou moins imbriquées et organisées de [Feldman and Sereda, 1970], et à la suite des travaux de [Tennis and Jennings, 2000, Jennings, 2000], l'échelle nanoscopique '0' (de  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  m) est représentée comme l'assemblage colloïdal de globules (ou sphéroïdes) de C-S-H, sous forme d'une sorte de gel, avec une porosité intra-globulaire et une densité soit basse (*low density (LD) C-S-H*), soit élevée (*high density (HD) C-S-H*). Cette échelle est supposée être la plus grande échelle à laquelle les propriétés du matériau sont constantes, quel que soit le matériau cimentaire considéré, afin de justifier l'approche par la micro-mécanique des milieux continus. L'échelle micrométrique 'I' (en dessous de  $10^{-6}$  m) est celle de la matrice de C-S-H, composée de deux phases solides : les C-S-H de basse densité, et les C-S-H de haute densité, en proportions variables, et une porosité de gel inter-globulaire : c'est la plus petite échelle actuellement accessible à la mesure de propriétés mécaniques (par nano-indentation, voir [Constantinides and Ulm, 2007]). L'échelle sub-millimétrique 'II' (en dessous de  $10^{-4}$  m) inclut la matrice de C-S-H, les phases de clinker non hydraté, les cristaux de portlandite, et les macro-pores (ou pores capillaires). L'échelle macroscopique 'III' est celle du mortier ou du béton : elle est composée de la pâte de ciment et des agrégats. Ce modèle est appliqué à un mortier normalisé ( $E/C=0,5$  fait avec du ciment CEMI et une fraction volumique de sable de  $1/3$ ). En supposant le coefficient de Biot  $b$  égal à 0,61 (C-S-H de haute densité) ou 0,71 (C-S-H de basse densité), et  $K_s = 31.8$  GPa au niveau '0',  $b$  (resp.  $K_b$ ) est évalué à 0,69 (resp. 15 GPa) à l'échelle 'I', et il décroît jusqu'à 0,54 (resp. il augmente jusqu'à 18.8 GPa) à l'échelle macroscopique 'III'. Nous verrons que nos mesures expérimentales mettent en évidence une dépendance de  $b$  (et  $K_b$ ) au niveau de chargement hydrostatique, et au degré de traitement thermique. Par ailleurs, [Jennings, 2008] a récemment proposé un modèle plus précis de la phase C-S-H par rapport aux études [Tennis and Jennings, 2000, Jennings, 2000] : la représentation de la particule de C-S-H par un globule est mise de côté, au profit d'un modèle qui intègre la morphologie classique, en couches, de Feldman-Sereda. A partir de ce type de représentation, [Sanahuja et al., 2007] ont intégré différentes données expérimentales, et validé un modèle micro-poro-mécanique de la pâte de ciment en tout début d'hydratation (jusqu'à 20 % seulement). A l'échelle microscopique, la pâte est représentée par un ensemble de grains faits d'un cœur anhydre de clinker, entouré d'une couche de C-S-H de haute densité. Ces grains sont entourés d'une matrice poreuse de C-S-H de basse densité et de pores capillaires, dont les proportions respectives varient avec le degré d'hydratation. A une échelle inférieure, les C-S-H sont représentés comme des briques élémentaires formées de couches, de forme allongée, et présentant une porosité de gel, comme dans le modèle de Feldman-Sereda [Feldman and Sereda, 1970] intégré par [Jennings, 2008]. Ce modèle est en mesure de prédire des coefficients poro-élastiques pour la pâte.

Dans ce contexte, l'étude [Chen et al., 2009a] a permis :

- (1) de valider un modèle élastique linéaire et isotrope avec une seule échelle de porosité, pour un mortier complètement désaturé (état dit de référence, après étuvage à  $60^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante), et
- (2) d'identifier l'effet du traitement thermique et d'un chargement hydrostatique sur les principaux paramètres poro-élastiques  $K_b$  et  $K_s$  (ou  $K_b$  et  $b$ ) du même mortier.

Les résultats d'essai en compression triaxiale drainée sont donnés à la Fig. 4.20 pour les différents mortiers, intact (dans l'état de référence) ou traités thermiquement. On constate que le modèle élastique linéaire, reliant la déformation volumique  $\varepsilon_v$  et la contrainte hydrostatique  $P_c$ , est bien valide sous chargement croissant pour les mortiers de référence et traité jusqu'à  $105^\circ\text{C}$ . Par contre, pour les traitements thermiques au-delà de  $T=105^\circ\text{C}$ , quand la décomposition des C-S-H commence, voir [Chen et al., 2009b], on observe un comportement élasto-plastique non linéaire, avec le développement d'une déformation permanente d'autant plus grande que  $T$  est élevé. Pour ces mortiers, le modèle élastique linéaire est appliqué lors de décharges partielles du matériau (de l'ordre de 5MPa) : si on ne décharge pas trop, seul le retour élastique a lieu (on ne ré-ouvre pas de fissures). On constate effectivement que la réponse est bien élastique linéaire, voir Fig. 4.21 pour un mortier traité thermiquement à  $400^\circ\text{C}$ . La pente identifiée ainsi correspond à un module de compressibilité drainé sécant, contrairement au module tangent que l'on peut évaluer sous charge à  $P_c$  donné, comme la pente de la tangente à la courbe  $(\varepsilon_v, P_c)$ .

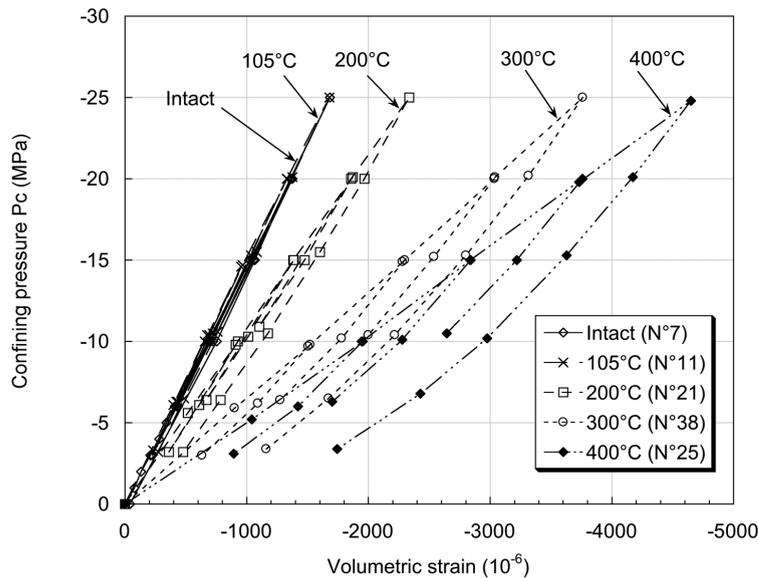


FIG. 4.20 – Résultats de l'essai en compression triaxiale drainée, pour des échantillons de mortier de référence, ou traités thermiquement à  $400^\circ\text{C}$ , montrant, à confinement  $P_c$  donné, l'augmentation de la déformation plastique, permanente, avec la température de traitement thermique  $T$ .

Ainsi, l'identification du module de compressibilité drainé  $K_b$  donne une seule valeur (module tangent = module sécant) pour les mortiers de référence et traité jusqu'à  $105^\circ\text{C}$ , alors qu'on obtient une relation  $K_b(P_c)$  pour les traitements thermiques au-delà de  $105^\circ\text{C}$ . De façon systématique, pour les traitements thermiques au-delà de  $105^\circ\text{C}$ , le module  $K_b$  sécant est croissant quand  $P_c$  augmente, alors que le module tangent est décroissant, voir Fig. 4.21 pour un mortier traité thermiquement à  $400^\circ\text{C}$ . Notre interprétation, validée plus loin, est que le confinement du matériau dégradé thermiquement provoque un effondrement partiel du squelette solide (ou *collapse*), i.e. la compaction du solide augmente avec  $P_c$ , et donc son module de compressibilité sécant augmente avec  $P_c$ . Le module tangent, sous charge, mesure l'effondrement progressif du squelette solide, alors que le module sécant mesure la compressibilité du squelette *après* qu'il ait subi cet effondrement.

Lors d'essais par changement de la pression de pore (voir Annexe B), le module  $H$  est la pente

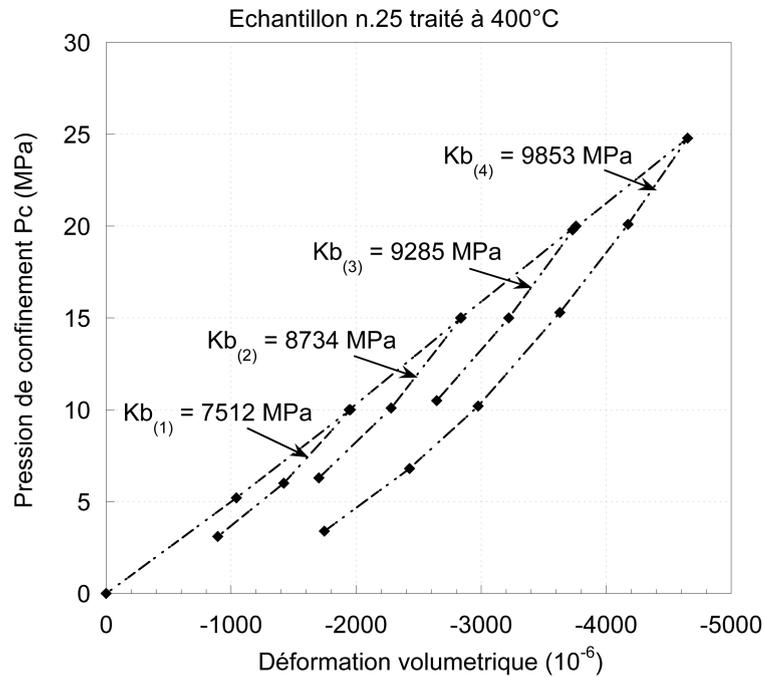


FIG. 4.21 – Résultats de l'essai en compression triaxiale drainé, pour un échantillon de mortier traité thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$ , montrant l'augmentation du module de compressibilité  $K_b$  sécant avec le confinement  $P_c$ , alors que le module de compressibilité  $K_b$  tangent diminue.

des données  $(\varepsilon_v, P_i)$ , où  $P_i$  est la pression interstitielle, à confinement  $P_c$  donné. En effet, quel que soit le mortier, les données  $(\varepsilon_v, P_i)$ , bien qu'évaluées en charge (lors d'une augmentation de  $P_i$ ), sont toujours linéaires, voir Fig. 4.22 pour des mortiers de référence, ou traités thermiquement à  $200$  ou  $400^{\circ}\text{C}$ . Seuls les modules  $H$  des mortiers traités thermiquement au-delà de  $105^{\circ}\text{C}$  dépendent du confinement  $P_c$ . De ces valeurs sont déduites celles du module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  via la relation :  $(1/K_s) = (1/K_b) - (1/H)$ , voir Annexe B pour plus de détails.

On constate qu'à faible confinement ( $P_c < 15\text{MPa}$ ), et seulement pour les mortiers traités thermiquement au-delà de  $200^{\circ}\text{C}$ , le module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  augmente avec  $T$ , voir Fig. 4.23.  $K_s$  est similaire pour le mortier de référence et pour les mortiers traités jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  quel que soit le confinement, voir [Chen et al., 2009a]. Au contraire, à traitement thermique donné  $T$ , quand  $P_c$  augmente jusqu'à  $25\text{MPa}$ ,  $K_s$  diminue régulièrement, voir à nouveau Fig. 4.23.

**Interprétation physique.** Le module de compressibilité drainé  $K_b$  donne une évaluation de la compressibilité du squelette solide du matériau. Dans le cas d'un matériau à matrice cimentaire,  $K_b$  représente une moyenne des compressibilités des C-S-H, de la portlandite, des agrégats, de différentes phases solides présentes en moindre quantité (aluminates hydratés, ettringite, etc.), et du réseau de pores connectés ou non. De façon complémentaire, le module  $K_s$  mesuré avec les méthodes détaillées en Annexe B est un module *apparent* de la matrice solide : représente la compressibilité moyenne de la matrice solide faite des C-S-H, de la portlandite (et des phases solides de moindre importance), mais aussi de la porosité non connectée, voir [Coussy, 2004].

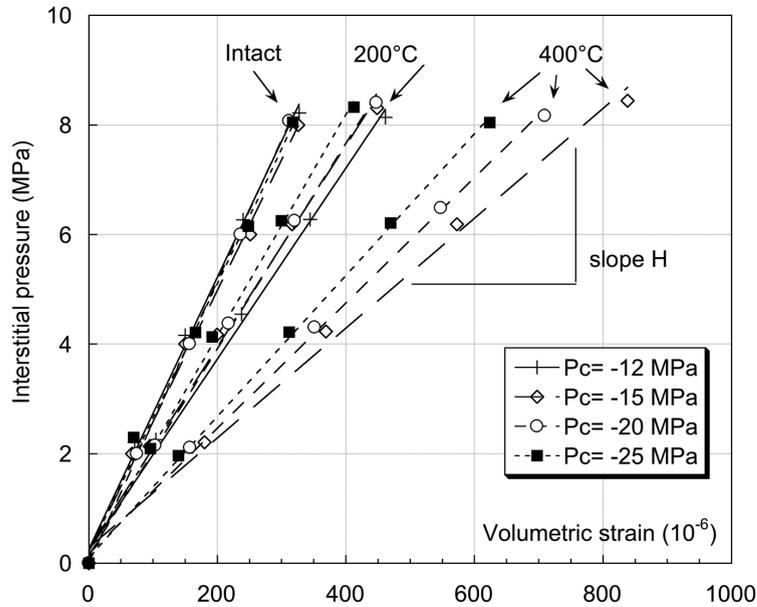


FIG. 4.22 – Résultats de l’essai par changement de la pression de pore, pour des mortiers de référence, ou traités thermiquement à 200 ou 400°C.

Ainsi, l’interprétation suivante du comportement du mortier traité thermiquement au-delà de 200°C a été proposée, voir Fig. 4.24 : elle est également validée dans ce qui suit. Suite au traitement thermique  $T > 200^\circ\text{C}$ , des micro-fissures sont créées qui ouvrent les pores occlus présents initialement dans le mortier. A faible confinement  $P_c$  (schéma de gauche, Fig. 4.24), l’essai par changement de pression de pore mesure un module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  plus élevé qu’avant traitement thermique, puisque les pores initialement occlus sont devenus accessibles, et ne sont plus comptabilisés comme constituants de la matrice. A plus fort confinement (schéma de droite, Fig. 4.24), les micro-fissures créées par le traitement thermique sont refermées par  $P_c$ , et les pores redeviennent occlus dans la matrice : on mesure un module  $K_s$  plus proche de celui du mortier initial, non traité thermiquement. Nous allons voir dans le paragraphe qui suit que cette porosité occluse, formée par le confinement, n’est pas entièrement récupérée quand on décharge complètement le mortier traité thermiquement. Ces mesures permettent aussi de déduire le coefficient de Biot  $b = 1 - (K_b/K_s)$ . Il suit une évolution similaire à  $K_s$  avec  $T$  et  $P_c$ . En effet, pour le mortier traité thermiquement au-delà de 200°C, à faible confinement,  $b$  augmente et se rapproche de 1 (il vaut 0,9 à  $P_c = 12$  MPa pour  $T = 400^\circ\text{C}$ ), qui est la valeur du matériau sans cohésion (matériau granulaire, type sol). A plus fort confinement,  $b$  retrouve des valeurs similaires au mortier de référence.

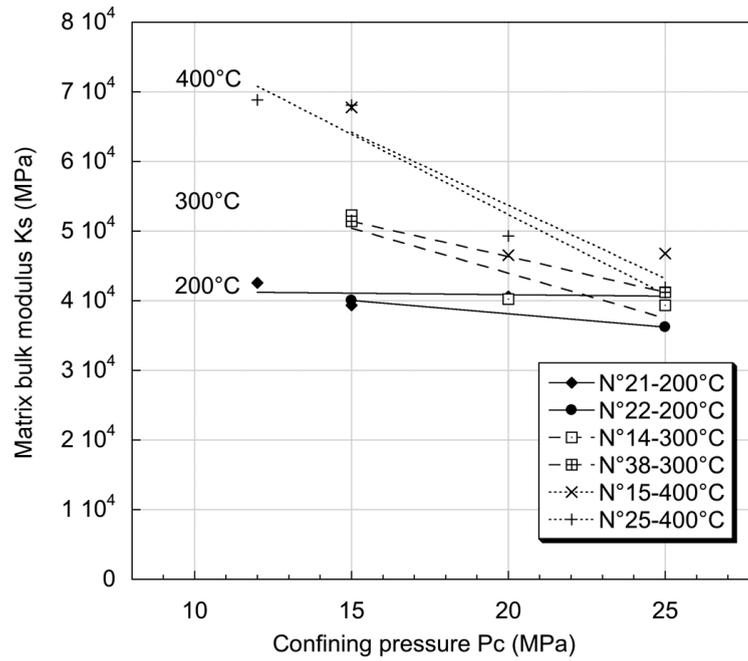


FIG. 4.23 – Evolution du module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$  avec le confinement, pour des mortiers traités thermiquement à 200, 300 ou 400°C.

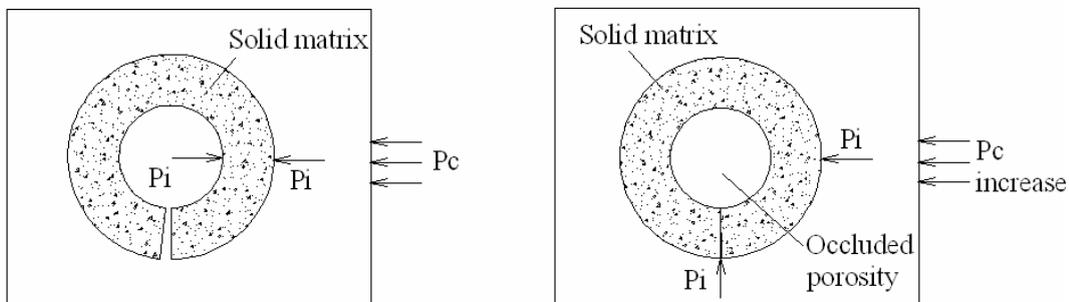


FIG. 4.24 – Interprétation des résultats poro-élastiques : à faible confinement (gauche), la micro-fissuration due au traitement thermique ouvre des pores occlus, alors qu'un confinement élevé (à droite) referme les micro-fissures et rend le pore à nouveau occlus.

## Validations expérimentales de l'interprétation des essais poro-élastiques

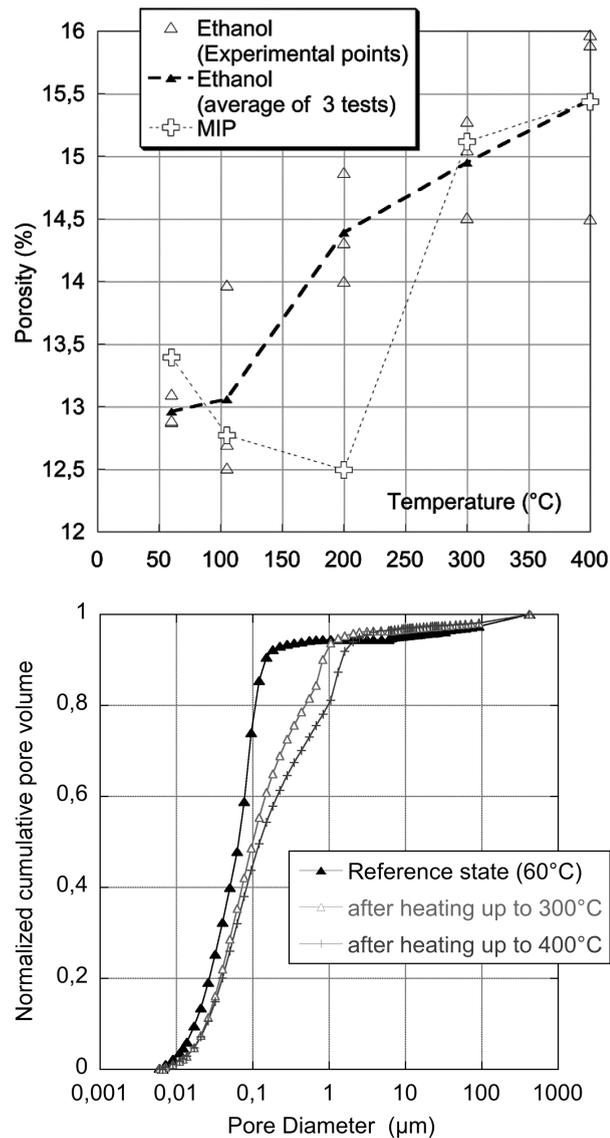


FIG. 4.25 – Résultats de MIP et de porosimétrie à l'éthanol donnant (en haut) l'évolution de la porosité connectée avec la température de traitement thermique  $T$ ; (en bas) la distribution de taille de pores en fonction de  $T$ .

Le traitement thermique à  $T=105, 200, 300$  ou  $400^{\circ}\text{C}$  a tout d'abord un effet sur la morphologie du réseau poreux, de telle sorte que la porosité totale augmente significativement et de façon monotone avec  $T$ , voir Fig. 4.25(a), comme la taille médiane de pore, voir [Chen et al., 2009c]. De même, la distribution de tailles de pores donnée par la MIP montre la création de pores plus gros après traitement thermique, voir Fig. 4.25(b) : on mesure bien un effet de grossissement des pores (*pore coarsening effect*). Ces éléments conduisent à une augmentation de la perméabilité avec  $T$  : elle perd deux ordres de grandeurs (de  $10^{-18}\text{m}^2$  à  $10^{-16}\text{m}^2$ ) suite au traitement thermique à  $400^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, la perméabilité devient sensible au confinement au-delà

de  $T=200^{\circ}\text{C}$ , voir [Chen et al., 2010] : elle chute de 25 % quand le confinement augmente de 5 à 25 MPa.

Ainsi, la mesure couplée, sur un même échantillon, du comportement drainé sous contrainte hydrostatique croissante et de la perméabilité au gaz, montre une bonne corrélation entre le développement de la déformation plastique permanente et la chute de perméabilité, voir Figs. 4.26 et 4.27. Cet essai a été mené sur du mortier traité thermiquement jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$  et confiné jusqu'à 60 MPa (au lieu de 25 MPa) : il reste dans la gamme de réponse poro-élastique des autres échantillons traités thermiquement jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ . La Fig. 4.27 montre que l'on a une chute de perméabilité irréversible, après un premier chargement en confinement jusqu'à 60 MPa : elle témoigne de la perte définitive de l'accès à une partie du réseau poreux connecté.

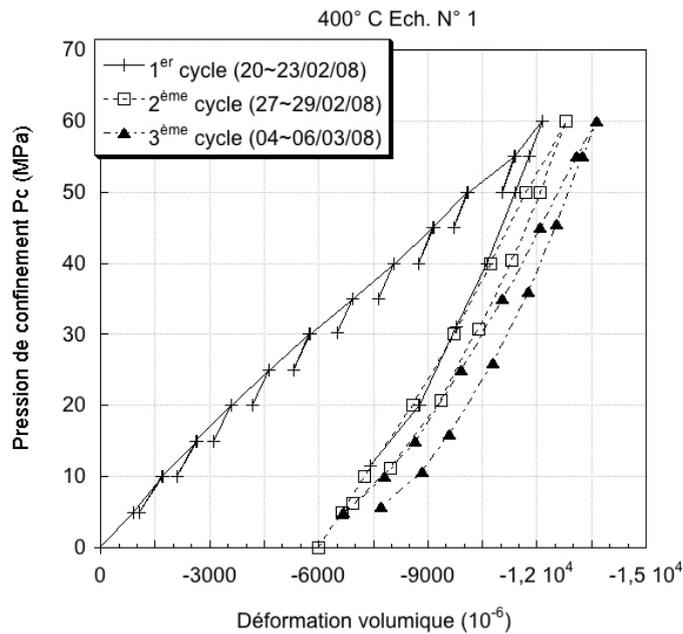


FIG. 4.26 – Résultats de compression hydrostatique en conditions drainées sur un échantillon traité thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$  et soumis à un confinement allant jusqu'à 60 MPa.

La mesure du volume poreux sous charge de mortiers traités thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$  donne un autre argument de nature expérimentale, mais indépendant des précédents, pour valider la perte d'une partie du réseau poreux connecté quand augmente  $P_c$ , voir Fig. 4.28. Pour deux échantillons différents de mortier traité thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$ , la mesure directe du volume  $V_p$  du réseau poreux connecté et accessible au gaz (Argon) montre qu'un chargement hydrostatique  $P_c$  croissant provoque une diminution de  $V_p$ , qui n'est pas entièrement récupérée lorsque l'on relâche complètement  $P_c$ . Le chargement hydrostatique crée donc bien de la porosité occluse de façon irréversible dans le mortier, comme interprété à partir des seuls essais poro-élastiques.

**Perspectives.** L'analyse au MEB (détecteur BSE, mode compositionnel) d'échantillons traités thermiquement permettrait de visualiser et quantifier l'endommagement thermique à l'échelle des phases de la pâte (C-S-H, portlandite, etc.). Des images ont déjà été réalisées, mais la préparation des échantillons traités thermiquement à  $400^{\circ}\text{C}$  est délicate (le matériau est friable et difficile à polir proprement) et elles ne sont pas pour le moment parfaitement représentatives de la microstructure endommagée par le seul traitement thermique.

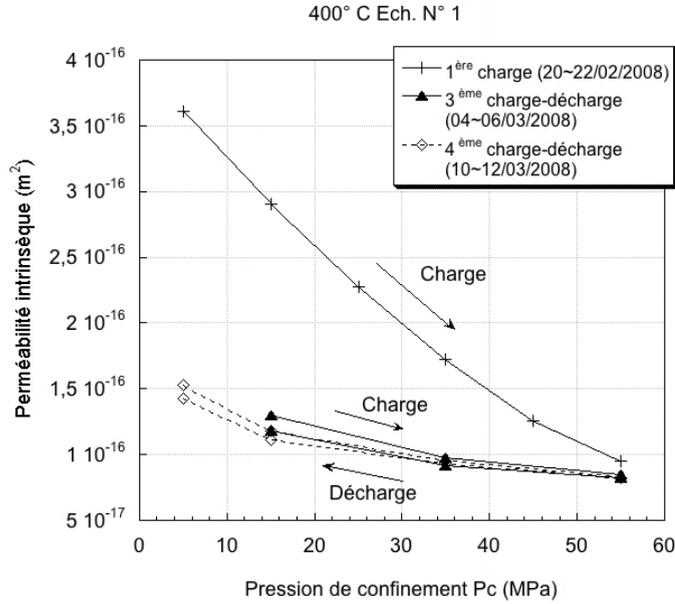


FIG. 4.27 – Résultats de perméabilité au gaz sur le même échantillon qu’à la Fig.(4.26), traité thermiquement à 400°C et soumis à un confinement allant jusqu’à 60MPa.

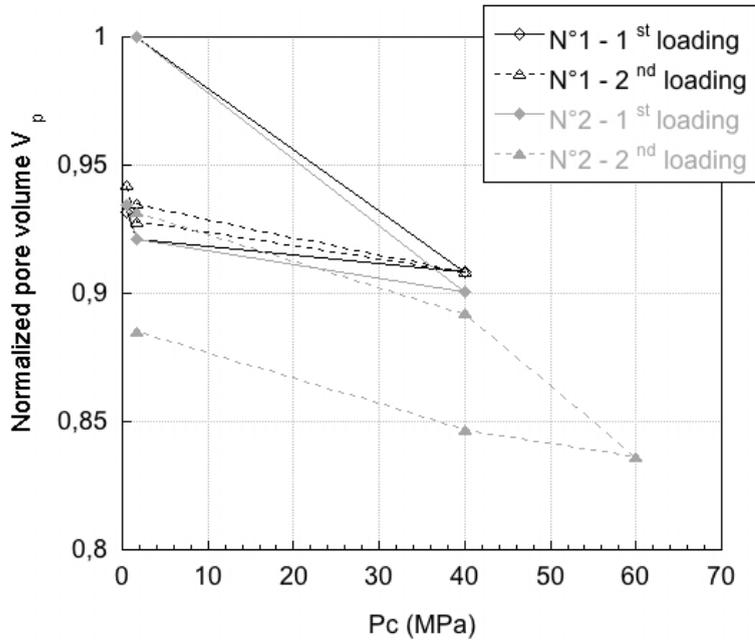


FIG. 4.28 – Variation du volume de pore connecté normalisé pour deux échantillons traités thermiquement à 400°C et soumis à des cycles successifs de confinement/déconfinement allant jusqu’à 40 ou 60MPa.

**Modélisation thermo-mécanique macroscopique**

De nombreuses études ont concerné le comportement des matériaux cimentaires en compression uniaxiale et sous sollicitations thermiques, voir [Dias et al., 1990, Poon, 2001]. Par contre, il

en existe très peu sur la réponse du matériau sous sollicitations triaxiales, avec ou sans déviateur. Les deux types de réponses ont été identifiées pour le mortier normalisé de cette étude, à l'état de référence ou après traitement thermique, voir [Chen et al., 2009c].

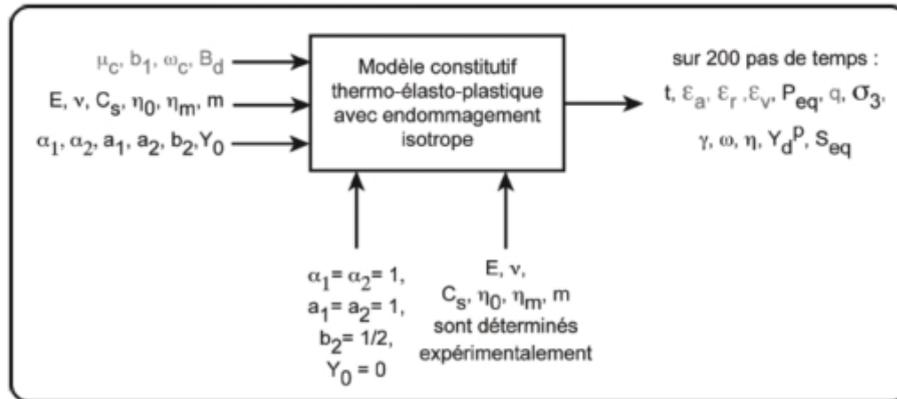


FIG. 4.29 – Représentation de la méthode d'identification du modèle élasto-plastique endommageable de mortiers traités thermiquement, tiré de [Chen, 2009].

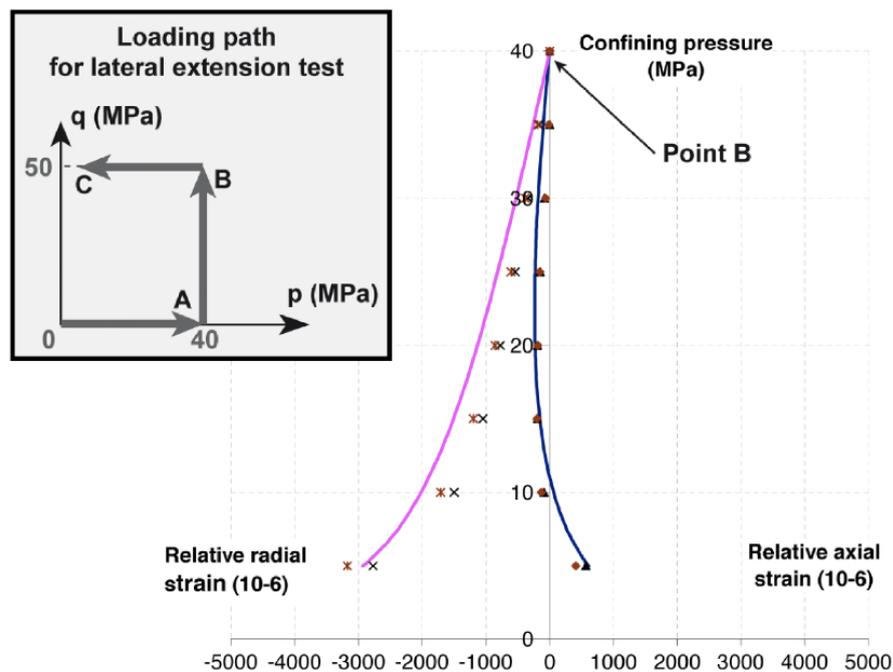


FIG. 4.30 – Validation du modèle élasto-plastique endommageable macroscopique sur un essai en extension latérale, avec en insertion, un diagramme expliquant le chemin de chargement suivi dans un plan (contrainte moyenne  $p$ , contrainte déviatorique  $q$ ), tiré de [Chen et al., 2009c].

A partir de cette campagne expérimentale, le comportement thermo-mécanique multiaxial des mortiers traités thermiquement a fait l'objet d'une description par un modèle macroscopique

de type élasto-plastique endommageable, basé sur l'approche thermodynamique, voir quelques notions en Annexe A. Le modèle, présenté en détail dans [Chen et al., 2009c], prend en compte deux types d'endommagement du matériau : un endommagement thermique, dû au traitement thermique préalable au chargement mécanique, représenté par la variable scalaire  $\chi_T$ , et un endommagement mécanique, qui se crée lors d'un chargement mécanique, représenté par la variable  $\omega$ . Les 16 paramètres du modèle sont identifiés à partir d'essais de compression uniaxiale, de compression triaxiale en confinement pur, et en confinement+déviateur, voir Fig. 4.29. Il est validé positivement à partir d'essais en extension latérale, voir Fig. 4.30. Les essais en compression triaxiale avec déviateur sont couplés à des mesures de perméabilité au gaz en continu. On observe que le début du comportement en dilatance du matériau, généralement associé au début de la coalescence des micro-fissures, correspond presque systématiquement à une forte augmentation de la perméabilité, voir Fig. 4.31. Ainsi, une relation phénoménologique reliant la perméabilité  $K$  à la déformation volumique en dilatance  $\varepsilon_v^+$  a été proposée :

$$K = K_0 A(\chi_T) \exp(B(\chi_T) \varepsilon_v^+) \quad (4.3)$$

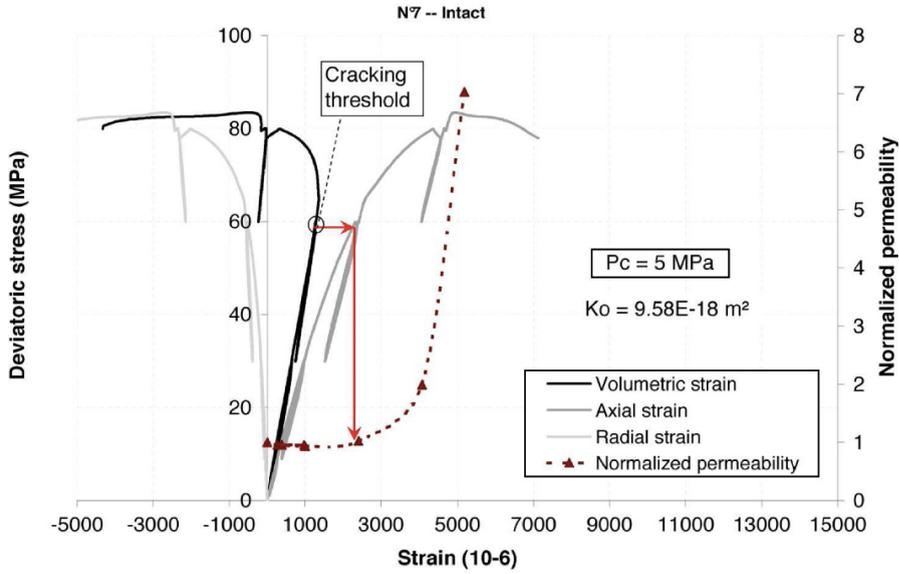


FIG. 4.31 – Essai en compression triaxiale avec déviateur sur un mortier normalisé, de référence, couplé à une mesure de perméabilité au gaz en continu.

### Modélisation micro-mécanique

Le modèle micro-mécanique [Zimmerman, 1991], décrit en Annexe A, a été identifié en utilisant les résultats expérimentaux en compression hydrostatique drainée, pour les mortiers à l'état de référence ou traité thermiquement. Il montre que la distribution de rapports d'aspects  $f(\alpha)$  varie significativement avec la température de traitement thermique  $T$ , voir Fig. 4.32. La porosité de fissure totale  $\phi_{crack}$ , qui est l'aire sous les courbes  $f(\alpha)$ , augmente avec  $T$  : très logiquement, plus la température de traitement thermique est élevée, plus la quantité de micro-fissures est élevée. Par ailleurs, le paramètre  $\hat{\alpha}$ , caractéristique de la cinétique de fermeture des micro-fissures,

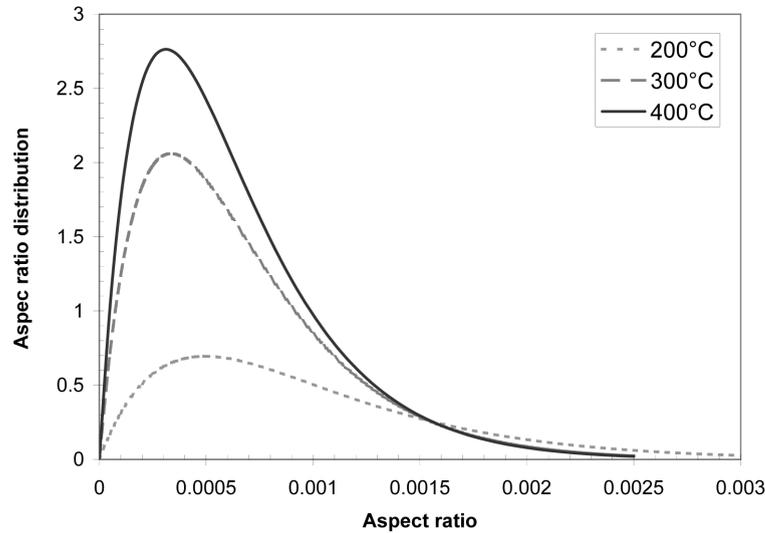


FIG. 4.32 – Distribution de rapports d’aspect  $f(\alpha)$  pour les mortiers traités thermiquement à  $T=200, 300$  ou  $400^\circ\text{C}$ .

est le maximum des courbes  $f(\alpha)$  : il ne décroît que très peu quand  $T$  augmente. Ainsi, la cinétique de fermeture des micro-fissures est similaire sous l’effet du confinement, elle ne diminue que légèrement quand la température de traitement thermique atteint  $400^\circ\text{C}$ , température où la décomposition des C-S-H se termine, voir Fig. 4.33(a).

Par ailleurs, la perméabilité intrinsèque  $K_{int}$  a été normalisée, puis tracée en fonction de la porosité de fissures  $\phi_{crack}$ , voir [Chen et al., 2010]. Bien que disposant de peu de points expérimentaux,  $(\phi_{crack}, K_{int})$  suit une évolution exponentielle avec un coefficient de Pearson de l’ordre de 97 % pour une relation identifiée à :  $K_{int}/K_0 = 0.9 \times \exp(13.06 \phi_{crack})$ , où  $K_0$  est la perméabilité au plus faible confinement testé ( $P_c=5\text{MPa}$ ). Il existe donc une relation directe entre perméabilité et porosité totale de micro-fissures.

La perméabilité normalisée peut aussi être tracée en fonction du rapport d’aspect  $\alpha$  : pour tous les traitements thermiques  $T>60^\circ\text{C}$ , on trouve une excellente corrélation avec un coefficient de Pearson de 99 %, pour une relation identifiée à :  $K_{int}/K_0 = 1.05 \times \exp(-1030 \alpha)$ . La perméabilité diminue quand le rapport d’aspect des fissures augmente, sans effet de la température de traitement thermique.

### Perspectives à court terme

Il est possible de mettre en place une modélisation de la perméabilité sous charge à partir d’une approche micro-mécanique, plutôt que par des modèles phénoménologiques. Le cas de chargement en contrainte hydrostatique+déviateur impose une représentation anisotrope.

### 4.2.3 Effet d’un chauffage sous chargement hydrostatique sur les propriétés de transport des matériaux cimentaires

Pour l’essentiel, la problématique est identique à celle développée dans l’étude précédente sur mortier traité thermiquement, mais on applique ici les chargements mécanique et thermique de façon simultanée. On notera que la dégradation progressive des matériaux cimentaires sous

chargement thermique et mécanique superposés conduit, à l'échelle macroscopique d'une structure, au phénomène de *spalling* ou écaillage en surface. Concrètement, il s'agit d'une rupture fragile parallèlement à la surface chauffée, voir [Harmathy, 1965, Bažant and Kaplan, 1996]. Ce phénomène est plus prononcé pour les bétons à haute performance (BHP) que pour les bétons ordinaires, les BHP étant plus fragiles, et il peut conduire dans ce cas à la rupture complète de la structure [Anderberg, 1997].

Cette dégradation est attribuée à deux phénomènes conjoints : (1) une augmentation de la pression de pore (ou *pore pressure build-up*) conduisant à des endommagements locaux, du fait de la présence d'eau, qui se dilate, dans les pores capillaires, et (2) la dilatation thermique empêchée à proximité de la surface, du fait du gradient thermique lié à un chauffage généralement inhomogène, plus important à la surface qu'à l'intérieur du matériau (effet de structure). Ainsi, alors que l'augmentation de la pression de pore génère la micro-fissuration, la propagation de fissures et la rupture par écaillage résultent de la relaxation des contraintes thermiques. Différents auteurs ([Bažant, 1997], [Anderberg, 1997]) ne s'accordent pas sur la nature (compressive ou en traction) des contraintes thermiques, alors que [Ulm et al., 1999b] et [Msaad, 2007] proposent un critère de rupture multiaxiale combinant traction et compression, du type Willam-Warnke [Willam and Warnke, 1975]. Un troisième phénomène qui facilite l'écaillage est lié à la dégradation des différentes phases de la microstructure du matériau, en commençant par les hydrates, puis la portlandite et la calcite, voir [Ulm et al., 1999b, Ulm et al., 1999a, Msaad and Bonnet, 2006, Msaad, 2007].

La perméabilité au gaz sous chargement thermique et mécanique combinés est un indicateur utile, à la fois pour comprendre les conditions dans lesquelles se produit l'écaillage (et la rupture de structures), ou pour évaluer les risques de fuites au sein des enceintes de réacteurs nucléaires ou des sites de stockages de déchets nucléaires. A l'échelle microstructurale, le chauffage d'un matériau cimentaire provoque tout d'abord le drainage de l'eau libre capillaire, et, à partir de 90-100°C ([Mounanga, 2003]), la perte d'eau liée chimiquement dans les C-S-H. Les deux phénomènes se produisent en même temps que des dilatations (ou des contractions) du réseau de pores, et de la micro-fissuration éventuelle ([Lion et al., 2005a, Farage et al., 2003, Fu et al., 2004a]). Malgré la micro-fissuration, la perméabilité relative au gaz peut s'annuler dans certaines zones ([Kalifa et al., 2000]), de telle sorte qu'aucun gaz ne peut circuler à travers le réseau poreux connecté. Ce sont les effets combinés de la variation de taille de pores, de la dilatation de l'eau liquide, de la formation ou de la condensation de vapeur d'eau, qui expliquent l'augmentation de la pression de pore, et, au final, un phénomène de rétention de gaz ou effet bouchon (*moisture clog effect*, [Harmathy, 1965]). En particulier, l'augmentation de la pression de pore est amplifiée par le degré de saturation en eau du matériau, par la densité du béton (surtout pour les BHP), par un état de contraintes externes en compression, et par une vitesse élevée de chauffage ([Anderberg, 1997]). Plus la perméabilité initiale du matériau cimentaire est faible, plus l'effet bouchon est généré rapidement, et plus l'augmentation de la pression de pore est élevée, voir [Harmathy, 1965, Kalifa et al., 2000].

### Conditions de l'étude

Ainsi, l'étude expérimentale [Chen et al., 2009b] a permis de comprendre le transfert de gaz au travers de matériaux cimentaires soumis simultanément à un chauffage uniforme et à un confinement constant. Le chauffage est uniforme dans le sens où, à tout instant, la température est uniforme dans tout l'échantillon de matériau testé : il n'y a pas de gradient thermique dans l'éprouvette, voir Annexe B pour la méthode de validation utilisée. Le flux de gaz permettant la mesure de perméabilité relative  $K$  est continu, et la correction de l'effet de la température sur  $K$

est effectuée comme détaillé dans l'Annexe B. La mesure de perméabilité est faite sur une durée très courte par rapport à celle de l'essai, aussi nous disposons de mesures quasi-continues de  $K$  en fonction de la température  $T$  du matériau.  $T$  est mesurée grâce à un thermocouple placé au contact de l'échantillon, voir Fig. B.2, Annexe B.

Plus concrètement, deux matériaux cimentaires différents, un mortier normalisé ( $E/C$ )=0,5 et un béton ANDRA à base de ciment CEMV, ont été soumis à un confinement de 5MPa en cellule triaxiale, superposé à trois cycles de chauffage/refroidissement successifs jusqu'à 60, 105 puis 200°C, à une vitesse lente moyenne de  $1.41 \pm 0.10^\circ\text{C}/\text{min}$  (pour le cycle à 60°C),  $2.49 \pm 0.05^\circ\text{C}/\text{min}$  (pour le cycle à 105°C) et  $4.91 \pm 0.35^\circ\text{C}/\text{min}$  (pour le cycle à 200°C). L'état initial du matériau est sec ou partiellement saturé, et de dimensions variables (courtes, avec un élancement proche de 1, ou longues, avec un élancement proche de 2).

### Résultats de la décomposition thermique des phases solides cimentaires

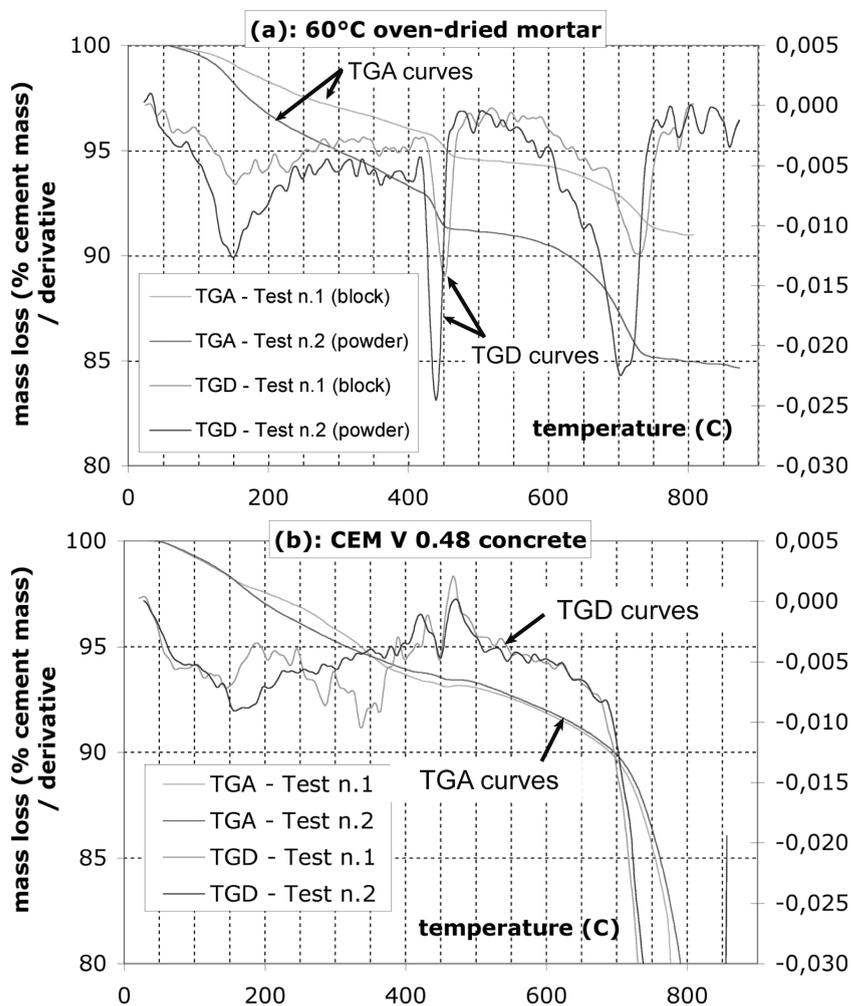


FIG. 4.33 – Résultats d'ATG sur mortier normalisé (haut) et sur béton ANDRA CEM V ( $E/C$ )=0,48 (bas).

Les températures cibles de chauffage à 60 et 105°C ont été choisies parce qu'elles corres-

pendent essentiellement à l'élimination partielle, voire totale, de l'eau libre capillaire, sans endommager les C-S-H ou la portlandite, contrairement à celle de 200°C, pour laquelle les C-S-H doivent avoir commencé à se déshydrater. Ceci est démontré par l'analyse ATG des deux matériaux (mortier normalisé et béton ANDRA CEMV), voir Figs. 4.33(a) et 4.33(b).

Pour le mortier, voir Fig. 4.33(a), trois pics de la dérivée thermogravimétrique (TGD) sont observés. Le premier pic est centré autour de 150°C, et s'étend entre 90 et 240°C : il est attribué à la déshydratation des C-S-H. Le second pic, autour de 440-450°C, correspond à la décomposition de la portlandite, alors que le troisième pic (autour de 700-730°C) est interprété comme la décarboxylation de la calcite  $\text{CaCO}_3$ .

Pour le béton CEMV, les résultats sont relativement différents, voir Fig. 4.33(b). Dans la gamme 200-400°C attribuée à la décomposition des C-S-H, on n'observe pas de pic très marqué de la dérivée thermogravimétrique comme pour le mortier : il y a seulement une série de pics, régulièrement répartis et d'amplitude plus modérée. Ce résultat est interprété comme l'effet d'une composition différente des C-S-H entre les deux matériaux. Alors que le mortier est fait avec un ciment CEM II comportant essentiellement du clinker et de la poudre de calcite, le ciment CEMV du béton incorpore des fumées de silice et des laitiers de haut fourneau. Le pic unique de dérivée thermogravimétrique du mortier est attribué à une stoechiométrie particulière des C-S-H, et à une perte d'eau liée notable. Au contraire, les additifs du CEMV induisent une stoechiométrie des C-S-H plus variée, et les pics de TGD, de plus faible amplitude que pour le mortier, correspondent chacun à une perte de masse plus faible : chaque stoechiométrie de C-S-H présente dans le béton CEMV perd moins d'eau que le C-S-H du mortier. Le contenu en eau d'une phase C-S-H est directement lié à son rapport calcium/silice (C/S), de telle façon que la proportion d'eau diminue avec le rapport (C/S), voir [Fuji and Kondo, 1981, Richardson, 2000, Richardson, 2008]. Par ailleurs, l'hydratation du ciment Portland ordinaire (clinker pur) conduit à des quantités relativement importantes de portlandite et à un rapport (C/S) des C-S-H élevé, compris entre 1,5 et 1,7, voir [Richardson, 2000, Richardson, 2008]. La présence d'additions minérales, telles que les fumées de silice et les laitiers de haut fourneau, telles que présentes dans le ciment CEMV, induisent des réactions pouzzolaniques qui consomment la portlandite et de l'eau (libre ou structurelle) pour former des phases C-S-H dont le rapport (C/S) est plus faible que ceux des pâtes de ciment ordinaires (clinker pur). Les C-S-H ainsi obtenus ayant une proportion d'eau plus faible, l'eau est liée de façon plus forte à la microstructure : il est plus difficile de déshydrater ces C-S-H. Au final, chaque formule chimique de C-S-H comporte moins d'eau, aussi le chauffage entre 145 et 400°C permettra de relarguer moins d'eau structurelle, par rapport à une pâte de ciment ordinaire (comme celle du mortier) : c'est bien ce qui est observé ici entre le béton CEMV et le mortier à base de CEM II, voir Figs. 4.33(a) et 4.33(b). De même, le pic de décomposition entre 400 et 600°C, correspondant à la portlandite, est nettement plus réduit pour le béton CEMV que pour le mortier CEM II, du fait de la consommation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  par les additifs pouzzolaniques du CEMV. Par contre, pour le béton CEMV, les réactions au-dessus de 700°C sont de grande amplitude, du fait de la décomposition, non seulement de la calcite  $\text{CaCO}_3$  (également présente en grande quantité dans le CEM II utilisé), mais aussi de C-S-H générés par les réactions pouzzolaniques. On retiendra la meilleure capacité du béton CEMV à retenir son eau structurelle lors d'un chauffage jusqu'à 200°C, par rapport au mortier CEM II.

Par ailleurs, la masse des échantillons a été mesurée avant et après les cycles de chauffage, voir Tableau 4.1. On constate que pour le mortier, même les échantillons initialement secs (c'est-à-dire ayant subi un étuvage préalable à 60°C jusqu'à stabilisation de leur masse) perdent de la masse de façon non négligeable, voir par exemple l'échantillon de mortier N.23, qui perd 2,2 % de sa masse initiale. Cela signifie qu'il y a bien perte d'eau structurelle, liée chimiquement, lors du chauffage. Par contre, pour le béton CEMV, la perte de masse reste faible (de l'ordre de 0.3%

Echantillon	N°23	N°16	N°17	N°26	CEMV N°1	CEMV N°2
Matériau	mortier				béton	
Elancement (H/D)	1.85	1.85	1.86	0.92	1.6	1.6
Conditions de préparation	Sec	6 mois à 60% HR	3 mois à 60% HR	3 mois à 60% HR	Sec	3 mois à 60% HR
$S_w$ (%)	0	44.7	53.4	50.8	0	79.6
Masse (g) avant chauffage	166.81	174.31	176.68	87.83	152.28	160.38
$\Delta m$ (g)	3.66 (-2.2%)	8.93 (-5.1%)	10.68 (-6.0%)	3.64 (-4.1%)	0.40 (-0.3%)	7.33 (-4.6%)

TAB. 4.1 – Elancement, degré de saturation  $S_w$  et perte de masse  $\Delta m$  après les trois cycles successifs de chauffage.

pour l'échantillon sec). De façon cohérente avec les résultats d'ATG, cela signifie que la perte d'eau structurale est faible. Quant à eux, les échantillons partiellement saturés perdent une combinaison d'eau libre capillaire, et potentiellement, comme les matériaux secs, d'eau structurale.

### Résultats de perméabilité sous charge hydrostatique et thermique du mortier

La perméabilité au gaz du mortier long, initialement sec, reste stable lors des deux premiers cycles de chauffage à 60 et 100°C, voir Fig. 4.34. Par contre, lors du chauffage, plus rapide, à 200°C, on observe une chute notable de la perméabilité à partir de 150°C : elle va jusqu'à diminuer de moitié autour de 200°C. Ce résultat est attribué à l'obstruction partielle du réseau poreux connecté par de l'eau (sans doute sous forme de vapeur à près de 200°C), issue de la décomposition des C-S-H.

Nous avons ensuite testé un échantillon de même matériau (mortier) et de même taille, mais partiellement saturé à  $S_w=44,7\%$ , voir Fig.4.35. Ici, du fait de la présence d'eau libre dans le réseau poreux, on observe une chute de la perméabilité dès le premier cycle à 60°C : elle est divisée par deux dès 45°C. Le cycle à 100°C donne un résultat similaire. Dans les deux cas, on attribue la perte de perméabilité aux mouvements d'eau libre dans le réseau du fait du chauffage, qu'elle soit sous forme liquide ou vapeur. Le cas du chauffage à 200°C est plus remarquable, puisqu'il donne lieu à un véritable effet bouchon : la perméabilité s'annule dès 181°C, et jusqu'à 211°C. Elle augmente ensuite très significativement lors du maintien de la température cible autour de 210°C. L'effet bouchon est attribué à l'obstruction complète du réseau poreux par, à la fois, l'eau libre capillaire et l'eau structurale, qui tentent toutes deux de s'évacuer et de sortir du matériau sous l'effet de la température. On retiendra que l'effet bouchon est activé par le dégagement d'eau structurale, qui n'a pas lieu pour les chauffages à 60 et 105°C.

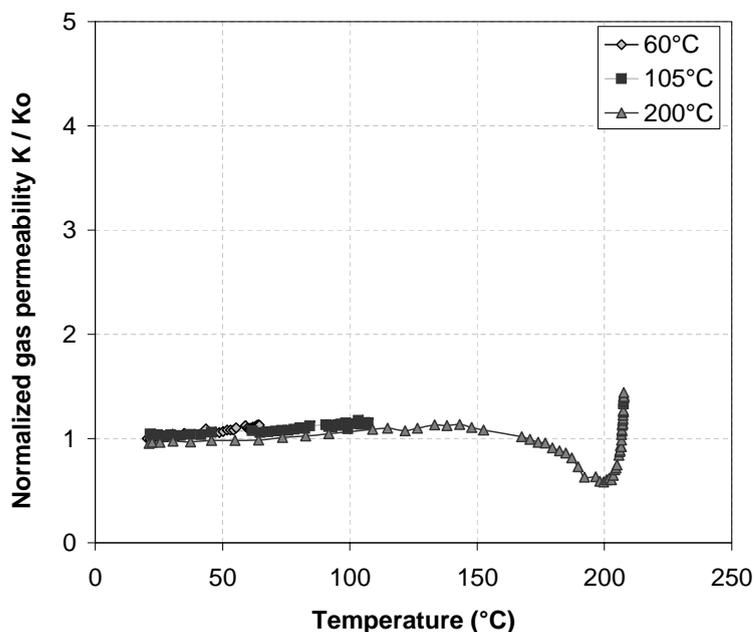


FIG. 4.34 – Essais sur mortier initialement sec - échantillon long.

En pratique, on observe une augmentation de la pression d'injection de gaz en amont de l'échantillon, voir Fig. 4.36, qui commence au-dessus de 180°C : cela signifie réellement que le

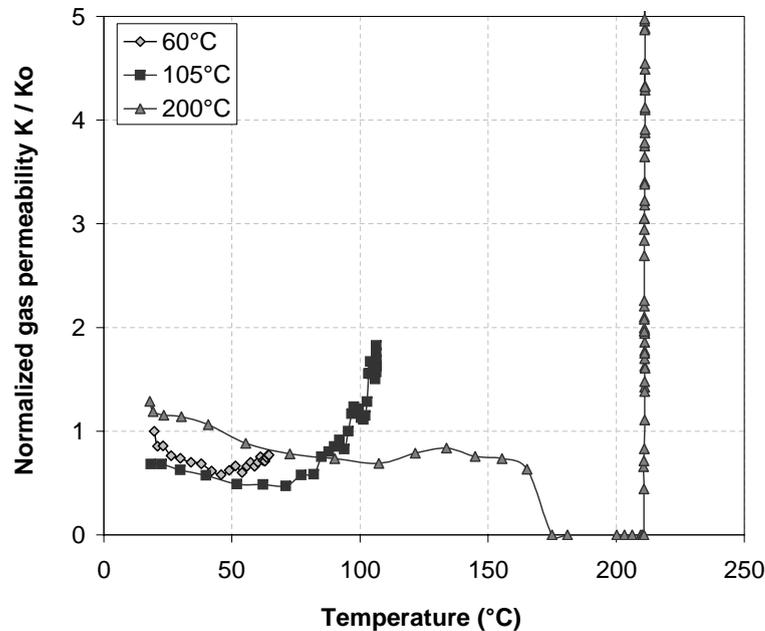


FIG. 4.35 – Essais sur mortier initialement partiellement saturé à  $S_w=44,7\%$  - échantillon long.

gaz ne peut plus pénétrer le réseau poreux du matériau. Cette augmentation de pression de gaz s'accompagne en aval d'un écoulement d'eau, sous forme de gouttelettes liquides visibles à la sortie de la tige de drainage de l'échantillon (sortie située après le réseau poreux et de la cellule chauffante) : l'eau s'évacue progressivement du matériau lors du chauffage. Quand plus aucune eau liquide ne s'écoule de la tige de drainage, on observe que le gaz peut passer à nouveau, et que la perméabilité ré-augmente, de façon significative.

Par ailleurs, l'essai sur un échantillon court (élancement proche de 1) de mortier partiellement saturé à  $S_w=50,8\%$  (n.26) montre que l'effet bouchon ne se produit pas, malgré une chute très significative de la perméabilité au-dessus de  $160^\circ\text{C}$ , lors du chauffage à  $200^\circ\text{C}$ . L'effet bouchon est donc influencé par la facilité de l'eau porale à quitter le matériau, qui est plus importante sur des longueurs réduites, malgré une saturation partielle non négligeable.

### Résultats de perméabilité sous charge hydrostatique et thermique du béton CEMV

Le cas du béton CEMV est présenté sur les Figs. 4.37 et 4.38 pour deux échantillons longs, le premier étant sec et le second fortement saturé ( $S_w=79,6\%$ ). Pour le béton sec, la perméabilité reste constante même au-delà de  $105^\circ\text{C}$ , contrairement au même échantillon de mortier, voir Figs. 4.34 et 4.37. Cet effet est attribué à la plus faible perte d'eau structurale du béton CEMV par rapport au mortier CEMII, du fait d'une stoechiométrie différente des C-S-H. La perte d'eau structurale du béton CEMV est tellement réduite qu'elle n'impacte pas la perméabilité au gaz.

Pour le béton CEMV partiellement saturé, l'effet bouchon est observé à  $60^\circ\text{C}$  lors du premier cycle de chauffage, et dès  $20^\circ\text{C}$  lors du second cycle à  $105^\circ\text{C}$ , alors qu'il n'a pas lieu lors du troisième cycle jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , voir Fig. 4.38. Alors que les deux premiers cycles provoquent seulement des mouvements d'eau capillaire, la perméabilité s'annule. Dès que toute cette eau est évacuée, le chauffage à  $200^\circ\text{C}$  ne suffit pas à libérer suffisamment d'eau structurale pour

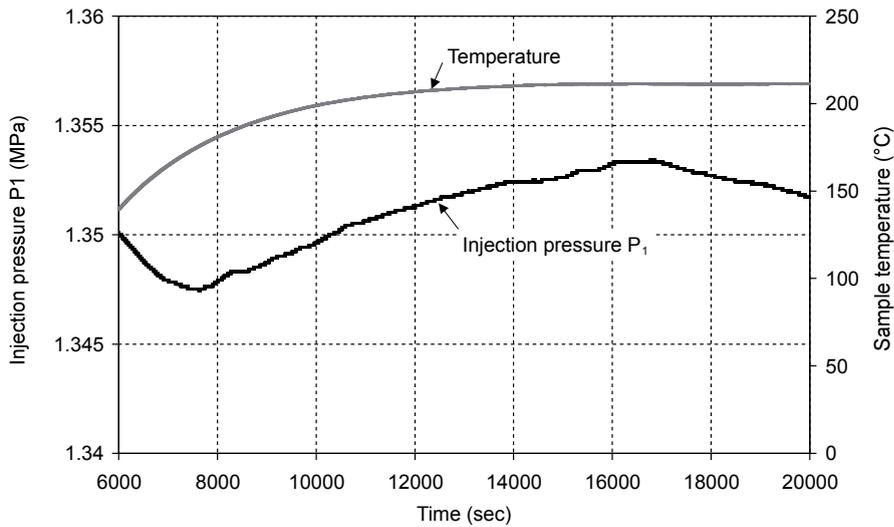


FIG. 4.36 – En cours de chauffage, à plus de  $180^{\circ}\text{C}$ , on observe l'augmentation de la pression d'injection  $P_1$  de gaz, mesurée en amont de l'échantillon n.16 de mortier initialement partiellement saturé et long.

boucher le réseau poreux : la perméabilité ne s'annule plus, elle augmente même régulièrement avec la température. Pour le béton CEMV, c'est donc surtout l'eau capillaire qui est susceptible de provoquer un effet bouchon, l'eau structurale étant libérée de façon plus progressive que pour le mortier CEM II.

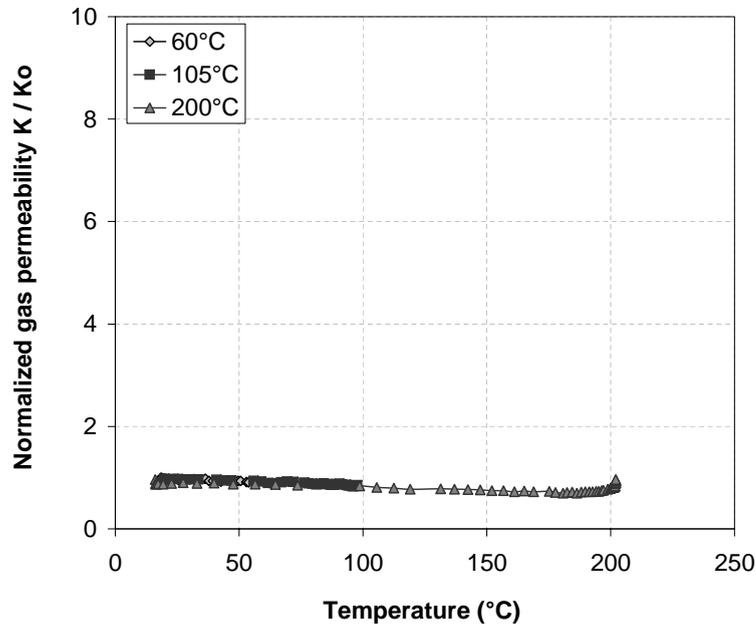


FIG. 4.37 – Essais sur béton ANDRA CEMV initialement sec - échantillon long.

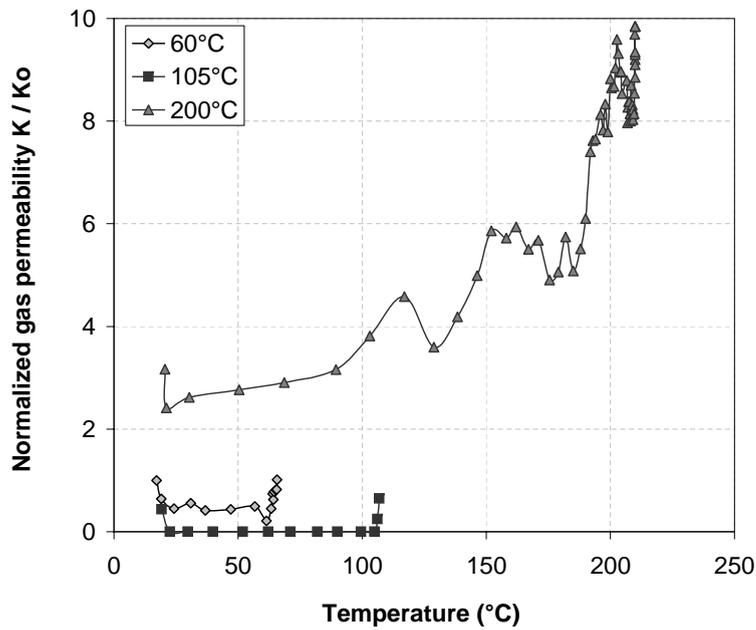


FIG. 4.38 – Essais sur béton ANDRA CEMV initialement partiellement saturé à  $S_w=79,6\%$  - échantillon long.

#### 4.2.4 Effet d'une dégradation chimique (lixiviation) sur les propriétés macroscopiques des coulis de ciment pétrolier

Cette étude s'est faite dans le cadre d'une collaboration avec les Profs. N. Burlion et JF. Shao, en partenariat avec Total S.A., dans le contexte de la séquestration de  $\text{CO}_2$  au sein d'anciens puits de pétrole. Juste après leur creusement, les puits sont consolidés par des tubes d'acier, dont l'interface avec la roche hôte est comblée par injection d'un coulis de ciment frais. Après leur exploitation, ces mêmes puits sont bouchés par du coulis de ciment. Dans les deux cas, dès sa mise en place *in situ*, le coulis de ciment mûrit dans des conditions de haute température (de l'ordre de  $100^\circ\text{C}$ ) et de pression élevée (jusqu'à 60 MPa). Sur le long terme, malgré le phénomène de carbonatation, le coulis de ciment est susceptible d'être dégradé par la présence de  $\text{CO}_2$ . En effet, celui-ci se dissout facilement dans l'eau présente *in situ*, l'acidifie, et diminue le pH habituellement basique de l'eau interstitielle du coulis de ciment (le pH de l'eau interstitielle d'un matériau cimentaire est directement lié à la présence de portlandite qui tamponne ce fluide, et impose un pH très basique de 13). Cette dégradation, appelée lixiviation (ou *leaching*), se manifeste par la dissolution de la portlandite, puis des C-S-H. Elle est très dommageable aux capacités de séquestration du puits.

Au laboratoire, la maturation et la lixiviation d'un coulis de ciment de composition industrielle ont été reproduites. On mesure des porosités très élevées de 37 % avant lixiviation et 56 % après, mais ce sont des valeurs typiques pour ces matériaux. Au moyen de deux expérimentations originales et de mise en œuvre délicate, il a été possible de quantifier l'évolution des propriétés poro-élastiques drainées et de l'étanchéité (mesurée par la perméabilité à l'eau) du matériau avant et après dégradation, à haute température ( $90^\circ\text{C}$ ), sans confinement ou sous confinement croissant, voir Figs. 4.39.

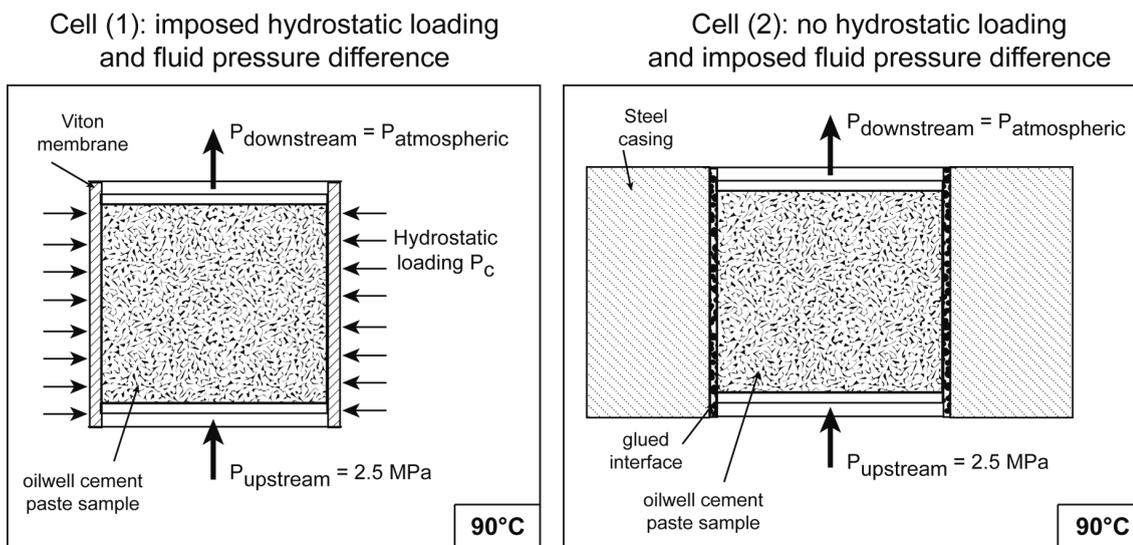


FIG. 4.39 – Dispositifs originaux permettant la mesure de la perméabilité à l'eau et à  $90^\circ\text{C}$ , avec confinement (à gauche) ou sans (à droite), de coulis de ciment intact ou lixivié, mûré à chaud.

Les résultats montrent que, sous confinement, le coulis de ciment lixivié a systématiquement une perméabilité plus faible que celle du coulis intact. C'est la mise au point et l'utilisation

de la cellule sans confinement, voir Figs. 4.39 (droite), qui a montré que la perméabilité sans confinement du coulis lixivié est bel et bien supérieure à celle du coulis intact, voir Fig. 4.40. Ces observations sont attribuées à l'effondrement (*collapse*) du squelette solide du coulis lixivié sous confinement, qui referme une partie significative de la porosité connectée et diminue la perméabilité.

Des mesures de déformation volumique sous confinement, et à chaud, sont couplées à ces essais, afin de mesurer l'évolution du module de compressibilité drainée  $K_b$  du coulis. Celui-ci est beaucoup plus sensible au confinement après lixiviation. A partir de ces mesures, l'utilisation de modèles phénoménologiques existants montre que la seule diminution de la porosité sous confinement n'explique pas la chute de perméabilité observée : il s'agit bien d'un effondrement partiel du squelette solide. Ma contribution a consisté à :

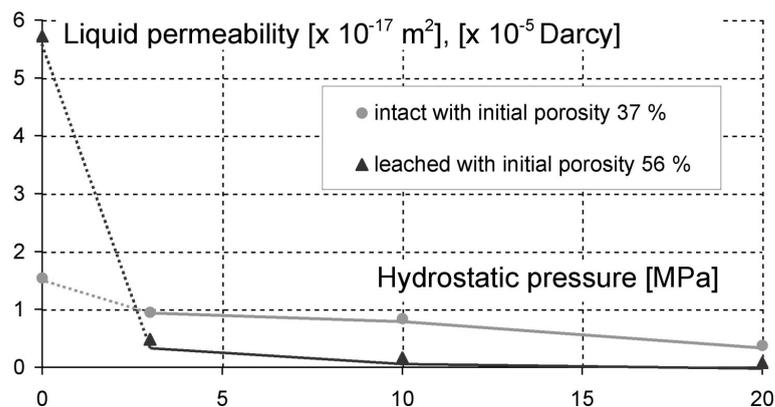


FIG. 4.40 – Résultats de perméabilité à l'eau et à 90°C, sans ou avec confinement, sur coulis de ciment intact ou lixivié, mûré à chaud.

- effectuer une analyse bibliographique sur cette thématique,
- participer à la deuxième série d'essais sur coulis, qui doit permettre de disposer de suffisamment de résultats poro-élastiques drainés et de perméabilité pour s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures,
- analyser plusieurs modèles phénoménologiques existants reliant perméabilité et porosité et propriétés poro-élastiques/porosité, pour montrer que la variation de porosité seule n'explique pas les niveaux de perméabilité observés sous confinement,
- organiser le travail en mettant en évidence une démarche scientifique cohérente, et rédiger un article à destination de la revue internationale à comité de lecture *Cement and Concrete Research* (en cours de relecture).

# Conclusion - Perspectives : proposition d'un projet de recherche

Ce manuscrit a fait un bilan des activités de recherche que j'ai menées après ma thèse, avec, en particulier, les contributions que j'ai eues depuis mon intégration de l'Equipe de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille, dirigée par F. Skoczylas. Du fait d'un parcours peu linéaire, cet ensemble peut sembler, au premier abord, un peu disparate. Mais c'est justement son intérêt et sa spécificité : je pense avoir montré une capacité à acquérir une culture scientifique relativement étendue, et, en même temps, j'ai mené mes contributions au plus haut niveau (publication en revues internationales de rang A). Du point de vue des thématiques abordées, le point commun à mes travaux est la recherche *expérimentale* en mécanique (et hydraulique) des *matériaux poreux cohérents*. Mon intérêt pour les matériaux signifie qu'à chaque fois qu'un comportement a été identifié expérimentalement, l'interprétation des observations s'est faite à l'échelle de la microstructure. Chaque fois que cela a été à ma portée, j'ai tâché de contribuer à *valider* les interprétations proposées, par les techniques d'analyse microstructurale disponibles. A l'avenir, j'aimerais continuer à travailler sur le couplage entre comportement (mécanique, hydraulique, etc.) macroscopique, et les origines microstructurales qui y ont mené, par des analyses microstructurales, des approches expérimentales ou de la modélisation. Les matériaux cohérents naturels, issus de transformations géologiques, et les matériaux artificiels que sont les matériaux à matrice cimentaire, me paraissent receler encore beaucoup de questions et de potentialités, malgré les nombreux travaux existants sur le sujet.

Ainsi, ma formation et mon affiliation aux Sciences Physiques pour l'Ingénieur ont toujours placé mes recherches dans un contexte *applicatif*, dans le cadre de partenariats industriels ou institutionnels, et avec des problématiques très concrètes, en relation avec des demandes sociétales (stockage de déchets nucléaires, production d'énergie, durabilité des matériaux, etc.). Cet aspect me paraît également très important pour justifier les contributions que j'ai pu avoir, et que j'aimerais continuer à avoir à l'avenir. En particulier, il est toujours intéressant de tâcher de reproduire au laboratoire les sollicitations subies *in situ* par les matériaux, dans des conditions relativement maîtrisées, en faisant varier les paramètres les plus pertinents, dans le but de pouvoir accéder à des informations difficilement lisibles autrement. Par exemple, répondre à différents scénarii envisagés par l'ANDRA dans le contexte du stockage profond, à long terme, de déchets radioactifs, recèle encore des opportunités, comme la participation du laboratoire au projet européen FORGE, ou la collaboration initiée avec des numériciens sur les phénomènes d'entrée de gaz (G. Duveau, J.F. Shao) le montrent. Une bonne connaissance des problématiques de terrain, *via* les échanges avec des partenaires industriels et institutionnels, est indispensable. Dans ce contexte, la conception d'expérimentations originales, bien que toujours délicate, continue de me motiver beaucoup dans ce travail : elle représente un défi à relever, et permet de mener une réflexion en équipe, pour proposer les meilleures solutions concrètes possibles. Ce sont des compétences fortes du laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille.

Enfin, le dialogue et la collaboration des chercheurs en mécanique expérimentale avec des chercheurs de spécialités différentes (numériciens, concepteurs de modèles, chimistes, physiciens, etc.) a beaucoup enrichi mon parcours et mes publications. L'interaction et l'échange de connaissances entre différentes sensibilités permet d'enrichir les contributions, de part et d'autre. La collaboration sur la modélisation micromécanique de l'argilite macro-fissurée en est un bon exemple. Voici, de façon plus concrète, un développement de l'ensemble de ces idées, plutôt à court et moyen terme.

### Travaux antérieurs à 2004

Plusieurs perspectives relatives aux matériaux granulaires ont déjà été abordées au Chapitre 2. Il s'agirait de relier la perméabilité au gaz de matériaux granulaires fragiles (*clastic granular materials*) à leur distribution de taille de grains (avec des paramètres classiques : diamètre  $d_{10}$ , ou  $d_{60}$ , coefficient d'uniformité  $CU$ , etc.), celle-ci évoluant sous l'effet d'un chargement triaxial croissant, qui provoque la rupture progressive des grains.

L'analyse d'images bidimensionnelle (appliquée au tissu osseux) peut s'extrapoler aux matériaux à matrice cimentaire : il serait intéressant d'identifier la distribution des différentes phases, leur connectivité (i.e. leur imbrication), leur forme, etc. à partir d'images MEB (détecteur BSE en mode compositionnel), et de les relier à une représentation micromécanique, telle qu'il en existe déjà. Ce type de travail pourrait être envisagé pour d'autres matériaux, par exemple les grès, mais peut-être dans ce cas sur la base d'images en microscopie optique par cathodoluminescence plutôt qu'au MEB, afin de disposer également de l'orientation des cristaux de silice dans les joints cimentés ou dans les grains, voir [Tournier et al., 2010] pour ce type d'image.

### Perspectives spécifiques aux géomatériaux

Dans le contexte du stockage profond et à long terme de déchets radioactifs, l'argilite est une roche hôte très peu perméable, dont les capacités de re-cicatrisation définitive (*self-sealing* mais aussi *self-healing*) ont été démontrées en présence d'un flux abondant d'eau de site, à partir d'un état macro-fissuré ou en présence d'une interface avec un bouchon de bentonite. Dans ce second cas, il s'agissait de reproduire la fermeture d'un tunnel de stockage, prévue au moyen d'argile gonflante de type bentonite. Dans le cadre de ce scénario de fermeture de tunnel, l'équipe (dont Sofia Mjihad, doctorante) travaille actuellement à l'étude de l'interface argilite/béton, en terme de propriétés hydrauliques en présence d'un micro-fissuration, et de matériaux partiellement saturés. La micro-fissuration des matériaux (argilite et béton) reproduit celles qui pourraient être observées *in situ* du fait du retrait de dessiccation des bétons, des variations de contraintes des deux matériaux (creusement du tunnel, mise en place des voussoirs en béton, etc.). L'état partiellement saturé est également plus proche de la réalité que le cas totalement saturé, du fait des gradients hydriques entre tunnel et roche hôte, généré par les activités humaines (ventilation, chauffage, etc.). En marge de ces travaux, la poursuite de l'étude des pressions seuils de pénétration de gaz au travers de l'argilite serait intéressante : dépendent-elles seulement d'effets capillaires (et pas de la longueur d'échantillon, de la présence d'une fissure re-cicatrisée, etc.), le passage de gaz se fait-il de façon intermittente à la percée du gaz ou de façon plus continue ?

Par ailleurs, dans le cadre du projet européen FORGE, et de la thèse de doctorat de Jiangfeng Liu (co-encadrement avec F. Skoczylas), le comportement de la bentonite partiellement saturée est investigué au laboratoire, en parallèle d'une étude expérimentale *in situ* sur le même sujet (essai PGZ), qui doit également faire l'objet d'une simulation numérique. L'étude dans notre laboratoire consiste à (1) déterminer la relation entre degré de saturation et pression de gonflement de la bentonite ou de mélanges (bentonite+sable), qui pourraient être également utilisées pour

former des bouchons ; (2) dans le cas d'une mise en place de bentonite partiellement saturée *in situ*, si le tunnel monte en pression de gaz avant que la bentonite soit entièrement re-saturée, quelles vont être les capacités de gonflement de la bentonite ? On suppose que la bentonite dispose d'un approvisionnement en eau par le contact avec d'autres bouchons de bentonite saturée (le cas serait similaire avec de l'argilite hôte saturée en eau). Une expérimentation a déjà été mise au point à partir de ce scénario, par comparaison entre le cas où aucune pression de gaz n'est appliquée à la bentonite, et en lui appliquant une pression croissante, jusqu'à déterminer la pression à laquelle il n'y a plus de gonflement.

Dans le cas des grès *tight*, une thèse démarre également au laboratoire, en partenariat avec GDF/Suez, sur la compréhension des relations entre la saturation partielle (de l'ordre de celle existant *in situ*), la morphologie du réseau poreux, et les propriétés de transfert advectif, essentielles à la production de gaz. Selon le type de grès, une porosité spécifique (dite porosité de dissolution), peut se retrouver piégée par un accroissement du chargement mécanique *in situ*, et notamment empêcher le transfert de fluide. Les liens entre microstructure, saturation partielle et propriétés de transfert sous charge sont au cœur de ce travail. Une modélisation micro-mécanique, en collaboration avec Luc Dormieux, a également été mise au point pour reproduire le comportement mécanique des grès *tight*. Il est envisagé d'utiliser les résultats de l'étude expérimentale sur les propriétés de transfert, pour valider, sinon enrichir, cette modélisation. Un autre aspect intéressant est que les grès *tight* se trouvent à des températures de l'ordre de 120°C *in situ*. La thèse doit aussi permettre d'investiguer de quelle façon les propriétés de transfert au gaz sont impactées par la température.

### Perspectives spécifiques aux matériaux artificiels

L'intérêt des matériaux artificiels, tels que les matériaux à matrice cimentaire, ou les GDL des piles à combustible, est que leur microstructure peut être potentiellement modifiée.

Pour les matériaux à matrice cimentaire, la thèse de Xiaoting Chen a montré (entre autres) que le comportement d'un mortier traité thermiquement à plus de 200°C est ductile sous confinement : son module de compressibilité drainé  $K_b$  diminue avec  $P_c$ , en relation avec la refermeture de micro-fissures et l'augmentation irréversible de la porosité occluse. La diminution du volume accessible à l'écoulement de gaz est prouvée par celle de la perméabilité sous chargement hydrostatique, et elle est observée directement par l'essai mesurant le volume poreux connecté sous charge hydrostatique. Des essais récents au laboratoire (dans le cadre de la thèse de G. Caratini) ont montré qu'il n'y a pas d'augmentation de la porosité occluse sous charge pour des pâtes de ciment traitées thermiquement par le même procédé. Cela signifie que l'essentiel de la micro-fissuration est localisé à l'interface pâte/granat (ou *ITZ* Interfacial Transition Zone). Les travaux [Agostini et al., 2010] ont aussi montré que la diminution de la perméabilité au gaz de mortiers substitués pouvait, au moins en partie, être imputée à l'influence de l'*ITZ* : sa densité augmentant, le transfert de gaz se fait plus difficilement. Il est intéressant de noter qu'en modifiant plus finement la microstructure, par un ajout progressif de fines, on pourrait analyser s'il y a réellement corrélation entre les propriétés de transport advectif macroscopiques et les propriétés de l'*ITZ* (densité, résistance, etc.). Les propriétés mécaniques semblent également influencées directement par l'*ITZ*, voir [Agostini et al., 2010], et pourraient faire l'objet d'une analyse similaire. L'étude [Benachour et al., 2008a] pourrait être davantage poussée dans ce sens. Une modélisation micro-mécanique permettrait également de valider le degré d'influence de l'*ITZ* sur les propriétés de transport advectif, mais aussi sur les propriétés mécaniques, par exemple en la représentant comme une phase à part entière, avec sa densité et sa résistance propres, comme

dans l'étude récente ([Ke et al., 2010]) sur les bétons de granulats légers.

Dans le cadre de la thèse de Sofia M'Jahad, la micro-fissuration recherchée de bétons ANDRA est actuellement obtenue *via* une série de cycles de gel/dégel. L'effet de ces cycles est d'augmenter significativement la perméabilité au gaz des bétons, ce qui est interprété comme l'effet d'une micro-fissuration. Il serait intéressant de valider que la dégradation par cycles de gel/dégel aboutit bien à une micro-fissuration (et pas à une augmentation de la taille des pores), et de déterminer où elle est localisée. En particulier, l'ITZ est-elle le lieu privilégié de dégradation sous ce type de gradient thermique ?

Les isothermes de sorption de bétons ANDRA, placés à une température uniforme, supérieure à l'ambiante (50 et 80°C), ont été identifiés récemment lors de la thèse de F. Brue, sur les mêmes échantillons placés successivement à des humidités relatives décroissantes, jusqu'à 60% (limite inférieure réaliste par rapport aux conditions *in situ*). Les allures des isothermes sont influencées par la température. Pourtant, un modèle classique d'adsorption multicouche, identifié pour un béton identique, mais sur des échantillons différents à chaque palier de  $HR$ , ne correspond pas aux résultats de la thèse pour des niveaux d'humidité relative supérieurs à 70 à 80 % (selon la température), domaine où la capillarité doit prédominer. Là non plus, le pilotage par le potentiel chimique de l'eau  $\psi = RT \ln(P/P_0)$ , utilisé pour décrire la capillarité, ne permet pas de reproduire l'ensemble des résultats expérimentaux. Différentes raisons sont invoquées pour expliquer les observations expérimentales, dont la dégradation thermique, dès 70°C, de certaines phases de la pâte cimentaire (ettringite en particulier). Ainsi, l'effet de la température ( $\leq 80^\circ\text{C}$ ) sur les isothermes de sorption des bétons est encore mal compris à  $HR$  élevé, et mériterait de plus amples investigations.

Les géologues décrivent classiquement l'écoulement de fluide dans les massifs multi-fracturés par d'autres lois que celle de Darcy : ils utilisent notamment la loi d'écoulement de Forchheimer en régime non laminaire, voir Annexe A. Pour les matériaux relativement perméables ( $K > 10^{-16} \text{ m}^2$ ), ce type d'approche et de méthode de dépouillement d'essais pourrait se révéler utile. Par ailleurs, en terme d'extensions possibles aux approches actuelles du laboratoire, la détermination des propriétés de diffusion des matériaux poreux pourrait être utile en deçà du domaine où se produit le transport advectif (pour lequel une réelle masse de fluide est nécessaire par rapport à la diffusion), avec un intérêt pour la fiabilité du stockage de déchets nucléaires radioactifs. Des études existent déjà sur le sujet, mais, notamment, l'effet d'une saturation partielle ou d'une micro-fissuration n'a pas été réellement investigué. De nos jours, de nombreux appareils permettant ce type de mesure fonctionnent par spectroscopie infrarouge (c'est la cas, particulièrement, des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier, ou FTIR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) : ils sont relativement répandus et peu encombrants.

Par extension aux travaux déjà réalisés au laboratoire sur les GDL des piles à combustible de type PEMFC, il serait intéressant de quantifier le degré de saturation irréductible en phase non mouillante (qui est à l'origine de la perméabilité plus faible à l'eau qu'au gaz, malgré une forte pression capillaire), avec des fluides différents (l'octane ou l'éthanol ont des angles de contact, et donc des propriétés de mouillage différentes de l'eau). L'effet du degré d'enduction par le PTFE serait aussi intéressant à analyser, dans la perspective d'une maîtrise de la quantité d'eau au sein des GDL. Enfin, la température  $T$  modifie les propriétés de mouillage (voir [Parry et al., 2010]) : comme les PEMFC travaillent à chaud (80 à 120°C), l'évolution de la perméabilité relative à l'eau liquide à chaud serait également intéressante à évaluer, en fonction du degré d'enduction de PTFE, en parallèle de l'identification du degré de saturation irréductible en phase non mouillante avec  $T$ .

### Perspectives générales : interaction entre microstructure et propriétés macroscopiques

De manière générale, et à moyen et long terme, les thématiques qui m'intéressent aujourd'hui et que je souhaite poursuivre peuvent être présentées comme suit :

- Dans le cadre de collaborations dans le domaine de la modélisation micro-poro-mécanique, relier la microstructure du matériau poreux à des propriétés situées à l'échelle mésoscopique des hétérogénéités, et valider cette relation à l'échelle macroscopique. Cela suppose non seulement d'être en mesure d'identifier la microstructure à l'échelle pertinente, mais aussi de pouvoir disposer de mesures de propriétés (mécaniques, de transport, etc.) à une échelle inférieure à l'échelle macroscopique. La micro-indentation est un début de réponse, en lien avec des moyens de caractérisation connus (MEB, ATG, micro-tomographie, etc.).
- Quantifier les caractéristiques de la microstructure (hétérogénéités), leur variabilité, et évaluer l'effet de cette variabilité sur les propriétés macroscopiques (mécanique et de transport). Inversement, évaluer la variabilité des propriétés macroscopiques et à quels éléments de la microstructure elle est due (interfaces, micro-fissures, inclusions, etc.). Comment la diminuer si besoin est ?
- Plus généralement, en terme de modélisation, je souhaite contribuer à développer davantage les interactions entre la caractérisation de la microstructure (par MEB, ATG, mais aussi par micro-indentation dans un avenir proche), la description des modèles micro-poro-mécaniques (lois de comportement avancées) et le calcul de structures, dans le cadre des collaborations académiques déjà initiées au laboratoire (G. Duveau/JF Shao, E. Lemarchand/L. Dormieux, etc.), le tout étant validé par des expérimentations macroscopiques couplées (thermo-poro-mécaniques et hydrauliques) faites au laboratoire.
- Suite à la thèse de Sophie Cariou, les travaux effectués montrent que l'argilite est un matériau dont la matrice solide n'est pas inerte. La thèse propose une écriture originale de la loi de comportement de ce type de matériau : comment la valider expérimentalement ? Ce type de loi de comportement est-il également applicable à d'autres matériaux, et aux matériaux cimentaires en particulier ? Par quel type d'essais le mettre en évidence ?
- L'identification expérimentale des pressions seuil de pénétration au sein de l'argilite saturée a été effectuée, et nous avons montré, dans le cadre d'une collaboration avec des numériciens (collaboration LML : G. Duveau, JF Shao), que les codes de calcul de structures classiques (tels que le code LML, ou même ASTER) ne sont pas en mesure de reproduire le passage d'un gaz au travers du matériau poreux. En effet, ce type de phénomène fait appel à de la *digitation capillaire*, voir Fig. A.4 en Annexe A, qui est très hétérogène à l'échelle des matériaux testés. Comment prendre en compte, si c'est possible, les pressions seuil de pénétration de gaz dans les codes de calcul de structures couplés ?

# Annexe A

## Aspects théoriques

Ce chapitre est une synthèse des approches théoriques qui sous-tendent l'ensemble de mes contributions applicatives, qui sont détaillées dans les chapitres du document principal. Cette présentation ne prétend pas à l'exhaustivité, elle a essentiellement pour objectif de décrire les notions théoriques sur lesquelles a reposé mon travail de recherche jusqu'à présent, et de montrer ainsi dans quelles limites il se place, et quelles possibilités existent pour l'enrichir.

A l'échelle macroscopique, le contexte théorique de mes travaux est la Mécanique des Milieux Continus Poreux, complétée par la Thermodynamique des Processus Irréversibles [Coussy, 2004, Dangla, 2008], auxquelles on doit rajouter, chaque fois que nécessaire, des relations relativement empiriques, telles que la loi de transport advectif de Forchheimer, ou la relation de Kozeny-Carman qui relie perméabilité et porosité. Bien qu'elles sous-tendent l'ensemble de mes travaux, les équations de la Mécanique des Milieux Poreux n'ont pas été utilisées directement : elles ne seront pas détaillées ici, et on se reportera aux références suivantes ( [Coussy, 1991, Coussy, 2004, Dangla, 2008]) pour leur écriture précise, utilisant les hypothèses faites dans ce qui suit.

Par contre, l'approche Thermodynamique permet de proposer un cadre relativement unifié, cohérent, qui sert de base aux lois de comportement qui décrivent les propriétés poro-mécaniques intrinsèques des matériaux. En parallèle, elle permet de justifier *a posteriori* différentes lois physiques d'origine empirique, telles que les lois de transport advectif de Darcy et de Forchheimer, ou la loi de conduction de la chaleur dite de Fourier. Bien qu'elle présente le défaut de manipuler différentes grandeurs non mesurables, tels les potentiels, l'approche Thermodynamique guide le mécanicien dans l'établissement de nouvelles lois de comportement, de transport de matière ou de chaleur, en cohérence avec les observations expérimentales.

De façon complémentaire, il est intéressant d'expliquer un comportement macroscopique observé expérimentalement avec des arguments liés à l'évolution de la microstructure du milieu poreux. Dans ce cas, il est utile de disposer de modèles micro-mécaniques basés sur différentes méthodes d'homogénéisation. Celles-ci sont choisies en fonction des hétérogénéités du matériau à l'échelle microscopique, et moyennées (ou homogénéisées) à l'échelle macroscopique. Nous présentons quelques notions sur ce type de modélisation, en lien avec le schéma d'homogénéisation dilué. Par ailleurs, le cas des matériaux granulaires justifie une approche micro-mécanique spécifique, développée à l'origine par P. W. Rowe, qui est décrite dans ce qui suit.

## A.1 Notions de Thermodynamique des Processus Irréversibles

Dans ce qui suit, la Thermodynamique des Processus Irréversibles est présentée en tant que cadre théorique permettant de décrire, à l'échelle macroscopique, le comportement thermo-poro-mécanique et/ou hydraulique de différents milieux poreux. Concrètement, c'est l'inégalité fondamentale de Clausius-Duhem, et ses conséquences directes sur la formulation des lois de comportement et de transport, qui nous intéresse ici.

### A.1.1 Principales hypothèses

Par définition, un milieu poreux est fait d'une matrice solide et d'un ensemble de pores, ceux-ci étant soit non connectés (ou occlus), soit connectés, et d'un ou plusieurs fluides qui remplissent totalement ou partiellement ce réseau poreux. Le milieu poreux est dit partiellement (resp. complètement) saturé si son réseau poreux connecté est rempli d'un mélange de gaz et de liquide (resp. s'il est entièrement rempli par un seul fluide). Dans ce qui suit, sauf mention contraire, on se limite au cas du milieu poreux entièrement saturé par un seul fluide en écoulement.

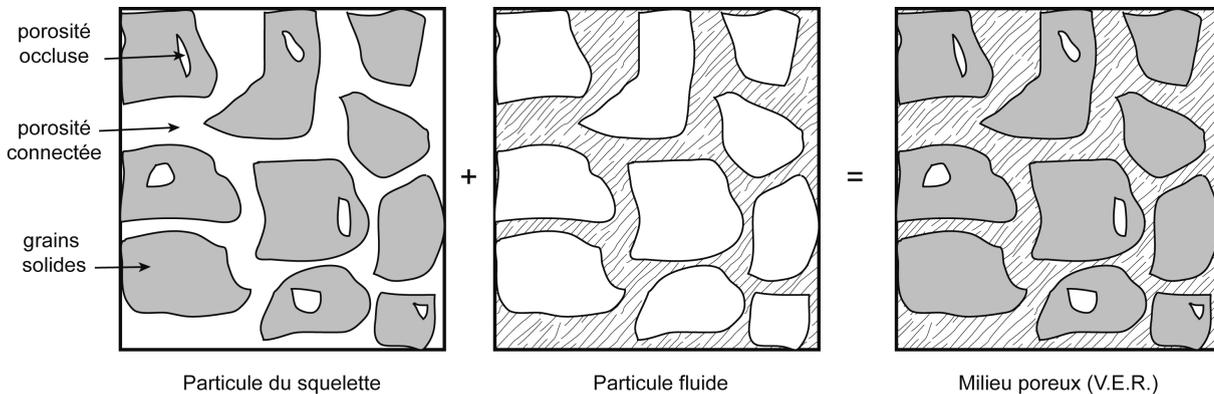


FIG. A.1 – Description du Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) d'un milieu poreux, fait d'un squelette solide qui comprend (1) la matrice (ou constituant) solide et les pores occlus, superposé à (2) un réseau poreux connecté rempli de fluide(s).

Pour étendre la mécanique des milieux continus au milieu poreux, on suppose qu'il est constitué (1) d'un squelette solide, comprenant la matrice solide et les pores occlus, superposé à (2) un réseau poreux connecté, voir Figure A.1. Les dimensions caractéristiques du milieu poreux sont supposées très petites devant la taille du Volume Elementaire Représentatif (V.E.R.) utile à la description du comportement macroscopique du milieu. Ainsi, on définit à chaque instant deux particules (ou V.E.R.) superposées, l'une faite de fluide et l'autre constituée du squelette solide (matrice solide+pores occlus), à l'échelle desquelles les propriétés du fluide (resp. du squelette solide) sont homogènes et constantes. C'est le cas en particulier de la température  $T$ , de la pression moyenne  $p$ , de la masse volumique du fluide  $\rho_f$  et du solide  $\rho_s$ . L'échelle de la particule est dite *échelle macroscopique*. A tout instant, l'état du milieu poreux est supposé entièrement décrit par un nombre fini de variables indépendantes, qui sont soit externes et observables (comme la pression), soit internes et caractéristiques des transformations irréversibles.

On utilise une description lagrangienne par rapport au squelette pour formuler les équations de la Thermodynamique et les lois de comportement des milieux poreux, voir [Dangla, 2008]. Cela signifie que l'on décrit le mouvement de la particule fluide (resp. de la particule de squelette solide) située à la position  $d\Omega_t$  à l'instant  $t$  par rapport à la position initiale  $d\Omega_0$  de la particule de squelette également située en  $d\Omega_t$  en  $t$ .

On se place dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations (H.P.P.), qui signifie :

- des petites transformations du squelette :  $\|\nabla\vec{\xi}\| \ll 1$  où  $\vec{\xi} = \vec{x} - \vec{X}$ ,  $\vec{X}$  est le vecteur position d'une particule de milieu poreux à l'instant initial, et  $\vec{x}$  est le vecteur position de la même particule à l'instant  $t$ ,
- des petits déplacements du squelette :  $\|\vec{\xi}\|/L \ll 1$ , où  $L$  est une longueur caractéristique de la géométrie du milieu poreux, et de son squelette en particulier,
- de petites variations de porosité.

Dans ce cadre, le tenseur des déformations du milieu poreux se réduit à :  $\varepsilon = (1/2)(\nabla\vec{\xi} + {}^t\nabla\vec{\xi})$ .

On suppose que le comportement du fluide n'est pas modifié lorsqu'il est dans le milieu poreux : il n'y a pas d'interaction à distance entre fluide et squelette solide. Dans ce cadre, l'équation d'état du fluide est entièrement décrite, comme hors du milieu poreux, par deux variables externes indépendantes, par exemple  $(1/\rho_f)$  et  $s_f$ , respectivement inverse de sa masse volumique  $\rho_f$  et entropie spécifique (par unité de masse) du fluide. Alors l'énergie interne spécifique du fluide  $e_f$  s'écrit sous la forme différentielle suivante :

$$de_f = -p d\left(\frac{1}{\rho_f}\right) + T ds_f \quad (\text{A.1})$$

Cette écriture est équivalente à :  $p = -\partial e_f(1/\rho_f, s_f)/\partial(1/\rho_f)$  et  $T = \partial e_f(1/\rho_f, s_f)/\partial s_f$ . C'est à partir de ces équations dites d'état que les lois de comportement du fluide sont écrites, qu'elles soient linéaires ou non. On verra que la méthode d'écriture des lois de comportement du milieu poreux dans son ensemble est similaire.

### A.1.2 Notion de porosité lagrangienne

Sous les hypothèses formulées précédemment, la porosité lagrangienne  $\phi$  s'écrit :

$$\phi = d\Omega_t^p/d\Omega_0 \quad (\text{A.2})$$

où  $d\Omega_t^p$  est le volume occupé par l'espace poreux connecté au sein du volume élémentaire  $d\Omega_t$  à l'instant  $t$ , et  $d\Omega_0$  est la position initiale du volume élémentaire de squelette situé en  $d\Omega_t$  en  $t$ . C'est cette porosité, et pas la porosité eulérienne (définie par rapport au volume de squelette courant  $d\Omega_t$ ), qui est mesurée expérimentalement avant essai mécanique ou hydraulique par différentes méthodes, voir Annexe B.

Par ailleurs, on montre que la déformation volumique  $\varepsilon_v$  du milieu poreux s'exprime en fonction de celle de la matrice solide  $\varepsilon_v^s$  et de la variation de porosité  $(\phi - \phi_0)$  de la façon suivante :

$$\varepsilon_v = tr(\boldsymbol{\varepsilon}) = (d\Omega_t - d\Omega_0)/d\Omega_0 = (\phi - \phi_0) + \varepsilon_v^s (1 - \phi_0) \quad (\text{A.3})$$

où la déformation volumique de la matrice solide est par définition :

$$\varepsilon_v^s = (d\Omega_t^s - d\Omega_0^s)/d\Omega_0^s \quad (\text{A.4})$$

Pour un milieu granulaire, dont la matrice solide est supposée indéformable ( $\varepsilon_v^s = 0$ ), l'équation (A.3) montre que la déformation volumique du milieu se réduit à sa variation de porosité :

$$\varepsilon_v = (\phi - \phi_0) \quad (\text{A.5})$$

### A.1.3 Notion de contraintes totales et de contraintes partielles

Le milieu poreux est soumis aux actions conjuguées de la pesanteur, représentée par son vecteur accélération  $\vec{g}$ , et des actions de contact à sa surface, de densité volumique  $\vec{T}(\vec{x}, \vec{n}, t) = \vec{T}_s(\vec{x}, \vec{n}, t) + \vec{T}_f(\vec{x}, \vec{n}, t)$ , où  $\vec{T}_s$  agit sur le squelette solide seul, et  $\vec{T}_f$  agit sur le fluide seul. Grâce au lemme du tétraèdre et au principe fondamental de la dynamique [Dangla, 2008], on peut montrer qu'il existe un tenseur d'ordre deux, symétrique, noté  $\boldsymbol{\sigma}$  et appelé *tenseur des contraintes totales* subies par le milieu poreux tel que, pour toute particule de milieu poreux définie par son volume élémentaire  $d\Omega_t$ , son vecteur position  $\vec{x}$  à l'instant  $t$ , on a :

$$\boldsymbol{\sigma} = \vec{T}(\vec{x}, \vec{n}, t) \cdot \vec{n} \quad (\text{A.6})$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur directeur unitaire de la normale au milieu poreux centré sur la surface élémentaire  $\partial\Omega_t$  de la particule considérée.

On définit alors le tenseur des contraintes moyennes  $\boldsymbol{\sigma}_s = \vec{T}_s(\vec{x}, \vec{n}, t) \cdot \vec{n}$  subies par la particule de squelette solide située en  $d\Omega_t$  en  $t$  et le tenseur  $\boldsymbol{\sigma}_f = \vec{T}_f(\vec{x}, \vec{n}, t) \cdot \vec{n}$  des contraintes subies par la seule particule fluide située en  $d\Omega_t$  en  $t$ . Ce sont des tenseurs du second ordre, dont l'application du principe fondamental de la dynamique au squelette solide seul, puis au fluide seul, montre qu'ils sont symétriques, et que l'on peut écrire :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_f \quad (\text{A.7})$$

Les tenseurs  $\boldsymbol{\sigma}_s$  et  $\boldsymbol{\sigma}_f$  représentent des contraintes moyennes dites *partielles*, homogènes et constantes à l'échelle de la particule de volume  $d\Omega_t$  en  $t$ , subies soit par le squelette solide, soit par le fluide. A l'échelle microscopique, on suppose que la matière subit un champ de tenseur de contraintes  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ , tel que :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{d\Omega_t} \int_{d\Omega_t} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} d\tilde{\Omega} \quad (\text{A.8})$$

Des Eqs. (A.7) et (A.8), on déduit que :

$$\boldsymbol{\sigma}_s = \frac{1}{d\Omega_t} \int_{d\Omega_t^s} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} d\tilde{\Omega} \quad (\text{A.9})$$

$$\boldsymbol{\sigma}_f = \frac{1}{d\Omega_t} \int_{d\Omega_t^f} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} d\tilde{\Omega} \quad (\text{A.10})$$

Cela signifie que les contraintes partielles subies par la particule de squelette solide représentent la contribution du volume effectif de solide  $d\Omega_t^s$  à l'échelle du volume  $d\Omega_t$ ; les contraintes partielles subies par la particule de fluide représentent la contribution du volume effectif de fluide, qui s'identifie au volume poreux élémentaire :  $d\Omega_t^f = d\Omega_t^p$ , à l'échelle du volume  $d\Omega_t = d\Omega_t^s + d\Omega_t^f$ .

À l'échelle microscopique, au sein du fluide, on suppose que l'on peut définir le tenseur des contraintes sous la forme suivante  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = -\tilde{p}\mathbf{I} + \tilde{\boldsymbol{\tau}}$ , où  $\tilde{p}$  est la pression, et  $\tilde{\boldsymbol{\tau}}$  est le tenseur des contraintes visqueuses. Alors à l'échelle de la particule, la pression macroscopique  $p$  s'identifie à la contribution de la pression microscopique  $\tilde{p}$  sur le volume élémentaire de fluide  $d\Omega_t^f$  :

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -\phi(p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{A.11})$$

$$\text{avec } p = \frac{1}{d\Omega_t} \int_{d\Omega_t^f} \tilde{p} d\tilde{\Omega} \quad (\text{A.12})$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{d\Omega_t} \int_{d\Omega_t^f} \tilde{\boldsymbol{\tau}} d\tilde{\Omega} \quad (\text{A.13})$$

Dans ce qui suit, sauf mention contraire, on supposera que le tenseur des contraintes fluide  $\boldsymbol{\sigma}_f$  se limite à sa partie hydrostatique :

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -\phi p \mathbf{I} \quad (\text{A.14})$$

Cela signifie seulement que le tenseur des contraintes visqueuses est, en moyenne, nul sur le volume élémentaire  $d\Omega_t^f$  :  $\boldsymbol{\tau} = 0$ .

#### A.1.4 Ecriture de l'inégalité fondamentale de Clausius-Duhem

Le premier principe de la Thermodynamique traduit la conservation de l'énergie totale du milieu poreux, dont on trouvera l'écriture sous forme globale (sur le volume total  $\Omega$ ) ou locale (sur tout volume élémentaire  $d\Omega_t$ ) dans [Coussy, 1991] ou [Dangla, 2008].

Quant à lui, le second principe de la Thermodynamique traduit l'existence, pour le milieu poreux, d'une source interne de production d'entropie, nécessairement positive ou nulle, notée  $\Phi$ , homogène à un taux d'énergie et appelée dissipation totale. De même que pour le premier principe, on en trouvera l'écriture détaillée sous les formes globale et locale dans [Coussy, 1991] ou [Dangla, 2008].

En combinant les deux principes de la Thermodynamique, la loi de conservation de la masse fluide, et les équations d'état du fluide, on écrit l'inégalité fondamentale de Clausius-Duhem pour le milieu poreux :

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \geq 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\text{avec } \Phi_1 = \boldsymbol{\sigma} : \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t} + p \frac{\partial \phi}{\partial t} + T \frac{\partial S_s}{\partial t} - \frac{\partial E_s}{\partial t} \quad (\text{A.16})$$

$$\Phi_2 = -\frac{\vec{q}}{T} \cdot \vec{\nabla} T \quad (\text{A.17})$$

$$\Phi_3 = \vec{q}_f \cdot \left( -\vec{\nabla} p + \rho_f (\vec{g} - \vec{\gamma}_f) \right) \quad (\text{A.18})$$

$\Phi_1$  est la dissipation intrinsèque,  $\Phi_2$  est la dissipation thermique, et  $\Phi_3$  est la dissipation due au transport de matière fluide.

$S_s$  est l'entropie du squelette par unité de volume de squelette,  $E_s$  l'énergie interne du squelette par unité de volume de squelette;  $\vec{q}$  est le vecteur courant de chaleur;  $\vec{q}_f = \phi(\vec{u}_f - \vec{u}_s)$

est le vecteur flux volumique de fluide, où  $\vec{u}_f$  et  $\vec{u}_s$  sont les vitesses respectivement de la particule de fluide et de celle du squelette solide, toutes deux situées en  $d\Omega_t$  à l'instant  $t$ ;  $\vec{\gamma}_f = \partial\vec{u}_f/\partial t + \nabla\vec{u}_f \cdot (\vec{u}_f - \vec{u}_s)$  est le vecteur accélération de toute particule fluide, exprimée comme la dérivée particulaire obtenue en suivant la particule de fluide dans son mouvement, en description lagrangienne par rapport au squelette et en H.P.P.

$\Phi_1$  concerne la transformation irréversible de l'énergie mécanique en chaleur, en l'absence de transport de chaleur ou de matière : elle a lieu dans le squelette solide.  $\Phi_2$  concerne les phénomènes de conduction de la chaleur dans le fluide et le squelette solide.  $\Phi_3$  représente les mêmes phénomènes dissipatifs que  $\Phi_1$ , mais localisés dans le fluide en mouvement. Ainsi, on suppose le *découplage des trois termes de la dissipation* :  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$  sont séparément positives.

$$\Phi_1 \geq 0 ; \Phi_2 \geq 0 \text{ et } \Phi_3 \geq 0 \quad (\text{A.19})$$

Pour être considérée *thermodynamiquement admissible*, l'inégalité  $\Phi_1 \geq 0$  doit être vérifiée par les équations d'état et les lois de comportement,  $\Phi_2 \geq 0$  par celles décrivant la conduction de la chaleur et  $\Phi_3 \geq 0$  par celles relatives au transport de matière fluide. En particulier, la loi de conduction de la chaleur de Fourier :  $\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T$ , établie à partir d'observations expérimentales, est thermodynamiquement admissible. Elle constitue une justification *a posteriori* de l'approche thermodynamique.

## A.2 Application aux milieux poreux saturés

### A.2.1 Lois de comportement macroscopique

On a supposé le milieu poreux entièrement décrit par un ensemble de variables externes observables, et par des variables internes, regroupées au sein d'un vecteur  $\vec{\chi}$  qui correspond aux transformations irréversibles. L'expression de la dissipation intrinsèque  $\Phi_1$ , voir Eq. (A.16), suggère d'utiliser  $\varepsilon$ ,  $\phi$  et  $S_s$  comme variables externes. Alors l'énergie interne du squelette  $E_s$  est une fonction de toutes ces variables :  $E_s(\varepsilon, \phi, S_s, \vec{\chi})$ . Pour toute transformation réversible ( $\Phi_1 = 0$  et  $\vec{\chi}$  est invariant), on peut écrire l'Eq. (A.16) combinée à la condition  $\Phi_1 = 0$  sous la forme :

$$\Phi_1 = (\sigma - \frac{\partial E_s}{\partial \varepsilon}) : \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + (p - \frac{\partial E_s}{\partial \phi}) \frac{\partial \phi}{\partial t} + (T - \frac{\partial E_s}{\partial S_s}) \frac{\partial S_s}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.20})$$

qui doit être vraie quels que soient  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ ,  $\frac{\partial \phi}{\partial t}$  et  $\frac{\partial S_s}{\partial t}$ , d'où les lois d'état du squelette :

$$\sigma = \frac{\partial E_s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon, \phi, S_s) \quad (\text{A.21})$$

$$p = \frac{\partial E_s}{\partial \phi}(\varepsilon, \phi, S_s) \quad (\text{A.22})$$

$$T = \frac{\partial E_s}{\partial S_s}(\varepsilon, \phi, S_s) \quad (\text{A.23})$$

Ces équations ont été écrites en utilisant l'énergie interne du squelette  $E_s$ , mais on peut les écrire de façon équivalente avec tout autre potentiel thermodynamique, et en changeant le choix des trois variables indépendantes. En particulier, le potentiel thermodynamique  $G_s(\varepsilon, p, T, \vec{\chi}) = E_s - TS_s - \phi p$  permet d'utiliser  $p, T$  (et  $\varepsilon$ ) comme variables externes, qui sont plus facilement

contrôlables expérimentalement que  $\phi, S_s$ . On a alors les équations d'état :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial G_s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}(\boldsymbol{\varepsilon}, p, T) \quad (\text{A.24})$$

$$\phi = -\frac{\partial G_s}{\partial p}(\boldsymbol{\varepsilon}, p, T) \quad (\text{A.25})$$

$$S_s = -\frac{\partial G_s}{\partial T}(\boldsymbol{\varepsilon}, p, T) \quad (\text{A.26})$$

Ces équations doivent être vérifiées par toute loi de comportement du squelette dite *thermodynamiquement admissible*.

Enfin, pour toute transformation irréversible, on suppose vraies les équations d'état (A.24,A.25,A.26) établies précédemment. La dissipation intrinsèque doit vérifier :

$$-\frac{\partial G_s}{\partial \vec{\chi}}(\boldsymbol{\varepsilon}, p, T, \vec{\chi}) \cdot \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial t} \geq 0 \quad (\text{A.27})$$

L'évolution des variables internes  $\vec{\chi}$  est alors donnée par des lois de la forme :

$$\frac{\partial \vec{\chi}}{\partial t} = h(\boldsymbol{\varepsilon}, p, T, \vec{\chi}) \quad (\text{A.28})$$

### Comportement poro-élastique

Par définition, la poro-élasticité suppose qu'il n'y a pas de dissipation intrinsèque :  $\Phi_1 = 0$ , et donc pas de variables internes ( $\vec{\chi} = \vec{0}$ ). Par ailleurs, on se place à température constante : l'extension au cas non isotherme est présentée en détail dans [Coussy, 1991, Coussy, 2004, Dangla, 2008]. Dans ce cadre, le comportement du milieu poreux est décrit par les seules équations d'état (A.24) et (A.25). Leur différentiation donne les lois de comportement non linéaires, générales, sous la forme incrémentale suivante :

$$d\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) : d\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) dp \quad (\text{A.29})$$

$$d\phi = \mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) : d\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{dp}{N(\boldsymbol{\varepsilon}, p)} \quad (\text{A.30})$$

$$\text{avec } \mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) = \frac{\partial^2 G_s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon} \partial \boldsymbol{\varepsilon}} \quad (\text{A.31})$$

$$\mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) = \frac{\partial^2 G_s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon} \partial p} \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{1}{N(\boldsymbol{\varepsilon}, p)} = \frac{\partial^2 G_s}{\partial^2 p} \quad (\text{A.33})$$

Le tenseur d'ordre quatre  $\mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) = (C_{ijkl})$  caractérise l'élasticité du squelette, mesurée lors d'essais à pression de pore  $p$  constante : c'est le tenseur d'élasticité *drainé* (*drained elastic stiffness tensor*). Du fait de ses symétries, il comporte en général 21 coefficients indépendants. Le tenseur du second ordre  $\mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) = (b_{ij})$  est appelé tenseur de Biot : il caractérise la relation entre contraintes et pression de pore à déformations constantes, voir Eq. (A.29). D'après l'Eq. (A.30),  $\mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p)$  caractérise aussi la relation entre les variations de porosité et de déformations drainées (condition  $dp = 0$ ).  $\mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p)$  est un tenseur symétrique qui comporte six coefficient indépendants. La fonction scalaire  $(1/N(\boldsymbol{\varepsilon}, p))$  relie les variations de porosité et de pression lors d'une évolution à déformations constantes.

**Cas des matériaux granulaires et des sols** On suppose généralement que leur matrice solide est incompressible (ou infiniment rigide), ce qui implique que leur déformation volumique est égale à la variation de leur porosité, voir Section A.1.2 et Eq. (A.5). Ainsi, pour vérifier la loi de comportement Eq.(A.30) quel que soit l'incrément de pression de pore  $dp$ , on a nécessairement :  $\mathbf{B} = \mathbf{I}$ . La loi de comportement donnée par l'Eq. (A.29) se réduit alors à :  $d(\boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I}) = \mathbf{C} : d\boldsymbol{\varepsilon}$ , où  $\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I}$  est appelé *tenseur des contraintes effectives*, du fait qu'il ne dépend que du tenseur des déformations  $\boldsymbol{\varepsilon}$ .

**Notion de tenseur de souplesse  $\mathbf{S}$**  En utilisant la notion de tenseur des contraintes effectives, la loi de comportement A.29 s'inverse et devient :

$$d\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}(\boldsymbol{\varepsilon}, p) : d(\boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I}) \quad (\text{A.34})$$

$\mathbf{S}(\boldsymbol{\varepsilon}, p)$  est appelé tenseur de souplesse (*compliance tensor*) du squelette solide : c'est un tenseur du quatrième ordre symétrique, inverse du tenseur  $\mathbf{C}(\boldsymbol{\varepsilon}, p)$ .

### Comportement poro-élastique linéaire

En général,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{B}$  et  $N$  sont des fonctions de  $\boldsymbol{\varepsilon}$  et  $p$ . Elles doivent alors vérifier les conditions d'intégrabilité des Eqs. (A.29) et (A.30). Dans le cas contraire où  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{B}$  et  $N$  sont indépendantes de  $\boldsymbol{\varepsilon}$  et  $p$ , le comportement est poro-élastique linéaire, et les lois de comportement s'écrivent plus simplement :

$$\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0 = \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{B}(p - p_0) \quad (\text{A.35})$$

$$\phi - \phi_0 = \mathbf{B} : \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{(p - p_0)}{N} \quad (\text{A.36})$$

où  $\boldsymbol{\sigma}_0$  est le tenseur des contraintes à l'état initial,  $p_0$  est la pression de pore initiale et  $\phi_0$  est la porosité initiale.

**Exemple du matériau isotrope transverse** Pour un tel matériau, parmi lesquels on peut compter l'argilite, on a seulement 6 coefficients à identifier pour  $\mathbf{C} = (c_{ijkl})$  et deux ( $b_1 = b_2 = b$  et  $b_3$ ) pour le tenseur de Biot  $\mathbf{B} = (b_{ij})$ . En effet, si  $\vec{1}$  et  $\vec{2}$  définissent le plan de symétrie et  $\vec{3}$  l'axe de symétrie du matériau (( $\vec{1}$ ,  $\vec{2}$ ,  $\vec{3}$ ) formant un repère orthonormé direct), les lois de comportement deviennent [Coussy, 2004] :

$$\sigma_{11} - \sigma_{11}^0 = c_{11}\varepsilon_{11} + c_{12}\varepsilon_{22} + c_{13}\varepsilon_{33} - b(p - p_0) \quad (\text{A.37})$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{22}^0 = c_{12}\varepsilon_{11} + c_{22}\varepsilon_{22} + c_{13}\varepsilon_{33} - b(p - p_0) \quad (\text{A.38})$$

$$\sigma_{33} - \sigma_{33}^0 = c_{13}\varepsilon_{11} + c_{13}\varepsilon_{22} + c_{33}\varepsilon_{33} - b_3(p - p_0) \quad (\text{A.39})$$

$$\sigma_{12} - \sigma_{12}^0 = (c_{11} - c_{22})\varepsilon_{12} \quad (\text{A.40})$$

$$\sigma_{13} - \sigma_{13}^0 = c_{44}\varepsilon_{13} \quad (\text{A.41})$$

$$\sigma_{23} - \sigma_{23}^0 = c_{44}\varepsilon_{23} \quad (\text{A.42})$$

$$\phi - \phi_0 = b(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) + b_3\varepsilon_{33} + \frac{(p - p_0)}{N} \quad (\text{A.43})$$

Hormis l'argilite, la plupart des matériaux que nous présenterons par la suite seront supposés isotropes.

### Comportement poro-élastique linéaire et isotrope

Pour un matériau poro-élastique linéaire et isotrope, il est utile d'écrire les lois de comportement en utilisant la déformation volumique  $\varepsilon_v$  (et son complément, le tenseur des déformations déviatoriques ( $e_{ij}$ )), ainsi que la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  (et son complément, le tenseur des contraintes déviatoriques ( $s_{ij}$ )), qui s'écrivent avec la convention de sommation d'Einstein (rappelée à la première ligne) :

$$\sigma_m = (1/3) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) = (1/3) \sigma_{ii} = (1/3) (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \text{ et } s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_m \delta_{ij} \quad (\text{A.44})$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{ii} = \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) \text{ et } e_{ij} = \varepsilon_{ij} - (1/3) \varepsilon_v \delta_{ij} \quad (\text{A.45})$$

Alors on montre que la dissipation  $\Phi_1$  devient :

$$\sigma_m \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} + s_{ij} \frac{\partial e_{ij}}{\partial t} - \phi \frac{\partial p}{\partial t} - S_s \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial G_s}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.46})$$

Comme précédemment (voir au début de la Section A.2.1), on en déduit les équations d'état reliant  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_v$ ,  $s_{ij}$  et  $e_{ij}$ ,  $\phi$  et  $p$ ,  $S_s$  et  $T$  au moyen du potentiel thermodynamique  $G_s$ . Alors les lois de comportement de la poro-élasticité linéaire et isotrope s'écrivent :

$$\sigma_m - \sigma_m^0 = K_b \varepsilon_v - b(p - p_0) \quad (\text{A.47})$$

$$s_{ij} - s_{ij}^0 = 2G e_{ij} \quad (\text{A.48})$$

$$\phi - \phi_0 = b \varepsilon_v + \frac{(p - p_0)}{N} \quad (\text{A.49})$$

où  $K_b$  est le module d'incompressibilité drainé,  $G$  est le module de cisaillement du squelette et  $b$  est le coefficient de Biot. Les deux équations Eqs. (A.47) et (A.48) se combinent pour donner :

$$\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^0 = \left( K_b - \frac{2}{3}G \right) \varepsilon_v \delta_{ij} + 2G e_{ij} - b(p - p_0) \delta_{ij} \quad (\text{A.50})$$

On nomme coefficients de Lamé les modules :  $\lambda = (K_b - \frac{2}{3}G)$  et  $\mu = G$ .

Dans le cas de l'essai oedométrique, classique en Géotechnique, la seule déformation autorisée est  $\varepsilon_{33}$  le long de l'axe vertical  $\vec{3}$ , et l'équation précédente Eq. (A.50) devient :

$$\sigma_{33} - \sigma_{33}^0 = \left( K_b + \frac{4}{3}G \right) \varepsilon_{33} - b(p - p_0) \quad (\text{A.51})$$

Le module  $(K_b + \frac{4}{3}G)$  est appelé module oedométrique. Il est généralement déterminé expérimentalement en conditions drainées ( $p = p_0$ ).

Enfin, on rappelle que la loi de comportement Eq.(A.50) s'inverse sous la forme :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1 + \nu_0}{E_0} (\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}^0) - \frac{\nu_0}{E_0} (\text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) - \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}^0)) \mathbf{I} + \frac{b}{3K_b} p \mathbf{I} \quad (\text{A.52})$$

où  $E_0$  et  $\nu_0$  sont, respectivement, le module d'Young et le coefficient de Poisson drainés,  $\boldsymbol{\sigma}^0$  est le tenseur des contraintes à l'état initial. En utilisant la notion de tenseur des contraintes effectives ( $\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} + bp\mathbf{I}$ ), l'équation précédente s'écrit aussi :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1 + \nu_0}{E_0} (\boldsymbol{\sigma}' - \boldsymbol{\sigma}'^0) - \frac{\nu_0}{E_0} (\text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}') - \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}'^0)) \mathbf{I} \quad (\text{A.53})$$

**Cas des matériaux granulaires et des sols.** Historiquement, la notion de contrainte effective a été introduite par K. Terzaghi [Terzaghi, 1925] à partir d'observations expérimentales sur des matériaux granulaires (sables, argiles). Pour un sol poreux homogène et isotrope, il a montré que si la contrainte moyenne (ou hydrostatique) appliquée  $\sigma_m = -P_{ext} < 0$  varie d'autant que la pression de pore  $p : p = P_{ext}$ , alors le volume  $V$  de l'échantillon de sol testé ne varie pas :  $\Delta V = 0$ . C'est bien le résultat que l'on trouve *via* l'Eq. (A.47) pour une valeur du coefficient de Biot  $b = 1$ , c'est-à-dire pour une contrainte effective  $\sigma'_m = \sigma_m + p = K_b \varepsilon_v = \Delta V/V$ . Ce comportement est propre aux matériaux dont la matrice solide peut être considérée comme incompressible. C'est à la suite de ces travaux que [Biot, 1941] a proposé une généralisation de ce comportement pour les milieux poreux élastiques homogènes et isotropes, dont la matrice solide est compressible, en introduisant le coefficient  $b$ , voir Eq.(A.50).  $b$  est présenté sous sa forme générale, tensorielle,  $\mathbf{B}(\boldsymbol{\varepsilon}, p)$  dans l'Eq.(A.30).

**Relation entre module de compressibilité du squelette et de la matrice solide.** Dans le cas du matériau poro-élastique linéaire isotrope, on peut relier les propriétés macroscopiques  $K_b$  et  $b$  du squelette solide à celles de la matrice solide qui le constitue à l'échelle inférieure, dite microscopique. Pour cela, on suppose que la matrice solide a un comportement élastique linéaire homogène, de sorte qu'en tout point de la matrice solide, à l'échelle microscopique, par analogie avec l'Eq.(A.47), on a :

$$\widetilde{\sigma}_m = K_s \widetilde{\varepsilon}_v \quad (\text{A.54})$$

où  $K_s$  est le module de compressibilité de la matrice solide,  $\widetilde{\sigma}_m = (1/3)tr(\widetilde{\boldsymbol{\sigma}})$  est sa contrainte hydrostatique, et  $\widetilde{\varepsilon}_v = tr(\widetilde{\boldsymbol{\varepsilon}})$  est sa déformation volumique. A l'échelle macroscopique du V.E.R. de volume  $d\Omega = d\Omega_s + d\Omega_f$ ,  $\sigma_m^s$  (resp.  $\sigma_m^f$ ) est la moyenne de la contrainte hydrostatique microscopique  $\widetilde{\sigma}_m$  sur le volume élémentaire  $d\Omega_s$  de solide (resp.  $d\Omega_f$  de fluide) contenu dans le V.E.R. :  $\sigma_m^s = (1/3)tr(\boldsymbol{\sigma}_s)$  et  $\sigma_m^f = (1/3)tr(\boldsymbol{\sigma}_f)$ , où  $\boldsymbol{\sigma}_s$  (resp.  $\boldsymbol{\sigma}_f$ ) est la contrainte partielle moyenne dans le solide (resp. le fluide), voir la sous-section A.1.3. D'où :

$$\sigma_m^s = (1 - \phi_0)K_s \varepsilon_v^s \quad (\text{A.55})$$

où  $\varepsilon_v^s$  est la déformation volumique moyenne ramenée au volume de solide  $d\Omega_s$  (de façon analogue à la moyenne définissant  $\boldsymbol{\sigma}_s$ , voir Eq. (A.9)). On utilise alors la relation Eq. (A.3) donnant la déformation volumique  $\varepsilon_v$  du milieu poreux en fonction de celle de la matrice solide  $\varepsilon_v^s$  et de la variation de porosité  $(\phi - \phi_0) : \varepsilon_v = (\phi - \phi_0) + \varepsilon_v^s(1 - \phi_0)$ , la relation Eq. (A.7) de partition des contraintes :  $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_f$ . Le tenseur des contraintes fluides  $\boldsymbol{\sigma}_f = -\phi_0 p \mathbf{I}$  donne simplement que :  $\sigma_m^f = -\phi_0 p$ . La combinaison de ces équations donne :

$$(\phi - \phi_0) = \varepsilon_v - (1/K_s)\sigma_m - (\phi_0/K_s)p \quad (\text{A.56})$$

Au final, la combinaison de cette équation uniquement liée au comportement du solide à l'échelle microscopique, avec les lois de comportement Eqs. (A.47) et (A.48), donne, pour un état initial naturel ( $\sigma_m^0 = 0$  et  $p_0 = 0$ ), quelles que soient les valeurs des variables indépendantes  $\sigma_m$  et  $p$  :

$$\sigma_m \left( \frac{1-b}{K_b} - \frac{1}{K_s} \right) = \left( \frac{1}{N} + \frac{\phi_0}{K_s} - \frac{(1-b)b}{K_b} \right) p \quad (\text{A.57})$$

d'où nécessairement les équations [Biot and Willis, 1957] :

$$b = 1 - \frac{K_b}{K_s} \quad (\text{A.58})$$

$$\frac{1}{N} = \frac{b - \phi_0}{K_s} \quad (\text{A.59})$$

L'Eq. (A.58) montre que le coefficient de Biot est fonction des modules de compressibilité  $K_b$  et  $K_s$ , et, comme  $K_b \leq K_s$ , il est nécessairement compris entre 0 et 1. En particulier,  $b$  prend des valeurs très proches de 1 pour  $K_s \gg K_b$ . C'est notamment le cas des matériaux granulaires, dont la compressibilité du squelette est due à l'élasticité des zones situées au voisinage du contact entre grains. L'utilisation d'une théorie de l'homogénéisation montre également que  $b \geq \phi_0$ . Par ailleurs, [Coussy, 2004] rappelle que si  $K_s$  prend des valeurs différentes de celles de la compressibilité des grains solides formant la matrice (et donc nécessairement inférieures), cela signale la présence de pores occlus dans la matrice. Nous reviendrons sur cette remarque dans le Chapitre 4, qui présente mes contributions sur les matériaux cimentaires.

### A.2.2 Transport advectif au travers des milieux poreux saturés

On suppose que l'on est en présence d'un seul fluide (liquide ou gaz), qui remplit entièrement le réseau poreux. Toute loi de transport advectif thermodynamiquement admissible doit satisfaire l'inégalité :  $\Phi_3 = \vec{q}_f \cdot \left( -\vec{\nabla}p + \rho_f(\vec{g} - \vec{\gamma}_f) \right) \geq 0$ . C'est le cas de la loi de Darcy, formulée initialement à partir d'observations expérimentales, et qui s'écrit dans le cas isotrope :

$$\vec{q}_f = k' \left( -\vec{\nabla}p + \rho_f(\vec{g} - \vec{\gamma}_f) \right) \quad (\text{A.60})$$

Pour un fluide en écoulement stationnaire dans un milieu poreux dont on néglige le mouvement du squelette solide ( $\vec{u}_s = \vec{0}$ ), l'équation se simplifie sous la forme :

$$\vec{q}_f = \phi \vec{u}_f = k' \left( -\vec{\nabla}p + \rho_f \vec{g} \right) \quad (\text{A.61})$$

$\vec{v} = \vec{q}_f = \phi \vec{u}_f$  est aussi appelé vecteur vitesse de filtration (ou de Darcy). L'expérimentation montre que le coefficient de proportionnalité  $k'$  ne dépend du fluide que *via* sa viscosité dynamique  $\mu_f$  :  $k' = k/\mu_f$ , où  $k$  a la dimension d'une surface (en  $L^2$ ). Alors que  $k'$  est la perméabilité du milieu poreux, qui caractérise à la fois les propriétés de filtration du squelette et du fluide, la perméabilité *intrinsèque*  $k$  ne caractérise que le squelette solide, indépendamment de la nature du fluide qui le traverse. Pour un milieu poreux isotrope au sein duquel on néglige les effets de la gravité, on a également :

$$-\vec{\nabla}p = (\mu_f/k) \vec{v} \quad (\text{A.62})$$

Enfin, pour le milieu poreux anisotrope, un tenseur de perméabilité d'ordre 2 a été introduit :

$$\vec{v} = (\mathbf{k}/\mu_f) \left( -\vec{\nabla}p + \rho_f \vec{g} \right) \quad (\text{A.63})$$

La symétrie de  $\mathbf{k}$ , généralement admise, est discutée dans différents travaux, voir [Bear, 1988] ou [Dullien, 1992].

### Equation de diffusivité et profil de pression

Lorsqu'on étudie l'écoulement d'un fluide pour lequel les effets inertiels et de la pesanteur peuvent être négligés, on dispose de l'équation de conservation de la masse fluide et de la loi de transport advectif de Darcy :

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} + \text{div}(\rho_f \vec{q}_f) = 0 \quad (\text{A.64})$$

$$\vec{q}_f = -(\mathbf{k}/\mu_f) \vec{\nabla}p \quad (\text{A.65})$$

Si le fluide est assimilable à un gaz parfait, on a l'équation d'état  $p = (RT/M_f)\rho_f$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $M_f$  la masse molaire du fluide. La combinaison des Eqs. (A.64) et (A.65) avec l'équation d'état donne alors l'équation dite de diffusivité :

$$\frac{k}{\mu_f} \operatorname{div}(p \vec{\nabla} p) = \phi \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{A.66})$$

$\phi$  représente la porosité connectée, disponible à l'écoulement du fluide.

D'où en régime stationnaire :

$$\operatorname{div}(p \vec{\nabla} p) = 0 \quad (\text{A.67})$$

En écoulement unidimensionnel suivant l'axe  $\vec{x}$ , cette équation s'intègre pour donner le profil de pression suivant, adapté pour un gaz parfait seulement :

$$p = \sqrt{p_1^2 \left(1 - \frac{x}{L}\right) + p_2^2 \frac{x}{L}} \quad (\text{A.68})$$

où  $p_1$  est la pression de gaz en  $x = 0$  et  $p_2$  est la pression de gaz en  $x = L$ .

Pour l'écoulement stationnaire d'un fluide incompressible, tel qu'un liquide, le profil de pression est linéaire et obtenu par intégration de l'équation  $\operatorname{div}(\vec{\nabla} p) = 0$ , soit  $\Delta p = 0$ , d'où :

$$p = p_1 + x \frac{(p_2 - p_1)}{L} \quad (\text{A.69})$$

### Relation entre perméabilité intrinsèque et morphologie du réseau poreux

En pratique, la perméabilité dépend de la morphologie du réseau poreux, et en premier lieu de sa porosité. Ainsi, la relation classique de Kozeny-Carman s'écrit [Bear, 1988, Han and Dusseault, 2003, Wang et al., 2009] :

$$k = \frac{\phi^3}{5(1 - \phi)^2 S^2} \quad (\text{A.70})$$

où l'aire spécifique  $S$  est donnée par :  $S = \sqrt{\phi_0^3 / 5(1 - \phi_0)^2 k_0}$  avec  $\phi_0$  et  $k_0$  respectivement porosité et perméabilité dans les conditions initiales (ou de référence). Comme le rappellent [Dangla, 2008, Wang et al., 2009], l'Eq.(A.70) a été établie à partir du cas simple d'un empilement de sphères, elle a donc une base "physique". Malgré tout, elle n'est pas vérifiée par de nombreuses roches *in situ*. En pratique, la perméabilité dépend de nombreux paramètres caractéristiques du réseau poreux : sa porosité, mais aussi sa surface spécifique, sa distribution de taille de pores, sa tortuosité, l'arrangement topographique de ses pores capillaires, etc. D'autres relations perméabilité/porosité ont ainsi été proposées.

Pour les roches et les matériaux à matrice cimentaire, une loi puissance a été proposée à partir d'observations expérimentales [David et al., 1994, Ghabezloo et al., 2009] :

$$k = k_0 (\phi / \phi_0)^\alpha \quad (\text{A.71})$$

où  $k_0$  et  $\phi_0$  sont respectivement la perméabilité et la porosité dans l'état de référence. Le paramètre  $\alpha$  est appelé exposant de sensibilité à la porosité : c'est une constante pour un matériau de morphologie poreuse donnée. Par exemple, il est identifié à une valeur de 11 lors de différents essais sur un coulis de ciment de classe G et de rapport eau/ciment (E/C) = 0,44 ([Ghabezloo et al., 2009]).

### Relation entre perméabilité intrinsèque et chargement mécanique

Les matériaux poreux fracturés sont également très sensibles au chargement mécanique qu'ils subissent. Pour les roches soumises à une contrainte hydrostatique (ou confinement)  $P_c$  [David et al., 1994], la perméabilité intrinsèque  $k$  est reliée au confinement par une relation du type :

$$k = k_0 \exp(-\gamma P_c) \quad (\text{A.72})$$

$\gamma$  est le coefficient de sensibilité à la pression hydrostatique, exprimé en  $\text{Pa}^{-1}$  : [David et al., 1994] montrent qu'il s'agit d'une constante pour une roche donnée. [David et al., 1994] estiment également que l'Eq. (A.72) décrit l'évolution de la perméabilité  $k$  en dessous d'une contrainte hydrostatique dite critique, au-delà de laquelle l'écrasement (ou *collapse*) du squelette solide commence. L'Eq. (A.72) décrit alors la fermeture progressive de la distribution de taille de pores, ou plutôt de passages de pores de taille critique, mais pas d'endommagement irréversible du squelette solide.

### Limites et validité de la loi de Darcy en écoulement monophasique

La loi de Darcy propose une relation linéaire entre la vitesse de filtration du fluide  $\vec{v}$  et le gradient de charge hydraulique  $\vec{\nabla}p$ , voir Eq.(A.62). L'expérience montre que l'augmentation de la vitesse de filtration peut entraîner des écarts par rapport à cette linéarité : il est généralement admis que la loi de Darcy est valable pour un écoulement caractérisé par un nombre de Reynolds compris entre 1 et 10, voir par exemple [Bear, 1988]. Par définition, le nombre de Reynolds  $R_e$  mesure le rapport entre les forces inertielles et les forces de viscosité au sein du fluide :

$$R_e = \rho_f V_{moy} l / \mu_f \quad (\text{A.73})$$

où  $l$  est une longueur caractéristique du réseau poreux et  $V_{moy}$  est la vitesse moyenne du fluide. Un nombre de Reynolds compris entre 1 et 10 correspond à un régime d'écoulement à faible vitesse de filtration et de type laminaire, pour lequel les forces de viscosité sont prépondérantes devant les forces inertielles [Gostick et al., 2006a].

Hors de ce domaine, pour  $R_e < 1$  ou  $R_e > 10$ , les forces inertielles ne sont plus négligeables : des corrections sont apportées à la loi de Darcy en rajoutant des termes non linéaires en vitesse, voir [Dana, 1999, Moutsopoulos et al., 2009]. En particulier, la relation de Forchheimer propose une correction dans la zone  $10 < R_e < 100 - 200$  sous la forme d'un terme quadratique en vitesse, dépendant de la porosité et de la tortuosité du milieu. En effet, les pertes de nature inertielle sont attribuées aux accélérations et décélérations du fluide *via* les chemins d'écoulement tortueux du réseau poreux [Gostick et al., 2006a].

Pour un milieu poreux isotrope au sein duquel on néglige les effets de la gravité, la relation de Forchheimer s'écrit à la suite de l'équation de Darcy (Eq.(A.62)) sous la forme [Dullien, 1992, Gostick et al., 2006b] :

$$-\vec{\nabla}p = (\mu_f/k) \vec{v} + \beta \rho_f \|\vec{v}\| \vec{v} \quad (\text{A.74})$$

où  $\beta$  est un coefficient d'inertie, ou coefficient de Forchheimer, ou encore coefficient non-darcéen. Comme détaillé dans [Geertsma, 1974],  $\beta$  est généralement une fonction de la perméabilité  $k$ . Il dépend de la porosité  $\phi$  et de la tortuosité  $\tau$  du milieu poreux, voir [Liu et al., 1995, Gostick et al., 2006b] :

$$\beta \propto \tau / \phi k \quad (\text{A.75})$$

avec  $\tau$  donné par l'équation de Bruggeman ([van Brakel and Heertjes, 1974]) :  $\tau = \phi^{-(1/2)}$ .

Pour  $R_e > 200$ , on est dans le régime inertiel dit fort (*strong inertial regime*) : l'écoulement devient généralement instable et instationnaire, avec des oscillations temporelles qui sont clairement observées. A notre connaissance, pour  $R_e > 200$ , les modifications à la relation de transport advectif macroscopique ne sont pas bien connues à ce jour [Panfilov and Fourar, 2006]. Par contre, pour  $R_e < 1$ , on est dans le régime inertiel dit faible (*weak inertia regime*) [Panfilov and Fourar, 2006], qui n'est pas observable en pratique. Des méthodes analytiques et numériques montrent qu'une loi cubique convient dans ce régime, pour un milieu supposé isotrope [Panfilov and Fourar, 2006].

De façon plus générale, la relation de Darcy a été adaptée à certaines observations expérimentales *via* l'équation de transport advectif d'Izbash [Wan et al., 2006], qui s'écrit sous la forme d'une loi puissance :

$$-\vec{\nabla}p = \lambda \|\vec{v}\|^n \quad (\text{A.76})$$

où  $n$  est un paramètre du modèle identifié expérimentalement. Cette relation, de nature essentiellement empirique, rend compte de phénomènes complexes à grande vitesse d'écoulement, par exemple dans des puits d'extraction situés au sein de roches fracturées [Wan et al., 2006].

### Écoulement monophasique des gaz : effet Klinkenberg

Dans le cas de l'écoulement d'un gaz au sein d'un milieu poreux, il se produit un phénomène qui n'est pas décrit par la loi de Darcy. En effet, lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz est équivalent au diamètre des pores capillaires du milieu poreux, ces molécules glissent sur les parois du réseau poreux : elles n'ont pas un contact parfait avec les surfaces du squelette solide. L'écoulement laminaire, comme décrit par l'équation de Poiseuille, est complété par un flux supplémentaire dû à ce glissement. Ce phénomène est usuellement appelé "glissement aux parois" ou effet Klinkenberg. La section B.3.1 décrit comment il est pris en compte lors de la mesure expérimentale de la perméabilité intrinsèque.

### Couplage entre transports advectif et thermique : effets Knudsen

L'hypothèse de découplage des trois dissipations intrinsèque  $\Phi_1$ , thermique  $\Phi_2$  et de transport de matière fluide  $\Phi_3$  peut être considérée comme trop forte. Une hypothèse de découplage de  $\Phi_1$  et de  $\Phi_2 + \Phi_3$  seulement peut être préférée, de telle façon que l'on n'ait qu'à vérifier :  $\Phi_1 \geq 0$  et  $(\Phi_2 + \Phi_3) \geq 0$ . Dans ce cas, le flux de chaleur  $\vec{q}$  et le flux de matière  $\vec{q}_f$  sont couplés par un terme, tensoriel en général,  $\mathbf{C}$  :

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla}T - \kappa \mathbf{C} \vec{q}_f \quad (\text{A.77})$$

$$\vec{q}_f = \mathbf{K} \left( -\vec{\nabla}p + \rho_f (\vec{g} - \vec{\gamma}_f) \right) - \mathbf{K} \mathbf{C} \frac{\vec{q}}{T} \quad (\text{A.78})$$

Cet effet de couplage est appelé effet Knudsen [Coussy, 1991]. Il traduit qu'à température uniforme, un flux de chaleur peut être généré par un mouvement de masse fluide, en présence d'un gradient de pression de fluide. Inversement, en statique, à pression de fluide uniforme, un mouvement de masse fluide peut être généré par un gradient de température. Il s'agit d'un cas peu courant pour les milieux poreux inertes chimiquement.

L'effet Knudsen qualifie aussi un régime particulier de diffusion de gaz, caractérisé par des collisions fréquentes aux parois. Il se produit lorsque le libre parcours moyen des molécules de

gaz est équivalent ou supérieur à la taille des pores du milieu. Dans ce cas, l'approche mécanique continue n'est plus valable et une approche statistique est nécessaire. On trouve également dans la littérature que l'effet Klinkenberg est le résultat de la diffusion Knudsen pour des gradients de pressions forts [Boulin, 2008].

### A.3 Application aux milieux poreux partiellement saturés

Un milieu poreux partiellement saturé comprend à la fois un liquide (en particulier l'eau) et un gaz (en particulier l'air sec et la vapeur d'eau, ou une seule phase d'air gazeux) au sein de son espace poreux connecté. Dans ce cas, de nouvelles variables d'état doivent être introduites, telles que la fraction volumique de fluide (ou porosité partielle)  $\phi_\alpha$ , où  $\alpha$  vaut  $l$  (liquide), ou  $g$  (air gazeux) sinon  $a$  (air sec) et  $v$  (vapeur d'eau) [Dangla, 2008].

Ainsi, on définit la fraction de réseau poreux occupée par une phase  $\alpha$  dans le V.E.R. par son *degré de saturation*  $S_\alpha$  à l'instant  $t$  :

$$S_\alpha = d\Omega_t^\alpha / d\Omega_t^p \quad (\text{A.79})$$

où  $d\Omega_t^\alpha$  est le volume occupé par la phase  $\alpha$  au sein du V.E.R. et  $d\Omega_t^p$  est le volume poreux du V.E.R. On a également la relation suivante :

$$\sum_{\alpha} S_\alpha = 1 \quad (\text{A.80})$$

En présence d'un liquide ( $l$ ) + mélange gazeux ( $g$ ), on note  $S_l = \phi_l / \phi$  (resp.  $S_g = \phi_g / \phi$ ) la saturation partielle en liquide (resp. en mélange gazeux), où  $\phi = d\Omega_t^p / d\Omega_0$  est la porosité totale,  $\phi_l = d\Omega_t^l / d\Omega_0$  (resp.  $\phi_g = d\Omega_t^g / d\Omega_0$ ) est la porosité partielle du liquide (resp. du mélange gazeux) pour un volume poreux élémentaire  $d\Omega_0^p = d\Omega_t^l + d\Omega_t^g$ , dans un V.E.R. de volume  $d\Omega_t$ . On a également  $\phi = \phi_l + \phi_g$ .

#### A.3.1 Adaptation de l'approche Thermodynamique

Pour un milieu poreux partiellement saturé, les lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement et les deux principes de la Thermodynamique doivent être réécrits en tenant compte du changement de phase possible entre eau liquide et vapeur d'eau. Dans ce cas, l'inégalité de Clausius-Duhem comporte un quatrième terme de dissipation lié au possible changement de phase. En négligeant les effets d'inertie, l'hypothèse de découplage des dissipations donne pour  $\Phi_3$ , qui représente le transport de matière fluide (avec la convention de sommation d'Einstein) :

$$\vec{q}_\alpha \cdot \left( -\vec{\nabla} p_\alpha + \rho_\alpha \vec{g} \right) \geq 0 \quad (\text{A.81})$$

où  $\rho_\alpha$  est la masse volumique du fluide  $\alpha$ ,  $\alpha \in \{l, g\}$  ou  $\alpha \in \{l, a, v\}$ .

Par ailleurs, l'équilibre thermodynamique entre liquide et vapeur d'eau s'exprime *via* l'égalité des enthalpies libres spécifiques des deux phases, voir [Dangla, 2008]. Si on suppose que la vapeur d'eau peut être assimilée à un gaz parfait, que l'eau liquide est un fluide standard compressible, et que les enthalpies libres peuvent être développées au premier ordre au voisinage d'un état de référence  $(p_{l0}, T_0)$ , alors à température uniforme, pour un milieu poreux soumis à la pression atmosphérique  $p_g = p_{atm}$ , on obtient la relation dite de Kelvin :

$$p_c = p_g - p_l = -\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln(HR) \quad (\text{A.82})$$

où la pression capillaire  $p_c$  est définie comme la différence entre pression de gaz et pression de liquide,  $\rho_l$  est la masse volumique du liquide,  $R = 8,3149 \text{ J}/(\text{mol.K})$  est la constante des gaz parfaits,  $M_v$  est la masse molaire de la vapeur ( $M_v = 18 \text{ g/mol}$  pour l'eau) et  $HR = p_v/p_{vs}$  est l'humidité relative, avec  $p_v$  pression de vapeur courante et  $p_{vs}$  pression de vapeur saturante. Nous revenons plus en détail sur les phénomènes capillaires dans la Section A.3.3.

### A.3.2 Lois de comportement macroscopique

Plusieurs hypothèses sont faites pour écrire les lois de comportement du milieu partiellement saturé, voir [Dangla, 2008]. En particulier, on suppose que la poro-élasticité ne rend compte que de phénomènes réversibles, notamment liés aux effets capillaires (voir Section A.3.3). Dans le cas isotherme, les lois d'état de la poro-élasticité partiellement saturée s'écrivent avec l'énergie libre spécifique du squelette  $\Psi_s$  comme potentiel thermodynamique :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \Psi_s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi, S_l) \quad (\text{A.83})$$

$$S_g p_g + S_l p_l = \frac{\partial \Psi_s}{\partial \phi}(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi, S_l) \quad (\text{A.84})$$

$$\phi p_c = -\frac{\partial \Psi_s}{\partial S_l}(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi, S_l) \quad (\text{A.85})$$

où  $S_l$  (resp.  $S_g$ ) est la saturation partielle en eau (resp. en mélange gazeux),  $\phi$  est la porosité totale,  $p_l$  (resp.  $p_g$ ) est la pression partielle de liquide (resp. de mélange gazeux), et  $p_c = p_g - p_l$  est la pression capillaire. Ces équations montrent qu'en particulier, dans le cas indéformable et isotherme ( $\boldsymbol{\varepsilon} = 0$ ,  $\phi = \phi_0$ ,  $T = T_0$ ), la pression capillaire décrite par l'Eq.(A.85) ne dépend que de la saturation en eau liquide :  $p_c = p_c(S_l)$ , ce qui peut être observé expérimentalement.

A partir de ces équations d'état, en première approche, on suppose qu'en général, la pression capillaire  $p_c$  ne dépend que de la saturation en liquide  $S_l$ , comme dans le cas indéformable. Alors l'énergie libre spécifique est constituée de deux termes :

$$\Psi_s(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi, S_l) = \phi U(S_l) + \psi_s(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi) \quad (\text{A.86})$$

où  $U(S_l)$  représente la variation de l'énergie libre des interfaces (par unité de volume de l'espace poreux  $\phi d\Omega_t$ ), et  $\psi_s(\boldsymbol{\varepsilon}, \phi)$  est l'énergie élastique du constituant solide déformable. Avec l'ensemble de ces hypothèses, en poro-élasticité linéaire isotrope du milieu partiellement saturé, les lois de comportement s'écrivent de façon analogue à celles du milieu complètement saturé, en remplaçant la pression de pore  $p$  par une pression interstitielle équivalente  $\pi = S_g p_g + S_l p_l - U(S_l)$ , où  $-U(S_l)$  représente la contribution des interfaces entre gaz et liquide. Pour un état initial naturel, les lois de comportement où la pression interstitielle équivalente  $\pi$  intervient s'écrivent :

$$\boldsymbol{\sigma}_m = K_b \boldsymbol{\varepsilon}_v - b \pi \quad (\text{A.87})$$

$$\phi - \phi_0 = b \boldsymbol{\varepsilon}_v + \frac{\pi}{N} \quad (\text{A.88})$$

On notera qu'une autre expression de la pression interstitielle équivalente existe et est largement utilisée, qui néglige la contribution des tensions interfaciales :  $\pi_{Bishop} = S_g p_g + S_l p_l$ . Elle est due à [Bishop, 1959]. Les Eqs. (A.87) et (A.88) sont à compléter avec la relation donnant la pression capillaire en fonction du degré de saturation en liquide  $p_c(S_l)$ .

**Notion de courbes de pression capillaire.** En pratique, la relation entre degré de saturation  $S_l$  et pression capillaire  $p_c$  est décrite par différentes relations, ou déterminée expérimentalement sous la forme d'une courbe dite de pression capillaire. La relation  $p_c(S_l)$  la plus connue est celle de Van Genuchten [Genuchten, 1980] :

$$S_l = \left( 1 + \left( \frac{p_c}{p_{cb}} \right)^n \right)^{-m} \quad \text{avec } p_c > 0 \quad (\text{A.89})$$

où  $n$ ,  $m$  et  $p_{cb}$  sont les paramètres du modèle à identifier. On prend parfois  $m = 1 - (1/n)$ . La relation de Brooks-Corey est également largement utilisée [Gostick et al., 2006a, Bear, 1988] :

$$S_l = \left( \frac{p_c}{p_{cb}} \right)^{-\lambda} \quad \text{avec } p_c > p_{cb} \quad (\text{A.90})$$

Toutefois, ces relations paramétrées  $p_c(S_l)$  ne sont généralement valables que lors d'un premier drainage du réseau poreux. En pratique, les phénomènes capillaires ne sont pas réversibles, et il existe plusieurs courbes de pression capillaire, selon que l'on est en drainage ou en imbibition, et selon le nombre de cycles de drainage/imbibition subis par le matériau poreux. Une compréhension des phénomènes capillaires à l'échelle du V.E.R. permet de mieux appréhender ce comportement.

### A.3.3 Description des phénomènes capillaires : loi de Laplace

A l'échelle du réseau poreux contenant deux fluides en mouvement ou au repos, une particule fluide (appartenant à l'un ou l'autre des deux fluides en présence) peut être soumise à différents types de forces [Marle, 1981, Dana, 1999] : (1) les forces de pression, dues au fluide entourant la particule, qu'il y ait mouvement de fluide ou non ; (2) les forces de viscosité, représentant l'interaction entre le fluide en mouvement et le squelette solide ; (3) les forces de gravité, qui existent même dans un fluide au repos ; (4) les forces inertielles, liées à la quantité de mouvement de la particule ; (5) les forces de surface, liées à l'existence d'une interface fluide/fluide ou fluide/solide, appelées forces capillaires, qui sont présentes que le fluide soit en mouvement ou non. Ces forces sont liées à la notion de tension interfaciale, et à celle de pression capillaire, définies comme suit.

#### Notions de tension interfaciale et de pression capillaire locale

Soient deux fluides non miscibles 1 et 2 en contact. A leur interface, les molécules de fluide 1 subissent à la fois une attraction de la part des molécules de fluide 1 (pour conserver la continuité de la matière), et une répulsion de la part des molécules voisines de fluide 2. La situation est symétrique pour les molécules de fluide 2 situées à l'interface. Il résulte de cet équilibre l'existence d'une force (et de sa réciproque), appelée tension interfaciale (ou superficielle) et notée  $\gamma_{12}$  (ou  $\sigma_{12}$ ), qui s'exerce en tout point de l'interface, le long de sa tangente. La tension superficielle a la dimension d'une force par unité de longueur. Elle s'interprète comme la force à appliquer à l'unité de longueur d'interface le long de sa tangente, pour provoquer l'extension de cette surface. Dit autrement,  $\gamma_{12}$  tend à minimiser l'aire de l'interface entre 1 et 2. En effet, la tension interfaciale a aussi la dimension d'une énergie par unité de surface ( $J.m^{-2}$ ) : elle représente l'énergie chimique supplémentaire, existant par rapport au cas où les molécules se trouveraient entièrement dans le fluide 1 (ou 2). Le système fluide1/fluide 2 tend à minimiser cette énergie, d'où, notamment, la forme généralement sphérique des interfaces eau/air (gouttes d'eau).

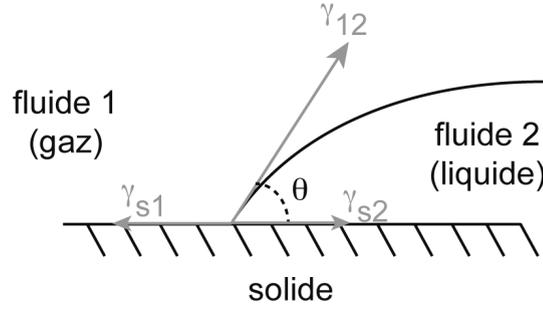


FIG. A.2 – Définition de l'angle de contact  $\theta$  à l'interface entre deux fluides 1 et 2 non miscibles et une surface solide, d'après [Bear, 1988].

Considérons maintenant deux fluides non miscibles 1 et 2 en contact avec une surface solide, voir Figure A.2. Au niveau de la ligne triple de contact fluide 1/fluide 2/solide, il s'exerce non seulement une tension à l'interface fluide/fluide, mais aussi une tension interfaciale  $\gamma_{1s}$  entre fluide 1/solide et  $\gamma_{2s}$  entre fluide 2/solide. On définit l'angle de contact  $\theta$  comme l'angle entre l'interface fluide/solide et la tangente à l'interface fluide, voir Fig. A.2. Un fluide est dit *mouillant* si  $\theta < 90^\circ$  : c'est le cas de l'eau dans un milieu poreux comme les grès. Le fluide est *non mouillant* si  $\theta > 90^\circ$  : il s'étale complètement sur la surface solide ; c'est le cas des gaz au sein des milieux poreux comme les grès ou les bétons.

### Loi de capillarité de Laplace

La présence d'une interface entre deux fluides non miscibles 1 et 2 est également à l'origine d'une différence de pression entre les deux fluides, afin d'équilibrer la tension interfaciale  $\gamma_{12}$  : c'est la pression capillaire, notée  $p_c = p_{nm} - p_m$  où  $p_{nm}$  est la pression dans le fluide non mouillant, et  $p_m$  est la pression dans le fluide mouillant. Son amplitude dépend de la courbure de l'interface au point considéré. Ainsi, au sein d'un pore, la surface interfaciale entre les fluides 1 et 2 est incurvée, et a deux rayons principaux de courbure  $r_1$  et  $r_2$ , situés dans deux plans diagonaux. L'équilibre mécanique d'un élément d'interface donne alors l'expression de la loi de capillarité dite de Laplace (ou de Washburn) :

$$p_c = \gamma_{12} (1/r_1 + 1/r_2) = 2\gamma_{12}/R \quad (\text{A.91})$$

où  $R$  est le rayon de courbure moyenne à l'interface. Il est de l'ordre de la taille du pore. Ainsi, la loi de Laplace donne un critère de taille maximale de pore désaturé : à un degré de saturation en phase mouillante donné, la phase mouillante n'est présente qu'au sein des pores de rayon  $r \leq R$ , où  $R = 2\gamma_m/p_c$ . Dans le cas d'un pore assimilé à un capillaire cylindrique de rayon  $R$ , la loi de capillarité de Laplace se simplifie également sous la forme :

$$p_c = 2\gamma_{12} \cos \theta / R \quad (\text{A.92})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact du système fluide 1/fluide 2/capillaire solide, et  $\gamma_{12}$  la tension superficielle entre les fluides 1 et 2.

### Pression d'entrée et pression seuil de pénétration capillaire

Dans un milieu poreux réel, à l'échelle du V.E.R., la pression capillaire dépend localement de nombreux paramètres : la tension superficielle liée aux fluides et au solide en contact, le rayon

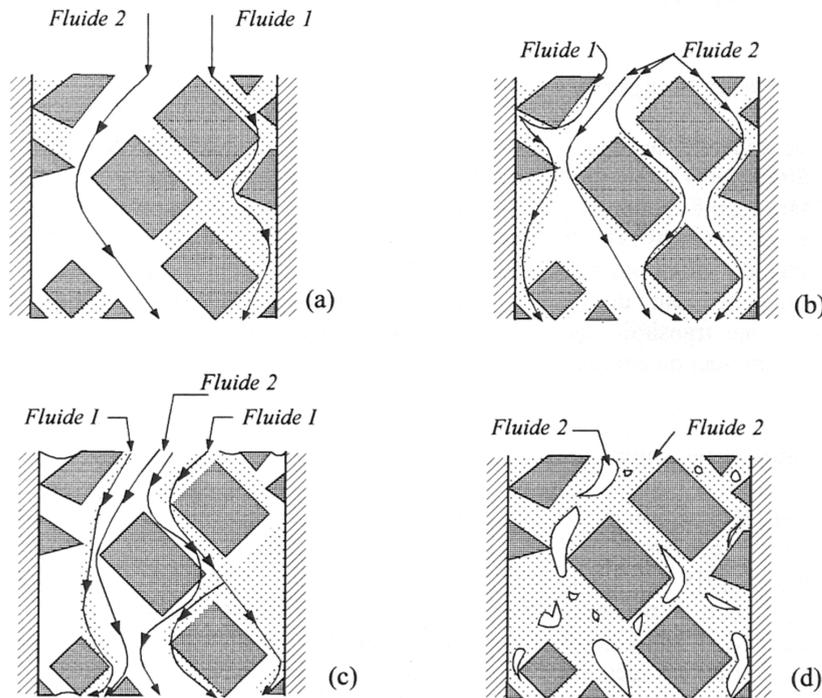


FIG. A.3 – Description de différents modes d'écoulement diphasique au sein d'un milieu poreux, d'après [Dana, 1999, Dullien, 1992] : (a) écoulement en canaux séparés, où le fluide 1 mouille uniformément la paroi solide ; (b) les deux fluides sont dans les mêmes conduites, et le fluide 1 mouille préférentiellement la paroi solide ; (c) les deux fluides sont dans les mêmes conduites, et chaque fluide mouille préférentiellement une fraction de la paroi solide ; (d) les deux fluides sont dans les mêmes conduites, et le fluide 2 étant discontinu, le solide est mouillé préférentiellement par le fluide 1.

de courbure moyen, la géométrie et la distribution spatiale des pores, le mode d'écoulement des fluides tel que représenté Fig. A.3, etc. De ce fait, la distribution des pressions capillaires microscopiques est délicate à déterminer, malgré les nombreux travaux sur le sujet.

Généralement, on se limite à la notion de pression capillaire moyenne du milieu poreux, et on la relie au degré de saturation de la phase mouillante  $S_m$  (ou  $S_l$  quand il s'agit d'un liquide), voir Section A.3.2. Le milieu poreux est alors caractérisé par ses courbes de pression capillaire moyenne  $p_c(S_l)$ , valables à température uniforme et pour un fluide mouillant donné. Elle présentent également un *phénomène d'hystérésis*, lié à l'histoire de la saturation, c'est-à-dire aux cycles de drainage ou d'imbibition subis (ou en cours).

La Fig. A.4 représente les étapes du processus de pénétration capillaire. Lorsqu'on désature (ou draine) un matériau poreux initialement complètement saturé en phase mouillante (eau par exemple), on injecte la phase non mouillante (gaz par exemple) par petits paliers de pression croissante, ou *via* une diminution de l'humidité relative du milieu environnant le matériau. Au début du processus de drainage, la phase non mouillante ne pénètre que dans une zone située près de la zone d'injection, voir Fig. A.4(A). On est alors à une pression dite *pression d'entrée* du fluide non mouillant. A ce stade, la variation de saturation  $S_m$  est très faible. Quand la pression capillaire augmente davantage, de petits chemins inter-connectés de la phase injectée se forment et finissent par traverser tout l'échantillon dès que le seuil dit de percolation est

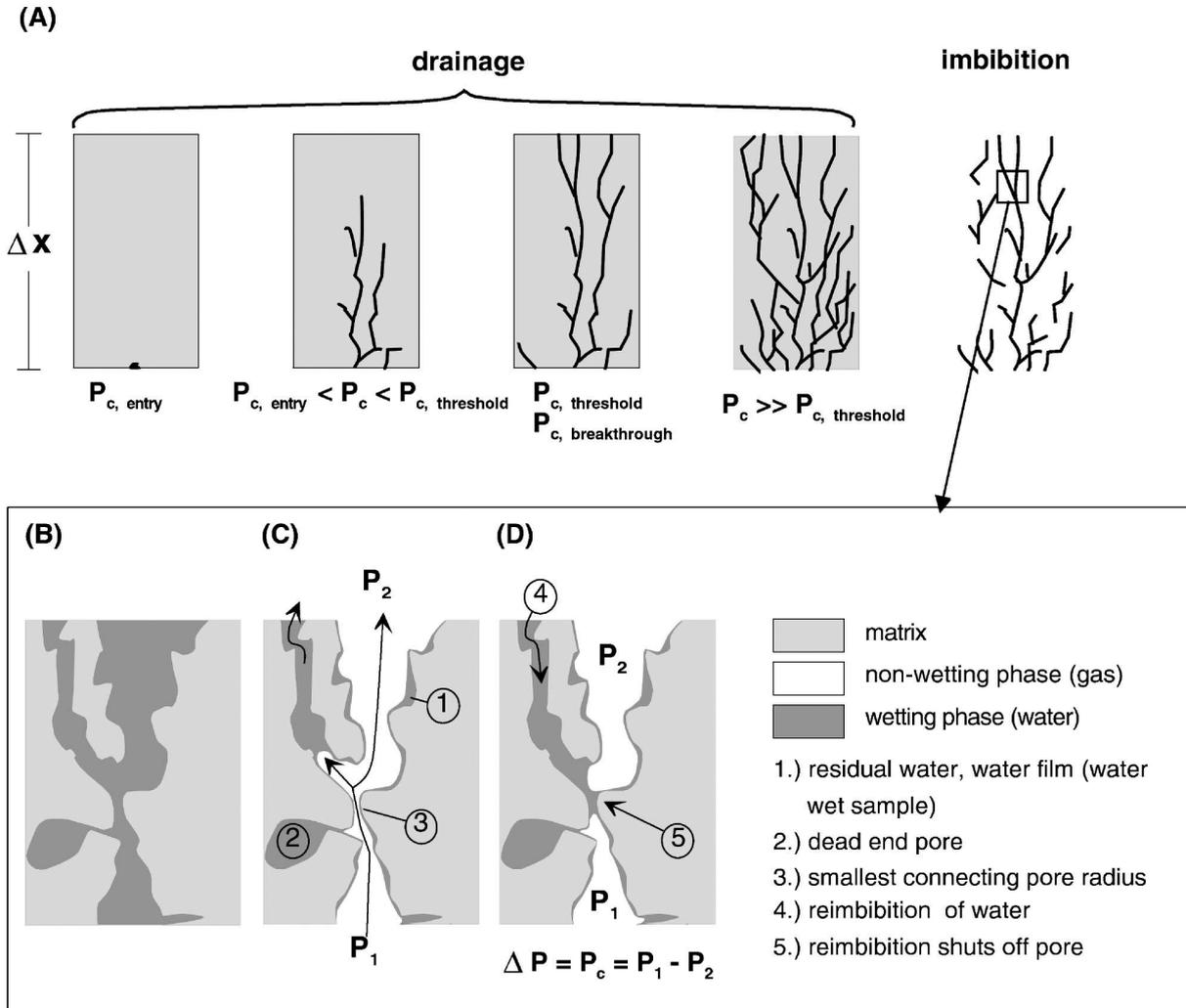


FIG. A.4 – Description de (A) la pénétration capillaire d'une phase non mouillante au travers du réseau poreux d'un matériau saturé en phase mouillante, suivi d'une ré-imbibition, et (B) : matériau initialement saturé, (C) : matériau au seuil de pénétration et (D) : ré-imbibition, schémas tirés de [Hildenbrand et al., 2002].

atteint. L'interconnection de ces chemins, d'une extrémité à l'autre de l'échantillon, se fait à une pression dite *seuil de pénétration capillaire*, ou *breakthrough pressure*, ou *threshold pressure* en anglais, voir Fig. A.4. Avant d'atteindre cette pression seuil de pénétration, il se produit une saturation partielle potentiellement non négligeable du réseau poreux par la phase non mouillante. Il suffit pour cela que la pression capillaire dépasse la pression d'entrée et atteigne des valeurs suffisamment élevées pour permettre un passage au travers des pores les plus gros, même s'ils ne sont pas encore inter-connectés : l'interconnection n'est obtenue qu'à la pression seuil.

Finalement, les chemins inter-connectés comportent les pores les plus larges, qui présentent la plus faible résistance au déplacement capillaire. Au moment où la pression seuil de pénétration est atteinte, l'écoulement du fluide non mouillant est encore limité à une portion réduite du réseau poreux. En augmentant encore la pression capillaire, des chemins d'écoulement supplémentaires se développent, ce qui augmente la saturation et la perméabilité relative en phase non mouillante.

Ces chemins deviennent de plus en plus divergeants, et le régime d'écoulement, initialement contrôlé par la capillarité, devient contrôlé par la viscosité [Hildenbrand et al., 2002]. Ainsi, chaque chemin d'écoulement est caractérisé par un rayon effectif de pore  $r_{eff}$ , qui est le rayon de pore le plus étroit de tout le chemin, et qui correspond, *via* la loi de Laplace, à la pression capillaire qui doit être dépassée pour l'ouvrir, voir Fig. A.4(C).

De cette façon, au-delà de la pression seuil de pénétration, l'écoulement du fluide injecté se fait selon l'un des modes décrits à la Fig. A.3. Lorsque l'on considère que les deux phases, mouillante et non mouillante, peuvent circuler dans le réseau poreux, deux mécanismes principaux d'écoulement prédominent [Dullien, 1992]. Suivant le premier, les deux fluides peuvent circuler simultanément dans tous les capillaires, voir par exemple Fig. A.3 (b) ou (c). Le mode funiculaire est observé, à saturation élevée en phase non mouillante, quand les deux phases, mouillante et non mouillante, forment des micro-canaux continus de forme irrégulière. Selon le second mode d'écoulement dit en canaux séparés (*channel flow*), les deux fluides occupent chacun leur propre partie interconnectée du réseau poreux, voir par exemple Fig. A.3 (a). La plupart des écoulements réels est une déclinaison de ces deux modes.

A l'échelle macroscopique, au-delà de la pression seuil de pénétration, l'augmentation de la pression capillaire moyenne de l'échantillon donne généralement une courbe  $p_c(S_l)$  dont la pente est de plus en plus prononcée. Elle aboutit à une saturation limite, dite saturation irréductible en phase mouillante  $S_{mi}$ , qui peut être strictement inférieure à 1 si une partie de la phase mouillante reste piégée dans le réseau poreux malgré l'écoulement de la phase non mouillante.

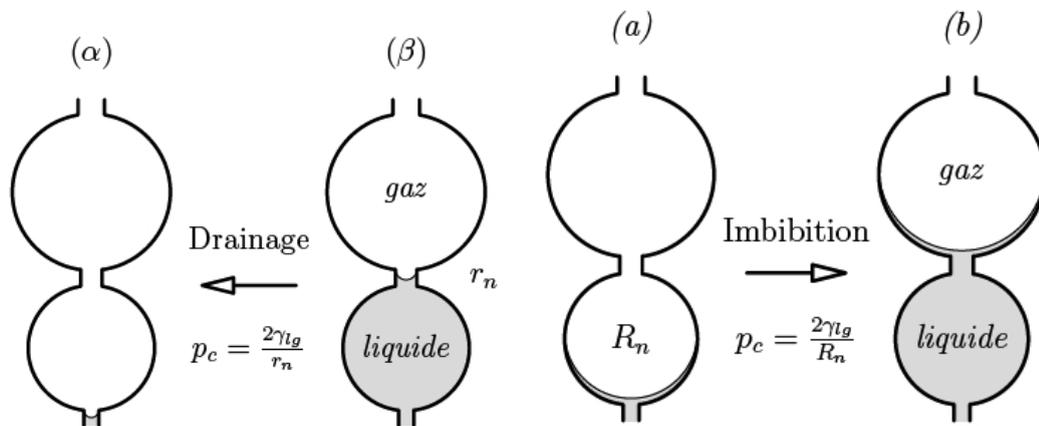


FIG. A.5 – La vidange (ou drainage) du pore de rayon  $R_n$  s'effectue dès que son capillaire d'accès de rayon  $r_n$  se vide, à la pression capillaire  $p_{cv} = 2\gamma_{lg}/r_n$  (schémas (α) et (β)), alors que le remplissage (ou imbibition) a lieu à la pression capillaire  $p_{ci} = 2\gamma_{lg}/R_n < p_{cv}$ , qui correspond au rayon  $R_n$  du pore (schémas (a) et (b)), d'après [Chateau and Dormieux, 1998, Dangla, 2008].

A l'inverse, si on diminue progressivement la pression capillaire (imbibition) à partir d'un état "sec" issu d'un premier drainage, la phase mouillante va progressivement ré-envahir le réseau poreux, sans pour autant le faire *via* les mêmes canaux qu'au drainage. La représentation simplifiée du réseau poreux comme une succession de pores sphériques connectés par de fins capillaires d'accès, proposée par [Chateau and Dormieux, 1998], permet d'expliquer ce phénomène, qui se produit de façon plus complexe dans un réseau poreux réel, voir Fig. A.5. En effet, cette

représentation met clairement en évidence que le drainage en phase mouillante (au niveau d'un fin capillaire) se fait à une pression capillaire supérieure à celle de l'imbibition (au niveau du pore lui-même), à degré de saturation  $S_l$  identique. C'est l'une des raisons du phénomène d'hystérésis des courbes de pression capillaire, qui justifie qu'on en détermine généralement une au drainage et une à l'imbibition.

Par ailleurs, la ré-imbibition, par le remplissage des pores les plus petits vers les pores les plus larges ([Hildenbrand et al., 2002]), provoque une diminution progressive de la perméabilité à la phase non mouillante : la quantité de chemins interconnectés diminue. Dès que le dernier chemin interconnecté se referme, la perméabilité à la phase non mouillante devient nulle, mais il persiste une différence de pression entre les deux extrémités de l'échantillon de matériau testé : elle mesure la plus grande taille effective  $R_{eff}$  de pore interconnecté du réseau, voir Fig. A.4(D). Cette taille détermine les capacités de fermeture capillaire du matériau. Lors de la ré-imbibition, certains pores remplis de gaz peuvent se retrouver isolés quand les chemins interconnectés se referment : il subsiste une saturation partielle en phase non mouillante en fin d'imbibition. Ainsi, après un premier cycle de drainage/imbibition, le milieu poreux ne se comportera plus de la même façon lors des cycles suivants, du fait d'une saturation résiduelle en phase mouillante (au drainage) et en phase non mouillante (à l'imbibition) : une hystérésis sera constatée.

### Limite des phénomènes de capillarité et notion d'isotherme de sorption

Pour les matériaux peu perméables que sont les argiles ou les bétons, il est difficile d'augmenter suffisamment la pression capillaire pour vider les pores du réseau. Plutôt que de contrôler directement la pression capillaire (comme *via* la porosimétrie au mercure), on détermine le degré de saturation en eau  $S_l$  d'un échantillon placé dans une atmosphère à humidité contrôlée  $HR$  et à température  $T$  uniforme : la relation  $S_l(HR, T)$  ainsi obtenue est appelée isotherme de sorption. La loi de Kelvin, voir Eq. (A.82), donne directement la valeur de la pression capillaire correspondante. Les isothermes de sorption sont aussi souvent exprimés sous la forme de diagrammes  $w(HR)$ , où  $w(\%) = (m - m_{sec})/m_{sec}$  est le contenu en eau du matériau, avec  $m_{sec}$  masse sèche et  $m$  masse courante de l'échantillon considéré à  $HR$  et  $T$  donnés.

Ainsi, pour une humidité relative de 50%, la loi de Kelvin écrite à 20°C avec  $\rho_l=1000$  kg/m<sup>3</sup>,  $M_v=0,018$  kg/mol pour l'eau liquide, combinée à la loi de Laplace avec une tension superficielle de l'interface eau/air  $\gamma=7,275 \times 10^{-2}$  N/m montre que le diamètre des pores saturés dans ces conditions est inférieur ou égal à 3,09 nm. Cela correspond à environ 10 à 12 molécules d'eau, sachant que la molécule d'eau a un diamètre compris entre 2,6 à 3 Angströms, voir [Benachour et al., 2008a] ; [Odutola and Dyke, 1980]. En-dessous d'une dizaine de molécules d'eau, la capillarité ne décrit plus le comportement de l'eau porale : on entre dans le domaine de l'adsorption (en imbibition) ou de la désorption (au drainage). Adsorption et désorption sont décrits au moyen d'une pression dite de disjonction, dont l'expression est identique à celle de la pression capillaire, *via* la relation de Kelvin Eq. (A.82).

Usuellement, pour représenter l'évolution du degré de saturation en eau avec l'humidité relative  $HR$ , la loi de Laplace combinée à celle de Kelvin est valable pour  $50\% < HR < 100\%$ . Dans le domaine transitoire entre capillarité et adsorption/désorption, le modèle BJH (pour Barrett, Joyner et Halenda (1951)) décrit le diamètre limite entre les pores remplissables par capillarité et ceux qui sont sujets à l'adsorption. A humidité relative donnée  $HR = h$ , le modèle BJH combine les lois de Kelvin-Laplace et l'épaisseur adsorbée  $e(h)$  donnée par le modèle dit standard

(de Lifschitz ou de Halsey) [Daian, 2010, Baroghel-Bouny, 2007] :

$$d(h) = d_k(h) + 2e(h) \quad (\text{A.93})$$

$$\text{avec } d_k(S_l) = \frac{4\gamma M_v}{\rho_l RT(-\ln(h))} \quad (\text{A.94})$$

$$e(h) = e_m B (-\ln(h))^{-v} \quad (\text{A.95})$$

où  $e_m$  et  $v$  sont les paramètres du modèle standard (généralement  $v = (1/3)$ ), à identifier expérimentalement.

Enfin, le modèle BET décrit le phénomène de sorption/désorption seul, lors du remplissage (ou de la vidange) de la première couche d'eau adsorbée à la surface du squelette solide [Daian, 2010]. En notant toujours  $w$  le contenu en eau du milieu poreux donné et  $h$  l'humidité relative à laquelle il est soumis, le modèle BET s'écrit à l'équilibre [Poyet, 2009] :

$$w = \frac{C w_m h}{(1-h)[1+(C-1)h]} \quad (\text{A.96})$$

avec  $C$  et  $w_m$  paramètres du modèle à identifier expérimentalement. Pour un béton ANDRA (CEM I), [Poyet, 2009] utilise le modèle GAB (pour Guggenheim-Anderson-De Boer), qui est une évolution du modèle BET permettant de représenter la gamme complète des humidités relatives, en rajoutant un paramètre supplémentaire  $k$  à l'équation BET :

$$w = \frac{C w_m kh}{(1-kh)[1+(C-1)kh]} \quad (\text{A.97})$$

Ce modèle est basé sur des considérations physiques, qui doivent conduire à une forme d'isotherme correcte. Pour le béton ANDRA considéré et pour d'autres matériaux à matrice cimentaire de la littérature, [Poyet, 2009] mentionne qu'il donne la meilleure interpolation par rapport à différents modèles d'adsorption existants.

Ces modèles sont à manipuler avec précaution, pour différentes raisons déjà mentionnées pour les courbes de pression capillaire [Poyet, 2009] : le comportement du matériau poreux n'est pas identique à l'imbibition ou au drainage ; on a des isothermes de sorption différents entre le premier cycle de désorption et les suivants ; l'isotherme de sorption dépend fortement de la température à laquelle il est établi, et il en est de même des paramètres des modèles. Selon [Poyet, 2009, Daian, 2010], seule la notion de chaleur isostérique d'adsorption permet de disposer d'une grandeur indépendante de la température, et valable quelle que soit l'humidité relative.

#### A.3.4 Transport advectif au travers des milieux poreux *partiellement saturés*

Dans ce qui suit, nous nous limitons à l'étude des écoulements de deux fluides non miscibles évoluant dans le même sens, sous l'effet d'un gradient de pression présent dans l'un et/ou l'autre des fluides. Le phénomène de diffusion (mouvement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration), bien que susceptible d'avoir lieu entre les deux fluides, n'est pas décrit ici : on se reportera aux références [Coussy, 1991, Coussy, 2004, Dangla, 2008] pour plus de détails.

#### Loi de Darcy en régime d'écoulement diphasique

Tout comme pour la pression capillaire, du fait de nombreux paramètres à prendre en compte à l'échelle microscopique, on limite généralement la description de l'écoulement diphasique au sein des milieux poreux à l'échelle macroscopique, *via* des modèles basés sur la généralisation de la loi de Darcy. Ils reposent essentiellement sur la notion de *perméabilité relative*.

En première approche, on suppose qu'il n'y a pas de changement de phase liquide/vapeur. Une façon simple de respecter la positivité de la dissipation  $\Phi_3$ , voir Eq. (A.81), consiste à généraliser la loi de Darcy donnée par l'Eq. (A.61) en présence des deux phases liquide (l) et gaz (g) :

$$\vec{q}_\alpha = \mathbf{k}'_{\alpha\beta} \left( -\vec{\nabla} p_\beta + \rho_\beta \vec{g} \right) \quad (\text{A.98})$$

avec  $\alpha, \beta = l, g$ . Le tenseur de perméabilité  $\mathbf{k}'_{\alpha\beta}$  est généralement supposé symétrique. Par analogie avec les données expérimentales en écoulement monophasique, on suppose que les termes  $k'_{\alpha\alpha}$  sont inversement proportionnels à la viscosité dynamique  $\mu_\alpha$  du fluide  $\alpha$ , et que les termes de couplage  $k'_{\alpha\beta}$  sont inversement proportionnels à la viscosité dynamique  $\mu_\beta$  du fluide  $\beta$ .

En l'absence de couplage entre les transports advectifs du liquide et du gaz (les termes  $\mathbf{k}'_{\alpha\beta}$  où  $\alpha \neq \beta$  sont négligés), on peut écrire la loi de Darcy généralisée sous la forme suivante :

$$\vec{q}_l = k_{rl} \frac{\mathbf{k}}{\mu_l} \left( -\vec{\nabla} p_l + \rho_l \vec{g} \right) \quad (\text{A.99})$$

$$\vec{q}_g = k_{rg} \frac{\mathbf{k}}{\mu_g} \left( -\vec{\nabla} p_g + \rho_g \vec{g} \right) \quad (\text{A.100})$$

où  $\mathbf{k}$  est le tenseur des perméabilités intrinsèques (fonction de la morphologie du réseau poreux seulement),  $\mu_l$  (resp.  $\mu_g$ ) est la viscosité dynamique du liquide (resp. du gaz) et  $k_{rl}$  (resp.  $k_{rg}$ ) est la perméabilité relative au liquide (resp. au gaz) exprimée sans dimension. On montre expérimentalement que  $k_{rl}$  et  $k_{rg}$  sont des fonctions du degré de saturation en phase liquide  $S_l$  :  $k_{rl}(S_l)$  est monotone croissante et  $k_{rg}(S_l)$  est monotone décroissante. La détermination expérimentale des termes de couplage  $\mathbf{k}'_{\alpha\beta}$  où  $\alpha \neq \beta$  est réputée délicate [Dana, 1999].

### Relations entre perméabilité relative et degré de saturation moyenne

En utilisant une approche statistique, les relations de Van Genuchten ([Genuchten, 1980]) et Brooks-Corey ([Bear, 1988]) qui relient degré de saturation  $S_m$  et pression capillaire  $p_c$  ont également leur pendant pour relier perméabilité relative et degré de saturation en phase mouillante  $S_m$ . Pour le modèle de Van Genuchten, voir [Gostick et al., 2006a], on a les relations :

$$k_{rm} = S_m^{(1/2)} \left( 1 - \left( 1 - S_m^{(1/m)} \right)^m \right)^{(1/2)} \quad (\text{A.101})$$

$$k_{rnm} = (1 - S_m)^{(1/3)} \left( 1 - S_m^{(1/m)} \right)^{2m} \quad (\text{A.102})$$

où  $k_{rm}$  (resp.  $k_{rnm}$ ) est la perméabilité relative à la phase mouillante (resp. non mouillante). Les paramètres  $n$  et  $m$  sont ceux de la courbe de pression capillaire : il suffit de les identifier lors d'un essai de pression capillaire, en régime statique, pour obtenir une prédiction de la perméabilité relative aux deux fluides lorsqu'ils sont en mouvement.

Pour le modèle de Brooks-Corey, voir [Gostick et al., 2006a], on a :

$$k_{rm} = S_m^{(3+2/\lambda)} \quad (\text{A.103})$$

$$k_{rnm} = (1 - S_m)^2 \left( 1 - S_m^{(3+2/\lambda)} \right) \quad (\text{A.104})$$

Ces modèles supposent des évolutions unimodales des perméabilités relatives, ce qui peut ne pas correspondre aux observations expérimentales, voir [Gostick et al., 2006a].

### Equation de diffusivité en milieu poreux partiellement saturé

Pour l'écoulement d'un fluide non mouillant, assimilé à un gaz parfait, dans un milieu poreux partiellement saturé par un fluide mouillant (eau en général), au degré de saturation en phase mouillante  $S_m$ , l'équation de diffusivité s'écrit [Dana and Skoczylas, 1999] :

$$\frac{\mathbf{k}(S_m)}{\mu_f} \operatorname{div}(p \vec{\nabla} p) = \phi (1 - S_m) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{A.105})$$

$\phi (1 - S_m)$  représente alors la fraction de porosité disponible à l'écoulement du gaz. On notera que cette équation suppose que le degré de saturation  $S_m$  est uniforme dans le matériau, et qu'il ne dépend pas du temps  $t$  malgré la circulation du gaz.

### Limites et validité de la loi de Darcy généralisée

La loi de Darcy généralisée et la notion de perméabilité relative (au gaz ou au liquide) ne sont valables que dans un domaine limité d'écoulements laminaires, majoritairement visqueux, etc. Un certain nombre de paramètres adimensionnels, classiques en analyse dimensionnelle (issue de la mécanique des fluides), associés à plusieurs paramètres physiques (mouillabilité, tortuosité, etc.) permettent de caractériser le mode d'écoulement, et donc la validité de la loi de transport advectif de Darcy. Les principaux paramètres à prendre en compte en écoulement diphasique sont les suivants :

- le rapport de viscosité  $\mu_1/\mu_2$  des deux fluides 1 et 2 en présence. Si la viscosité de l'un des fluides est très grande par rapport à l'autre, une résistance supplémentaire à l'écoulement s'exerce, dans le sens du fluide le plus visqueux sur le moins visqueux [Dullien, 1992]. Par exemple, le rapport de viscosité entre eau et air est de l'ordre de  $10^{-3}$  à température ambiante ([Rebai and Prat, 2009]).
- le rapport des forces d'inertie aux forces de viscosité, ou nombre de Reynolds, pour chaque fluide  $i$  :  $Re = \rho_i V_i l / \mu_i$ ,  $\rho_i$  étant la masse volumique du fluide  $i$ ,  $V_i$  sa vitesse moyenne et  $\mu_i$  sa viscosité dynamique,  $l$  étant une longueur caractéristique du réseau poreux.
- le rapport des forces de viscosité aux forces capillaires, ou nombre capillaire  $Ca = \mu_i V_i / \gamma_{12}$ , où  $\gamma_{12}$  est la tension superficielle entre les fluides 1 et 2. Comme certains travaux le notent [Rebai and Prat, 2009], à lui seul,  $Ca$  ne permet pas de décider de négliger complètement les effets de viscosité (décrits par la loi de Darcy) devant les effets capillaires : l'influence du rapport de viscosité et des nombres de Reynolds sont à prendre en compte également [Hussaini and Wang, 2010].
- le rapport des forces de gravité aux forces capillaires, ou nombre d'Eotvos  $(\rho_1 - \rho_2) g l^2 / \gamma$ ,  $l$  étant une longueur caractéristique du réseau poreux,  $g$  la norme de l'accélération de la pesanteur, et  $\rho_i$  la masse volumique du fluide  $i$ .
- l'angle de contact  $\theta$  qui caractérise la mouillabilité des deux fluides et du solide. Dans les systèmes à forte mouillabilité [Dana, 1999], la phase mouillante occupe les plus petits pores, alors que la phase non mouillante occupe les plus gros. Par ailleurs, [Houpeurt, 1974] a montré que moins une phase mouille un solide (par exemple, un gaz), plus sa perméabilité est élevée.
- la tension superficielle  $\gamma_{12}$ . Elle influe directement sur le mode d'écoulement des fluides. Notamment, si elle est suffisamment petite, on peut obtenir un régime d'écoulement où les deux fluides sont mélangés, tel que décrit à la Fig. A.3(d).

- le degré de saturation de la phase mouillante, généralement liquide  $S_l$ .

Selon les conditions, la perméabilité relative peut donc dépendre d'un ou plusieurs de ces paramètres. Par exemple, dans un système fortement mouillé à l'eau, les forces capillaires gouvernent l'écoulement diphasique si les deux phases s'écoulent dans le même sens, si l'écoulement est suffisamment lent, si les fluides sont de viscosité modérée, si la tension superficielle est suffisante (le nombre capillaire est alors très petit), et si la saturation en eau est suffisante. Dans ce cas, le mécanisme dominant l'écoulement est en canaux séparés, où la phase mouillante (eau) occupe les plus petits pores, alors que la phase non mouillante occupe les plus gros pores. Dans ce cas, l'hypothèse d'un écoulement séparé des deux fluides est valable : aucun terme de couplage n'est à prendre en compte dans l'écriture de la loi de transport de Darcy généralisée, et la perméabilité relative ne dépend que du degré de saturation  $S_m$ .

#### A.4 Une approche micro-mécanique du comportement des matériaux cohérents

De façon complémentaire à une approche macroscopique (telle que présentée précédemment), l'approche micro-mécanique permet de prendre en compte les hétérogénéités de la microstructure du matériau (micro-fissures, pores, inclusions, etc.) à l'échelle microscopique du V.E.R., et de les incorporer dans l'écriture macroscopique des lois de comportement et de transport (advection ou diffusif). Pour cela, on doit *homogénéiser* (i.e. *moyenner*) la réponse du matériau réel, hétérogène. Cela revient à déterminer la réponse moyenne du milieu hétérogène sous la forme d'une réponse d'un milieu effectif équivalent et homogène. On notera qu'il existe une approche micro-mécanique par homogénéisation dite *périodique*, pour laquelle les hétérogénéités sont régulièrement, périodiquement, réparties à l'échelle microscopique du V.E.R. Elle n'est pas abordée ici, du fait qu'elle est peu adaptée aux matériaux naturels ou à matrice cimentaire, dont la microstructure est de nature désordonnée.

Ainsi, dans le cadre d'une approche micro-mécanique (ou micro-poro-mécanique), un schéma d'homogénéisation (ou de moyennisation) est indispensable pour relier les propriétés du matériau entre l'échelle microscopique du V.E.R. et l'échelle directement supérieure, dite échelle macroscopique. Par exemple, voir [Dormieux et al., 2006], dans le cas de l'approche micro-mécanique non périodique, limitée à l'élasticité linéaire isotrope, et suivant l'hypothèse des petites perturbations, la relation entre tenseur des contraintes macroscopiques  $\Sigma$  et tenseur de déformations macroscopiques  $\mathbf{E}$  s'écrit :

$$\Sigma = \mathbf{C}_{hom} \mathbf{E} \quad (\text{A.106})$$

où  $\mathbf{C}_{hom}$  est le tenseur d'élasticité homogénéisé des rigidités (*homogenized stiffness tensor*), qui présente les mêmes symétries que le tenseur  $\mathbf{C}$  défini par l'Eq. (A.29). Pour des chargements isotropes,  $\mathbf{C}_{hom}$  peut être déterminé *via* un schéma d'homogénéisation qui utilise la résolution du problème élastique linéaire, caractérisé par des conditions aux limites en contraintes uniformes, et écrit à l'échelle microscopique : la détermination de la réponse du V.E.R. à l'échelle microscopique est qualifiée d'*étape de localisation*. De façon similaire, il est également possible de déterminer le tenseur homogénéisé des souplesses  $\mathbf{S}_{hom}$  (*homogenized compliance tensor*) défini par :

$$\mathbf{E} = \mathbf{S}_{hom} \Sigma \quad (\text{A.107})$$

en résolvant le problème élastique linéaire caractérisé par des conditions aux limites en déformations uniformes, et écrit à l'échelle microscopique. Pour les cas non isotropes, une approche plus

générale est proposée dans [Dormieux et al., 2006].

Le changement d'échelle, et le type de schéma d'homogénéisation utilisé, dépendent de la morphologie de la microstructure. Le schéma dilué suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les hétérogénéités définies à l'échelle microscopique du V.E.R., et que ces hétérogénéités sont présentes en quantité très limitée.

Si l'on souhaite décrire une interaction entre les hétérogénéités de l'échelle microscopique, il est possible d'utiliser un schéma d'homogénéisation de type différentiel, voir [Dormieux et al., 2006]. Une alternative consiste à utiliser des schémas d'homogénéisation basés sur la solution du problème micro-mécanique d'Eshelby. Dans le problème original d'Eshelby (1957), le V.E.R. comprend une inclusion élastique de forme ellipsoïdale noyée un milieu solide homogène infiniment étendu, et soumis à des conditions aux limites uniformes en déformations, situées à l'infini. La réponse mécanique de ce V.E.R. en élasticité linéaire est bien connue, et sert à dériver les relations entre échelles micro- et macroscopiques pour des cas plus complexes. Le schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka utilise une modification des conditions aux limites à l'infini du problème d'Eshelby, pour prendre en compte l'interaction entre des hétérogénéités incluses dans une matrice solide homogène. Au contraire, le schéma auto-cohérent est bien adapté aux matériaux dont les hétérogénéités sont toutes du même ordre de grandeur (par exemple, un matériau métallique fait de grains d'orientations différentes mais de taille comparable) : il suppose que la réponse de chaque phase définie à l'échelle du V.E.R. (pore, solide, ou autre) est la même que s'il était inclus dans le milieu homogénéisé équivalent recherché. Pour davantage de détails sur ces approches, on se reportera utilement à [Dormieux et al., 2006].

La suite de cette section décrit succinctement une approche micro-mécanique basée sur le schéma d'homogénéisation dilué, et directement adaptée des travaux présentés par R. W. Zimmerman [Zimmerman, 1991]. Ce modèle relie la réponse élastique non linéaire d'un matériau micro-fissuré à la densité et aux proportions (ou rapport d'aspect) de ses fissures.

#### A.4.1 Hypothèses générales du modèle micro-mécanique dilué [Zimmerman, 1991]

Le matériau est supposé constitué de :

- (1) une phase solide homogène, isotrope et élastique linéaire ; ainsi, en première approche, la porosité du milieu est supposée intégrée à la phase solide ;
- (2) un ensemble de  $N$  micro-fissures décrites comme des ellipsoïdes aplatis (ou *penny-shaped cracks*) de semi-axe majeur  $a$  et de semi-axe mineur  $c$ . Elles sont distribuées de façon isotrope dans un volume total de matériau  $V_b$ .

Le rapport d'aspect initial  $\alpha$  de chaque micro-fissure est défini par :  $\alpha = c/a \ll 1$ . Le rayon  $a$  des micro-fissures est supposé constant, de telle sorte que chaque famille de micro-fissures est entièrement définie par son rapport d'aspect initial  $\alpha$ . Le chargement est supposé limité à une contrainte hydrostatique uniforme de compression  $P_c = P$ . Ainsi, lors d'une compression hydrostatique  $P$ , la fermeture des micro-fissures est uniquement contrôlée par le rapport d'aspect : quand  $\alpha = 0$ , la famille de micro-fissures de rapport d'aspect supérieur ou égal à  $\alpha$  est fermée. Pour des chargements plus complexes, les micro-fissures sont également définies par un vecteur normal donnant leur orientation, voir [Dormieux et al., 2004]. Le cas de la compression uniaxiale est traité dans [Deudé et al., 2002].

En compression hydrostatique, la porosité de fissure  $\phi_{crack}$  est donnée par ([Zimmerman, 1991]) :

$$\phi_{crack} = \frac{N}{V_b} \frac{4\pi a^2 c}{3} = \frac{4\pi N a^3 \alpha}{3V_b} = \frac{4\pi \alpha}{3} \Gamma \quad (\text{A.108})$$

où  $\Gamma = Na^3/V_b$  est un paramètre sans dimension caractérisant la densité de fissures. Ici,  $\Gamma$  est supposé suffisamment petit pour que l'interaction entre fissures soit négligée : un schéma d'homogénéisation dilué est utilisé pour relier les propriétés du solide et des fissures au comportement macroscopique.

Par définition, la densité de fissures de rapport d'aspect compris entre  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$  est donnée par  $d\Gamma = (d\Gamma/d\alpha) = -\gamma(\alpha)d\alpha$ , où  $\gamma(\alpha) = -(d\Gamma/d\alpha)$  est la fonction de distribution de rapports d'aspect. En pratique, il est plus aisé de déterminer la distribution de rapports d'aspect en terme de porosité de fissure. D'après l'Eq. (A.108), la porosité de fissure dans la gamme  $[\alpha; \alpha + d\alpha]$  est donnée par :  $d\phi \approx (4\pi\alpha/3)\gamma(\alpha)d\alpha$ . La fonction de distribution des rapports d'aspect est écrite en terme de porosité de fissure sous la forme :

$$f(\alpha) = \frac{d\phi}{d\alpha} = \frac{4\pi\alpha}{3}\gamma(\alpha) \quad (\text{A.109})$$

Dans ce qui suit, la distribution de porosité de fissure est déterminée en fonction du rapport d'aspect  $\alpha$ , grâce aux données expérimentales du module de compressibilité effective drainé  $C_{bc}(P)$ .

#### A.4.2 Fermeture de fissure et élasticité non-linéaire

Les micro-fissures, représentées par des ellipsoïdes aplatis, peuvent se refermer sous l'effet d'une contrainte hydrostatique (ou pression de confinement  $P$ ) donnée, selon leur rapport d'aspect initial  $\alpha$ . De ce fait, la fermeture progressive des micro-fissures de rapports d'aspect différents induit une réponse élastique non linéaire du matériau. Ceci est observé expérimentalement par l'évolution du module  $K_b = (1/C_{bc})$  en fonction de  $P$ , voir Chapitre 4.

Pour tout rapport d'aspect donné  $\alpha$ , la compressibilité des pores  $C_{pc}$ , définie par rapport à leur volume poreux initial  $V_{p0}$ , est supposé constante, et on écrit :  $\Delta V_p/V_{p0} = -C_{pc}\Delta P$ . Les pores se referment à la pression hydrostatique  $P^* = \Delta P$  telle que la variation de leur volume  $-\Delta V_p$  est égale à leur volume initial  $V_{p0}$ . Ainsi, la pression de refermeture d'une fissure ellipsoïdale aplatie de rapport d'aspect initial  $\alpha$  est  $P^* = (1/C_{pc})$ . Pour une fissure unique, représentée par un ellipsoïde aplati, isolée dans un milieu infini soumis à la pression hydrostatique  $P$  à l'infini, et pour des ouverture fines de fissure (i.e. des petites valeurs de  $\alpha$ ), on montre que ([Zimmerman, 1991]) :

$$C_{pc} = \frac{2(1 - \nu_m)}{\pi\alpha G_m} \quad (\text{A.110})$$

où  $\nu_m$  est le coefficient de Poisson, et  $G_m$  le module de cisaillement de la matrice solide. En utilisant que  $3(1 - 2\nu_m)/C_m = 2G_m(1 + \nu_m)$ , où  $C_m$  est le module de compressibilité de la matrice solide, l'Eq. (A.110) devient :

$$C_{pc} = \frac{4(1 - \nu_m^2)}{3\pi\alpha(1 - 2\nu_m)} C_m \quad (\text{A.111})$$

Alors, la pression de refermeture d'une micro-fissure en forme d'ellipsoïde aplati et de rapport d'aspect initial  $\alpha$  est :

$$P^* = \frac{1}{C_{pc}} = \frac{3\pi(1 - 2\nu_m)}{4(1 - \nu_m^2)C_m} \alpha \quad (\text{A.112})$$

Cette équation signifie qu'à la pression hydrostatique donnée  $P$ , les fissures ouvertes ont un rapport d'aspect initial  $\alpha$  supérieur ou égal à  $4(1 - \nu_m^2)C_m P / (3\pi(1 - 2\nu_m))$ . [Zimmerman, 1991], utilisant un bilan d'énergie de déformation élastique, montre que :

$$\frac{1}{K_b} = C_{bc} = C_m + \phi_{crack} C_{pc} \quad (\text{A.113})$$

En substituant les équations Eqs. (A.108) et (A.111) dans l'Eq. (A.113), on obtient :

$$C_{bc} = C_m \left( 1 + \frac{16(1 - \nu_m^2)}{9(1 - 2\nu_m)} \Gamma \right) \quad (\text{A.114})$$

L'Eq. (A.114) montre que la compressibilité effective drainée  $C_{bc}$  est indépendante du rapport d'aspect initial  $\alpha$  : elle ne dépend que du paramètre de densité de fissure  $\Gamma$ . Par ailleurs, l'utilisation de la règle de la chaîne montre que :

$$\frac{dC_{bc}}{dP} = \frac{dC_{bc}}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dP} \quad (\text{A.115})$$

où  $(dC_{bc}/d\Gamma)$  est obtenu comme la dérivée de l'Eq. (A.114), et  $(d\alpha/dP)$  comme la dérivée de l'Eq. (A.112), dans les deux cas pour  $P$  tendant vers  $P^*$ , i.e. pour des fissures sur le point de se refermer. Finalement,

$$\frac{dC_{bc}}{dP} = \frac{dC_{bc}}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dP} = \frac{4\pi}{3} \left[ \frac{4(1 - \nu_m^2)C_m}{3\pi(1 - 2\nu_m)} \right]^2 \frac{d\Gamma}{d\alpha} \quad (\text{A.116})$$

Ainsi, la détermination de la distribution de rapports d'aspect en terme de porosité de fissure  $f(\alpha) = -(4\pi\alpha/3) (d\Gamma/d\alpha)$  revient à évaluer  $(dC_{bc}/dP)$ . En pratique, ceci est obtenu en interpolant les données expérimentales  $C_{bc}(P)$  par une courbe régulière pour éviter les instabilités numériques. Des travaux antérieurs de ([Zimmerman, 1991, Morlier, 1971, Wyble, 1958]) proposent la fonction exponentielle suivante :

$$C_{bc} = C_{bc}^\infty + (C_{bc}^i - C_{bc}^\infty) e^{-P/\hat{P}} \quad (\text{A.117})$$

où  $C_{bc}^i$  est la compressibilité à pression hydrostatique nulle, et  $C_{bc}^\infty$  est la compressibilité asymptotique, obtenue à très haute pression hydrostatique, quand on peut supposer que toutes les fissures sont refermées.  $\hat{P}$  est une pression caractéristique (de refermeture de fissure) qui définit la cinétique de variation de la compressibilité.

En dérivant l'Eq. (A.117) par rapport à  $P$ , puis en remplaçant  $\hat{P}$  par  $\hat{\alpha}$  (resp.  $P$  par  $\alpha$ ) via l'Eq. (A.112), on obtient :

$$\gamma(\alpha) = -(d\Gamma/d\alpha) = \left[ \frac{9(1 - 2\nu_m)}{16(1 - \nu_m^2)C_m} \right] \frac{(C_{bc}^i - C_{bc}^\infty)}{\hat{\alpha}} e^{-\alpha/\hat{\alpha}} \quad (\text{A.118})$$

La distribution de rapports d'aspect exprimée en terme de porosité de fissure s'écrit alors :

$$f(\alpha) = \frac{4\pi\alpha}{3} \gamma(\alpha) = \frac{3\pi(1 - 2\nu_m)}{4(1 - \nu_m^2)} \frac{(C_{bc}^i - C_{bc}^\infty)}{C_m} \frac{\alpha}{\hat{\alpha}} e^{-\alpha/\hat{\alpha}} \quad (\text{A.119})$$

On calcule simplement la porosité de fissure totale en intégrant  $f(\alpha)$  quel que soit  $\alpha$ , de 0 à  $+\infty$  :

$$\phi_{crack} = \int_0^\infty f(\alpha) d\alpha = \frac{3\pi(1 - 2\nu_m)}{4(1 - \nu_m^2)} \frac{(C_{bc}^i - C_{bc}^\infty)}{C_m} \hat{\alpha} = (C_{bc}^i - C_{bc}^\infty) \hat{P} \quad (\text{A.120})$$

## A.5 Une approche micro-mécanique du comportement des matériaux granulaires : l'approche de Rowe

Cette approche décrit le comportement d'un matériau granulaire soumis à un champ de contraintes triaxiales avec déviateur, qui s'écrit dans le repère principal  $(\vec{1}, \vec{2}, \vec{3})$  de toute particule représentative :  $\sigma_2 = \sigma_3 = P_c$  et  $\sigma_1 = \sigma_a + P_c$ , où  $\sigma_a$  est une contrainte axiale exercée suivant la direction principale  $\vec{1}$ , et  $P_c$  est une pression hydrostatique uniforme.  $\sigma_a$  et  $P_c$  sont supposées indépendantes. Le cercle de Mohr des contraintes est tracé Fig. A.6 pour  $\sigma_a$  croissante et  $P_c$  constante, comme cela est pratiqué expérimentalement.

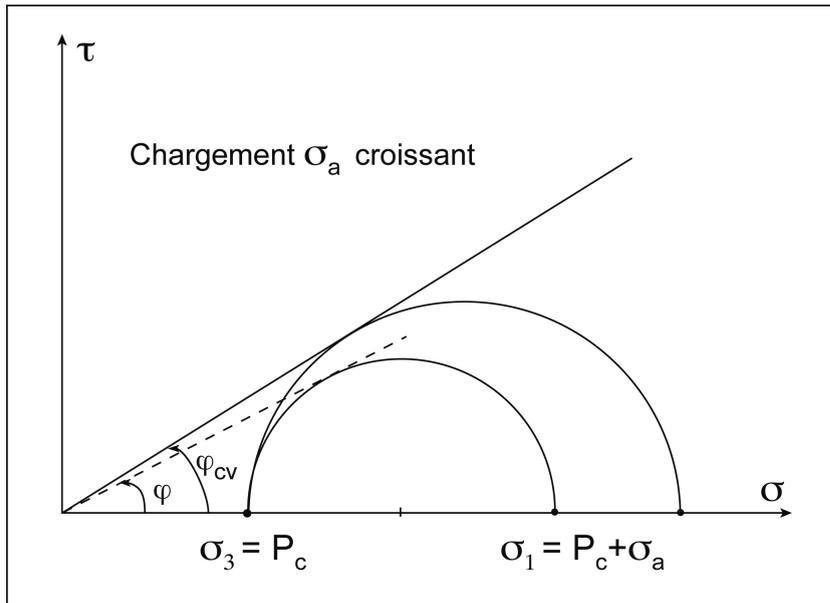


FIG. A.6 – Définition de l'angle interne de frottement  $\varphi$  du milieu granulaire lors d'un essai triaxial dont les contraintes principales sont  $\sigma_2 = \sigma_3 = P_c$  et  $\sigma_1 = \sigma_a + P_c$ .

Dans ce cadre, [Rowe, 1971] est à l'origine d'une approche couplant contraintes et dilatance pour décrire le cisaillement des matériaux granulaires, qui prend en compte l'emboîtement des grains le long de ce qui, pour les matériaux cohérents, aurait été le plan de glissement préférentiel. Pour cela, il propose de considérer le plan de représentation en vitesse de déformation volumique/rapport de contraintes ( $d\varepsilon_v/d\varepsilon_a$ ,  $K = \sigma_1/\sigma_3$ ).  $d\varepsilon_v/d\varepsilon_a$  est aussi appelée vitesse ou taux de dilatance, et  $K = \sigma_1/\sigma_3$  est le rapport de contraintes principales. [Rowe, 1971] décrit trois régimes successifs de comportement du matériau granulaire soumis au chargement triaxial avec déviateur, voir Fig. A.7. Pour des petits rapports de contraintes principales  $K$  (chargements quasi-hydrostatiques), on est dans le régime  $\alpha$ , lors duquel les grains se réarrangent de façon désorganisée, jusqu'à atteindre un empilement plus dense. A partir de cette étape, les grains ne peuvent plus bouger sauf en passant par dessus les grains les plus proches : à l'échelle macroscopique, le matériau granulaire tend à se dilater, c'est le régime  $\beta$ . Durant ce régime, [Rowe, 1971] a mis en évidence une relation linéaire entre  $K$  et  $d\varepsilon_v/d\varepsilon_a$ , sous la forme :

$$K = K_r(-d\varepsilon_v/d\varepsilon_a) + K_\mu \quad (\text{A.121})$$

Le rapport de contraintes  $K$  est aussi relié à l'angle interne de frottement  $\varphi$  mobilisé le long

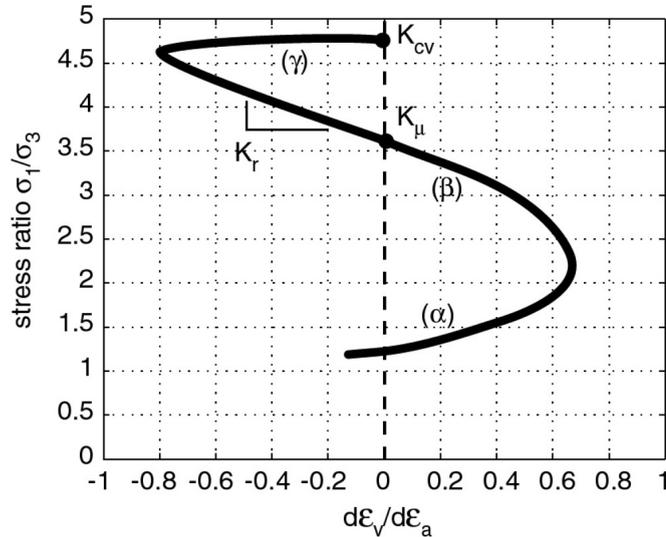


FIG. A.7 – Description des trois régimes de comportement successifs d'un matériau granulaire lors d'un essai triaxial, dans le plan  $(d\varepsilon_v/d\varepsilon_a, K = \sigma_1/\sigma_3)$ .

des plans d'obliquité maximale des contraintes, et obtenu en traçant la tangente à l'origine au cercle de Mohr des contraintes (cohésion  $c$  nulle), voir Fig. A.6. Lors du régime  $\beta$ , le rapport de contraintes  $K = K_\mu$  mobilisé à taux de dilatance nul, voir Eq. (A.121), correspond également à la mobilisation d'un angle interne de frottement inter-granulaire  $\varphi = \varphi_\mu$  au sein de l'agrégat.

Le régime  $\gamma$  se produit après un point correspondant à un minimum de taux de dilatance, qui est généralement aussi un maximum en terme de rapport de contraintes, voir Fig. A.7. Ce régime correspond à un adoucissement, qui tend vers une localisation des déformations, avec la formation de bandes de glissement suivant des angles compris entre  $(45^\circ + \varphi_{max}/2)$  et  $45^\circ$  par rapport au plan horizontal de contrainte de compression maximale. La condition ultime de cisaillement à volume constant, également appelée *état critique* pour le matériau granulaire, est caractérisée par un rapport de contraintes critique  $K_{cv}$ , i.e. par un angle de frottement  $\varphi_{cv}$ .

En pratique, pour les sables, on constate que  $\varphi_{cv}$  est supérieur à l'angle de frottement inter-particulaire  $\varphi_\mu$  de 5 à 10°. [Rowe, 1971] mentionne la difficulté à justifier l'existence d'un angle de frottement ultime  $\varphi_{cv}$  à taux de dilatance nul, au delà du domaine représenté par l'Eq. (A.121). L'explication proposée est de nature micro-mécanique : alors que dans le régime  $\beta$ , les angles des plans de contact entre particules varient peu, ils suivent une distribution plus large dans le régime  $\gamma$ , qui est plus chaotique. Bien que le taux de dilatance soit, en moyenne, nul à l'état critique, les forces de contact (et donc les contraintes locales) sont pas nécessairement réparties uniformément entre des contacts "faibles", qui conduisent à des contractions locales, et des contacts "forts" générant des dilatations locales. Ainsi, ces dilatations locales peuvent expliquer la majeure partie des contraintes transmises au travers des contacts inter-particulaires, et être à l'origine de la différence de 5-10 degrés entre  $\varphi_\mu$  et  $\varphi_{cv}$ . Cette différence doit alors être comprise comme l'effet de dilatations locales dans un milieu granulaire qui, en moyenne, ne change plus de volume. Bien que la théorie de la contrainte/dilatance de Rowe soit de nature semi-empirique, il existe de nombreux résultats expérimentaux dans la littérature qui montrent que les concepts de rapport de contraintes à l'état critique, de taux de dilatance tels que présentés par [Rowe,

1971], sont adaptés à la description du cisaillement des sables [Bolton, 1986], mais aussi pour d'autres matériaux granulaires [Rowe, 1971]. C'est cette approche que nous avons utilisée dans l'étude [Davy et al., 2004a].

# Annexe B

## Aspects méthodologiques

Ce chapitre est une synthèse présentant différentes méthodes de mesure des grandeurs caractérisant le comportement des milieux poreux. En particulier, nous donnons différentes méthodes de mesure de la perméabilité, grandeur qui quantifie l'aptitude du milieu poreux au transport advectif de fluide, en fonction de son ordre de grandeur. Nous présenterons aussi une méthode de mesure des paramètres poro-élastiques du matériau supposé homogène et isotrope : le module de compressibilité drainé  $K_b$ , le module de compressibilité de la matrice solide  $K_s$ , et le coefficient de Biot  $b$ . Une méthode nouvelle, en cours au laboratoire, permet la mesure des coefficients de Biot dans le cas du matériau isotrope transverse, mais elle ne sera pas abordée ici. Des tests statistiques simples ont été utilisés pour démontrer si l'évolution de ces paramètres est significative ou non, ils sont également décrits.

Différentes méthodes m'ont enfin permis d'identifier la microstructure des milieux poreux : les phases présentes dans les matériaux cimentaires par thermogravimétrie, et la morphologie du réseau poreux par méthodes physiques ou par méthodes d'imagerie. Elles sont brièvement rappelées en fin de chapitre. En préambule, un rappel rapide est fait des moyens disponibles au laboratoire.

### B.1 Moyens expérimentaux disponibles au laboratoire

Le laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille dispose d'un ensemble de moyens expérimentaux qui sont décrits succinctement ci-dessous. Des moyens expérimentaux complémentaires et des moyens informatiques sont également accessibles au sein de l'Ecole. En particulier, le laboratoire de Science des Matériaux de l'Ecole Centrale dispose de moyens de caractérisation (Microscope Electronique à Balayage, appareil de Thermogravimétrie, etc.) qui sont détaillés dans la Section B.5. Le laboratoire dont nous faisons partie (LML) dispose également de moyens expérimentaux et de calcul numérique répartis sur ses sites (Polytech'Lille, Université Lille I) et accessibles à ses chercheurs. Par exemple, c'est dans ce cadre que la collaboration avec nos collègues numériques au LML s'est faite pour l'utilisation d'un logiciel spécifique de couplage thermo-hydro-mécanique et chimique, voir [Duveau et al., 2010b].

#### B.1.1 Mesures de propriétés thermo-mécaniques

Le laboratoire dispose de trois types de cellules d'essai dites triaxiales (ou de confinement), permettant :

- (1) : d'imposer un chargement mécanique en pression hydrostatique pure constante, *via* la transmission d'une pression d'huile régulée par une pompe (Enerpac<sup>TM</sup> à main

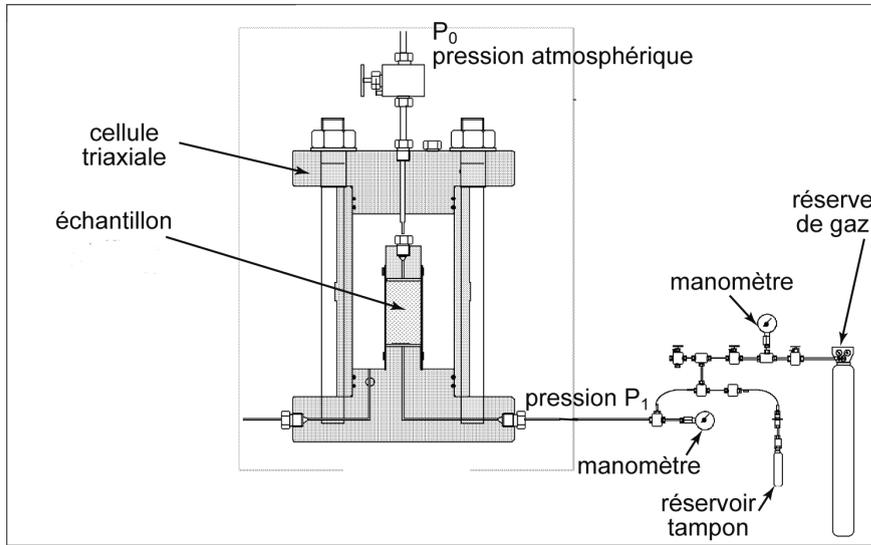


FIG. B.1 – Dispositif expérimental de mesure de perméabilité au gaz sous confinement.

ou Gilson<sup>TM</sup> à servo-contrôleur), voir Fig. B.1. Ce type de cellule peut être équipé d'un passage de câble permettant la liaison d'un ensemble de jauges de déformations situées à la surface de l'échantillon de matériau.

- (2) : ou d'imposer un chargement en pression hydrostatique superposé à une contrainte axiale déviatorique ; dans ce cas, la cellule doit être placée dans une machine d'essai mécanique pour transmettre le chargement déviatorique à l'échantillon.
- (3) : ou d'imposer un chargement en pression hydrostatique superposé à un chargement thermique, pouvant aller jusqu'à  $T_{max}=200^{\circ}\text{C}$ , voir Fig. B.2. Dans ce cas, la cellule utilise une huile de confinement spécifique, qui transmet à la fois la pression hydrostatique et la chaleur à l'échantillon. Des colliers de chauffage (faits de résistances électriques) assurent le chauffage de l'huile en périphérie de la cellule. Enfin, un boîtier de contrôle, couplé à un thermocouple immergé dans l'huile, assure la régulation de la température de l'huile depuis la température ambiante à la température cible choisie, puis arrête le chauffage dès la cible atteinte. Un second thermocouple fiché dans la tige de drainage de l'échantillon permet la mesure de sa température en surface supérieure.

Dans tous les cas, l'échantillon est protégé de l'huile de confinement par une couche de polymère souple, une manchette en Viton<sup>TM</sup> et des colliers métalliques. En parallèle un passage de fluide est systématiquement permis au travers de l'échantillon, *via* la cellule triaxiale, afin de mesurer la perméabilité du matériau sous charge, voir Fig. B.1 dans le cas d'un écoulement de gaz. En terme de chargement mécanique, une machine d'essai électromécanique Zwick<sup>TM</sup> complète ces cellules d'essai, pour réaliser principalement des compressions uniaxiales, dont le chargement déviatorique mentionné pour la cellule de type (2).

L'identification de lois de comportement nécessite la mesure des contraintes (par l'intermédiaire d'un capteur d'effort ou d'un capteur de pression) et celle des déformations, généralement au moyen de jauges, voir [Chen, 2009]. Un dispositif original de mesure de déplacements radiaux en cellule triaxiale existe au laboratoire : il utilise quatre capteurs de type LVDT placés dans le plan médian de l'échantillon, et situés à  $90^{\circ}$  les uns des autres, voir Fig. B.3.

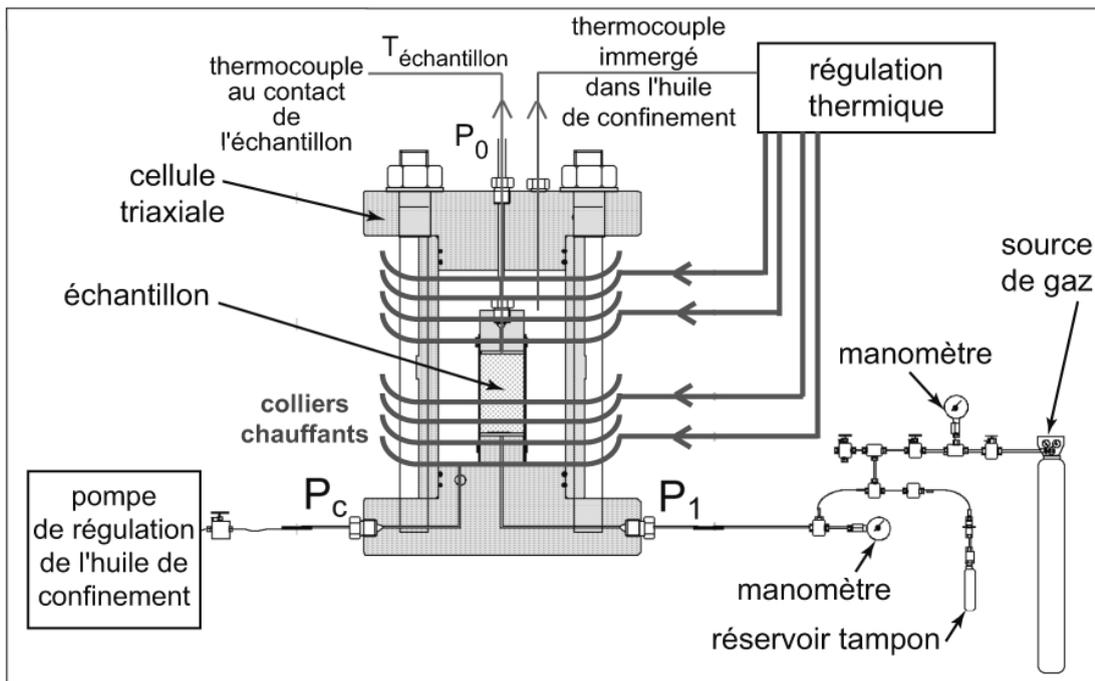


FIG. B.2 – Cellule triaxiale thermique, permettant d'imposer une température uniforme jusqu'à une température  $T_{max}$ , superposée à une contrainte hydrostatique constante (de l'ordre de 5MPa).

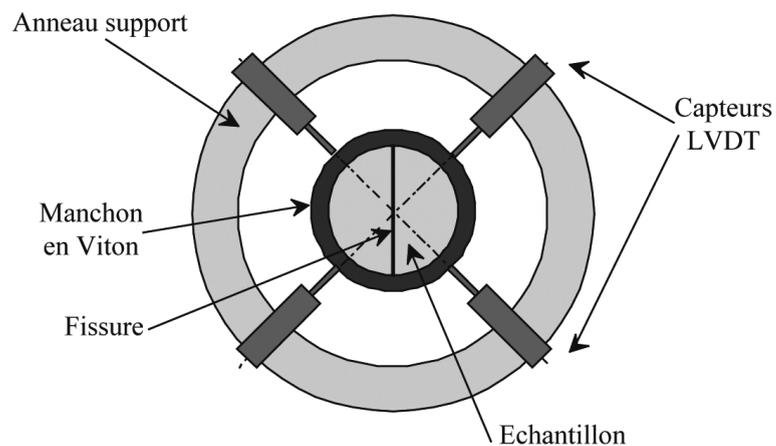


FIG. B.3 – Vue de dessus du dispositif de mesure de déplacements radiaux d'un échantillon cylindrique de révolution. Le dispositif mesure ici l'ouverture ou la refermeture d'une macrofissure diamétrale, réalisée au préalable par essai de fendage, voir [Davy et al., 2007].

Au besoin, il est possible de concevoir, réaliser et mettre au point au laboratoire des expérimentations originales de mesure de perméabilité, de propriétés poro-mécaniques, etc.

### B.1.2 Mesures de propriétés de transport advectif de fluide

Comme on vient de le voir dans la section précédente, la mesure de perméabilité est généralement couplée à un chargement mécanique ou thermo-mécanique, au moyen de l'une des cellules triaxiales décrites ci-dessus.

Différents panneaux comportant des circuits de gaz (conduits, robinets, réservoirs tampons) permettent d'injecter du fluide (généralement un gaz neutre, de l'Argon) de façon continue, stationnaire ou non, à l'une ou aux deux extrémités de l'échantillon confiné en cellule triaxiale, voir Fig. B.1. Des capteurs de pression, et de débit ou de temps, permettent de caractériser le flux de gaz imposé (gradient de pression, débit).

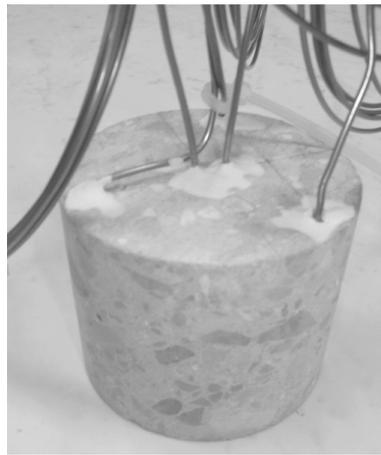


FIG. B.4 – Echantillon de béton CERIB (diamètre 65mm) instrumenté de différents thermocouples situés à proximité de sa surface ou à cœur, afin d'évaluer l'uniformité de la température imposée par la cellule triaxiale thermique, voir [Chen et al., 2007].

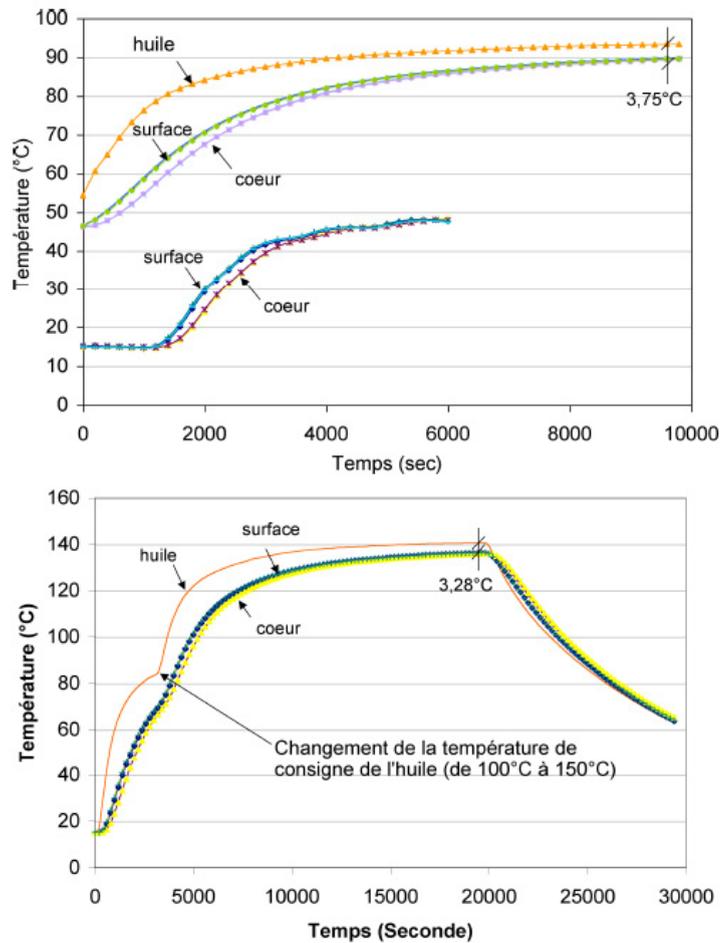


FIG. B.5 – Résultats des essais de chauffage sur échantillon de béton CERIB de diamètre 65mm, montrant la faible différence de température entre la surface et le cœur, et la température de l’huile de confinement située autour du matériau, qui lui impose son chargement thermique, tirés de [Chen et al., 2007]. En haut, on donne le résultat d’un chauffage à  $T_{max}=50^{\circ}\text{C}$ , puis à  $T_{max}=90^{\circ}\text{C}$ . En bas, l’essai va jusqu’à  $T_{max}=140^{\circ}\text{C}$ .

**Uniformité de la température au sein de la cellule triaxiale à chaud.** Lors de l'identification de la perméabilité à chaud, en utilisant la cellule triaxiale représentée Fig. B.2, la température est considérée comme uniforme dans tout le volume de l'échantillon, à tout instant. En effet, des essais préliminaires ont été effectués sur un échantillon de béton de diamètre 65mm instrumenté de plusieurs thermocouples proches de la surface et à cœur, voir Fig. B.4. Lors d'un chauffage, les résultats montrent qu'il y a une différence négligeable entre la température en surface et à cœur, voir Fig. B.5. Ceci valide l'hypothèse faite dans toutes les études ([Chen et al., 2007, Chen et al., 2008, Chen et al., 2009b]), qui sont généralement conduites sur des échantillons de diamètre 37mm.

### B.1.3 Mesures des pression seuil de pénétration de gaz

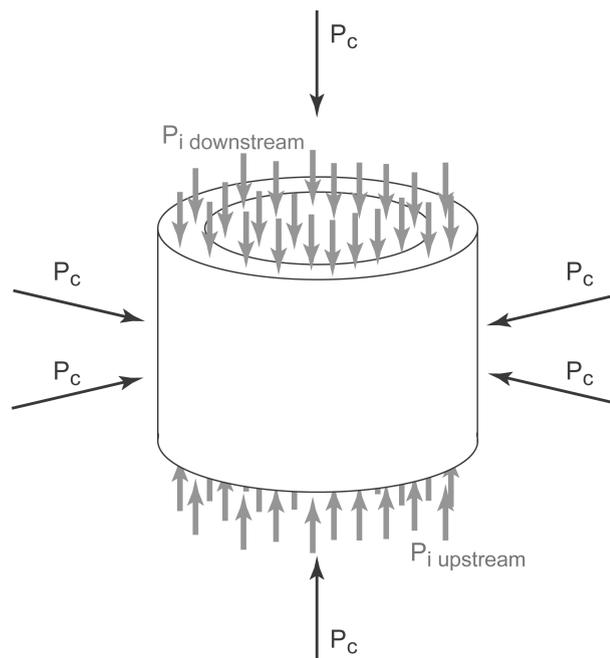


FIG. B.6 – Principe de la maquette cylindrique de révolution reproduisant l'interface entre argilite (anneau extérieur) et la bentonite (cylindre intérieur ou *plug*), et son chargement en contrainte hydrostatique  $P_c$  et en pression interstitielle  $P_i$  *downstream* (côté aval) et  $P_i$  *upstream* (côté amont).

Deux méthodes ont été utilisées au laboratoire sur échantillon initialement complètement saturé en eau. La saturation complète est obtenue par circulation d'eau au travers du matériau. Pour l'argilite ou pour l'interface argilite/bentonite, voir Fig. B.6, on arrête le processus de saturation dès que l'on a atteint des valeurs de perméabilité à l'eau de l'ordre de  $10^{-21} \text{m}^2$ . Après saturation complète à l'eau, les circuits d'eau sont enlevés et remplacés par une tuyauterie permettant le passage de gaz des deux côtés de l'échantillon. On envoie alors une pression  $P_g$  de gaz (généralement de l'Argon) en amont de l'échantillon, par paliers croissants, très lents (de l'ordre de 0,5MPa en 10 jours), et on cherche à mesurer à quelle pression  $P_g$  le gaz traverse le matériau. Dans un premier temps (méthode 1), un tube transparent rempli d'eau a été placé en sortie de cellule triaxiale, sur le circuit relié au réseau poreux du matériau (circuit de drainage) : il permet de visualiser le passage de la première bulle de gaz au travers de l'échantillon par

inspection visuelle, voir Fig. B.7. Il suffit de relier l'apparition de la bulle à la valeur de pression de gaz en amont de l'échantillon.



FIG. B.7 – Dispositif permettant d'observer la première bulle de gaz qui traverse le matériau poreux initialement complètement saturé en eau, dès la pression seuil de pénétration atteinte.

La seconde méthode consiste à mettre en place un petit réservoir d'air, fermé, en sortie du circuit de drainage de l'échantillon, i.e. en aval de celui-ci. Ce réservoir est instrumenté avec un capteur de pression de précision  $\pm 1$ mbar, dont l'augmentation indique potentiellement un passage de gaz. Lors d'une augmentation de cette pression, le réservoir peut aussi être ouvert pour mesurer la présence d'atomes du gaz mis sous pression en amont de l'échantillon, afin d'évaluer s'il y a réellement passage de ce gaz au travers du matériau (testeur Gascheck <sup>TM</sup> de précision  $\pm 1$   $\mu$ l/sec).

#### B.1.4 Mesures de caractéristiques du réseau poreux

Sel	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	IK	NaBr	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
<i>HR</i> (%) à 20°C	97.6±0.5	85.1±0.5	69.9±0.5	59.1±0.5	43.2±0.5	23±0.5

TAB. B.1 – Humidité relative *HR* (%) à 20°C associée à quelques sels utilisés en solution aqueuse sur-saturée au laboratoire.

En l'absence de tout chargement mécanique, il est possible d'établir des isothermes de sorption/désorption, et de mesurer des porosités à l'eau ou à l'éthanol, grâce à différents dispositifs existant au laboratoire. Ils permettent d'imposer une humidité relative, voire une température de séchage contrôlée (enceintes climatiques, étuves, etc.), et d'effectuer des mesures de volume (pesée hydrostatique, pycnomètre) et des pesées fines (au mg près). En particulier, nous disposons d'un ensemble de cloches hermétiques, dont le fond est rempli d'une solution aqueuse sur-saturée en sels, qui impose une humidité relative à l'atmosphère au-dessus d'elle, et donc à tout échantillon

qui y est placé. Le tableau suivant B.1 donne quelques-uns des sels disponibles au laboratoire et l'humidité relative correspondante à 20°C, celle-ci variant avec la température [CEN, 2000].

Par ailleurs, un essai original de mesure du volume de pores connecté sous chargement hydrostatique a été mis au point au laboratoire : il est présenté ci-dessous, à la Section B.5.2.

## B.2 Méthodes d'identification de grandeurs poro-élastiques du matériau homogène isotrope

Pour un matériau poreux donné, différents chemins de chargement permettent d'identifier les paramètres du modèle de comportement poro-élastique linéaire isotrope, voir Section A.2.1. Parmi les plus utiles, voir [Skoczylas et al., 2007, Coussy, 2004], se trouvent les essais en compression hydrostatique (drainés ou non), qui soumettent un échantillon de matériau à une pression de confinement  $P_c$  de sorte que :  $\sigma_m = (1/3) \sigma_{ii} = -P_c$ , ainsi qu'à une pression interstitielle  $p = P_i$  éventuellement non nulle. Les Eqs. (A.47) et (A.58) montrent que les paramètres  $K_b$  et  $b$  (ou plutôt  $K_b$  et  $K_s$ ) sont alors directement accessibles.

### Module d'incompressibilité effective $K_b$

Si la pression de pore  $p$  (ou pression interstitielle  $P_i$ ) reste constante pendant que le confinement varie de  $\Delta P_c$ ,  $K_b$  est déduit de :

$$K_b = -\frac{\Delta P_c}{\Delta \varepsilon_v} \Leftrightarrow \Delta \varepsilon_v = -\frac{\Delta P_c}{K_b} \quad (\text{B.1})$$

où  $\Delta \varepsilon_v$  est la variation de déformation volumique due à la variation de pression de confinement ( $\Delta \varepsilon_v < 0$  quand  $P_c$  augmente). En général, on travaille en conditions drainées, pour lesquelles  $p = P_i = P_{atm}$  comme dans l'étude [Chen et al., 2009a], sinon  $P_i$  est maintenue constante en laissant sortir (ou entrer) des petites quantités de fluide du réseau poreux [Lion et al., 2005b].

En pratique, le module effectif drainé  $K_b$  est identifié comme la pente de la droite interpolant des données  $(\varepsilon_v, P_c)$  lors d'une décharge partielle. Par exemple, dans l'étude [Chen et al., 2009a], à chaque palier de confinement  $P_c$  de 10 MPa (ou 12 MPa), 15 MPa, 20 MPa et 25 MPa, la décharge effectuée est  $\Delta P_c = 5$  MPa. En effet, lors d'une décharge, on relâche principalement de l'énergie élastique sans ouvrir significativement les éventuelles micro-fissures du matériau, comme la bonne linéarité des données  $(\varepsilon_v, P_c)$  le montre.

### Module d'incompressibilité de la matrice solide $K_s$

Comme le rappelle [Coussy, 2004], pour un accroissement identique de la pression de confinement et de la pression interstitielle, i.e. quand  $\Delta P_c = \Delta P_i$  (ou  $\Delta \sigma_m = -\Delta p$ ), la variation de déformation volumique mesurée  $\Delta \varepsilon_v$  est exactement égale à la variation de déformation volumique de la matrice solide  $\Delta \varepsilon_v^s$ . Ainsi, en combinant l'Eq. (A.47) écrite sous forme d'une variation des grandeurs concernées :  $\Delta \sigma_m = K_b \Delta \varepsilon_v - b \Delta p$  et l'Eq. (A.58) :  $b = 1 - \frac{K_b}{K_s}$ , pour un accroissement de contrainte hydrostatique et de pression interstitielle identiques (au signe près)  $\Delta \sigma_m = -\Delta p$ , il vient que  $\Delta p = -K_s \Delta \varepsilon_v$ . De plus, la partition des contraintes donne que :  $\sigma_m = \sigma_m^s + \sigma_m^f$ , avec  $\sigma_m^s = (1 - \phi_0) K_s \varepsilon_v^s$  et  $\sigma_m^f = -\phi_0 p$ , voir Eqs. (A.54) à (A.56), d'où en terme de variation des grandeurs :  $\Delta p = -K_s \Delta \varepsilon_v^s$ . On retrouve bien que  $\Delta \varepsilon_v = \Delta \varepsilon_v^s$ . Le module de compressibilité de la matrice solide est donc déduit de l'équation suivante :

$$K_s = -\frac{(\Delta P_c = \Delta P_i)}{(\Delta \varepsilon_v = \Delta \varepsilon_v^s)} \quad (\text{B.2})$$

Toutefois, expérimentalement, il est délicat d'imposer  $\Delta P_c = \Delta P_i$  : la moindre surpression interstitielle au-delà de  $\Delta P_i$  rend la pression dans l'échantillon (protégé dans une membrane imperméable) supérieure à la pression d'huile de confinement, ce qui provoque des fuites d'huile (et/ou de gaz interstitiel), et donc la fin prématurée de l'essai en cours. En pratique, les variations de pression interstitielle  $\Delta P_i$  restent faibles par rapport à la pression de confinement et à ses variations  $\Delta P_c$ .

Pour déterminer  $K_s$ , on effectue un essai par *changement de la pression interstitielle* (*change in pore pressure test*) [Skoczylas et al., 2007], également recommandé par [Coussy, 2004]. Il se compose de deux étapes successives. Premièrement, on impose une augmentation  $\Delta P_c$  de la pression de confinement en conditions drainées ( $P_i = P_{atm}$ , et on mesure  $\Delta \varepsilon_{v1} = -(\Delta P_c / K_b)$ ). Deuxièmement, on impose une augmentation de la pression interstitielle  $\Delta P_i < \Delta P_c$ , tout en maintenant la pression de confinement constante, et on mesure  $\Delta \varepsilon_{v2}$ . Cette variation de la déformation volumique du matériau dépend linéairement de  $\Delta P_i$  via un module intermédiaire  $H$  :

$$\Delta \varepsilon_{v2} = \frac{\Delta P_i}{H} \quad (\text{B.3})$$

Ainsi  $\Delta \varepsilon_{v2} > 0$  quand la pression interstitielle est augmentée. On suppose ensuite cette relation linéaire toujours valable jusqu'à  $\Delta P_c = \Delta P_i$ , bien qu'on ne charge pas réellement le matériau jusque là, pour les raisons évoquées ci-dessus. Alors après la première étape d'augmentation de la pression de confinement, et après la seconde, extrapolée jusqu'à  $\Delta P_c = \Delta P_i$ , le matériau poreux s'est déformé de :

$$\Delta \varepsilon_v = -(\Delta P_c = \Delta P_i) / K_s = \Delta \varepsilon_{v1} + \Delta \varepsilon_{v2} = -(\Delta P_c / K_b) + (\Delta P_i / H) \quad (\text{B.4})$$

Et on a finalement :

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_b} - \frac{1}{H} \quad (\text{B.5})$$

On notera que contrairement à  $K_b$ , le module  $H$  est déterminé lors de phases de charge (et pas de décharge).

### Coefficient de Biot

Le coefficient de Biot est un paramètre clé du couplage poro-mécanique, et différents travaux existent afin de l'évaluer pour des matériaux poreux variés (argilite [Homand et al., 2004, Bemer et al., 2004], mortiers [Chen et al., 2009a] notamment). On peut le déterminer presque directement par un essai à pression de confinement constante, en faisant varier la pression interstitielle de  $\Delta P_i$ , voir [Sibaï, 1990, Lion et al., 2005b]. Cet essai est équivalent à la deuxième partie de l'essai par changement de la pression interstitielle, décrit pour évaluer  $K_s$ , voir paragraphe précédent. On obtient ainsi :

$$b = K_b \frac{\Delta \varepsilon_{v2}}{\Delta P_i} \quad (\text{B.6})$$

i.e.  $b = K_b / H$ . Le coefficient  $b$  étant déduit du même essai par changement de la pression interstitielle que  $K_s$ , son expression correspond à la combinaison des Eqs. (A.58) et (B.5).

### Applicabilité aux matériaux à matrice cimentaire

Les Eqs. (B.1), (A.58) et (B.5) sont valables pour une matrice solide supposée homogène. Or, dans le cas des matériaux à matrice cimentaire, la matrice solide est constituée de fortes hétérogénéités, dont les agrégats de sable entourés de pâte de ciment, elle-même étant constituée de plusieurs phases (les C-S-H, la portlandite, etc.), voir Chapitre 4. Les modules ( $K_b$ ,  $H$  et  $K_s$ ) sont

déduits de mesures moyennes de déformations (données par des jauges) et de pression (en amont et en aval ou au voisinage de l'échantillon), en supposant la matrice solide homogène à l'échelle de ces mesures. Ainsi, en plus de dimensions d'échantillons suffisamment importantes pour être représentatives d'un comportement macroscopique moyen (présence de plusieurs V.E.R. dans son volume), les dimensions des jauges sont choisies pour être représentatives de la déformation moyenne en surface à l'échelle macroscopique, et les mesures de pression représentent une moyenne prise *via* un manomètre placé au voisinage immédiat de l'échantillon (tout près de ses extrémités). En bref, les mesures présentées dans les chapitres du document principal correspondent donc à des propriétés poro-élastiques macroscopiques, telles que les hétérogénéités de la matrice solide à l'échelle microscopique sont moyennées.

### B.3 Méthodes d'identification de la perméabilité

Les propriétés de transport advectif des milieux poreux sont évaluées par leur perméabilité intrinsèque  $K$ . Plusieurs méthodes de mesure sont présentées ci-dessous pour le milieu complètement saturé, qui permettent de limiter les temps d'essai, de choisir la nature du fluide (gaz ou liquide), ou de travailler en température (chauffage ou refroidissement). Par ailleurs, en régime d'écoulement diphasique, nous expliquons comment il est possible d'évaluer la perméabilité relative à chacun des fluides en présence.

#### B.3.1 Cas des matériaux poreux saturés

Différentes méthodes existent pour mesurer la perméabilité  $K$  d'un matériau poreux saturé, selon l'ordre de grandeur de  $K$ , et donc selon le temps nécessaire pour effectuer la mesure ([Skoczylas and Fleureau, 2003]). Généralement, il s'agit d'imposer un écoulement unidimensionnel, permanent ou transitoire, de fluide au travers d'un échantillon de matériau cylindrique de révolution placé dans une cellule d'essai (triaxiale pour nos essais). La méthode exacte de mesure dépend de la nature du fluide (gaz ou liquide). On doit également apporter une correction à la mesure si elle est faite en conditions de chargement non isotherme. Quelle que soit la méthode retenue, une attention particulière est apportée au calibrage des pressions, des débits et au contrôle de l'absence de fuites, de la géométrie de l'écoulement, etc.

#### Mesure de la perméabilité en régime quasi-permanent d'injection et conditions isothermes

Une méthode par injection continue de fluide suffit généralement à mesurer des perméabilités  $K$  supérieures à  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>.  $K$  est déduit directement de la loi de Darcy à partir du débit ou de la différence de pression de fluide imposée, voir [Skoczylas, 1996]; [Meziani and Skoczylas, 1999]; [Loosveldt et al., 2002]. Elle est rappelée en détail ci-dessous.

A température donnée  $T_0$  (généralement la température ambiante), on soumet un échantillon cylindrique (de section  $A$  et longueur  $L$ ) à une pression de fluide donnée  $P_1$  en amont, et à la pression atmosphérique  $P_0$  en aval, avec  $P_0 < P_1$ , voir Figure B.8. L'écoulement fluide est supposé unidimensionnel, et dirigé suivant l'axe  $\vec{x}$  de l'échantillon. Les variations de hauteur (effets de la pesanteur) sont négligées par rapport aux différences de pression. Alors, pour un milieu parfaitement saturé de fluide, la loi de Darcy se simplifie sous la forme :

$$V_x = -(K/\mu) \frac{dp(x)}{dx} \quad (\text{B.7})$$

où  $V_x$  est la vitesse moyenne du fluide à  $x$  donné,  $K$  est la perméabilité suivant  $\vec{x}$ , et  $\mu$  est la viscosité du fluide.  $\mu$  est extrait de tables de données standard en fonction du fluide choisi, pour la température d'essai utilisée  $T_0$ . Lorsque le fluide utilisé est du gaz, on dit que  $K$  est une perméabilité *apparente*, dont l'effet Klinkenberg doit être déduit, voir Annexe A.

Pour déduire  $K$  de l'Eq. (B.7),  $V_x$  est mesuré à partir du débit volumique moyen  $Q_v^{moy} = V_x * A$  à travers l'échantillon de section  $A$ .

Le gradient de pression de pore  $\frac{dp(x)}{dx}$  est déterminé par simple dérivation des profils de pression donnés par les Eqs. (A.68) et (A.69), selon que l'on utilise un gaz ou un liquide comme fluide interstitiel.

Pour un gaz, on utilise le gradient de pression en  $x = 0$ , situé aussi près que possible de l'endroit où le débit volumique  $Q_v^{moy}$  est mesuré :

$$\left( \frac{dp(x)}{dx} \right)_{gaz} (x=0) = -\frac{(P_1^2 - P_0^2)}{2 L P_1} \quad (\text{B.8})$$

Pour un liquide, le gradient est constant quel que soit  $x$  compris entre 0 et  $L$  :

$$\left( \frac{dp(x)}{dx} \right)_{liquide} = -\frac{(P_1 - P_0)}{L} \quad (\text{B.9})$$

**Utilisation de liquide comme fluide interstitiel.** Du raisonnement précédent, on déduit que lors de l'écoulement permanent, horizontal (ou dont les effets inertiels peuvent être négligés), d'un fluide incompressible, visqueux newtonien, dans un milieu homogène et isotrope, la loi de Darcy donne :

$$K = \frac{\mu L Q_v^{moy}}{A (P_1 - P_0)} \quad (\text{B.10})$$

où  $Q_v^{moy}$  est le débit volumique moyen (souvent mesuré à partir du débit massique, donné par une pesée à intervalle de temps donné),  $(P_1 - P_0)$  est la différence de pression interstitielle entre l'entrée et la sortie de l'échantillon, évaluée par des manomètres, et  $\mu$  est la viscosité du fluide.  $A$  et  $L$  sont, respectivement, l'aire de section et la longueur du milieu considéré, mesurés suivant l'axe de l'écoulement.

**Utilisation de gaz comme fluide interstitiel.** Dans le cas d'un gaz utilisé comme fluide interstitiel, il n'existe pas à notre connaissance de débitmètre standard pour les gammes de pression nécessaires pour les matériaux testés habituellement au laboratoire (matériaux à matrice cimentaire, géomatériaux), aussi une méthode originale en régime "quasi-stationnaire" a été conçue et validée [Skoczylas, 1996] ; [Meziani and Skoczylas, 1999].

Le principe général de l'essai consiste à appliquer une pression d'injection de gaz à l'extrémité amont de l'échantillon via un réservoir tampon de volume  $V_1$  déterminé (0,2 à 0,6 litre en général), puis de mesurer la variation de cette pression d'injection en fonction du temps, ce qui permet de déterminer le débit massique  $Q_{mass}$  puis le débit volumique  $Q_v^{moy}$ .

Ainsi, un réservoir tampon est mis en place entre l'échantillon et une source extérieure de gaz (réservoir), voir Fig. B.8. On laisse s'écouler le gaz depuis la source extérieure *via* le réservoir tampon et l'échantillon jusqu'à obtenir un régime stationnaire : en amont de l'échantillon, le gaz est à la pression  $P_1$ , et à son aval, il est à la pression atmosphérique  $P_0$ . Ensuite, en  $t = 0$ , on isole le système (réservoir tampon+échantillon) de la source extérieure de gaz. Le temps  $\Delta t$

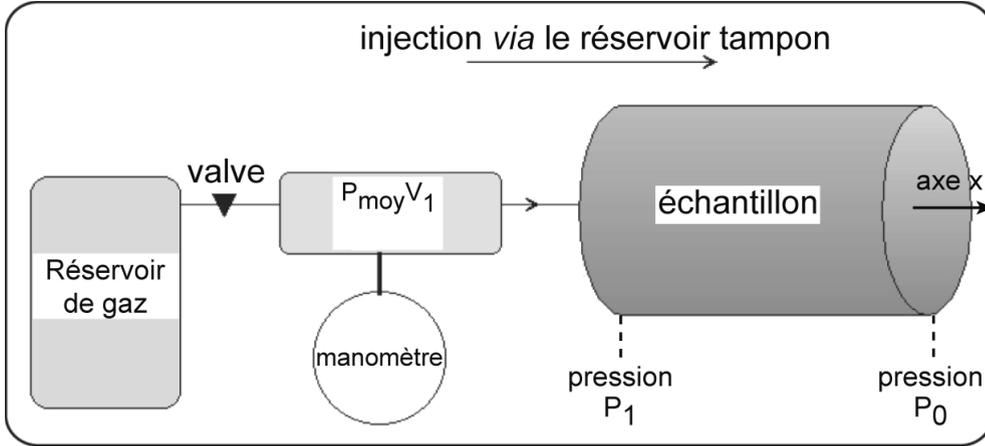


FIG. B.8 – Principe de l'essai de perméabilité par écoulement de gaz en régime quasi permanent.

pour passer d'une pression  $P_1$  à une pression  $P_1 - \Delta P_1$  est enregistré, avec  $\Delta P_1$  inférieur à  $P_1$  de deux ordres de grandeur. Pendant le temps  $\Delta t$ , l'écoulement de fluide est supposé constant en amont de l'échantillon et à la pression moyenne  $P_{moy} = P_1 - \Delta P_1/2$ . On suppose qu'il n'y a pas de chute de pression entre la sortie du réservoir tampon et l'entrée de l'échantillon, qui est donc à la pression  $P_{moy}$ . Le fluide est supposé parfait, et la température constante. En pratique, les essais sont effectués en chambre isotherme.

La perte de masse  $\Delta m$  dans le réservoir pendant le temps  $\Delta t$  s'écrit :

$$\Delta m = Q_{mass} \Delta t = \Delta \rho V_1 \quad (\text{B.11})$$

où  $Q_{mass}$  est le débit massique,  $\Delta \rho$  est la variation de masse volumique du gaz due à l'écoulement hors du réservoir tampon de volume  $V_1$ . Simultanément, la pression diminue de  $\Delta P_1$  pendant  $\Delta t$ , avec  $\Delta P_1 \ll P_{moy}$ . La loi des gaz parfaits appliquée au fluide à température constante  $T_0$  montre que :

$$\frac{\Delta P_1}{P_{moy}} = \frac{\Delta \rho}{\rho_{moy}(T_0)} \quad (\text{B.12})$$

où  $\rho_{moy}(T_0)$  est la masse volumique moyenne du gaz à  $T_0$ , évaluée pendant  $\Delta t$ . On relie alors le débit massique au débit volumique moyen :  $Q_{mass} = Q_v^{moy} \rho_{moy}$ , d'où :

$$Q_v^{moy} = \frac{V_1 \Delta P_1}{P_{moy} \Delta t} \quad (\text{B.13})$$

Pour une injection de gaz à température constante, la perméabilité *apparente*  $K$  suivant  $\vec{x}$  s'écrit donc :

$$K = \frac{\mu Q_v^{moy}}{A} \frac{2LP_{moy}}{(P_{moy}^2 - P_0^2)} = \frac{2\mu LV_1}{A} \frac{\Delta P_1}{\Delta t (P_{moy}^2 - P_0^2)} \quad (\text{B.14})$$

En particulier, cette expression est supposée valable pour un échantillon cylindrique macro-fissuré dans un plan diamétral, voir Fig. B.9. En effet, bien que le gaz s'écoule préférentiellement le long de la fissure plutôt que suivant toute sa section, le débit volumique se conserve dans toute section droite de l'écoulement. Enfin, on qualifie la perméabilité ainsi mesurée d'*intrinsèque* au matériau car le fluide gazeux utilisé, généralement un gaz inerte, n'a pas d'influence sur le comportement hydraulique du matériau.

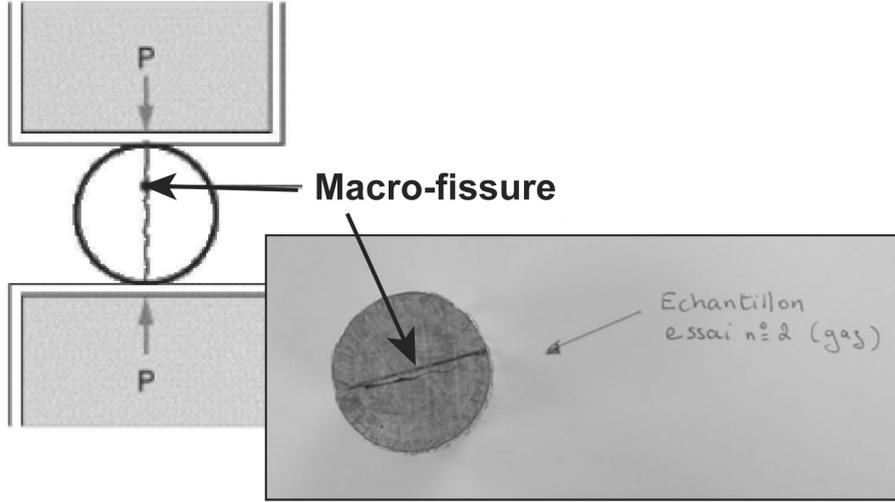


FIG. B.9 – Exemple d'échantillon fendu diamétralement par essai brésilien. Cas de l'argilite de Bure.

### Mesure de la perméabilité en régime quasi-permanent d'injection de gaz et conditions non isothermes

Lors d'un essai sous température, lors duquel l'échantillon est soumis à une température uniforme  $T$  à tout instant, il faut apporter des corrections pour calculer la perméabilité. En effet, dans l'Eq. (B.14), il faut tenir compte de la viscosité du gaz (ici de l'Argon) qui augmente avec la température selon la loi [Weast et al., 1995] :

$$\mu(T) = \mu_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0.72} ; T_0 = 300K \quad (\text{B.15})$$

où  $\mu_0 = 2.283 \times 10^{-5}$  Pa.s pour l'Argon [Weast et al., 1995].

A cette correction, il faut ajouter celle qui permet de calculer le débit volumique  $Q_v^{moy}(T)$  à l'entrée de l'échantillon [Montigny and Skoczylas, 2006]. Le dispositif expérimental est tel que le gaz s'écoule depuis le réservoir tampon, qui est à la température  $T_0$ , jusqu'à l'échantillon qui est à la température  $T$ . La conservation de la masse de gaz entre la sortie du réservoir et l'extrémité amont de l'échantillon impose la conservation du débit massique :  $Q_{mass}(T_0) = Q_{mass}(T) = Q_{mass}$ . Le débit massique est relié au débit volumique moyen  $Q_v^{moy}(T)$  par :  $Q_{mass} = Q_v^{moy}(T)\rho_{moy}(T) = Q_v^{moy}(T_0)\rho_{moy}(T_0)$ . La pression entre le réservoir et l'entrée de l'échantillon est constante et vaut  $P_{moy}$ , d'où la loi des gaz parfaits :  $\rho_{moy}(T) = \frac{T_0}{T}\rho_{moy}(T_0)$ . On en déduit que :

$$Q_v^{moy}(T) = \left( \frac{T}{T_0} \right) Q_v^{moy}(T_0) ; T_0 = 300K \quad (\text{B.16})$$

où  $Q_v^{moy}(T_0)$  est le débit volumique moyen à  $T_0 = 300K$  en sortie du réservoir tampon. L'utilisation des relations précédentes permet de calculer la perméabilité  $K(T)$  par :

$$K(T) = \frac{\mu(T)Q_v^{moy}(T)}{A} \frac{2LP_{moy}}{(P_{moy}^2 - P_0^2)} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.72} \frac{\mu_0 Q_v^{moy}(T_0)}{A} \frac{2LP_{moy}}{(P_{moy}^2 - P_0^2)} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.72} K_0 \quad (\text{B.17})$$

où  $K(T)$  est la perméabilité *apparente* à la température  $T$ ,  $K_0$  est la perméabilité apparente à  $T_0 = 300K$ . Dans la suite, on considère que  $K_0$  est la perméabilité apparente à la température ambiante : on ne prend pas en compte l'influence des variations de la température ambiante.

### Mesure de la perméabilité intrinsèque en écoulement quasi-permanent de gaz : prise en compte de l'effet Klinkenberg

Comme détaillé en Annexe A, l'effet Klinkenberg rend compte du glissement des molécules de gaz aux parois du réseau poreux. Quand la pression de gaz augmente, ce phénomène induit une perméabilité dite *apparente*  $K_{app}$ , plus faible que la perméabilité réelle (ou intrinsèque) du matériau. Cet effet est pris en compte *via* la relation suivante due à [Klinkenberg, 1941] :

$$K_{app}(T) = K_{int}(T) \left( 1 + \frac{\beta(T, r)}{P_m} \right) \quad (\text{B.18})$$

où  $K_{app}(T)$  est la perméabilité apparente à la température  $T$ ,  $K_{int}(T)$  est la perméabilité intrinsèque à la température  $T$ ,  $\beta(T, r)$  le coefficient de Klinkenberg à la température  $T$  et  $P_m$  est la pression moyenne dans l'échantillon donnée par :

$$P_m = \frac{P_1 + P_0}{2} \quad (\text{B.19})$$

On rappelle qu'en amont de l'échantillon, le gaz est à la pression  $P_1$ , et à son aval, il est à la pression atmosphérique  $P_0$ , et que  $P_m \neq P_{moy} = P_1 - \Delta P_1/2$ . La Figure B.10 montre alors comment la perméabilité intrinsèque peut être obtenue expérimentalement à partir des mesures de perméabilité apparente effectuées à différentes pressions moyennes  $P_m$  dans l'échantillon.

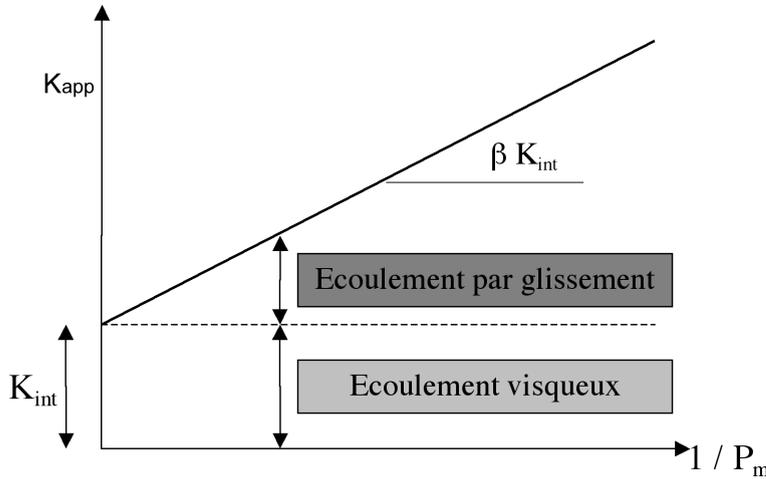


FIG. B.10 – Détermination de la perméabilité intrinsèque en tenant compte de l'effet Klinkenberg, tirée de [Lion, 2004].

$K_{int}$  est l'ordonnée à l'origine de l'interpolation linéaire  $K_{app}(\frac{1}{P_m})$ ,  $\beta K_{int}$  est la pente de cette interpolation linéaire. Le coefficient de Pearson  $R^2$  caractérise la qualité de l'interpolation linéaire : plus  $R^2$  est proche de 100%, plus les points expérimentaux suivent une évolution linéaire.

Quand au coefficient de Klinkenberg  $\beta$ , des études antérieures (dont [Klinkenberg, 1941], [Montigny and Skoczylas, 2006]) montrent qu'il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\beta(T, r) = A \frac{\mu(T)}{r} \sqrt{T} \quad (\text{B.20})$$

où  $A$  est une constante et  $r$  un rayon moyen de pore. Dans l'expression ci-dessus,  $\beta$  varie donc avec la température  $T$  ( $\mu$  également) et aussi avec le rayon moyen de pore  $r$ . Si on se réfère à l'Eq. (B.15) donnant  $\mu(T)$ , le coefficient  $\beta$  suit donc une variation en  $T^{1.22}$ .

Introduisons  $\beta_0$ , coefficient de Klinkenberg à la température ambiante  $T_0$ . Alors, si le rayon moyen de pore  $r$  ne varie pas, on a :

$$\beta(T, r) = \beta_0(r) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.22} \quad (\text{B.21})$$

On détermine  $\beta_0$  à  $T_0$ , puis, connaissant  $T$ , on en déduit

$$\beta_{(Th.)} = \beta_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.22} \quad (\text{B.22})$$

Si le rayon moyen de pore  $r$  n'a pas été modifié entre  $T_0$  et  $T$ , alors  $\beta(T, r)$ , déterminé par interpolation linéaire, est égal à  $\beta_{(Th.)}$ . Par contre, si la microstructure a évolué,  $\beta_{(Th.)} \neq \beta(T, r)$ .

**Remarque :** Il faut néanmoins que cette différence soit bien marquée pour être interprétée significativement, ce qui n'est pas toujours le cas, voir [Chen et al., 2007, Chen et al., 2008].

### Mesures de perméabilité en régime transitoire (ou *pulse test*)

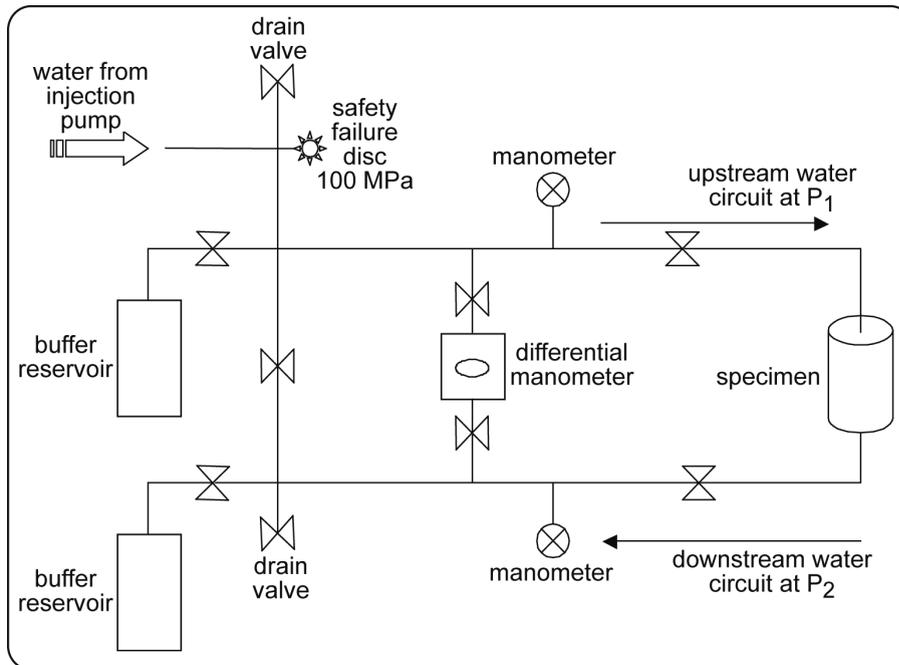


FIG. B.11 – Principe de l'essai de perméabilité en régime transitoire d'écoulement ou *pulse test*.

Pour des valeurs de perméabilité inférieures à  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>, la mesure expérimentale en régime permanent d'écoulement peut nécessiter des semaines, voire des mois, avant d'obtenir le moindre résultat. Ainsi, une méthode en régime transitoire d'écoulement est préférable, telle que la technique du *pulse test* ([Brace et al., 1968]) ou la méthode harmonique ([Jouanna and Fras, 1979]).

La méthode du *pulse test*, telle que décrite par [Brace et al., 1968], et utilisée au laboratoire, consiste à imposer un gradient de pression initial à un échantillon cylindrique de révolution et à mesurer l'évolution de ce gradient avec le temps. La perméabilité est déduite d'un calcul inverse. L'essai est fait systématiquement en chambre isotherme, pour éviter les perturbations des mesures liées aux variations thermiques.

Concrètement, l'échantillon est placé entre deux réservoirs tampons de volume  $V_1$  (en amont) et  $V_2$  (en aval) et situés à la même pression statique initiale, de sorte que la pression statique  $P_1$  en amont et la pression statique  $P_2$  en aval de l'échantillon sont égales au début de l'essai :  $P_1(t = 0) = P_2(t = 0) = P_0$ . En  $t = 0^+$ , un gradient de pression est appliqué sous la forme d'un accroissement de la pression dans le réservoir tampon situé en amont de l'échantillon :  $P_1(t = 0^+) = P_0 + \Delta P_1$ . On mesure alors en continu l'évolution de la différence de pression  $(P_1 - P_2)(t)$  entre les deux extrémités de l'échantillon, voir Fig.B.11. Comme alternative au calcul par éléments finis [Skoczylas and Henry, 1995], une méthode analytique simplifiée effectuant un calcul inverse de la perméabilité  $K$  ([Hsieh et al., 1981]; [Neuzil et al., 1981]; [Skoczylas and Henry, 1995]; [Dana and Skoczylas, 1999]) propose d'interpoler  $(P_1 - P_2)(t)$  par une fonction exponentielle de la forme suivante :

$$P_1(t) - P_2(t) = \Delta P_1 \exp(-c K t) \quad (\text{B.23})$$

$$\text{où } c = \frac{A P_f}{\mu L} \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \quad (\text{B.24})$$

$$\text{et } P_f = P_0 + \Delta P_1 \frac{V_1}{(V_1 + V_2)} \quad (\text{B.25})$$

$c$  est une constante qui dépend du dispositif expérimental,  $A$  est l'aire de la section droite de l'échantillon,  $L$  est la longueur de l'échantillon,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide,  $P_f$  la pression statique finale (quand les deux pressions  $P_1(t)$  et  $P_2(t)$  se sont équilibrées), et  $K$  la perméabilité recherchée. En réalité,  $c$  dépend des volumes  $V_1$  et  $V_2$  des réservoirs tampons, mais également de la compressibilité du fluide, de la compressibilité des réservoirs et des tuyauteries, du coefficient d'accumulation de l'échantillon, et de facteurs externes tels que les variations de température de l'environnement. Le coefficient d'accumulation de l'échantillon est un paramètre poro-mécanique : il caractérise la masse de fluide que l'échantillon est capable d'accumuler dans sa porosité connectée avant d'y obtenir une variation de pression significative. Par exemple, dans l'article [Chen et al., 2009a], le paramètre  $c$  est pris égal à  $2,2 \cdot 10^{14}$  m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, valeur identifiée dans l'étude [Lion et al., 2004b] sur un calcaire de Bourgogne, avec des volumes de réservoirs tampons comparables dans les deux cas :  $V_1 = V_2 = 0,665 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup> dans [Chen et al., 2009a] et  $V_1 = 2$  litres et  $V_2 = 1$  litre dans [Lion et al., 2004b]. Le volume des réservoirs tampons est calibré en fonction de l'ordre de grandeur de la perméabilité à mesurer (il est d'autant plus petit que la perméabilité à mesurer est faible). Ainsi, le dépouillement de l'essai permet d'accéder à des valeurs de perméabilité inférieures à  $10^{-20}$  m<sup>2</sup> en quelques heures, comme dans le cas des grès GDF, voir Chapitre 3. Le fluide interstitiel peut être aussi bien un liquide (eau, éthanol) qu'un gaz. Lorsqu'on les compare aux essais en régime permanent sur le même matériau et avec le même fluide (eau), les essais par *pulse test* ont une précision meilleure, de l'ordre de 5 % [Skoczylas and Fleureau, 2003].

### B.3.2 Mesures de perméabilité en écoulement diphasique

Le modèle suivant a été utilisé par [Dana and Skoczylas, 2002]. Pour l'écoulement unidimensionnel simultané et dans le même sens d'un fluide incompressible (liquide) et d'un fluide compressible assimilable à un gaz parfait, au sein d'un milieu poreux isotrope, indéformable et en négligeant l'effet de la pesanteur, la loi généralisée de Darcy peut s'écrire :

$$Q_g/A = K \frac{k_{rg}}{\mu_g} \frac{p_{moy} (p_1^g - p_2^g)}{p_2^g L} \quad (B.26)$$

$$Q_l/A = K \frac{k_{rl}}{\mu_l} \frac{(p_1^l - p_2^l)}{L} \quad (B.27)$$

où  $K$  est la perméabilité intrinsèque,  $L$  (resp.  $A$ ) est la longueur (resp. l'aire) de l'échantillon soumis à l'écoulement,  $Q_l$  est le débit de liquide et  $Q_g$  est le débit de gaz,  $p_1^\alpha$  est la pression du fluide  $\alpha$  (gaz ou liquide) en entrée de l'échantillon et  $p_2^\alpha$  est la pression du fluide  $\alpha$  en sortie,  $p_{moy}^g = (p_1^g + p_2^g)/2$  est la pression moyenne de gaz dans l'échantillon ;  $(p_1^g - p_2^g) = (p_1^l - p_2^l)$  : les différences de pression entre les deux fluides (l) et (g) sont identiques, c'est-à-dire que la pression capillaire est identique en entrée et en sortie de l'échantillon.

## B.4 Outils statistiques simples

Il existe des tests statistiques simples ([Abramowitz and Stegun, 1974]) permettant de s'assurer que pour la mesure d'un même paramètre, la différence entre deux populations de résultats est significative. Ce type de test nous a été utile pour comparer l'évolution des rapports de contraintes  $K_\mu$  et  $K_{cv}$  pour les matériaux granulaires, lorsqu'on change la vitesse de sollicitation la taille moyenne de grain ou le contenu en eau w(%), voir [Davy et al., 2004a]. Nous l'avons également utilisé pour analyser la variation des modules de compressibilité  $K_b$  et  $K_s$  en fonction du niveau de traitement thermique subi et à niveau de confinement donné, voir [Chen et al., 2009a].

Soit  $K$  le paramètre étudié. On suppose que l'on dispose de deux populations A et B de valeurs mesurées pour  $K$  :  $K_A$  et  $K_B$ , qui ne diffèrent que d'une condition expérimentale. Par exemple, la population A peut être l'ensemble des modules de compressibilité  $K_{bA}$  mesurés pour un mortier normalisé dans son état de référence (étuvage à 60°C jusqu'à stabilisation de sa masse), et la population B celle des modules de compressibilité  $K_{bB}$  mesurés pour le même matériau après un traitement thermique à 400°C, voir [Chen et al., 2009a].

Le test statistique suppose qu'on dispose d'une infinité de réalisations (i.e. de mesures expérimentales) pour chaque population, et que chaque population est distribuée uniformément (même probabilité d'occurrence pour toutes les valeurs du paramètre). En pratique, le test a été utilisé à partir de deux ou trois réalisations seulement. Pour chaque population de données, on détermine alors sa moyenne  $K_{moy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n K_i$  et son écart type  $\sigma_b = \sqrt{\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n (K_i - K_{moy})^2}$ . La distribution de ces données expérimentales (i.e. la fonction qui décrit le nombre d'essais donnant une même valeur de  $K$ , ou densité de probabilité) est supposée gaussienne.

Ainsi, les valeurs moyennes de  $K$  obtenues pour les deux populations sont considérées significativement différentes s'il n'y a pas de recouvrement entre les intervalles de confiance  $[(K_{moy} - 2 * \sigma_b); (K_{moy} + 2 * \sigma_b)]$  évalués pour chaque population A et B. Avec les hypothèses retenues, ces intervalles contiennent 95 % des données de leur population [Abramowitz and Stegun,

1974]. Un test plus restrictif consiste à évaluer l'absence de recouvrement entre des intervalles  $[(K_{moy} - 4 * \sigma_b); (K_{moy} + 4 * \sigma_b)]$  pour les deux populations : ils contiennent 99 % des données de chaque population, voir [Chen et al., 2009a]. A l'inverse, un test moins restrictif consiste à considérer significative la différence entre les moyennes  $K_{moy A}$  et  $K_{moy B}$  si les intervalles de confiance  $[(K_{moy A} - \sigma_{b A}); (K_{moy A} + \sigma_{b A})]$  et  $[(K_{moy B} - \sigma_{b B}); (K_{moy B} + \sigma_{b B})]$  n'ont pas d'intersection (i.e. ne se recouvrent pas), voir [Davy et al., 2004a]. Dans ce cas, chaque intervalle ne contient plus que 70 % des données.

## B.5 Méthodes d'identification de la microstructure

Afin de travailler dans le cadre de la poro-mécanique, ou, plus encore, dans celui de la micro-poro-mécanique, une bonne connaissance de la microstructure des matériaux poreux est nécessaire. Dans le premier cas, elle permet de comprendre les origines du comportement macroscopique observé, mais, dans la plupart des cas, en restant au stade de l'interprétation. Nous verrons qu'il a été possible de *valider* nos interprétations sur l'évolution des modules de compressibilité  $K_b$  et  $K_s$  (et donc du coefficient de Biot) d'un mortier normalisé traité thermiquement, dans le cadre des travaux de thèse de X. T. Chen ([Chen, 2009]), au moyen d'un essai original mesurant la variation du volume de pore connecté, voir Section B.5.2. Dans le second cas (micro-poro-mécanique), la première étape permettant le développement du modèle, dite étape de représentation, consiste à décrire la microstructure (matrice et hétérogénéités) de l'échelle du V.E.R. Les étapes suivantes (de localisation puis d'homogénéisation) sont toutes deux basées sur cette description, d'où son importance. Enfin, la réponse du modèle micro-mécanique renseigne sur l'évolution des grandeurs décrites à l'échelle du V.E.R. : cela permet d'expliquer les observations expérimentales à l'échelle macroscopique avec des arguments liés à la microstructure.

Dans ce qui suit, nous évoquons différentes méthodes physiques permettant de caractériser la microstructure des matériaux poreux. Nous donnons l'exemple de deux familles de matériaux poreux qui forment la majorité des contributions des chapitres du document principal : l'argilite de Bure et les matériaux à matrice cimentaire. Trois méthodes particulières, disponibles au laboratoire, sont enfin présentées : la mesure du volume de pore inter-connecté sous chargement hydrostatique, la thermogravimétrie et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

### B.5.1 Un rapide état de l'art : caractérisation de la microstructure des matériaux poreux

Pour tout milieu poreux, on distingue essentiellement deux parties à identifier : le squelette solide, pouvant lui-même être constitué d'un certain nombre de phases <sup>1</sup> solides homogènes, et d'un réseau poreux, connecté ou non.

Selon la définition de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (voir [Sun and Scherer, 2010]), le réseau poreux est constitué de macropores dont la taille est  $> 50$  nm, de mésopores de tailles comprises entre 2-50nm et de micro-pores de tailles  $< 2$ nm. Les pores capillaires correspondent à des tailles de pore supérieures à la dizaine de nanomètres (ordre de grandeur  $10^{-8}$ m), voir Fig. B.16 dans le cas de la pâte de ciment hydraté. Comme expliqué en Annexe A, Section A.3.3, si on représente le réseau poreux comme un ensemble de pores cylindres de taille variable placés en parallèle, on peut déterminer simplement une taille de pore limite entre les domaines où ont lieu l'adsorption/désorption et la capillarité. Pour cela on suppose que l'adsorption commence dès que l'on n'a plus que 5 molécules d'eau en liaison (de type Van der

<sup>1</sup>On rappelle que, par définition, une phase correspond à un arrangement atomique identique, homogène, quel que soit le lieu d'observation de la microstructure.

Waals) avec la surface du pore. Cela revient à avoir 10 molécules pour toute la surface du pore cylindrique. La molécule d'eau faisant environ 3 Angströms, voir [Oduola and Dyke, 1980], il vient que les pores de taille inférieure à l'équivalent de 10 molécules d'eau, soit 3 nanomètres environ, ne sont plus sujets aux phénomènes capillaires, mais à de l'adsorption ou de la désorption des molécules d'eau à leur surface.

Parmi les nombreuses techniques d'investigation de la microstructure dans son ensemble, la plus récente et prometteuse est sans conteste la micro-tomographie tridimensionnelle par rayons X ([Rougelot et al., 2010]), éventuellement associée à l'intercorrélation d'images 3D pour la détermination des champs de déformations dans le volume d'un échantillon sous charge [Lenoir et al., 2007]. Malgré tout, à l'heure actuelle, cette approche reste limitée par la résolution spatiale de la micro-tomographie (de l'ordre du micron [Weitkamp et al., 2010]). Elle est très bien adaptée aux matériaux granulaires, qui subissent de grandes déformations.

Pour l'identification des phases du squelette solide et des pores capillaires, l'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) fournit des informations à des échelles inférieures au micron, jusqu'au dixième de micron en mode rétro-diffusé (BSE). Dans ce mode, la quantification des phases en présence à la surface du matériau est possible, voir ci-dessous. D'autres méthodes existent pour quantifier les phases en présence, telle que la thermogravimétrie, bien adaptée aux matériaux contenant de l'eau liée chimiquement ([Mounanga, 2003]), et que nous décrivons ici également. Les techniques par diffractométrie sont utiles pour quantifier les phases cristallines, notamment pour les matériaux à matrice cimentaire. Les principales sont la diffraction de rayons X [Scrivener et al., 2004b] et la diffraction de neutrons [Castellote et al., 2004]. La diffractométrie de neutrons permet de tester des échantillons de plus grandes dimensions que celle aux rayons X (donc potentiellement plus représentatifs), et elle donne des informations sur les éléments légers (tels l'hydrogène), ce qui est particulièrement adapté aux matériaux cimentaires et à la quantification de leur eau liée. Des techniques à l'échelle nanoscopique existent également [Scrivener and Kirkpatrick, 2008] : les techniques par résonance magnétique nucléaire (RMN) [Richardson, 1999], la Microscopie Electronique à Transmission (sur des lamelles très fines de matériau), la Microscopie à Force Atomique (AFM ou *Atomic Force Microscopy*), la nano-indentation [Constantinides et al., 2003].

### Identification du réseau poreux

En complément des méthodes d'imagerie, la technique la plus répandue pour identifier la morphologie du réseau poreux est sans conteste la Porosimétrie par Intrusion de Mercure (ou MIP, *Mercury Intrusion Porosimetry*), bien qu'elle soit controversée [Diamond, 2000]. Cette technique mesure la quantité de mercure qui pénètre le matériau poreux par paliers croissants de pression, allant généralement jusqu'à environ 210 MPa, avec un angle de contact  $\theta = 130^\circ$  identique à l'intrusion et à l'extrusion. Cela correspond, en utilisant la loi de Laplace pour l'interface mercure/air avec une tension interfaciale  $\gamma = 485\text{mN/m}$ , à un plus petit rayon de pores pénétré de l'ordre de 3 nanomètres. Les pores de taille nanométrique sont qualifiés de mésopores, et sont plus petits que les pores micrométriques, ou capillaires, compris entre 30-300nm [Neville, 1996] : on rencontre les deux types dans la pâte de ciment hydratée, voir ci-dessous. Les échantillons de matériau que l'on peut tester dans un appareil standard, voir [Benachour et al., 2008a, Agostini et al., 2010], est de l'ordre du  $\text{cm}^3$ . Cela suffit pour être représentatif de la microstructure de pâtes de ciment, ou d'argiles, mais cette taille est insuffisante pour caractériser la totalité du V.E.R. des bétons. Par exemple, les CEM I et CEM V de l'ANDRA ne sont caractérisés qu'à l'échelle de leur pâte de ciment, voir [Brue, 2009]. Par ailleurs, un effet d'ombre ([Dana, 1999]) ou de "bouteille d'encre" rend la méthode MIP discutable pour les matériaux à matrice cimentaire [Diamond,

2000] : les pores dont l'accès est plus étroit que le reste de leur volume sont comptabilisés comme entièrement étroits. Ainsi, un certain nombre de micro-pores sera comptabilisé comme des mésopores (de taille comprise entre 2 et 50 nanomètres, selon la définition de l'IUPAC, voir [Sun and Scherer, 2010]) : cet effet n'est pas négligeable pour la pâte de ciment.

Pour évaluer des pores de taille inférieure à celles données par la MIP, la porosimétrie par adsorption/désorption de vapeur d'eau est également très répandue pour les roches [Kate and Gokhale, 2006]. Elle est basée sur la mesure des isothermes de sorption à l'eau, desquels la distribution de taille de pores, la surface spécifique et le volume poreux sont déduits. Pour cela, l'équation d'équilibre thermodynamique de Kelvin est couplée à l'approche multi-couches de [Brunauer et al., 1967], voir [Kate and Gokhale, 2006]. D'autres adsorbats sont régulièrement utilisés, selon la gamme de taille de pores à identifier : azote  $N_2$ , méthanol, etc. [Kate and Gokhale, 2006]. Quant à elle, la thermoporométrie fonctionne à des températures inférieures à zéro ([Sun and Scherer, 2010]), et donne des gammes de pores similaires à la porosimétrie au mercure et aux méthodes d'adsorption. L'avantage est que, contrairement aux méthodes d'imagerie ou à la MIP ou aux méthodes d'adsorption, elle ne nécessite pas de séchage préalable du matériau, ce qui évite de l'endommager [Sun and Scherer, 2010].

Enfin, la spectroscopie par annihilation de positons, ou *Positron annihilation spectroscopy* (PAS), permet d'accéder à la position et à la taille de l'ensemble des pores ou des défauts d'un matériau [Sanders et al., 1998] jusqu'à l'échelle atomique <sup>2</sup>. Elle est très utilisée pour repérer les défauts lacunaires des matériaux métalliques et des semi-conducteurs. Son principal inconvénient est de nécessiter une source radioactive de positons, et donc un appareillage très particulier et relativement lourd.

## Microstructure de l'argilite de Bure

---

<sup>2</sup>Cette technique utilise le fait qu'à proximité d'un électron, un positon se retrouve annihilé (il cesse d'exister). Des photons gamma sont libérés et peuvent être détectés. En injectant des positons dans un solide, on trouvera beaucoup moins d'électrons là où se trouve un vide : la durée de vie des positons sera plus grande que dans le solide. En comparant la fraction de positons qui ont une plus grande durée de vie que ceux qui s'annihilent rapidement, on peut évaluer la présence de vides ou de défauts.

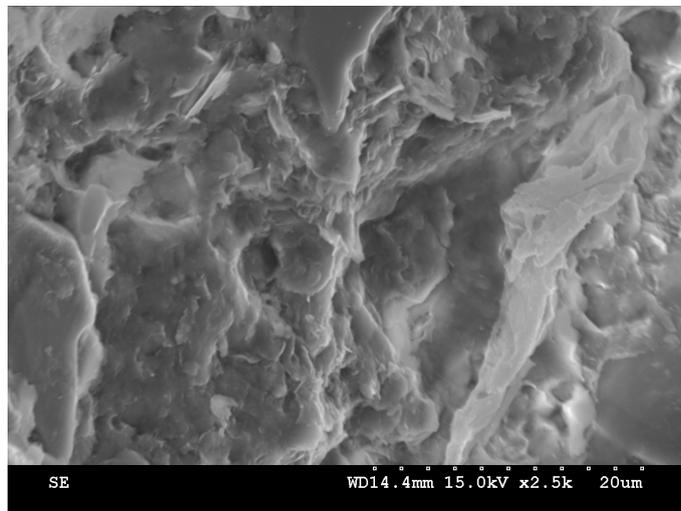


FIG. B.12 – Image d’une surface de fracture de l’argilite de Bure, observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) avec le détecteur d’électrons secondaires (SE).

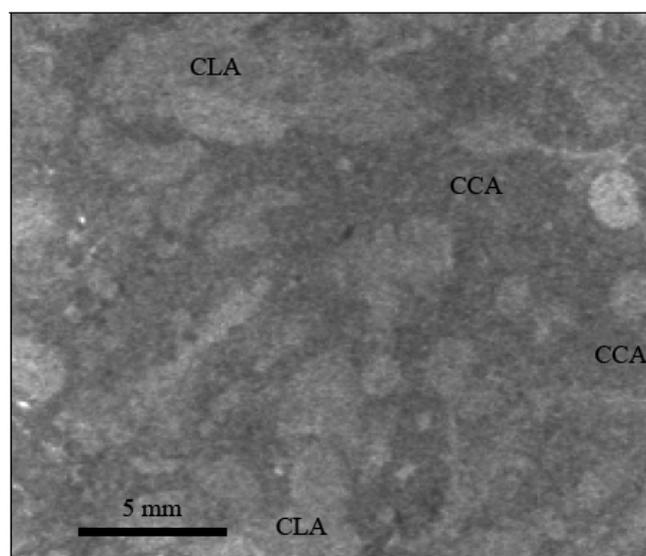


FIG. B.13 – Image de l’argilite de Bure, obtenue par autoradiographie, montrant les zones riches en carbonates (CCA, plus sombres) et celles à dominante argileuse (CLA, plus claires), tiré de [Yven et al., 2007].

Les travaux de [Yven et al., 2007] constituent une base relativement étendue concernant la microstructure de l'argilite de Bure. Celle-ci, formée à l'époque géologique du Callovo-oxfordien, est présente en grande quantité dans une couche souterraine située entre 422 et 554m de profondeur dans l'Est de la France [ANDRA, 2005], à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, sur la commune de Bure. Elle est présentée comme le futur site de stockage profond des déchets nucléaires radioactifs de moyenne et haute activité et de vie longue (MA et HA VL) [Davy et al., 2007].

L'argilite est un mélange de phases minérales argileuses présentes en proportions variables, selon l'endroit où elle se trouve dans la couche [Chiarelli et al., 2002, ANDRA, 2005, Yven et al., 2007, Robinet, 2008]. Par exemple, les résultats de [Chiarelli et al., 2002] attestent de 15-30 % de quartz et 20-55 % de calcite (tous deux sous forme d'inclusions), le reste (35-60 %) étant fait d'argiles compactées : de la smectite (argile gonflante), de l'illite, de la kaolinite et de la chlorite. Des minéraux secondaires, représentant moins de 5 % du total, peuvent être rencontrés : il s'agit de dolomite, feldspath, pyrite, hématite and de traces de sidérite, voir [Yven et al., 2007]. L'aspect en feuillets de la phase argileuse est visible à la Fig. B.12, et l'alternance entre zones riches en carbonates, et zones riches en minéraux argileux est montrée à la Fig. B.13.

D'après [Yven et al., 2007], la porosité connectée totale est obtenue en combinant la MIP et les techniques d'adsorption de gaz : elle varie entre 14 % pour les endroits les plus carbonatés, et 19,5 % pour les plus argileux. En pourcentage de la porosité totale, la macroporosité (tailles de pores >50 nm) représente 20-40 %, la mésoporosité (2-50nm) représente 60-80 % et la micro-porosité (tailles de pores <2nm, donnés par l'adsorption d'azote) est inférieure à 2 %. La distribution de tailles de pores montre l'existence de trois tailles critiques, i.e. de pics de la distribution : ils sont situés à 3-4nm (mésoporosité), 20nm (mésoporosité) et 2 microns, voir [ANDRA, 2005]. La taille de pore à 20nm est celle qui est la plus représentée (i.e. la plus fréquente).

### Microstructure des matériaux à matrice cimentaire

Les matériaux à matrice cimentaire sont constitués de granulats de différentes nature : siliceuse, calcaire, etc. et d'une pâte de ciment. La pâte est obtenue par hydratation d'une poudre de ciment, faite de différents minéraux anhydres, voir Tableau ???. Différents types de ciment existent, selon l'application recherchée. Le ciment de type I est fait de 100 % de clinker, obtenu par calcination de calcite  $\text{CaCO}_3$  (la chaux vive  $\text{CaO}$  a pour symbole C pour les cimentiers), de silice  $\text{SiO}_2$  (symbole S), et en moindre proportions d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (symbole A), et d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (symbole F). Par exemple, le ciment de type CEM II/B-M (LL-S) 32.5R est composé de 65-79% de clinker, 21-35% de calcite (fines calcaires) et de 0 à 5% de constituants dits secondaires (voir norme européenne EN 197-1/2000). Des éléments d'ajout ou des adjuvants sont éventuellement apportés lors du malaxage de l'ensemble (granulats, poudre de ciment et eau), pour améliorer ses propriétés : maniabilité, temps de prise (par exemple en ajoutant du gypse), morphologie du réseau poreux (par exemple, plus l'adjuvant permettra que les pores soient petits, mieux le béton supportera le gel), etc. La granulométrie de la poudre de ciment influe aussi les propriétés lors de la prise et après maturation. La prise (ou hydratation) de la pâte de ciment génère l'apparition de différentes phases solides. Les principales phases de la pâte de ciment hydratée sont les silicates de calcium hydratés ou *Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, la portlandite (ou hydroxyde de calcium)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , des aluminates de calcium hydratés, de l'ettringite ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), etc. Pour une pâte de ciment donnée, les quantités de (C-S-H) et de portlandite dépendent essentiellement du rapport eau/ciment (E/C) et du temps de réaction (temps de prise). En moyenne, une pâte de ciment durcie ordinaire contient 50 %

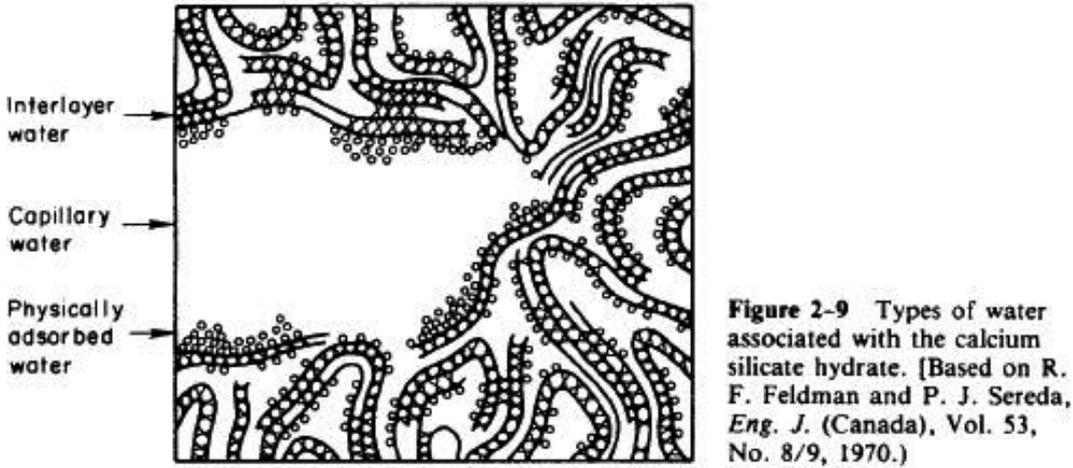
Composé	Teneur moyenne	Composition	Abréviation
Silicate tricalcique	50 %	$3CaOSiO_2$	$C_3S$
Silicate bicalcique	25 %	$2CaOSiO_2$	$C_2S$
Aluminate tricalcique	10 %	$3CaOAl_2O_3$	$C_3A$
Alumino-ferrite tétracalcique	10 %	$4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$	$C_4AF$

TAB. B.2 – Principales phases du ciment Portland [Neville, 1996].

à 70 % de C-S-H et 25 % à 27 % de  $Ca(OH)_2$  [Neville, 1996], voir Fig. B.15. Le C-S-H est un gel amorphe qui a les propriétés d'un corps solide. Il a une structure en feuillets, formée d'arrangements atomiques réguliers très petits et mal cristallisés, voir Fig. B.14. On ne donne pas de composition stoechiométrique unique pour ces hydrates, mais une appellation de type C-S-H, parce qu'ils sont faits de l'imbrication de phases de formule chimique variable. En particulier, certains éléments d'ajout tels que les fumées de silice, permettent de modifier la stoechiométrie des C-S-H de façon à diminuer la proportion d'eau, i.e. le rapport (C/S), voir [Fuji and Kondo, 1981, Richardson, 2000, Richardson, 2008, Chen et al., 2009b].

L'eau dans la pâte de ciment se présente sous différentes formes. Tout d'abord, l'eau dite libre est celle présente dans les pores capillaires : ses mouvements sont liés à des phénomènes capillaires ou de transport advectif. La surface des C-S-H retient de l'eau par adsorption, *via* des liaisons de type Van der Waals. Enfin, il existe une eau chimiquement liée, par des liaisons fortes de type covalent, au sein des différents hydrates de la pâte. Elle est notamment située entre les feuillets solides de C-S-H, voir Fig. B.14, ou au sein de l'ettringite. L'eau dans la pâte de ciment conditionne énormément son comportement mécanique, hydraulique, thermique, etc. à tel point que l'on peut qualifier les matériaux à matrice cimentaire de matériaux hygroscopiques. En particulier, ils présentent des variations dimensionnelles de retrait lors d'un séchage, à l'origine d'une fissuration structurale [Brue, 2009].

Malgré tout, dans une pâte de ciment dite hydratée, il reste toujours des amas mésoscopiques de ciment non hydraté, voir Fig. B.15, mais on considère que l'hydratation est "complète" dès que le rapport (E/C) est supérieur ou égal à 0,37 [Neville, 1996]. A l'échelle d'un béton ou d'un mortier, les autres éléments de la microstructure sont constitués des interfaces entre pâte et granulats, dite *Interfacial Transition Zone (ITZ)* (voir [Larbi, 1993, Scrivener et al., 2004a]), des granulats eux-mêmes, qui peuvent avoir une résistance, une rugosité, une porosité variables selon leur nature, voir par exemple [Agostini et al., 2010], et du réseau poreux, voir Fig. B.16. Comme le rappellent [Sun and Scherer, 2010], pour les matériaux à matrice cimentaire, les pores incluent (1) les espaces interlamellaires, à l'échelle des molécules, (2) les pores de gel situés entre les feuillets de C-S-H, à l'échelle nanométrique (leur taille moyenne est de 3nm, [Neville, 1996]), que l'on appelle aussi mésopores, (3) les pores capillaires de taille micrométrique, qui sont interconnectés, et (4) des vides d'air de 50-100 microns de diamètre (pour la résistance au gel), voire de l'ordre du millimètre dans les bétons. L'espace poreux dit inter-connecté est celui qui permet le passage des fluides au travers du matériau : il pilote ses propriétés de transport advectif, et, ainsi, sa durabilité. Il est principalement constitué de la porosité capillaire et des mésopores [Sun and Scherer, 2010]. La définition d'une taille (ou d'une forme) de pore pour ce réseau est donc relativement arbitraire, puisqu'il y a en fait un seul volume de forme compliquée.



*In the hydrated cement paste, water can exist in many forms; these can be classified depending on the degree of ease with which water can be removed. This classification is useful in understanding the volume changes in cement paste that are associated with the water held by small pores.*

FIG. B.14 – Microstructure de la principale phase de la pâte cimentaire : les silicates de calcium hydratés ou *Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, d'après [Feldman and Sereda, 1970]. Le schéma représente également l'eau liée chimiquement qui les compose (x), et l'eau adsorbée à leur surface (o). L'eau libre ou capillaire, occupe le vide (ou pore) capillaire représenté sur la gauche.

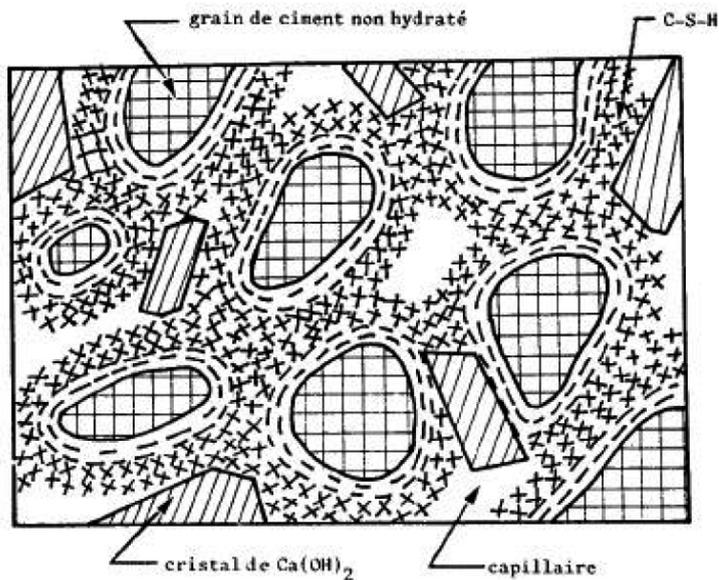


FIG. B.15 – Représentation schématique des principales phases de la pâte de ciment hydratée, tirée de [Pigeon, 1981].

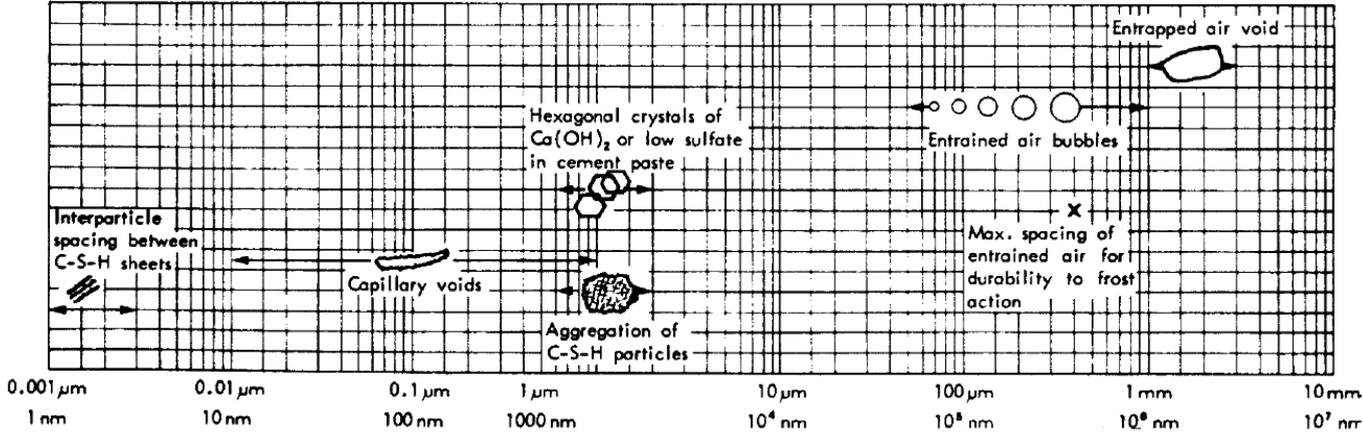


FIG. B.16 – Echelle de la taille des solides et des pores dans la pâte de ciment hydraté, d'après [Mehta, 1986].

### B.5.2 Méthode d'identification du volume poreux connecté sous chargement hydrostatique

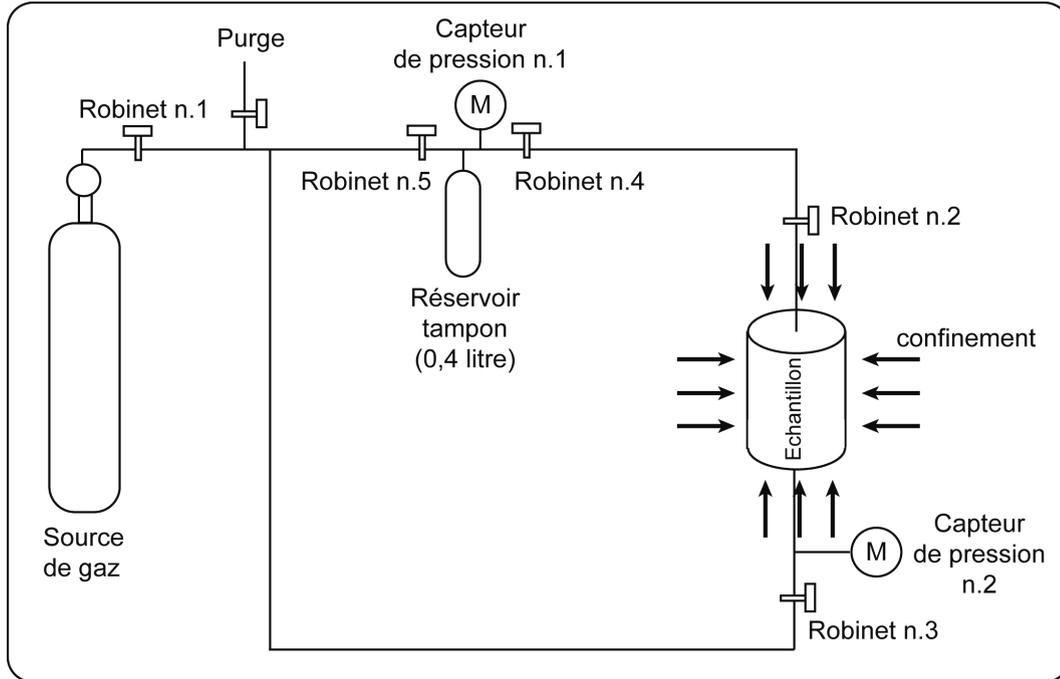


FIG. B.17 – Schéma de principe de l'essai de variation du volume poreux connecté par injection de gaz, voir [Chen, 2009].

Cet essai se fait en cellule triaxiale, avec un panneau gaz dédié qui utilise un gaz neutre (Argon), voir Fig. B.17. On se place dans une chambre à température contrôlée (chambre isotherme) pour éviter les perturbations des mesures de pression de gaz et de confinement. Les robinets n.2 et n.3, qui bloquent l'accès du gaz à l'échantillon, sont situés aussi près que possible de la cellule d'essai.

Une étape préliminaire à l'essai proprement dit consiste à calibrer le volume de la tuyauterie  $V_{tube}$ . Pour cela, les robinets n.2 et n.3 d'accès à l'échantillon restent fermés, ainsi que la purge. On commence par ouvrir les robinets n.1, n.4 et n.5 pour laisser pénétrer le gaz dans le réservoir tampon et la tuyauterie. Après un temps de stabilisation, les robinets n.1, n.4 et n.5 sont refermés pour isoler le gaz de sa source. Le manomètre N°1 donne la pression initiale  $P_{i1}$  dans le réservoir tampon de volume connu  $V_r$  (ici, 0,4 litres). On ferme alors les robinets n.4 et n.5 et on évacue le gaz de la tuyauterie au moyen de la purge. Après refermeture de la purge, on peut laisser circuler le gaz à nouveau dans la tuyauterie de volume  $V_{tube}$  en ouvrant les robinets n.4 et n.5. Après stabilisation, on mesure alors une pression  $P_{i2}$  pour le gaz qui occupe tout le volume du réservoir tampon et de la tuyauterie. En supposant le gaz parfait, et la température constante, il vient que :  $P_{i1}V_r = P_{i2}(V_r + V_{tube})$ , d'où la valeur recherchée pour le volume de tuyauterie.

Ensuite, l'essai de mesure du volume poreux connecté  $V_p$  de l'échantillon à confinement  $P_c$  peut avoir lieu. Pour cela, on place l'échantillon en cellule et on lui impose une pression  $P_c$  donnée. On injecte alors du gaz dans le volume constitué par la tuyauterie et par le réservoir tampon, les robinets n.2 et n.3 étant fermés. À stabilisation, on mesure la pression  $P_1$  du gaz avec le manomètre N°1. On ouvre alors les robinets n.2 et n.3 pour permettre l'accès du gaz au

sein du matériau. On attend la stabilisation (obtenue dès que les deux manomètres N°1 et N°2 sont à même pression), et on mesure la pression du gaz  $P_2$ . La loi des gaz parfaits donne alors que :  $P_1(V_r + V_{tube}) = P_2(V_r + V_{tube} + V_p)$ , où  $V_p$  est le volume poreux accessible à la pression de confinement  $P_c$ . Il suffit ensuite de modifier le confinement  $P_c$  et de recommencer la mesure de  $V_p$ , jusqu'à obtenir l'évolution de  $V_p$  avec  $P_c$ , en charge et en décharge, voir [Chen, 2009].

### B.5.3 Méthode d'identification de phases adaptée aux matériaux hygroscopiques : la thermogravimétrie

La thermogravimétrie (ou ATG, Analyse ThermoGravimétrique) est utilisée de façon courante pour les matériaux à matrice cimentaire ([Taylor, 1997, Lea, 1998]). En effet, cette méthode consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon de matériau lors de son chauffage. Les matériaux à matrice cimentaire se décomposent en perdant de l'eau ou du dioxyde de carbone suivant des gammes de températures relativement distinctes, qui dépendent de la phase solide concernée : cela rend la méthode thermogravimétrique particulièrement adaptée dans leur cas.

Lors d'un chauffage suffisamment lent, il est bien établi ([Mounanga, 2003]) que l'eau libre, située dans les pores capillaires, s'évapore jusqu'à 100°C environ. Dès 105 à 145°C (selon les auteurs) et jusqu'à 400°C se produit la décomposition des C-S-H (et des aluminates, présents en plus faibles proportions). La portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libère sa molécule d'eau entre 400 et 600°C, et la calcite  $\text{CaCO}_3$  perd une molécule de  $\text{CO}_2$  entre 600 et 800-1000°C, voir Fig. B.18. Quand elle est présente, l'ettringite se décompose dès 70-75°C ([Castellote et al., 2004]) pour former du monosulfoaluminate qui, à son tour, donne de l'hydrogrenat et de l'anhydrite au-dessus de 85-90°C ([Clark and Brown, 1999] [Clark and Brown, 2000]). Ces températures sont modifiées de façon notable en présence d'eau liquide ([Baroghel-Bouny, 1994], [Mounanga, 2003]).

Entre 30 et 120 °C :	L'eau libre et une partie de l'eau adsorbée s'échappent du béton. L'eau non liée est complètement éliminée à 120°C.
Entre 130 et 170 °C :	Une double réaction endothermique peut avoir lieu correspondant à la décomposition du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
Autour de 180 °C et jusqu'à environ 300 °C :	On a la première étape de la déshydratation. Il y a rupture du gel de ciment. La chaleur brise le gel de ciment et arrache des molécules d'eau aux silicates hydratés. L'eau liée chimiquement commence à s'échapper du béton.
A environ 250 et 370 °C ;,	On peut avoir de petits pics endothermiques indiquant des effets de décomposition et d'oxydation d'éléments métalliques (ferriques).
Entre 450 et 550°C :	Il y a décomposition de la portlandite en chaux libre : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
Autour de 570 °C (573°C) :	Il y a transformation de structures du quartz $\alpha$ en quartz $\beta$ , accompagnée d'un gonflement
Entre 600 et 700 °C :	Il y a décomposition des phases de C-S-H et formation de $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ . C'est la seconde étape de la déshydratation des silicates de calcium hydratés qui produit une nouvelle forme de silicates bicalciques.
Entre 700 et 900 °C :	Il y a décomposition du carbonate de calcium. Le calcaire se décompose autour de 800°C en $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ , réaction fortement endothermique qui libère du gaz carbonique.
A dessus de 1300-1400 °C :	Le béton passe à l'état de boue

FIG. B.18 – Tableau donnant la succession des réactions de décomposition selon la gamme de température, tiré de [Chen, 2009].

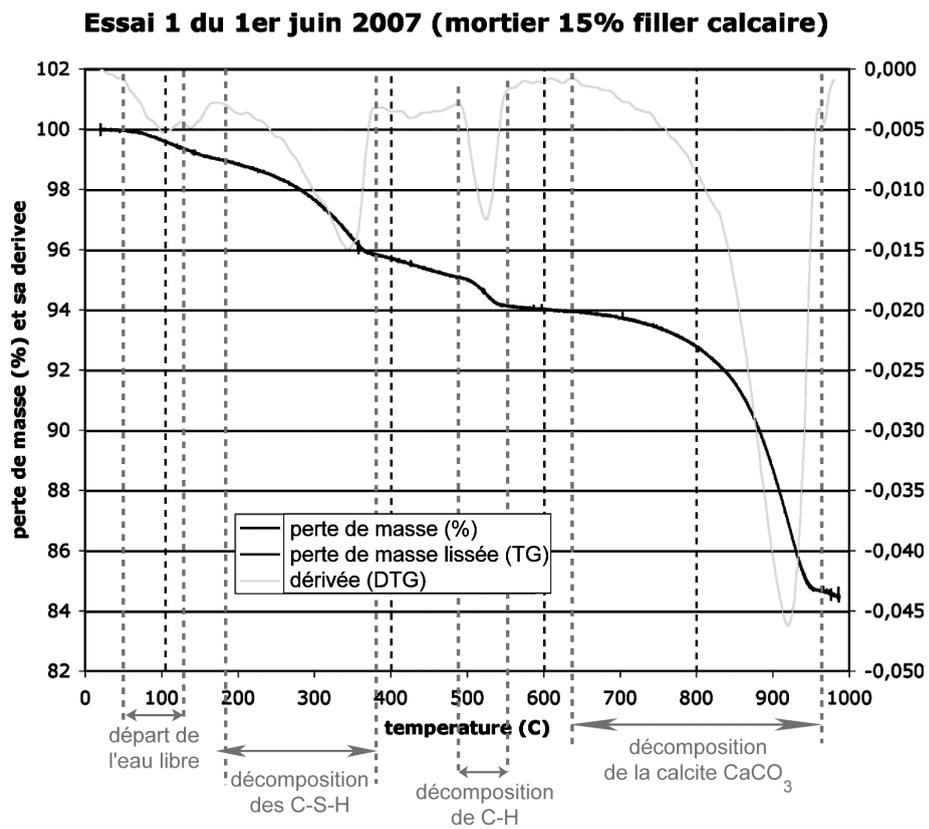


FIG. B.19 – Exemple de résultat de thermogravimétrie, obtenu sur une pâte de ciment comportant des fines calcaire.

Les essais effectués au laboratoire utilisent une machine dédiée Labsys (SETARAM<sup>TM</sup>, France), capable de porter le matériau jusqu'à 1600°C. En pratique, le matériau est réduit en poudre pour augmenter sa surface d'échange avec l'environnement. Une quantité de poudre de 60 mg±10mg est placée dans un creuset de mesure en alumine, et chauffé en continu jusqu'à 800°C à une vitesse de 5°C/min, dans une atmosphère remplie de gaz inerte (Argon). On relève l'évolution temporelle de la perte de masse  $TG$  (en mg) et du flux thermique (en  $\mu$ Volts). La mesure de flux thermique est similaire à la dérivée du signal  $TG$ , aussi appelée  $DTG$ . La perte de masse est normalisée conventionnellement, par rapport au contenu en ciment de l'échantillon, en commençant par une valeur de 100 % en  $t = 0$ , sous la forme d'un pourcentage :

$$\%m = 100 * [1 + TG(mg) * (1 + E/C + F/C)/m_0] \quad (\text{B.28})$$

où  $\%m$  s'exprime en % de la masse de ciment,  $TG(mg)$  est la perte de masse mesurée par la machine à l'instant  $t$ ,  $m_0$  est la masse initiale de l'échantillon,  $E/C$  est le rapport eau/ciment et  $F/C$  est le rapport fines/ciment pour les échantillons contenant de l'eau+ciment+fines (calcaires ou de sédiments), voir Chapitre 4. Chaque réaction chimique correspond à une perte de masse notable, mesurée sur la courbe  $\%m(t)$ , mais aussi à un pic de flux thermique (second signal mesuré). Un exemple de relevé expérimental est donné à la Fig. B.19. Les mesures d'ATG permettent notamment de comparer les quantités de C-S-H et de portlandite présentes dans des pâtes de formulations différentes : rapport E/C différent, nature et quantité de fines variable, etc.

#### B.5.4 Méthodes d'imagerie : Microscopie Electronique à Balayage et analyse d'images

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) disponible à l'Ecole Centrale de Lille (HITACHI S3600N<sup>TM</sup>) est équipé de différents détecteurs conventionnels : 1) un détecteur d'électrons secondaires (*secondary electron (SE) detector*) qui donne une image topographique, en relief, similaire à une photographie, de la surface de l'échantillon observé ; 2) un détecteur d'électrons rétro-diffusés (*backscattered electron (BSE) detector*), situé à une distance conventionnelle (15mm) du faisceau incident d'électrons, qui donne, pour un échantillon de bonne planéité, soit une image topographique simple, soit une image dite compositionnelle, dont les niveaux de gris correspondent à des numéros atomiques différents, soit une image topographique, donnant une représentation du relief, complémentaire à celle donnée par le détecteur SE ; 3) un détecteur de photons (Thermo Ultra Dry<sup>TM</sup>), permettant d'effectuer de la Spectrométrie par Dispersion de Rayons X (ou *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy EDS*), c'est-à-dire l'analyse quantitative des éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon de bonne planéité, situé à une distance conventionnelle (15mm) du faisceau incident d'électrons. Les éléments plus légers que le carbone ne sont pas détectés avec ce détecteur EDS : il faut utiliser le détecteur WDS également présent sur le MEB.

#### Préparation et réglages indispensables du MEB

Chaque échantillon subit une phase de préparation, qui lui impose tout d'abord d'être parfaitement sec pour obtenir le vide poussé dans la chambre d'observation du MEB. Ainsi, les matériaux cimentaires sont préalablement séchés en étuve jusqu'à stabilisation de leur masse. Afin d'obtenir une bonne planéité, un échantillon est généralement imprégné de résine époxy très fluide (EpoFix, Struers<sup>TM</sup>), puis, après polymérisation, sa surface est polie au moyen de disques résinoïdes comportant des picots diamantés de dimension variable (jusqu'à quelques microns de diamètre pour les plus fins). La surface polie est enfin recouverte d'une fine couche d'or

via un plasma de gaz (Argon), (appareil de métallisation EMSCOPE SC500<sup>TM</sup>, Elexience<sup>TM</sup>, France).

La bonne planéité de la surface d'observation est impérative pour éviter que les niveaux de gris mesurés au détecteur BSE soient dus, non seulement à la nature des atomes présents mais également aux micro-reliefs. Comme proposé par [Kjellsen et al., 2003], la qualité du polissage est validée par la bonne planéité d'une même zone d'observation, avec les deux modes du détecteur BSE et le mode principal d'observation du détecteur SE, voir un exemple Fig. B.5.4.

Le détecteur EDS permet une analyse chimique quantitative fiable en un point  $u$  sur une portion de surface (sélectionnés visuellement par l'utilisateur) s'il est capable de détecter au moins 1000 coups (dus aux rayons X). L'analyse est effectuée à une tension d'accélération du faisceau d'électrons constante et égale à 15kV : ce paramètre influe sur les résultats de l'analyse quantitative, il est donc important de ne pas le modifier lors d'une même étude, voir [Taylor, 1997, Richardson, 1999].

### Cas des matériaux à matrice cimentaire

L'analyse chimique quantitative permet de repérer les différentes phases de la pâte de ciment, par le rapport  $C/S$ . Pour une tension d'accélération constante de 15kV, le rapport  $C/S$  est exprimé en pourcentage massique. Il est déduit des pourcentages massiques de calcium, silicium et oxygène %Ca, %Si and %O directement donnés par l'analyse chimique, en utilisant la relation (voir [Richardson, 1999]) :  $(C/S) = [\%Ca + (1/3)\%O]/[\%Si + (2/3)\%O]$ . De cette façon, la portlandite  $Ca(OH)_2$  et les C-S-H sont facilement détectés. En effet, la portlandite est exempte de Si, et l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire induit des rapports  $C/S$  compris entre 1,2 et 2,3 avec une moyenne à 1,75. La valeur réellement mesurée dépend non seulement de la tension d'accélération des électrons, mais aussi de l'âge de la pâte, voir [Taylor, 1997, Richardson, 1999].

### Analyse d'images bidimensionnelles

Lors de mon post-doctorat à la Faculté de Chirurgie Dentaire de Nantes, j'ai utilisé des méthodes d'analyse d'images bidimensionnelles, basées sur l'approche classique de morphologie mathématique [Coster and Chermant, 1989]. Des rappels rapides sont faits à ce sujet dans le Chapitre 2, Section 2.2 qui suit.

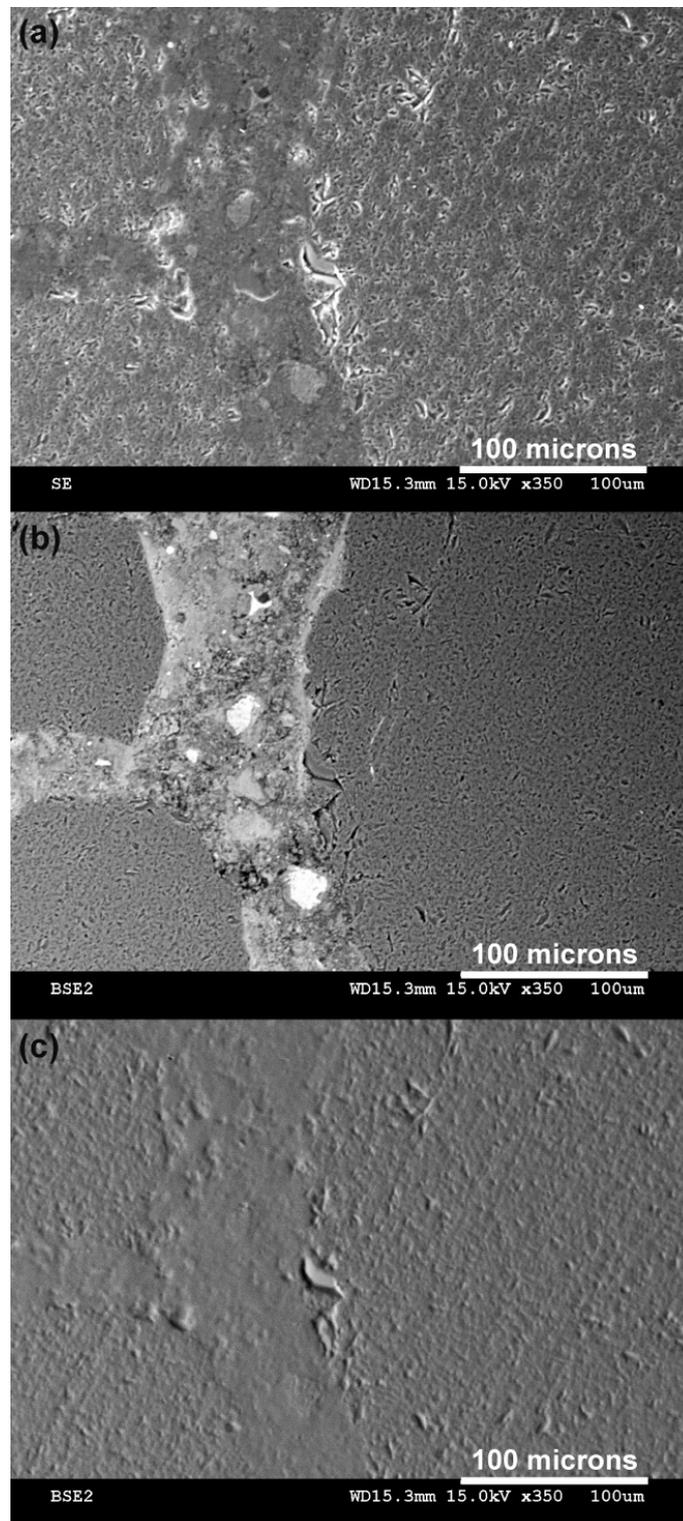


FIG. B.20 – Images d’une même surface d’un mortier issu de l’étude [Agostini et al., 2010], montrant la qualité du polissage de surface : (a) : image obtenue avec le détecteur d’électrons secondaires (SE) ; (b) image obtenue avec le détecteur d’électrons rétro-diffusés (BSE) en mode compositionnel ; (c) image obtenue avec le détecteur d’électrons rétro-diffusés (BSE) en mode topographique.

# Bibliographie

- [Abramowitz and Stegun, 1974] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (1974). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Table*. 10th Ed., Dover Pubns.
- [Agostini et al., 2010] Agostini, F., Davy, C. A., Skoczylas, F., and Dubois, T. (2010). Effect of microstructure and curing conditions upon the performance of a mortar added with treated sediment aggregates (tsa). *Cement and Concrete Research*, 40(11) :pp. 1609–1619.
- [Anderberg, 1997] Anderberg, Y. (1997). Spalling phenomena of HPC and OC. In *Proceedings of International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete*, pages 69–73. Nation Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md.
- [ANDRA, 2005] ANDRA (2005). *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue - TOME 1- Matériaux à base d'argiles gonflantes*. Internal report (in French), CRP ASCM 04 0015, FDR HAVL-Argile (available on CD-Rom).
- [Barberon et al., 2005] Barberon, F., Baroghel-Bouny, V., Zanni, H., Bresson, B., d'Espinoze de la Caillerie, J., Malosse, L., and Gan, Z. (2005). Interactions between chloride and cement-paste materials. *Magn. Reson. Imaging*, 23 :pp. 267–272.
- [Baroghel-Bouny, 1994] Baroghel-Bouny, V. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse de Doctorat (PhD Thesis, in French), Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- [Baroghel-Bouny, 2007] Baroghel-Bouny, V. (2007). Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37 :pp. 414–437.
- [Bažant, 1997] Bažant, Z. (1997). Analysis of pore pressure, thermal stress and fracture in rapidly heated concrete. In *Proceedings of International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete*, pages 155–164. Nation Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md.
- [Bažant and Kaplan, 1996] Bažant, Z. and Kaplan, M. (1996). *Concrete at High Temperatures : Material Properties and Mathematical Models*. Longman Group, England.
- [Bear, 1988] Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publication Inc., NY.
- [Bemer et al., 2004] Bemer, E., Longuemare, P., and Vincké, O. (2004). Poroelastic parameters of Meuse/Haute Marne argillites : effect of loading and saturation states. *Applied Clay Science*, 26 :pp. 359–366.
- [Benachour et al., 2008a] Benachour, Y., Davy, C., Skoczylas, F., and Houari, H. (2008a). Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 38 :727–736.

- [Benachour et al., 2008b] Benachour, Y., Davy, C., Skoczylas, F., and Houari, H. (2008b). Effect of a high calcite filler addition upon microstructure and freeze/thawing resistance of a mortar. In *Proceedings of the International Conference CONCREEP 2008 on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Kashikojima Island, Ise-Shima, Japan*, page 993–998. CRC Press, Taylor and Francis Group, Balkema Ed.
- [Bennett and Gens, 2008] Bennett, D. G. and Gens, R. (2008). Overview of european concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion. *J. Nuclear Materials*, 379(1-3) :pp. 1–8.
- [Biot, 1941] Biot, M. A. (1941). General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12 :155–164.
- [Biot and Willis, 1957] Biot, M. A. and Willis, D. (1957). The elastic coefficients of theory of consolidation. *Journal of Applied Mechanics*, 24 :594–601.
- [Bishop, 1959] Bishop, A. W. (1959). The principle of effective stress. *Teknisk Ukeblad*, 39 :pp. 859–863.
- [Bisschop and van Mier, 2002] Bisschop, J. and van Mier, J. (2002). How to study drying shrinkage microcracking in cement-based materials using optical and scanning electron microscopy. *Cement Concrete Research*, 32 :279–287.
- [Blümling et al., 2007] Blümling, P., Bernier, F., Lebon, P., and Derek Martin, C. (2007). The Excavation Damaged Zone in Clay Formations - Time-dependent Behaviour and Influence on Performance Assessment. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8-14) :pp. 588–599.
- [Bock et al., 2010] Bock, H., Dehandschutter, B., Derek Martin, C., Mazurek, M., de Haller, A., Skoczylas, F., and Davy, C. A. (2010). *Self-Sealing of Fractures in Argillaceous Formations in the Context of Geological Disposal of Radioactive Waste- Review and Synthesis*. OECD Nuclear Energy Agency report N.6184, ISBN 978-92-64-99095-1.
- [Boisson et al., 2001] Boisson, J. Y., Bertrand, L., Heitz, J. F., and Moreau-Le Golvan, Y. (2001). In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, Southern France. *Hydrogeology Journal*, 9 :pp. 108–123.
- [Bolton, 1979] Bolton, M. D. (1979). *A Guide to Soil Mechanics*. Macmillan, London, reprinted by Chung Hwa Books, and published by M.D. and K. Bolton in 1991, and 1998.
- [Bolton, 1986] Bolton, M. D. (1986). The strength and dilatancy of sands. *Geotechnique*, 36(1) :pp. 65–78.
- [Boulin, 2008] Boulin, P. (2008). *Expérimentation et Modélisation du Transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs*. Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- [Brace et al., 1968] Brace, W. F., Walsh, J. B., and Frangos, W. T. (1968). Permeability of Granite under High Pressure. *Journal of Geophysical Research*, 73(6) :pp. 2225–2235.
- [Brue, 2009] Brue, F. (2009). *Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons*. Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université Lille I, France.
- [Brunauer et al., 1967] Brunauer, S., Mikhail, R., and Bodor, E. (1967). Pore structure analysis without a pore shape model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24 :pp. 451–463.

- [Castellote et al., 2004] Castellote, M., Alonso, C., Andrade, C., and Turrillas, X. (2004). Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cement Concrete Research*, 34 :1633–1644.
- [Ceballos and Prat, 2010] Ceballos, L. and Prat, M. (2010). Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195 :pp. 825–828.
- [CEN, 2000] CEN (2000). Hygrothermal performance of building materials and products—determination of hygroscopic sorption properties. In *European Standard EN ISO 12571*, page 17p. European Committee for Standardization.
- [Chappard et al., 1999] Chappard, D., Legrand, E., Pascaretti, C., Baslé, M. F., and Audran, M. (1999). Comparison of eight histomorphometric methods for measuring trabecular bone architecture by image analysis on histological sections. *Microsc. Res. Pract.*, 45 :303–312.
- [Chappard et al., 2005] Chappard, D., Retailleau-Gaborit, N., Legrand, E., Baslé, M. F., and Audran, M. (2005). Comparison Insight Bone Measurements by Histomorphometry and microCT. *Journal of Bone and Mineral Research*, 20(7).
- [Chateau and Dormieux, 1998] Chateau, X. and Dormieux, L. (1998). A micromechanical approach to the behaviour of unsaturated porous media. In *J.F. Thimus et al. Eds., Poromechanics, A Tribute to M. A. Biot*. Balkema.
- [Chen, 2009] Chen, X. T. (2009). Effets d’un traitement thermique sur le comportement mécanique et poro-mécanique de matériaux cimentaires—Propriétés hydrauliques et changements morphologiques. In *Thèse de doctorat de l’Université de Lille I (PhD Thesis, in French)*.
- [Chen et al., 2010] Chen, X. T., Davy, C. A., Shao, J., and Skoczylas, F. (2010). Experimental and micro-mechanical analysis of the mechanical and transport properties of mortar containing heat-induced micro-cracks. *Cement and Concrete Composites*, 32(9) :678–685.
- [Chen et al., 2007] Chen, X. T., Davy, C. A., and Skoczylas, F. (2007). *Etude de la perméabilité sous température de bétons CERIB*. Rapport de contrat de recherches.
- [Chen et al., 2009a] Chen, X. T., Davy, C. A., Skoczylas, F., and Shao, J. F. (2009a). Effect of heat-treatment and hydrostatic loading upon the poro-elastic properties of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 39 :195–205.
- [Chen et al., 2008] Chen, X. T., Robert, F., Davy, C. A., Skoczylas, F., and Moranville, M. (2008). Gas retention phenomenon in dry or partially-saturated concrete : permeability assessment. In *Thermo-Hydrromechanical and Chemical Coupling in Geomaterials and Applications , Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium GeoProc 2008*, pages 151–159. J. Wiley & Sons, New York.
- [Chen et al., 2009b] Chen, X. T., Rougelot, T., Davy, C. A., Chen, W., Agostini, F., Skoczylas, F., and Bourbon, X. (2009b). Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature. *Cement and Concrete Research*, 39 :1139–1148.
- [Chen et al., 2009c] Chen, X. T., Shao, J. F., Davy, C. A., and Skoczylas, F. (2009c). Experimental study and elastoplastic damage modeling of mortar with thermal effects. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*.

- [Cheng et al., 2004] Cheng, Y., Bolton, M. D., and Nakata, Y. (2004). Crushing and plastic deformation of soils simulated using dem. *Géotechnique*, 54(2) :131–141.
- [Cheng et al., 2003] Cheng, Y., Nakata, Y., and Bolton, M. D. (2003). Distinct element simulation of crushable soil. *Géotechnique*, 53(7) :633–641.
- [Chiarelli et al., 2002] Chiarelli, A. S., Shao, J. F., and Hoteit, N. (2002). Modelling of elasto-plastic damage behaviour of a claystone. *Int. Journal of Plasticity*, 19 :pp. 23–45.
- [Clark and Brown, 1999] Clark, B. A. and Brown, P. W. (1999). The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part i. *Cement & Concrete Research*, 29 :1943–1948.
- [Clark and Brown, 2000] Clark, B. A. and Brown, P. W. (2000). The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part ii. *Cement & Concrete Research*, 30 :233–240.
- [Compston et al., 1987] Compston, J., Mellish, R., and Garrahan, N. (1987). Age-related changes in iliac crest trabecular microanatomic bone structure in man. *Bone*, 8 :289–292.
- [Constantinides and Ulm, 2007] Constantinides, G. and Ulm, F. J. (2007). The nanogranular nature of C-S-H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55 :64–90.
- [Constantinides et al., 2003] Constantinides, G., Ulm, F. J., and Vliet, K. V. (2003). On the use of nanoindentation for cementitious materials. *Materials and Structures*, 36(257) :191–196.
- [Coster and Chermant, 1989] Coster, M. and Chermant, J. (1989). *Précis d'Analyse d'Images*. Presses du CNRS, France.
- [Coussy, 1991] Coussy, O. (1991). *Mécanique des milieux poreux*. Paris : Ed. Technip.
- [Coussy, 2004] Coussy, O. (2004). *Poromechanics*. J. Wiley & Sons, New York.
- [Croisé et al., 2004] Croisé, J., Schlickenrieder, L., Marschall, P., Boisson, J., Vogel, P., and Yamamoto, S. (2004). Hydrogeological investigations in a low permeability claystone formation : the Mont Terri Rock Laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29 :pp. 3–15.
- [Cruz and Gillen, 1980] Cruz, C. and Gillen, M. (1980). Thermal expansions of Portland cement paste, mortar and concrete at high temperature. *Fire and Materials*, 4 :66–70.
- [Daculsi et al., 1989] Daculsi, G., LeGeros, R. Z., Nery, E., Lynch, K., and Kerebel, B. (1989). Transformation of biphasic calcium phosphate ceramics in vivo : Ultrastructural and physicochemical characterization. *J. Biomed. Mater. Res.*, 23 :pp. 883–894.
- [Daian, 2010] Daian, J. (2010). *Equilibre et transferts en milieux poreux - Première partie : états d'équilibre*. Archives HAL référence hal-00452876.
- [Dana, 1999] Dana, E. (1999). *Contribution à la caractérisation des écoulements biphasiques dans les matériaux poreux. Etude expérimentale sur trois grès*. Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université Lille I, France.
- [Dana and Skoczylas, 1999] Dana, E. and Skoczylas, F. (1999). Gas relative permeability and pore structure of sandstones. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36 :pp. 613–625.
- [Dana and Skoczylas, 2002] Dana, E. and Skoczylas, F. (2002). Experimental study of two-phase flow in three sandstones. I. Measuring relative permeabilities during two-phase steady-state experiments. *International Journal of Multiphase Flow*, 28 :pp. 1719–1736.
- [Dangla, 2008] Dangla, P. (2008). Introduction à la mécanique des milieux poreux. In *Ecole doctorale MODES, DEA Mécanique des Solides, des Matériaux et des Structures*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

- [David et al., 1994] David, C., Wong, T.-F., Zhu, W., and Zhang, J. (1994). Laboratory measurement of compaction-induced permeability change in porous rocks : implications for the generation and maintenance of pore excess of the crust. *Pure and Appl. Geophys.*, 143(1/2/3) :pp. 425–456.
- [Davy et al., 2004a] Davy, C. A., Bolton, M. D., and Fleck, N. A. (2004a). The shearing behaviour of a sugar aggregate. *Acta Materialia*, 52(12) :pp. 3587–3601.
- [Davy et al., 2003] Davy, C. A., Gauthier, O., Lucas, M.-F., Pilet, P., Lamy, B., Weiss, P., Daculsi, G., and Bouler, J.-M. (2003). Assessment of cancellous bone architecture after implantation of an injectable bone substitute. In *Vol. 16, Proceedings of the 16th International Symposium on Ceramics in Medicine Bioceramics16, Trans. Tech. Publ., Porto (Portugal)*.
- [Davy et al., 2004b] Davy, C. A., Gauthier, O., Lucas, M.-F., Pilet, P., Lamy, B., Weiss, P., Daculsi, G., and Bouler, J.-M. (2004b). Assessment of cancellous bone architecture after implantation of an injectable bone substitute. *Key Engineering Materials*, 254-256 :pp. 55–58.
- [Davy et al., 2009a] Davy, C. A., Skoczylas, F., Agostini, F., and Dubois, T. (2009a). Caractérisation des propriétés de transport convectif en régime diphasique des supports de gdl. In *Session S13 (Milieux Poreux)*. XIXème Congrès Français de Mécanique, Marseille, 24-28 août.
- [Davy et al., 2007] Davy, C. A., Skoczylas, F., Barnichon, J.-D., and Lebon, P. (2007). Permeability of macro-cracked argillite under confinement : Gas and water testing. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8-14) :pp. 667–680.
- [Davy et al., 2009b] Davy, C. A., Skoczylas, F., and Dubois, T. (2009b). Self-sealing within bure argillite : evidence and efficiency. In *Rock Mechanics Analysis Workshop, conférence invitée*. NAGRA, Mont Terri Project.
- [Davy et al., 2006] Davy, C. A., Skoczylas, F., Lebon, P., and Barnichon, J. (2006). Identification expérimentale du comportement hydraulique intrinsèque d’argillites macro-fissurées sous chargement hydrostatique. In *Actes du colloque national Transfert 2006*. Lille, 1-2 février.
- [Davy et al., 2009c] Davy, C. A., Skoczylas, F., Lebon, P., and Dubois, T. (2009c). Gas migration properties through an argillite/bentonite interface. *Applied Clay Science*, 42(3-4) :pp. 639–648.
- [de Boer, 2005] de Boer, R. (2005). Theoretical poroelasticity - a new approach. *Chaos, Solitons and Fractals*, 25 :861–878.
- [Deudé et al., 2002] Deudé, V., Dormieux, L., Kondo, D., and Pensée, V. (2002). Propriétés élastiques non linéaires d’un milieu mésofissuré. *C. R. Mécanique*, 330 :587–592.
- [Diamond, 2000] Diamond, S. (2000). Mercury porosimetry : An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525.
- [Dias et al., 1990] Dias, W., Khoury, G., and Sullivan, P. (1990). Mechanical properties of hardened cement paste exposed to temperatures up to 700 degrees c. *ACI Mater.*, 87 :160D166.
- [Dormieux et al., 2006] Dormieux, L., Kondo, D., and Ulm, F. J. (2006). *Microporomechanics*. John Wiley and Sons Ltd.

- [Dormieux et al., 2004] Dormieux, L., Lemarchand, E., Kondo, D., and Fairbairn, E. (2004). Elements of poro-micromechanics applied to concrete. *Materials and Structures*, 37 :31–42.
- [Dreux, 1969] Dreux, G. (1969). *Contribution à l'étude de l'influence de la finesse des sables sur diverses qualités des bétons*. Annales de l'ITPB n.261.
- [Drucker and Prager, 1952] Drucker, D. C. and Prager, W. (1952). -. *Q. Appl. Math.*, 10 :157.
- [Dullien, 1992] Dullien, F. A. L. (1992). *Porous media, fluid transport and pore structure*. 2nd edition, Academic Press, San Diego.
- [Duveau et al., 2010a] Duveau, G., Davy, C. A., Skoczylas, F., and Shao, J. (2010a). Creation of gas pathways through water-saturated argillite : experimental and numerical approaches. In *4th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. ANDRA, Nantes 29 mars - 1er avril.
- [Duveau et al., 2010b] Duveau, G., Davy, C. A., Skoczylas, F., and Shao, J. (2010b). Creation of gas pathways through water-saturated argillite : experimental and numerical approaches. In *Actes des résumés de la conférence internationale 4th International Meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Nantes 29 mars - 1er avril*. ANDRA.
- [Escoffier et al., 2001] Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A., and Hoteit, N. (2001). Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne argillite. In P., D., editor, *6th International Workshop on Key Issues in Wastes Isolation Research KIWIR, Paris, 28-30 November*.
- [Fabre and Gustkiewicz, 1997] Fabre, D. and Gustkiewicz, J. (1997). Poroelastic properties of limestone and sandstones under hydrostatic conditions. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science*, 34 :127–134.
- [Fairweather et al., 2007] Fairweather, J. D., P., P. C., St-Pierre, J., and Schwartz, D. (2007). A microfluidic approach for measuring capillary pressure in pemfc gas diffusion layers. *Electrochemistry Communications*, 9 :2340–2345.
- [Farage et al., 2003] Farage, M., Sercombe, J., and Gallé, C. (2003). Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300°C. *Cement and Concrete Research*, 33 :1047–1056.
- [Feldman et al., 1965] Feldman, R., Ramachandran, V., and Sereda, P. (1965). Influence of caco<sub>3</sub> on the hydration of 3cao,al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(1) :25–30.
- [Feldman and Sereda, 1970] Feldman, R. F. and Sereda, P. J. (1970). A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Eng. Jal (Canada)*, 53(8/9) :53–59.
- [Felix et al., 1996] Felix, B., Lebon, P., Miguez, R., and Plas, F. (1996). A review of the ANDRA's research programmes on the thermo-hydromechanical behavior of clay in connection with the radioactive waste disposal project in deep geological formations. *Engineering Geology*, 41 :pp. 35–50.
- [Fu et al., 2004a] Fu, Y., Wong, Y., Poon, C., Tang, C., and Lin, P. (2004a). Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 34 :789–797.

- [Fu et al., 2004b] Fu, Y., Wong, Y., Tang, C., and Poon, C. (2004b). Thermal induced stress and associated cracking in cement-based composite at elevated temperatures-part ii : thermal cracking around multiple inclusions. *Cement and Concrete Composites*, 26 :113–126.
- [Fuji and Kondo, 1981] Fuji, K. and Kondo, W. (1981). Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2 :645–651.
- [Gautschi, 2001] Gautschi, A. (2001). Hydrogeology of a fractured shale Opalinus Clay : implications for deep geological disposal of radioactive wastes. *Hydrogeology Journal*, 9 :pp. 97–107.
- [Gaweska-Hager, 2004] Gaweska-Hager, I. (2004). *Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques*. Thèse de Doctorat (PhD Thesis, *in French*), Ecole Nationale des Ponts et Chaussées/Ecole Polytechnique de Cracovie, France.
- [Gawin et al., 1999] Gawin, D., Majorana, C. E., and Schrefler, B. A. (1999). Numerical analysis of hygro-thermal behaviour and damage of concrete at high temperature. *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, 4 :37–74.
- [Geertsma, 1974] Geertsma, J. (1974). Estimating the coefficient of inertial resistance in fluid flow through porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, 10 :pp. 445–450.
- [Genuchten, 1980] Genuchten, M. V. (1980). Closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 :pp. 892–898.
- [Ghabezloo et al., 2009] Ghabezloo, S., Sulem, J., and Saint-Marc, J. (2009). Evaluation of a permeability-porosity relationship in a low-permeability creeping material using a single transient test. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 46 :pp. 761–768.
- [Gostick et al., 2006a] Gostick, J. T., Fowler, M. W., Ioannidis, M. A., Pritzker, M. D., Volkovich, Y. M., and Sakars, A. (2006a). Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156 :pp. 375–387.
- [Gostick et al., 2006b] Gostick, J. T., Fowler, M. W., Pritzker, M. D., Ioannidis, M. A., and Behra, L. M. (2006b). In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. *Journal of Power Sources*, 162 :pp. 228–238.
- [Gostick et al., 2007] Gostick, J. T., Ioannidis, M. A., Fowler, M. W., and Pritzker, M. D. (2007). Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173 :pp. 277–290.
- [Gurau et al., 2007] Gurau, V., Bluemle, M. J., Castro, E. S. D., Tsou, Y.-M., Jr., T. A. Z., and Jr., J. M. (2007). Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells - 2. absolute permeability. *Journal of Power Sources*, 165 :pp. 793–802.
- [Han and Dusseault, 2003] Han, G. and Dusseault, M. B. (2003). Description of fluid flow around a wellbore with stress-dependent porosity and permeability. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 40 :pp. 1–16.
- [Harmathy, 1965] Harmathy, T. (1965). Effect of moisture on the fire endurance of building materials. *ASTM, Philadelphia*, 385 :74–95.
- [Hart and Wang, 2001] Hart, D. and Wang, H. (2001). A single test method for determination of poroelastic constants and flow parameters in rocks with low hydraulic conductivities. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science*, 38 :577–583.

- [Hawkins et al., 2003] Hawkins, P., Tennis, P., and Detwiler, R. (2003). *The use of limestone in Portland cement : a state-of-the-art review*. Portland Cement Association, Report n. EB227.
- [Hearn, 1999] Hearn, N. (1999). Effect of shrinkage and load-induced cracking on water permeability of concrete. *ACI Material J*, 96(2) :234–241.
- [Hildenbrand et al., 2002] Hildenbrand, A., Schlömer, S., and Kroos, M. (2002). Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks. *Geofluids*, 2 :pp. 3–23.
- [Homand et al., 2004] Homand, F., Giraud, A., Escoffier, S., Koriche, A., and Hoxha, D. (2004). Permeability determination of a deep argillite in saturated and partially saturated conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 :pp. 3517–3531.
- [Houpeurt, 1974] Houpeurt, A. (1974). *Mécanique des fluides dans les milieux poreux : critique et recherche*. Paris : Ed. Technip.
- [Hsieh et al., 1981] Hsieh, P. A., Tracy, J. V., Neuzil, C., Bredehoeft, J., and Silliman, S. (1981). A Transient Laboratory Method for Determining the Hydraulic Properties of Tight Rocks - I- Theory. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 18 :pp. 245–252.
- [Husem, 2006] Husem, M. (2006). The effects of high temperature on compressive and flexural strengths of ordinary and high-performance concrete. *Fire Safety Journal*, 41 :155–163.
- [Hussaini and Wang, 2010] Hussaini, I. and Wang, C. (2010). Measurement of relative permeability of fuel cell diffusion media. *J. Power Sources*, 195 :3830–3840.
- [Jennings, 2000] Jennings, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1) :101–116.
- [Jennings, 2008] Jennings, H. M. (2008). Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II. *Cement and Concrete Research*, 38 :275–289.
- [Jouanna and Fras, 1979] Jouanna, P. and Fras, G. (1979). Introduction à la reconnaissance, dans l'espace des fréquences, de milieux fissurés par essai d'eau transitoires. notion de signatures spectrales et application au cas d'horizons fissurés reconnus par pompage harmonique : unicité des solutions. *C.R. Acad. Sci. Paris - Série II*, t313 :pp. 989–994.
- [Kalifa et al., 2000] Kalifa, P., Menneteau, F., and Quenard, D. (2000). Spalling and pore pressure in HPC at high temperatures. *Cement and Concrete Research*, 30 :1915–1927.
- [Kamath et al., 1993] Kamath, S., Puri, V., Manbeck, H., and Hogg, R. (1993). Flow Properties of Powders using Four Testers - Measurement, Comparison and Assessment. *Powder Technology*, 76 :277–289.
- [Kate and Gokhale, 2006] Kate, J. M. and Gokhale, C. S. (2006). A simple method to estimate complete pore size distribution of rocks. *Engineering Geology*, 84 :48–69.
- [Ke et al., 2010] Ke, Y., Ortola, S., Beaucour, A. L., and Dumontet, H. (2010). Identification of microstructural characteristics in lightweight aggregate concretes by micromechanical modelling including the interfacial transition zone (itz). *Cement and Concrete Research*, 40(11) :pp. 1590–1600.
- [Kjellsen et al., 2003] Kjellsen, K., Monsoy, A., Isachsen, K., and Detwiler, R. (2003). Preparation of flat-polished specimens for sem-backscattered electron imaging and x-ray microanalysis—importance of epoxy impregnation. *Cem. Concr. Res.*, 33 :pp. 611–616.
- [Klinkenberg, 1941] Klinkenberg, L. (1941). The permeability of porous media to liquids and gases. *API Drilling and Production Practices*, pages 200–213.

- [Kodur and Phan, 2007] Kodur, V. K. R. and Phan, L. T. (2007). Critical factors governing the fire performance of high-strength concrete systems. *Fire Safety Journal*, to appear.
- [Kolymbas and Wu, 1990] Kolymbas, D. and Wu, W. (1990). Recent Results of Triaxial Tests with Granular Materials. *Powder Technology*, 60 :99–119.
- [Lade and Duncan, 1975] Lade, P. V. and Duncan, J. M. (1975). Elastoplastic Stress-Strain Theory for Cohesionless Soil. *Journal of the Geotechnical Engineering Division, ASCE*, 101(GT10) :1037–1053.
- [Larbi, 1993] Larbi, J. A. (1993). Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete. *Heron*, 38(1) :1–69.
- [Lawrence et al., 2005] Lawrence, P., Cyr, M., and Ringot, E. (2005). Mineral admixtures in mortars : effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cem. Concr. Res.*, 35 :1092–1105.
- [Lea, 1998] Lea, F. (1998). *The Chemistry of Cement and Concrete*. J.Wiley & Sons Ed.
- [Lemarchand et al., 2009] Lemarchand, E., Davy, C. A., Dormieux, L., Chen, W., and Skoczylas, F. (2009). Micromechanics contribution to coupled transport and mechanical properties of fractures. *Transport in Porous Media*, 79(3) :pp. 335–358.
- [Lemarchand et al., 2010] Lemarchand, E., Davy, C. A., Dormieux, L., and Skoczylas, F. (2010). Tortuosity effects in coupled transport and mechanical properties of fractured geomaterials. *Transport in Porous Media*, 84(1) :pp. 1–19.
- [Lenoir et al., 2007] Lenoir, N., Bornert, M., Desrues, J., Besuelle, P., and Viggiani, G. (2007). Volumetric digital image correlation applied to X-ray microtomography images from triaxial compression tests on argillaceous rock. *Strain*, 43(3) :pp. 193–205.
- [Lion, 2004] Lion, M. (2004). *Influence de la température sur le comportement photomécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier. Etudes expérimentales*. Thèse de Doctorat (PhD Thesis, in French), Ecole Centrale de Lille, France.
- [Lion et al., 2005a] Lion, M., Skoczylas, F., Lafhaj, Z., and M.Sersar (2005a). Experimental study on a mortar. temperature effects on porosity and permeability. residual properties or direct measurements under temperature. *Cement and Concrete Research*, 35 :1937–1942.
- [Lion et al., 2004a] Lion, M., Skoczylas, F., and Ledésert, B. (2004a). Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from bourgogne, france. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science*, 41 :915–925.
- [Lion et al., 2004b] Lion, M., Skoczylas, F., and Ledésert, B. (2004b). Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from Bourgogne, France. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 41 :pp. 915–925.
- [Lion et al., 2005b] Lion, M., Skoczylas, F., and Ledésert, B. (2005b). Effects of heating on the hydraulic and poroelastic properties of bourgogne limestone. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science*, 42 :508–520.
- [Liu et al., 1995] Liu, X., Civan, F., and Evans, R. D. (1995). Correlation of the non-darcy flow coefficient. *J. Can. Petro. Tech.*, 34 :pp. 50–54.
- [Loosveldt et al., 2002] Loosveldt, H., Lafhaj, Z., and Skoczylas, F. (2002). Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 32 :pp. 1357–1363.
- [Marle, 1981] Marle, C. M. (1981). *Multiphase flow in porous media*. Ed. Technip, France.

- [Matsuoka and Nakai, 1985] Matsuoka, H. and Nakai, T. (1985). Relationship among Tresca, Mises, Mohr-Coulomb, and Matsuoka-Nakai Failure Criteria. *Soils and Foundations*, 25(4) :123–128.
- [Mehta, 1986] Mehta (1986). *Concrete structure, properties and materials*. Prentice-Hall.
- [Meziani and Skoczylas, 1999] Meziani, H. and Skoczylas, F. (1999). An Experimental Study of the Mechanical Behaviour of a Mortar and of its Permeability under Deviatoric Loading. *Materials and Structures*, 32 :pp. 403–409.
- [Montes-H et al., 2004] Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Escoffier, S., and Rousset, D. (2004). Structural modifications of Callovo-Oxfordian argillite under hydration/dehydration conditions. *Applied Clay Science*, 25 :pp. 187–194.
- [Montigny and Skoczylas, 2006] Montigny, L. and Skoczylas, F. (2006). *Etude expérimentale de la perméabilité de bétons pour le CERIB*. rapport de contrat de recherches CERIB/EC Lille.
- [Moosberg-Bustnes et al., 2004] Moosberg-Bustnes, H., Lagerblad, B., and Forssberg, E. (2004). The function of fillers in concrete. *Materials and Structures*, 37 :pp. 74–81.
- [Morlier, 1971] Morlier, P. (1971). Description de l'état de fissuration d'une roche à partir d'essais non-destructifs simples (description of the state of rock fracturization through simple non-destructive tests). *Rock Mechanics*, 3(3) :125–138.
- [Mounanga, 2003] Mounanga, P. (2003). Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques. In *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (PhD Thesis, in French)*.
- [Moutsopoulos et al., 2009] Moutsopoulos, K. N., Papaspyros, I. N. E., and Tsihrintzis, V. A. (2009). Experimental investigation of inertial flow processes in porous media. *Journal of Hydrology*, 374 :242–254.
- [Msaad, 2007] Msaad, Y. (2007). Comparison between Hydraulic and Thermal Spalling in Heated Concrete Based on Numerical Modeling. *Journal of Engineering Mechanics*, 133(6) :608–615.
- [Msaad and Bonnet, 2006] Msaad, Y. and Bonnet, G. (2006). Analyses of Heated Concrete Spalling due to Restrained Thermal Dilation : Application to the 'Chunnel' Fire. *Journal of Engineering Mechanics*, 132(10) :1124–1132.
- [Neuzil et al., 1981] Neuzil, C., Cooley, C., Silliman, S., Bredehoeft, J., and Hsieh, P. A. (1981). A Transient Laboratory Method for Determining the Hydraulic Properties of Tight Rocks - II- Applications. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 18 :pp. 253–258.
- [Neville, 1996] Neville, A. (1996). *Properties of Concrete*. Wiley & Sons, 4th Ed.
- [Nonat, 1994] Nonat, A. (1994). Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Mat. Struct.*, 27(168) :187–195.
- [Odutola and Dyke, 1980] Odutola, J. A. and Dyke, T. R. (1980). Partially deuterated water dimers : Microwave spectra and structure. *J. Chem. Phys.*, 72 :5062–5070.
- [Panfilov and Fourar, 2006] Panfilov, M. and Fourar, M. (2006). Physical splitting of non-linear effects in high-velocity stable flow through porous media. *Advances in Water Resources*, 331 :pp. 41–48.

- [Papathanasopoulou et al., 2002] Papathanasopoulou, V. A., Fotiadis, D. I., Foutsitzi, G., and Massalas, C. V. (2002). A poroelastic bone model for internal remodeling. *International Journal of Engineering Science*, 40 :511–530.
- [Parfitt et al., 1983] Parfitt, M., Matthews, C., Villanueva, A. R., and Kleerekoper, M. (1983). Relationships between surface, volume, and thickness of iliac trabecular bone in aging and in osteoporosis. implications for the microanatomic and cellular mechanisms of bone loss. *J. Clin. Invest.*, 72 :pp. 1396–1409.
- [Parry et al., 2010] Parry, V., Appert, E., and Joud, J. (2010). Characterisation of wettability in gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science*, 256 :pp. 2474–2478.
- [Patriarche et al., 2004] Patriarche, D., Ledoux, E., Simon-Coinçon, R., Michelot, J., and Cabrera, J. (2004). Characterization and modeling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites Aveyron, France. *Applied Clay Science*, 26 :pp. 109–122.
- [Peng, 1999] Peng, G. (1999). *Evaluation of fire damage to high performance concrete*. PhD thesis, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.
- [Pera et al., 1999] Pera, J., Husson, S., and Guilhot, B. (1999). Influence of ground limestone on cement hydration. *Cem. Concr. Compos.*, 21 :99–105.
- [Phan and Carino, 2000] Phan, L. T. and Carino, N. J. (2000). Fire performance of high strength concrete : research needs. In *Proceedings of the Advanced Technology in Structural Engineering, ASCE/SEI Structures Congress, Philadelphia, M. Elgaali Ed.*
- [Piasta, 1984] Piasta, J. (1984). Heat deformations of cement phases and microstructures of cement paste. *Materials and Structures : research and testing*, RILEM 17(102) :415–420.
- [Pigeon, 1981] Pigeon, M. (1981). Composition et hydratation du ciment portland. In *Séminaire progrès dans le domaine du béton, Québec*, pages 36–72.
- [Pont et al., 2007] Pont, S. D., Durand, S., and Schrefler, B. A. (2007). A multi-phase thermo-hydro-mechanical model for concrete at high temperatures - Finite element implementation and validation under LOCA load. *Nuclear Engineering and Design*, 237 :2137–2150.
- [Pont and Ehrlacher, 2004] Pont, S. D. and Ehrlacher, A. (2004). Numerical and experimental analysis of chemical dehydration, heat and mass transfers in a concrete hollow cylinder submitted to high temperatures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 :135–147.
- [Poon, 2001] Poon, C. (2001). Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 31 :1291–1300.
- [Poppe and Schutter, 2005] Poppe, A. and Schutter, G. D. (2005). Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cem. Concr. Res.*, 35 :2290–2299.
- [Poyet, 2009] Poyet, S. (2009). Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. *Cement and Concrete Research*, 39 :pp. 1052–1059.
- [Pusch, 1999] Pusch, R. (1999). Microstructural evolution of buffers. *Engineering Geology*, 54(1-2) :pp. 31–44.

- [Ramachandran, 1988] Ramachandran, V. (1988). Thermal analysis of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate. *Thermochim. Acta*, 127 :385–394.
- [Rebai and Prat, 2009] Rebai, M. and Prat, M. (2009). Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 192 :534–543.
- [Rice and Cleary, 1976] Rice, J. and Cleary, M. (1976). Some basic stress-diffusion solutions for fluid-saturated elastic porous media with compressible constituents. *Rev Geophys*, 14 :227–241.
- [Richardson, 1999] Richardson, I. G. (1999). The nature of c-s-h in hardened cements. *Cem. Concr. Res.*, 29 :pp. 1131–1147.
- [Richardson, 2000] Richardson, I. G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement & Concrete Composites*, 22 :97–113.
- [Richardson, 2008] Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement & Concrete Composites*, 38 :137–158.
- [Robinet, 2008] Robinet, J. (2008). Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du callovo-oxfordien de bure (meuse/haute-marne, france) : de l'échelle centimétrique à l'échelle micrométrique. In *Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers*.
- [Rostasy et al., 1980] Rostasy, R., Weiss, R., and Wiedemann, G. (1980). Changes of pore structure of cement mortar due to temperatures. *Cement and Concrete Research*, 10 :157–164.
- [Rothfuchs et al., 2007] Rothfuchs, T., Jockwer, N., and Zhang, C.-L. (2007). Self-sealing barriers of clay/mineral mixtures in the SB project at the Mont Terri Rock Laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1-7) :pp. 108–115.
- [Rougelot et al., 2010] Rougelot, T., Burlion, N., Bernard, D., and Skoczylas, F. (2010). About microcracking due to leaching in cementitious composites : X-ray microtomography description and numerical approach. *Cement and Concrete Research*, 40 :pp. 271–283.
- [Rowe, 1971] Rowe, P. (1971). Theoretical meaning and observed values of deformation parameters for soil. In *In : Parry EG, editor. Stress & Strain Behaviour of Soils, Proceedings of the Roscoe Memorial Symposium, 29–31 March. Cambridge University*, pages pp. 143–194.
- [Sanahuja et al., 2007] Sanahuja, J., Dormieux, L., and Chanvillard, G. (2007). Modelling elasticity of a hydrating cement paste. *Cement Concrete Research*, 37 :1427–1439.
- [Sanders et al., 1998] Sanders, P. G., Eastman, J. A., and Weertman, J. R. (1998). Pore distributions in nanocrystalline metals from small-angle neutron scattering. *Acta Materialia*, 46(2) :4195–4202.
- [Scrivener et al., 2004a] Scrivener, K. L., Crumbie, A. K., and Laugesen, P. (2004a). The interfacial transition zone (itz) between cement paste and aggregate in concrete. *Interf. Sci.*, 12 :411–421.
- [Scrivener et al., 2004b] Scrivener, K. L., Fullmann, T., Gallucci, E., Walenta, G., and Bermejo, E. (2004b). Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34 :1541–1547.

- [Scrivener and Kirkpatrick, 2008] Scrivener, K. L. and Kirkpatrick, R. J. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38 :128–136.
- [Sibaï, 1990] Sibaï, M. (1990). *Etude de l'interaction fluide squelette dans les roches; méthodes expérimentales et modélisations*. PhD thesis, USTL Lille (in French).
- [Sibai et al., 2003] Sibai, M., Dormieux, L., Pensée, V., and Kondo, D. (2003). Effets de la microfissuration en poroélasticité des roches : étude expérimentale et analyse théorique. In *Proceedings of the 16th French Mechanics Congress (CFM)*, in French.
- [Skoczylas, 1996] Skoczylas, F. (1996). *Ecoulements et couplages fluide-squelette dans les milieux poreux. Etudes expérimentales et numériques*. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (French Dissertation assessing Research Supervision - in French), Université des Sciences et Technologie de Lille, France.
- [Skoczylas et al., 2007] Skoczylas, F., Burlion, N., and Yurtdas, I. (2007). About drying effects and poro-mechanical behaviour of mortars. *Cement and Concrete Composites*, 29 :383–390.
- [Skoczylas and Fleureau, 2003] Skoczylas, F. and Fleureau, J. (2003). GDR FORPRO, Benchmark Ç Perméabilité È sur mortier et argilite. Synthèse des résultats. In *Actes du Colloque du GDR-FORPRO (in French)*, 22-24 Sept.
- [Skoczylas and Henry, 1995] Skoczylas, F. and Henry, J. (1995). A Study of the Intrinsic Permeability of Granite to Gas. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.*, 32(2) :pp. 171–179.
- [Smit et al., 2002] Smit, T. H., Huyghe, J. M., and Cowin, S. C. (2002). Estimation of the poroelastic parameters of cortical bone. *Journal of Biomechanics*, 35 :829–835.
- [Soroka and Stern, 1976] Soroka, I. and Stern, N. (1976). Calcareous fillers and compressive strength of portland cement. *Cem. Concr. Res.*, 6 :367–376.
- [Sun and Scherer, 2010] Sun, Z. and Scherer, G. W. (2010). Pore size and shape in mortar by thermoporometry. *Cement and Concrete Research*, 40(5) :740–751.
- [Taylor, 1997] Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*. 2nd edition, Telford Publishing, London.
- [Tennis and Jennings, 2000] Tennis, P. D. and Jennings, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6) :855–863.
- [Terzaghi, 1925] Terzaghi, K. (1925). Principles of soil mechanics, a summary of experimental results of clay and sands. *Eng. News Rec.*, pages 3–98.
- [Thompson and Grimwood, 1997] Thompson, P. D. and Grimwood, G. C. (1997). Developments with high grade continuous centrifugal machines. In *Technical Session 4C(i), EuroTechLink 97, England*.
- [Tournier et al., 2010] Tournier, F., Pagel, M., Portier, E., Wazir, I., and Fiet, N. (2010). Relationship between deep diagenetic quartz cementation and sedimentary facies in a late ordovician glacial environment (sbaa basin, algeria). *Journal of Sedimentary Research (submitted)*.
- [Tsang et al., 2005] Tsang, C.-F., Bernier, F., and Davies, C. (2005). Geohydromechanical processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt, and indurated and plastic clays in the context of radioactive waste disposal. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 42 :pp. 109–125.

- [Ulm et al., 1999a] Ulm, F. J., Acker, P., and Lévy, M. (1999a). The 'Chunnel' fire. II. Analysis of concrete damage. *Journal of Engineering Mechanics*, 125(3) :283–289.
- [Ulm et al., 2004] Ulm, F. J., Constantinides, G., and Heukamp, F. H. (2004). Is concrete a poromechanics materials? A multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering*, 37 :43–58.
- [Ulm et al., 1999b] Ulm, F. J., Coussy, O., and Bažant, Z. (1999b). The 'Chunnel' fire. I. Chemoplastic softening in rapidly heated concrete. *Journal of Engineering Mechanics*, 125(3) :272–282.
- [van Brakel and Heertjes, 1974] van Brakel, J. and Heertjes, P. (1974). Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *Int. J. Heat Mass Trans.*, 17 :pp. 1093–1103.
- [Van Geet et al., 2007] Van Geet, M., Volckaert, G., Bastiaens, W., Maes, N., Weetjens, E., Sillen, X., Vallejan, B., and Gens, A. (2007). Efficiency of a borehole seal by means of pre-compacted bentonite blocks. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1-7) :pp. 123–134.
- [Volfkovich et al., 2001] Volfkovich, Y., Bagotzky, V., Sosenkin, V., and Blinov, I. (2001). The standard contact porosimetry. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 187D188 :349D365.
- [Wan et al., 2006] Wan, Z., Huang, G., and Zhan, H. (2006). Non-darcian flow in a single confined vertical fracture toward a well. *Journal of Hydrology*, 330 :pp. 698–708.
- [Wang et al., 2009] Wang, X.-S., Jiang, X.-W., Wan, L., Song, G., and Xia, Q. (2009). Evaluation of depth-dependent porosity and bulk modulus of a shear using permeability-depth trends. *Int Jal Rock Mech Min Sci*, to appear.
- [Weast et al., 1995] Weast, R. C., Astle, M. J., and Beyer, W. H. (1995). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [Weitkamp et al., 2010] Weitkamp, T., Tafforeau, P., Boller, E., Cloetens, P., Valade, J.-P., Bernard, P., Peyrin, F., Ludwig, W., Helfen, L., and Baruchel, J. (2010). Exploring the pores in a heavy metal : the 3D microstructure of coatings for nuclear fusion reactors is revealed by high-resolution synchrotron microtomography. In *AIP Conf. Proc.1221*, pages pp. 33–38.
- [Willam and Warnke, 1975] Willam, K. J. and Warnke, E. P. (1975). Constitutive model for the triaxial behaviour of concrete. In *IABSE Proc., 19-Seminar on Concrete Structures Subjected to Triaxial Stresses, Paper III-1, Assoc. for Bridge and Structural Engineering, Zurich, Switzerland*.
- [Wyble, 1958] Wyble, D. O. (1958). Effect of applied pressure on the conductivity, porosity, and permeability of sandstones. *Petroleum Transactions of the AIME*, 213 :430–432.
- [Xu et al., 2007] Xu, F., Diat, O., Gebel, G., and Morin, A. (2007). Determination of transverse water concentration profile through mea in a fuel cell using neutron scattering. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 :pp. B1389–B1398.
- [Xu et al., 2003] Xu, Y., Wong, Y., Poon, C., and Anson, M. (2003). Influence of PFA on cracking of concrete and cement paste after exposure to high temperatures. *Cem. Concr. Res.*, 33 :2009–2016.
- [Yang et al., 2009] Yang, Y., Lepech, M. D., Yang, E.-H., and Li, V. C. (2009). Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles. *Cem. Concr. Res.*, 39(5) :382–390.

- [Yven et al., 2007] Yven, B., Sammartino, S., Géraud, Y., Homand, F., and Villiéras, F. (2007). Mineralogy, Texture and Porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (Eastern Paris Basin). *Mémoire - Société Géologique de France, Société Géologique de France Editeur*, 178 :pp. 73–90.
- [Zaraisky and Balashov, 1994] Zaraisky, G. and Balashov, V. (1994). *Thermal decompaction of rocks in Fluids in the crust*. London : Chapman & Hall.
- [Zhang and Rothfuchs, 2004] Zhang, C. and Rothfuchs, T. (2004). Experimental study of the hydro-mechanical behaviour of the Callovo-Oxfordian argillite. *Applied Clay Science*, 26 :pp. 325–336.
- [Zhang and Rothfuchs, 2008] Zhang, C. and Rothfuchs, T. (2008). Damage and sealing of clay rocks detected by measurements of gas permeability. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33 :pp. S363–S373.
- [Zielinska, 1972] Zielinska, E. (1972). The influence of calcium carbonate on the hydration process in some portland cement constituents ( $3\text{cao},\text{al}_2\text{o}_3$  and  $4\text{ca},\text{al}_2\text{feo}_3$ ). *Pr. Inst. Technol. Prod. Bud.*, 3.
- [Zimmerman, 2000] Zimmerman, R. (2000). Coupling in poroelasticity and thermoelasticity. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science*, 37 :79–87.
- [Zimmerman, 1991] Zimmerman, R. W. (1991). *Compressibility of sandstones*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

## Résumé : Influences de la microstructure sur les propriétés mécaniques et hydrauliques des matériaux poreux cohérents

Mes principaux travaux concernent les performances mécaniques et la durabilité des matériaux poreux cohérents, en relation avec leur microstructure. L'approche, qui s'intéresse aux phénomènes physiques responsables de l'état microstructural, est essentiellement expérimentale, et en lien avec différents contextes industriels. Les milieux poreux sont caractérisés par un couplage entre le squelette solide et le (ou les) fluide(s) présents dans leur réseau poreux, ce qui justifie l'évaluation de leurs performances par l'approche poro-mécanique [Coussy-2004]. La durabilité est évaluée par les capacités de transport advectif au travers du réseau poreux capillaire, c'est-à-dire par la perméabilité, dont la mesure au laboratoire peut aller jusqu'à des valeurs très faibles ( $10^{-21}$  m<sup>2</sup>). Dans le contexte du stockage à long terme des déchets nucléaires radioactifs (confié par l'Etat français à l'ANDRA), la problématique est d'assurer une barrière étanche au sein de tunnels creusés dans une roche argileuse très peu perméable (l'argilite), consolidés par des bétons spécifiques et bouchés par des matériaux reconstitués (en particulier, l'argile gonflante qu'est la bentonite). J'ai contribué à la mise en évidence de la recatrisation de l'argilite macro-fissurée (après excavation) sous l'effet d'une circulation d'eau (telle que celle présente in situ). Le transport advectif de gaz diminue également fortement sous l'effet d'un chargement mécanique de confinement (pression hydrostatique). Une cicatrisation similaire a été observée à l'interface entre argilite et bentonite, à partir d'une maquette reconstituée. Les pressions d'entrée de gaz au travers de l'argilite intacte ou recatrisée, ou encore à l'interface argilite/bentonite recatrisée, ont également été identifiées. Suite à cela, un modèle numérique thermo-hydro-poro-mécanique couplé a montré que le passage de gaz au travers de l'argilite intacte ne se fait pas de façon homogène, mais a plus à voir avec un phénomène de capillary fingering (digitation capillaire) au travers de passages potentiellement instables dans le réseau poreux. Certains grès sont des réservoirs de gaz naturel. Dans le cadre d'un partenariat GDF/Suez, il s'est agi de caractériser l'évolution des propriétés de transport advectif (perméabilité) de ces grès en fonction du confinement, du degré de saturation en eau et de la morphologie du réseau poreux, dans le but d'aider à améliorer l'extraction de gaz. Pour les matériaux à matrice cimentaire, quatre types de modifications microstructurales ont été étudiées : 1) une substitution partielle des agrégats siliceux de mortiers normalisés par des fines calcaires ou par des sédiments pollués traités (procédé Novosol, Solvay S.A.), dans le contexte de la valorisation de déchets dans les matériaux structuraux ; 2) un traitement thermique de mortier normalisé jusqu'à 150, 200, 300 ou 400°C suivi d'un chargement mécanique, pour représenter des cas concrets d'incendie de tunnel ; 3) une sollicitation couplée, thermique et mécanique, de mortier et de bétons CERIB/ANDRA ; 4) la lixiviation de coulis de ciment, qui est une attaque chimique liée à la dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau interstitielle, dans la perspective de la séquestration de CO<sub>2</sub>, envisagée au sein d'anciens puits de pétrole (partenariat Total S.A.). Dans le cas 1) de la substitution par des fines (les sédiments en comportent également), j'ai mis en évidence des modifications de l'ITZ (Interfacial Transition Zone) entre agrégat et pâte de ciment, expliquant (au moins en partie) l'amélioration des performances mécaniques et hydrauliques des mortiers substitués. Dans les cas de traitement thermique 2), nous avons montré que, sous confinement élevé, une proportion de pores connectés par la micro-fissuration (due au traitement thermique), se referme de façon irréversible et provoque une diminution du module de compressibilité  $K_s$  du squelette solide. Dans le cas 3) de sollicitation couplée thermique+confinement, nous avons mis en évidence l'apparition d'un effet bouchon, et démontré par thermogravimétrie qu'il était dû, au-dessus de 200°C, à l'apparition, dans le réseau poreux, d'eau (vapeur) initialement liée dans les C-S-H. L'objectif du projet ANR CHAMEAU était d'apporter une meilleure connaissance des transferts d'eau au sein des piles à combustibles à hydrogène de type PEMFC. Dans ce cadre, j'ai contribué à identifier expérimentalement les propriétés de transport advectif en régime diphasique (gaz+eau) des membranes GDL (Gas Diffusion Layers), faites de feutre de carbone graphite partiellement enduit de PTFE.