



**HAL**  
open science

# Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux

Teddy Fen-Chong

► **To cite this version:**

Teddy Fen-Chong. Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux. Matériaux. Université Paris-Est; Université de Marne la Vallée, 2008. tel-00287116

**HAL Id: tel-00287116**

**<https://theses.hal.science/tel-00287116>**

Submitted on 10 Jun 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## MÉMOIRE D'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES



Laboratoire Central  
des Ponts et Chaussées

*de*  
Teddy FEN-CHONG  
Unité de Recherche NAVIER  
LCPC-ENPC



*sur la*

### Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux

HDR soutenue le 21 avril 2008

devant le jury composé de

*Président*

André Zaoui, ENSAM

*Rapporteurs*

Yves M. Leroy, ENS Ulm  
Frédéric Skoczylas, Centrale Lille  
Henri Van Damme, ESPCI

*Examineurs*

Aza Azouni, CNRS  
Guy Bonnet, UPEMLV  
Olivier Coussy, LCPC-ENPC

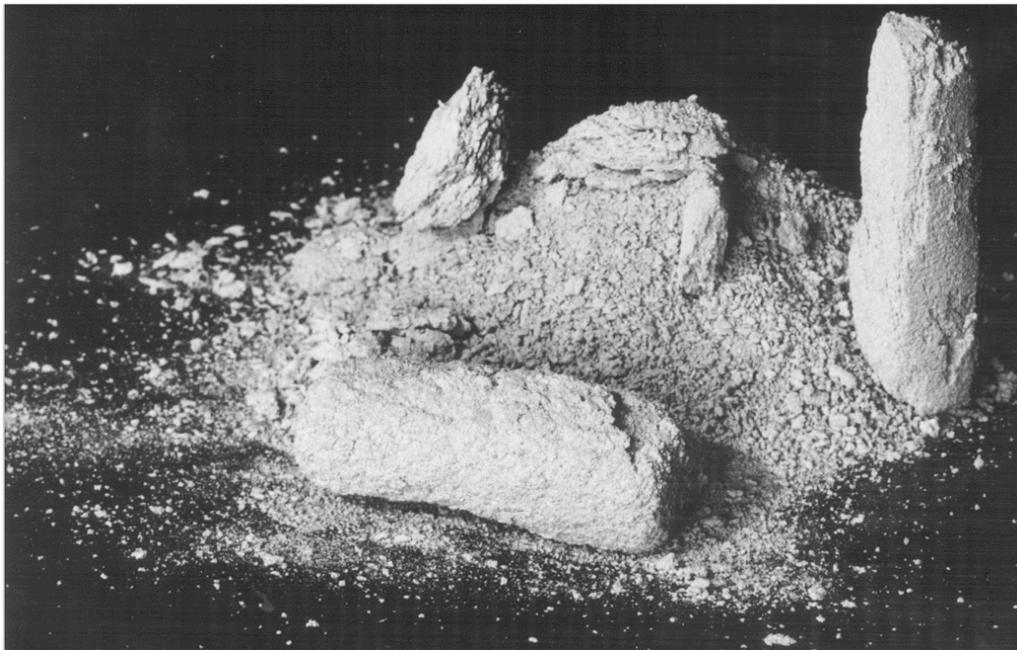


## *Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux*

On aborde quelques problèmes de durabilité posés par l'utilisation de géomatériaux en génie civil dans lesquels interviennent de forts couplages thermo-hydro-physico-chimio-mécaniques : (i) perméabilité à l'eau liquide des matériaux cimentaires ; (ii) perméabilité électro-osmotique dans les argiles ; (iii) comportement mécanique des matériaux cimentaires au gel/dégel...

# TEDDY FEN-CHONG

## *Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches*



Un exemple d'effets du gel/dégel sur une pierre

C. Tourenq, Rapport de Recherches du LCPC (1967)

### Jury :

Aza Azouni, Directrice de Recherches CNRS, École Nationale des Ponts & Chaussées

Guy Bonnet, Professeur, Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Olivier Coussy, Directeur de Recherches LCPC, École Nationale des Ponts & Chaussées

Yves M. Leroy, Directeur de Recherches CNRS, École Normale Supérieure

Frédéric Skoczylas, Professeur, École Centrale de Lille

Henri Van Damme, Professeur, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris

André Zaoui, Directeur de Recherches CNRS, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers



# Table des matières

Préambule	v
1. Présentation du document	v
2. Remerciements	v
Glossaire	vii
Abréviations	vii
Définitions	vii
Principales notations	viii
Constantes physico-chimiques	ix
Chapitre 1. Itinéraire scientifique	1
1. Curriculum Vitae	1
2. Synopsis	2
3. Perspectives	11
4. Encadrement de travaux de recherche	12
5. Production scientifique	13
6. Autres productions et activités	16
7. Réponse à des appels d'offres (ANR, PAI)	17
8. Expertise d'articles pour des revues internationales	18
9. Activités d'enseignement	18
<b>Durabilité sous percolation de géomatériaux</b>	<b>19</b>
Chapitre 2. Perméabilité hydraulique des bétons	21
1. Enjeux et contexte	21
2. Problème traité	25
3. Résultats et discussions	28
Chapitre 3. Perméabilités et électro-osmose dans les argiles	31
1. Contexte	31
2. Couplage entre écoulement hydraulique et électro-osmotique	33
3. Perméabilité électro-osmotique et $pH$	34
4. Résultat numérique	38
<b>Durabilité et physico-mécanique du gel/dégel</b>	<b>41</b>
Chapitre 4. Transition de phases eau/glace dans un milieu poreux	43
1. Condition thermodynamique de coexistence	43
2. Condition mécanique de coexistence	44
3. Loi(s) de Thomson-Gibbs	45
4. Manifestations mécaniques de la surfusion capillaire : un cas d'école ?	45
5. Loi de comportement poroélastique insaturée	51
Chapitre 5. Mesures de la teneur en eau liquide	55
1. Méthode (diélectrique) capacitive	55
2. Résonance Magnétique Nucléaire	63

Chapitre 6. Cryoécaillage	69
1. ... Sans sels : c'est possible, mais sous fort gradient thermique !	69
2. ... Avec sels : c'est presque inévitable, mais comment ?	72
Bibliographie	75
<b>Annexes</b>	<b>79</b>
Annexe A. Structures de l'eau	81
1. Diagramme d'états de l'eau	81
2. La molécule d'eau	82
3. La liaison hydrogène	83
Annexe B. Structures de la glace	85
1. Glace ordinaire ou glaces... (à la vanille ?)	85
2. Structure du cristal de glace ordinaire	86
Annexe C. Méthode capacitive pour les matériaux complexes	91
1. Prise en compte de l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec la température	91
2. Conclusion sur le mode d'analyse des résultats	93

# Préambule

"Et comme Pénélope, les scientifiques retissent sans cesse ce que la nuit a défait."

Françoise Pétry, *Pour la Science* n°342 (avril 2006)

## 1. Présentation du document

Certains mémoires d'Habilitation à Diriger des Recherches se conçoivent comme des documents de référence sur un sujet scientifique. Le présent texte n'a pas la même tonalité : c'est simplement la trace écrite de ma trajectoire personnelle pour me constituer ma propre identité scientifique. C'est à dessein donc que j'ai adopté le plan suivant :

Le premier chapitre offre, sous forme condensée, mon parcours, voire cheminement !, scientifique dans le contexte de la durabilité des géomatériaux, en particulier les matériaux cimentaires. Peut-être que cet exorde donnera envie de lire les autres chapitres, constitués en deux parties, où j'ai pris le parti de ne mettre l'accent que sur les méthodologies employées, la signification physique des concepts utilisés, et les résultats obtenus...

La première partie est consacrée uniquement au transport d'eau liquide sous pression hydraulique (chapitre 2) ou sous champ électrique (chapitre 3).

La seconde partie présente la façon dont l'impact de la solidification de l'eau dans les milieux poreux (tels que les matériaux cimentaires) sur leur comportement mécanique a été traité.

Le lecteur désireux de connaître tous les détails pourra consulter les articles listés dans la section 5.2 du chapitre 1 ou googliser "Antonin Fabbri" pour télécharger son mémoire de thèse de doctorat, ou encore faire de même avec "Olivier Coussy" pour tout savoir de la poromécanique ainsi que son apport à la compréhension des effets de la cristallisation dans les milieux poreux cohésifs. De même des articles récents consacrés à la perméabilité hydraulique sont donnés dans la Bibliographie.

## 2. Remerciements

Qu'une personnalité scientifique et humaniste comme André ZAOUÏ ait accepté d'être le Président du jury m'a procuré énormément de joie et d'émotion. C'est, en effet, lui qui m'offrit la possibilité d'effectuer ma thèse de doctorat puis m'aida à bien préparer le Concours de Chargé de Recherches au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Je tiens chaleureusement à remercier les rapporteurs, Yves LEROY, Frédéric SKOCZYLAS, et Henri VAN DAMME. Les discussions qui suivirent ma présentation orale me permettent d'appréhender le chemin (irréversible?) qui me reste encore à gravir...

Je remercie vivement Guy BONNET d'avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir été un précieux HDR-conseil.

La première fois que j'ouvris le *Mécanique des Milieux Poreux* d'Olivier COUSSY, j'eus l'impression d'aller au contact d'un "méchant mécanicien" virtuose brillant, à la française. En fait, j'ai découvert un Chercheur authentique, imaginatif, érudit, généreux, et passionné, qui, loin de se réfugier derrière le Discours formalisé et de se contenter d'une situation de rente intellectuelle, n'hésite pas à plonger dans le débat contradictoire d'idées pour en ressortir de nouveaux concepts riches de sens physique, ce qui explique sans doute sa facilité à percoler pluridisciplinairement. Tel un père spirituel, Olivier m'a permis de comprendre ce qu'est une recherche moderne dans le domaine de la mécanique des géomatériaux : alliage de bonne Science, d'efficacité, d'évolutivité, et de "sociabilité".

Plus qu'une "patronne hiérarchique", Aza AZOUNI s'est révélée être, finalement, une seconde mère pour moi, "l'expatrié" de La Réunion. Ce mémoire lui est grandement redevable. D'une part, j'ai profité de l'occasion pour réfléchir sur certaines questions qui avaient fait l'objet de discussions (parfois vives) entre nous. D'autre part, il lui doit son existence ! Sans Aza, ma procrastination habituelle aurait eu le dernier mot, et surtout, je n'aurais pas bénéficié d'un îlot-havre de paix, grâce notamment à sa constructive sagacité dans la gestion des relations humaines (bien utile à toute l'équipe, par ailleurs).

J'ai également la chance d'avoir rencontré et de cotoyer un "grand frère", Patrick DANGLA, véritable "machine à laver" scientifique, inoxydable, stable, et précise, pour fournir des modèles explicatifs et prédictifs performants pour l'Ingénieur.

J'ai eu aussi le bonheur de découvrir des "petits frères et petites soeurs", Kefei LI, Yue XU, et Antonin FABBRI, d'anciens doctorants, avec qui je garde en mon fort intérieur des souvenirs de complicité : les voir partir fut un crève-cœur ; les voir se réaliser est un bonheur. Il en sera de même pour notre "petite Lili locale" : à Julie MAGAT, *Vas, vis, et deviens !*

Je suis reconnaissant à des collègues, François CHEVOIR, Jean-Noël ROUX, Stéphane RODTS, Karam SAB, et Mickaël THIERY, de bons échanges et/ou concours scientifiques.

Le Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil a été la scène de théâtre des 8/9<sup>ème</sup> de ma vie de Chercheur et a ainsi contribué à l'étoffer. Que tout le personnel (permanent ou non) en soit remercié. Un grand merci à Delhia ADELISE, Sabrina BICHON, Jean-Claude BORGOTTI, Jean-Pierre GUILBAUD, Abdelkader HAMMOUTI, Yves LE FLOCH, Fabien MAHAUT, Gabriel NANNI, Carmen SANCHEZ, et Laurent TOCQUER pour ces moments bien sympathiques.

À Mapi qui m'a "supporté" pendant cette période d'écriture et avec qui j'entreprends une expérience inédite : le petit Yoyom plein de vie et de malice !

Enfn, je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée pour mes parents lesquels, enfants d'immigrés d'une Chine alors en complète déliquescence, réussirent à échapper au déterminisme social afin que leurs propres enfants puissent sereinement grandir sous l'oeil bienveillant de l'École de la République, alors fraîchement démocratisée à l'Île de La Réunion. Je leur suis aussi redevable d'avoir respecté mon choix personnel de faire des études scientifiques, choix qui trouve son germe dans les valeurs fondatrices que mon père m'inculqua jadis.

# Glossaire

## Abbréviations

- AFGC:** Association Française de Génie Civil
- AGLAE:** Appareil Gravimétrique de Laboratoire d'Adsorption d'Eau (au LMSGC)
- ANR:** Agence Nationale de la Recherche
- ATILH:** Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques
- BCC:** (Division) Bétons et Composites Cimentaires (du LCPC)
- BJH:** (méthode de) Barrett, Joyner, et Halenda de mesure de la distribution de tailles de pores à partir des isothermes de désorption d'eau
- CETE:** Centre d'Études Techniques de l'Équipement
- CNRS:** Centre National de la Recherche Scientifique
- C-S-H:** Silicate de calcium hydraté
- ENPC:** École Nationale des Ponts et Chaussées
- ESPCI:** École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (de la Ville de Paris)
- ISDEV:** Isotherme de sorption-désorption d'eau (sous forme) vapeur
- LCPC:** Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
- LMSGC:** Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR113 LCPC/ENPC/CNRS)
- LRPC:** Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées
- MPI:** (Service de) Modélisation Pour l'Ingénieur (du LCPC)
- MI:** (Service de) Métrologie et Instrumentation (du LCPC)
- Porohg:** Porosimétrie par injection de mercure
- pcd:** Pâte de Ciment Durci
- UMLV:** Université de Marne-la-Vallée

## Définitions

- Degré de saturation:** Fraction volumique du volume poreux initial occupé actuellement par une phase donnée (liquide, solide, gaz, etc.).
- Eau:** désignera le corps chimique  $H_2O$  sous forme liquide.
- Eau interstitielle:** Eau contenue dans l'espace poreux, souvent désignera aussi la solution alcaline interstitielle des matériaux cimentaires.
- Fluide:** Phase liquide, vapeur, ou gaz
- Gaz:** Dans les pores, désigne le mélange constitué par l'air et la vapeur (d'eau ou du liquide interstitiel).
- Glace:** Glace dite ordinaire ou glace Ih.
- Humidité relative:** (Pression de vapeur)/(pression de vapeur saturante à la température considérée)

**Interstitiel:** Se dit de la solution aqueuse, de la phase vapeur, ou de la phase solide contenue dans l'espace poreux. On emploiera aussi *poreux* ou *des pores*

**Libre:** Caractérise l'état d'un corps hors d'un milieu poreux, sans aucun effet de surface (ou d'interface)

**Succion cryoscopique:** voir page 7.

**Surfusion capillaire:** voir page 6.

**Texture (porale):** Caractéristiques géométriques et physico-chimiques (des interfaces) du réseau poreux, voir page 8.

### Principales notations

$\nabla$ : Opérateur gradient

$\nabla \cdot$ : Opérateur divergence

$C$ : Chaleur spécifique

$\mathbf{E}/\mathbf{C}$ : Fraction massique eau sur ciment lors du gâchage

$G, g$ : Modules élastiques de cisaillement

$h_R$ : Humidité relative

$i$  (**indice**): Phase (ou constituant) d'un milieu poreux :  $i = \ell, c, v, g$  pour une phase liquide, glace, vapeur d'eau, gaz, respectivement

$K, k$ : Modules élastiques de compressibilité

$m$ : Masse volumique apparente d'un constituant du milieu poreux

$p$ : Pression

$p_{cap}$ : Pression capillaire

$s$ : Entropie spécifique

$S$ : Degré (ou taux) de saturation d'une phase (interstitielle) d'un milieu poreux. Souvent désignée par teneur (en eau, en glace, etc.).

$\mathcal{S}$ : Entropie

$T$ : Température

$T_0$ : Température normale de fusion de l'eau à 1 atm

$t$ : Temps

$x$ : Variable spatiale (problèmes unidimensionnels)

$\underline{x}$ : Vecteur position

$\alpha$ : Coefficient de dilatation thermique volumique

$\varepsilon$ : Constante diélectrique (ou permittivité)

$\underline{\underline{\varepsilon}}$ : Tenseur d'ordre 2 des déformations linéarisées

$\gamma$ : Tension de surface

$\kappa_d$ : Perméabilité hydraulique intrinsèque

$\kappa_e$ : Coefficient de perméabilité électro-osmotique

$\kappa_{rl}$ : Perméabilité hydraulique relative

$\mu$ : Potentiel chimique (spécifique)

$\eta_\ell$ : Viscosité dynamique du liquide interstitiel

$\phi$ : Porosité (macroscopique Lagrangienne)

$\phi_0$ : Porosité initiale (macroscopique)

$\rho$ : Masse volumique (intrinsèque) d'un constituant du milieu poreux

$\sigma$ : Densité surfacique de charge électrique

$\underline{\underline{\sigma}}$ : Tenseur d'ordre 2 des contraintes de Cauchy

$\theta$ :  $T_0 - T$

$\underline{\underline{1}}$ : Tenseur unité d'ordre 2

**Constantes physico-chimiques**

$e$ : Charge électrique élémentaire, prise égale à  $1.6 \times 10^{-19}$  C

$k_B$ : Constante de Boltzmann, prise égale à  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

$R_{gp}$ : Constante du gaz parfait, prise égale à  $8.314$  J/(mol · K)

$\varepsilon_0$ : Permittivité du vide, prise égale à  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m



## CHAPITRE 1

# Itinéraire scientifique

### 1. Curriculum Vitae

FEN-CHONG, Teddy Jules Laurent - 36 ans, union libre, 1 gros bébé  
Université Paris-Est, Unité de Recherche Navier (ENPC-LCPC)  
Adresse : LMSGC (UMR 113 CNRS), 2 allée Kepler – 77420 Champs-sur-Marne  
Tél / Fax / Mél : +33 (0)1 40 43 54 51 / +33 (0)1 40 43 54 50 / fenchong@lcpc.fr

#### Fonctions

Chargé de Recherche du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire :

- 1<sup>er</sup> Classe depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2004,
- affecté officiellement au LMSGC depuis janvier 2001,
- réussite au concours et affecté au service MPI du LCPC le 1<sup>er</sup> août 1999.

#### Diplômes et titres universitaires

- Docteur de l'École Polytechnique, 15 décembre 1998,
- DEA « Mécanique des Matériaux », Université Paris XIII, 1995,
- Master of Science « Aerospace Materials Engineering », Cranfield University, Angleterre, 1994,
- École Supérieure d'Ingénieurs de Marseille, 1994 (École Centrale Marseille),
- Classes Préparatoires (M), Lycée Michel Montaigne à Bordeaux, 1989-91.

#### Formation continue

- stage LCPC « Management de projet », DEMOS, 4 jours en 2006,
- école Thématique CNRS-ATILH, « Physique, Chimie, et Mécanique des Matériaux Cimentaires », Van Damme H. et Vichot A. (org.), 19-24 oct. 2003, La Colle-sur-Loup,
- école Thématique du CNRS, « Homogénéisation en Mécanique et Physique des Matériaux », Bornert M., Gilormini P., Bretheau T. (org.), 18-29 août 2003, La Londe-les-Maures,
- stage LCPC « Méthodes statistiques pour l'exploitation des mesures », Peybernard J., 5-7 déc. 2001,
- école EDF-LCPC « Mécanique des Milieux Poreux Réactifs Déformables », 22-24 oct. 2001,
- stage d'intégration au CETE Méditerranée (service de Serratrice J.-F.) 10-14 avr. 2000,
- école « Environmental Geomechanics », Schrefler B. (coord.), 11-15 oct. 1999, CISM, Udine, Italie,
- école « Continuum Micromechanics », Suquet P. (coord.), 02-06 sept. 1996, CISM, Udine, Italie.

#### Mes activités en quelques repères...

- porteur d'un projet ANR « Jeunes Chercheuses, Jeunes Chercheurs » depuis novembre 2006 : *Physique et Mécanique de la Cristallisation Confinée en Milieu Poreux* (ANR-06-JCJC-0106),
- encadrements : 3 thèses (partiellement), 4 Master/DEA, 1 postdoc,
- 13 articles expertisés (recensement *Thomson ISI Web Of Knowledge*),
- 2 articles expertisés,
- 4 articles de proceedings avec comité de lecture issus de congrès internationaux,
- 17 communications à des congrès dont 4 internationaux,
- 4 expertises d'articles pour des revues internationales,
- enseignant à l'UMLV (4 années) et à l'ENPC (3 années).

## 2. Synopsis

Depuis 1995, je me suis spécialisé en « Mécanique des Matériaux », discipline au carrefour de la mécanique, physico-chimie, thermodynamique, et expérimentation. Elle permet de mettre en oeuvre une méthodologie ouverte susceptible de fournir, in fine, des outils analytiques et/ou numériques utiles à l'Ingénieur qui soient le mieux scientifiquement fondés.

Après une formation initiale en mécanique des solides et en sciences des matériaux métalliques et composites, mon initiation à cette discipline s'est enrichie par une thèse de doctorat au sein de l'équipe d'André ZAOUI au Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique sur une *Analyse micromécanique des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires – Application au polystyrène expansé (PSE)*. Effectuée sous la direction d'Éveline HERVÉ<sup>1</sup>, elle visait à aider à l'optimisation du procédé d'élaboration de plaques de PSE produites par Lafarge-Plâtre en vue d'une meilleure maîtrise de leur post-retrait, défini comme le retrait dimensionnel différé dans le temps à partir de la stabilisation de la température à 20 °C, source du gauchissement, voire de la rupture, de complexes de doublage PSE/plâtre. À cette fin, mon travail a essentiellement consisté à comprendre l'origine physico-mécanique d'un tel phénomène, en la validant expérimentalement. C'est ainsi que, grâce à la collaboration de Jean-Louis HALARY et d'André DUBAULT du Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire<sup>2</sup> de l'ESPCI, j'ai pu expliquer comment le post-retrait du PSE peut provenir d'une mobilité moléculaire de transition secondaire, dite  $\beta$ , en combinant :

- la mise en évidence, par un essai de flexion 3 points à 20 °C, d'une flèche viscoélastique du polystyrène constitutif du PSE d'amplitude équivalente à celle du post-retrait (entre 0,3% et 1% sur 6 semaines),
- la détermination de la nature physique des mouvements de transition impliqués dans la mobilité moléculaire du polystyrène plastifié par du pentane (agent porogène dont la vaporisation conduit à la microstructure alvéolaire du PSE) par la mise au point d'un dispositif de suivi d'expansion de billes servant à fabriquer le PSE **{11}**<sup>3</sup>,
- une méthode de changement d'échelles par champs moyens dans un cadre thermoviscoélastique linéaire, isotrope, non-vieillissant, et anisotherme pour prendre en compte la nature du milieu poreux à porosité fermée dont la phase connexe solide est constituée par du polystyrène amorphe sur laquelle s'exerce une pression représentant l'action des pores au cours de toute l'histoire thermique suivant la fin du moulage du PSE **{10}**.

Depuis lors, je suis resté ancré sur des problèmes de durabilité posés par l'utilisation, cette fois-ci, de géomatériaux en génie civil dans lesquels interviennent de forts couplages thermo-hydro-physico-chimio-mécaniques. Je les ai explorés et traités dans le cadre de la « Mécanique des Matériaux » durant les trois années qui ont suivi mon intégration au LCPC en août 1999, par la valorisation scientifique de travaux de thèse impliquant des milieux poreux à porosité ouverte (une phase au-moins, constituée de pores, est connexe) : (i) perméabilité à l'eau liquide des matériaux cimentaires ; (ii) perméabilité électro-osmotique dans les argiles ; (iii) cryoécaillage des bétons en présence de sel. Ces études m'ont permis de saisir l'importance des phénomènes de transport vis-à-vis de la problématique *durabilité* auxquels se couplent les phénomènes accompagnant la solidification de l'eau interstitielle et qui ont constitué le cœur de mes activités durant ces dernières années. À mon arrivée au LCPC, je ne me doutais pas à quel point mes nouvelles activités de recherche m'entraîneraient bien au-delà de mon expérience antérieure, aussi bien sur le plan expérimental que théorique, afin de parvenir progressivement à me constituer une identité scientifique : c'est ce que je vais essayer de faire ressortir.

### 2.1. Durabilité sous percolation de géomatériaux.

2.1.1. *Perméabilité hydraulique des matériaux cimentaires.* La majorité des problèmes de durabilité résulte de la pénétration de fluides dans l'espace poreux ouvert. La durabilité des ouvrages du génie civil et des bâtiments dépend ainsi en grande partie de la perméabilité à l'eau des matériaux cimentaires. À

<sup>1</sup>actuellement, Professeur à l'Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines.

<sup>2</sup>désormais, PPMD UPMC-ESPCI-CNRS UMR7615.

<sup>3</sup>nota : les renvois à mes publications dans des revues internationales après expertise sont indiqués par **{n}** où **n** est le numéro de référence d'un des articles listés dans la section 5.2 de ce chapitre.

ce titre, la perméabilité constitue une des propriétés cibles du projet de l'AFGC intitulé *Indicateurs de durabilité* et piloté par V. BAROGHEL-BOUNY<sup>4</sup> de la division BCC. C'est dans ce contexte qu'a eu lieu le stage Master 2 de Julie THERRIEN à BCC auquel j'ai participé en 2000.

La mesure de la perméabilité intrinsèque de matériaux très peu perméables comme les bétons à (très) hautes performances est en général très délicate, que ce soit directement (en imposant une différence de pression de liquide entre les deux faces de l'éprouvette) mais aussi indirectement par la formule de Katz-Thompson ou encore par perméamétrie aux gaz (l'écoulement du gaz étant facilité par du glissement moléculaire à la surface des parois des pores). Un autre procédé peut s'envisager par mesure de la perte de masse d'un matériau que l'on sèche en condition isotherme. Pour moi, ceci constituait un challenge abordable puisque je bénéficiais du travail de thèse de Marc MAINGUY soutenue à MPI le 23 septembre 1999.

En adoptant l'hypothèse que le séchage d'un milieu très peu perméable se fait par déplacement darcéen de l'eau sous forme liquide jusqu'au bord de l'échantillon où elle s'évapore ensuite au contact de l'atmosphère environnante et que la présence de la phase gazeuse interstitielle se traduit seulement par un équilibre thermodynamique avec la phase liquide (loi de Kelvin et théorie BET) régissant, à l'échelle macroscopique, la courbe de pression capillaire (déduite d'expériences de désorption isotherme), on obtient une équation de diffusion non-linéaire régissant l'évolution du degré de saturation en eau liquide dans le matériau supposé indéformable. D'autre part, les conditions des expériences de séchage indiquent que la longueur caractéristique de diffusion est très petite devant la longueur des éprouvettes. Dès lors, une analyse dimensionnelle classique (invariance de l'équation de diffusion par un groupe de transformations affines) conduit à une équation différentielle ordinaire non-linéaire du deuxième ordre et deuxième degré dont on cherche la valeur en 0 de la dérivée de la solution ; cette valeur permet de calculer la perméabilité à partir de l'interpolation de la cinétique connue de perte de masse suivant une loi en racine du temps. La résolution numérique a été effectuée selon des méthodes classiques d'Analyse Numérique et codée avec le logiciel SCILAB, en y incluant une interface graphique interactive. Un fichier exécutable autonome a finalement été créé afin de le rendre facilement accessible à tout utilisateur.

On obtient ainsi des valeurs de perméabilité intrinsèque de  $23 \times 10^{-22} \text{m}^2$  pour un béton ordinaire et de  $2.7 \times 10^{-22} \text{m}^2$  pour un béton à hautes performances. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par des modèles "plus complets" (celui de Marc MAINGUY et très récemment retravaillé par M. THIERRY<sup>5</sup> et al. de BCC) dont découle cette nouvelle procédure dite *simplifiée*, par la formule de Katz-Thompson, ou encore par la méthode de flexion de poutre développée par G.W. SCHERER à l'Université de Princeton (USA). En revanche, pour les matériaux cimentaires bas de gamme, beaucoup plus perméables, le séchage a le temps de se manifester au centre de l'éprouvette, mettant ainsi en défaut l'approximation de petite longueur caractéristique de diffusion à la base de la *procédure simplifiée*, ce qui illustre son adéquation, limitée mais bien utile par rapport au problème de départ, aux matériaux cimentaires très peu perméables.

2.1.2. *Perméabilités et électro-osmose dans les argiles.* L'électro-osmose désigne le mouvement relatif de la solution aqueuse électrolytique interstitielle par rapport au squelette solide chargé électriquement (typiquement une argile) sous l'action d'un champ électrique macroscopique. Dans le cas de matériaux hydrauliquement très peu perméables, ce phénomène peut être mis à profit pour assécher et consolider les sols, lutter contre les remontées capillaires dans les matériaux cimentaires, déterminer indirectement, mais rapidement, la perméabilité hydraulique de sols utilisés comme barrière d'étanchéité dans les sites de stockage souterrain, ou dépolluer des sols contaminés par des métaux lourds, matière organique, bactéries, etc. (électro-dépollution).

L'étude des phénomènes électrocinétiques dans les milieux poreux fut initiée au LMSGC au début des années 1990 sous l'impulsion d'André DUPAS<sup>6</sup> et de Yves BERTHAUD<sup>7</sup>. Attiré par ces applications potentielles et par les phénomènes de transport électrocinétiques dans les systèmes colloïdaux, je me

---

<sup>4</sup>Ingénieur (du corps des Travaux Publics de l'État)-Chercheur.

<sup>5</sup>Ingénieur (du corps des Travaux Publics de l'État)-Chercheur.

<sup>6</sup>ancien Chargé de Recherche du LCPC.

<sup>7</sup>au LMSGC jusqu'à fin 1999, puis Professeur à l'Université Pierre & Marie Curie.

suis fortement impliqué dans la thèse de doctorat de Karim BEDDIAR peu après mon arrivée au LMSGC en septembre 2000.

Cette thèse a permis de mettre au point un dispositif expérimental autorisant la mesure de la pression interstitielle, du  $pH$ , de la tension électrique, et du débit électro-osmotique, en plusieurs points de l'éprouvette et pour des essais pouvant durer plusieurs heures. Un résultat important et original de cette thèse a trait à la dépendance de la pression interstitielle vis-à-vis du  $pH$  dans un échantillon d'argile (kaolinite). Ceci constituait une évidence expérimentale qui a pu être qualitativement reproduite par une approche théorique et numérique (codage dans SCILAB) couplant les transports hydraulique et électro-osmotique au sein d'un milieu poreux indéformable et reposant sur la dépendance du coefficient de perméabilité électro-osmotique vis-à-vis du  $pH$  {6}. La fonction permettant d'exprimer une telle relation a été obtenue par des expériences courtes (moins de 30 minutes) d'électro-osmose sur des petits volumes (homogènes) de kaolinite saturés à  $10^{-2}$  mol/l de NaCl et à différentes teneurs en soude ou bien en acide éthanoïque.

La question de l'importance du  $pH$  sur l'écoulement électro-osmotique des argiles ayant été soulignée, une approche théorique élémentaire de ce problème a été menée en 2003 avec Patrick DANGLA<sup>8</sup> en s'appuyant sur le concept de la double-couche électrique et d'une surface présentant des sites d'ionisation de groupes acides pour intégrer l'action du  $pH$  sur les propriétés électrocinétiques de particules d'argile {8}. Cette étude prend aussi en compte l'influence de la concentration en sels de la solution interstitielle. On peut alors obtenir une expression de la perméabilité électro-osmotique en fonction du  $pH$  et de la concentration en sels grâce à un modèle d'écoulement stationnaire, sous champ électrique macroscopique, d'un électrolyte newtonien le long de deux surfaces planes chargées électriquement, sans faire appel à l'approximation habituelle de Debye-Hückel non-valable pour la kaolinite étudiée. Grâce à un code de calcul par volumes finis développé par Patrick DANGLA, ce modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux issus de la thèse de Karim BEDDIAR.

J'ai aussi essayé d'obtenir des mesures de  $pH$  plus précises (précision < 0,5) durant l'électro-osmose d'échantillons placés dans le dispositif expérimental élaboré par Karim BEDDIAR, malheureusement sans succès (stage de Matthieu QUAQUIN en 2002). Avec l'aide de Patrick DANGLA et de Fabien GAULARD<sup>9</sup>, nous avons alors commencé à redéfinir à partir de 2003 le montage d'un nouvel essai d'électro-osmose de taille réduite afin d'assurer l'homogénéité spatiale des échantillons d'argile, en confiant sa conception et fabrication à l'équipe de François DERKX du service MI. Parallèlement, j'ai aussi commencé à explorer la possibilité d'une dépendance du coefficient de perméabilité hydraulique vis-à-vis du  $pH$  laquelle permet d'obtenir une meilleure prédiction quantitative des profils de pression interstitielle observés lors des essais d'électro-osmose de Karim BEDDIAR. Cependant toutes ces pistes restent en souffrance en raison d'un manque d'expertise expérimentale en électrochimie dans les systèmes complexes (pour obtenir les mesures les plus précises possibles) et de mon implication progressive dans le problème de durabilité posé par la résistance au froid des matériaux cimentaires.

2.1.3. *Cryoécaillage des bétons en présence de sel.* C'est en septembre 1999 que j'entendis parler pour la première fois d'écaillage de structures de béton exposés à des cycles de gel/dégel. Il s'agit d'un endommagement superficiel, sous la forme de perte de petits morceaux de matière, entraînant, au mieux, une dégradation esthétique, au pire, une pénétration plus facile d'agents chimiques agressifs (notamment vers les armatures métalliques). En France, ce problème se manifeste plus particulièrement en présence de sels de déverglaçage déposés en surface d'ouvrages en béton ordinaire tels que les trottoirs ou parements. C'est dans ce contexte qu'une opération de recherche du LCPC intitulée *Durabilité du béton armé et de ses constituants : maîtrise et approche performantielle*, et conduite par Véronique BAROGHEL-BOUNY comportait une étude expérimentale menée par Dominique HENRY à BCC depuis octobre 1998 sur le *Comportement du béton soumis au gel en présence de sels de déverglaçage*.

Sur un plan purement phénoménologique, il paraissait pertinent, dans un premier temps, de voir s'il existait un lien entre la profondeur d'écaillage et celle de pénétration du sel dans un échantillon de béton

<sup>8</sup>Ingénieur (du corps des Travaux Publics de l'État)-Chercheur.

<sup>9</sup>Technicien CNRS.

au cours de cycles de gel/dégel tels que menés au LRPC de Lyon suivant la norme<sup>10</sup> XP P 18-420. La température mesurée restant presque homogène dans tout l'échantillon, ceci indique que les phénomènes de transfert thermique peuvent être négligés car "trop rapides", notamment en comparaison avec la diffusion du sel<sup>11</sup>. En négligeant alors la chaleur latente de changement de phase, en considérant celui-ci instantané, en écartant aussi tout effet ionique, toute réaction chimique entre le liquide interstitiel et les parois des pores, ainsi que toute surfusion, j'ai effectué une prédiction numérique (avec SCILAB) de la diffusion des ions chlorure à partir d'une solution à 30 g/l de NaCl en contact avec un milieu poreux indéformable initialement saturé en eau pure et soumis à des cycles de température uniforme en gel/dégel. En particulier, lors des périodes de gel successives, ce calcul permet de visualiser le profil de teneur en glace en tenant compte du diagramme de phases NaCl-H<sub>2</sub>O, mettant alors en évidence l'existence d'un front séparant une zone complètement gelée (à base d'eau pure) d'une autre partiellement gelée (là où le sel a eu le temps de diffuser) **{13}**.

Cependant, les mesures effectuées par Dominique HENRY ne montrèrent finalement aucun lien flagrant entre profondeurs d'écaillage et de pénétration des ions chlorures (ou du "front de gel" précédent) : il fallait donc abandonner cette piste et revenir aux phénomènes fondamentaux mis en jeu par la solidification du liquide interstitiel. Déjà initiée lors de discussions avec Dominique HENRY et Thierry CHAUSSADENT<sup>12</sup>, cette nouvelle orientation se trouva facilitée et amplifiée après mon arrivée au LMSGC en septembre 2000 grâce à la présence de deux spécialistes du gel en milieu poreux : André DUPAS en expérimentations de terrain et Aza AZOUNI<sup>13</sup> en *physique des interfaces et instabilités* laquelle dirigeait alors une thèse sur la cryodépollution des sols.

**2.2. Durabilité au gel/dégel des matériaux cimentaires.** Si les sels de déverglaçage favorisent l'apparition de l'écaillage et en amplifient les effets néfastes (avec un pessimum à 3% en masse de soluté dans la solution saline), il n'interviennent nullement dans d'autres types de dégradation : (i) (micro)fissuration interne (processus qualifié de *gel interne*) dans tout le volume de matériau cimentaire ou de roche; (ii) soulèvement de sols (*soil frost heave*) par croissance de cristaux de glace alimentés en eau liquide venant des profondeurs, aboutissant à la formation de lentilles de glace (processus appelé *cryosuction*). Outre le risque de destruction complète pour les matériaux cohésifs par perte de résistance mécanique ou attaques accrues d'agents chimiques délétères, peuvent apparaître des modifications microstructurales importantes pour les matériaux non-cohésifs comme les sols : au dégel, ceux-ci, désorganisés et sursaturés ne peuvent plus assurer une fonction de portance mécanique.

La nocivité du gel/dégel en milieu poreux se manifeste ainsi de manière fréquente et variée en génie civil ou en géotechnique. Aussi est-il facile de se noyer dans la pléthore de travaux, aussi bien techniques que scientifiques, entrepris depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle pour améliorer l'entretien, mais aussi la conception, d'ouvrages tels que bâtiments, trottoirs, ponts... En France, suite à l'hiver très froid de 1962-1963, les premières recherches furent lancées au LCPC avec le concours du Laboratoire d'Aérodynamie du CNRS à Meudon pour mieux comprendre et maîtriser la gélivité des sols et des pierres. Concernant les matériaux cimentaires, une étude animée par le LCPC à partir d'un projet proposé par le Groupe Rhône-Alpes (comprenant des maîtres d'oeuvre et des laboratoires privés et publics de la région Rhône-Alpes) donna lieu à la publication en 2003 d'un guide technique de *Recommandations pour la durabilité des bétons durcis soumis au gel* destiné aux gestionnaires d'ouvrages. Mais ce que ce (vaste) tour d'horizon a de frappant réside dans le manque de compréhension complète des mécanismes fondamentaux d'endommagement des matériaux cimentaires par le gel, ce qui se traduit notamment par une multitude parcellaire de résultats expérimentaux et de théories essentiellement qualitatives. Ainsi, si les processus thermodynamiques et physico-chimiques en jeu à l'échelle des pores sont relativement bien compris, en revanche, leur expression dans une théorie correctement formulée dans un cadre thermomécanique, qui soit ainsi à la fois explicative et quantitative, est absente ou déficiente. En conséquence, la pratique de l'Ingénieur a recours à des essais en laboratoire, plus ou moins normalisés, longs

<sup>10</sup>norme Française spécifiant l' *Essai d'écaillage des surfaces de béton durci exposées au gel en présence d'une solution saline*.

<sup>11</sup>de fait, le coefficient de diffusivité thermique de l'eau est 100 fois plus élevé que les coefficients de diffusion moléculaire des ions sodium et chlorure dans l'eau.

<sup>12</sup>Chercheur à la Division Physico-Chimie des Matériaux du LCPC.

<sup>13</sup>Directrice de Recherche CNRS qui a longtemps travaillé au Laboratoire d'Aérodynamie de Meudon.

(3 mois pour une caractérisation à l'écaillage) et coûteux qui fournissent souvent une sous-estimation de la résistance au gel des matériaux en condition réelle d'utilisation. Dès lors, il m'apparut pertinent de chercher à développer au LMSGC une activité forte sur le gel/dégel des matériaux cimentaires avec le souci d'obtenir une loi de comportement mécanique qui soit assez riche physiquement pour indiquer en retour comment en améliorer la durabilité à partir de quelques paramètres matériau clefs<sup>14</sup> dont la détermination ferait également partie du savoir-faire à acquérir et des outils expérimentaux à mettre au point, fussent-ils complètement nouveaux pour moi. Pendant un temps en jachère, un tel projet a finalement pu cristalliser sous forme plus que solide grâce au concours d'Olivier COUSSY. Ce dont il en est ressorti est l'objet des lignes qui suivent.

L'impact mécanique du gel dans les géomatériaux suggère naturellement comme seule fautive l'expansion volumique de  $\simeq 9\%$  accompagnant la transformation de l'eau liquide en glace. Dans un pore fermé, en effet, la totalité de cette déformation libre de contrainte est empêchée par les parois du pore, ce qui y génère des pressions, donc un gonflement, et in fine de l'endommagement. Cependant, depuis les travaux de S. TABER dans les années 1930, il a été observé que des échantillons de bétons, ciment, pierres, et sols en particulier, saturés en benzène s'expansent lors de la solidification du benzène. Or ce dernier, comme la quasi-totalité des corps de la Nature, se contracte en se solidifiant. Ces expériences montrent que l'endommagement par le gel des géomatériaux n'est pas strictement analogue à celui d'une bouteille fermée remplie d'eau qu'on congèle. En fait, une des caractéristiques importantes de ces matériaux tient au fait que leur réseau poreux est souvent constitué par un ensemble de pores, plus ou moins reliés, de tailles très variées allant du nm à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , voire des mm. L'eau qui y est contenue ne gèle pas complètement dans tout le réseau à la même température (notamment vers  $-5^\circ\text{C}$ , température habituelle de fin de surfusion de l'eau du robinet). Au contraire, le gel y est progressif et augmente quand la température diminue.

L'une des explications couramment admise, et que j'adopte, repose sur la surfusion capillaire traduisant un retard, contrôlé par les énergies superficielles et la courbure des interfaces entre le liquide, le solide, et la paroi du réseau poreux, à la solidification du liquide interstitiel vis-à-vis d'un abaissement de température. Au premier ordre, ce phénomène s'exprime par la loi de Thomson-Gibbs déduite de l'égalité des potentiels chimiques des phases liquide et solide (coexistence à l'équilibre ou en évolution réversible) et de la loi de Young-Laplace (équilibre mécanique de l'interface liquide/solide soumise à la pression capillaire, différence entre la pression du solide et la pression du liquide) : on obtient alors que la température de coexistence liquide/solide est inversement proportionnelle au rayon de courbure de l'interface liquide/solide qui s'identifie au rayon (d'accès) gelable de pore dans le cas d'un mouillage parfait<sup>15</sup> du liquide sur la paroi porale. Considérons alors un matériau saturé en liquide et soumis à une température uniforme. Lorsque la température devient suffisamment basse, l'eau commence à geler en surface du matériau (surtout s'il est très humide) et/ou dans les plus gros pores (au-dessus de quelques dizaines de micromètres, pour fixer les idées). Ces 2 situations impliquent la présence d'impuretés qui initient la solidification de l'eau par nucléation de type hétérogène. Mais la glace ainsi localement formée ne se propage pas spontanément dans tout le réseau à cause de la loi de Thomson-Gibbs : il faudra descendre à une température inférieure à la température d'équilibre solide/liquide à l'entrée d'un pore plus petit pour que la glace puisse envahir ce pore, et ainsi de suite.

On peut aussi imaginer ce processus de percolation de la glace comme mû par la pression capillaire (à l'interface liquide/solide) qui, en augmentant avec un abaissement de température d'après la loi de Thomson-Gibbs, parvient à rompre le statu-quo de l'équilibre précédent. Dans le cas, très particulier mais symptomatique, où la pression de liquide à l'interface est toujours nulle, i.e. égale à la pression atmosphérique, la pression d'un cristal en croissance ne peut qu'être positive et augmenter ; dans un cas plus général, cette mise en pression de la glace survient aussi et se fait par alimentation du cristal en eau liquide qui vient y geler, via la couche nanométrique d'eau non-gelable entre la glace et la paroi des pores : cette solidification supplémentaire au niveau de la glace déjà formée est nécessaire afin de

---

<sup>14</sup>en fait, il se trouve que la thèse de Bruno ZUBER entre l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et l'Université Laval au Québec, soutenue le 17 décembre 2002, a été effectuée dans le même esprit. Il en est de même pour la thèse de Georges WARDEH sur les matériaux à base de terre cuite et soutenue le 12 décembre 2005 à l'Université Paul Sabatier à Toulouse.

<sup>15</sup>on dit aussi mouillage total.

respecter la dépendance en température de l'épaisseur de cette couche. Ce mécanisme, qu'on appellera succion cryoscopique, fut expérimentalement mis en évidence, avec ou sans gradient thermique, pour la première fois par M. VIGNES et K.M. DIJKEMA à l'Université Technologique d'Eindhoven en 1974 avec un capillaire de section  $50\text{ nm} \times 2\text{ mm}$  et de longueur  $50\text{ mm}$  reliant deux pores macroscopiques, géométrie conforme au modèle thermodynamique de D.H. EVERETT publié en 1962. De fait, la succion cryoscopique intervient également dans les travaux post-1993 de G.W. SCHERER basés sur la pression de cristallisation (*crystallization pressure*) et dans ceux post-1988 de J.G. DASH, A.W. REMPEL, J.S. WETTLAUFER sur la pression thermomoléculaire (*thermomolecular pressure*) originellement appelée pression de disjonction (*disjoining pressure*) dans ceux de "l'école" de B.V. DERYAGIN.

Dans les expériences de M. VIGNES et K.M. DIJKEMA, le couplage entre la différence de densité glace/eau liquide et la surfusion capillaire était évité car la glace était complètement libre de se déformer. Que se passe-t-il dans le cas contraire ?

Il se trouve que le problème dual, à savoir l'effet de la déformation libre volumique de  $\simeq 9\%$  accompagnant la transformation de l'eau liquide en glace dans un pore connecté à d'autres pores non gelés sans surfusion capillaire (et donc, sans manifestation de succion cryoscopique), fut abordé dès les années 1940 par T.C. POWERS. C'est, en effet, dans un de ses articles majeurs, en l'occurrence celui de 1949, que ce chercheur de la *Portland Cement Association* aux USA élaborait une analyse quantifiée du rôle bénéfique des vides d'air entraîné, jouant le rôle d'exutoire à l'eau liquide chassée des pores en cours de solidification, qui eut le mérite de fournir, pour la première fois, une valeur critique du facteur d'espacement (demi-distance moyenne entre les parois de deux vides) au-dessus de laquelle la pression de liquide excède la résistance en traction d'une pâte de ciment. Il proposa ainsi environ  $250\text{ }\mu\text{m}$  à la vitesse de refroidissement (rapide<sup>16</sup>) de  $11\text{ }^\circ\text{C/h}$ , ce qui est très souvent pris comme valeur limite dans les essais normalisés de caractérisation (du réseau de bulles d'air entraîné) à la résistance au gel interne des bétons. Dans ce travail, seuls des transports d'eau liquide (expulsée) des sites gelés vers les sites non gelés interviennent, provoquant alors, par viscosité, des pressions dites hydrauliques (*hydraulic pressure*) selon la terminologie de T.C. POWERS<sup>17</sup>.

S'inspirant alors des modèles thermodynamique de D.H. EVERETT et hydromécanique de T.C. POWERS, l'impact mécanique de la diminution de la masse volumique associée au gel de l'eau et de la surfusion capillaire avec mouillage parfait de l'eau liquide sur les parois des pores, a pu être abordé par le modèle heuristique **{5}** suivant. On considère un (grand) pore capillaire sphérique en cours de solidification, noyé dans une matrice infinie, et connecté à d'autres pores non gelés par un ensemble de canaux (sub)nanométriques (les pores relatifs aux hydrates, par exemple) dans lesquels tout écoulement d'eau non gelée suit la loi de Hagen-Poiseuille. Ce schéma, bien que simple, permet directement d'envisager tous les modes habituels de solidification dans les milieux poreux cohésifs tels que les matériaux cimentaires : fin de surfusion de l'eau des grands pores capillaires (assimilée à l'eau libre) par (i) nucléation hétérogène à des températures proches de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ou par (ii) nucléation homogène vers  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (limite spinodale) ; (iii) propagation progressive de glace dans des pores de plus en plus fins par fin de surfusion capillaire. En supposant la matrice élastique isotrope linéaire, et que l'eau liquide et la glace du pore capillaire ont un comportement de fluide idéal linéaire, ce modèle permet alors de calculer l'évolution de la pression du pore capillaire pendant et après gel de son eau. Il a conduit à mettre en évidence et à quantifier le rôle de :

<sup>16</sup>elle est de l'ordre du  $^\circ\text{C/h}$ , voire même moins, en condition naturelle.

<sup>17</sup>cependant, dans un article co-écrit avec R.A. HELMUTH en 1953, T.C. POWERS reconnaissait que le comportement mécanique au gel des matériaux cimentaires ne pouvait se résumer à sa théorie des pressions hydrauliques car impuissante à expliquer le gonflement isotherme obtenu durant 7 heures dans des pâtes de ciment sans air entraîné. Pour y remédier, ils formulèrent alors la théorie des pressions osmotiques basée sur l'alcalinité de la solution interstitielle des bétons ( $pH \sim 13$ ) : la glace rejetant les ions alcalins crée un gradient de concentration ionique qu'un mouvement inverse de molécules d'eau essaie de contrebalancer (l'eau adsorbée remplissant les canaux qui relient les pores entre eux a un comportement similaire à une membrane semi-perméable : elle empêche la diffusion d'espèces ioniques tout en permettant la mobilité des molécules d'eau). POWERS avança aussi que cette dilatation pourrait être interprétée par succion cryoscopique d'eau liquide des pores relatifs aux hydrates vers les pores capillaires gelés.

- la cinétique de solidification exprimée par le rapport entre le taux de solidification de l'eau du pore capillaire (à déterminer expérimentalement) et un taux de dissipation de pression hydraulique (dépendant notamment de la viscosité de l'eau non gelée, du module de cisaillement de la matrice, du module de compressibilité de la glace, et des caractéristiques géométriques du réseau poreux) : à la fin du gel total du pore capillaire, sa pression vaut environ 6 MPa pour une solidification infiniment lente et plusieurs centaines de MPa pour une solidification instantanée ;
- l'histoire thermique après l'étape précédente :
  - si la température reste constante et égale à celle ayant conduit à la solidification de l'eau, la pression relaxe à une vitesse dépendant du taux de dissipation de pression hydraulique : comme le pore reste saturé en glace (et donc se rétracte), ceci n'est possible que si de la glace fond : cette source d'eau est alors évacuée par le gradient de pression liquide le long des canaux (sub)nanométriques ;
  - si la température diminue, la relaxation de la pression du pore capillaire (avec expulsion d'eau de ce pore) freine progressivement jusqu'à ce que la pression de liquide (en contact avec la glace) s'annule puis devienne négative en raison de la loi de Thomson-Gibbs (utilisée pour décrire la surfusion capillaire) : le transport d'eau s'inverse et se fait maintenant des pores non gelés (où la pression est constamment nulle) vers la glace laquelle remet alors en pression le pore capillaire, ce qui s'apparente à la succion cryoscopique.

Dans le cas de pores saturés par du benzène, les mêmes phénomènes sont prédits, excepté la pressurisation induite par l'augmentation de volume accompagnant la solidification du liquide car, cette fois-ci, le benzène se contracte (comme la plupart des corps de la Nature). Enfin, pour terminer avec ce rapide panorama de phénomènes propres à la cristallisation du liquide interstitiel dans des milieux poreux, notons que la facilité avec laquelle de l'eau liquide peut s'écouler à travers le réseau poreux encore connecté, et donc la perméabilité hydraulique, va varier avec la quantité de glace, comme esquissé dans **{3}**.

Ainsi, que ce soit la diminution de la masse volumique associée au gel de l'eau ou la surfusion capillaire, on pressent aisément que les effets mécaniques macroscopiques de ces deux processus physiques dépendent (pas seulement, mais beaucoup) de la fraction d'eau liquide qui se transforme en glace. Ceci a pu être efficacement mis en musique par Olivier COUSSY à l'échelle du volume élémentaire représentatif d'un matériau cimentaire dans un cadre poroélastique linéaire isotrope insaturé comme décrit dans ses travaux post-2005. La loi de comportement thermomécanique macroscopique<sup>18</sup> permet de coupler la différence de densité entre l'eau et la glace, la coexistence (sans dissipation) entre l'eau et la glace imposant la pression capillaire en fonction notamment de la température actuelle<sup>19</sup>, les propriétés thermoélastiques et thermophysiques de chaque constituant du milieu poreux, ainsi que certaines caractéristiques, jugées primordiales, de la texture porale : distribution de tailles et connectivité des pores, énergies d'interfaces<sup>20</sup>. Ces paramètres du réseau poreux interviennent indirectement dans la loi de comportement via la teneur en glace qu'ils déterminent : ainsi celle-ci fixe, à chaque valeur de température<sup>21</sup>, les coefficients et modules généralisés de Biot que fait apparaître l'approche poromécanique en insaturé.

La teneur en eau non-gelée en dessous de 0 °C apparaissant ainsi comme un des paramètres matériaux clefs pour comprendre et prédire le comportement mécanique au froid des matériaux cimentaires<sup>22</sup>, se pose donc la question de son estimation que j'ai cherchée à obtenir par voie expérimentale, d'abord seul

---

<sup>18</sup>non plus limité seulement au calcul de la pression (sub)-micro locale du liquide ou de la glace.

<sup>19</sup>dans les expériences de M. VIGNES et K.M. DIJKEMA, la succion cryoscopique se manifeste jusqu'à 300 h en condition stationnaire, ce qui semble échapper à la poromécanique. Cependant, le montage expérimental a été conçu à l'échelle macroscopique : la longueur du capillaire reliant les 2 pores est notamment de 5 cm !

<sup>20</sup>précisons même : toutes les énergies superficielles, dans le cas, très peu courant, où la glace peut mouiller les parois.

<sup>21</sup>rappelons que l'on est dans le cadre classique de l'hypothèse de l'état local.

<sup>22</sup>considérés complètement et constamment saturés, comme envisagé dans la loi de comportement poromécanique macroscopique.

puis avec la contribution d'Antonin FABBRI<sup>23</sup>. Une mesure d'une telle quantité a déjà été réalisée par calorimétrie à basse température en mesurant la quantité de chaleur échangée lors d'un changement de phase. Cependant, mes premières recherches bibliographiques indiquaient que cette technique ne permettait d'utiliser que des échantillons très petits, de masse inférieure à quelques grammes, et donc impropres comme volume élémentaire représentatif dans le cas des matériaux cimentaires, en particulier les bétons où les hétérogénéités sont importantes (taille caractéristique des granulats pouvant aller jusqu'au centimètre)<sup>24</sup>. C'est ainsi que la division Physico-Chimie des Matériaux du LCPC dispose à Paris d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage pour la mesure de teneur en glace d'échantillons de longueur caractéristique de l'ordre de quelques millimètres. C'est pourquoi, il m'a semblé pertinent de mettre au point, au LMSGC, un dispositif de mesure de la teneur en eau liquide dans un volume de quelques cm<sup>3</sup> de matériaux poreux cohésifs tels que les pierres, roches, billes de verre frittées, et matériaux cimentaires, en m'inspirant de la méthode (diélectrique) capacitive étudiée au LCPC depuis les années 1960.

Le dispositif expérimental, conçu puis développé depuis 2002 avec l'aide initiale d'André DUPAS puis de Jean-Pierre GUILBAUD<sup>25</sup>, exploite le très fort contraste existant entre les constantes diélectriques de l'eau liquide et de la glace dans le domaine des fréquences radio. La fraction du volume poreux restant non gelée est alors accessible au travers de la mesure de la capacité de l'échantillon. Cette capacité est mesurée à l'aide de la fréquence de résonance d'un circuit électrique constitué par l'échantillon mis en parallèle avec un oscillateur, qui a été conçu et fabriqué au CETE de Normandie-Centre. La procédure expérimentale comprend (i) une calibration donnant la constante diélectrique en fonction de la fréquence de résonance ; (ii) un étalonnage donnant la fréquence de résonance en fonction de la teneur en eau liquide évaporable (mesurée par pesée) à l'aide d'échantillons progressivement séchés ; (iii) le test de gel-dégel donnant la fréquence de résonance en fonction de la température. Ce dispositif permet ainsi d'obtenir l'évolution de la constante diélectrique avec la teneur en eau liquide de (i) et (ii) **{9}**, les températures de solidification et de fusion de l'eau intra-poreuse directement de (iii) et donc les tailles de rayons de pores associés à ces changements de phase via la relation de Thomson-Gibbs (améliorée ou non) **{7}**. Une analyse plus raffinée peut être menée en combinant (i), (ii), et (iii) **{3,4}** : la détermination de la teneur en eau liquide en fonction de la température nécessite alors le recours à des modèles d'homogénéisation de diélectriques hétérogènes car la constante diélectrique de l'air (=1) est différente de celle de la glace (environ 3,2). Après en avoir essayé plusieurs **{9}**, nous avons adopté le modèle de Lichtenecker qui se trouve adapté à exprimer la constante diélectrique réelle en fonction de la teneur en eau liquide au cours du séchage de nos matériaux, obtenues selon (i) et (ii). En calculant alors la constante diélectrique en fonction de la température à partir de (i) et (iii), on obtient alors la teneur en eau non gelée en fonction de la température grâce au modèle de Lichtenecker et en supposant que la distribution spatiale des phases solide/liquide en gel/dégel est similaire à celle des phases vapeur/liquide en séchage/imbibition. L'exploitation de la phase de réchauffement (refroidissement) avec cette procédure permet aussi de donner accès à la distribution des rayons (d'accès) de pores et à la surface spécifique d'un milieu poreux cohésif, suivant le concept classique de thermoporosimétrie<sup>26</sup> exploité par l'équipe de M. BRUN dans les années 1970.

Ce traitement des données fréquence-température fournies par la méthode capacitive s'applique directement dans le cas de milieux poreux simples comme les billes de verre frittées où l'eau interstitielle se comporte comme l'eau libre, fournissant ainsi une procédure expérimentalo-déductive de mesure de teneur en eau liquide basée uniquement sur des hypothèses de similitude de distribution géométrique des phases **{3}**. Il n'en est plus de même pour des milieux poreux complexes **{1,4}** tels que les matériaux cimentaires et les argiles car l'eau interstitielle n'y est pas pure et que la matrice, elle-même, contient de l'eau<sup>27</sup>. On a pu y remédier en constatant que des échantillons initialement saturés en eau liquide

<sup>23</sup>après avoir obtenu son diplôme de doctorat en octobre 2006, Antonin a effectué un postdoc au Laboratoire de Géologie de l'ENS Ulm avant d'être recruté au centre de recherche du BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) à Orléans.

<sup>24</sup>en fait, il existe un appareil de calorimétrie à basse température, le SETARAM BT-2.15 au CEA de Cadarache, permettant de travailler avec des éprouvettes de diamètre  $\sim 10$  mm et de hauteur  $\sim 50$  mm.

<sup>25</sup>ancien Assistant-Ingénieur du LCPC.

<sup>26</sup>ou cryoporosimétrie...

<sup>27</sup>rappelons que le C-S-H contient de l'eau.

à moins de 50% ne gèlent pas jusqu'à des températures de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et que la constante diélectrique des échantillons dépend linéairement de la température et de la teneur en eau liquide. En supposant alors que le liquide interstitiel en équilibre avec de la vapeur d'eau a les mêmes propriétés diélectriques que le liquide interstitiel en équilibre avec la glace, et en faisant à nouveau usage du modèle de Lichtenecker, on trouve que la constante diélectrique d'un échantillon partiellement gelé dépend aussi linéairement de la température et de la teneur en eau liquide avec des coefficients à déterminer à partir d'un test de gel/dégel sur le même échantillon sec et saturé. On obtient finalement la courbe de teneur en eau liquide en fonction de la température grâce à la mesure de la dépendance de la constante diélectrique de l'échantillon avec la température. Les résultats obtenus par la méthode capacitive sur des pcd, initialement saturés en eau, sont en accord avec ceux de calorimétrie à basse température (valeurs de la littérature), ceux exploitant les courbes d'ISDEV selon la méthode dite BJH (avec l'appareil AGLAE du LMSGC), ainsi qu'avec la méthode ultrasonique (collaboration avec l'équipe de Jean-François THIMUS<sup>28</sup> incluant un autre matériau : de l'argile de Boom) **{1}**.

Rassuré par ces résultats expérimentaux indiquant que la méthode capacitive peut fournir une estimation<sup>29</sup> de la teneur en eau-non gelée intervenant dans la loi de comportement poroélastique linéaire, j'ai pu revenir à une question qui m'avait effleuré l'esprit lors de discussions avec André DUPAS (après ma mutation au LMSGC). Par analogie avec la déstructuration superficielle des sols soumis au gel (vertical) unidimensionnel, je me suis posé la question de savoir si des gradients thermiques dans une structure en béton pourraient conduire à de l'écaillage (sans sels de déverglaçage déposés préalablement en surface). Dans ce cas, ce qui s'ajoute au comportement promécanique du volume élémentaire représentatif de matériau poreux, partiellement gelé ou non, concerne le transport de chaleur (décrit ici par l'équation de la chaleur avec chaleur latente) et d'eau liquide (décrit ici par la loi de Darcy) des parties encore "chaudes" (température non négative), proches du cœur de l'ouvrage, vers les zones gelées, proches de la surface externe<sup>30</sup>. En revanche, comme le ciment est un matériau poreux très cohésif en comparaison des sols, le problème s'en trouve simplifié car exempt du phénomène de formation de lentilles de glace.

Les travaux entrepris lors de la thèse d'Antonin FABBRI ont permis, non seulement, d'observer différents comportements d'éprouvettes de pcd, initialement saturée en eau, soumis à des cycles de gel/dégel sous fort gradient thermique unidimensionnel (jusqu'à  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ) en adaptant le dispositif de la méthode capacitive, mais aussi, d'en analyser quantitativement les paramètres matériau en cause et leur influence par un calcul numérique poroélastique **{2,12}**. Il a ainsi été trouvé expérimentalement que des échantillons de pcd qui avaient toujours été en condition (quasi)saturée depuis leur gâchage montrait de l'écaillage tandis que ceux qui avait été préséchés à  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2 semaines (avant resaturation pour les tests) subissait du gel interne. Les conditions aux limites thermiques (de type Dirichlet) étant identiques pour tous ces essais et la pcd de toutes les éprouvettes issue de la même gâchée, la seule explication (qui nous vint à l'esprit) se rapporte à la modification de la microstructure induite par séchage. De fait, la mesure, par la méthode capacitive, de la teneur en glace formée en fonction de la température le confirme : la solution interstitielle de la pcd préséchée gèle plus facilement. Les calculs numériques permettent, de plus, de préciser que (i) le risque d'endommagement augmente avec la facilité avec laquelle la glace peut se former dans le matériau ; (ii) l'endommagement résulte principalement du processus des pressions hydrauliques ; (iii) l'écaillage est favorisé (par rapport au gel interne) lorsque la perméabilité hydraulique intrinsèque diminue : si la quantité de glace formée, en effet, est suffisamment importante et la perméabilité suffisamment faible pour empêcher la relaxation des pressions de pore en surface, de l'endommagement localisé en surface se produira, aboutissant à la formation d'écailles se détachant de la surface de l'ouvrage soumise au gel. Tous ces résultats mettent à nouveau en exergue le rôle primordial de la texture porale vis-à-vis de la durabilité au gel/dégel des ouvrages du génie-civil :

---

<sup>28</sup>Professeur à l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Belgique.

<sup>29</sup>non seulement due aux incertitudes expérimentales, mais aussi inhérente à la méthode de mesure elle-même puisque celle-ci est faite pendant que le milieu poreux se déforme durant le gel : or, comme nous le verrons au chapitre 4, §5, le degré de saturation est défini ici comme une grandeur lagrangienne... Ceci dit, nous restons cohérents car la loi de comportement poroélastique linéaire a été formulée dans le cadre des petites perturbations.

<sup>30</sup>processus appelé traditionnellement *cryosuccion* dans le cas du gel des sols.

à une température négative donnée, elle détermine la quantité de glace qui elle-même fixe, à chaque valeur de température, la perméabilité hydraulique du milieu poreux<sup>31</sup>.

### 3. Perspectives

Les travaux de thèse d'Antonin FABBRI ont ainsi montré la possibilité d'écaillage sans sels de déverglaçage<sup>32</sup>, mais sous fort gradient thermique. Cependant, l'écaillage d'ouvrages de génie civil en présence de sels est le problème le plus couramment rencontré en France (mais aussi en Europe) et les normes, définissant les tests de caractérisation de résistance de matériaux cimentaires au gel/dégel ou à l'écaillage, utilisées par *l'équipe gel* du CETE de Lyon (Sylvie ARNAUD et Mickaël DIERKENS) se font à température quasiment uniforme. En outre, l'approche théorique effectuée jusqu'ici ne prend pas en compte l'alcalinité de l'eau des bétons qui, de plus, peut localement augmenter fortement au cours de la formation de glace<sup>33</sup> et entraîner une cristallisation de sels. C'est pourquoi, nous cherchons maintenant à mieux comprendre et quantifier le couplage entre l'action des sels et les phénomènes accompagnant la solidification de la solution interstitielle, et ce dans un cadre non nécessairement linéaire. Ces travaux se font depuis novembre 2007 dans le cadre de la thèse de doctorat Université Paris-Est de Qiang ZENG, sous la direction de Patrick DANGLA. En dehors de l'aspect purement scientifique, deux retombées sont espérées : conforter un partenariat avec l'Université Tsinghua à Beijing grâce à Kefei LI<sup>34</sup> et se rapprocher encore plus des activités de *l'équipe gel* du CETE de Lyon dans le cadre de l'opération de recherche Physico-Chimie des Milieux Poreux menée par Patrick DANGLA au LCPC.

L'approche poromécanique du gel/dégel des milieux poreux cohésifs fait explicitement intervenir la fonction d'état donnant la teneur en eau non gelée en fonction de la température (actuelle), grandeur à déterminer pour chaque type de matériau. Les méthodes calorimétrique, capacitive, ou acoustique<sup>35</sup> permettent essentiellement de faire des mesures macroscopiques et nécessitent des préparations invasives des échantillons. Aussi, afin d'analyser et de quantifier les phénomènes physiques et mécaniques accompagnant, à différences échelles spatiales et temporelles, le changement de phase eau/glace en milieux poreux, une nouvelle technique non-destructive d'étude du gel/dégel est en cours de mise au point dans le spectromètre-imageur par résonance magnétique (IRM/RMN) du LMSGC. Pour cela, une étude de faisabilité ainsi que la recherche et conception d'un système thermostaté, adapté aux caractéristiques géométriques actuelles du spectromètre, ont été réalisées dans le cadre d'un post-doc financé par la Chaire Lafarge<sup>36</sup>, avec la collaboration de l'équipe IRM et de Pascal MOUCHERONT<sup>37</sup>. Nous cherchons à évaluer l'évolution (locale et globale) de la quantité d'eau non-gelée en fonction de la température, l'influence des modifications des propriétés d'interface liquide/substrat, ainsi que la déformation macroscopique au cours des cycles de gel/dégel. Nous espérons ainsi affiner notre compréhension et prédiction du comportement au gel/dégel des milieux poreux, mais aussi apporter une interprétation complémentaire à l'étude de l'évolution de la microstructure des pâtes de ciment au jeune âge, objet de la thèse de doctorat de Julie MAGAT (plus précisément, il s'agirait de comparer les distributions de tailles de pores obtenues par thermoporosimétrie et les données obtenues par Spectrométrie par Résonance Magnétique). Nous étudions aussi la faisabilité de quantifier l'action des sels pendant le gel/dégel des matériaux cimentaires avec un spectromètre-imageur par résonance magnétique de l'ESPCI, avec l'aide de Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE : ceci n'est toutefois qu'à un stade exploratoire.

<sup>31</sup> ainsi que sa conductivité thermique et certains modules de sa loi de comportement poromécanique.

<sup>32</sup> signalons que ce résultat apparaît bien singulier dans la littérature, ce qui fournit et promet des débats animés, mais très instructifs, notamment avec G.W. SCHERER !

<sup>33</sup> sans oublier toutefois que la ségrégation d'impuretés se fait sous certaines conditions, de vitesse de solidification notamment.

<sup>34</sup> Professeur Associé au Département de Génie Civil et titulaire du doctorat de l'ENPC en septembre 2002 (direction de thèse : Olivier COUSSY).

<sup>35</sup> mais aussi indirectement par ISDEV (selon l'approche BJH) par analogie formelle entre la thermodynamique de l'équilibre eau/vapeur et eau/glace.

<sup>36</sup> <http://www.enpc.fr/fr/entreprises/chaieres/chaieres.htm>

<sup>37</sup> Chargé de Recherche du LCPC.

Afin de compléter et étendre notre compréhension actuelle du comportement de ces matériaux à leur endommagement sous cycles de gel/dégel, il est nécessaire de pouvoir évaluer quantitativement l'évolution de leur microstructure, laquelle en retour va modifier le comportement hydromécanique (via la perméabilité hydraulique notamment) et le processus de transition de phase. C'est pourquoi, une étude de faisabilité sur des pâtes de ciment par microscopie optique et poroHg a été effectuée dans le cadre d'un stage d'élève-ingénieur de l'Université Paris XIII sous la conduite de Sabine CARÉ<sup>38</sup>. Les premiers résultats indiquent que ces méthodes permettent a priori d'étudier l'endommagement des matériaux cimentaires à un stade avancé. Nous projetons de compléter cette pré-étude par microscopie électronique à balayage (environnemental ou non), voire par ultra-sons (méthode non destructive) avant de définir les contours exacts d'un véritable projet de recherche.

Tous ces travaux sont effectués dans le cadre d'une ANR (§7.1), démarrée en novembre 2006 pour une durée de 4 ans, et pourraient aussi s'élargir au cas des hydrates de CO<sub>2</sub> susceptibles de se former dans les stockages souterrains : ce que d'ailleurs a recommandé le comité d'évaluation de l'ANR « Jeunes Chercheuses, Jeunes Chercheurs ».

#### 4. Encadrement de travaux de recherche

##### 4.1. Postdoctorat.

- Jelena PETKOVIĆ LAMY, thèse de doctorat du *Eindhoven University of Technology* (Hollande). Post-doct au LMSGC depuis le 13 février 2006 : "étude par IRM du gel dans les bétons".

##### 4.2. Doctorats.

- conseiller d'étude de Qiang ZENG. Thèse de l'Université Paris-Est depuis novembre 2007. Directeurs de thèse : Patrick DANGLA et Kefei LI (Université Tsinghua, Beijing). Sujet : durabilité au gel-dégel d'ouvrages en béton : approches expérimentales et modélisations. Taux d'encadrement : 30%,
- conseiller d'étude d'Antonin FABBRI. Thèse de l'UMLV soutenue le 02 octobre 2006. Directeur de thèse : Olivier COUSSY. Titre : physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel/dégel. Taux d'encadrement : 80%,
- conseiller d'étude de Karim BEDDIAR. Thèse de l'ENPC soutenue le 18 décembre 2001. Directeur de thèse : Yves BERTHAUD. Titre : sur certains aspects des couplages dans les milieux poreux électrisés ; application à l'électro-osmose dans les argiles. Taux d'encadrement : 30%.

##### 4.3. Stages DEA/Master2.

- Qiang ZENG, Université Tsinghua, Beijing (2007) : impact du taux de refroidissement sur les déformations des mortiers,
- Antonin FABBRI, DEA MaiSE (2003) : détermination expérimentale et prédiction théorique de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé,
- Hamza ALOUI, DEA S<sub>3</sub>M (2002) : analyse micromécanique du gel du béton : application à l'écaillage du béton soumis à un gradient thermique,
- Julie THERRIEN, stage de recherche de l'Université Laval (Québec, Canada) réalisé en 2000 dans le cadre d'un projet de l'Association Française du Génie Civil intitulé « Indicateur de Durabilité » avec la division BCC. Sujet : perméabilité à l'eau et au gaz des bétons.

##### 4.4. Stage Ingénieur.

- Dominique HENRY, stage ingénieur dans la division BCC (1999-2001). Sujet : comportement du béton soumis au gel en présence de sels de déverglaçage.

##### 4.5. Encadrement d'étudiants.

---

<sup>38</sup>Chargée de Recherche du LCPC, récemment *HdRée*.

#### 4.5.1. Stages DUT.

- Rémy DI PASQUALE, IUT Jussieu (2004) : gel en milieu poreux,
- Franck VOSGIEN, IUT Créteil (2003) : mise au point d'un dispositif expérimental de mesure de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé,
- Alexandre MOO-PENN et Anne ÉMERY, IUT Créteil (2002) : montage électrique et électronique du dispositif de mesure de teneur en eau avec première ébauche du dispositif de gel associé,
- Matthieu QUAQUIN, IUT Jussieu (2002) : mise en évidence du problème posé par la mesure de pH dans une argile saturée en solution saline et soumise à un champ électrique,
- Olivier BRUEZ, DUT « Mesure Physique, option instrumentale » du Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris (2001) : étude expérimentale de l'électro-osmose dans les argiles - évolution temporelle et spatiale de la teneur en eau.

#### 4.5.2. Stage Maîtrise de Sciences Physiques.

- Thibaut BARBEAU, Université Paris VII (2003) : influence du pH sur les propriétés électrocinétiques de la kaolinite - étude théorique (co-encadrement par Patrick DANGLA).

#### 4.5.3. Autres.

- Sébastien CHAPPELLAZ, Jean-Baptiste DENIS, Pierre GILTAIRE, Pierre LEAU, stage de synthèse scientifique de l'École d'Ingénieurs par Apprentissage du CESI (Cesfa-BTP) en 2004 : durabilité du béton face aux cycles de gel-dégel. Tuteur CESI : Karim BEDDIAR,
- Rémy DEFOORT, Ricardo FERREIRA, Florian GARNIER, Isabelle ROBIN, stage de synthèse scientifique de l'École d'Ingénieurs par Apprentissage du CESI (Cesfa-BTP) en 2004 : techniques de lutte contre l'humidité des murs. Tuteur CESI : Karim BEDDIAR.

## 5. Production scientifique

### 5.1. Ouvrages, rapports de recherche.

- Thèse de Doctorat de l'École Polytechnique (spécialité : Mécanique), *Analyse micromécanique des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires – Application au polystyrène expansé*, 15 décembre 1998, téléchargement : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00282617/fr/>.
- Rapport final pour un contrat Plâtre-Lafarge/Shell/Armines, *Analyse du comportement mécanique du PSE, contribuant à l'amélioration de la stabilisation du PSE*, Laboratoire de Mécanique des Solides, École Polytechnique, 17 novembre 1995.
- Master of Science thesis, *Superplasticity in Ceramics*, Advanced Materials, School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University (England), august 1994, <http://unicorn.central.cranfield.ac.uk/uhtbin/cgiirsi/4KmqUpQCum/SIRSI/0/57/49>.

### 5.2. Publications expertisées (recensement Thomson ISI WOK).

#### 5.2.1. Revues scientifiques internationales.

**Nota:** un article n° **n** de cette liste est cité dans la section 2 de ce chapitre par **{n}**.

- (1) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Aza Azouni, Jean-François Thimus, "Investigation of water to ice phase change in porous media by ultrasonic and dielectric measurements", *Journal of Cold Regions Engineering*, en cours de révision,
- (2) Antonin Fabbri, Olivier Coussy, Teddy Fen-Chong, Paulo J.M. Monteiro, "Are deicing salts necessary to promote scaling in concrete?", *Journal of Engineering Mechanics*, accepté,
- (3) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Aza Azouni (2006), "Transient freezing-thawing phenomena in water-filled cohesive porous materials", *Cold Regions Science and Technology*, Vol. 46, 12-26,  
DOI : 10.1016/j.coldregions.2006.04.001
- (4) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy (2006), "Dielectric capacity, liquid water content, and pore structure of thawing-freezing materials", *Cold Regions Science and Technology*, Vol. 44, 52-66,  
DOI : 10.1016/j.coldregions.2005.07.001

- (5) Olivier Coussy, Teddy Fen-Chong (2005), "Crystallization, pore relaxation and micro-cryosuction in cohesive porous materials", *Comptes Rendus Mecanique*, Vol. 333/6, 507-512, DOI : 10.1016/j.crme.2005.01.005
- (6) Karim Beddiar, Teddy Fen-Chong, André Dupas, Yves Berthaud, Patrick Dangla (2005), "Role of pH in electro-osmosis : experimental study on NaCl-water saturated kaolinite", *Transport in Porous Media*, Vol. 61, 93-107, DOI : 10.1007/s11242-004-6798-9
- (7) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri (2005), "Freezing and thawing porous media : experimental study with a dielectric capacitive method", *Comptes Rendus Mecanique*, Vol. 333/5, 425-430, DOI : 10.1016/j.crme.2005.01.007
- (8) Patrick Dangla, Teddy Fen-Chong, Fabien Gaulard (2004), "Modelling of pH-dependent electro-osmotic flows", *Comptes Rendus Mecanique*, Vol. 332/11, 915-920, DOI : 10.1016/j.crme.2004.07.008
- (9) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Jean-Pierre Guilbaud Olivier Coussy (2004), "Determination of liquid water content and dielectric constant in porous media by the capacitive method", *Comptes Rendus Mecanique*, Vol. 332/8, 639-645, DOI : 10.1016/j.crme.2004.02.028
- (10) Teddy Fen-Chong, Éveline Hervé, André Zaoui (1999), "Micromechanical modelling of intracellular pressure-induced deformation of foams ; application to expanded polystyrene", *European Journal of Mechanics/ A Solids*, Vol. 18, 201-218, ISSN : 0997-7538
- (11) Teddy Fen-Chong, Jean-Louis Halary, André Dubault, Éveline Hervé (1999), "Viscoelastic characteristics of pentane swollen polystyrene beads", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, 2463-2472, ISSN : 0021-8995

#### 5.2.2. Proceedings.

- (12) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, Aza Azouni, "Experimental and theoretical investigations of the behaviour of a partially frozen cement paste", *Eurock 2006 Multiphysics coupling and long term behaviour in rock mechanics*, eds. Cotthem et al. (Taylor & Francis, London, ISBN 0-415-41001-0), 2006, pp. 63-68,
- (13) Teddy Fen-Chong, Patrick Dangla, Olivier Coussy, Thierry Chaussadent, "Sodium chloride diffusion coupled with freezing and thawing cycles in saturated concrete : a macroscopic thermodynamic approach of concrete scaling", *2nd International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, eds. C. Andrade & J. Kropp (RILEM Publications, Cachan, ISBN 2-912143-22-5), 2000, pp. 373-382.

#### 5.3. Autres publications expertisées.

- (1) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Aza Azouni, Olivier Coussy, "Caractérisation de pâtes de ciment en gel/dégel par une méthode capacitive", Clôture de l'Opération de Recherche 11B021 du LCPC "Durabilité du béton armé et de ses constituants : maîtrise et approche performantielle", V. Baroghel-Bouny (Coord.), *Études et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, à paraître,
- (2) Antonin Fabbri, Olivier Coussy, Teddy Fen-Chong (2007), "Permeability influence on concrete specimen frost behaviour", *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Vol. 11/6, 751-761, DOI :10.3166/regc.11.751-761

#### 5.4. Participation à des congrès.

**Nota:** les orateurs sont indiqués par les noms soulignés.

5.4.1. *Congrès internationaux avec comité de lecture et actes publiés.*

- (1) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, "Physico-mechanics of a cement based structure submitted to freezing-thawing without deicing salts", *Concrete under Severe Conditions : Environment & Loading*, Tours, 04-06 juin 2007, eds F. Toutlemonde et al., (LCPC), pp. 733-740, ISSN 1626-4704
- (2) Julie Magat, Paméla Faure, Sabine Caré, Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Thierry Chaus-sadent, "Comparison between T1 relaxation and capacitive method used for studying ce-ment paste structuration evolution", *8th International Bologna Conference on Magnetic Re-sonance in Porous Media*, Bologna, Italie, 10-14 septembre 2006, *Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 25/4, 571-572, DOI :10.1016/j.mri.2007.01.071
- (3) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, "Freezing/thawing curves and characte-rization of porous network by a capacitive sensor based apparatus", *3rd Biot Conference on Poromechanics*, Norman - Oklahoma, États-Unis, 24-27 Mai 2005, eds. Abousleiman et al. (Balkema Publishers), pp. 567-572, ISBN 04-1538-041-3
- (4) Karim Beddiar, Teddy Fen-Chong, Yves Berthaud, "Origin of pore water pressure gradient in electro-osmosed saturated kaolinite : experimental and theoretical study", *2nd Biot Confe-rence on Poromechanics*, Grenoble, France, 26-28 August 2002, eds. Auriault et al. (Balkema Publishers), pp. 333-338, ISBN 90-5809-394-8

5.4.2. *Congrès internationaux sans actes publiés.*

- (1) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, Aza Azouni, "Frost behaviour of a cement structure", *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montréal, Canada, 8-13 Juillet 2007,
- (2) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Olivier Coussy, Aza Azouni, "Transient freezing pheno-mena in water-saturated fused glass beads", *3rd International Conference on Applications of Porous Media*, Marrakesh, Maroc, 29 mai – 3 juin 2006,
- (3) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, Aza Azouni, "Influence of ice content and permeability on the behaviour of a partially frozen cement paste", *3rd International Conference on Applications of Porous Media*, Marrakesh, Maroc, 29 mai – 3 juin 2006,
- (4) Sabine Caré, Julie Magat, Antonin Fabbri, Sabrina Bichon, Philippe Vié, Teddy Fen-Chong, "Pore structure of ageing cement paste characterized by a capacitive method and mercury intrusion porosimetry", *3rd International Conference on Applications of Porous Media*, Mar-rakesh, Maroc, 29 mai – 3 juin 2006.

5.4.3. *Colloques, congrès français avec actes publiés.*

- (1) Jelena Petković Lamy, Tai Quang N'guyen, Patrick Dangla, Teddy Fen-Chong, Pascal Mou-cheront, Stéphane Rodts, Aza Azouni, "Une étude par RMN de l'humidité et des ions pendant les transformations de phase dans les matériaux poreux", *32èmes Journées Scientifiques du GFHN sur le thème "De la particule au milieu poreux"*, LCPC Nantes, France, 21-22 Novembre 2007, *Bulletin du GFHN* n° X, pp. X-Y,
- (2) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Jean-Pierre Guilbaud, Olivier Coussy, "Teneur en eau li-quide et constante diélectrique d'un milieu poreux gelé ou séché", *Congrès Français de Ther-mique, SFT2004 sur le thème "Transferts en milieux hétérogènes"*, Presqu'île de Giens, France, 25-28 Mai 2004, Actes du Congrès Annuel de la Société Française de Thermique, pp. 625-630,
- (3) Teddy Fen-Chong, Jean-Pierre Guilbaud, Antonin Fabbri, Fabien Gaulard, Aza Azouni, Oli-vier Coussy, "Une méthode de détermination expérimentale de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé", *Journées des Sciences de l'Ingénieur*, Dourdan, France, 9-11 Décembre 2003, Actes des Journées Scientifiques du LCPC, pp. 133-138,

- (4) Patrick Dangla, Teddy Fen-Chong, Fabien Gaulard, "Variation des propriétés électro-osmotiques d'une kaolinite avec le pH", *28èmes Journées Scientifiques du GFHN sur le thème "Milieux Poreux et Transferts Hydriques"*, Dijon, France, 24-26 Novembre 2003, Bulletin du GFHN n° 49, pp. 102-109,
- (5) Karim Beddiar, Teddy Fen-Chong, Yves Berthaud, André Dupas, "Origine des pressions interstitielles dans une argile saturée électro-osmosée : étude expérimentale et théorique", *27èmes Journées Scientifiques du GFHN sur le thème "Milieux poreux déformables"*, Nancy, France, 26-27 Novembre 2002.

#### 5.4.4. Colloques, congrès français sans actes publiés.

- (1) Jelena Petković Lamy, Teddy Fen-Chong, Stéphane Rodts, Pascal Moucheront, Aza Azouni, "NMR Investigations of freezing-thawing phenomena in porous materials : a new method in LMSGC", *8èmes Journées d'Étude sur les Milieux Poreux*, Lyon, France, 24-25 octobre 2007,
- (2) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, O. Coussy, A. Azouni, "Comportement au gel-dégel d'une structure en ciment", *18èmes Congrès Français de Mécanique*, Grenoble, France, 27-31 août 2007,
- (3) Jelena Petković Lamy, Stéphane Rodts, Pascal Moucheront, Teddy Fen-Chong, Aza Azouni, "Étude IRM du gel-dégel des matériaux de construction : une nouvelle technique au LCPC", *Journées des Sciences de l'Ingénieur*, Marne-la-Vallée, 5-6 décembre 2006,
- (4) Teddy Fen-Chong, Antonin Fabbri, Aza Azouni, Olivier Coussy, "Physico-mécanique du gel dans les milieux poreux", *Journées des Sciences de l'Ingénieur*, Marne-la-Vallée, 5-6 décembre 2006,
- (5) Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, "Analyse poroélastique de la solidification dans un milieu poreux : cristallisation, fonte partielle, et aspiration cryogénique", *7èmes Journées d'Étude sur les Milieux Poreux*, Bordeaux, France, 26-27 octobre 2005,
- (6) Antonin Fabbri, Teddy Fen-Chong, Olivier Coussy, Aza Azouni, "Détermination expérimentale de la teneur en eau surfondue", *7èmes Journées d'Étude sur les Milieux Poreux*, Bordeaux, France, 26-27 octobre 2005,
- (7) Antonin Fabbri, Olivier Coussy, Teddy Fen-Chong, "Analyse poroélastique de l'écaillage des matériaux à matrice cimentaire", *17èmes Congrès Français de Mécanique*, Université de Technologie de Troyes, Troyes, France, 29 Août-2 Septembre 2005,
- (8) T. Fen-Chong, A. Fabbri, J.P. Guilbaud, O. Coussy, "Détermination expérimentale et prédiction théorique de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé", *6èmes Journées des Milieux Poreux*, Toulouse, France, 12-13 novembre 2003, Actes des JMP 2003, p. 95.

#### 5.4.5. Séminaires, workshops.

- Stéphane Rodts, Jelena Petković Lamy, Sabrina Bichon, Pascal Moucheront, Teddy Fen-Chong, Aza Azouni, "Couplages entre transitions de phases et poromécanique dans les milieux poreux : instrumentation IRM", *Rencontre de Physique Statistique*, Paris, France, 25-26 Janvier 2007,
- séminaire sur le thème *Gel en Milieux Poreux* à l'Institut des Matériaux de Construction de l'Université Tsinghua à Beijing (Chine), 29 septembre 2005, durée : 1h30,
- séminaire *Vendredis Béton*, "Évaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage", 23 novembre 2001.

## 6. Autres productions et activités

### 6.1. Développement et maintenance d'appareillages.

- étude en 2005 d'un prototype d'étude du gel-dégel de milieux poreux par la méthode capacitive. Coopération avec la « Section Conception et Systèmes Physiques » (service « Métrologie et Instrumentation » du LCPC), interlocuteurs : François DERKX et Éric MERLIOT. L'appareil fut livré en septembre 2006, mais n'est toujours pas en état de marche...
- redéfinition d'un nouvel essai d'électro-osmose (collaboration de Patrick DANGLA et Fabien GAULARD) en 2003,

- mise au point d'un dispositif expérimental de mesure de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé (collaboration de Jean-Pierre GUILBAUD et Fabien GAULARD) en 2003,
- étude de faisabilité d'un dispositif expérimental de mesure de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé (collaboration de André DUPAS, Abner MAMOU, et Ariel CLERMONT) en 2002,
- mise au point d'un dispositif de saturation sous vide en eau dégazée de matériaux poreux consolidés (collaboration de Jean-Claude BORGOTTI) en 2001,
- re-conception et réaménagement de deux salles expérimentales en 2001.

**6.2. Logiciels.** Implantation numérique, en 2000, incluant une interface graphique interactive, dans SCILAB, pseudo-clone libre de MATLAB développé par l'INRIA et l'ENPC, d'une méthode alternative d'évaluation de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide de matériaux très peu perméables. Ce travail, inspiré de la thèse de Marc MAINGUY [61], a été mené dans le cadre du stage Master de Julie THERRIEN.

### 6.3. Participation à des réseaux de recherche.

6.3.1. *Institut Navier.* Participation au groupe de travail « Couplages Thermo-Hydro-Chimico-Mécaniques dans les Géomatériaux » et plus particulièrement sur le comportement du béton soumis à des cycles de gel-dégel, sur les transports couplés dans les milieux poreux soumis à un champ électrique, et sur un projet d'équipement en potentiomètre zeta visant à améliorer la compréhension du rôle des particules fines sur le comportement des géomatériaux.

6.3.2. *Fédération Francilienne en Mécanique des Matériaux, Structures, et Procédés (CNRS).* Participation au projet PR5 « durabilité des matériaux sous sollicitations chimico-électro-thermo-hydro-mécaniques couplées ».

**6.4. Organisation de séminaires.** L'animation de séminaires scientifiques fait partie de ma phase d'intégration au LMSGC et dans le contexte de la cité Descartes (Institut Navier, ENPC, UMLV, École Doctorale MODES ...).

6.4.1. *Séminaire LMSGC (septembre 2000 - septembre 2001).* Co-organisateur des séminaires du LMSGC durant cette période avec Noushine BONN et Denis GARNIER (CR LCPC). Ces séminaires ont eu lieu au moins 2 fois par mois (parfois même chaque semaine). Au total, 28 exposés d'une heure ont eu lieu durant l'année universitaire 2000-2001 touchant à la mécanique, la micromécanique, la thermodynamique, la rhéologie des boues, pâtes, la physique des milieux granulaires, la physique des surfaces, les polymères, l'IRM. Ces séminaires ont été l'occasion de montrer la multi-disciplinarité des thèmes de recherche du LMSGC.

Gestion de la page WEB des séminaires du LMSGC. Cette gestion impliquait la mise à jour régulière de son contenu (dates, résumés, exposés exceptionnels, etc.), l'envoi du fichier HTML au webmestre du LCPC (Alain BONNET puis Patrice RETOUR), la tenue des listes de diffusion électronique.

6.4.2. *Séminaire Descartes (septembre 2001 - septembre 2002).* La rentrée universitaire 2001-2002 a vu la réactivation des Séminaires Descartes sur le campus de Champs-sur-Marne. Ces séminaires regroupaient les laboratoires associés à l'école Doctorale MODES dont le Directeur était Karam SAB. Au total, 11 séminaires d'une heure ont eu lieu durant l'année universitaire 2001-2002 touchant à la mécanique et à la physique des matériaux pour le génie civil ainsi qu'au calcul des structures et des ouvrages. Le dernier séminaire était consacré aux doctorants de l'ED MODES sous la forme d'une « Journée Jeunes Chercheurs ». J'ai aussi été amené à créer et gérer la première version du site WEB de l'école Doctorale MODES (dont le logo qui est toujours utilisé).

## 7. Réponse à des appels d'offres (ANR, PAI)

**7.1. ANR « Jeunes Chercheuses, Jeunes Chercheurs ».** Cette ANR fait partie des 11 projets retenus sur les 54 déposés le 21 février 2006 en SPI (Sciences Pour l'Ingénieur) :

Titre du projet	Physique et Mécanique de la Cristallisation Confinée en Milieu Poreux
n° du projet	ANR-06-JCJC-0106-01
Participants	Teddy FEN-CHONG (Responsable) Sabine CARÉ (CR1 LCPC) Paméla FAURE (CR2 LCPC) Jelena PETKOVIĆ LAMY (Postdoc ENPC-Chaire Lafarge) Stéphane RODTS (IPC LCPC)
Durée	4 ans, à compter du 13 novembre 2006
Aide allouée	160000 €

**7.2. Programme de Recherches Avancées Franco-Chinois.** Ce projet, soumis le 31 juillet 2006 dans le cadre des Programme d'Actions Intégrées d'EGIDE , n'a finalement pas été retenu par les Ministères des Affaires Étrangères Français et Chinois en raison de la thématique (gel/dégel des bétons) et du laboratoire partenaire Chinois (labellisé « Key Lab » et non « National Key Lab », ce qui semble, in fine, être un critère hautement discriminant).

### 8. Expertise d'articles pour des revues internationales

- deux expertises d'un article pour la revue **The European Physical Journal - Applied Physics**,
- expertise d'un article pour la revue **Transport In Porous Media**,
- expertise d'un article pour la revue **Cold Regions Science and Technology**.

### 9. Activités d'enseignement

- 2007 : Chargé de cours + TD « Physique des États de la Matière » en 1<sup>ère</sup> année de l'ENPC, responsables : Olivier COUSSY et François CHEVOIR,
- 2006 : Chargé de TD « Physique des États de la Matière » en 1<sup>ère</sup> année de l'ENPC, responsables : Olivier COUSSY et François CHEVOIR,
- 2005-06 : Chargé de cours + TD « Thermodynamique des Systèmes Déformables » en 3<sup>ème</sup> année de Licence « Sciences de la Matière » de l'UMLV,
- 2003-05 : Chargé de TD « Thermodynamique et Thermique des Milieux Continus » en Licence « Mécanique » de l'UMLV, responsable : Olivier COUSSY,
- 2001-02 : Chargé de TD « Mécanique Multi-Échelle » en 2<sup>ème</sup> année de l'ENPC, responsable : Karam SAB.

# Durabilité sous percolation de géomatériaux



## Perméabilité hydraulique des bétons

### 1. Enjeux et contexte

La majorité des problèmes de durabilité implique l'existence de solution aqueuse dans l'espace poreux qui y favorise la diffusion d'espèces et/ou le déroulement de réactions chimiques délétères<sup>1</sup>. La durabilité des ouvrages de génie civil dépend ainsi de la facilité avec laquelle le taux de saturation en liquide interstitiel  $S_\ell$  peut varier en tout point du béton (de plus, sujet à la l'autodessiccation<sup>2</sup> au jeune âge) lorsque la structure est soumise à des conditions hydriques variables.

Un traitement phénoménologique possible (et habituellement utilisé) fait appel au concept de perméabilité hydraulique  $k_d$  reliant linéairement le flux massique  $w_\ell$  ( $w_\ell \cdot n dA$  à travers une surface d'aire  $dA$  et de normale  $\underline{n}$ , représente le débit massique en liquide) au gradient de la pression du liquide  $p_\ell$  qui produit le mouvement (en l'absence de gravité), selon une formulation généralisée de la loi de Darcy<sup>3</sup> :

<sup>1</sup>telles que (Chaire d'enseignement et de recherche sur la Science des Matériaux pour la Construction Durable (ENPC, Lafarge, École Polytechnique), *Physico-chimie des matériaux de construction* par D. Damidot (2007)) :

- *attaques sulfatiques* : réaction de substitution entre la portlandite et les ions sulfate conduisant à la formation de gypse qui peut précipiter avec un doublement du volume ; réaction entre ions calcium, sulfates, et aluminates de calcium du ciment formant de l'ettringite dont la cristallisation peut être expansive en fonction de la composition de la phase liquide ; attaque massive par les sulfates en présence de carbonate dans des conditions humides et froides menant parfois à la formation additionnelle de thaumasite, ce qui accélère la destruction du C-S-H, réduisant la pâte de ciment hydratée à une sorte de boue sans cohésion. Les ions sulfates peuvent provenir de l'environnement (sol, eau de mer...),
- *biodétérioration*, en particulier par des bactéries présentes dans la phase interstitielle : attaque par métabolisation d'acide nitrique et carbonique conduisant à la dissolution de la matrice cimentaire pour former, par réaction avec des ions calcium, du nitrate de calcium et du bicarbonate de calcium ; attaque par métabolisation d'acide sulfurique conduisant à la dissolution de la matrice cimentaire pour former, par réaction avec des ions calcium et/ou aluminate, du gypse et de l'ettringite,
- *corrosion* des armatures du béton résultant de la carbonatation du béton d'enrobage et/ou de la pénétration d'ions chlorure. Le dioxyde de carbone contenu dans l'air ambiant, à un taux moyen de 0,0375% en volume, pénètre dans le béton par ses pores. Ce gaz peut alors se dissoudre en présence de solution interstitielle pour produire de l'acide carbonique. Lorsque le pH de la solution interstitielle devient inférieur à 9, il y a dépassement de l'acier (perte de stabilité de la pellicule protectrice de ferrite). L'humidité relative optimale de carbonatation est d'environ 60%. Quant aux ions chlorure, ceux-ci peuvent être fournis de l'extérieur par les sels fondants de déverglaçage et/ou l'eau de mer. Les ions chlorure agissent comme catalyseur de la corrosion et l'amorcent aussi par dépassement de la couche de ferrite dès que la quantité d'ions chlorure atteint 60% de celle des ions hydroxyle,
- *lixiviation* provenant souvent d'une hydrolyse des hydrates de C-S-H par des eaux pures ou faiblement minéralisées. Cette attaque qui se développe à partir de la surface par diffusion des agents délétères et diffusion des produits dissous vers l'extérieur conduit à une augmentation importante de la porosité, et en particulier à une baisse de la résistance mécanique,
- *réaction alcali-silice*, réaction chimique entre la silice de certains granulats et la solution interstitielle fortement alcaline du béton. Les ions hydroxydes attaquent les groupements silanols, aboutissant à l'ionisation du réseau de silice tandis que les ions alcalins pénètrent dans le réseau de la silice pour maintenir l'électroneutralité, permettant ainsi la poursuite en profondeur de l'attaque des ions hydroxydes. Le produit formé peut alors coaguler en présence d'ions calcium, induisant localement des déformations internes. Une humidité relative d'au-moins 80% est nécessaire au développement de la réaction alcali-silice,
- mais aussi, *gel/dégel* (bien que ce ne soit pas une réaction chimique au sens strict) de la solution interstitielle dont il sera amplement question dans la suite...

<sup>2</sup>séchage interne dû à l'hydratation du ciment anhydre, par ailleurs à l'origine du *retrait endogène* et donc de contraintes mécaniques.

<sup>3</sup>voir aussi §3.3.1 et §3.6.3 de [20] pour une présentation de la loi de Darcy dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles ainsi qu'une discussion sur sa physique sous-jacente. Comme également argumenté dans [23],

$$\underline{w}_\ell = -\rho_\ell \frac{k_d}{\eta_\ell} \nabla p_\ell \quad (2.1.1)$$

en complément de la loi de conservation de la masse :

$$\frac{\partial m_\ell}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{w}_\ell = 0 \quad (2.1.2)$$

où

$$m_\ell(\underline{x}, t) = \rho_\ell \phi_0 S_\ell(\underline{x}, t) \quad (2.1.3)$$

est le contenu en masse de liquide interstitiel (incompressible ici) par unité de volume initial du matériau de porosité (supposé ici) constante et uniforme  $\phi_0$  ; ainsi, à tout instant  $t$ ,  $S_\ell$  correspond à la fraction volumique de l'espace poreux occupé par du liquide au point macroscopique  $\underline{x}$ ,  $0 \leq S_\ell \leq 1$ . Dans cette approche par l'Ingénieur, l'état du fluide interstitiel est supposé être identique à l'état de l'eau libre : par exemple, on adoptera comme valeurs de la masse volumique intrinsèque et de la viscosité dynamique de l'eau des pores,  $\rho_\ell \simeq 1 \text{ g/cm}^3$  et  $\eta_\ell \simeq 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Le coefficient  $k_d$  dépend de la géométrie de l'espace poreux<sup>4</sup> et de l'état hydrique du matériau, ce qui est usuellement exprimé sous la forme :

$$k_d = \kappa_d \kappa_{rl}(S_\ell) \quad (2.1.4)$$

où la constante  $\kappa_d$  est la perméabilité intrinsèque<sup>5</sup> et  $\kappa_{rl}$  est la perméabilité relative, fonction croissante du degré de saturation telle que  $\kappa_{rl}(0) = 0$  et  $\kappa_{rl}(1) = 1$ . Des expressions analytiques de  $\kappa_{rl}$  existent pour les matériaux cimentaires : une fois ce choix fait, le problème consiste alors à mesurer la perméabilité intrinsèque  $\kappa_d$  pour chaque échantillon. Celle-ci est habituellement évaluée indirectement par la formule de Katz-Thomson ou mesurée directement au perméamètre, en condition saturée ( $S_\ell = 1$ ).

Comme résumée dans [7], la théorie de la perméabilité de Katz-Thompson, initialement élaborée et vérifiée pour les roches sédimentaires, allie une mesure du diamètre de pore critique de percolation<sup>6</sup> à une mesure du facteur de formation<sup>7</sup>. La validité de cette méthode pour les matériaux cimentaires ne fait cependant pas consensus en raison des biais inhérents aux procédures expérimentales utilisées (prétraitement invasif dû au broyage et dégazage des échantillons en PoroHg, état sec mal défini, hautes pressions générés en PoroHg, difficile estimation du diamètre critique de percolation pour certains matériaux, en particulier ceux possédant une distribution bimodale de tailles de pores, estimation délicate de la conductivité électrique de la solution interstitielle saturante...) [7][80], mais aussi [27] de la texture particulière des matériaux cimentaires. Contrairement aux roches, en effet, elles contiennent des hydrates C-S-H de perméabilité plus faible que celle des pores capillaires. De plus, la porosité de ces hydrates n'est pas accessible par PoroHg... On en déduit ainsi que la formule de Katz-Thompson devrait être pertinente lorsque la porosité est supérieure à la valeur de la porosité capillaire critique de percolation, estimée à 18%. Dans le cas contraire, et en particulier pour les matériaux cimentaires très faiblement perméables, elle conduirait à une surestimation. Une revue de résultats contradictoires et/ou mauvais est aussi effectuée dans [27][76].

Une mesure directe de la perméabilité intrinsèque au perméamètre consiste à saturer une éprouvette cylindrique puis à imposer une différence de pression entre ses deux faces. On mesure alors le débit de

---

on pourrait d'ailleurs formuler ce problème de transport hydrique sans faire référence à la loi de Darcy, évitant ainsi l'hypothèse de mouvements laminaires de fluide visqueux à l'échelle de pores sub-micrométriques.

<sup>4</sup>à nouveau, cf. §3.3.1 de [20] pour une discussion basée sur le théorème de Vaschy-Buckingham.

<sup>5</sup>intrinsèque, au sens de indépendant du fluide percolant. Mais ceci est faux entre gaz et liquides [20][80].

<sup>6</sup>défini comme le point d'inflexion de la courbe d'intrusion de mercure dans une expérience de PoroHg.

<sup>7</sup>défini comme le rapport des conductivités électriques de la solution interstitielle saturante et du matériau. On utilise aussi des mesures des coefficients de diffusion des ions chlorure (par exemple) au lieu des conductivités. Pour les pâtes de ciment durci, cette procédure peut même ne faire appel qu'au classique porosimètre à mercure : par exemple, Garboczi et Bentz [42] ont proposé de relier le facteur de formation à la porosité globale et à la porosité capillaire critique de percolation. Notons toutefois qu'en raison de la porosité de l'aurore de transition (taille de pores pouvant aller jusqu'à  $3 \mu\text{m}$ ) [7], la perméabilité d'un béton devrait être supérieure à celle de la pâte de ciment correspondante (E/C et degré d'hydratation identiques) pour laquelle est appliquée la formule de Garboczi-Bentz.

fluide pendant un temps donné. Pour les bétons de faible porosité, en particulier les bétons à hautes performances pour lesquels la valeur escomptée de perméabilité est très faible,  $k_d \leq 10^{-21} \text{ m}^2$  d'après la méthode de Katz-Thompson, de telles mesures sont délicates à effectuer : la saturation préalable de l'éprouvette peut s'avérer difficile et une forte pression d'eau liquide en entrée s'avère nécessaire pour obtenir des débits mesurables [23] ; par exemple même une différence de pression de 20 MPa appliquée à une éprouvette de 5 cm fournirait un flux de filtration d'eau inférieur à  $1.2 \text{ g/cm}^2$  par an, selon les données et relations du paragraphe précédent. Par ailleurs, un inventaire des difficultés techniques est aussi rapporté dans [76].

Face à ces difficultés, un autre procédé de détermination de la perméabilité intrinsèque peut s'envisager par mesure de la perte de masse d'un matériau que l'on sèche en adoptant l'hypothèse (validée à l'époque par la thèse de Marc MAINGUY au service MPI [61]) que le séchage d'un milieu très peu perméable se fait par déplacement de l'eau interstitielle sous forme liquide jusqu'au bord de l'échantillon où elle s'évapore ensuite au contact de l'atmosphère environnante.

De (2.1.1)-(2.1.4), un tel écoulement unidimensionnel dans un milieu poreux indéformable semble alors faire intervenir deux variables d'état indépendantes :

$$\frac{\partial S_\ell}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\kappa_d}{\phi_0 \eta_\ell} \kappa_{rl}(S_\ell) \frac{\partial p_\ell}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.1.5)$$

sans autre espoir qu'une impasse puisqu'on a ignoré toute interaction physique entre les différents constituants du matériau à l'échelle des pores.

De fait, une approche énergétique en condition isotherme [20][28] permet de montrer que la pression capillaire  $p_{cap}$  et le degré de saturation en liquide sont liés par une loi d'état, habituellement appelée *courbe de pression capillaire* :

$$p_g - p_\ell = p_{cap} = - \frac{dU}{dS_\ell} \quad (2.1.6)$$

où  $p_g$  est la pression de la phase gazeuse et  $U$  le travail fourni aux interfaces entre la matrice solide et les fluides pour amener l'échantillon de l'état saturé (ou sec) à l'état actuel. Cette loi d'état est habituellement déterminée par des expériences de sorption ou de désorption isothermes de vapeur d'eau (ISDEV) au cours desquelles on met un échantillon en équilibre thermodynamique avec une ambiance à température constante dont on sait contrôler l'humidité relative  $h_R$  (voir [7] pour une description détaillée de méthodes ISDEV). On mesure alors la prise d'eau par pesée, ce qui permet de connaître le degré de saturation en liquide en supposant sa masse volumique  $\rho_\ell$  constante. On obtient alors expérimentalement ce qui est appelé l'isotherme de désorption (ou sorption) :

$$h_R = h_R(S_\ell) \quad (2.1.7)$$

Le mélange gazeux de l'échantillon est par ailleurs maintenu en équilibre avec l'air ambiant, à pression atmosphérique  $p_{atm}$ , si bien que pour l'échantillon la différence de pression  $p_{atm} - p_\ell$  s'identifie à la pression capillaire. Notant par  $M_v$  la masse molaire de la vapeur d'eau et par  $R_{gp}$  la constante du gaz parfait, la loi d'équilibre liquide/vapeur ou loi de Kelvin<sup>8</sup> :

$$-p_{cap} = \frac{\rho_\ell R_{gp} T}{M_v} \ln h_R \quad (2.1.8)$$

<sup>8</sup>voir §6.2.3 de [20] ainsi que [80]. Notons que les hypothèses sous-jacentes sont :

- l'air sec et la vapeur d'eau, constituants de la phase gazeuse, sont chacun assimilés à un gaz parfait,
- la phase liquide interstitielle est assimilée à de l'eau libre pure incompressible,
- le changement de phase liquide/vapeur s'effectue sans dissipation car son temps caractéristique est infiniment lent par rapport aux autres phénomènes impliqués dans le séchage (diffusion, perméation).

associée à l'isotherme expérimentale de sorption et/ou de désorption (2.1.7) permet alors d'exprimer quantitativement la courbe de pression capillaire<sup>9</sup> (2.1.6) sous la forme concrète  $p_{cap}(S_\ell)$ . Enfin, dans un article récent et éclairant [80], Thiery et al. montrent que la pression de gaz est quasiment constante et uniforme, en particulier au-delà de 7 jours de séchage isotherme. On peut donc, comme initialement formulé en tant qu'hypothèse dans [61], considérer que le gradient de pression liquide est égal à celui de la pression capillaire :

$$\nabla p_{cap} \simeq -\nabla p_\ell. \quad (2.1.9)$$

Il en résulte finalement que, durant le séchage, le degré de saturation en liquide est gouverné par l'équation :

$$\frac{\partial S_\ell}{\partial t} - \frac{\kappa_d}{\phi_0 \eta_\ell} \frac{\partial}{\partial x} \left( -\kappa_{rl}(S_\ell) \frac{dp_{cap}}{dS_\ell} \frac{\partial S_\ell}{\partial x} \right) = 0. \quad (2.1.10)$$

Pour les matériaux cimentaires, une expression de  $\kappa_{rl}(S_\ell)$  souvent admise (dite de van Genuchten-Mualem) [23][80] :

$$\kappa_{rl} = S_\ell^{1/2} \left( 1 - \left( 1 - S_\ell^{1/m} \right)^m \right)^2 \quad (2.1.11)$$

est de fait associée à une courbe de pression capillaire interpolée à partir de la fonction proposée par van Genuchten :

$$p_{cap} = a \left( S_\ell^{-1/m} - 1 \right)^{1-m} \quad (2.1.12)$$

où  $a$  et  $m$  sont les deux coefficients à déterminer à partir de la courbe obtenue en remplaçant l'humidité relative  $h_R$  de la courbe expérimentale d'isotherme de désorption (2.1.7) par la pression capillaire  $p_{cap}$  intervenant dans l'équilibre liquide/vapeur (2.1.8).

Pour résoudre le problème, il ne reste plus qu'à préciser les conditions aux limites et initiales. Dans une expérience de séchage, c'est l'humidité relative qui est contrôlée aux bords de l'échantillon ( $h_{Rb}$ ) dont on s'assure qu'initialement il est à un  $h_{R0}$  uniforme. Grâce à la loi de Kelvin (2.1.8) et à la courbe de pression capillaire (2.1.12), il en est de même pour le degré de saturation :

$$S_\ell = \left( 1 + \left\{ \frac{\rho_\ell R_{gp} T}{a M_v} \ln \left( \frac{1}{h_R} \right) \right\}^{\frac{1}{1-m}} \right)^{-m} \quad (2.1.13)$$

Grâce à un modèle multiphasique complet, au sens où les transports hydriques sont décrits par des mouvements de la phase gazeuse et de l'eau liquide, Marc MAINGUY [61] a pu proposer et valider cette exploitation du séchage isotherme unidimensionnel pour estimer la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires très peu perméables pour lesquels les méthodes classiques sont souvent en défaut. La procédure consiste alors à tester des valeurs de perméabilité et chercher laquelle permet de reproduire au-mieux les courbes de perte de masse au cours du temps. Dans ce contexte et en liaison avec le stage de Master 2 de Julie THERRIEN, ma contribution a consisté à tenter de mettre au point une procédure pratique et directe d'estimation de la perméabilité intrinsèque par analyse inverse des cinétiques expérimentales de perte de masse lors d'un séchage isotherme.

---

<sup>9</sup>avec généralement un phénomène d'hysteresis entre sorption et désorption.

## 2. Problème traité

Comme vu précédemment, l'évolution du degré de saturation  $S_\ell$  pendant le séchage isotherme unidimensionnel d'un échantillon de béton (mature, i.e. sans dessiccation, et supposé indéformable) par transport darcéen d'eau sous forme liquide et de son évaporation au niveau de la surface séchant est régie par une équation de diffusion non-linéaire<sup>10</sup> :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial S_\ell}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_d D(S_\ell) \frac{\partial S_\ell}{\partial x} \right) = 0 & \text{(loi de transport hydrique)} \\ S_\ell(0, t) = S_\ell(L, t) = S_{\ell_b} & \text{(Conditions aux limites)} \\ S_\ell(x, 0) = S_{\ell_0} & \text{(Condition initiale)} \\ \kappa_d D(S_\ell) = \kappa_d \left( -\frac{1}{\phi_0 \eta_\ell} \kappa_{rl}(S_\ell) \frac{dp_{cap}}{dS_\ell} \right) & \text{("Coefficient de diffusion")} \\ \kappa_{rl} = S_\ell^{1/2} \left( 1 - \left( 1 - S_\ell^{1/m} \right)^m \right)^2 & \text{(Perméabilité relative)} \\ p_{cap} = a \left( S_\ell^{-1/m} - 1 \right)^{1-m} & \text{(Courbe de pression capillaire)} \\ S_{\ell_b} = \left( 1 + \left\{ \frac{\rho_\ell R_{gp} T}{a M_v} \ln \left( \frac{1}{h_{Rb}} \right) \right\}^{\frac{1}{1-m}} \right)^{-m} & \text{(Conversion } h_R \rightarrow S_\ell) \\ S_{\ell_0} = \left( 1 + \left\{ \frac{\rho_\ell R_{gp} T}{a M_v} \ln \left( \frac{1}{h_{R0}} \right) \right\}^{\frac{1}{1-m}} \right)^{-m} & \text{(Conversion } h_R \rightarrow S_\ell) \end{array} \right. \quad (2.2.1)$$

dont on cherche finalement à extraire la valeur de la perméabilité intrinsèque  $\kappa_d$  à partir de la solution  $S_\ell(\underline{x}, t)$  reproduisant l'évolution temporelle de la perte de masse  $\Delta m(t)$  de l'échantillon mesurée par pesée au cours d'une expérience de séchage telle qu'illustrée par la figure 2.2.1.

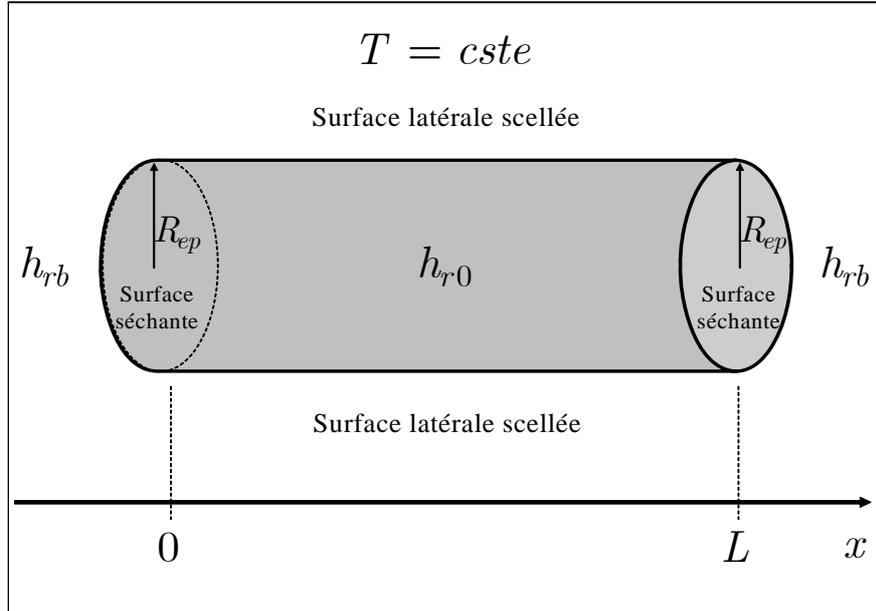


FIG. 2.2.1. Condition d'une expérience de séchage isotherme et unidimensionnel d'une éprouvette de béton, mortier, ou pâte de ciment.

Relevant d'un problème typique de diffusion, la solution de (2.2.1) ne dépend que des invariants  $\frac{x}{\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell_b}) t}}$  et  $\frac{L}{\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell_b}) t}}$ . Avec les valeurs attendues de  $\kappa_d \sim 10^{-21} \text{ m}^2$ ,  $D(S_{\ell_b}) \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $L \sim 10^{-1} \text{ m}$ , on s'aperçoit que  $\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell_b}) t} \ll L$  pour  $t \lesssim 3$  ans. Si on se restreint à des mesures de perte de masse

<sup>10</sup> dans la suite, les calculs techniques seront un peu développés car ce travail n'a pas pu être publié.

de moins d'un an, on peut alors simplifier le problème de départ en faisant un développement asymptotique de  $S_\ell$  "aux temps courts"<sup>11</sup>. On montre alors que  $S_\ell$  ne dépend plus que de  $\frac{x}{\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell b})t}}$  : la condition aux limites en  $x = L$  est rejetée à l'infini ; physiquement, cela revient à dire que le processus de séchage n'a pas le temps de se manifester au centre de l'éprouvette. En se référant aux mesures par gammadensimétrie dans [9], on constate que cette simplification est totalement justifiée pour les matériaux cimentaires à hautes performances, mais beaucoup moins pour les matériaux ordinaires puisqu'on y constate une variation de la densité de l'éprouvette en son centre.

Retenant la simplification :

$$\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell b})t} \ll L \quad (2.2.2)$$

car on s'intéresse avant tout aux matériaux très peu perméables, et en mettant  $S_\ell$  sous la forme d'une fonction  $y$  de la (seule) variable de similitude  $z = \frac{x}{2\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell b})t}}$ , on transforme alors l'équation de diffusion non-linéaire initiale en une équation différentielle ordinaire non-linéaire du deuxième ordre et deuxième degré :

$$2zy' + \frac{d\mathcal{D}}{dy}y'^2 + \mathcal{D}y'' = 0 \quad (2.2.3)$$

de conditions aux limites :

$$\begin{cases} y(z=0) = S_{\ell b} \\ y(z \rightarrow +\infty) = S_{\ell 0} \end{cases} \quad (2.2.4)$$

où  $\mathcal{D}(y) = \frac{D(y)}{D(S_{\ell b})}$ .

Au cours d'une expérience de séchage telle qu'illustrée par la figure 2.2.1, on mesure la perte de masse  $\Delta m$  au cours du temps par pesée. Dans le cas d'un séchage unidimensionnel, celle-ci est égale à la masse d'eau qui a traversé chaque surface séchante, soit  $\Delta m(t) = \pi R_{ep}^2 \int_0^t w_\ell(0,t) + w_\ell(L,t) dt$ , et par symétrie :  $\Delta m(t) = 2\pi R_{ep}^2 \int_0^t w_\ell(0,t) dt$ . Tenant compte alors de (2.1.1), (2.1.4), (2.1.9), de la courbe de pression capillaire  $p_{cap} = p_{cap}(S_\ell)$ , et de la condition  $\sqrt{\kappa_d D(S_{\ell b})t} \ll L$ , on obtient :

$$\Delta m(t) = 2\pi R_{ep}^2 \rho_\ell \phi_0 \sqrt{\kappa_d D(S_{\ell b})} y'(0) \sqrt{t} \quad (2.2.5)$$

On voit donc qu'un calage de la courbe expérimentale de perte de masse suivant une loi de diffusion typique des milieux semi-infinis :

$$\Delta m_e(t) = \alpha_e \sqrt{t} \quad (2.2.6)$$

permet alors d'identifier la perméabilité intrinsèque  $\kappa_d$  comme :

$$\kappa_d = \left( \frac{\alpha_e}{2\pi R_{ep}^2 \rho_\ell \phi_0 \sqrt{D(S_{\ell b})} y'(0)} \right)^2 \quad (2.2.7)$$

Afin de ramener le domaine d'intégration de (2.2.3)-(2.2.4) à un intervalle fini, on effectue le changement de variable bijectif<sup>12</sup>  $x = \exp(-z)$ , permettant d'exprimer  $y$  comme fonction de  $x$  sous la forme :

<sup>11</sup>classiquement, on pose  $t = \varepsilon t^*$  avec  $\varepsilon = o(1)$  et  $t^* = O(1)$ . Comme  $\frac{x^2}{\kappa_d D(S_{\ell b})t}$  est un invariant, on a  $x = \sqrt{\varepsilon} x^*$  (où on a pris le même  $\kappa_d D(S_{\ell b})$  pour simplifier, sans perte de généralité). On a alors  $S_\ell(x^* = \frac{L}{\sqrt{\varepsilon}}, t^*) = S_{\ell b}$  où  $\frac{L}{\sqrt{\varepsilon}} \rightarrow +\infty$ .

<sup>12</sup> $x$  ici est une variable muette d'intégration...

$$\left\{ \begin{array}{l} y'' = f(x, y, y'); x \in ]0, 1], y \in [0, 1], y' \in \mathbb{R} \\ y(x=0) = S_{\ell_0} \\ y(x=1) = S_{\ell_b} \\ f(x, y, y') = -\frac{1}{\mathcal{D}} \frac{d\mathcal{D}}{dy} (y')^2 - \left(\frac{1}{x} + 2\frac{\ln x}{x} \frac{1}{\mathcal{D}}\right) y' \\ \mathcal{D}(y) = \frac{D(y)}{D(S_{\ell_b})} \\ D(y) = \frac{a}{\phi_0 \eta_\ell} \frac{1-m}{m} \frac{(1-(1-y^{\frac{1}{m}})^m)^2}{(1-y^{\frac{1}{m}})^m} y^{\frac{1}{2}-\frac{1}{m}} \end{array} \right. \quad (2.2.8)$$

dont on cherche la valeur en  $x = 1$  de la dérivée de la solution  $y$  car  $\frac{dy}{dz}\Big|_{z=0} = -\frac{dy}{dx}\Big|_{x=1}$ .

On a adopté pour la résolution numérique de ce problème non-linéaire, la méthode des différences finies centrées avec un maillage régulier de  $(n+1)$  intervalles de pas constant  $h = \frac{1}{n+1}$  où  $(x_0 = 0; x_{n+1} = 1)$  et  $(y_0 = S_{\ell_0}; y_{n+1} = S_{\ell_b})$ . Ainsi (2.2.8) se ramène au système d'équations non-linéaires :  $[F([y])] = [0]$  où  $[y]$  est le vecteur colonne des valeurs cherchées  $y_{i \in [1, n]}$  et  $[F]$  est le vecteur colonne de composante  $F_{i \in [1, n]} = -y_{i+1} + 2y_i - y_{i-1} + h^2 f\left(x_i, y_i, \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h}\right)$  qu'on linéarise selon la méthode itérative de Newton-Raphson. On aboutit ainsi au système tridiagonal d'équations linéaires, d'inconnues  $[y]^{k+1}$  qui est résolu par factorisation LU (algorithme de Crout) :

$$\left\{ \begin{array}{l} [F([y]^k)] + [dF_{[y]^k}] \cdot \{[y]^{k+1} - [y]^k\} = [0] \\ [y]^0 \text{ donné} \end{array} \right. \quad (2.2.9)$$

où la matrice jacobienne  $[dF_{[y]^k}]$  de  $[F]$  au point  $[y]^k$  a pour seules composantes non-nulles :

$$\left\{ \begin{array}{l} [dF_{[y]^k}]_{i,i} = 2 + h^2 \frac{\partial f}{\partial y} \left(x_i, y_i^k, \frac{y_{i+1}^k - y_{i-1}^k}{2h}\right) \\ [dF_{[y]^k}]_{i,i+1} = -1 + \frac{h}{2} \frac{\partial f}{\partial y'} \left(x_i, y_i^k, \frac{y_{i+1}^k - y_{i-1}^k}{2h}\right) \\ [dF_{[y]^k}]_{i+1,i} = -1 - \frac{h}{2} \frac{\partial f}{\partial y'} \left(x_{i+1}, y_{i+1}^k, \frac{y_{i+2}^k - y_i^k}{2h}\right) \end{array} \right. \quad (2.2.10)$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y} = & \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{m} + \frac{y^{1/m} \{ (1 - \frac{1}{m} - y^{1/m})(1 - (1 - y^{1/m})^{2m}) + 2y^{1/m}(1 - y^{1/m})^m \}}{\{ (1 - y^{1/m})(1 - (1 - y^{1/m})^m) \}^2} \right) \left( \frac{y'}{y} \right)^2 \\ & - 2 \frac{\ln x}{x} \left\{ \frac{(1 - (1 - y^{1/m})^m)^2}{y_{n+1}^{\frac{1}{m} - \frac{1}{2}} (1 - y_{n+1}^{1/m})^m} \right\} \left\{ \frac{y^{\frac{1}{m} - \frac{3}{2}} (1 - y^{1/m})^{m-1}}{(1 - (1 - y^{1/m})^m)^2} \right\} \dots \\ & \dots \left\{ \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{2} \right) (1 - y^{1/m}) - y^{1/m} \frac{1 + (1 - y^{1/m})^m}{1 - (1 - y^{1/m})^m} \right\} y' \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y'} = & - \left( \frac{1}{x} + 2 \frac{\ln x}{x} \left\{ \frac{(1 - (1 - y_{n+1}^{\frac{1}{m}})^m)^2}{(1 - y_{n+1}^{\frac{1}{m}})^m} y_{n+1}^{\frac{1}{2} - \frac{1}{m}} \right\} \left\{ \frac{(1 - y^{\frac{1}{m}})^m}{(1 - (1 - y^{\frac{1}{m}})^m)^2} y^{\frac{1}{m} - \frac{1}{2}} \right\} \right) \\ & + 2 \left\{ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{m} \right) \frac{1}{y} + \frac{y^{\frac{1}{m} - 1}}{1 - y^{\frac{1}{m}}} \frac{1 + (1 - y^{\frac{1}{m}})^m}{1 - (1 - y^{\frac{1}{m}})^m} \right\} y' \end{aligned}$$

Enfin le calcul de  $\frac{dy}{dx}\Big|_{x=1}$  a été approché par la formule classique de collocation, avec  $y_{n+1} = S_{\ell_b}$  :

$$\frac{dy}{dx}\Big|_{x=1} = \frac{3y_{n+1} - 4y_n + y_{n-1}}{2h} \quad (2.2.12)$$

L'ensemble des calculs numériques, incluant une interface graphique interactive, a été codé avec le logiciel SCILAB, pseudo-clone libre de MATLAB développé par l'INRIA et l'ENPC, puis compilé en un fichier exécutable compatible avec les systèmes d'exploitation Windows et Linux/Unix.

La figure 2.2.2 résume le principe de cette détermination de la perméabilité intrinsèque qu'on appellera *procédure simplifiée* en raison de (2.2.2).

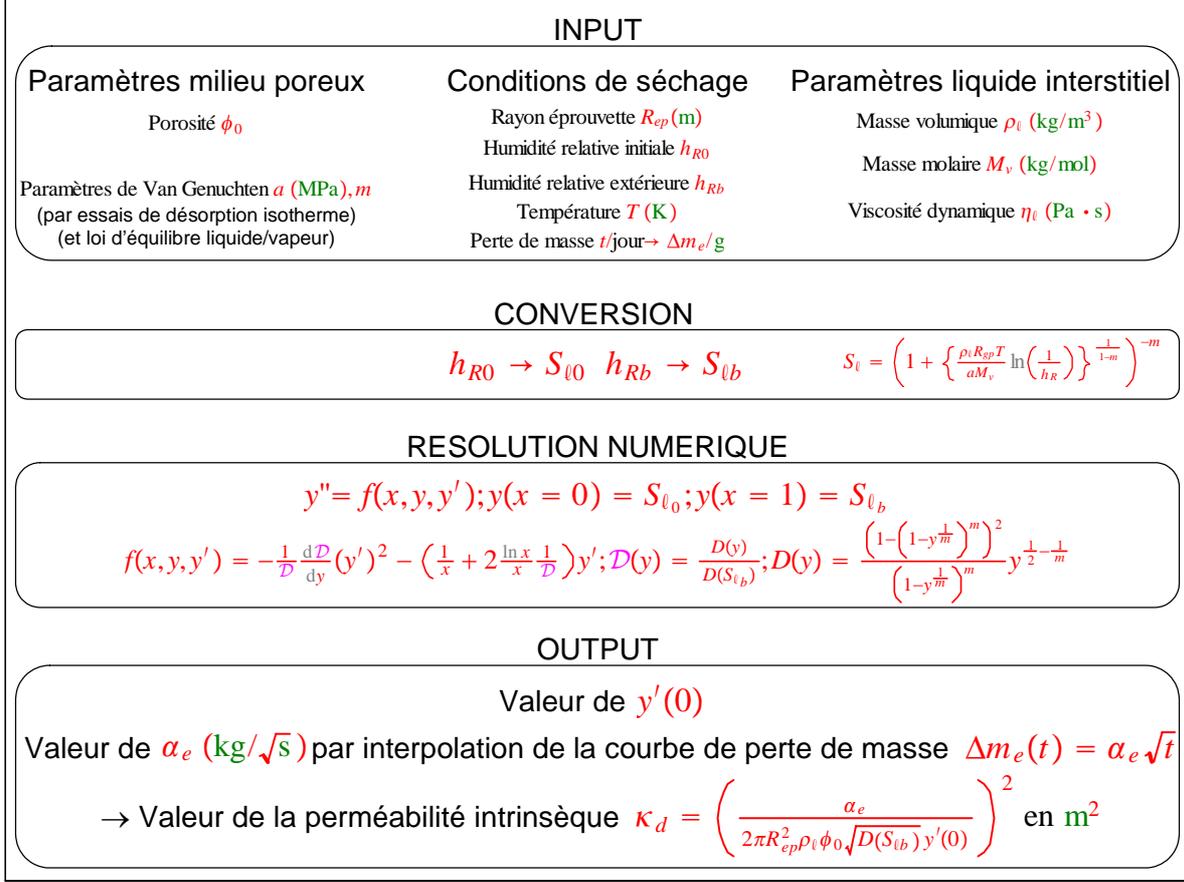


FIG. 2.2.2. *Procédure simplifiée* de calcul de la perméabilité intrinsèque à partir des courbes expérimentales de perte de masse en séchage isotherme.

### 3. Résultats et discussions

Le tableau 1 montre les estimations de la perméabilité intrinsèque de bétons bas de gamme (M25), ordinaires (BO) et à hautes performance (BH). Pour ces mêmes matériaux, la figure 2.3.3 permet d'évaluer la qualité de l'approximation (2.2.2) pour chaque essai de séchage ayant servi à la *procédure simplifiée*. On constate que les valeurs obtenues par toutes les méthodes, excepté la perméamétrie<sup>13</sup>, sont concordantes pour les bétons ordinaires et à hautes performances, ce qui n'est plus le cas pour les bétons bas de gamme tels que M25. La moins bonne validité de la procédure simplifiée est confirmée par la figure 2.3.3 puisqu'on voit que la cinétique expérimentale de perte de masse s'éloigne vraiment d'une loi en  $\sqrt{t}$  prédite par l'approximation "temps courts" (2.2.2), conduisant à approcher la solution réelle par celle obtenue en milieu semi-infini : comme ces matériaux sont assez perméables, le séchage a le temps de se manifester au centre des échantillons. D'ailleurs, on note que le modèle de séchage par transport de l'eau sous forme liquide régi par (2.2.1) mais sans (2.2.2) [80] donne des valeurs de perméabilité de M25 plus proches du modèle multiphasique complet (au sens où les transports hydriques sont décrits par les mouvements de la phase gazeuse et de l'eau liquide) retravaillé par Thiery et al. [80] que celles de la *procédure simplifiée*. Notons que c'est ce dernier modèle qui peut servir de référence car il permet de reproduire les courbes de perte de masse sur toute la durée d'une expérience de séchage [10].

<sup>13</sup>au cours de laquelle l'appareil a été utilisé dans ses limites de fonctionnement en pression pour le BO [10].

Enfin, notons le rôle primordial que semble jouer le rapport E/C vis-à-vis des autres caractéristiques des matériaux cimentaires : Scherer et al. [76] donne comme ordre de grandeur de perméabilité intrinsèque  $3 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  pour un mortier de E/C=0.45 ; ces deux valeurs correspondent à celles du BO étudié.

En conclusion, la *procédure simplifiée* permet d'obtenir une évaluation de la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires ordinaires et à (très) hautes performances qui est cohérente avec les méthodes plus complètes dont elle découle ainsi qu'avec la formule de Katz-Thompson, ce que confirme d'ailleurs l'étude récente de Thiery et al. [80] pour des conditions de séchage à humidité relative extérieure supérieure à 45% ; pour la *procédure simplifiée*, le résultat serait encore meilleur quand l'humidité relative initiale est plus faible.

	BO	BH	M25_53h <sub>R</sub>	M25_71h <sub>R</sub>
Paramètres matériaux cimentaires [80] :				
E/C	0.487	0.267	0.840	0.840
$\phi_0$	0.12	0.082	0.148	0.148
a (MPa)	35.4	72.4	13.1	13.1
m	0.47	0.64	0.437	0.437
Conditions de séchage [9][80] :				
T (°C)	20	20	20	20
R <sub>ep</sub> (m)	0.055	0.055	0.055	0.055
h <sub>R0</sub>	0.9	0.65	0.96	0.99
h <sub>Rb</sub>	0.5	0.5	0.53	0.71
<i>Procédure simplifiée :</i>				
$\left. \frac{dy}{dz} \right _{z=0}$	1.37	0.41	4.03	2.68
$\alpha_e \left( \frac{\text{g}}{\sqrt{\text{jour}}} \right)$	3.8	0.8	8.7	7.7
$\kappa_d \left( 10^{-22} \text{ m}^2 \right)$ par (2.2.7)	23	2.7	182	86.7
Autres évaluations :				
$\kappa_d \left( 10^{-22} \text{ m}^2 \right)$ par (2.2.1) sans (2.2.2) [80]	34	1.6	660	450
$\kappa_d \left( 10^{-22} \text{ m}^2 \right)$ par modèle multiphasique complet [80]	28	1.5	430	230
$\kappa_d \left( 10^{-22} \text{ m}^2 \right)$ par Katz-Thompson [80]	30	2.0		
$\kappa_d \left( 10^{-22} \text{ m}^2 \right)$ mesuré au perméamètre [10]	880			990000

TAB. 1. Estimation de la perméabilité intrinsèque de divers matériaux cimentaires.

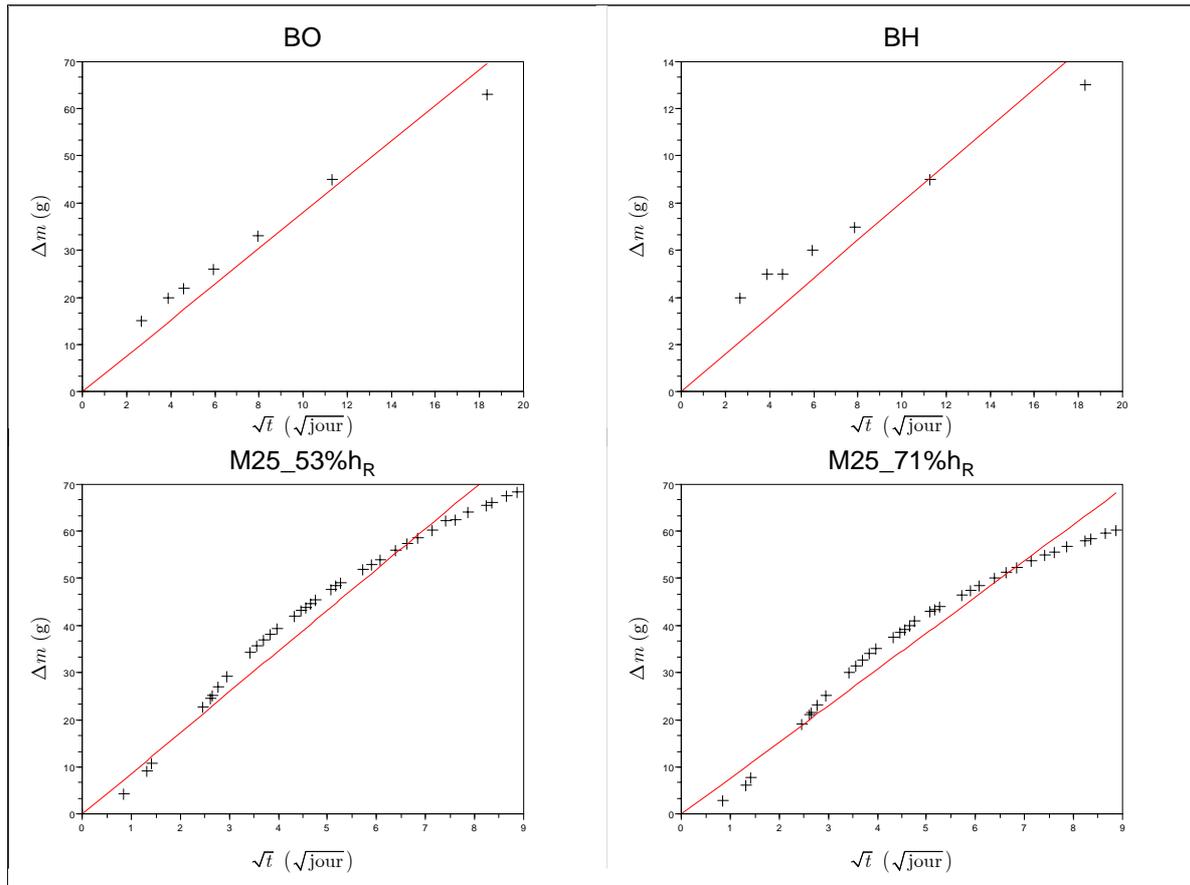


FIG. 2.3.3. Cinétiques de séchage des matériaux analysés par la *procédure simplifiée*.

## Perméabilités et électro-osmose dans les argiles

### 1. Contexte

L'électro-osmose fut découverte par Reuss en 1809 [73]. Ce phénomène désigne le mouvement relatif de la solution aqueuse électrolytique interstitielle par rapport au squelette solide chargé électriquement (typiquement une argile) sous l'action d'un champ électrique macroscopique, même modéré (1 V/cm).

L'utilisation de l'électro-osmose en géotechnique comme technique de drainage et consolidation des sols fut envisagée dès les années 1930. C'est ainsi que, grâce au travail pionnier de Casagrande [17], il fut pressenti qu'en terme d'écoulement d'eau à travers des sols argileux, un champs électrique de 1 V/cm serait aussi efficace qu'une charge hydraulique comprise entre 100 et 500 m/m. De plus, l'intérêt de l'électro-osmose augmente avec des sols de moins en moins perméables (au sens de la loi de Darcy). D'autres applications concernent la lutte contre les remontées capillaires dans les matériaux cimentaires [45], la détermination indirecte, mais rapide de la perméabilité hydraulique de sols [64][90][11] utilisés comme barrière d'étanchéité dans les sites de stockage souterrain, ou la dépollution des sols contaminés par des métaux lourds, matière organique, bactéries, etc. (électro-dépollution) [1][6].

Afin de mieux maîtriser ces applications, de nombreuses études scientifiques existent sur les phénomènes électrocinétiques dans les milieux (poreux) colloïdaux, sans être exhaustif citons [46][91][2][19][52], afin de mieux comprendre le couplage entre processus physico-chimiques et mécaniques : le transport de solution interstitielle s'accompagne généralement de variations de la pression des pores, de sa composition chimique, du potentiel électrique, de la température, ainsi que de déformations, voire fissurations. En particulier, le  $pH$  du sol a déjà été identifié comme un des paramètres physico-chimiques importants pour la dépollution des sols contaminés par des métaux lourds ou encore pour l'électro-osmose [63][34][1], ce qu'a aussi établi le dispositif expérimental mis au point par Karim BEDDIAR au cours de sa thèse de doctorat.

Les figures 3.1.1 et 3.1.2 montrent une photo et le schéma de principe de l'appareillage. Il consiste en un tube, en polycarbonate d'épaisseur 0.5cm, de rayon intérieur de 4cm, et de longueur de 25cm, relié à deux réservoirs d'eau par des pompes péristaltiques. Le tube peut accueillir un échantillon d'argile consolidé dont les extrémités sont au contact de membranes géosynthétiques encastrées dans des diques perforés de PVC. Ces filtres permettent d'éviter le passage de matériau argileux dans les compartiments anodique et cathodique dans lesquels plongent une tige en graphite afin d'appliquer un champs électrique. Les compartiments électrolytiques contiennent une solution de NaCl de concentration initiale identique à celle de la solution interstitielle. Toute production de gaz est évacuée le long des cheminées placées au-dessus des compartiments électrolytiques. De plus, l'eau peut s'écouler entre ces deux compartiments sans modification de la charge hydraulique (maintien du niveau d'eau grâce aux pompes). Un système de contrôle du  $pH$  peut aussi être ajouté par neutralisation des ions hydronium  $H^+$  (ions hydroxyle  $OH^-$ ), produits lors de l'électrolyse de l'eau dans le compartiment anodique (cathodique), avec une solution de soude (acide éthanoïque).

Ce dispositif permet de mesurer la pression de pore (par des tensiomètres), le  $pH$  (par des électrodes à pointe), le potentiel électrique (par des électrodes de platine), les teneurs initiale et finale d'eau (par extraction de quelques grammes de matériau puis pesée avant et après séchage complet), en 5 points équidistants dans l'échantillon. Les masses d'eau entrant ou sortant des compartiments électrolytiques sont aussi mesurées à l'aide de balance Sartorius. Comme indiqué sur la figure 3.1.3, Il a alors été

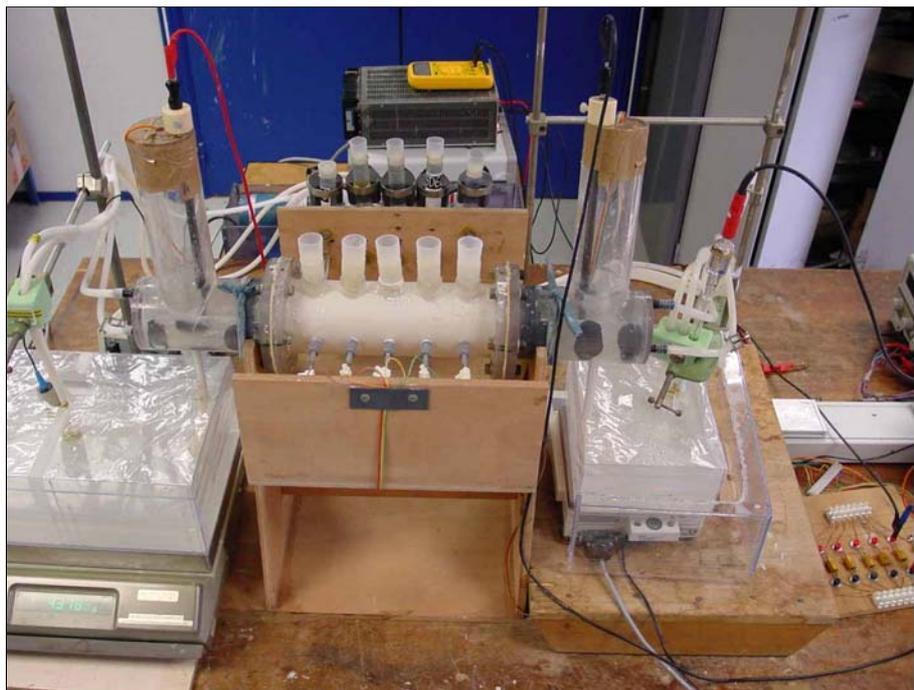


FIG. 3.1.1. Photo du dispositif d'électro-osmose avec ou sans contrôle du pH au niveau des compartiments anodique et cathodique. L'échantillon d'argile (en blanc, au centre) est placé dans une cellule cylindrique. On peut voir les 5 tensiomètres devant la cellule, les 5 presses-étoupes pour insérer l'électrode de pH, et les 5 électrodes de platine de mesure du potentiel électrique. Aux extrémités, les électrodes de graphite plongent dans les compartiments électrolytiques.

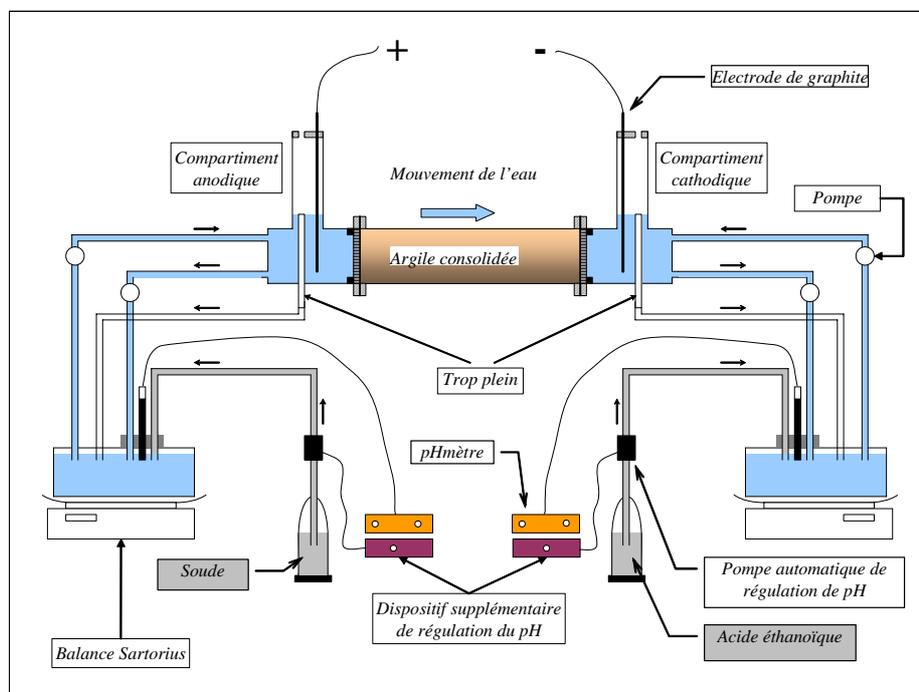


FIG. 3.1.2. Schéma de principe du dispositif d'électro-osmose.

observé que l'amplitude des gradients de pression interstitielle est corrélée à celle des gradients de  $pH$  lors d'expériences d'électro-osmose de kaolinite saturée par une solution de NaCl à  $10^{-2}$  mol/l.

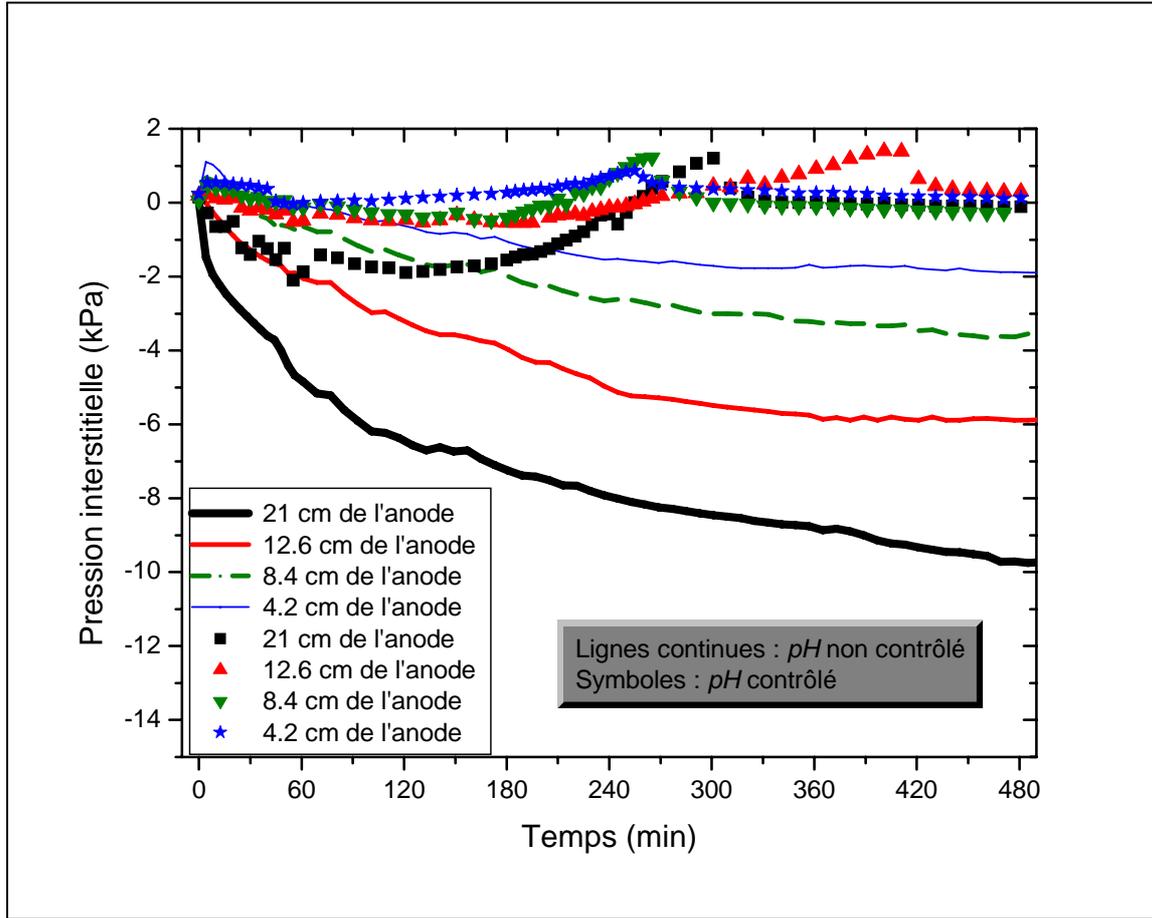


FIG. 3.1.3. Comparaison entre les profils spatial et temporel de la pression de pore ( $\pm 10$  kPa) avec et sans contrôle du  $pH$ .

## 2. Couplage entre écoulement hydraulique et électro-osmotique

Comment appréhender une telle corrélation entre la pression interstitielle  $p_\ell$  et le  $pH$  dans un échantillon d'argile ?

Considérons un élément de volume de milieu poreux (de porosité  $\phi$ ) saturé continuellement par une solution électrolytique. La température est fixée homogène et constante, comme observée pour des essais d'électro-osmose de moins de 10 h.

Sous l'action du champ électrique macroscopique  $\underline{E}$ , l'eau est mise en mouvement dans la même direction. La loi empirique de Casagrande décrit ce transport sous la forme :

$$\underline{w}_e = \rho_\ell \kappa_e \underline{E} \quad (3.2.1)$$

où  $\underline{w}_e$  est le flux massique électro-osmotique ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{s}$ ),  $\rho_\ell$  la masse volumique du fluide interstitiel, et  $\kappa_e$  le coefficient de perméabilité électro-osmotique (en  $\text{m}^2/\text{Vs}$ ), dit aussi coefficient de Casagrande. Simultanément, un autre flux d'eau existe en raison des gradients de pression interstitielle observés expérimentalement, et que l'on suppose régi par la loi de Darcy (2.1.1).

Dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations, la conservation de la masse de fluide  $m_\ell = \rho_\ell \phi$  fournit [28] :

$$\frac{\partial(\rho_\ell \phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{w}_e + \underline{w}_d) = 0, \quad (3.2.2)$$

soit, dans le cas unidimensionnel envisagé ici :

$$\frac{\partial(\rho_\ell \phi)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_\ell \kappa_e E + \rho_\ell \frac{\kappa_d}{\eta_\ell} \frac{\partial p_\ell}{\partial x} \right). \quad (3.2.3)$$

Dans la suite, on supposera le milieu poreux indéformable et de perméabilité hydraulique intrinsèque  $\kappa_d$  constante, le fluide interstitiel incompressible et de viscosité dynamique  $\eta_\ell$  constante. Comme le dispositif maintient le niveau d'eau égal aux deux extrémités de l'échantillon (de longueur  $L$ ) :

$$p_\ell(x=0) = p_\ell(x=L), \quad (3.2.4)$$

et qu'il a aussi été mesuré que dans tout l'échantillon  $E$  est quasi-homogène, alors (3.2.3) se simplifie en :

$$p_\ell(x,t) - p_\ell(0,t) = \frac{\eta_\ell}{\kappa_d} \left( \frac{x}{L} \int_0^L \kappa_e dx - \int_0^x \kappa_e dx \right) E, \quad (3.2.5)$$

ce qui indique bien comment  $p_\ell(x,t)$  dépend du  $pH$  si le coefficient de Casagrande dépend du  $pH$ .

### 3. Perméabilité électro-osmotique et $pH$

**3.1. Approche empirique.** On a pu vérifier que le coefficient de perméabilité électro-osmotique varie avec le  $pH$  par des expériences courtes (moins de 30 minutes) d'électro-osmose sur des petits volumes (homogènes) de kaolinite saturés à  $10^{-2}$  mol/l de NaCl et à différentes teneurs en soude ou bien en acide éthanoïque.

La figure 3.3.4 montre l'évolution au cours du temps de la masse d'eau électro-osmosée pour différentes valeurs de  $pH$ . En particulier, on remarquera que la masse augmente avec le  $pH$  et qu'il y a une inversion du sens d'écoulement au-dessous de  $pH = 4.8$ . À partir de ces données et des conditions expérimentales d'électro-osmose, il est possible de calculer l'expression empirique suivante du coefficient de Casagrande :

$$\kappa_e \simeq a - b e^{-pH/c} \quad (3.3.1)$$

avec  $a = 8.0 \times 10^{-9} \pm 1.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ,  $b = 1.2 \times 10^{-8} \pm 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ , et  $c = 8.9 \pm 2.8$ . La figure 3.3.5 montre la fonction  $\kappa_e(pH)$  ainsi obtenue. Notons que  $\kappa_e$  varie de  $-1.2 \times 10^{-9}$  à  $5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$  lorsque le  $pH$  varie de 2.3 à 13, contrairement à ce que posait Casagrande, à savoir que  $\kappa_e \simeq 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$  en moyenne quelque soit le matériau (argiles, sables fins, gélatine, tissus biologiques, etc.). Remarquons aussi que, tenant compte des incertitudes expérimentales, notre estimation est cohérente avec celle de Lorentz [60].

**3.2. Approche matériau simplifiée.** Cette dépendance en  $pH$  du coefficient de perméabilité électro-osmotique  $\kappa_e$  peut s'expliquer et s'évaluer en examinant les propriétés colloïdales des particules de kaolinite.

La figure 3.3.6 montre la microstructure de ce matériau ainsi que la structure minéralogique de la kaolinite. Le feuillet élémentaire, d'épaisseur  $7.2 \text{ \AA}$ , est composé d'un motif octaédrique partageant en commun des oxygènes avec un motif tétraédrique. L'empilement régulier des feuillets, par des liaisons Van der Waals ou hydrogène, est à l'origine de la structure feuilletée, caractéristique des phyllosilicates (silicates à réseau bidimensionnel). La kaolinite est une argile non-gonflante qu'on considérera ici saturée par un électrolyte symétrique de valence  $\nu$  en concentration  $n_0$  (dans le cas de la kaolinite utilisée, il s'agissait de NaCl à  $n_0 = 10^{-2}$  mol/l avec  $\nu = 1$ ).

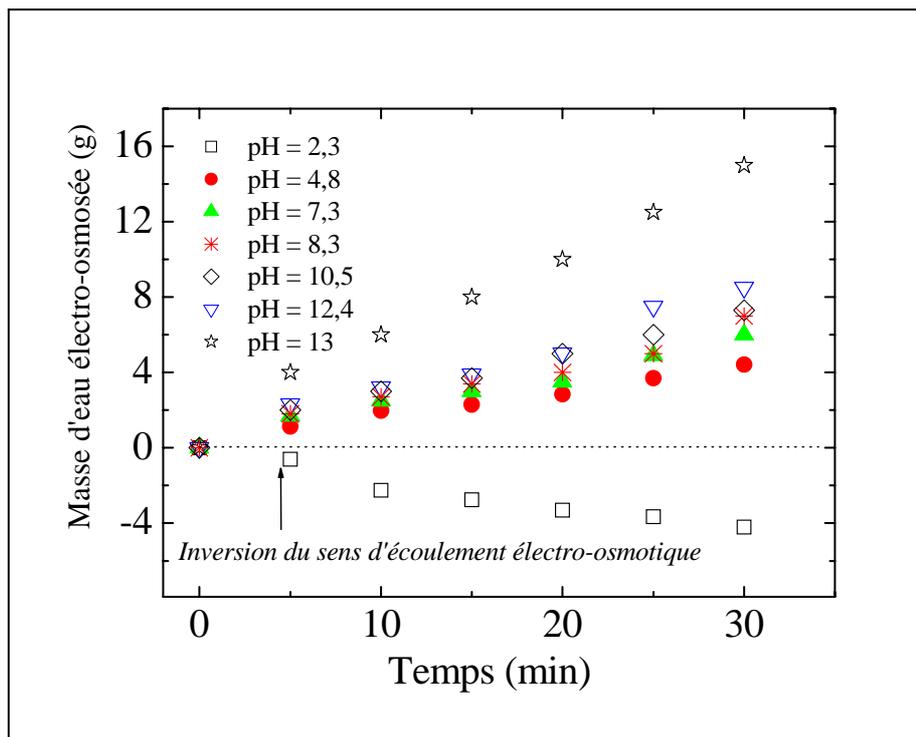


FIG. 3.3.4. Évolution au cours du temps de la masse d'eau extraite du compartiment cathodique en fonction du  $pH$  de la kaolinite.

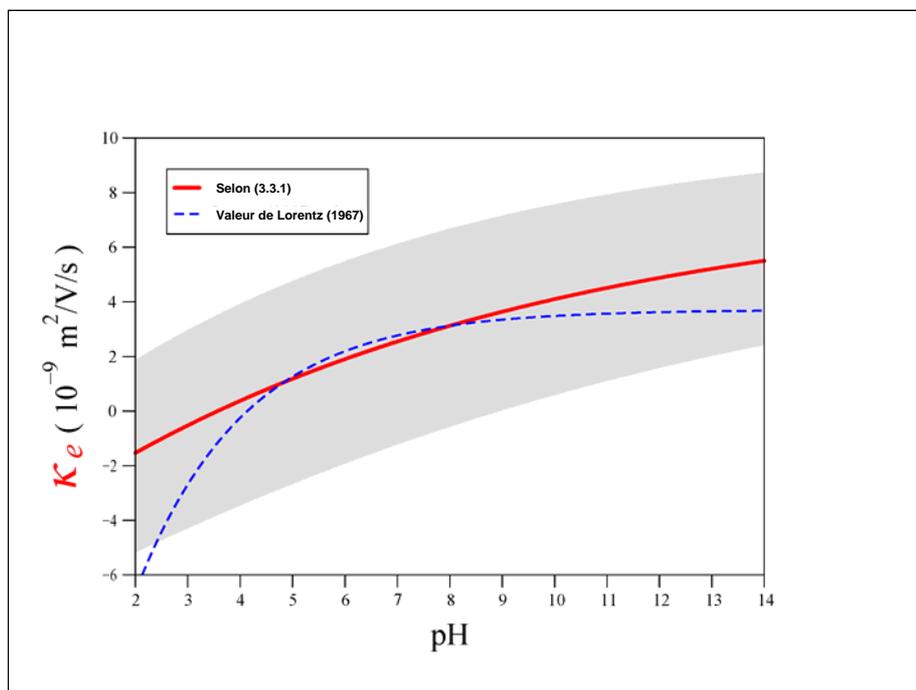


FIG. 3.3.5. Coefficient de perméabilité électro-osmotique en fonction du  $pH$  de la kaolinite. La zone grisée résulte des incertitudes expérimentales des mesures ayant conduit à (3.3.1).

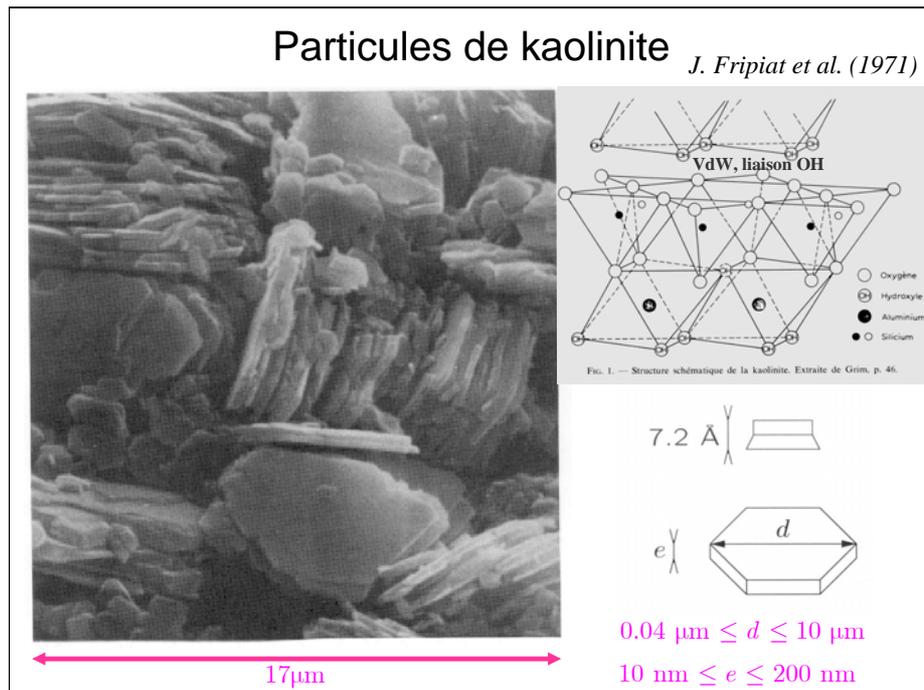


FIG. 3.3.6. Morphologie et structure schématique de la kaolinite, extrait de [41].

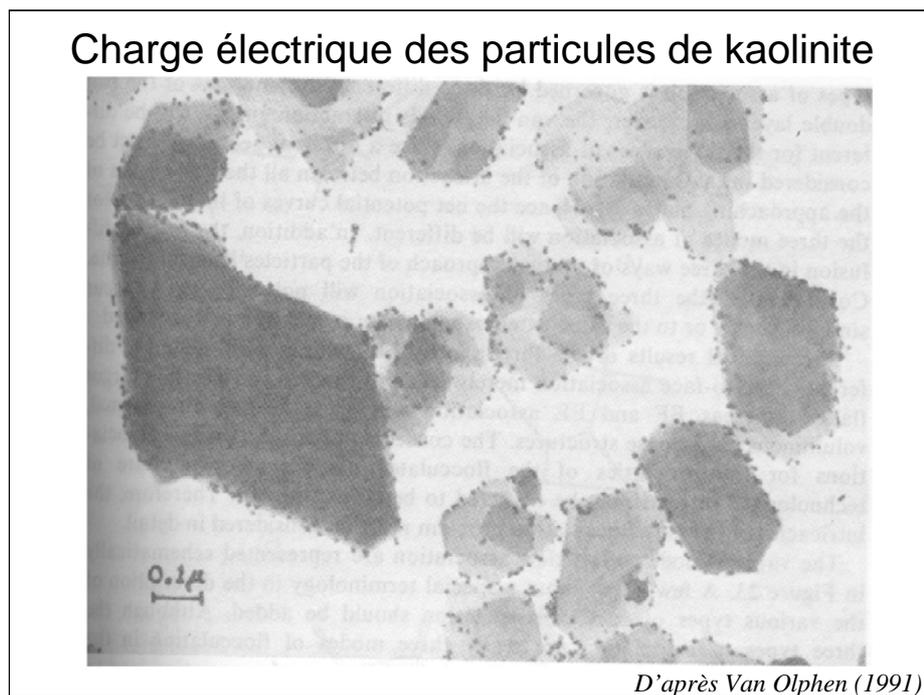


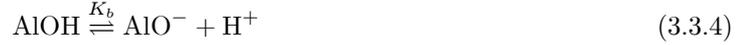
FIG. 3.3.7. Preuve expérimentale de la charge électrique des particules de kaolinite : les points adsorbés sur les surfaces latérales de la kaolinite sont des nanoparticules d'or (chargées négativement), y révélant ainsi l'existence d'une charge positive, extrait de [65].

Le cristal de kaolinite a ainsi grossièrement la forme d'un disque hexagonal de quelques micromètres de diamètre et d'épaisseur dix fois plus petite. Les deux faces principales du disque (les faces basales) portent une charge négative indépendante du  $pH$  due généralement à des substitutions isomorphiques de cations (par exemple un  $\text{Si}^{4+}$  est remplacé par un  $\text{Al}^{3+}$ ) [51]. D'après [65], cette densité de charge permanente est faible et comprise entre 1 et 8 mEq/100g soit entre  $-0.064$  et  $-0.5$  C/m<sup>2</sup>. En revanche, les faces latérales portent une charge dépendante du  $pH$  de la solution interstitielle en raison des propriétés acido-basiques des groupes ionisables (par exemple  $\text{AlOH}$ ) situés à la surface de ces faces. Cette charge est positive aux  $pH$  faibles, comme dans le cas de la figure 3.3.7, et négative aux  $pH$  forts [65].

La densité de charge totale peut donc s'exprimer comme la somme d'une charge permanente  $\sigma_p$  et d'une charge variable  $\sigma_v$  :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_v \quad (3.3.2)$$

La charge variable provenant d'une double réaction de protonation (à faible  $pH$ )/déprotonation (à fort  $pH$ ) des sites amphotères tels que  $\text{AlOH}$  en surface de la particule, on peut écrire que [50] :



Pour calculer  $\sigma_v$  en fonction du  $pH$ , suivons la démarche classique proposée, par exemple, dans [51]. Les constantes de dissociation des réactions acido-basiques (3.3.3) et (3.3.4) sont :

$$K_a = \frac{[\text{AlOH}] [\text{H}^+]_s}{[\text{AlOH}_2^+]} \quad K_b = \frac{[\text{AlO}^-] [\text{H}^+]_s}{[\text{AlOH}]} \quad (3.3.5)$$

où  $[\text{AlOH}_2^+]$ ,  $[\text{AlOH}]$ , et  $[\text{AlO}^-]$  sont des densités surfaciques (en mol/m<sup>2</sup>) tandis que  $[\text{H}^+]_s$  est la concentration (volumique) molaire des protons de la solution en contact avec la surface des particules de kaolinite.

Notons par  $[\text{H}^+]$  la concentration molaire des protons dans la solution non-perturbée par la charge des particules d'argile, mais en équilibre thermodynamique avec la solution interstitielle de l'argile. Comme les électrodes de  $pH$  utilisées dans les essais d'électro-osmose sont des capteurs macroscopiques et qu'un élément de volume de kaolinite est électriquement neutre, alors le  $pH$  mesuré est bien égal à  $pH = -\log [\text{H}^+]$ .

La loi de distribution de Maxwell-Boltzmann permet alors d'écrire que :

$$[\text{H}^+]_s = [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\nu e \psi_s}{k_B T}\right) \quad (3.3.6)$$

où  $\psi_s$  est le potentiel électrique à la surface de la particule dépendant de la charge totale  $\sigma$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le nombre total de sites ionisables par unité de surface est égal à  $N = [\text{AlOH}] + [\text{AlOH}_2^+] + [\text{AlO}^-]$ . Notant  $\sigma_N = eN$  ( $e$  est la charge électrique élémentaire) et remarquant que  $\sigma_v = e([\text{AlOH}_2^+] - [\text{AlO}^-])$ , on peut montrer que :

$$pH = \log \left[ \frac{ab \left(1 - \frac{\sigma_v}{\sigma_N}\right)}{\frac{\sigma_v}{\sigma_N} + \sqrt{\left(\frac{\sigma_v}{\sigma_N}\right)^2 + a^2 \left(1 - \left(\frac{\sigma_v}{\sigma_N}\right)^2\right)}} \right] - \log(\exp(1)) \frac{\nu e}{k_B T} \psi_s(\sigma) \quad (3.3.7)$$

où  $a = \sqrt{4K_b/K_a}$  et  $b = 1/\sqrt{4K_a K_b}$ . Il est difficile de trouver des valeurs des constantes de dissociation pour la kaolinite. Dans la pratique, on exprime  $a$  et  $b$  en fonction de valeurs particulières de  $pH$ . Soit

$\psi_{sp}$  et  $pH_p$  le potentiel électrique à la surface de la particule et le  $pH$  associés à une charge variable  $\sigma_v = 0$  (soit  $\sigma = \sigma_p$ ). On trouve alors que :

$$b = pH_p + \log(\exp(1)) \frac{\nu e}{k_B T} \psi_{sp}. \quad (3.3.8)$$

De même, il est courant de définir la valeur  $pH_0$  à laquelle la charge totale de surface est nulle (point de charge nulle); on montre que :

$$a = -\frac{\sigma_p}{\sigma_N} \left( \sinh \xi + \frac{\sigma_p}{\sigma_N} \cosh \xi \right) \quad (3.3.9)$$

$$\xi = \ln 10 (pH_p - pH_0) + \frac{\nu e \psi_{sp}}{k_B T} \quad (3.3.10)$$

Dans le cas de la kaolinite,  $pH_p \simeq 5.5$  [50] et  $pH_0 \simeq 3.5$  [68]. Prenant un nombre de sites  $N = 0.94$  site/nm<sup>2</sup> qui est dans l'ordre de grandeur attendue [43], soit une charge  $\sigma_N = -0.15$  C/m<sup>2</sup>, et une charge permanente  $\sigma_p = -0.015$  C/m<sup>2</sup>, (3.3.7) permet alors de calculer la charge totale  $\sigma$  à la surface de la particule de kaolinite en fonction du  $pH$  d'un électrolyte (solution aqueuse de NaCl par exemple) puisque  $\sigma_v = \sigma - \sigma_p$  et que  $\psi_s$  dépend de  $\sigma$  d'une façon qu'on va maintenant préciser.

Considérons l'électrolyte entre deux plans portant une densité de charge  $\sigma$ . Ces plans<sup>1</sup> sont parallèles à l'axe  $x$  et perpendiculaires à l'axe  $z$ . Un potentiel électrique  $\psi(z)$ , appelé potentiel électrique de la double-couche, apparaît alors en raison de l'excès local de charges ioniques  $q(z)$  dans l'électrolyte pour équilibrer la charge de surface  $\sigma$ . Ce potentiel est alors donné par l'équation classique de Poisson-Boltzmann que l'on a résolue numériquement (il se trouve que l'approximation de Debye-Hückel<sup>2</sup>,  $\psi \ll \frac{k_B T}{e}$ , n'est pas vérifiée pour la kaolinite étudiée) en tenant compte de l'électronéutralité de l'ensemble électrolyte-plans et de la symétrie du problème.

Enfin quand on superpose au système précédent un champ électrique macroscopique  $E$  dans la direction de l'axe  $x$ , une force de volume (à distance)  $f = q(z)E$  apparaît et met en mouvement le fluide : c'est l'origine de l'électro-osmose. Le calcul du flux massique électro-osmotique peut alors être effectué en résolvant l'équation de Navier-Stoke en régime stationnaire (puisque le coefficient de Casagrande est mesuré dans cette condition), le fluide étant supposé incompressible, de viscosité dynamique  $\eta_\ell$  et de permittivité  $\varepsilon$  constantes et uniformes. Avec  $\varepsilon = 80\varepsilon_0$ ,  $\eta_\ell = 10^{-3}$  Pa.s, et les autres valeurs physico-chimiques données précédemment, on parvient à obtenir une bonne concordance avec les données expérimentales, comme indiqué sur la figure 3.3.8.

#### 4. Résultat numérique

La simulation numérique repose alors sur le calcul de l'évolution spatiale et temporelle du  $pH$  en tenant compte de la migration des ions hydronium sous l'effet du champ électrique imposé et de leur diffusion moléculaire; on aboutit à l'équation classique d'advection-diffusion pour la concentration en ions hydronium que l'on a résolue par différences finies avec SCILAB. On peut alors calculer numériquement  $\kappa_e(pH(x,t))$  par (3.3.1) puis  $p_\ell(x,t) - p_\ell(0,t)$  par (3.2.5) avec  $\kappa_d \simeq 7 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup> pour la kaolinite utilisée [43],  $\eta_\ell \simeq 10^{-3}$  Pa.s, et  $E = -100$  V/m.

La figure 3.4.9 montre que la pression calculée suit seulement qualitativement la pression mesurée : pour  $0 \leq x \leq 20$  cm, il n'y a pas vraiment de concordance quantitative. De façon entièrement exploratoire, on a réussi à obtenir quantitativement une meilleure prédiction des profils de pression interstitielle au cours du temps en supposant a priori que le coefficient de perméabilité hydraulique est également dépendant du  $pH$  comme :  $\kappa_d = \kappa \kappa_e^2$  avec  $\kappa \simeq 300$  (V/m.s)<sup>2</sup> une constante fixée par certaines caractéristiques physico-chimiques de l'argile. Cependant, une telle dépendance n'a pas pu être démontrée de manière convaincante d'un point de vue physico-chimique.

<sup>1</sup>représentant donc la surface chargée des particules de kaolinite.

<sup>2</sup>l'énergie électrostatique est négligeable devant l'agitation thermique.

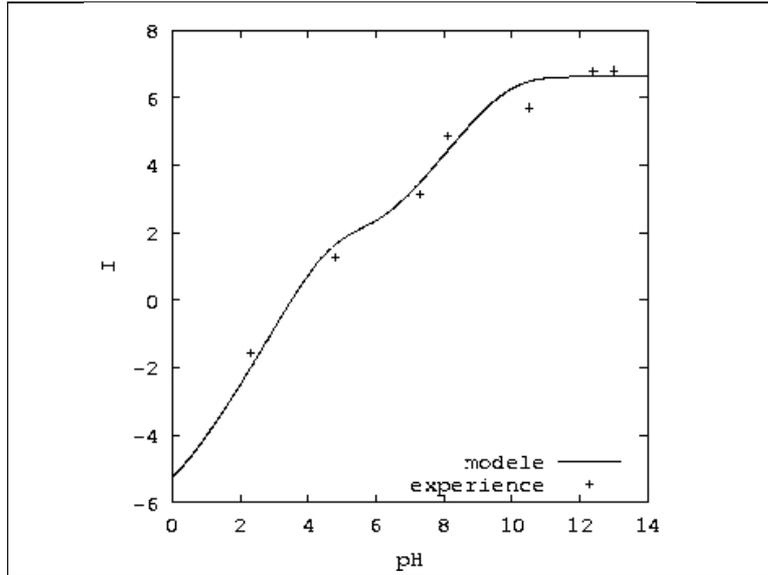


FIG. 3.3.8. Comparaison entre calcul numérique (ligne continue) et données expérimentales (points) :  $I = \kappa_e \left( \frac{k_B T \varepsilon}{e \nu \eta} \right)^{-1}$ .

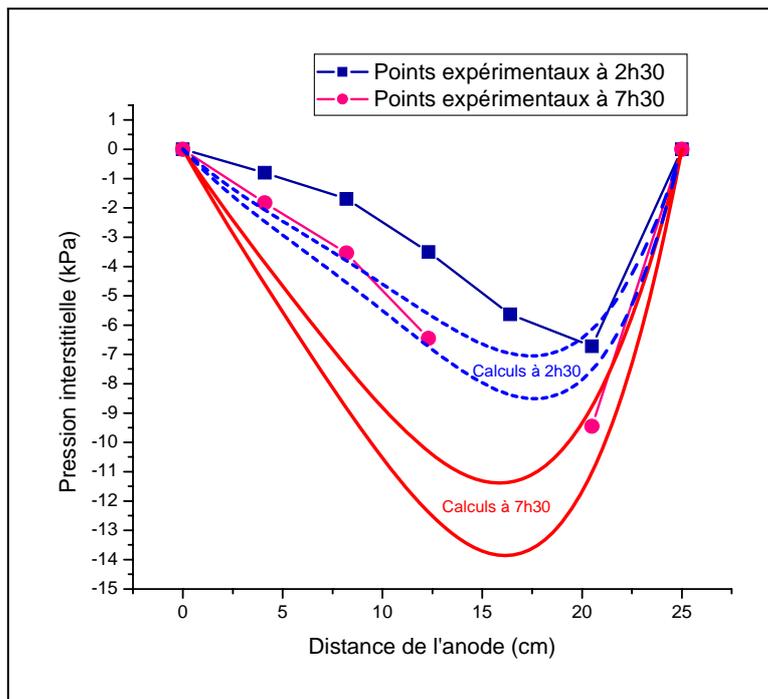


FIG. 3.4.9. Pressions de pore : comparaison entre le calcul issu de l'approche phénoménologique et les résultats expérimentaux. Dans le calcul, la perméabilité hydraulique est posée constante tandis que la perméabilité électro-osmotique dépend du  $pH$  selon (3.3.1). Les pressions calculées sont bornées par des lignes discontinues (2h30) ou continues (7h30) provenant des incertitudes sur les mesures de  $\kappa_e$  et du  $pH$  (voir figure 3.3.5).



# Durabilité et physico-mécanique du gel/dégel



## Transition de phases eau/glace dans un milieu poreux

### 1. Condition thermodynamique de coexistence

La coexistence, sans dissipation, entre la glace et l'eau se traduit par l'égalité de leurs potentiels chimiques (spécifiques) :

$$\mu_\ell(T, p_\ell) = \mu_c(T, p_c) \quad (4.1.1)$$

où on a choisi comme arguments naturels des potentiels chimiques  $\mu_i$  par unité de masse de phase  $i = \ell$  ou  $c$ , la température absolue  $T$  et la pression<sup>1</sup>  $p_i$ . Par différentiation de (4.1.1), et par l'égalité de Gibbs-Duhem,  $d\mu = \frac{1}{\rho} dp - s dT$ , on a :

$$\frac{1}{\rho_\ell} dp_\ell - s_\ell dT = \frac{1}{\rho_c} dp_c - s_c dT \quad (4.1.2)$$

où  $\rho_i$  et  $s_i$  sont respectivement les masses volumiques et entropies spécifiques de chaque phase  $i$ . En tant qu'assimilés comme fluides idéaux, les lois d'état de l'eau et de la glace sont de la forme :

$$\frac{d\rho_i}{\rho_i} = \frac{1}{K_i} dp_i - \alpha_i dT \quad (4.1.3a)$$

$$ds_i = \frac{c_{p,i}}{T} dT - \alpha_i \frac{dp_i}{\rho_i} \quad (4.1.3b)$$

Comme rapporté dans l'Annexe D5 de [35], les variations des modules de compressibilité  $K_i$ , des chaleurs spécifiques  $c_{p,i}$ , et du coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha_c$  avec la température sont négligeables tandis qu'on adoptera la forme linéaire  $\alpha_\ell = \alpha_\ell^0 + \Delta\alpha_\ell(T - T_0)$  pour l'intervalle de température compris entre  $0^\circ\text{C}$  et  $-20^\circ\text{C}$ . Dans toute la suite, les grandeurs affublées de l'exposant 0 se rapportent à l'état de référence défini comme celui où règne la pression atmosphérique (prise égale à 0) à la température de fusion normale  $T_0 = 273.15\text{ K}$ . Dans l'hypothèse de petites variations de masses volumiques, les lois d'état précédentes donnent comme équations constitutives de l'eau et la glace :

$$\rho_\ell = \rho_\ell^0 \left( 1 + \frac{p_\ell}{K_\ell} - \left( \alpha_\ell^0 + \Delta\alpha_\ell \frac{T - T_0}{2} \right) (T - T_0) \right) \quad (4.1.4a)$$

$$\rho_c = \rho_c^0 \left( 1 + \frac{p_c}{K_c} - \alpha_c^0 (T - T_0) \right) \quad (4.1.4b)$$

$$s_i = s_i^0 + c_{p,i}^0 \ln \frac{T}{T_0}; \quad i = \ell, c \quad (4.1.5)$$

---

<sup>1</sup>comme argumenté dans [26], la glace a très peu de chances de développer des contraintes de cisaillement et se trouve, finalement, dans un état de contrainte hydrostatique homogène, grâce à la présence de la couche d'eau non-gelée, présente entre la glace et les parois des pores (l'eau mouillant préférentiellement la surface du solide minéral des matériaux cimentaires). En fait, il s'agit d'une hypothèse généralement employée dans la littérature, cf. aussi [74][75].

En ce qui concerne l'eau, la contrainte visqueuse moyenne due aux écoulements de type newtonien à l'échelle du réseau poreux est négligeable, voir §3.3.1 de [20] et §3.2.1.1 de [35].

In fine, la glace et l'eau se comportent comme des fluides idéaux.

où on a utilisé le fait que le terme de chaleur latente de déformation dans (4.1.3b) est généralement négligeable. Notant  $\theta = T_0 - T$ , l'intégration de (4.1.2) à partir de l'état de référence donne, avec (4.1.4a)-(4.1.5)<sup>2</sup> :

$$\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_\ell^0}\right) p_\ell + p_{cap} = S_f \theta + C_f \left(T \ln \left(\frac{T_0}{T}\right) - \theta\right) \quad (4.1.6)$$

où la pression capillaire  $p_{cap} = p_c - p_\ell$ , toujours positive, est la chute de pression à la traversée de l'interface entre les deux phases, de la non mouillante (glace) vers la mouillante (liquide). Dans (4.1.6),  $S_f = \rho_c^0 (s_\ell^0 - s_c^0) \simeq 1.2 \text{ MPa/K}$  et  $C_f = \rho_c^0 (c_{p,\ell}^0 - c_{p,c}^0) \simeq 2.14 \text{ MPa/K}$  [15] sont respectivement l'entropie de fusion et la différence de capacité calorifique entre l'eau et la glace, par unité de volume de glace. Comme  $\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_\ell^0}\right) \simeq 0.08$ , le terme correspondant est en général négligeable puisqu'il est très rare que la glace se forme à des températures très proches de  $T_0$  :  $p_\ell$  serait alors de l'ordre de la centaine<sup>3</sup> de MPa pour que  $\left(1 - \frac{\rho_c^0}{\rho_\ell^0}\right) p_\ell$  soit comparable au membre de droite. Finalement, le critère de coexistence eau/glace est :

$$p_{cap} = S_f \theta + C_f \left(T \ln \left(\frac{T_0}{T}\right) - \theta\right) \quad (4.1.7)$$

Dans le cas où la variation de température reste faible devant  $T_0$  (i.e.  $\theta/T_0 \ll 1$ ), (4.1.7) se simplifie :

$$p_{cap} = S_f \theta - C_f \frac{\theta^2}{2T_0} \quad (4.1.8)$$

faisant apparaître l'expression au premier ordre de la pression capillaire,  $S_f \theta$ , suivie de l'effet au second ordre,  $C_f \frac{\theta^2}{2T_0}$ . La figure 4.1.1 montre que ce dernier est non négligeable pour des variations de température supérieures à la dizaine de degrés Kelvin. De plus, l'utilisation de l'expression (4.1.8) de  $p_{cap}$  apparaît suffisante dans la gamme de température retenue (erreur relative de l'ordre du % entre (4.1.7) et (4.1.8) à  $-40^\circ\text{C}$ ).

## 2. Condition mécanique de coexistence

La relation (4.1.8) montre qu'à des températures différentes de  $T_0$ , il y a une différence de pression à l'interface des deux fluides, ce qui est en contradiction avec la Mécanique des Milieux Continus (continuité du vecteur-contrainte en l'absence d'onde de choc). De fait, cette différence de pression est équilibrée par la tension de surface<sup>4</sup>  $\gamma$  que subissent les molécules constituant l'interface, de courbure locale  $C$ , selon la loi de Young-Laplace :

$$\Delta p = \gamma C \quad (4.2.1)$$

Si l'interface est sphérique de rayon  $r$ ,  $C = 2/r$ , et si elle est cylindrique de rayon  $r$ ,  $C = 1/r$ . Dans le cas de l'équilibre eau/glace,  $\Delta p = p_{cap}$  :

$$p_{cap} = \frac{2\gamma}{r} \text{ (sphère)} \quad (4.2.2)$$

<sup>2</sup>la contribution des dilatations thermiques est négligeable. En revanche, on la prendra en compte dans le problème de gel/dégel 1D d'une structure, voir chapitre 6.

<sup>3</sup>de telles pressions pulvériseraient un matériau cimentaire car sa limite en traction est généralement inférieure à la dizaine de MPa.

<sup>4</sup>on ne fera pas la distinction [62] entre énergie superficielle (celle qu'il faut fournir pour augmenter la surface en y amenant les molécules de l'intérieur) et tension de surface (énergie nécessaire pour augmenter la surface en étirant les molécules qui s'y trouvent déjà).

Si pour les liquides, cette hypothèse est très raisonnable, il n'en est plus de même pour les solides, cf. l'équation de Shuttleworth.

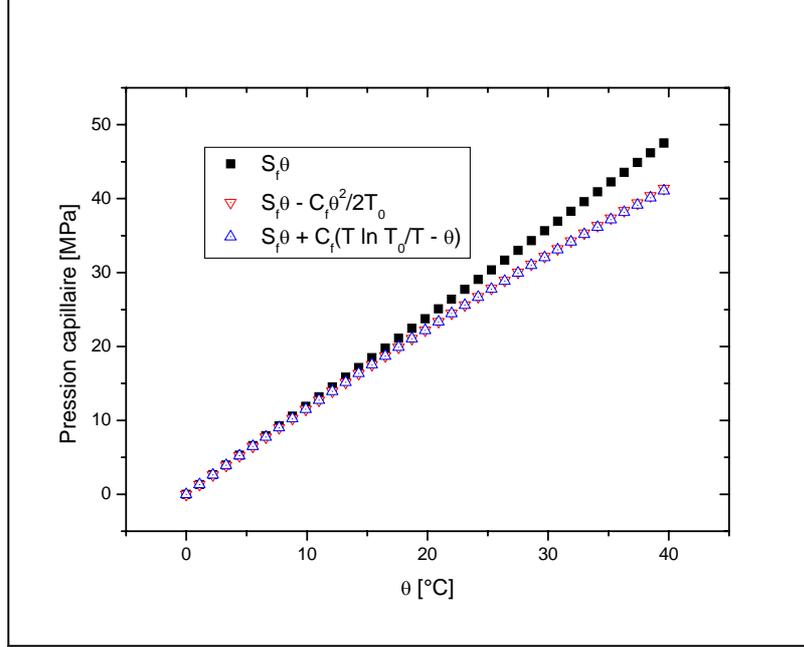


FIG. 4.1.1. Comparaison des différentes expressions de l'évolution de la pression capillaire avec l'abaissement du point de solidification  $\theta$ .

$$p_{cap} = \frac{\gamma}{r} \text{ (cylindre)} \quad (4.2.3)$$

Il existe plusieurs estimations expérimentales de la tension de surface eau/glace en fonction de la température. Dans ce chapitre, on utilisera  $\gamma = 0.036 \text{ J/m}^2$  qui correspond à la valeur à  $0^\circ\text{C}$  de l'expression utilisée dans [95][96].

### 3. Loi(s) de Thomson-Gibbs

Cette loi, traduisant les équilibres thermodynamique et mécanique entre les phases liquide et solide d'un même corps, fournit la relation entre la température de coexistence et la courbure de l'interface. Dans le cas d'une interface sphérique :

$$\frac{2\gamma}{r} = S_f\theta - C_f\frac{\theta^2}{2T_0} \quad (4.3.1)$$

Généralement, la littérature ne retient que le terme du premier ordre en température, sous le nom de loi de Thomson-Gibbs :

$$\theta = \frac{2\gamma}{S_f r} \quad (4.3.2)$$

souvent utilisée pour décrire la surfusion capillaire : retard à la solidification vis-à-vis d'un abaissement de température en raison de la nécessité d'avoir un ménisque (ou interface tendue) de rayon inférieur à celui du pore (capillaire) encore non gelé.

### 4. Manifestations mécaniques de la surfusion capillaire : un cas d'école ?

Muni de la loi de Thomson-Gibbs, on se propose d'analyser quelques effets mécaniques du gel de l'eau dans un milieu poreux idéalisé et selon des conditions particulières.

Soit le système de la figure 4.4.2 constitué par un pore sphérique de rayon  $R$  connecté à un canal de rayon  $r \ll R$  et de longueur  $L$ . Ce canal, aux parois fixes, peut déboucher à la surface libre du milieu poreux dans un réservoir d'eau ou dans un autre pore partiellement saturé d'eau : dans ces 2 configurations, on considérera que la pression de l'eau liquide y est constamment nulle (pression atmosphérique). Ce réseau poreux est entouré d'une matrice solide infinie (au sens où sa longueur caractéristique est extrêmement grande devant  $R$  et  $L$ ). Pour fixer les idées, on prendra  $R = 5 \mu\text{m}$ ,  $r = 5 \text{ nm}$ ,  $L = 50 \mu\text{m}$ . La température  $T$  est supposée continuellement uniforme dans tout le système.

On considérera que la matrice (index  $i = m$ ) est élastique linéaire isotrope, de module de cisaillement  $g_m \simeq 19.1 \times 10^9 \text{ Pa}$  et on désignera par  $k_c \simeq 8.8 \times 10^9 \text{ Pa}$  le module de compressibilité de la glace. L'ensemble du réseau poreux est initialement saturé par de l'eau pure (liquide) susceptible de se transformer en glace en fonction de la température imposée au système. Aucune contrainte mécanique extérieure n'est appliquée au système et la pression initiale de l'eau est supposée nulle dans tout le réseau poreux (c.-à-d. à la pression atmosphérique). On négligera la dilatation thermique de chaque constituant de ce système.

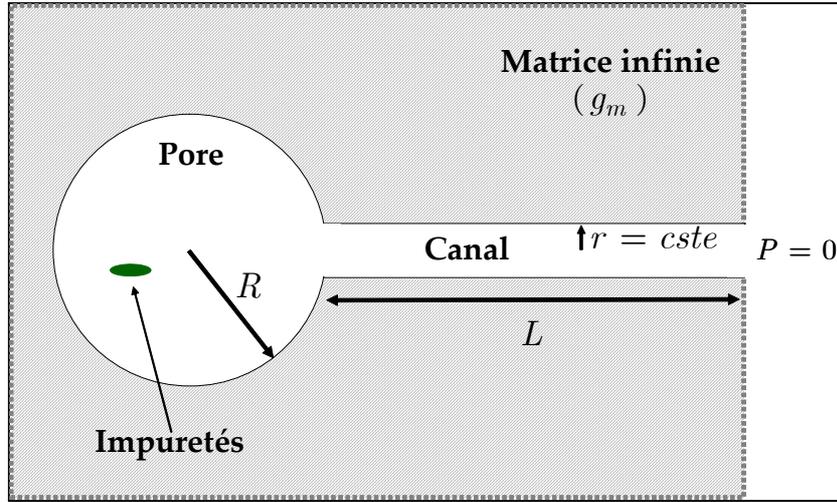


FIG. 4.4.2. Pore sphérique connecté à un canal cylindrique et entouré d'un solide infini. L'ensemble est initialement saturé en eau liquide. Pour fixer les idées,  $R$  et  $L$  sont d'un ordre supérieur au micromètre tandis que  $r$  est de l'ordre de quelques nanomètres.

**4.1. Condition et température de formation de glace.** Dans le cas du gel dans les milieux poreux tels que les matériaux cimentaires, pierres, verre poreux, ou sols, on considérera que l'eau est la phase mouillante [29][75][94]<sup>5</sup>. La glace ne peut alors se former à partir des parois des pores puisque la création d'une interface glace/matrice a un coût énergétique plus élevé que celle d'une interface eau/matrice. Quant à la nucléation homogène, il est connu qu'elle est quasiment impossible en raison d'une concentration en noyaux critiques infinitésimale, excepté à des températures très basses (par rapport à la température normale de fusion) [74][67] : expérimentalement, on a réussi à montrer que l'eau pure se maintient dans son état liquide jusqu'à  $-41^\circ\text{C}$  et il existe des modèles physiques prédisant une température limite de métastabilité  $T_{cr1}$  de l'eau surfondue égale à  $-45^\circ\text{C}$ <sup>6</sup> à 1 atm. Ainsi le gros pore de la figure 4.4.2 ne peut geler (à des températures pas trop éloignées de  $0^\circ\text{C}$ ) que par nucléation hétérogène à partir d'impuretés<sup>7</sup>.

On peut retrouver l'ordre de grandeur de la température de solidification habituellement constatée (avec l'eau du robinet par exemple). La démarche est assez classique. À partir de  $T_{cr1} = -45^\circ\text{C}$  et (4.3.2),

<sup>5</sup>notons que [69] semble montrer une certitude beaucoup plus mesurée (pour l'eau et la glace pures).

<sup>6</sup>notons ici que ces valeurs de température de nucléation homogène peuvent différer légèrement, cf. §7.4 de [44], §5.4.1 de [24] et Annexe A.

<sup>7</sup>dans un but illustratif, on suppose que l'eau du canal ne contient pas d'impuretés.

on calcule le rayon critique de germes (sphériques) de glace  $r_{cr1} \simeq 1.3$  nm. La masse volumique de la glace à  $-45^\circ\text{C}$  est d'environ  $0.9228$  g/cm<sup>3</sup> [58], ce germe de glace contient donc environ 284 molécules H<sub>2</sub>O. On calcule alors la température de nucléation hétérogène mettant en jeu le même nombre de molécules H<sub>2</sub>O qu'en nucléation homogène. Si on suppose que les impuretés présentent des surfaces planes à partir desquelles la glace se forme avec un angle de mouillage de  $10^\circ$ , le facteur d'abaissement de la hauteur de la barrière énergétique nécessaire pour atteindre le rayon critique de nucléation vaut 18. Si l'on considère que la structure cristalline de la glace est la même, alors le volume occupé par les 284 molécules sera identique dans les deux cas. Un calcul de géométrie indique alors que le rayon critique  $r_{cr2}$  de la calotte sphérique reposant sur une impureté vaut  $r_{cr2} \simeq 18r_{cr1} \simeq 23.4$  nm. La température critique de nucléation hétérogène vaut alors, d'après (4.3.2),  $T_{cr2} \simeq -3^\circ\text{C}$ <sup>8</sup>.

Considérons alors que l'eau saturant le pore  $R$ , contenant des impuretés, gèle à  $T^* = T_{cr2} \simeq -3^\circ\text{C}$ . La glace ne mouillant pas les parois du réseau poreux (l'angle de contact valant donc  $180^\circ$ ), l'interface glace/eau doit forcément être sphérique à l'intérieur du canal<sup>9</sup>. Or à  $T_{cr2}$ ,  $r_{cr2} > r$  : le cristal de glace qui s'est formé dans le pore  $R$  ne peut donc pénétrer dans le canal  $r$  : c'est la surfusion capillaire. Si on diminue la température, le rayon de l'interface va diminuer de  $r_{cr2}$  jusqu'à  $r$  à  $T_r = -\frac{2\gamma}{S_f r} \simeq -12^\circ\text{C}$  : dans cette configuration géométrique, la pression  $p_c(T_r)$  de la glace est en équilibre avec la pression  $p_\ell(T_r)$  de l'eau liquide immédiatement voisine, selon la loi de Thomson-Gibbs. Si la température devient inférieure à  $T_r$ , alors cet équilibre est rompu : la pression de la glace pousse en quelque sorte celle-ci dans le canal qui gèle donc dès que  $T < T_r$ .

Notons que dans le cas où il n'y aurait pas mouillage parfait (ou total) des parois par l'eau, il faudrait tenir compte de l'angle de contact à la jonction liquide/solide/paroi, et donc les énergies superficielles correspondantes (par la loi de Young-Dupré). Dans le cas général, la surfusion capillaire traduit un retard, contrôlé par les énergies superficielles et la courbure des interfaces entre le liquide, le solide, et la paroi du réseau poreux, à la solidification du liquide interstitiel vis-à-vis d'un abaissement de température<sup>10</sup>. La figure 4.4.3 illustre (schématiquement) ce mécanisme de propagation de la glace dans un matériau poreux au travers de pores de plus en plus fins. Il s'applique ainsi non seulement aux matériaux cimentaires (bétons, mortiers, pâtes de ciment) du génie civil, mais aussi aux géomatériaux tels que les argiles et certaines pierres ou roches.

**4.2. Pression de pore.** La fin de la surfusion se caractérise par une cristallisation très rapide, de l'ordre de quelques cm<sup>3</sup>/s [71][77]. Vu les tailles caractéristiques du système étudié, on peut considérer que la cristallisation a lieu instantanément dans le pore  $R$ . En conséquence, comme la glace occupe un volume plus grand que l'eau<sup>11</sup>, à même quantité de matière, l'eau qui n'aurait pas encore été transformée en glace n'aurait pas le temps d'être évacuée du pore.

Tout se passe donc comme si on avait une inclusion sphérique dans une matrice infinie qui voudrait augmenter de volume ( $V_c - V_0$ ) mais qui ne peut le faire complètement car la matrice offre une résistance mécanique. Il en résulte une pression  $P_\infty$  telle que  $-\frac{P_\infty}{k_c}$  soit la contraction à appliquer à l'inclusion pour ramener son volume  $V_c$  à son volume réel  $V$  dans la matrice. La figure 4.4.4 illustre ce principe de superposition que l'on peut appliquer ici grâce à la linéarité du problème élastique.

<sup>8</sup>la présence d'une impureté sur laquelle la glace peut partiellement mouiller permet finalement de rassembler le nombre critique de 284 molécules H<sub>2</sub>O dans une calotte sphérique de même volume que celui du germe critique de nucléation homogène (ce faisant, on a négligé la très légère variation de masse volumique de la glace avec la température), alors que l'agitation thermique a un pouvoir de destruction des liaisons hydrogène, responsables de la solidification de l'eau, plus fort à  $-3^\circ\text{C}$  qu'à  $-45^\circ\text{C}$ .

<sup>9</sup>rappelons que dans le cas où la glace peut mouiller les parois, le rayon de courbure  $\varrho$  du ménisque fait intervenir l'angle de contact paroi/glace  $\theta$  selon :  $\varrho = -2\cos\theta/r_p$  où  $r_p$  est le rayon du pore (cylindrique).

<sup>10</sup>et non pas seulement par l'énergie superficielle et le rayon de l'interface eau/glace, dans le cas du mouillage total des parois par l'eau.

<sup>11</sup>en général un liquide diminue de volume en se solidifiant, excepté les corps suivants [66] (page 319) : bismuth, eau, germanium, silicium, et gallium. Dans le cas de l'eau, ceci fait partie des propriétés physiques macroscopiques bien singulières qui trouve leur origine dans l'existence des liaisons hydrogène à l'échelle moléculaire (voir aussi Annexe A).

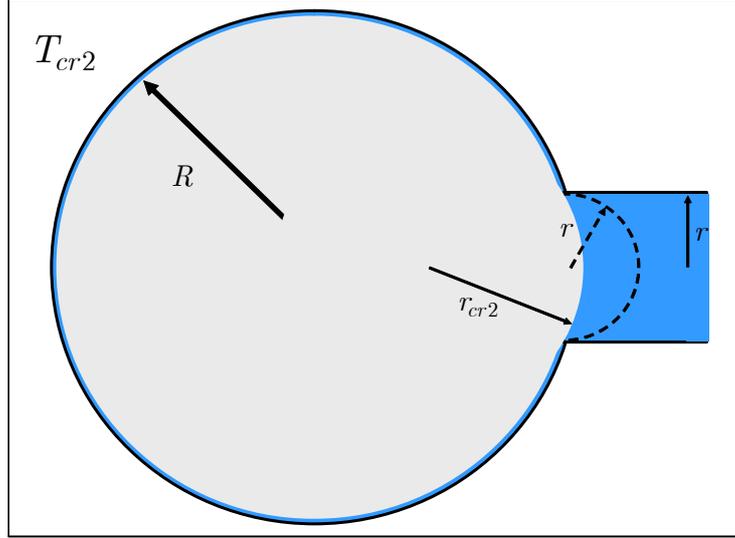


FIG. 4.4.3. État gelé du pore à la température critique  $T_{cr2}$ . Le rayon  $r_{cr2}$  d'équilibre glace/eau étant plus grand que le rayon  $r$  du canal, ce dernier ne peut geler. Pour cela, il faudra abaisser la température au-dessous de  $T_r$ .

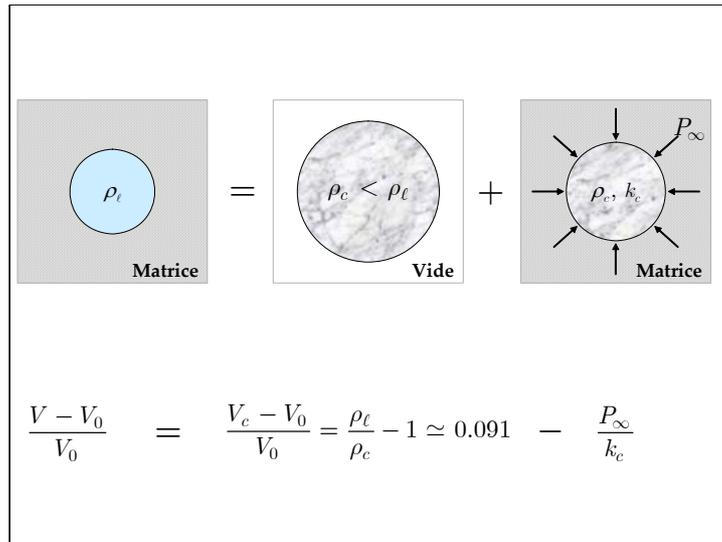


FIG. 4.4.4. Problème élastique linéaire isotrope d'une déformation libre (expansion volumique due au changement de phase) cinématiquement incompatible.

Comme  $\frac{V_c - V_0}{V_0} = \frac{\frac{m}{\rho_c} - \frac{m}{\rho_\ell}}{\frac{m}{\rho_\ell}} = \frac{\rho_\ell}{\rho_c} - 1$ , la variation relative de volume  $\phi = \frac{V}{V_0}$  est donnée par  $\phi - 1 = \left(\frac{\rho_\ell}{\rho_c} - 1\right) - \frac{P_\infty}{k_c}$ . Utilisant un résultat classique de Mécanique des Milieux Continus, la pression du pore  $P = \frac{4}{3}g_m(\phi - 1)$ , on a finalement :

$$P_\infty = \frac{4k_c g_m}{3k_c + 4g_m} \left( \frac{\rho_\ell}{\rho_c} - 1 \right) \quad (4.4.1)$$

Prenant les valeurs  $\rho_\ell = \rho_\ell^0 \simeq 999.8 \text{ kg/m}^3$  et  $\rho_c = \rho_c^0 \simeq 916.7 \text{ kg/m}^3$ , on trouve que  $P_\infty \simeq 590 \text{ MPa}$  et  $\phi - 1 \simeq 0.023$ . La valeur de  $P_\infty$  est très élevée : aucun matériau ne résisterait alors au gel, ce qui pourrait expliquer la destruction (localisé ou non) par gel des matériaux (complètement) saturés en eau. Notons

qu'on peut obtenir une diminution significative de cette valeur en prenant une vitesse de cristallisation du pore finie (et non pas infinie comme ici) comme dans le modèle plus général [25] dont s'inspire la présentation ici faite : si cette vitesse tendait vers zéro, alors on montrerait que  $P_\infty \rightarrow S_f \theta^* \simeq 3.6 \text{ MPa}$ <sup>12</sup>.

**4.3. Évolution isotherme du système à partir de la fin de la cristallisation.** À la fin de la cristallisation à  $T_{cr2}$  et quelle que soit la vitesse de solidification, la loi de Thomson-Gibbs impose à la pression de l'eau en équilibre avec la glace d'être positive :  $p_\ell^* = P_\infty - S_f \theta^* \simeq 586.4 \text{ MPa}$  (avec  $\theta^* = T_0 - T_{cr2}$ ). Or la pression de l'eau à l'opposé du canal est constamment nulle. Cette différence de pression va donc provoquer un écoulement d'eau du pore gelé vers un autre pore non-gelé. Cet écoulement contribue à diminuer  $p_\ell$  jusqu'à zéro et comme, simultanément, l'équilibre eau-glace est toujours assurée, la pression du pore gelé  $P = p_c = S_f \theta^* + p_\ell$  : la pression du pore diminue également et le pore gelé se contracte car  $P = \frac{4}{3} g_m (\phi - 1)$ . Cette relaxation de pore n'est possible que si de la glace fond : cette source d'eau est alors évacuée par le gradient de pression le long du canal.

Calculons l'évolution de la pression du pore au cours du temps. En raison de l'étroitesse du canal ( $r$  de l'ordre de quelques nanomètres), on supposera que l'écoulement de l'eau dans le canal obéit à la loi de Hagen-Poiseuille, à savoir que le débit massique  $\dot{m} = -\rho_\ell \frac{\pi r^4}{8\eta_\ell} \frac{dP_{\ell x}}{dx}$  où  $\eta_\ell \simeq 1.793 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  est la viscosité dynamique de l'eau et  $P_{\ell x}$  la pression de l'eau au point  $x$  du canal. Le débit massique  $\dot{m}$  intervenant dans la loi de Hagen-Poiseuille étant fourni par la glace qui a fondu et provoqué une réduction du volume du pore gelé,  $\dot{M} = \rho_c \dot{V}$ . Comme  $\phi = \frac{V}{V_0}$ , on a :

$$\dot{M} = \frac{\rho_c V_0}{\frac{4}{3} g_m} \dot{P} \quad (4.4.2)$$

La loi de Hagen-Poiseuille, intégrée le long du canal (entre  $x = 0$  où  $P_{\ell x} = p_\ell$  et  $x = L$  où  $P_{\ell x} = 0$ ) avec  $\dot{M} = \int_0^L \dot{m} dx$ , et la loi de Thomson-Gibbs imposent finalement à la pression du pore d'obéir à l'équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants :

$$\dot{P} + \frac{1}{\tau} P = \frac{S_f}{\tau} \theta^* \quad (4.4.3)$$

où  $\tau = \frac{\rho_c}{\rho_\ell} \frac{\eta}{\frac{4}{3} g_m}$  est le temps caractéristique d'écoulement, avec  $\eta = \frac{8V_0 L \eta_\ell}{\pi r^4}$ . La résolution de (4.4.3) donne l'expression de la pression de pore de valeur initiale  $P_\infty$  :

$$P = S_f \theta^* + (P_\infty - S_f \theta^*) e^{-t/\tau} \quad (4.4.4)$$

qui tends vers  $S_f \theta^*$  lorsque  $t \rightarrow +\infty$ . La figure 4.4.5 illustre l'évolution de la pression de pore. La pression de l'eau liquide voisine de la glace suit une évolution parallèle puisque  $p_\ell = P - S_f \theta^*$ . En particulier, on retrouve bien que  $p_\ell \rightarrow 0$  quand  $t \rightarrow +\infty$ .

La masse totale ayant fondue est donnée par intégration de (4.4.2) entre  $t = 0$  et  $t \rightarrow +\infty$ , soit  $|M_\infty| \simeq 10^{-11} \text{ g}$ . Ceci représente environ  $3.7 \times 10^{11}$  molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .

**4.4. Évolution non-isotherme du système à température décroissante à partir de la fin de la cristallisation.** Le raisonnement précédent qui a abouti à (4.4.3) reste inchangé, excepté que cette fois-ci il faut utiliser la loi de Thomson-Gibbs avec une température variable  $\theta = \theta^* + \hat{T}t$ , où  $\hat{T} > 0$  est la vitesse constante de diminution de  $T$ , tout en restant supérieure à la température de gel  $T_r$  du canal. On trouve qu'il faut résoudre l'équation différentielle ordinaire du premier ordre à coefficients constants :

$$\dot{P} + \frac{1}{\tau} P = \frac{S_f}{\tau} \theta^* + \frac{S_f \hat{T}}{\tau} t \quad (4.4.5)$$

de solution :

<sup>12</sup>Autre possibilité : on n'a pas tenu compte de l'énergie élastique de déformation dans l'égalité des potentiels chimiques conduisant à la loi de Thomson-Gibbs.

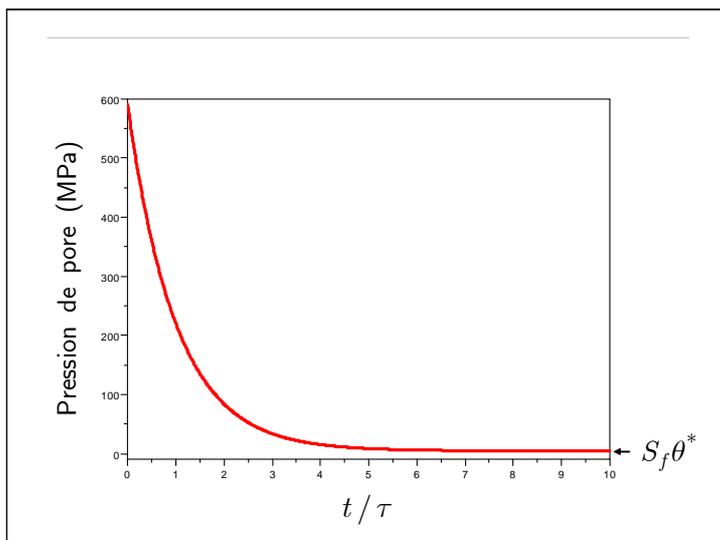


FIG. 4.4.5. Relaxation de la pression du pore après cristallisation à température fixe  $T^*$ .

$$P = S_f \theta + \left[ -S_f \dot{T} \tau + \left( S_f \dot{T} \tau + P_\infty - S_f \theta^* \right) e^{-t/\tau} \right] \quad (4.4.6)$$

Cette fonction admet un minimum en  $t_m = \tau \ln \left( \frac{S_f \dot{T} \tau + P_\infty - S_f \theta^*}{S_f \dot{T} \tau} \right)$ . La figure 4.4.6 montre l'évolution de cette pression, avec  $\dot{T} = 0.1 \text{ K/s}$ .

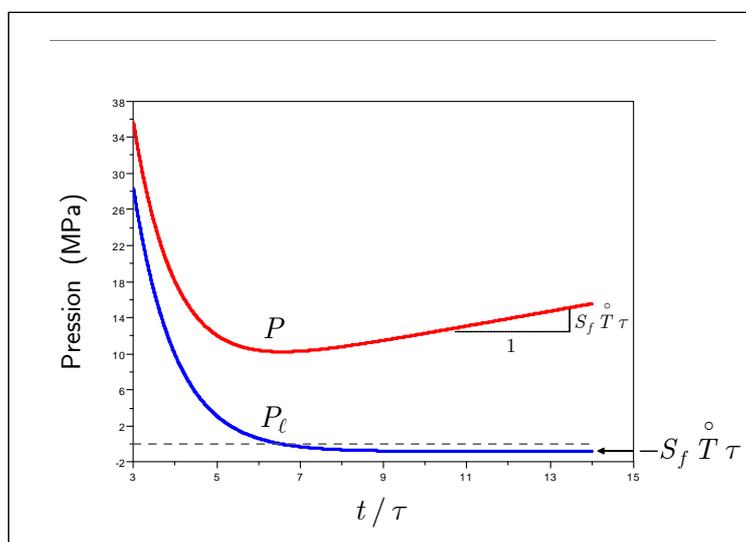


FIG. 4.4.6. Relaxation de pore et suction cryoscopique.

Pour essayer de comprendre la décroissance puis la croissance de la pression de pore, examinons l'évolution de  $p_\ell$ . La pression de l'eau liquide en équilibre avec la glace se déduit de (4.4.6) et de la loi de Thomson-Gibbs, soit

$$p_\ell = -S_f \dot{T} \tau + \left( S_f \dot{T} \tau + P_\infty - S_f \theta^* \right) e^{-t/\tau} \quad (4.4.7)$$

Le calcul donne ainsi que  $p_\ell$  décroît avec  $p_\ell(t_m) = 0$  et  $p_\ell \rightarrow -S_f \dot{T} \tau < 0$  quand  $t \rightarrow +\infty$ , voir figure 4.4.6. À partir de  $t_m$ , la pression de l'eau à l'entrée du pore gelé devient négative : l'écoulement de l'eau s'inverse donc et se fait alors vers le pore gelé. L'eau qui arrive dans ce pore y gèle, provoquant alors l'augmentation de la pression  $P$  à partir de  $t_m$ .

La loi de Thomson-Gibbs qui gouverne les pressions de l'eau et de la glace qui sont en contact est à l'origine du changement du sens d'écoulement de l'eau dans le canal sous refroidissement. De fait, pour  $t \leq t_m$ , la décroissance de  $P$  est freinée par rapport à celle de  $p_\ell$  et la fonte partielle du pore ralentit tout d'abord ainsi que l'écoulement du pore gelé vers "l'extérieur". Comme la température continue de diminuer, la loi de Gibbs-Thomson finit par l'emporter :  $p_\ell$  devient négatif et l'écoulement d'eau s'inverse. Cette (re)pressurisation du pore se fait alors par alimentation du cristal en eau liquide qui vient y geler, via la couche nanométrique d'eau non-gelable entre la glace et la paroi des pores : cette solidification supplémentaire au niveau de la glace déjà formée est nécessaire afin de respecter la dépendance en température de l'épaisseur de cette couche. Ce mécanisme de pressurisation du cristal s'apparente ainsi à la succion cryoscopique. Tout ce scénario est valable tant que  $T \geq T_r$  : dès que la température passe au-dessous de  $T_r$ , le canal gèle, et avec lui tous les autres pores connectés de rayon plus grand que  $r$  (dans le cas d'un matériau poreux réel).

Comme le montre la figure 4.4.7, dans le cas de pores saturés par du benzène, les mêmes phénomènes sont prédits, excepté la pressurisation induite par l'augmentation de volume accompagnant la solidification du liquide à 5.5 °C car, cette fois-ci, le benzène se contracte.

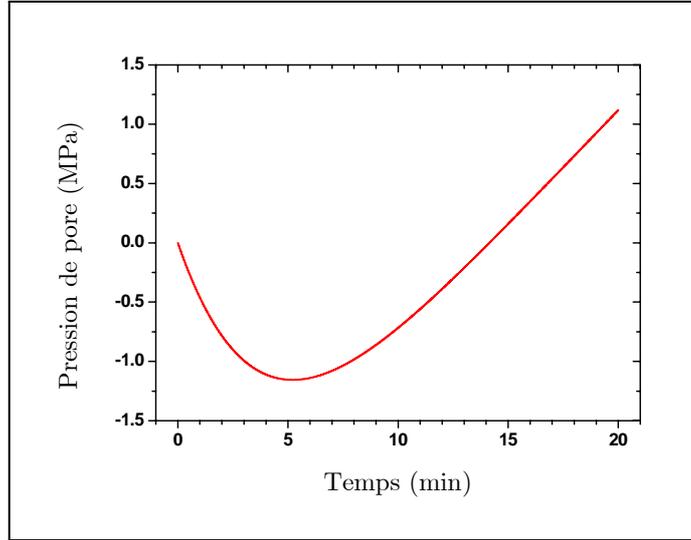


FIG. 4.4.7. Évolution de la pression de pore saturé par du benzène.

**Remarque :** On peut alors se poser la question de savoir si la pression de la glace  $P$  est toujours égale à la pression de pore  $P_m$ , c'est-à-dire celle qui s'exerce sur la matrice (au niveau des parois du pore). Si  $T_r \leq T \leq T^*$ , alors le rayon  $\varrho$  de l'interface glace/eau à l'entrée du pore  $R$  est tel que  $r \leq \varrho \leq r_{cr2} \ll R$ . La loi de Young-Laplace donne :  $P - p_\ell = \frac{2\gamma}{\varrho}$  et  $P - P_m \simeq \frac{2\gamma}{R}$ . Si  $\Pi$  désigne la différence entre la pression  $P_m$  dans la couche d'eau et la pression  $p_\ell$  de l'eau à l'entrée du pore,  $P_m = p_\ell + \Pi$ , alors les deux dernières relations fournissent que  $\Pi = \frac{2\gamma}{\varrho} + \frac{2\gamma}{R}$  avec  $\varrho \ll R$ . En première approximation, on a donc  $\Pi \simeq \frac{2\gamma}{\varrho} = P - p_\ell$ , c'est-à-dire que  $P \simeq p_\ell + \Pi = P_m$ . Au premier ordre, la pression de glace  $P$  est donc bien celle qui s'exerce sur les parois des pores, et est donc assimilable à la pression de pore.

## 5. Loi de comportement poroélastique insaturée

Le modèle idéalisé de milieu poreux précédent ne peut pas fournir la loi de comportement mécanique à l'échelle macroscopique. À cette fin, les concepts et méthodes de la pomomécanique [20] peuvent être

utilisés. Laissant au lecteur le soin de consulter les détails dans [21][22] ainsi que dans le chapitre 8 et l'annexe D de la thèse d'A. Fabbri [35], voici une présentation succincte mais qui fait ressortir l'essentiel, *du point de vue Mécanique des Matériaux*.

Considérons un volume élémentaire représentatif de milieu poreux. Dans son état initial à température  $T_0$  sans contrainte ni déformations, il est caractérisé par un volume  $d\Omega_0$ , une porosité  $\phi_0$ , des pores à la pression atmosphérique (prise égale à 0). On note par  $\theta = T_0 - T$  le refroidissement auquel est soumis cet élément et par  $\varphi = \phi - \phi_0$  sa variation de porosité. Lorsque les pores sont soumis à la même pression  $p$ , les équations constitutives en thermoélasticité linéaire isotrope sont :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= \left(K - \frac{2}{3}G\right) \underline{\underline{\epsilon}} + 2G\underline{\underline{\varepsilon}} - bp\underline{\underline{1}} + \alpha K\theta\underline{\underline{1}} \\ \varphi &= b\underline{\underline{\epsilon}} + \frac{p}{N} + \alpha_\phi\theta \\ \mathcal{S} - \mathcal{S}_0 &= \alpha K\underline{\underline{\epsilon}} - \alpha_\phi p - C_m \frac{\theta}{T_0}\end{aligned}\quad (4.5.1)$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur des contraintes de Cauchy,  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  le tenseur des déformations linéarisé,  $\underline{\underline{\epsilon}} = tr\underline{\underline{\varepsilon}}$  la variation relative de volume;  $\mathcal{S}$  est l'entropie;  $K$ ,  $G$ ,  $\alpha$ , et  $C_m$  sont respectivement le module de compressibilité, le module de cisaillement, le coefficient de dilatation thermique volumique, et la capacité calorifique volumique, du solide poreux, c-à-d le matériau poreux vide à pression de pore nulle;  $b$  est le coefficient de Biot et  $N$  est le module de Biot. Ces paramètres matériaux macroscopiques sont reliés au module de compressibilité  $k_m$  et au coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha_m$  de la matrice solide [20] :

$$b = 1 - \frac{K}{k_m}; \frac{1}{N} = \frac{b - \phi_0}{k_m}; \alpha = \alpha_m; \alpha_\phi = \alpha_m (b - \phi_0). \quad (4.5.2)$$

Dans le cas du gel, la pression de pore n'est plus uniforme car l'espace poreux est partiellement occupé par de la glace à pression  $p_c$  et par de l'eau liquide à  $p_\ell$ . Les équations constitutives (4.5.1) se généralisent comme<sup>13</sup> :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= \left(K - \frac{2}{3}G\right) \underline{\underline{\epsilon}} + 2G\underline{\underline{\varepsilon}} - b_i p_i \underline{\underline{1}} + \alpha K\theta\underline{\underline{1}} \\ \varphi_i &= b_i \underline{\underline{\epsilon}} + \frac{1}{N_{i\ell}} p_\ell + \frac{1}{N_{ic}} p_c + \alpha_{\phi_i} \theta; \quad i = \ell \text{ ou } c \\ \mathcal{S} - \mathcal{S}_0 &= \alpha K\underline{\underline{\epsilon}} - \alpha_{\phi_i} p_i - C_m \frac{\theta}{T_0}\end{aligned}\quad (4.5.3)$$

Dans (4.5.1),  $\varphi d\Omega_0$  représente la variation du volume poreux  $\phi_0 d\Omega_0$  sous l'action de la pression  $p$ . De manière analogue,  $\varphi_i d\Omega_0$  est la variation du volume  $\phi_0 S_i d\Omega_0$  (occupé par la phase  $i$ ) sous l'action de la pression correspondante  $p_i$ . Concomitamment, le volume actuellement occupé par la phase  $i$  vaut  $\phi_i d\Omega_0$  avec :

$$\phi_i = \varphi_i + \phi_0 S_i \quad (4.5.4)$$

où  $S_i$  est la teneur actuelle en phase  $i$  telle que :

$$S_\ell + S_c = 1 \quad (4.5.5)$$

On peut aussi dire que  $\phi_0 S_i d\Omega_0$  représente le volume de l'espace poreux dont les parois (internes) qui définissaient cet espace dans la configuration initiale seront en contact avec le constituant  $i$  dans la configuration actuelle (déformée) :  $S_i$  est une grandeur Lagrangienne. Dans (4.5.3),  $b_i$  est le coefficient généralisé de Biot et  $N_{ij}$  sont les modules de couplage généralisés de Biot satisfaisant aux symétries de Maxwell  $N_{\ell c} = N_{c\ell}$ , tandis que  $\alpha_{\phi_i}$  est le coefficient de dilatation volumique relatif à la porosité partielle  $\phi_i$  (occupé par la phase  $i$ ). Les relations de compatibilité micro-macro (4.5.2) s'étendent alors sous la forme :

<sup>13</sup>À titre indicatif, dans [21], les équations constitutives poroélastiques originellement montrent que la pression effectivement transmise à la matrice est  $p_j - \frac{2}{3}U$  où  $U(S_\ell, \phi)$  est l'énergie d'interface entre tous les constituants du milieu poreux. Cependant  $\frac{2}{3}U$  peut généralement être négligé [26], comme quantitativement évalué dans [35] pour  $T \geq -20^\circ\text{C}$  en prenant aussi en compte la couche d'eau non-gelable.

$$\frac{1}{N_{ii}} + \frac{1}{N_{\ell c}} = \frac{b_i - \phi_0 S_i}{k_m}; b_c + b_\ell = b = 1 - \frac{K}{k_m}; \alpha_{\phi_i} = \alpha(b_i - \phi_0 S_i); \quad i = \ell \text{ ou } c \quad (4.5.6)$$

Sans aucune information supplémentaire sur la morphologie microstructurale de l'espace poreux, les coefficients et modules généralisés de Biot ne peuvent, chacun, être déterminés en fonction des propriétés élastiques de la matrice solide et de la teneur en liquide. Ici, on fera appel à l'hypothèse d'iso-déformation : si les morphologies des espaces poreux occupés par la glace et l'eau sont suffisamment proches, alors ils se déformeront de la même façon, ce qui se traduit par une expression très simple pour chaque coefficient de Biot [18][22] :

$$b_i = S_i b; \quad i = c, \ell \quad (4.5.7)$$

Ainsi la teneur en eau (ou en glace) va intervenir explicitement comme paramètre matériaux dans la loi de comportement poroélastique, via  $b_i$ , mais aussi  $N_{ij}$ , et  $\alpha_{\phi_i}$ . Comme vu précédemment (§4.1) dans le cas, le plus courant, d'un mouillage parfait des parois porales par l'eau, à une température donnée (ayant déjà conduit à de la formation localisée de glace) la surfusion capillaire résulte d'un rayon d'équilibre du ménisque eau/glace plus élevé que le rayon du pore à pénétrer. On conçoit donc que, macroscopiquement,  $S_\ell$  traduise la distribution de tailles très différentes de pores et de leur connectivité<sup>14</sup>, hors phénomène de surfusion de l'eau libre dans les plus gros pores (capillaires ou microfissures ou vides d'air entraîné saturés). La poromécanique permet donc bien de prendre en compte l'une des caractéristiques essentielles des géomatériaux (bétons, ciment, certaines pierres, certains sols, etc.) qu'on a choisie de mesurer expérimentalement.

---

<sup>14</sup>Rappelons à nouveau que dans le cas où il n'y aurait pas mouillage parfait des parois par l'eau, il faudrait tenir compte de l'angle de contact à la jonction liquide/solide/paroi, et donc des énergies superficielles correspondantes (par la loi de Young-Dupré), cf. §4.1.



## Mesures de la teneur en eau liquide

La détermination expérimentale de la teneur en eau liquide dans un milieu poreux gelé a déjà été explorée par diverses techniques : résonance magnétique nucléaire [89], calorimétrie à basse température [94]<sup>1</sup>, méthode acoustique [81], ou encore la réflectométrie dans le domaine temporel (RDT) [78]. D'autres travaux sont rapportés dans [29].

### 1. Méthode (diélectrique) capacitive

Comme la RDT, la méthode capacitive exploite les différences de temps de relaxation des molécules polaires permanentes H<sub>2</sub>O entre la phase liquide et la phase solide (glace Ih). La première mesure la vitesse de propagation d'une onde électromagnétique, la seconde la fréquence de résonance. La méthode capacitive a été particulièrement étudiée pour les sols non gelés dans le réseau scientifique et technique du LCPC [82][83], et récemment développée en centrifugeuse [32].

**1.1. Principe de la mesure.** Les molécules H<sub>2</sub>O constituent des dipôles électriques dont les temps de relaxation sont différents en phase liquide et solide. Ces temps de relaxation traduisent le degré de polarisation électrique et donc les constantes diélectriques réelles (ou permittivités) de l'eau et de la glace ordinaire dont les variations avec la fréquence et la température sont montrées sur la figure 5.1.1.

Ces courbes ont été calculées [39] à l'aide du modèle de relaxation diélectrique de Debye valable pour l'eau et la glace [5][54][33][55][69]. Dans ce cas, la permittivité  $\varepsilon_i$  de la glace ( $i = c$ ) et de l'eau liquide ( $i = \ell$ ) est donnée par :

$$\varepsilon_i(\nu, T) = \varepsilon_i^\infty(T) + \frac{\varepsilon_i^s(T) - \varepsilon_i^\infty(T)}{1 + (2\pi\nu\tau_i(T))^2} \quad (5.1.1)$$

où  $\nu$  est la fréquence du champ électrique (en Hz),  $T$  la température (en K),  $\varepsilon_i^s(T) = \varepsilon_i(\nu \rightarrow 0, T)$  et  $\varepsilon_i^\infty(T) = \varepsilon_i(\nu \rightarrow \infty, T)$  sont respectivement les permittivités statique et haute fréquence. Dans la gamme des fréquences radio, ces paramètres ont les valeurs suivantes :  $\varepsilon_c^\infty \simeq 3.2$  de 253 K à 272 K,  $\varepsilon_c^s(T) \simeq \varepsilon_c^\infty + \frac{24620}{T-6.2}$  de 133 K à 272 K,  $\varepsilon_\ell^\infty \simeq 5.7$  en moyenne entre 273 K et 298 K,  $\varepsilon_\ell^s(T) \simeq 87.8e^{-0.0046(T-273.15)}$  de 373 K à 238 K. Dans (5.1.1),  $\tau_i$  est le temps de relaxation des molécules H<sub>2</sub>O et est donné par :

$$\tau_i = \tau_i^0 e^{\frac{-\Delta H_i}{R_g T}} \quad (5.1.2)$$

où  $\Delta H_i$  est l'enthalpie d'activation associée à l'énergie d'une liaison hydrogène et  $\tau_i^0$  est une constante. En se basant sur des mesures fournies dans la littérature, on obtient les valeurs suivantes :  $\Delta H_c \simeq 54525$  J/mol,  $\tau_c^0 \simeq 8.39 \cdot 10^{-16}$  s,  $\Delta H_\ell \simeq 19775$  J/mol, et  $\tau_\ell^0 \simeq 2.87 \cdot 10^{-15}$  s. Notons que nous avons extrapolé ces temps de relaxation à l'eau non-gelée jusqu'à -40 °C.

De cette façon, la figure 5.1.1 montre que, entre 1 MHz et 1 GHz, la constante diélectrique de la glace est égale à sa permittivité optique (polarisation électronique)  $\varepsilon_i^\infty = 3.2$  tandis que celle de l'eau liquide est toujours égale à sa valeur statique (polarisation par orientation)  $\varepsilon_\ell^s$  comprise entre 80 et 105 en fonction de la température. Quant aux valeurs de la constante diélectrique réelle de l'air et du squelette solide minéral (excepté les C-S-H), des essais à vide et avec des échantillons secs indiquent qu'elles sont quasiment indépendantes de la température (de 20 à -40 °C) et du même ordre de grandeur que celle de la glace (pour l'air ou la vapeur d'eau,  $\varepsilon_a = \varepsilon_v = 1$ ).

<sup>1</sup>mais impossible d'oublier la contribution majeure apportée par l'équipe de M. Brun [13][14][15].

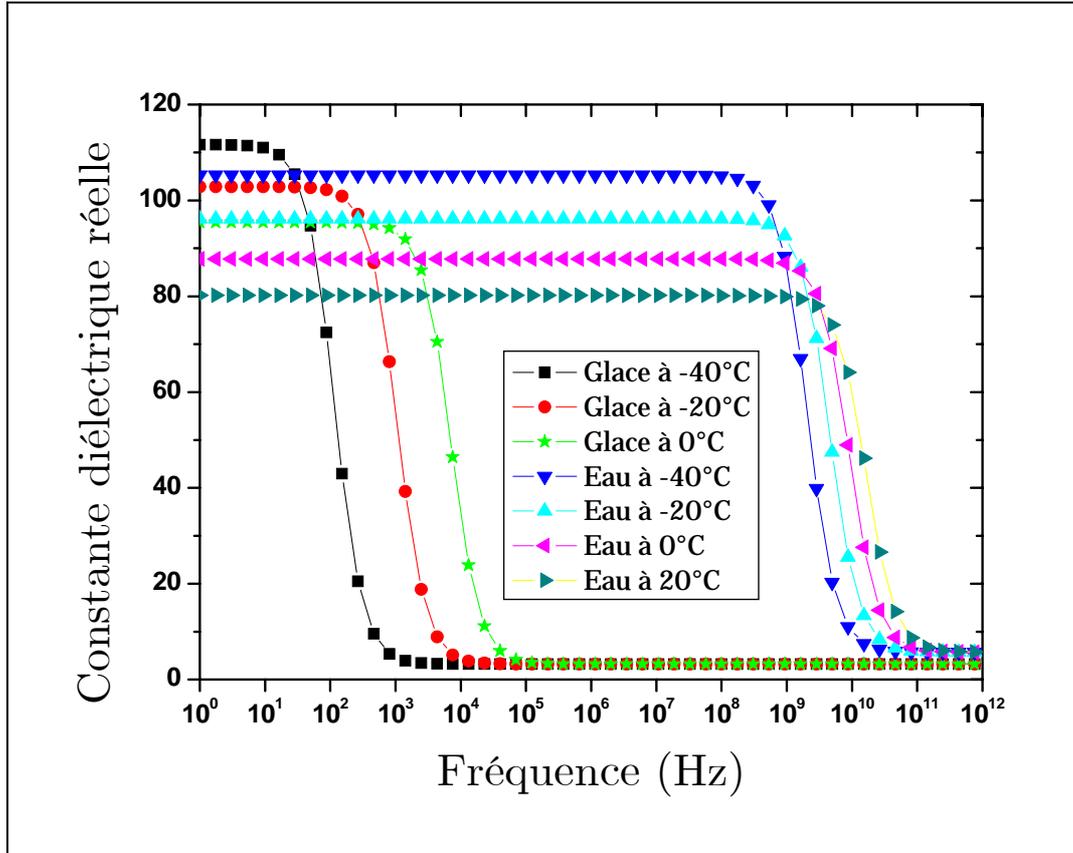


FIG. 5.1.1. Dispersion en fréquence de la constante diélectrique réelle de l'eau et de la glace.

La méthode capacitive consiste à mesurer la capacité électrique d'un échantillon, généralement à des fréquences comprises entre 10 MHz et quelques centaines de MHz. La capacité constituée par le matériau entre deux électrodes planes est mise en parallèle avec un oscillateur. L'ensemble forme un circuit oscillant mis en résonance. La fréquence (de résonance), dépendant de la capacité, est accessible via un oscilloscope ou une carte de comptage. La capacité étant proportionnelle à la permittivité de l'échantillon, toute variation de la teneur en eau liquide (par évaporation ou solidification) peut être quantifiée par celle de la fréquence. Enfin, la valeur de fréquence de l'oscillateur étant comprise entre 30 et 50 MHz, l'effet de la conduction ionique et des interfaces électrode-eau sur la fréquence se trouve minimisé [55].

## 1.2. Mise en oeuvre expérimentale.

1.2.1. *Dispositif.* La figure 5.1.2 donne un aperçu visuel de l'appareillage et la figure 5.1.3 en donne le schéma de principe.

L'échantillon est inséré entre deux électrodes planes et circulaires en acier inoxydable de 6 cm de diamètre dont l'espacement est réglable. Le condensateur plan ainsi formé est connecté à un circuit oscillateur. L'ensemble, assimilable à un circuit RLC, est mis en résonance. Le signal reçu passe alors par un diviseur de fréquence afin d'être réduite à une plus basse fréquence (de l'ordre de quelques kHz pour éviter de perturber l'extérieur), qu'on appellera dans la suite fréquence de résonance  $f$ , avant d'être transmis à un oscilloscope digital et à un module d'acquisition. Dans les essais de gel/dégel, l'échantillon est progressivement refroidi par ses deux extrémités, les deux électrodes du condensateur étant fixées à des pistons creux remplis de fluide caloporteur et reliés au cryostat (modèle Huber CC 250 WL). La température est mesurée à chaque électrode par une sonde de platine (Pt 100). L'oscillateur est placé dans l'enceinte de test, de manière à réduire autant que possible la longueur des fils. Sa température



devant être maintenue constante, il est placé dans une cellule hermétique thermostatée. L'acquisition des mesures est réalisée grâce à un compteur (Agilent 34970A) relié à un PC.

1.2.2. *Étalonnage.* Le dispositif expérimental ne permettant de mesurer que la fréquence de résonance en fonction de la température, il est nécessaire d'établir des relations permettant d'en déduire la dépendance entre la constante diélectrique et la température. Ceci a été réalisé après s'être assuré qu'aucune dérive du système de mesure ne se produisait à vide, aussi bien dans le temps (à température constante) qu'en faisant varier la température du dispositif expérimental.

Afin d'éviter les effets de bord des électrodes, il est préférable d'utiliser des échantillons dont le diamètre est inférieur à celui des armatures (par exemple  $d = 4$  cm pour l'échantillon et  $D = 6$  cm pour les électrodes). Puisqu'une zone des électrodes n'est pas en contact avec l'échantillon, la mesure de la capacité va être en quelque sorte "faussée". Notons alors par  $C_{mes}$ ,  $C_{bord}$ , et  $C_{éch}$  respectivement la capacité de l'ensemble "électrode + échantillon", de la zone des électrodes qui n'est pas en contact avec l'échantillon (de surface  $S$ ), et de la zone qui est en contact avec l'échantillon (de surface  $s$ ), comme indiqué sur la figure 5.1.4. Nous avons (cf. annexe C.1.2 de [35]) :

$$C_{mesurée} = FC_{bord} + C_{éch} \quad (5.1.3)$$

où  $F$  est le facteur de correction dû aux effets de bord ( $F \approx -2,234 (2e/D)^2 + 1,1848 (2e/D) + 1,006$  [72], avec  $e$  la distance entre les deux électrodes). Utilisant alors la relation classique entre capacité plan et constante diélectrique  $\varepsilon$ , on obtient alors :

$$\varepsilon = \frac{C_{mesurée}e}{\varepsilon_0 S} - F \frac{S}{s} \quad (5.1.4)$$

où  $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi}$  nF/m est la permittivité du vide.

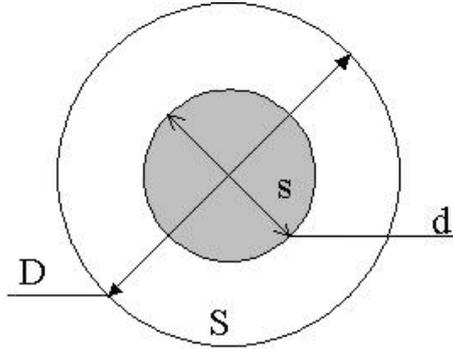


FIG. 5.1.4. Schéma d'une électrode de section  $s + S$  ayant un échantillon de section  $s$  en son centre.

Le dispositif expérimental mesure la fréquence de résonance (réduite)  $f$ . Celle-ci dépend de la capacité totale de l'échantillon, des câbles électriques et de l'oscillateur. À cause de l'impossibilité de séparer exactement ces contributions, la courbe de calibration donnant  $C_{éch}$  en fonction de  $f$  a été obtenue expérimentalement en utilisant des échantillons de constante diélectrique connue (pastilles de PVC, pastilles de verre, cristallisoirs en verre remplis par des fluides de constantes diélectriques bien connue, différentes distances entre les 2 électrodes à l'air libre). La relation ainsi obtenue est linéaire :

$$C_{éch}[\text{pF}] \approx -0.018 f[\text{Hz}] + 113.6. \quad (5.1.5)$$

Pour chaque échantillon dont la géométrie et les dimensions sont connues,  $f$  est enregistrée et convertie en  $\varepsilon$  par (5.1.4) et (5.1.5) aussi bien en condition de séchage isotherme qu'en condition non-drainée anisotherme.

### 1.3. Méthodes d'analyse des résultats expérimentaux.

1.3.1. *Problème de base posé par l'étude en gel/dégel.* En gel/dégel, le dispositif expérimental ne permet que de mesurer la constante diélectrique du matériau en fonction de sa température  $T$ . On ne peut, en effet, avoir accès directement à la proportion eau liquide/glace puisqu'on peut seulement mesurer la masse d'eau totale de l'échantillon qui, elle, reste constante. Pour y remédier, on mesure, à 20°C, la permittivité  $\varepsilon$  en fonction de la teneur en eau liquide  $S_\ell$  (rapport entre le volume occupé par l'eau liquide sur le volume poreux  $V_p$ ) obtenue par séchage progressif des échantillons. On élimine ensuite la variable permittivité entre les essais en gel/dégel et en séchage afin d'estimer la fonction  $S_\ell(T)$ . On peut le faire directement pour obtenir une estimation grossière [38] ou bien tenir compte de la différence entre la constante diélectrique de la vapeur d'eau ( $\varepsilon_v = 1$ ) et celle de la glace ( $\varepsilon_c \simeq 3.2$ ). Plusieurs modèles classiques d'homogénéisation de diélectriques hétérogènes et indéformables ont été testés [40]. Comme en séchage, toutes nos courbes expérimentales  $\varepsilon(S_\ell)$  se révèlent être affines sur toute la gamme  $S_\ell \in [0; 1]$ , notre choix [36] s'est finalement porté sur le modèle de Lichtenecker, le seul que nous ayons pu adapter pour obtenir une telle affinité.

1.3.2. *Le modèle de Lichtenecker : une clé pour combiner essai en séchage et en gel/dégel.* Le modèle de Lichtenecker est un modèle auto-cohérent basé sur la théorie des milieux effectifs, couramment utilisé pour décrire le comportement diélectrique des sols [92][93][12]. Aucune phase (de permittivité  $\varepsilon_i$  et de fraction volumique  $\phi_i$ ) n'est privilégiée et le réseau poreux y est considéré comme un mélange d'ellipsoïdes. Un paramètre  $\alpha$  compris entre -1 et 1 traduit la distribution des pores suivant leur géométrie et leur orientation. Pour  $\alpha = -1$ , le réseau poreux est constitué de lamelles orientées parallèlement aux électrodes. Pour  $\alpha = 1$ , il est constitué de lamelles perpendiculaires aux électrodes. Lorsque  $\alpha = 0$ , aucune orientation ni géométrie elliptique particulière de pore n'est privilégiée : chaque pore est supposé sphérique. Son expression est (démonstration dans [92]) :

$$\varepsilon = \left( \sum \phi_i \varepsilon_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \quad \text{avec } \alpha \in [-1; 0[ \cup ]0; 1] \\ \varepsilon = \prod \varepsilon_i^{\phi_i} \quad \text{pour } \alpha = 0 \quad (5.1.6)$$

À l'échelle mésoscopique distinguant la matrice des pores, nous ne privilégions ni orientations, ni formes de pores. Nous prenons donc  $\alpha = 0$ , soit :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \varepsilon_p^\phi \quad (5.1.7)$$

où  $\varepsilon_p$  est la constante diélectrique (du contenu) des pores de fraction volumique égale à la porosité  $\phi$  et  $\varepsilon_m$  est la constante diélectrique de la matrice. Reste le problème du calcul de la permittivité des pores, eux-même mélange de plusieurs constituants. Après avoir vérifié expérimentalement que le milieu poreux partiellement séché est assimilable à un milieu poreux saturé par un fluide homogène équivalent au mélange liquide-air, nous appliquons alors (5.1.6) avec  $\alpha = \phi$  au pore contenant de l'eau (de fraction volumique égale à  $S_\ell$ ) et de la vapeur (de fraction volumique  $S_v = 1 - S_\ell$ ) :

$$\varepsilon_p = \left( S_\ell \varepsilon_\ell^\phi + S_v \varepsilon_v^\phi \right)^{1/\phi} \quad (5.1.8)$$

afin que, de (5.1.7), nous obtenions une relation affine entre la constante diélectrique  $\varepsilon$  de l'échantillon et sa teneur en eau  $S_\ell$  :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \left( S_\ell \varepsilon_\ell^\phi + (1 - S_\ell) \varepsilon_v^\phi \right). \quad (5.1.9)$$

Rappelons que la constante diélectrique de la vapeur d'eau est assimilée à celle de l'air, soit  $\varepsilon_v = 1$ .

Nous supposons alors que cette relation est généralisable au mélange liquide-glace. Ainsi, en notant  $\varepsilon_{n\ell}$  la constante diélectrique de la phase non liquide (i.e. vapeur ou glace), et en remarquant que  $S_l = 1 - S_{n\ell}$ , (5.1.8) devient :

$$\varepsilon_p = \left( S_\ell \varepsilon_\ell^\phi + S_{n\ell} \varepsilon_{n\ell}^\phi \right)^{1/\phi}. \quad (5.1.10)$$

Finalement, la combinaison de (5.1.7) et de (5.1.10) fournit une relation affine, cohérente avec les résultats expérimentaux en séchage, liant la constante diélectrique globale et la saturation de la phase

non mouillante :

$$\varepsilon = \varepsilon_m^{1-\phi} \left( S_\ell \varepsilon_\ell^\phi + S_{nl} \varepsilon_{nl}^\phi \right). \quad (5.1.11)$$

1.3.3. *Cas des milieux poreux simples* [39]. Le traitement de données présenté précédemment peut être directement appliqué dans le cas de milieux poreux diélectriquement simples comme les billes de verre frittées saturées en eau distillée. Ainsi nous avons trouvé qu'en séchage :

$$\varepsilon \simeq 2.9 + 13.8S_\ell, \quad (5.1.12)$$

ce qui, comparé à (5.1.9), permet de calculer que  $\varepsilon_m \simeq 5.9$  et  $\varepsilon_\ell \simeq 79.6$  à 20 °C. La figure 5.1.5 montre les évolutions de la fréquence de résonance, de la température de l'échantillon, et celle imposée par les électrodes, en fonction du temps. Utilisant alors (5.1.4) et (5.1.5) pour calculer la variation de la permittivité de l'échantillon  $\varepsilon^*(T)$  au cours du gel/dégel, la teneur en glace peut alors être estimée par inversion de (5.1.11), avec  $\varepsilon_{nl} = \varepsilon_c$  :

$$S_c(T) = 1 - \left( \frac{\varepsilon^*(T)}{\varepsilon_m^{1-\phi}} - \varepsilon_c^\phi \right) \left( \varepsilon_\ell^\phi - \varepsilon_c^\phi \right)^{-1}, \quad (5.1.13)$$

permettant ainsi de convertir la figure 5.1.5 en figure 5.1.6. Notons que nous retrouvons un comportement au gel/dégel de l'eau interstitielle des billes de verre frittées similaire à celui de l'eau libre.

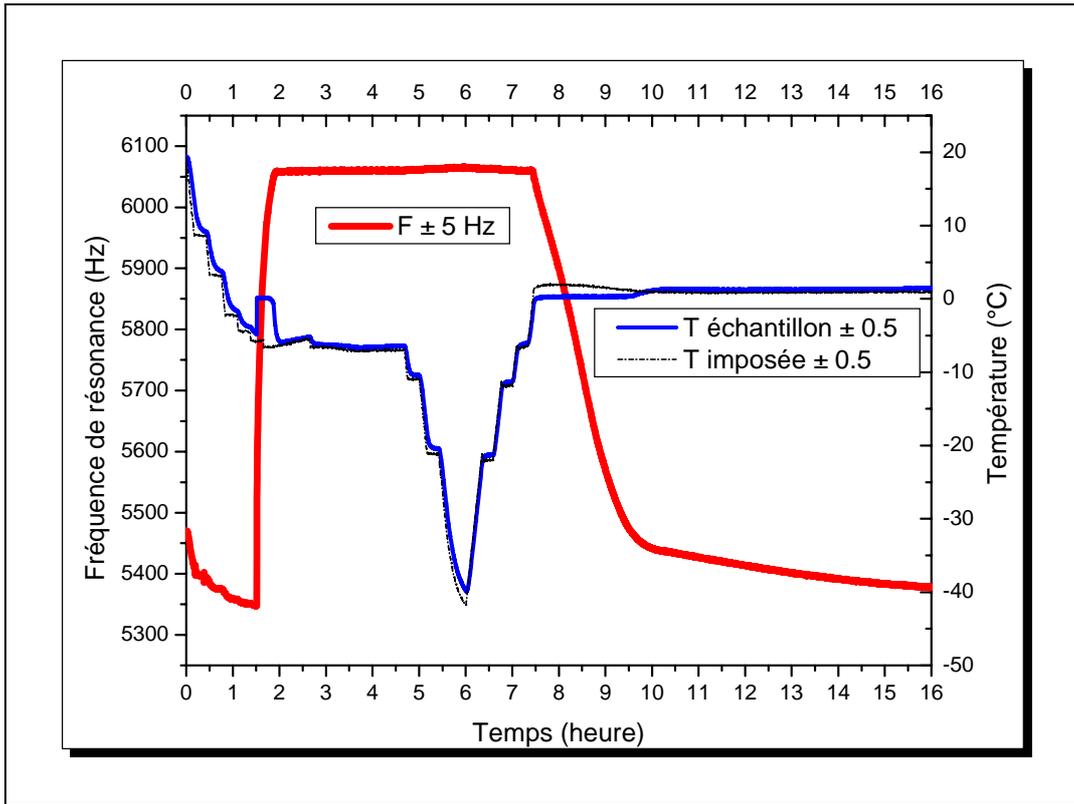


FIG. 5.1.5. Gel et dégel de billes de verre frittées : évolution de la fréquence de résonance (réduite) fournie par la méthode capacitive, avec la température au cours du temps.

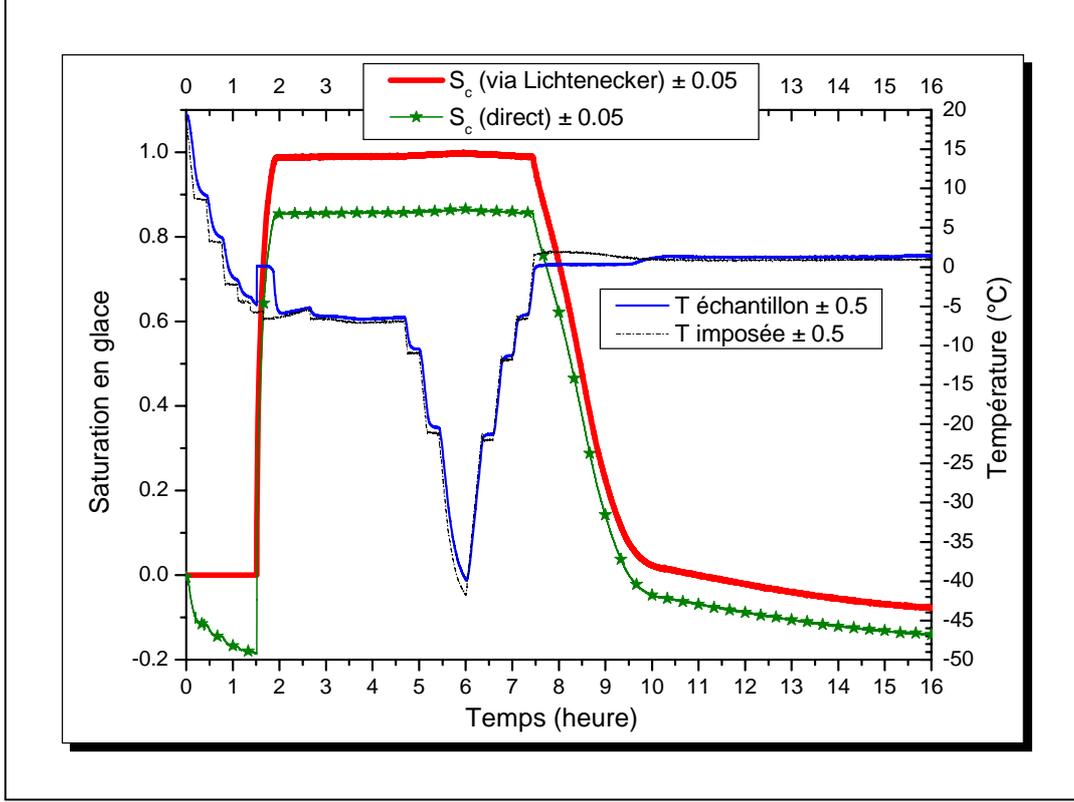


FIG. 5.1.6. Gel et dégel de billes de verre frittées : évolution de la teneur en glace. On constate que la non-prise en compte de la microstructure et des valeurs des constantes diélectriques de chaque constituant du milieu poreux, conduit à une sous-estimation de  $S_c$ .

1.3.4. *Cas des milieux poreux complexes* [36]. Pour des matériaux complexes tels que les pâtes de ciment, les constantes diélectriques de l'eau alcaline des pores et de la matrice solide ne sont cependant pas connues et n'ont pas pu être obtenues expérimentalement, ce qui ne permet pas d'appliquer directement la procédure précédente. Afin de contourner cette difficulté, on mesure la constante diélectrique de pcd en fonction de leur degré de saturation initial et de la température. On trouve expérimentalement que la permittivité dépend alors bilinéairement de  $S_\ell$  et de  $T$  et, en particulier, qu'aucune formation de glace n'est observée jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$  pour un degré de saturation initial  $S_\ell < 0.5$ , ce qui a été aussi observé dans [56]. Si on suppose alors que cette eau non-gelée, en équilibre avec de la vapeur, a le même comportement diélectrique que l'eau non-gelée, en équilibre avec la glace, dans des pâtes de ciment soumis au gel/dégel, alors, en faisant appel au modèle de Lichtenecker sous la forme (5.1.11), on trouve que (Annexe C) :

$$\varepsilon = AS_\ell T + BT + CS_\ell + D \quad (5.1.14)$$

$$A = a - b(\varepsilon_c^\phi - 1); B = b\varepsilon_c^\phi; C = c - d(\varepsilon_c^\phi - 1); D = d\varepsilon_c^\phi$$

où  $(a, b, c, d)$  sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires  $\varepsilon(T, S_\ell = 1)$  et  $\varepsilon(T, S_\ell = 0)$  mesurées expérimentalement sur des pâtes de ciment de porosité  $\phi$ . Il ne reste plus ensuite qu'à injecter la relation  $\varepsilon^*(T)$  obtenue expérimentalement en gel/dégel dans (5.1.14) pour déterminer la fonction d'état thermodynamique  $S_\ell(T)$ .

Les figures 5.1.7 et 5.1.8 montrent l'évolution de la teneur en eau liquide de deux pâtes de ciment CEM I CPA 52.5 N CP2 de  $E/C=0.4$ . Elles ont été toutes les deux fabriquées avec de l'eau distillée puis, un jour après coulage, stockées dans une ambiance à humidité relative de  $95 \pm 5\%$  pendant 6 mois. L'échantillon P1 a été ensuite saturé avec de l'eau dégazée à 3kPa puis testé. L'échantillon P2 a

été séché à 50 °C dans un four avant d'être saturé comme P1. Ces figures indiquent que P2 gèle plus facilement que P1, ce qui s'explique par la microfissuration induite par le séchage : la porosité de gel se trouve alors réduite au profit de la porosité capillaire dans laquelle la formation de glace est facilitée. Des résultats, similaires et cohérents avec certains travaux de la littérature, ont été obtenues avec des pâtes de ciment de E/C=0.4 ou 0.5 [36][35].

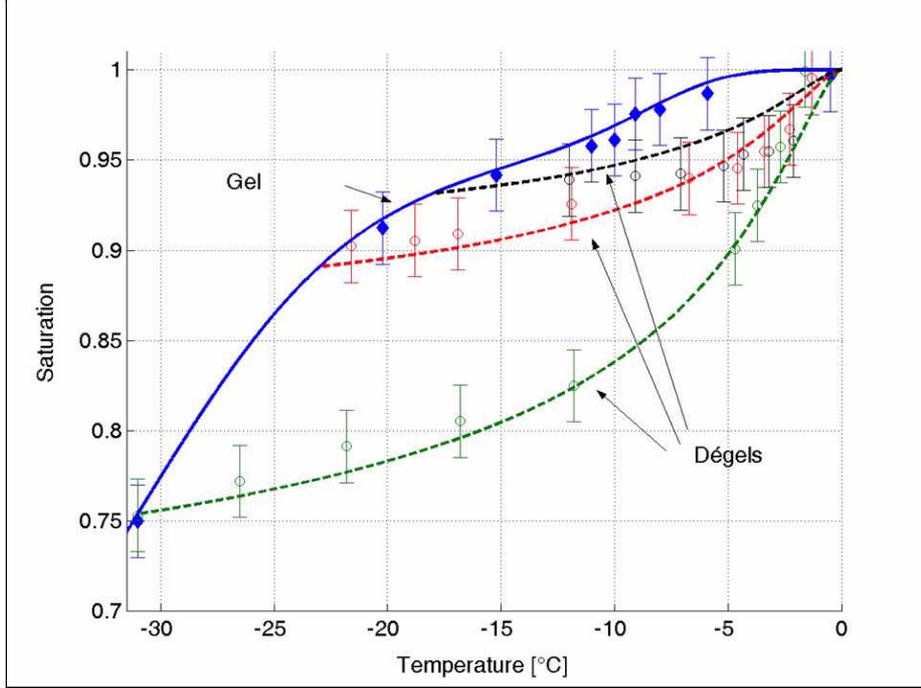


FIG. 5.1.7. Degré de saturation en eau non-gelée en fonction de la température de la pâte de ciment P1 saturée en eau.

1.3.5. *Cryoporosimétrie* [15]. La relation entre le rayon  $r$  d'un pore (sphérique) et la température de coexistence liquide/solide à l'équilibre est donnée par une relation de type Thomson-Gibbs de (4.1.7) et (4.2.2)<sup>2</sup> :

$$r = 2\gamma \left( S_f \theta + C_f \left( T \ln \frac{T_0}{T} - \theta \right) \right)^{-1} + e(\theta) \quad (5.1.15)$$

où  $T_0 = 273.15$  K,  $\gamma \simeq 0.036 + 0.00025(T_0 - T)$  J/m<sup>2</sup> est l'énergie d'interface (sphérique) eau/glace utilisée dans [95][96],  $S_f \simeq 1.2$  MPa/K est l'entropie de fusion par unité de volume de glace,  $C_f \simeq 2.14$  MPa/K est la différence entre les capacités calorifiques de l'eau et de la glace par unité de volume de glace, et

$$e \simeq 19.7 \sqrt[3]{1/\theta} \quad (5.1.16)$$

est l'épaisseur en Å de la fine couche d'eau non-gelable (entre le cristal de glace et les parois du pore) [37]. Notons qu'en raison des incertitudes expérimentales (notamment à  $\theta \pm 0.5$  °C), l'erreur relative sur  $r$  devient importante (supérieure à 17%) au-delà de 20 nm.

La détermination du rayon réel des pores ne peut cependant être effectuée qu'en combinant la relation (5.1.14) avec la courbe  $S_\ell(T)$  en dégel. Une première raison tient à la surfusion dont la cessation à une température voisine de 0 °C, phénomène qui n'est pas décrit par (5.1.15), conduit à la formation de glace dans un ensemble de pores de grands rayons. Une deuxième raison, plus essentielle, tient au fait que les pâtes de ciment ont un réseau poreux ouvert dans lequel des pores de tailles différentes sont

<sup>2</sup>On rappelle qu'en général l'eau mouille totalement les parois des pores. Autrement dit, la quantité  $r - e$  est le rayon gelable du pore.

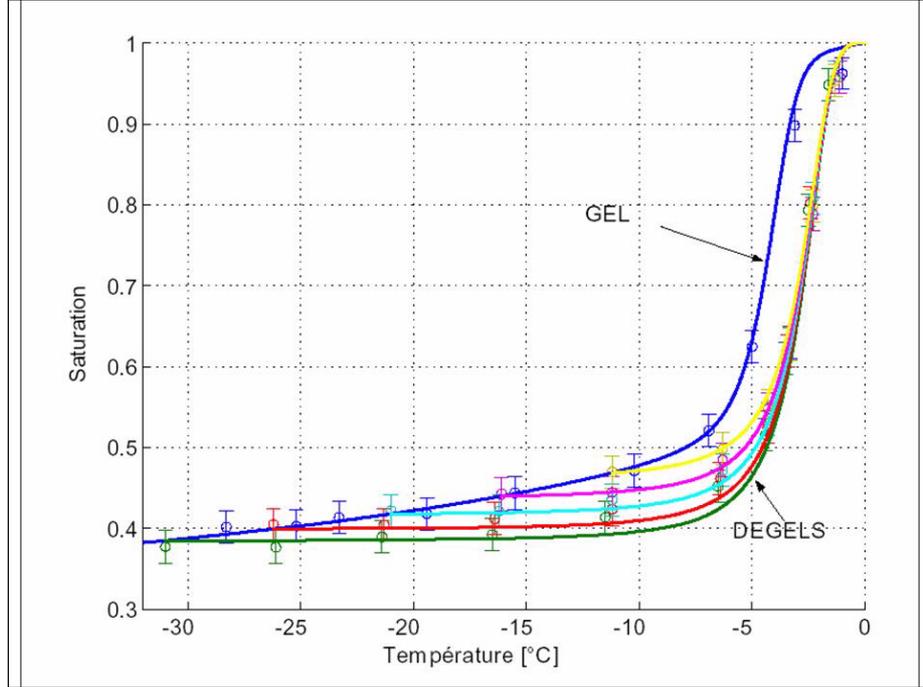


FIG. 5.1.8. Degré de saturation en eau non-gelée en fonction de la température de la pâte de ciment P2 saturée en eau. Contrairement à P1, P2 a subi une étape de préséchage.

connectés entre eux. En condition de refroidissement, la glace qui s'est déjà formée dans des pores à une certaine température négative ne peut se propager dans un autre pore dont l'entrée est de rayon plus petit. Il faut alors abaisser la température suffisamment pour que la glace puisse y pénétrer : à la courbe  $S_\ell(T(r))$  en gel associera alors au rayon d'entrée le vrai rayon du pore, conduisant à une surestimation des plus petits pores. En revanche, en dégel, chaque pore fond à la température associée au rayon donné par (5.1.15) car le phénomène de surchauffe de la glace est impossible. En combinant alors la courbe  $S_\ell(T_r)$  en dégel avec la relation (5.1.15) et en utilisant le fait que  $S_\ell = 1 - \frac{V_c}{V_p}$ , on peut alors calculer la fonction de distribution des rayons de pores (gelés)  $\frac{dV_c}{dr}(r)$ , comme illustré sur la figure 5.1.9.

La figure 5.1.9 montre un exemple d'application de la cryoporosimétrie par méthode capacitive sur des pâtes de ciment de  $E/C=0.4$  et  $E/C=0.5$  en dégel. Cette technique permet ainsi d'explorer essentiellement les petits pores capillaires et les pores interlamellaires (ou inter-cristallites) des C-S-H. De manière analogue à la fusion, la sorption d'eau sous forme de vapeur dans un poreux se décrit par un équilibre thermodynamique entre deux phases (vapeur/liquide) et par l'existence d'une couche d'eau adsorbée. La méthode BJH exploite alors les courbes ISDEV (en désorption) en utilisant la loi de Kelvin (2.1.8) et la courbe  $t$  de Hagymassy [47], donnant l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative  $h_R$ , qui se révèle adaptée aux pâtes de ciments [8]. En utilisant l'appareil AGLAE du LMSGC, on a ainsi pu estimer la distribution porale de pâtes de ciment : la figure 5.1.9 montre la concordance entre les deux méthodes.

## 2. Résonance Magnétique Nucléaire

Les méthodes dites classiques (calorimétrie, diélectrique, ou acoustique) permettent essentiellement de faire des mesures macroscopiques et nécessitent des préparations invasives des échantillons afin de pouvoir en estimer la teneur en eau non gelée. Aussi, afin d'analyser et de quantifier les phénomènes physiques et mécaniques accompagnant, à différences échelles spatiales et temporelles, le changement

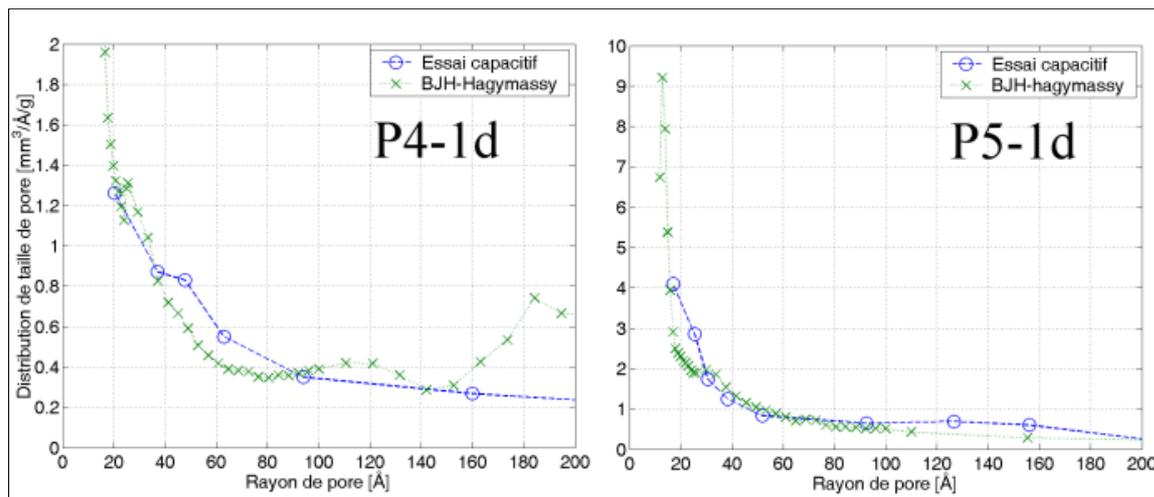


FIG. 5.1.9. Distribution de tailles de pores obtenue par la méthode capacitive et la méthode BJH. P4-1d :  $E/C=0.4$ ; P5-1d :  $E/C=0.5$ .

de phase eau/glace en milieux poreux, nous nous sommes lancés dans la mise au point d'une nouvelle technique non-destructive de caractérisation au gel/dégel de géomatériaux dans le spectromètre-imageur par résonance magnétique (IRM/RMN) du LMSGC.

Actuellement, l'idée conductrice repose sur le fait qu'en RMN la glace ne donne aucun signal visible par des séquences appropriées car son temps de relaxation est inférieur de plusieurs ordres de grandeur à celui de l'eau (liquide). On peut donc espérer évaluer, au premier ordre, la fraction de glace par différence par rapport à l'état totalement dégelé. La spécificité de l'équipement du LMSGC est de permettre en outre de faire une cartographie des zones gelées au sein de l'échantillon.

L'enjeu consiste donc à construire un système thermostaté dans l'espace offert par l'appareil (tunnel d'accès de 40 cm de diamètre pour une zone de travail de 20cm de diamètre) de telle sorte que le signal mesuré puis traité, ne dépende idéalement que de la teneur en eau liquide au sein de l'échantillon.

Le travail effectué se décompose en 3 parties : (i) étude de faisabilité avec notre spectromètre-imageur par résonance magnétique ; (ii) recherche et conception d'un système thermostaté, adapté aux caractéristiques géométriques actuelles du spectromètre, qui permette de contrôler la température de l'échantillon ; (iii) procédure de traitement des données en vue d'une estimation quantifiée de la teneur en eau dans les matériaux cimentaires.

**2.1. Étude de faisabilité.** Il s'agissait d'abord de trouver des paramètres de séquences RMN appropriés pour distinguer la glace de l'eau, sans effets de confinement. Il a aussi fallu concevoir et installer un premier système permettant de suivre le dégel d'un échantillon tout en étant capable de mesurer la température avec le minimum de bruit (dans les 2 sens). Nous avons réussi à paramétrer les séquences d'écho de spin de façon à distinguer la glace de l'eau libre lors du dégel de divers échantillons. En voici quelques exemples.

2.1.1. *IRM 2D glaçon/eau libre.* La figure 5.2.10 montre des images en 2D de la glace et de l'eau liquide pendant le dégel de la solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  à 0,03 mol/l. L'ajout de ce soluté permet d'accélérer le temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ) de l'eau. Ceci permet de diminuer le temps de mesure et de se mettre dans les mêmes conditions de mesure que pour l'eau libre interstitielle.

2.1.2. *Profil 1D de teneur en eau et en glace dans des billes de verre frittées.* Toujours par des séquences d'écho de spin, on a pu mesurer des profils 1D de teneur en eau liquide pendant le dégel d'un échantillon de billes de verre frittées, comme indiqué sur la figure 5.1.12a. La résolution est meilleure

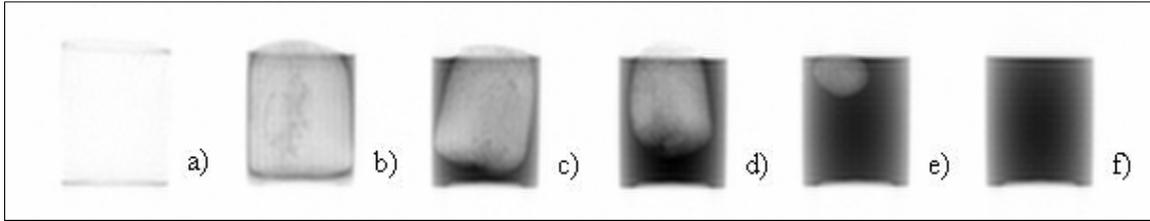


FIG. 5.2.10. Images en 2D après a) 0 h ; b) 1 h ; c) 2 h ; d) 2 h40 min ; e) 4 h ; f) 4 h45 min du dégel de la solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  à 0,03 mol/l. Les régions en noir représentent l'eau liquide, et les régions en blanc dans la région de l'échantillon représentent la glace. Pleine échelle = 10 centimètres, nombre de pixels = 64 dans chaque direction.

que 0,5 mm. L'ordonnée représente la masse de l'eau divisée par le volume de l'échantillon. À la fin du dégel (à 6 h), le profil représente la variation de porosité  $\phi$  de l'échantillon, en supposant que la densité de l'eau des pores est  $1 \text{ g/cm}^3$ . Cette hétérogénéité est confirmée par un essai d'absorption d'eau (pesée) de deux disques, l'un pris en bas ( $\phi = 0.35$ ) et l'autre en haut du même échantillon ( $\phi = 0.22$ ).

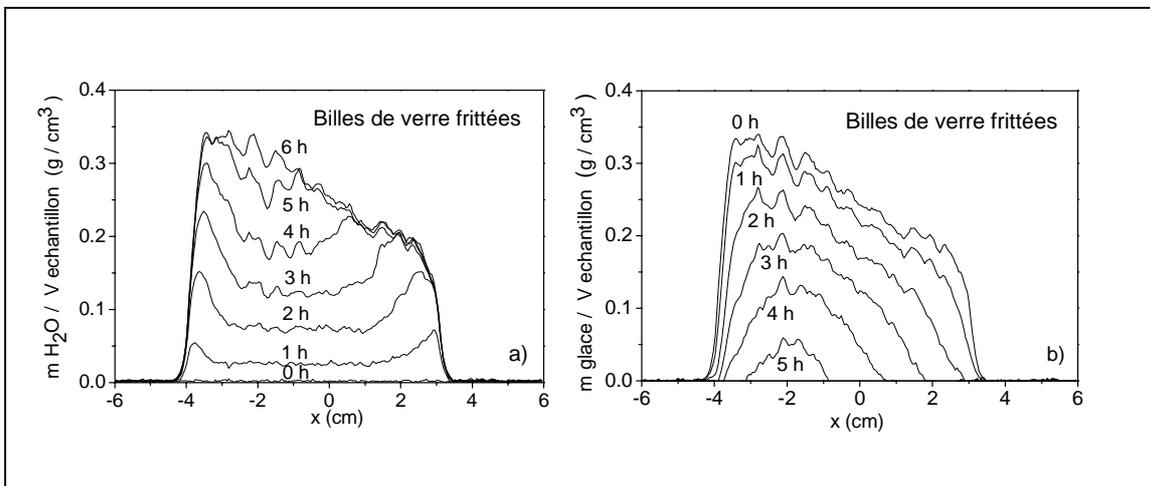


FIG. 5.2.11. Profils 1D lors du dégel de billes de verre frittées : a) teneur en eau liquide ; b) contenu en glace. Le dernier profil (à 6 h, figure de gauche) représente la variation de porosité de l'échantillon saturé.

Les résultats montrent que le dégel progresse à partir des faces supérieure et inférieure de l'échantillon : la glace reste plus longtemps en son centre. Le dernier profil (à 6 h) indique que la porosité varie le long de l'échantillon, ce qui s'explique par l'effet de la gravité pendant la fabrication des billes de verre frittées (sous haute température). Les irrégularités dans le signal sont reproductibles d'un profil à l'autre. Elles ne proviennent donc pas d'un bruit de signal, mais des caractéristiques microstructurales de l'échantillon (variations locales de la porosité).

Dans la figure 5.1.12b sont présentés les profils 1D de la teneur en glace, obtenus par la soustraction de chaque courbe de la figure 5.1.12a de cette dernière (à 6 h) pour laquelle seule de l'eau liquide est présente.

2.1.3. *Pâtes de ciment blanc*. Dans le cas de l'eau libre (contenue dans un petit bécier ou dans des billes de verre frittées), nous avons ainsi pu obtenir des images 2D et des profils 1D de teneur en eau liquide par séquences d'écho de spin. Dans le cas du gel/dégel des pâtes de ciment, nous avons dû recourir à la technique classique SPI (Single Point Imaging) car le temps de relaxation de l'eau des ciments est beaucoup plus court que celui de l'eau libre.

La figure 5.2.12 montre l'évolution de la température au cœur et au bord d'un échantillon de pâte de ciment blanc ( $E/C=0.4$ ) durant son dégel. On remarque que la température est presque uniforme (différence en général très inférieure à  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en raison d'une isolation thermique sur toutes les surfaces de l'échantillon.

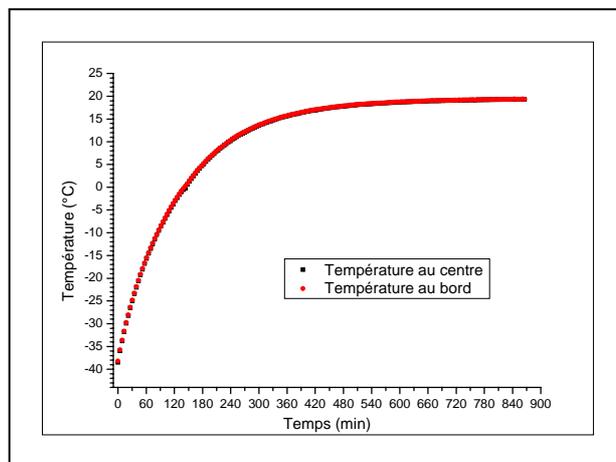


FIG. 5.2.12. Évolution de la température dans une pâte de ciment blanc en dégel.

Après quelques premières mesures de signal SPI, nous avons effectué une analyse théorique complémentaire de la technique SPI pour des essais à température variable, ce qui nous a permis notamment d'identifier puis de soustraire des bruits parasites et l'effet de la température induite par la loi de Curie sur la susceptibilité magnétique. La figure 5.2.13 montre l'évolution ainsi obtenue du profil de teneur en eau non gelée avec la température pour une pâte de ciment blanc ( $E/C=0.4$ ) : on y constate la présence d'eau liquide à des températures aussi basses que  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  puis une fusion progressive de glace par surfusion capillaire. Notons cependant que la précision ainsi atteinte n'est pas encore très bonne en raison d'une dépendance inattendue envers la température du signal traité à partir de la SPI implémentée par le fabricant, phénomène particulièrement manifeste aux températures positives. Il a donc été décidé de développer notre propre technique SPI (Stéphane RODTS).

**2.2. Conception d'un système thermostaté.** Nous avons aussi mené la recherche et la conception d'un premier système thermostaté adapté aux caractéristiques géométriques actuelles du spectromètre. L'objectif est de pouvoir contrôler la température de l'échantillon aussi bien en dégel qu'en gel. L'année 2007 a été consacrée à la fabrication, parfois en sous-traitance, et à la résolution de problèmes techniques survenant à certaines étapes de l'assemblage, de ce dispositif dont la figure 5.2.14 rappelle le schéma de principe : cellule à double paroi enveloppant l'échantillon avec circuit de refroidissement par cryostat. Le fluide caloporteur choisi est du GALDEN HT110 SOLVAY© en raison de son absence d'influence sur le signal RMN. En revanche, ce fluide est très volatil et a un très fort pouvoir mouillant (tension de surface très faible), ce qui nécessite une circulation en circuit fermé et une attention particulière sur le choix des connectiques et des joints.

Les premiers tests ont été réalisés avec le système décrit dans la figure 5.2.14, ce qui nous a permis d'identifier les principaux problèmes techniques : condensation hors de l'échantillon, pertes thermiques importantes (il ne permet que de descendre à une température supérieure à  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  au niveau de l'échantillon, avec une précision moins bonne que  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ce qui interdit une mesure significative des distributions de tailles de pores supérieure à  $50\text{ nm}$ ).

**2.3. Les sels...** En liaison avec la thèse de doctorat de Qiang ZENG démarrée en novembre 2007, nous avons aussi commencé à réfléchir à l'étude par IRM/RMN (collaboration de Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE) du rôle des sels dans le gel/dégel des matériaux cimentaires, avec en ligne de mire le problème de cryoécaillage.

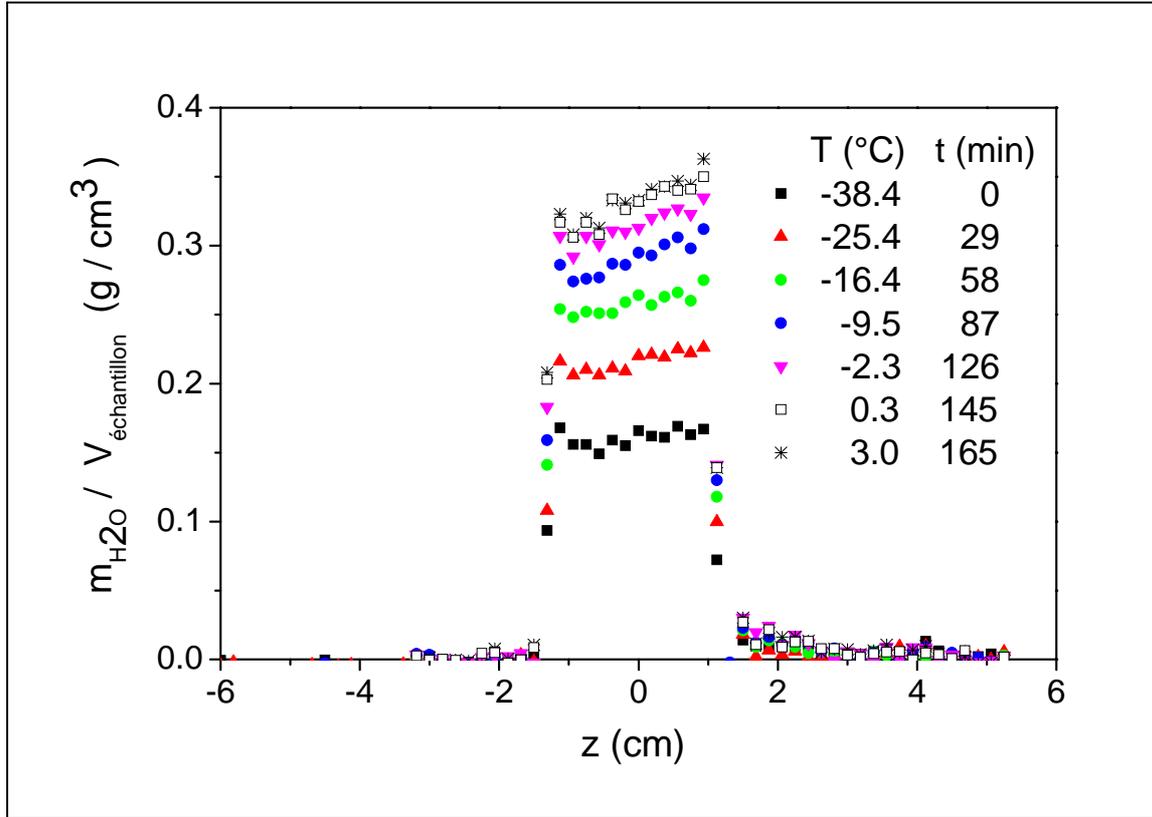


FIG. 5.2.13. Évolution de la teneur en eau non gelée en fonction de la température et de l'épaisseur  $z$  d'un échantillon de pâte de ciment blanc ( $-1.2 \text{ cm} \leq z \leq 1.2 \text{ cm}$ ) en dégel. Le temps  $t$  correspond à l'instant initial de chaque séquence SPI de durée 199 s.

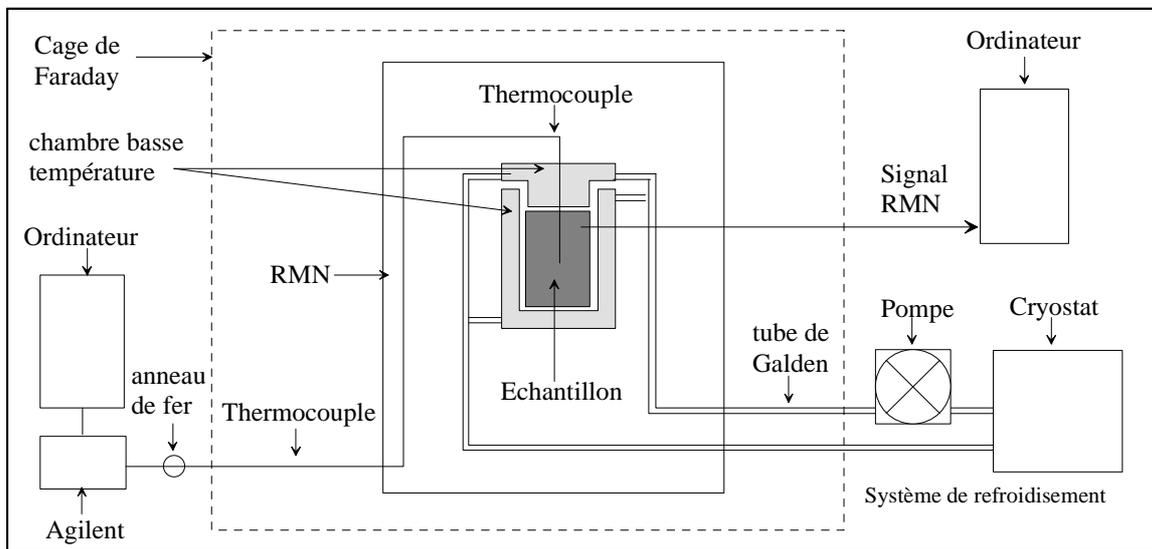


FIG. 5.2.14. Schéma de principe du système thermostaté inséré dans l'IRM. L'échantillon peut avoir un diamètre compris entre 4 et 5 cm et une épaisseur entre 5 et 8 cm. Ces dimensions sont adaptées au spectromètre actuel (aimant permanent, bobine de gradient, antenne de réception du signal RMN).



## Cryoécaillage

### 1. ... Sans sels : c'est possible, mais sous fort gradient thermique !

On cherche à savoir comment une structure peut s'endommager lorsqu'elle est soumise à des cycles de gel/dégel sur sa surface extérieure alors que sa température au cœur reste constante. En particulier, on s'est posé la question de savoir si des gradients thermiques dans une structure en béton pourraient conduire à de l'écaillage (sans sels de déverglaçage déposés préalablement en surface) : c'est un problème analogue à la déstructuration superficielle des sols soumis au gel (vertical) unidimensionnel, excepté le phénomène des lentilles de glace, très peu probable dans le cas de matériaux très cohésifs comme les ciments et bétons.

**1.1. Observations expérimentales.** En adaptant le dispositif de la méthode capacitive, on a soumis des échantillons cylindriques de pâte de ciment initialement saturé en eau à un fort gradient thermique unidimensionnel (jusqu'à  $1.5^\circ\text{C}/\text{mm}$ ) en fixant la température à  $10^\circ\text{C}$  sur sa surface inférieure ( $x = L$ ) et en imposant un cycle de gel/dégel sur sa surface supérieure ( $x = 0$ ), comme indiqué sur la figure 6.1.1.

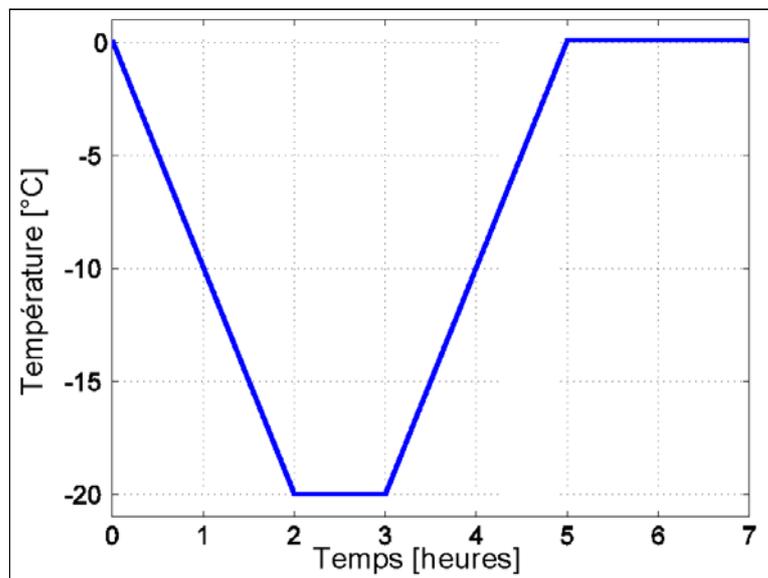


FIG. 6.1.1. Cycle de gel/dégel imposé à la surface supérieure des échantillons.

Les figures 6.1.2 et 6.1.3 montrent l'évolution de l'endommagement des échantillons P1 et P2 au cours des cycles de gel/dégel. Rappelons (cf. §1.3.4) que P1 et P2 sont deux pâtes de ciment (CEM I CPA 52.5 N CP2,  $E/C=0.4$ ) issus de la même gachée mais que P2 a subi un préséchage à  $55^\circ\text{C}$  pendant 2 semaines (avant resaturation pour les tests).

Les conditions aux limites thermiques (de type Dirichlet) étant identiques pour tous ces essais et la pcd de toutes les éprouvettes issue de la même gachée, cette différence d'endommagement au gel/dégel

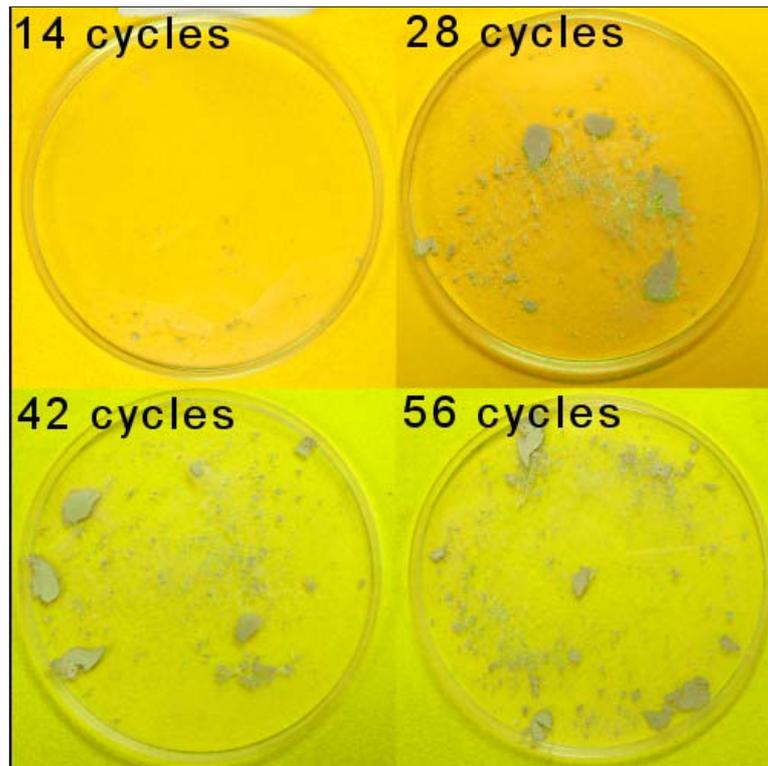


FIG. 6.1.2. Photographies des écailles récoltées avec l'échantillon P1.

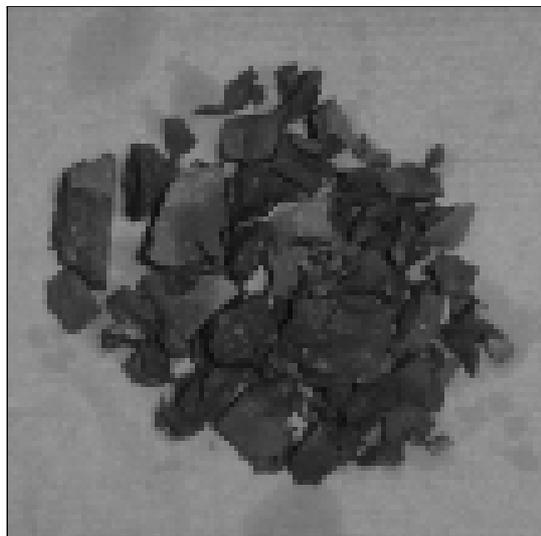


FIG. 6.1.3. Photographie de l'échantillon P2 après 14 cycles de gel/dégel.

a toutes les chances de provenir de la modification de la microstructure induite par séchage. De fait, la mesure, par la méthode capacitive, de la teneur en glace formée en fonction de la température le confirme : les figures 5.1.7 et 5.1.8 indiquent bien que P2 gèle plus facilement que P1. Pour interpréter ce résultat et être capable de quantifier l'influence de chaque paramètre matériau, nous nous sommes ensuite appuyés sur des calculs numériques utilisant l'approche poromécanique.

**1.2. Scénarisation poroélastique.** La loi de comportement de l'élément de volume (de squelette solide) du milieu poreux est décrite par (4.5.1) et (4.5.2) s'il est non gelé et par (4.5.3)-(4.5.7) s'il est partiellement gelé. L'équilibre thermodynamique glace/eau est régie par (4.1.8). Les lois d'état de l'eau et de la glace sont données par (4.1.4a) et (4.1.4b).

La perméabilité hydraulique  $k_d$  diminue avec la teneur en glace, mais nous ne disposons pas de son expression, validée expérimentalement pour le gel/dégel, en fonction de  $S_\ell$ . Pour y remédier nous nous sommes appuyés sur le fait que du transport d'eau liquide est a priori toujours possible, même pour des teneurs en liquide très basses, via la couche d'eau non-gelable entre la glace et les parois des pores, cf. (5.1.16). Dans ce cas, il est possible d'utiliser le schéma auto-cohérent différentiel [31], ce qui donne (la matrice et la glace étant imperméables) :

$$k_d = \kappa_0 (S_\ell)^{3/2} \quad (6.1.1)$$

où  $\kappa_0$  est la perméabilité intrinsèque tandis que  $(S_\ell)^{3/2}$  est l'expression de la variation de la perméabilité relative avec celle de l'espace poreux au cours du gel/dégel. La perméabilité hydraulique intrinsèque de P2 a été estimée par la méthode de Katz-Thomson-Garbozci à partir de mesure en poroHg. Ceci n'a pas été possible pour P1 car la poroHg requiert un séchage poussé de l'échantillon. Se basant sur [49], on a finalement adopté une perméabilité intrinsèque 100 fois plus petite que celle de P1.

Assimilons les essais précédents à une structure unidimensionnelle de milieu poreux, sans chargement mécanique extérieur. Expriment alors l'équilibre mécanique, les conditions de compatibilité des déformations linéarisées, le transport d'eau liquide selon la loi (2.1.1) de Darcy, la conservation de la masse d'eau totale, les lois constitutives, l'équilibre thermodynamique glace/eau (4.1.8) donnant  $p_{cap} = p_c - p_\ell$  en fonction de  $T_0 - T$ , et (6.1.1), nous obtenons l'équation régissant l'évolution de la pression de liquide de l'élément de volume :

$$\operatorname{div} \left[ \rho_\ell^0 \frac{\kappa_0 (S_\ell)^{3/2}}{\eta_\ell(T, p_\ell)} \nabla p_\ell \right] = \frac{\partial}{\partial t} (A p_\ell) + \hat{r}_{\Delta\rho} + \hat{r}_{th} + \hat{r}_{sc} \quad (6.1.2)$$

où  $A = \phi_0 S_c \left( \frac{1}{k_c} - \frac{1}{k_\ell} \right) + \frac{b^2}{K+4G/3} + \frac{b-\phi_0}{k_m} + \frac{\phi_0}{k_\ell}$ ,  $\eta_\ell$  est la viscosité dynamique de l'eau intervenant dans la loi de Darcy, et :

$$\begin{aligned} \hat{r}_{\Delta\rho} &= \phi_0 \left( \frac{\rho_c^0}{\rho_\ell^0} - 1 \right) \frac{\partial S_c}{\partial t} \\ \hat{r}_{th} &= \left( \phi_0 [\alpha - (\alpha_\ell^0 + \Delta\alpha_\ell(T - T_0)) + S_c (\alpha_\ell^0 + \Delta\alpha_\ell(T - T_0) - \alpha_c^0)] - \alpha b \frac{4G/3}{K+4G/3} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \\ \hat{r}_{sc} &= \left( \phi_0 S_c \left( \frac{1}{k_m} - \frac{1}{k_c} \right) - b_c \left( \frac{b}{K+4G/3} + \frac{1}{k_m} \right) \right) \frac{\partial p_{cap}}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

On trouve ainsi que la pressurisation de l'eau provient de trois sources :  $\hat{r}_{\Delta\rho}$  est le terme positif associé au changement de densité eau/glace et considéré dans la théorie des Pressions Hydrauliques de Powers [70],  $\hat{r}_{th}$  représente la contribution des dilatations (ou contractions) thermiques entre la matrice et les constituants des pores,  $\hat{r}_{sc}$  rend compte des mouvements microscopiques<sup>1</sup> d'eau non-gelée dont la succion cryoscopique mise en évidence §4.4. La résolution numérique de (6.1.2) a été effectuée en variant les conditions aux limites (condition drainée ou non en  $x = 0$  et  $x = L$ ) et en calculant préalablement le champ de température, classiquement selon l'équation de la chaleur (avec chaleur latente). On calcule ensuite la contrainte dans la matrice  $\underline{\underline{\sigma}}_m$  par la relation  $(1 - \phi_0)\underline{\underline{\sigma}}_m = \underline{\underline{\sigma}} + (\phi_l p_l + \phi_c p_c) \underline{\underline{1}}$ , (4.1.8), et en supposant que les propriétés thermophysiques de la matrice sont constantes, ce qui donne :

<sup>1</sup>on rappelle que l'approche poromécanique utilise le postulat de l'état local : tous les phénomènes intervenant à l'échelle inférieure (à celle de l'élément de volume de matériau) sont considérés quasi-instantanés par rapport à ceux ayant lieu à l'échelle de la structure.

Ainsi, si dans les expériences de M. VIGNES et K.M. DIJKEMA [88], la succion cryoscopique se manifeste jusqu'à 300h par une augmentation relative de volume de glace de 0.07% sans aucune diminution de la température dans cet intervalle de temps, avec ou sans gradient thermique le long du capillaire reliant les pores gelé et non gelé, c'est parce que le montage expérimental a été conçu à l'échelle macroscopique : la longueur du capillaire reliant les 2 pores est notamment de 5 cm !

$$\sigma_{m,xx} = \frac{\phi}{1-\phi_0} p_l - \frac{\phi_c}{1-\phi_0} \left( \Sigma_f (T - T_0) + C_f \frac{(T - T_0)^2}{2 T_0} \right) \quad (6.1.4)$$

Les données utilisées sont :  $\alpha_l^0 = -68.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta\alpha_l = 24.732 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ ,  $\alpha_c^0 = 160 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $k_\ell = 1970 \text{ MPa}$ ,  $k_c = 4310 \text{ MPa}$ ,  $\lambda_\ell = 0.56 + 0.0017 (T - T_0) \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_c = 2.15 + 0.0123 (T - T_0) \text{ W/mK}$  [58],  $S_f = 1.2 \text{ MPa/K}$ ,  $C_f = 2.14 \text{ MPa/K}$ ,  $C_{pl} = 4 \text{ MPa/K}$  [15],  $C_m = 1,36 \text{ MPa/K}$  [30],  $\alpha = \alpha_m = 30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [84],  $K = 14100 \text{ MPa}$ ,  $k_m = 31800 \text{ MPa}$ ,  $b = 0.55$  [85],  $\gamma_{cl} = 36 - 0.25 (T - T_0) \text{ mN/m}$  [96],  $\lambda_m = 1.9 \text{ W/mK}$  [57] (où  $\lambda_i$  désigne la conductivité thermique du constituant  $i$ ), et [48] :

$$\eta_l(T, p_l) = \exp \left( a_1 + a_2 p_l + a_3 \frac{p_l}{T} + a_4 p_l^2 + a_5 \frac{p_l^2}{T} + a_6 p_l^3 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \right) \quad (6.1.5)$$

où  $p_l$  est en MPa,  $T$  en K,  $a_1 = 0.411011 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ,  $a_2 = 0.00854113 \times 10^{-3} \text{ Pa.s/MPa}$ ,  $a_3 = -2.67340 \times 10^{-3} \text{ Pa.sK/MPa}$ ,  $a_4 = -1.35750 \times 10^{-3} \text{ Pa.s/MPa}^2$ ,  $a_5 = 0.00525404 \times 10^{-3} \text{ Pa.sK/MPa}^2$ ,  $a_6 = -5.15042 \times 10^{-3} \text{ Pa.s/MPa}^3$ ,  $a_7 = -2350.32 \times 10^{-3} \text{ Pa.sK}$ , et  $a_8 = 654401 \times 10^{-3} \text{ Pa.sK}^2$ .

Les calculs numériques indiquent alors que (i) le risque d'endommagement augmente avec la facilité avec laquelle la glace peut se former dans le matériau ; (ii) l'endommagement résulte principalement du processus des pressions hydrauliques ; (iii) l'écaillage est favorisé (par rapport au gel interne) lorsque la perméabilité hydraulique intrinsèque diminue : si la quantité de glace formée, en effet, est suffisamment importante et la perméabilité suffisamment faible pour empêcher la relaxation des pressions de pore en surface, de l'endommagement localisé en surface se produira, aboutissant à la formation d'écailles se détachant de la surface de l'ouvrage soumise au gel. Tous ces résultats mettent à nouveau en exergue le rôle primordial de la texture porale vis-à-vis de la durabilité au gel/dégel des ouvrages du génie-civil : à une température négative donnée, elle détermine la quantité de glace qui elle-même fixe, à chaque valeur de température, la perméabilité hydraulique du milieu poreux.

## 2. ... Avec sels : c'est presque inévitable, mais comment ?

Muni de tous les acquis qui viennent d'être présentés dans ce document, la situation semble désormais mûre pour revenir au problème de l'écaillage des bétons soumis à des cycles de gel/dégel et en présence de sels de déverglaçage, problème<sup>2</sup> que je découvris peu après mon arrivée au LCPC.

À l'époque, sur un plan purement phénoménologique, il paraissait pertinent de voir s'il existait un lien entre la profondeur d'écaillage et celle de pénétration du sel dans un échantillon de béton au cours de cycles de gel/dégel. La température mesurée restant presque homogène dans tout l'échantillon, en négligeant alors la chaleur latente de changement de phase, en considérant celui-ci instantané, en écartant aussi tout effet ionique, toute réaction chimique entre le liquide interstitiel et les parois des pores, ainsi que toute surfusion et surfusion capillaire, j'ai effectué une prédiction numérique (avec SCILAB) de la diffusion des ions chlorure à partir d'une solution à 30 g/l de NaCl en contact avec un milieu poreux indéformable initialement saturé en eau pure et soumis à des cycles de température uniforme en gel/dégel. Comme le montre la figure 6.2.4, lors des périodes de gel successives, ce calcul permet de visualiser le profil de teneur en glace en tenant compte du diagramme de phases NaCl-H<sub>2</sub>O, mettant alors en évidence l'existence d'un front séparant une zone complètement gelée (à base d'eau pure) d'une autre partiellement gelée (là où le sel a eu le temps de diffuser).

Il s'agit donc désormais de reprendre ce problème du point de vue « Mécanique des Matériaux » en explorant le couplage entre la présence de sels dans un volume élémentaire représentatif de milieu poreux (due à l'alcalinité de la solution interstitielle du béton,  $pH \simeq 13$ , à laquelle s'ajoute la pénétration de sels de déverglaçage à partir de la surface extérieure de l'ouvrage), la solidification de l'eau interstitielle, puis les lois et bilans de la thermomécanique des milieux continus, et ce dans un cadre non nécessairement linéaire.

<sup>2</sup>précisons tout de suite que la question a récemment été étudiée avec soin par J.J. Valenza et G.W. Scherer [86][87] qui ont proposé leur propre modèle satisfaisant aux principales manifestations phénoménologiques de cryoécaillage.

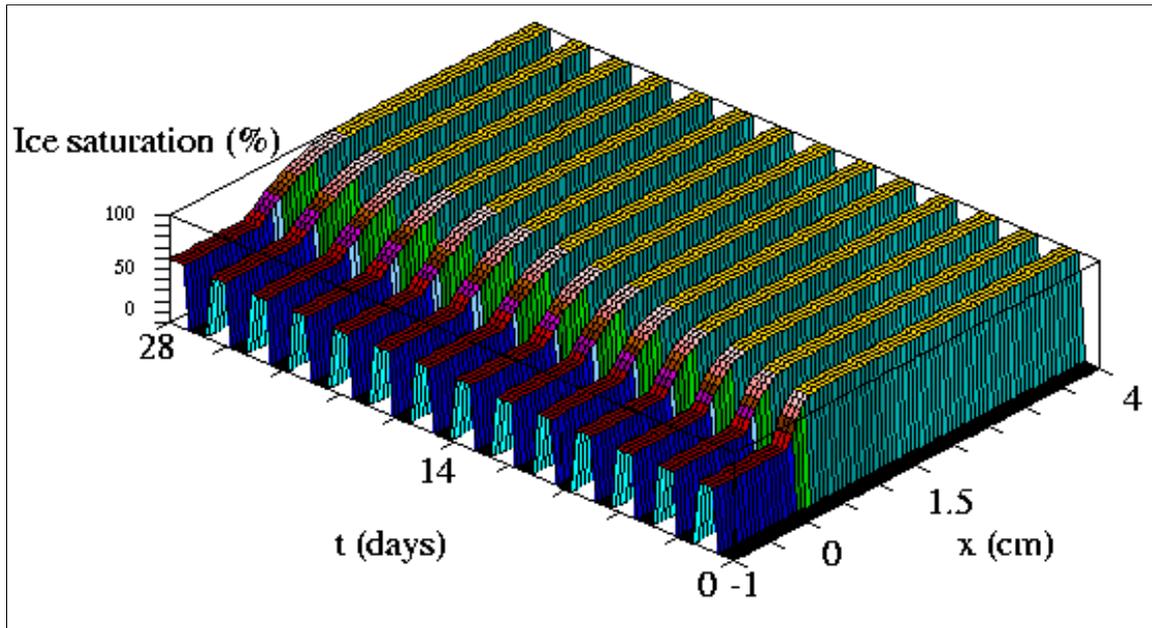


FIG. 6.2.4. Évolution de la teneur en glace au cours de cycles de température entre 278.15 K et 268.15 K.

Ensuite, la conception et la réalisation d'essais de gel-dégel sur des échantillons de béton ou mortier de formulations différentes sont envisagées. Des mesures de pénétration de sels, d'écaillage et de modules d'élasticité par méthode ultra-sonique seront effectuées. Des essais de caractérisations des matériaux seront parallèlement effectués (mesures de porosité, distribution porale, module d'élasticité, etc.). Une fois les résultats obtenus, une confrontation entre la modélisation et les résultats expérimentaux sera analysée. Le modèle développé sera éventuellement amélioré afin de prendre en compte l'endommagement du matériau lors des cycles de gel-dégel. La programmation de ce modèle sera aussi effectuée dans le prolongement du travail initial. Enfin, on pourra appliquer les connaissances et savoir-faire ainsi acquis pour interpréter des expériences de caractérisation de la résistance au gel-dégel d'une poutre en béton armé et en béton précontraint.



## Bibliographie

- [1] A.N. Alshwabkeh and Y.B. Acar. Removal of contaminants from soils by electrokinetics : a theoretical treatise. Journal of Environmental Science and Health, A, 27(7) :1835–1861, 1992.
- [2] A.N. Alshwabkeh and Y.B. Alcar. Electrokinetic remediation. ii : Theoretical model. Journal of Geotechnical Engineering, 122(3) :186–196, 1996.
- [3] P. Arnaud, F. Rouquérol, G. Chambaud, and R. Lissillour. Chimie Physique. Dunod Paris, 2001.
- [4] P. W. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University Press, 1998.
- [5] R. P. Auty and R. H. Cole. Dielectric properties of ice and solid D<sub>2</sub>O. The Journal of Chemical Physics, 20(8) :1309–1314, 1952.
- [6] A. Azzam and W. Oey. The utilization of electrokinetics in geotechnical and environmental engineering. Transport in Porous Media, 42(3) :293–314, 2001.
- [7] V. Baroghel-Bouny. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. PhD thesis, École Nationale des Ponts & Chaussées, Laboratoire Central des Ponts & Chaussées, June 1994.
- [8] V. Baroghel-Bouny. 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 :414–437, 2007.
- [9] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Lassabatère, and O. Coussy. Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. Cement and Concrete Research, 29 :1225–1238, 1999.
- [10] V. Baroghel-Bouny, M. Thiery, F. Barberon, O. Coussy, and G. Villain. Assessment of transport properties of cementitious materials : a major challenge as regards durability ? Revue Européenne de Génie Civil, 11(6) :671–696, 2007.
- [11] K. Beddiar. Sur certains aspects des couplages dans les milieux poreux électrisés. Application à l'électro-osmose dans les argiles. PhD thesis, École Nationale des Ponts & Chaussées, 6-8 avenue Blaise Pascal - Cité Descartes - Champs-sur-Marne - 77455 Marne-la-Vallée, France, December 2001.
- [12] M. Bittelli, M. Flury, and K. Roth. Use of dielectric spectroscopy to estimate ice content in frozen porous media. Water Resources Research, 40 :WO4212, 2004.
- [13] M. Brun, A. Lallemand, G. Lorette, J. F. Quinson, M. Richard, L. Eyraud, and C. Eyraud. Changement d'état liquide-solide dans les milieux poreux - i. étude expérimentale de la solidification de l'eau et du benzène. Journal de Chimie Physique, 70(6) :973–978, 1973.
- [14] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, and C. Eyraud. Changement d'état liquide-solide dans les milieux poreux - ii. étude théorique de la solidification d'un condensat capillaire. Journal de Chimie Physique, 70(6) :979–989, 1973.
- [15] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, and C. Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores : the thermoporometry. Thermochimica Acta, 21 :59–88, 1977.
- [16] B. Cabane and R. Vuilleumier. The physics of liquid water. Comptes rendus Geoscience, 337 :159–171, 2005.
- [17] L. Casagrande. Electro-osmosis in soils. Géotechnique, 1(3) :159–177, 1949.
- [18] X. Chateau and L. Dormieux. Micromechanics of saturated and unsaturated porous media. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 26 :831–844, 2002.
- [19] D. Coelho, M. Shapiro, J.F. Thovert, and P.M. Adler. Electroosmotic phenomena in porous media. Journal of Colloid and Interface Science, 181 :169–190, 1996.
- [20] O. Coussy. Poromechanics. John Wiley & Sons, 2004.
- [21] O. Coussy. Poromechanics of freezing materials. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 53(8) :1689–1718, 2005.
- [22] O. Coussy. Revisiting the constitutive equations of unsaturated porous solids using a lagrangian saturation concept. International Journal of Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 2007. accepted.
- [23] O. Coussy, V. Baroghel-Bouny, and P. Dangla. Évaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage. Revue Française de Génie Civil, 5 :269–284, 2001.
- [24] O. Coussy and F. Chevoir. Physique des états de la matière. Cours de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.

- [25] O. Coussy and T. Fen-Chong. Crystallization, pore relaxation and micro-cryosuction in cohesive porous materials. Comptes Rendus Mecanique, 333(6) :507–512, 2005.
- [26] O. Coussy and P.J. Monteiro. Unsaturated poroelasticity for crystallization in pores. Computers and Geotechnics, 34 :279–290, 2007.
- [27] L. Cui and J. H. Cahyadi. Permeability and pore structure of OPC paste. Cement and Concrete Research, 31 :277–282, 2001.
- [28] P. Dangla. Introduction à la mécanique des milieux poreux. Cours de Master Mécanique et Génie Civil (École Nationale des Ponts et Chaussées). <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/>.
- [29] J. G. Dash, H-Y. Fu, and J. S. Wettlaufer. The premelting of ice and its environmental consequences. Reports on Progress in Physics, 58 :115–167, 1995.
- [30] G. de Schutter and L. Taerwe. Specific head and thermal diffusivity of hardening concrete. Magazine of Concrete Research, 47(172) :203–207, 1995.
- [31] L. Dormieux and E. Bourgeois. Introduction à la micromécanique des milieux poreux. Presses de l'École Nationale des Ponts & Chaussées, 2003.
- [32] A. Dupas, L. M. Cottineau, L. Thorel, and J. Garnier. Capacitive sensor for water content measurements in centrifuged porous media. In J. Garnier, L. Thorel, and E. Haza, editors, International Symposium on Physical Modelling and Testing in Environmental Geotechnics, La Baule, France, pages 11–18. Laboratoire Central des Ponts & Chaussées, 15 - 17 may 2000.
- [33] W. J. Ellison, K. Lamkaouchi, and J. M. Moreau. Water : a dielectric reference. Journal of Molecular Liquids, 68 :171–279, 1996.
- [34] M.I. Esrig. Pore pressures, consolidation and electrokinetics. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE, 94(4) :899–921, 1968.
- [35] A. Fabbri. Physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel/dégel. PhD thesis, Université Paris-Est, 2006. <http://sarah.antonin.free.fr/>.
- [36] A. Fabbri, T. Fen-Chong, and O. Coussy. Dielectric capacity, liquid water, and pore structure of thawing/freezing materials. Cold Regions Science and Technology, 44 :52–66, 2006.
- [37] G. Fagerlund. Determination of pore-size distribution from freezing-point depression. Materials and Structures/Matériaux et Constructions, 6(33) :215–225, 1973.
- [38] T. Fen-Chong and A. Fabbri. Freezing and thawing porous media : experimental study with a dielectric capacitive method. Comptes Rendus Mecanique, 333(5) :425–430, 2005.
- [39] T. Fen-Chong, A. Fabbri, and A. Azouni. Transient freezing-thawing phenomena in water-filled cohesive porous materials. Cold Regions Science and Technology, 46 :12–26, 2006.
- [40] T. Fen-Chong, A. Fabbri, J. P. Guilbaud, and O. Coussy. Determination of liquid water content and dielectric constant in porous media by the capacitive method. Comptes Rendus Mecanique, 332(8) :639–645, 2004.
- [41] J. Fripiat, J. Chaussidon, and A. Jelli. Chimie-Physique des phénomènes de surface : application aux oxydes et aux silicates. Masson & Cie, 1971.
- [42] E. J. Garbocz and D. P. Bentz. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. Construction and Building Materials, 10(5) :293–300, 1996.
- [43] J. Garnier. Modélisation par centrifugeuse : note sur la préparation d'argile reconstituée, 1984. Rapport Interne du Laboratoire Central des Ponts & Chaussées, Paris.
- [44] A. Gerschel. Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée. EDP Sciences & CNRS Éditions, Paris, 1995.
- [45] D.H. Gray. Prevention of moisture rise in capillary systems by electrical short circuiting. Nature, 223 :371–374, 1960.
- [46] D.H. Gray and J.K. Mitchell. Fundamental aspects of electro-osmosis in soils. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE, 93(6) :209–236, 1967.
- [47] J. Hagymassy, S. Brunauer, and R. Sh. Mikhail. Pore structure analysis by water vapour adsorption. i : t-curves for water vapor. Journal of Colloid and Interface Science, 29 :485–491, 1969.
- [48] K.R. Harris and L.A. Woolf. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures. Journal of Chemical and Engineering Data, 49(4) :1064–1069, 2004.
- [49] N. Hearn and C. Morley. Self-sealing property of concrete - experimental evidence. Materials and Structures - Matériaux et Constructions, 30 :404–411, 1997.
- [50] F. J. Huertas, L. Chou, and R. Wollast. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure : Part 1. surface speciation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(3) :417–431, 1998.
- [51] R. J. Hunter. Foundations of colloid science. Oxford University Press, 2001.
- [52] J. Huyghe and J.D. Janssen. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. Transport in Porous Media, 34(1) :129–141, 1999.
- [53] J. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 1991.

- [54] G. P. Johari and E. Whalley. The dielectric properties of ice Ih in the range 272-133 k. The Journal of Chemical Physics, 75(3) :1333-1340, 1981.
- [55] U. Kaatze. The dielectric properties of water in its different states of interaction. Journal of Solution Chemistry, 26(11) :1049-1112, 1997.
- [56] J. Kaufmann. Experimental identification of damage mechanisms in cementitious porous materials on phase transition of pore solution under frost deicing salt attack. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne, 1999. PhD thesis n<sup>o</sup>2037.
- [57] K. H. Kim, S. E. Jeon, J. K. Kim, and S. Yang. An experimental study on thermal conductivity of concrete. Cement and Concrete Research, 33 :363-371, 2003.
- [58] D. R. Lide, editor. Handbook of Chemistry and Physics 2001-2002. CRC Press, 82<sup>nd</sup> edition, 2001.
- [59] L. Lliboutry. Traité de Géologie. Masson, Paris, 1965.
- [60] P.B. Lorenz. Surface conductance and electrokinetic properties of kaolinite beds. Clays and Clay minerals, 17 :223-231, 1967.
- [61] M. Mainguy. Modèles de diffusion non-linéaires en milieux poreux – Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires. PhD thesis, École Nationale des Ponts & Chaussées, Paris, 1999.
- [62] D. Maugis. Contact, adhesion, and rupture of elastic solids. Springer, 2000.
- [63] T. Mise. Electro-osmotic dewatering of soil and distribution of the pore water pressure. In 15<sup>th</sup> International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, pages 247-255, 1961.
- [64] J.K. Mitchell. Fundamentals of Soil Behavior. Wiley Interscience, 2nd edition, 1993.
- [65] H. Van Olphen. An introduction to Clay Colloid Chemistry. Krieger Publishing Company, 1991.
- [66] P. Papon and J. Leblond. Thermodynamique des états de la matière. Hermann, Paris, 1990.
- [67] P. Papon, J. Leblond, and P. H. E. Meijer. Physique des transitions de phases - Concepts et applications. Dunod, Paris, 1999.
- [68] G. A. Parks. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxides minerals. isoelectric point and zero point of charge. In Advances in Chemistry, volume 67, pages 121-160, 1967.
- [69] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. Physics of Ice. Oxford University Press, 1999.
- [70] T. C. Powers. The air requirement of frost-resistant concrete. In Proceedings, Highway Research Board, volume 29 of Bulletin n<sup>o</sup>33, pages 184-211. Portland Cement Association, 1949.
- [71] H. R. Pruppacher. On the growth of ice in aqueous solutions contained in capillaries. Zeitschrift für Naturforschung, Teil A : Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie, 22A :895-901, 1967.
- [72] E. M. Purcell, C. Guthmann, and P. Lallemand. Cours de Physique de Berkeley : Électricité et Magnétisme. Dunod, 1998.
- [73] F. F. Reuss. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, 2 :327-337, 1809.
- [74] G. W. Scherer. Freezing gels. Journal of Non-Crystalline Solids, 155 :1-25, 1993.
- [75] G. W. Scherer. Crystallization in pores. Cement and Concrete Research, 29 :1347-1358, 1999.
- [76] G. W. Scherer, J. J. Valenza II, and G. Simmons. New methods to measure liquid permeability in porous materials. Cement and Concrete Research, 37 :386-397, 2007.
- [77] A. A. Shibkov, Y. I. Golovin, M. A. Zheltov, A. A. Korolev, and A. A. Leonov. Morphology diagram of nonequilibrium patterns of ice crystals growing in supercooled water. Physica A, 319 :65-79, 2003.
- [78] E. J. A. Spaans and J. M. Baker. Examining the use of TDR for measuring liquid water content in frozen soils. Water Resources Research, 31 :2917-2925, 1995.
- [79] J. Teixeira. L'étrange comportement de l'eau ultra-froide. Pour la Science, 285 :84-91, 2001.
- [80] M. Thiery, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, and C. Stefani. Modélisation du séchage des bétons : analyse des différents modes de transfert hydrique. Revue Européenne de Génie Civil, 11(5) :541-578, 2007.
- [81] J. F. Thimus, J. Aguirre-Puente, and F. Cohen-Tenoudji. Determination of unfrozen water content of an overconsolidated clay down to -160°C by sonic approaches - comparison with classical methods. In Yu and Wang, editors, Ground Freezing 91, pages 83-88. Balkema, Rotterdam, 1991.
- [82] N. L. Tran, P. Chaigne, and A. Philippe. Mesure des teneurs en eau des sols par les méthodes électriques - étude d'une méthode capacitive. Rapport de recherche des lpc n<sup>o</sup>5, Laboratoire Central des Ponts & Chaussées, Paris, 1970.
- [83] N. L. Tran and A. Dupas. Méthodes diélectriques de mesure de la teneur en eau dans les matériaux de génie civil. In G. Raimbault, editor, Journées de Physique, Les Arcs, 14 - 17 déc 1987, volume 2 (L'eau dans les matériaux) of Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts & Chaussées, pages 157-164, December 1988.
- [84] F.-J. Ulm, P. Acker, and M. Lévy. The "chunnel" fire. II : Analysis of concrete damage. Journal of Engineering Mechanics, pages 283-289, march 1999.

- [85] J. F. Ulm, G. Constantinides, and F. H. Heukamp. Is concrete a poromechanics material? - a multiscale investigation of poroelastic properties. Materials and Structures/Concrete Science Engineering, 37 :43–58, 2004.
- [86] J. J. Valenza and G. W. Scherer. A review of salt scaling : I. phenomenology. Cement and Concrete Research, 37 :1007–1021, 2007.
- [87] J. J. Valenza and G. W. Scherer. A review of salt scaling : II. mechanisms. Cement and Concrete Research, 37 :1022–1034, 2007.
- [88] M. Vignes and K. M. Dijkema. A model for the freezing of water in a dispersed medium. Journal of Colloid and Interface Science, 49(2) :165–172, 1974.
- [89] K. Watanabe and M. Mizoguchi. Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution. Cold Regions Science and Technology, 34 :103–110, 2002.
- [90] Y.T. Yeung. Effects of electro-kinetic coupling on the measurement of hydraulic conductivity. Hydraulic Conductivity and waste Contaminant Transport in Soils, ASTM STP, 1142 :569–585, 1994.
- [91] Y.T. Yeung and J.K. Mitchell. Coupled fluid, electrical and chemical flow in soils. Géotechnique, 43(1) :121–134, 1993.
- [92] T. Zakri. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, October 1997.
- [93] T. Zakri, J-P. Laurent, and M. Vaucelin. Theoretical evidence for Lichtenecker's mixture formulae based on the effective medium theory. Journal of Physics D : Applied Physics, 31 :1589–1594, 1998.
- [94] B. Zuber. Vers une modélisation du comportement des matériaux cimentaires exposés au gel. PhD thesis, Université de Laval, Québec (Canada) & École Normale Supérieure de Cachan (France), 17 December 2002.
- [95] B. Zuber and J. Marchand. Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action - part 1 : Description of the mathematical model. Cement and Concrete Research, 30 :1929–1939, 2000.
- [96] B. Zuber and J. Marchand. Predicting the volume instability of hydrated cement systems upon freezing using poromechanics and local phase equilibria. Materials and Structures/Concrete Science Engineering, 37(268) :257–270, 2004.

# **Annexes**



## Structures de l'eau

## 1. Diagramme d'états de l'eau

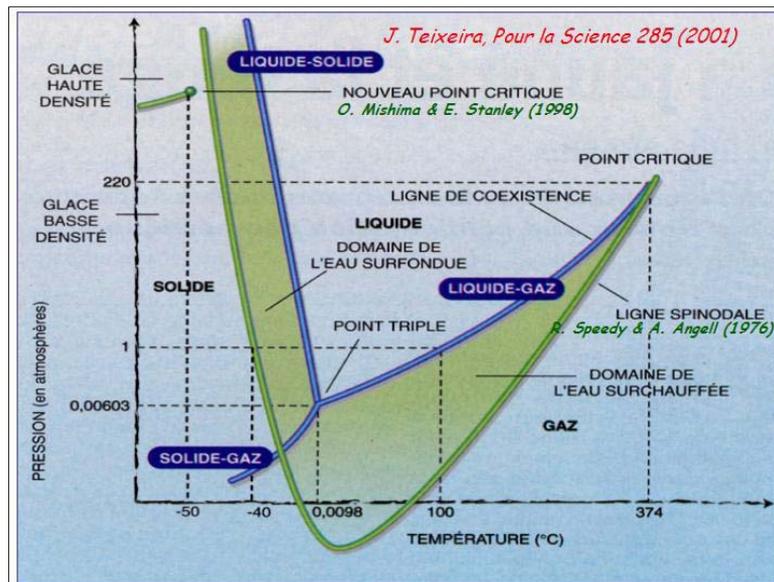


FIG. 1.1.1. Diagramme des phases de l'eau libre, extrait de [79].

La figure 1.1.1 [79] indique schématiquement les domaines d'existence de la glace, de l'eau liquide, ou de la vapeur d'eau<sup>1</sup> en fonction de la température et de la pression. Ces zones sont séparées par des lignes de coexistence, lieux géométriques des points où existe un équilibre entre deux états : la courbe de fusion correspond à l'équilibre solide-liquide, la courbe de sublimation à l'équilibre solide-gaz, et la courbe de vaporisation à l'équilibre liquide-gaz. Cette dernière ligne de coexistence se termine sur le point critique (373,99 °C, 22,64 MPa) au-delà duquel l'eau est dans l'état supercritique : les masses volumiques du gaz et du liquide sont devenues égales, il n'y a plus de surface de séparation nette entre eux et ils ne peuvent être distingués ; l'eau supercritique se trouve dans un état "semi-condensé". Ces trois lignes se croisent au point triple (0,01 °C, 611,73 Pa) où coexistent ces trois phases stables de l'eau.

L'eau peut aussi exister dans un état métastable : elle reste liquide au-dessous de la courbe de fusion (surfusion) et liquide au-dessous de la courbe de vaporisation (surchauffe ou sursaturation). La ligne spinodale indique la limite de ces états métastables<sup>2</sup> : quelles que soient les précautions prises, au-dessous de cette ligne, le liquide se transforme inmanquablement en vapeur (à droite) ou en glace (à gauche). Ainsi, à la pression atmosphérique normale, de l'eau ultra-propre peut être portée à 220 °C sans bouillir. En revanche, cet état est très instable : la moindre perturbation déclenche une ébullition

<sup>1</sup>Rappelons la différence entre la vapeur d'eau (qui est un gaz invisible) et le brouillard (appelé parfois "vapeur" dans le langage courant). Le brouillard est formé comme les nuages, non d'un gaz mais de gouttelettes d'eau liquide, résultant de la condensation de la vapeur d'eau dans l'air, ce dernier n'étant pas à 100 °C [3].

<sup>2</sup>Speedy R. J., Angell C. A. (1976). Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45 °C. *Journal of Chemical Physics*, **65**, 851-858.

explosive. De même, il est possible de garder liquide une eau pure placée dans un récipient parfaitement lisse et propre jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ , température dite de nucléation homogène, à laquelle l'eau finit toujours par se transformer spontanément en glace cristalline<sup>3</sup>. Cette limite de  $-40^\circ\text{C}$  n'est jamais dépassée car, à partir de ce point, l'agitation thermique ne pourrait plus s'opposer localement à la formation de petites zones de glace cristalline permettant alors d'amorcer la cristallisation.

Tous ces états de l'eau (et en particulier la surfusion) s'expliquent par l'existence des liaisons hydrogène [79][16]. Celles-ci sont décrites rapidement dans la suite du texte. En revanche, il existe des domaines de (très basse) température pour lesquels le diagramme des phases de l'eau devient compliqué et fait encore l'objet de théories physiques spéculatives et concurrentes depuis 1998 (modèle de mélange de O. Mishima & E. Stanley<sup>4</sup> et modèle des polymères de D. Richter) [79] : à 1 atm, ces modèles permettent d'expliquer la divergence de la viscosité de l'eau surfondue vers  $-40^\circ\text{C}$  et non à  $-135^\circ\text{C}$ , température de transition vitreuse au-dessous de laquelle l'eau se transforme en glace vitreuse dans laquelle les molécules d'eau ne s'arrangent pas selon un réseau cristallin régulier, mais comme dans un liquide que l'on aurait brusquement figé<sup>5</sup>. Il s'agit cependant d'états de l'eau inhabituels dans les problèmes de génie civil.

## 2. La molécule d'eau

À l'échelle atomique, l'eau est constituée de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  que l'on supposera ici pures (c-à-d sans substitution isotopique<sup>6</sup>). Les positions des noyaux de l'atome d'oxygène et des 2 atomes d'hydrogène sont appelées sur la figure 1.2.2.

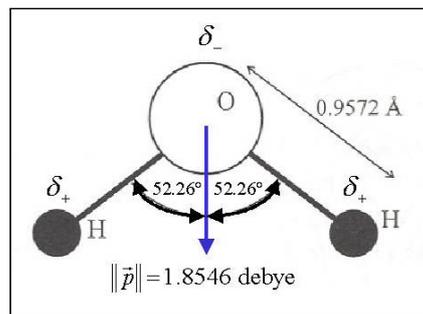


FIG. 1.2.2. Configuration géométrique et électrique d'une molécule d'eau isolée, figure adaptée de [69].

Pour une molécule isolée et à l'équilibre, la longueur de la liaison O-H est  $0.9572 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  et l'angle H-O-H fait  $104.52 \pm 0.05^\circ$ , d'après W.S. Benedict et al.<sup>7</sup>. La non-nullité de cet angle est très importante car elle détermine l'arrangement spatial des molécules d'eau au sein d'un cristal de glace et que, surtout,

<sup>3</sup>La nature nous offre d'autres exemples de surfusion, aux conséquences parfois dramatiques. Certains nuages sont formés de gouttelettes d'eau surfondue. Quand un avion traverse un tel nuage, il perturbe ces gouttelettes qui sont dans un état métastable ; elles cristallisent alors en masse sur les ailes et alourdissent l'engin. Ce phénomène a déjà provoqué le crash de plusieurs avions de ligne (pour éviter ce genre d'accident, on fait passer les appareils sous une douche d'antigel).

<sup>4</sup>Mishima O., Stanley E. (1998). The relationships between liquid, supercooled and glass water. *Nature*, **396**, 329-335.

<sup>5</sup>Notons que, comme l'indique la figure 1.1.1, deux états de glace amorphes semblent coexister au-dessus de  $-135^\circ\text{C}$  : un état à basse densité et un état à haute densité qui seraient séparés par une courte ligne spinodale terminée par un nouveau point critique ( $-50^\circ\text{C}$ , 1000 atm), d'après le modèle de O. Mishima & E. Stanley (1998).

<sup>6</sup>L'eau naturelle présente des substitutions isotopiques, c'est-à-dire que certains atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par leur isotope, le deutérium  $^2\text{H}$ , tandis que certains atomes d'oxygène par l'isotope  $^{18}\text{O}$ . La proportion peut être respectivement d'environ 0.015% et 0.2%.

<sup>7</sup>Benedict W.S., Gailar N., Plyer E.K. (1956). Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *Journal of Chemical Physics*, **24**, 1139-1165.

elle confère à la molécule d'eau un moment dipolaire électrique permanent élevé qui est estimé expérimentalement<sup>8</sup> et théoriquement<sup>9</sup> à  $p = (6.186 \pm 0.001) \times 10^{-30}$  C m (ou encore  $1.8546 \pm 0.0040$  debye), comme l'indique la figure 1.2.2. On rappelle, en effet, que la liaison hétéronucléaire O-H est une liaison covalente polarisée en raison de la plus forte électronégativité de l'oxygène sur l'hydrogène : le doublet d'électrons liés n'est pas, en moyenne, au centre de la liaison, mais est déplacé vers l'oxygène qui présente donc un excès de charge négative ( $\delta_-$ ) et l'hydrogène un excès de charge positive ( $\delta_+$ ), ce qui rend possible des liaisons hydrogène entre différentes molécules d'eau.

### 3. La liaison hydrogène

Rappelons [4] que, de façon générale, la liaison hydrogène est une interaction d'attraction entre deux molécules<sup>10</sup> résultant d'une liaison de la forme A-H...B où A et B sont des atomes fortement électro-négatifs et où B possède un doublet d'électrons libres. L'atome d'hydrogène a donc réparti sa liaison entre l'atome A de la molécule dont il fait partie et un autre d'une molécule adjacente. L'hydrogène est le seul atome à posséder cette propriété, probablement à cause de son faible diamètre.

La liaison hydrogène est importante pour comprendre la structure de l'eau liquide, de la glace, expliquer leurs propriétés physiques étonnantes, ainsi que les interactions entre la surface du substrat solide d'un milieu poreux et l'eau qui y est confinée.

Schématiquement, lorsque deux molécules d'eau se rapprochent, un atome d'hydrogène (de charge  $\delta_+$ ) d'une molécule est attiré électrostatiquement par l'atome d'oxygène (de charge  $\delta_-$ ) de l'autre molécule. La force d'attraction qui en résulte constitue la liaison hydrogène O...H de longueur 1.76 Å environ, soit pratiquement le double de la longueur de la liaison covalente O-H d'une même molécule (à noter aussi que la liaison hydrogène affaiblit la liaison covalente, ce qui fait que celle-ci a une longueur plus grande que dans la molécule isolée). L'eau liquide est ainsi "structurée" par d'éphémères mais incessantes liaisons hydrogène (durée de vie de l'ordre de la picoseconde) mettant en place une structure tridimensionnelle préfigurant en quelque sorte celle de la glace Ih. Pour mieux appréhender ceci, il suffit de reprendre la figure 1.3.3 de répulsion prévue par les règles de Gillespie du modèle VSEPR, figure qui complète en fait la position relative des atomes telle que montrée dans la figure 1.2.2<sup>11</sup>.

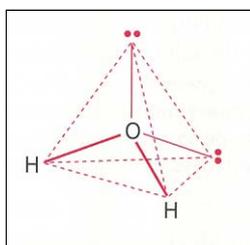


FIG. 1.3.3. Figure de répulsion (modèle VSEPR) de la molécule d'eau. Les deux doublets non liants de l'oxygène permettent l'établissement de deux liaisons hydrogène avec deux autres molécules, complétant le schéma tétraédrique. Figure extraite de [3].

La couche de valence de l'atome d'oxygène est composée de quatre doublets d'électrons qui dessinent alors un tétraèdre. Dans les directions définies par les deux axes oxygène-doublets non liants, les interactions avec des atomes d'hydrogène positifs d'autres molécules s'établissent plus facilement et plus

<sup>8</sup>Clough S.A., Beers Y., Klein G.P., Rothman L.S. (1973). Dipole moment of water from Stark measurements of H<sub>2</sub>O, HDP, and D<sub>2</sub>O. *Journal of Chemical Physics*, **59**, 2254-2259.

<sup>9</sup>Xantheas S.S., Dunning T.H.J. (1993). Ab initio studies of cyclic water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n=1-6</sub>. I. Optimal structures and vibrational spectra. *Journal of Chemical Physics*, **99**, 8774-8792.

<sup>10</sup>Il existe aussi des liaisons hydrogène à l'intérieur d'une même molécule. C'est le phénomène de chélation que l'on ne considère pas ici.

<sup>11</sup>Les règles de Gillespie prévoient que l'angle H-O-H d'une molécule libre fasse 109.28°. Cependant, on a vu précédemment que des mesures précises ont montré que l'angle réel est inférieur à cette valeur. Ceci est attribué à un effet répulsif des deux doublets non liants plus fort que celui des doublets liants.

fortement, de sorte que la liaison hydrogène n'est pas omnidirectionnelle mais dirigée. En particulier, autour de l'oxygène, il peut s'établir deux liaisons hydrogène avec deux autres molécules, complétant le schéma tétraédrique du modèle VSEPR.

Dans la glace cristalline Ih rencontrée habituellement dans la nature<sup>12</sup>, chaque oxygène est ainsi entouré de deux hydrogènes liés par covalence et de deux hydrogènes associés par pont hydrogène, placés aux sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre. Cependant, à cette configuration locale, s'ajoute un ordre à longue distance défini par les atomes d'oxygène : les molécules H<sub>2</sub>O, en effet, sont régulièrement disposées au sein d'un vaste réseau hexagonal, où les molécules sont "rigidement" reliées entre elles par de nombreuses liaisons hydrogène. Lorsque la glace cristalline fond et devient de l'eau, environ 30% des liaisons hydrogène sont rompues, de sorte que l'ordre à grande distance qui caractérise la glace cristalline disparaît et que la densité de l'eau liquide est supérieure à celle de la glace (puisque la longueur de la liaison hydrogène est supérieure à la liaison covalente). Dans la vapeur, les liaisons hydrogène entre molécules sont rares et la densité y est très faible. En revanche, la liaison hydrogène ne peut expliquer la variation de la viscosité de l'eau avec la température, et notamment sa divergence à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , puisque la durée de vie de la liaison hydrogène est quasiment indépendante de la température [79].

L'énergie de la liaison<sup>13</sup> hydrogène, varie entre 10 et 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Elle est beaucoup plus faible que les liaisons ioniques et covalentes (entre 200 et 800 kJ mol<sup>-1</sup>) mais plus forte que les interactions de Van der Waals (entre 1 et 4 kJ mol<sup>-1</sup>). Un hydrogène participant à une liaison hydrogène demeure donc beaucoup plus fortement lié à sa molécule d'origine tandis que la formation de liaisons hydrogène l'emporte sur toutes les autres forces intermoléculaires [53], [44], [4] : l'eau est un milieu "associé". Comme 1 kJ mol<sup>-1</sup> est équivalent à  $0.4k_B T$  par liaison à 25 °C, l'énergie de la liaison hydrogène est ainsi 4 à 16 fois supérieure à celle de l'agitation thermique : l'eau devrait donc être un solide puisque l'agitation thermique ne fournit pas l'énergie nécessaire à la destruction des liaisons hydrogène "rigidifiantes". Ce paradoxe est levé par le caractère directionnel de la liaison hydrogène. Dès que l'atome d'hydrogène présent entre deux atomes d'oxygène s'écarte un peu de l'axe O ··· O, l'énergie attractive décroît. Or, l'atome d'hydrogène est très mobile en raison de sa très petite masse : il s'écarte souvent de l'axe. Lorsque l'angle O-H···O atteint environ 30°, l'agitation thermique l'emporte et la liaison hydrogène se rompt.

---

<sup>12</sup>L'annexe B est consacré aux phases solides de l'eau.

<sup>13</sup>L'énergie de liaison est définie comme l'énergie de dissociation de la liaison. C'est la différence d'énergie entre l'état "atomes séparés" et l'état "atomes liés" c-à-d l'énergie qui est libérée lorsque la liaison se forme ou bien celle qu'il faut fournir pour la rompre. Par convention, elle est toujours positive. Habituellement, on confond énergie et enthalpie de liaison.

## Structures de la glace

Les physiciens appellent "glace" toute variété d'eau (c-à-d eau pure, eau distillée, eau de lac, eau de mer, etc.) à l'état solide (sous différents aspects physiques : nuage de glace, neige, givre, glace de glacier, glace de lac, glace artificielle, etc.). Les alpinistes et la plupart des glaciologues, par contre, réservent le nom de "glace" (par opposition à "neige") à l'eau solide en masse compacte, qui est ou a été imperméable à l'eau liquide (sans que, toutefois, cet usage ne soit rigoureusement suivi). On adoptera la définition, plus générale, des physiciens.

Cependant, cette matière, si banale dans la vie de tous les jours, se révèle être, aux yeux prométhéens des physiciens de la matière condensée, d'une extrême complexité moléculaire structurale laquelle est responsable de propriétés physiques bien particulières, voire anormales. On retrouve ainsi - mais, peut-on en fin de compte s'en étonner? - un caractère commun avec "sa grande soeur dynamique", l'eau liquide.

On se contentera donc d'une brève introduction sur les différentes phases cristallines de glace identifiées à ce jour avant de se focaliser sur la structure interne de la glace dite ordinaire puisque c'est elle qui est usuellement en jeu dans les problèmes de génie civil. Ce qui sert de trame à ce chapitre est l'ouvrage de V.F. Petrenko & R.W. Withworth intitulé "Physics of Ice" [69]. Le lecteur curieux pourra consulter cette référence pour avoir un aperçu de la somme gigantesque des connaissances scientifiques acquises en ce début de XXI<sup>e</sup> siècle sur la glace dans le domaine de la physique des solides, ainsi que les questions encore bien ouvertes sur la structure intime de la glace.

### 1. Glace ordinaire ou glaces... (à la vanille?)

La glace ordinaire est la variété allotropique habituellement obtenue par solidification de l'eau à la pression atmosphérique ou directement par condensation de vapeur d'eau à environ  $-100^{\circ}\text{C}$ . Elle est désignée par "glace Ih". Le nombre "I" (pour premier) fut donné par G. Tammann<sup>1</sup> en 1900 lorsque celui-ci découvrit une autre forme cristalline de glace sous haute pression. L'indexation "h" fut ajoutée par la suite lorsque la symétrie cristalline hexagonale de la glace ordinaire fut définitivement confirmée par des expériences de diffraction de rayons X de W.H. Barnes<sup>2</sup> en 1929.

Actuellement, comme le montrent les figures 2.1.1 et 2.1.2, douze phases cristallines de glace ont été identifiées, recensées, et numérotées dans leur ordre chronologique de découverte expérimentale (la dernière, la glace XII, a été identifiée par Lobban & al.<sup>3</sup> en 1998 dans la région de stabilité de la glace V) et non pas en fonction de la structure cristallographique ou de relations entre les phases. Toutes ces formes cristallines sont stables, excepté les glaces IV, IX, XII, ainsi qu'une variété cubique de la glace I, notée Ic, entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ . Il existe aussi une phase amorphe de glace qui est métastable. Enfin, l'existence de la forme stable orthorhombique XI fut annoncée pour la première fois par S. Kawada<sup>4</sup> en 1972 et cristallographiquement déterminée par S.M. Jackson & al.<sup>5</sup> en 1997. La glace XI apparaît

<sup>1</sup>Tammann, G. (1900). Über die Grenzen des festen Zustandes IV. *Annalen der Physik*, Series 4, **2**, 1-31.

<sup>2</sup>Barnes, W.H. (1929). The crystal structure of ice between  $0^{\circ}\text{C}$  and  $-183^{\circ}\text{C}$ . *Proceedings of the Royal Society of London*, **A125**, 670-693.

<sup>3</sup>Lobban, C., Finney, J.L., and Kuhs, W.F. (1998). The structure of a new phase of ice. *Nature*, **391**, 268-270.

<sup>4</sup>Kawada, S. (1972). Dielectric dispersion and phase transition of KOH doped ice. *Journal of the Physical Society of Japan*, **32**, 1442.

<sup>5</sup>Jackson, S.M., Nield, V.M., Whitworth, R.W., Oguro, M., and Wilson, C.C. (1997). Single-crystal neutron diffraction studies of the structure of ice XI. *Journal of Physical Chemistry*, **103**, 7647-8.

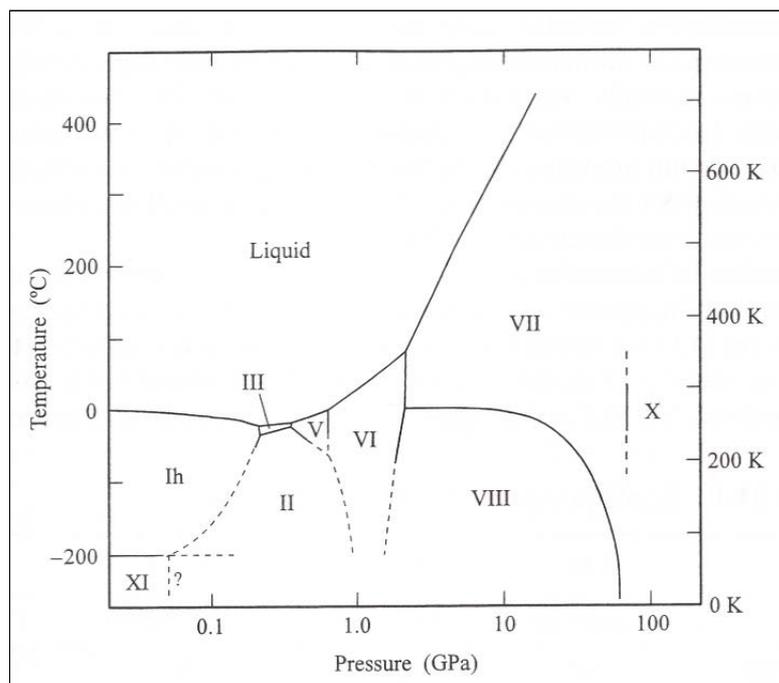


FIG. 2.1.1. Diagramme des phases cristallines stables du système glace-eau (échelle de pression logarithmique) d'après [69]. Les lignes en continues indiquent les frontières expérimentalement découvertes entre les phases cristallines, les lignes en pointillées en sont des extrapolations ou inductions. Symétries des différentes phases cristallines stables de glace : II (rhomboédrique) ; III, VI, VIII (quadratique) ; V (monoclinique) ; VII et X (cubique), XI (orthorhombique). Il existe aussi une forme métastable cubique de la glace ordinaire, dite glace Ic, entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ .

comme résultat d'une transformation de phase de type<sup>6</sup>  $\lambda$  de la glace Ih au-dessous de  $-201^{\circ}\text{C}$ , ce qui est une donnée très importante dans la compréhension de l'entropie résiduelle de la glace Ih. Mais il faut pour cela cerner un peu plus finement la structure intime de la glace ordinaire, ce qui permettra également d'entrevoir certaines de ses caractéristiques, thermodynamiques, électriques, et mécaniques.

## 2. Structure du cristal de glace ordinaire

Les cristaux de glace ne sont parfaits que lorsqu'ils sont formés extrêmement lentement. C'est le cas pour la glace de glacier : dans les très gros cristaux qui ont mis des siècles à se former, le réseau cristallin peut être parfait sur plusieurs centimètres de long. Par contre, la glace artificielle est en réalité une mosaïque de monocristaux parfaits dont les plans réticulaires diffèrent entre eux d'une fraction de degré [59]. Il sera bon de se souvenir de ceci car, d'une part, les valeurs expérimentales extraites de la littérature scientifique ont été obtenues aussi bien sur des monocristaux que sur des polycristaux de glace, et que, d'autre part, dans les conditions naturelles ou en laboratoire, la glace se forme dans un milieu poreux dans un temps relativement court et devrait donc être constitué de polycristaux.

Sur la base de travaux de nombreux chercheurs, un modèle élémentaire de la structure du cristal de glace fut proposé par Pauling<sup>7</sup> en 1935. Cette structure est reproduite sur la figure 2.2.3. Chaque molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est liée à quatre autres molécules d'eau par liaison hydrogène en offrant ses deux noyaux

<sup>6</sup>transition ordre-désordre, sans chaleur latente, mais avec discontinuité de la capacité calorifique du milieu (courbe en forme de lambda).

<sup>7</sup>Pauling, L.(1935). The structure and entropy of ice and other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, **57**, 2680-2684.

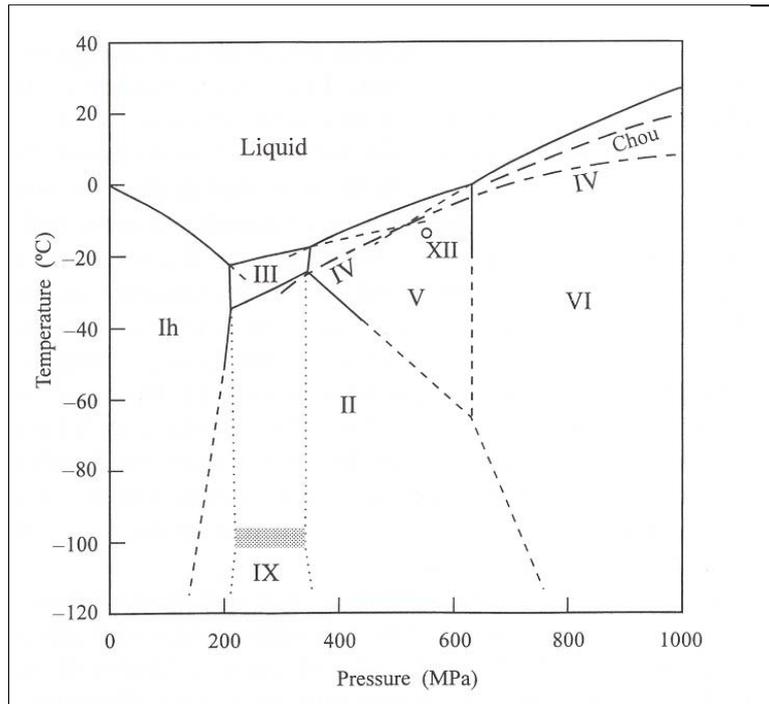


FIG. 2.1.2. Visualisation des phases métastables de la glace dans le diagramme des phases précédent à une échelle de pression linéaire de 0 MPa à 1000 MPa telle que rapportée dans [69]. La glace IV est une phase métastable qui existe dans la région de la glace V. La glace IX existe au-dessous de  $-100\text{ °C}$  et pour des pressions comprises entre 200 et 400 MPa. Symétries des différentes phases cristallines métastables de glace : IV (rhomboédrique) ; IX, XII (quadratique).

d'hydrogène à deux molécules voisines et en acceptant deux noyaux d'hydrogène des deux autres molécules d'eau. L'ensemble dessine alors les sommets, occupés par les atomes d'oxygène, d'un tétraèdre régulier (traits cadratins sur la figure 2.2.3). Comme les liaisons O-H...H sont alignées, on peut dire que la liaison hydrogène transfère la structure tétraédrique de la figure de répulsion de la molécule H<sub>2</sub>O (figure ??) aux atomes d'oxygène de la glace ordinaire. Notons aussi que la distance entre deux atomes d'oxygène (appartenant au même tétraèdre) est approximativement de  $2.76\text{ Å}$ , que la liaison covalente O-H de chaque molécule vaut cette fois-ci, en moyenne,  $(0.985 \pm 0.005)\text{ Å}$ , et que l'angle H-O-H fait environ<sup>8</sup>  $106.6^\circ$ .

La maille primitive du cristal de glace est représentée par le parallélépipède ABCDEFGH contenant quatre molécules d'eau. Cette maille génère la maille hexagonale par rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe noté  $\vec{c}$ . Les plans de base du réseau hexagonal, indexés par  $\langle 0001 \rangle$  selon la notation de Miller-Bravais, correspondent aux plans de base des tétraèdres formés par quatre molécules d'eau adjacentes. La direction cristallographique perpendiculaire à ces plans, indexé par  $\{0001\}$ , est un axe de symétrie hexagonale noté également  $\vec{c}$  en cristallographie. La structure est périodique par translation selon  $\vec{c}$ , avec une période  $c = (7.357 \pm 0.0006)\text{ Å}$  à  $-20\text{ °C}$ . Les trois arêtes de la base du tétraèdre, de directions  $[11\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}210]$ ,  $[\bar{2}110]$  (la notation  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  désigne alors l'une quelconque de ces trois directions) se coupent suivant des angles de  $120^\circ$ . La structure cristalline est périodique parallèlement à ces directions, avec une période  $a = (4.519 \pm 0.0002)\text{ Å}$  à  $-20\text{ °C}$ . Le rapport  $\frac{c}{a} = 1.62806 \pm 0.0009$  est très voisin de la valeur théorique 1.63299 qu'il aurait pour un empilement de sphères égales (assemblage

<sup>8</sup>Les règles de Gillespie prévoient que l'angle H-O-H d'une molécule libre fasse  $109.28^\circ$ . L'angle réel est donc inférieur à cette valeur théorique. Ceci est attribué à un effet répulsif des deux doublets non liants plus fort que celui des doublets liants [3].

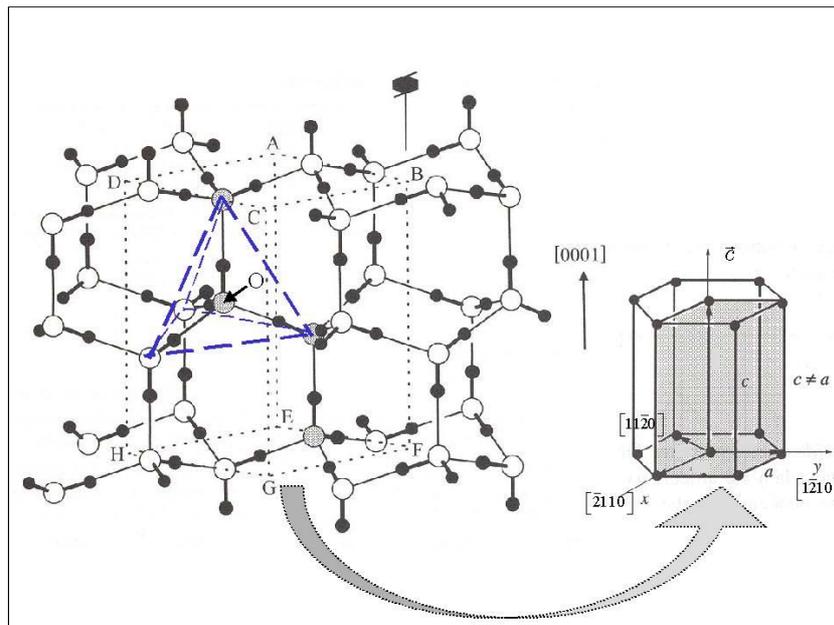


FIG. 2.2.3. Structure cristalline de la glace Ih. Les atomes d'oxygène sont représentés par des cercles blancs et les atomes d'hydrogène par de plus petits cercles noirs. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits fins plus longs que ceux associés aux liaisons covalentes. Le tétraèdre formé par un groupe de 5 atomes d'oxygène est dessiné en traits cadratins (l'atome d'oxygène au centre de 4 autres homologues est indiqué par la lettre "O"). La maille primitive est délimitée, en trait pointillés, par le parallélépipède ABCDEFGH et les 4 atomes d'oxygène insérés dans cette maille sont grisés. Un axe de symétrie  $6_3$  est porté par la ligne BF : ainsi en tournant la maille primitive de  $120^\circ$  autour de cet axe, on génère le réseau hexagonal de Bravais. Figure adaptée de [69].

hexagonal compact). Comme il y a quatre molécules par maille primitive, on obtient, à  $-20^\circ\text{C}$ , une densité de  $3.074 \times 10^{28}$  molécules par  $\text{m}^3$ , soit  $919.7 \text{ kg m}^{-3}$ , et un volume moléculaire de  $32.53 \text{ \AA}^3$ .

Enfin, signalons une difficulté provenant de la géométrie avec laquelle doivent s'accommoder les molécules d'eau dans un cristal de glace. Comme on l'a dit plus haut, dans la glace Ih, l'angle H-O-H fait environ  $106.6^\circ$ , ce qui est supérieur à l'angle de la même liaison pour l'eau liquide (environ  $104.5^\circ$ ). Mais aucun processus physique n'oblige la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  à adopter l'angle de liaison dans la structure glace Ih. De plus, la molécule peut aussi être déplacée de sa position normale dans la maille hexagonale vers une direction dépendant de la configuration des atomes d'hydrogène des autres molécules voisines. Ceci conduit à d'énormes difficultés pour déterminer et expliquer très finement la structure moléculaire de la glace Ih (heureusement que, pour la plupart des propriétés physiques de la glace, de tels raffinements ne sont pas indispensables), surtout si l'on considère maintenant les atomes d'hydrogène.

**2.1. ... Mais le désordre règne chez les hydrogènes !** Les atomes d'hydrogène (ou plus exactement leurs noyaux, les protons) se trouvent sur les segments de droite joignant deux oxygènes voisins. On a vu que la distance O-H...O est approximativement de  $2.76 \text{ \AA}$ , soit plus de deux fois supérieure à la longueur de la liaison covalente O-H de chaque molécule  $\text{H}_2\text{O}$  (environ  $0.96 \text{ \AA}$ ). Il y a donc deux positions possibles pour chaque atome d'hydrogène sur ce segment (O-H...O ou O...H-O). De plus, autour d'un atome d'oxygène, il existe quatre positions possibles pour un atome d'hydrogène lié par covalence, ce qui implique autant d'orientations possibles d'une molécule d'eau attachée au réseau hexagonal comme le montre la figure 2.2.4. Il n'y a ainsi aucune raison pour que le réseau constitué par l'ensemble des atomes d'hydrogène possède une quelconque symétrie physique.

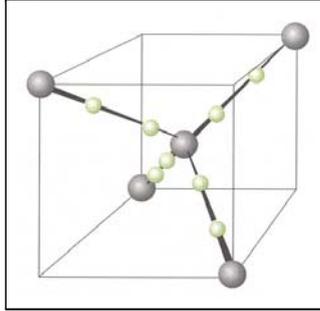


FIG. 2.2.4. Les positions possibles des atomes d'hydrogène autour d'un atome d'oxygène central dans un cristal de glace Ih sont représentés par les petites sphères ([4]). Une seule position peut être occupée sur chaque liaison par un atome d'hydrogène ; deux atomes d'hydrogène doivent être proches de l'atome d'oxygène central (par liaison covalente) et deux atomes d'hydrogène doivent en être plus éloignés (pont hydrogène), d'après les règles de Bernal-Fowler. Il en résulte donc 4 orientations possibles pour la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  associée à l'atome d'oxygène central.

Le modèle de Pauling, justement, n'introduit aucune règle visant à ordonner les atomes d'hydrogène, excepté les règles dites de Bernal-Fowler<sup>9</sup> : il n'y a qu'un seul hydrogène sur un segment de droite O-O et il y a exactement deux hydrogènes liés par liaison covalente à chaque oxygène. Dans le cadre de ces règles, la disposition des atomes d'hydrogène a lieu au hasard. Et c'est bien l'une des caractéristiques essentielles du modèle de Pauling : absence d'ordre à longue distance dans la disposition des atomes d'hydrogène, c-à-d dans l'orientation des molécules d'eau. On peut ainsi dire que la glace est un corps cristallin si on considère les atomes d'oxygène, mais un corps vitreux (ou amorphe) si on considère les atomes d'hydrogène. Beaucoup de propriétés de la glace Ih dépendent de l'existence de ce désordre limité aux atomes d'hydrogène au sein de la structure cristallographique ordonnée formée par les atomes d'oxygène.

<sup>9</sup>Bernal, J.D. and Fowler, R.H. (1933). A theory of water an ionic solutions, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. Journal of Chemical Physics, **1**, 515-548.



## Méthode capacitive pour les matériaux complexes

Cet annexe est une reproduction des §6.3 et 6.4 de la thèse d'Antonin Fabbri [35] afin d'apporter plus de compléments sur la façon d'obtenir la relation (5.1.14) de §1.3.4 du chapitre 5.

La constante diélectrique de la solution interstitielle varie fortement lors de cycles de séchage-imbibition ou de gel-dégel. L'enjeu de cette partie est de mettre en évidence l'existence d'une relation empirique simple permettant de traduire ces variations à l'échelle macroscopique.

**Notation :** Dans la suite du raisonnement  $\varepsilon_{la}$  fera référence à la constante diélectrique d'un matériau poreux partiellement séché et non gelé tandis que  $\varepsilon_{lc}$  sera utilisé pour désigner celle d'un matériau poreux partiellement gelé.

### 1. Prise en compte de l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec la température

**1.1. Variation de  $\varepsilon_{la}$  avec la température pour un degré de saturation fixé.** Nous avons testé des pastilles d'argile et des pâtes de ciment. Les degrés de saturation ont été fixés par immersion dans une ambiance à HR contrôlée (0%, 33%, 55%, 85% et 100%) après un séchage à 50°C<sup>1</sup>.

Les tests ont été menés de 20°C à la température de première apparition de gel (soit -5°C pour les pastilles d'argile et pour la pâte conservée en ambiance HR100% et -40°C pour les autres). Dans chacun des cas, la relation obtenue entre la constante diélectrique globale et la température est quasiment linéaire et aucune hystérésis n'est observée entre le gel et le dégel. Par conséquent, nous supposons qu'en l'absence de modification de la saturation en eau liquide, la variation de la constante diélectrique globale est linéaire pour des températures variant de -40°C à 20°C. La pente et l'ordonnée à l'origine dépendent en revanche de l'état de saturation du matériau. Soit :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{la}}{\partial T} \right|_{S_l} = a(S_l) \quad (3.1.1a)$$

De plus, le tracé des valeurs de  $a(S_l)$  obtenues en fonction de la saturation des échantillons testés donne une relation linéaire (cf. figure 3.1.1). Nous poserons alors :

$$a(S_l) = \alpha_{S_l} S_l + \beta \quad (3.1.2a)$$

Dans le cas de l'argile, nous obtenons  $\alpha_{S_l} = -0,0071$  et  $\beta = 0,0065$  tandis que les tests sur la pâte de ciment de rapport E/C=0,5 donnent  $\alpha_{S_l} = 0,2270$  et  $\beta = 0,0011$ .

**1.2. Variation de  $\varepsilon_{la}$  avec le degré de saturation pour une température fixée.** Pour évaluer la variation de  $\varepsilon$  avec le degré de saturation pour une température fixée, nous avons effectué des tests de séchage à différentes températures (6 tests de 20°C à -5°C). De tels tests donnent une relation linéaire entre la constante diélectrique globale et la saturation dont la pente varie avec la température. Soit :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{la}}{\partial S_l} \right|_T = b(T) \quad (3.1.2b)$$

---

<sup>1</sup>Pour l'argile, les humidités relatives de 33% et 55% ont conduit au séchage complet de l'échantillon.

De plus, le tracé des valeurs de  $b(T)$  obtenues en fonction de la température à laquelle a été effectué le séchage des pâtes testées donne une relation linéaire (cf. figure 3.1.2). Nous poserons alors :

$$b(T) = \alpha_T T + \gamma \tag{3.1.3a}$$

Dans le cas de l'argile, nous obtenons  $\alpha_T = -0,0069$  et  $\gamma = 3,9272$  tandis que les tests sur la pâte de ciment de rapport E/C=0,5 donnent  $\alpha_T = 0,2268$  et  $\gamma = 20,158$ .

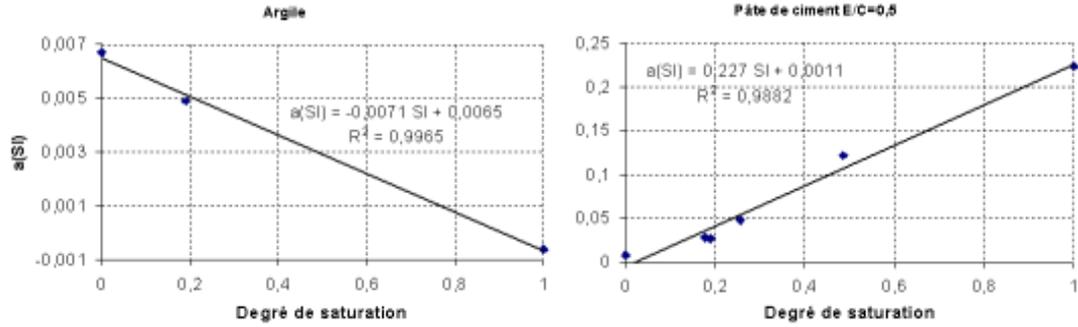


FIG. 3.1.1. Evolution de la pente caractéristique du comportement diélectrique d'un échantillon soumis à une évolution de température en fonction sa saturation.

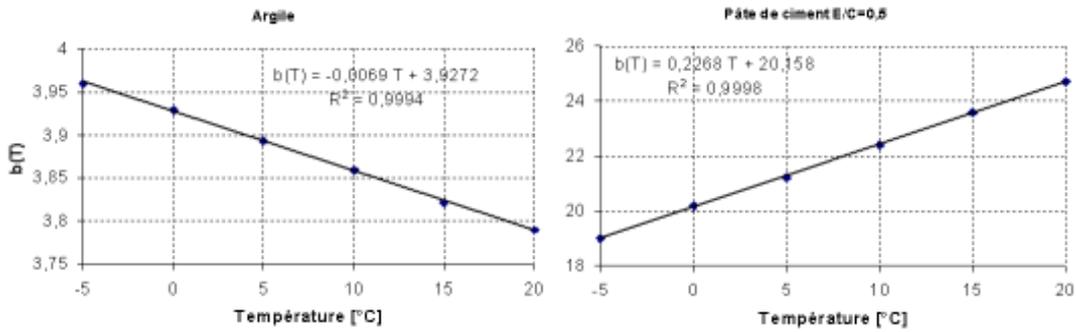


FIG. 3.1.2. Evolution de la pente caractéristique d'un test de séchage en fonction de la température.

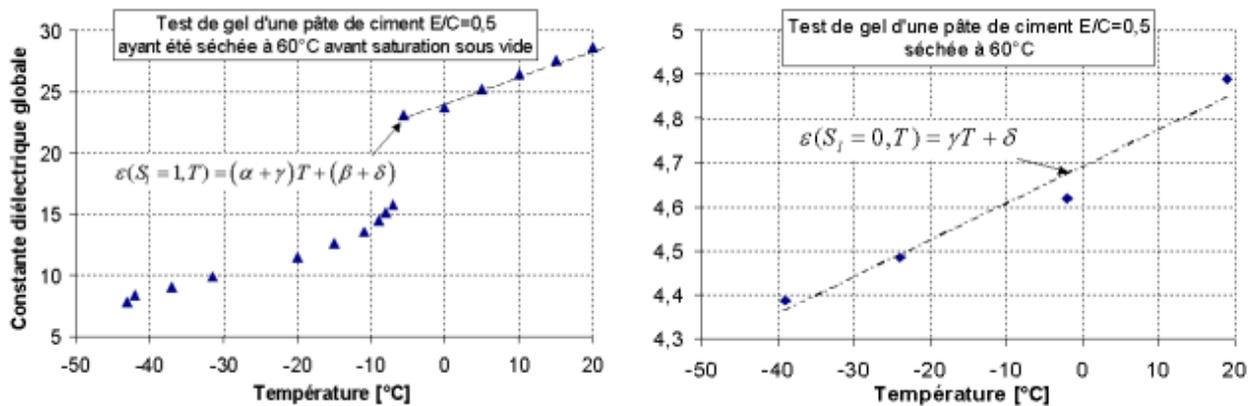


FIG. 3.1.3. Méthode de détermination des coefficients  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  de (3.1.4)

**1.3. Conclusion.** La comparaison des valeurs numériques obtenues pour  $\alpha_{S_l}$  et  $\alpha_T$  met en évidence la symétrie de type maxwell  $\frac{\partial^2 \varepsilon_{la}}{\partial T \partial S_l} \approx \frac{\partial^2 \varepsilon_{la}}{\partial S_l \partial T} = \alpha$ , ce qui confirme l'existence d'une relation reliant uniquement  $\varepsilon_{la}$ ,  $S_l$  et  $T$ . La combinaison de (3.1.1a), (3.1.2a), (3.1.2b) et (3.1.3a) nous donne finalement :

$$\varepsilon_{la} = \alpha T S_l + \beta T + \gamma S_l + \delta \quad (3.1.4)$$

avec  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  des constantes intrinsèques à chaque matériau testé (dépendant notamment de sa porosité, de la constante diélectrique de ses composants, de sa géométrie). Comme le montre la figure 3.1.3, ces quatre constantes peuvent être déterminées par le biais d'un test de gel-dégel à sec ( $S_l = 0$ ) et de la partie située avant le premier gel d'un test en saturé ( $S_l = 1$ ). En effet, l'étude en saturé, avant le premier gel, nous donne la relation :

$$\varepsilon_{la}(S_l = 1, T) = \varepsilon_{lc}(S_l = 1, T) = (\alpha + \beta) * T + (\gamma + \delta) \quad (3.1.5)$$

tandis que l'étude à sec nous donne :

$$\varepsilon_{la}(S_l = 0, T) = \beta * T + \delta \quad (3.1.6)$$

**1.4. Prise en compte de la différence entre la constante diélectrique de l'eau et de la glace.** Nous supposons que la différence entre  $\varepsilon_{la}(S_l, T)$  et  $\varepsilon_{lc}(S_l, T)$  est uniquement due à l'écart entre la constante diélectrique de l'air ( $\varepsilon_a$ ) et de la glace ( $\varepsilon_c$ ). Partant de cette hypothèse, (5.1.11) appliqué à  $\varepsilon_{la}$  et  $\varepsilon_{lc}$ , avec  $S_c = S_a = 1 - S_l$ , donne :

$$\varepsilon_{lc} = \varepsilon_{la} + \varepsilon_m^{1-\phi} (1 - S_l) (\varepsilon_c^\phi - \varepsilon_a^\phi) \quad (3.1.7)$$

De plus, sachant que  $\varepsilon_{air} = 1$ , la combinaison de (5.1.11) et (3.1.4) donne :

$$\varepsilon_m^{1-\phi} = \varepsilon_{la}(S_l = 0, T) = \beta T + \delta \quad (3.1.8)$$

La substitution de (3.1.4) et (3.1.8) dans (3.1.7) donne finalement :

$$\varepsilon_{lc} = A S_c T + B T + C S_c + D \quad (3.1.9)$$

avec :

$$A = \beta (\varepsilon_c^\phi - 1) - \alpha; B = \alpha + \beta \quad (3.1.10)$$

$$C = \delta (\varepsilon_c^\phi - 1) - \gamma; D = \gamma + \delta \quad (3.1.11)$$

Le calcul de (3.1.9) requiert la valeur de la constante diélectrique de la glace.

## 2. Conclusion sur le mode d'analyse des résultats

Conformément à ce qui précède, la méthode d'analyse retenue est :

- (1) Mesure du diamètre ( $D$ ) et de l'épaisseur ( $e$ ) de l'échantillon, déduction du volume de l'échantillon ( $V$ );
- (2) Saturation de l'échantillon sous vide et obtention de la masse saturée  $m_{sat}$ ;
- (3) Test de l'échantillon saturé en gel-dégel. Obtention de  $\varepsilon_{lc}(T)$  et de  $\varepsilon_{lc}(S_l = 1, T) = \varepsilon_{la}(S_l = 1, T)$ ;
- (4) Séchage de l'échantillon à l'étuve à 50°C<sup>2</sup> jusqu'à masse constante et relevé de la masse sèche ( $m_{sec}$ );
- (5) Test de l'échantillon sec en gel-dégel. Obtention de  $\varepsilon_{la}(S_l = 0, T)$ ;
- (6) Calcul de la porosité :  $\phi = (m_{sat} - m_{sec}) / (\rho_l V)$  et des coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  de (3.1.9);
- (7) Calcul de la relation  $S_c - \varepsilon$  en combinant  $\varepsilon_{lc}(T)$  et (3.1.9).

<sup>2</sup>Dans la pratique, nous avons également effectué des séchages à 70°C, les séchages à 50°C étant trop longs (2 à 3 semaines au lieu de 5 jours).