Analyse morphologique et homogénéisation numérique : application à la pâte de ciment

Sébastien Brisard

▶ **To cite this version:**

Sébastien Brisard. Analyse morphologique et homogénéisation numérique : application à la pâte de ciment. Mécanique [physics.med-ph]. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : . tel-00617356

HAL Id: tel-00617356
https://theses.hal.science/tel-00617356

Submitted on 27 Aug 2011

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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ECOLE DOCTORALE **SIE** :
SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité Génie Civil

ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET HOMOGÉNÉISATION NUMÉRIQUE

Application à la pâte de ciment

Sébastien BRISARD

Thèse dirigée par Messieurs

Luc DORMIEUX
(Laboratoire Navier, Ecole des Ponts ParisTech)

et

Pierre LEVITZ
(Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique)

et soutenue le 5 janvier 2011 devant le jury composé de

M.	Alain MOLINARI	*Président*
M.	Dominique JEULIN	*Rapporteur*
M.	Stéphane ROUX	*Rapporteur*
M.	Laurent MICHOT	*Examinateur*
M.	Luc DORMIEUX	*Directeur de thèse*
M.	Pierre LEVITZ	*Codirecteur de thèse*

Analyse morphologique et homogénéisation numérique Application à la pâte de ciment

La popularité des schémas d'homogénéisation classiques, basés sur la solution d'Eshelby du problème de l'inhomogénéité, tient à leur robustesse (des contrastes infinis entre les raideurs des différentes phases sont permis) et leur adaptabilité (les problèmes linéaires aussi bien que non-linéaires peuvent être abordés), la complexité des calculs mis en jeu restant limitée. Le fait qu'ils ne prennent en compte de façon quantitative qu'une quantité restreinte d'informations morphologiques constitue leur principale faiblesse. Ainsi, des problèmes tels que l'influence de la distribution de taille des pores ou l'orientation locale d'inclusions anisotropes leur sont inaccessibles. A l'heure actuelle, seuls de longs calculs complets (par éléments finis/de frontière) permettent d'aborder ces questions. L'objet de ce travail est de mettre au point de nouvelles méthodes d'homogénéisation, de mise en œuvre plus légère que les éléments finis/de frontière, tout en rendant compte de plus de détails de la microstructure que les techniques basées sur la solution d'Eshelby. Le principe variationnel de Hashin et Shtrikman fournit le cadre mathématique rigoureux dans lequel sont développées deux méthodes. La méthode des inclusions polarisées, tout d'abord, dont le but est le calcul de milieux hétérogènes constitués d'inclusions, plongées dans une matrice homogène. Pour un calcul complet d'une microstructure donnée, il est connu que les méthodes numériques d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide (FFT) sont de sérieux compétiteurs des méthodes d'éléments finis/de frontière. Le principe de Hashin et Shtrikman permet de jeter un éclairage nouveau sur ces techniques, et un schéma numérique original d'homogénéisation par FFT est proposé dans un second temps ; il s'avère plus rapide et plus robuste que les schémas existants.

L'industrie du ciment pourrait certainement tirer parti de tels schémas d'homogénéisation avancés, puisqu'il est connu que les propriétés macroscopiques des pâtes de ciment dépendent fortement des détails les plus fins (à l'échelle sub-micronique) du réseau poreux (dans la phase C–S–H). Une partie de ce travail est consacrée à la caractérisation de ce réseau à l'aide de deux techniques expérimentales : la diffusion des rayons X aux petits angles, et la microscopie X. L'accent a été placé sur l'interprétation *quantitative* de ces expériences, en vue d'améliorer les prédictions des estimations des propriétés mécaniques macroscopiques. Une connexion est établie entre ces deux approches. Cette tentative, encore perfectible, montre que les modèles classiques du C–S–H ne peuvent rendre compte de ces données expérimentales.

Mots-clés homogénéisation, polarisation, diffusion aux petits angles, microscopie X, tomographie

Morphological analysis and numerical homogenization Application to cement paste

Classical homogenization schemes, based on the solution to Eshelby's inhomogeneity problem, draw their popularity from the fact that they are both robust (even infinite contrast of the mechanical phases is allowed) and versatile (linear- as well as non-linear mechanical problems can be addressed), while the computations involved are very limited. Their flaw lies in the fact that they incorporate very little morphological information : problems such as the influence of the pore-size distribution, or the local orientation of anisotropic inclusions is out of their reach. Presently, only lengthy full-field calculations (FEM, BEM) can address such issues. The aim of this work is to devise new homogenization techniques, which are not as computationally involved as FEM or BEM calculations, while capturing more details of the microstructure than Eshelby-based techniques. Two methods are developed within the framework of the variational principle of Hashin and Shtrikman, which provides sound mathematical ground. The polarized inclusion method, on the one hand, aims to address composites with inclusions embedded in a homogeneous matrix. On the other hand, FFT-based homogenization techniques are known to alleviate the burden of a full-field calculation carried out with FEM or BEM. With the help of the Hashin and Shtrikman principle, new light is shed on these techniques, and a new, faster and more robust, FFT-based scheme is proposed.

The cement industry would certainly benefit from such advanced homogenization schemes, since the macroscopic properties of cement pastes are known to heavily rely on the finest details (at sub-micron length-scales) of the porous network (within the C–S–H phase). Part of this work is devoted to the characterization of this network using two experimental techniques, namely small-angle X-ray scattering and tomography with soft X-ray microscopy. Attempts are made at quantifying the microstructure of C–S–H, in order to improve the estimates of its mechanical properties. A link between these two approaches is established. This attempt, perfectible, shows that popular models for C–S–H cannot account for these experimental data.

Keywords homogenization, polarization, small-angle scattering, X-ray microscopy, tomography

Remerciements

Lorsqu'il y a près de cinq ans, je décidai, après une première expérience professionnelle dans la conception des ouvrages d'art, d'effectuer une entrée tardive dans la recherche, je fis rapidement face à des obstacles qui se seraient avérés insurmontables sans le soutien et la clairvoyance d'Olivier Coussy. C'est bien entendu à lui que je dois d'avoir rencontré les acteurs essentiels de ce travail : mon tuteur de stage de master, Paulo Monteiro, ainsi que mes directeurs de thèse, Luc Dormieux et Pierre Levitz. J'aimerais lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir ainsi ouvert les bonnes portes.

Mais je dois à Olivier bien plus, et je garderai un souvenir ému des nombreuses matinées passées dans son bureau à « discuter le bout de gras », selon ses propres termes. Il m'a fait partager sa façon de comprendre et d'enseigner la mécanique, ainsi que sa passion pour d'autres types de ponts : entre les disciplines, ceux-là. C'est d'autant plus cruellement que j'ai ressenti son absence lors de la dernière ligne droite de ce travail.

Après quelques années passées au Sétra, où j'ai eu le bonheur de participer, entre autres, à la conception d'un pont…à Avignon (dont j'espère qu'il connaîtra un sort moins funeste que celui de la chanson), je me suis donc à nouveau retrouvé dans la peau d'un étudiant. J'ai été immédiatement aspiré dans un tourbillon de sujets et de personnes tous aussi passionnants les uns que les autres, et je remercie au passage mes supérieurs hiérarchiques de l'époque, MM. Jean-Claude Pauc, Emmanuel Bouchon, et Joël Raoul de m'avoir permis de prendre sur mon temps de travail pour amorcer ainsi ce retour vers le monde académique, qu'à aucun moment je n'ai regretté.

J'aimerais de même saluer la confiance que m'a accordée Paulo Monteiro dès les premiers instants de notre première rencontre, au cours de laquelle il fut entendu qu'il m'accueillerait en stage de Master à l'Université de Berkeley. Souhaitant à l'époque « voir du pays », je n'ai pu que me réjouir de cette expérience américaine, riche d'enseignements scientifiques, culturels et humains. Le soutien de Paulo Monteiro s'est prolongé bien au-delà de ce stage, puisqu'il a joué un rôle central dans les expériences de nanotomographie par microscopie X effectuées à Berlin.

J'en viens maintenant aux deux personnages centraux de ce travail : Luc Dormieux et Pierre Levitz. Ils savent tout ce qu'ils m'ont apporté sur le plan scientifique, et la profonde admiration que j'éprouve pour leur rigueur, leur esprit critique et leurs vastes connaissances bibliographiques. Ils ne savent peut-être pas tout ce que j'ai appris hors du cadre purement scientifique à leurs côtés. J'avais en effet il y a encore trois ans une vision quelque peu « romantique » du doctorat, dans laquelle seule comptait la fin : on cherche jusqu'à tant que l'on trouve, puis on écrit. J'ai compris aux côtés de Luc et Pierre qu'une thèse, c'est un parcours sinueux, dans lequel chaque détour, chaque impasse, compte ; pour m'accompagner sur ce chemin, je n'aurais pu trouver de meilleurs guides que Luc et Pierre.

Je dois également à Luc et Pierre d'enrichissants échanges qui dépassaient le cadre de ma thèse. Ils m'ont fait partager leur vision du métier de chercheur, de la recherche en France, de l'enseignement. Grâce à eux, j'ai découvert tout l'intérêt qu'il y a à courir en pantalon lorsque les températures sont négatives. Au détour d'une conversation littéraire dans une improbable pizzéria, perdue dans une morne banlieue de l'ancienne Berlin-Est, j'ai également redécouvert un écrivain européen avant l'heure.

Je remercie vivement MM. Dominique Jeulin et Stéphane Roux pour avoir accepté la tâche de rapporteurs. Leurs commentaires et corrections ont fortement influé sur la préparation de ma soutenance. Merci à eux deux, ainsi qu'à Laurent Michot et Alain Molinari (qui a également présidé le jury) pour leur attention lors de ma présentation, et les questions et conseils qui ont suivi.

Bien qu'une thèse soit un exercice extrêmement solitaire, elle s'effectue au sein d'un laboratoire, qui s'est pour moi avéré particulièrement accueillant. J'ai beaucoup d'amitié pour toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire Navier, et plus particulièrement tous les membres de l'équipe Micromécanique et Calcul des Structures. Mes contacts avec le laboratoire de Physique de la Matière Condensée ont été plus limités, mais je garderai un excellent souvenir de mes conversations avec les anciens doctorants de Pierre, ou ses voisins de bureau. Happé instantanément dans un monde peuplé de spins au service de la RMN, j'avais l'impression de parler une autre langue !

J'aimerais également adresser mes remerciements à ma famille (notamment Julien, pour son irréprochable gestion de crise le 5 janvier) et mes amis. Je leur promets de ne plus invoquer systématiquement l'excuse « je n'ai pas le temps ». Merci pour votre patience, et votre présence (dont je suis le premier surpris) lors de ma soutenance.

Pour finir, je n'oublie pas celle qui, malgré tout ce que je lui ai fait endurer en trois ans, a tout de même accepté de devenir mon épouse. Si j'en doutais encore, cela a confirmé une nouvelle fois que j'avais mis la main sur une perle rare.

Bussy Saint-Georges, le 30 janvier 2011.

Sommaire

Analyse morphologique et homogénéisation numérique Application à la pâte de ciment . . . iii
Morphological analysis and numerical homogenization Application to cement paste . . . v

Remerciements **vii**

Sommaire **ix**

Avant-propos **xi**

Avant-propos **xi**

1 Introduction **1**
1.1 La pâte de ciment, un matériau multi-échelles . . . 1
1.2 Homogénéisation en élasticité linéaire . . . 11
1.3 Méthodes de polarisation en élasticité linéaire – Estimations et bornes à deux points . . . 17
1.4 Bornes et estimations d'ordre supérieur . . . 29
1.5 Démarche adoptée . . . 32

2 La méthode des inclusions polarisées **37**
2.1 Présentation de la méthode . . . 39
2.2 Deux inclusions – Validation par éléments finis . . . 46
2.3 N inclusions – Calculs statistiques . . . 53
2.4 Extensions de la méthode des inclusions polarisées . . . 62

3 Méthodes de polarisation en poroélasticité **79**
3.1 Homogénéisation d'un milieu précontraint . . . 81
3.2 Polarisation des milieux élastiques précontraints . . . 88
3.3 Calculs par éléments finis . . . 93
3.4 Calculs par la méthode des inclusions polarisées . . . 99

4 Diffusion des rayons X aux petits angles **105**
4.1 Présentation théorique . . . 106
4.2 Diffusion aux petits angles dans les pâtes de ciment . . . 113
4.3 Calcul du spectre de diffusion . . . 123
4.4 Diffusion aux petits angles et microstructure des C–S–H . . . 151

5 Observation directe de pâtes de ciment par microscopie X **163**
5.1 La microscopie X 165
5.2 Présentation des expériences menées à Bessy II 175
5.3 Calcul du spectre de diffusion à partir d'images en transmission 180
5.4 Alignement des images en transmission 194
5.5 Reconstruction tridimensionnelle 203
5.6 Exploitation quantitative des reconstructions 223

6 Homogénéisation numérique par transformée de Fourier rapide **231**
6.1 Homogénéisation en élasticité périodique 233
6.2 Analyse du schéma `FFT-LS` de Moulinec et Suquet 235
6.3 Une alternative au schéma `FFT-LS` : le schéma `FFT-HS` 239
6.4 Applications du nouveau schéma 248

Conclusions et perspectives **255**

A Compléments d'algèbre tensorielle **261**
A.1 Représentation de Voigt 261
A.2 Base de Walpole 262

B L'opérateur de Green d'ordre quatre **265**
B.1 Opérateur de Green dans un milieu borné 265
B.2 Opérateur de Green dans un milieu infini 267

C Un schéma de Mori-Tanaka à deux échelles **273**
C.1 Le schéma de Mori-Tanaka 273
C.2 Caractéristiques élastiques du milieu poreux à deux échelles 275
C.3 Caractéristiques poro-élastiques du milieu poreux à deux échelles 277

D Compléments sur la méthode des inclusions polarisées **279**
D.1 Méthodes des inclusions polarisés d'ordre supérieur 279
D.2 Tenseurs d'influence en élasticité bidimensionnelle 284
D.3 Tenseurs d'influence en élasticité tridimensionnelle 289

E Compléments sur l'homogénéisation des milieux précontraints **293**
E.1 Propriétés des coefficients de couplage 293
E.2 Bornes de Hashin et Shtrikman dans un milieu précontraint 294

F Compléments sur la diffusion aux petits angles **299**
F.1 Pour comprendre la diffusion aux petits angles 299
F.2 Moyenne angulaire du spectre de calcul 303
F.3 Facteur de forme d'une particule partiellement incluse dans une fenêtre sphérique 307
F.4 Quelques intégrales utiles 309

G Compléments sur les méthodes d'alignement et reconstruction **311**
G.1 Alignement par corrélation d'images 311
G.2 Méthodes algébriques de reconstruction 312

Bibliographie **315**

Table des matières **333**

Avant-propos

Selon le World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), le béton est, après l'eau, le second matériau le plus utilisé au monde, la consommation mondiale annuelle s'élevant à environ trois tonnes par être humain. Le ciment est la « colle » du béton, auquel il confère sa cohésion, ainsi que sa fluidité indispensable à la mise en œuvre ; à ce titre, c'est le constituant essentiel de la « pierre artificielle ».

Malheureusement pour l'Humanité, l'industrie cimentière est l'une des plus dévastatrices pour l'environnement. On estime en effet qu'elle représente à elle seule 5 % des émissions anthropiques de dioxyde de carbone. Ainsi, la production de 2 840 000 t de ciment en 2008[1] serait responsable de la libération de la même quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Compte-tenu du dynamisme économique de certains grands pays tels que la Chine ou l'Inde, il est peu probable que le marché mondial de la construction ralentisse dans les années à venir. Pourtant, la planète ne pourrait que bénéficier d'une réduction de l'impact écologique des constructions en béton. A volume annuel de constructions nouvelles constant (ou croissant), une telle réduction passe nécessairement par celle de la quantité de béton utilisée pour réaliser une structure donnée. En d'autres termes, il s'agit, à performances équivalentes, de diminuer les quantités de matière. Par performances, on entend généralement la résistance mécanique d'une part, et la durabilité d'autre part. Toutes deux sont naturellement fortement influencées par le volume et la structure du réseau poreux de la pâte de ciment.

A l'heure actuelle, les bétons à ultra-hautes performances sont généralement obtenus en augmentant, pour un volume de béton donné, la quantité de ciment qu'il contient. Le bilan écologique (diminution de la quantité totale de béton dans une structure donnée d'une part, mais augmentation de la teneur en ciment dans ce béton d'autre part) est alors incertain.

Une approche alternative consisterait à développer des ciments à hautes performances, dans le but de réduire la teneur en ciment des bétons ordinaires. On ne pourra obtenir une telle avancée technologique qu'en agissant sur la structure du réseau poreux des pâtes de ciments. On comprend donc l'intérêt qu'il y a, avant de concevoir de nouveaux ciments, à bien comprendre le système de pores se développant dans les pâtes issues des ciments actuels.

Ceci n'est pas une tâche facile, car, comme pour la plupart des géomatériaux, le réseau poreux des pâtes de ciment est complexe, et s'étend sur une vaste gamme de tailles, de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. Du

[1] Source US Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries, January 2010

point de vue expérimental, la caractérisation du réseau poreux nécessite donc de coupler plusieurs techniques d'observations.

Or, il apparaît que dans la gamme 10 nm–0.2 μm, aucune technique n'est véritablement satisfaisante (au sens où aucune ne donne accès à une représentation tridimensionnelle de l'espace poral). La tomographie par microscopie X, dont l'application aux géomatériaux est encore à ses débuts, a le potentiel de combler cette lacune, et ce travail présente les premières expériences de *nano*-tomographie effectuées sur des pâtes de ciment. Les images tridimensionnelles présentées dans ce mémoire sont perfectibles, mais elles confirment que cette technique offre des perspectives tout à fait séduisantes.

L'obtention d'une description fine de la microstructure, qui est le but vers lequel tend ce travail, ouvre alors la voie à la modélisation (physique, mécanique) de la pâte de ciment, en vue par exemple d'estimer ses propriétés macroscopiques. Deux buts sont poursuivis dans une telle approche. Tout d'abord, la comparaison de ces estimations avec des mesures expérimentales constitue une validation indirecte de la représentation morphologique adoptée, donc des expériences effectuées. Ensuite, une fois cette morphologie validée, la simulation permet d'adopter une démarche de concepteur, dans laquelle les paramètres de la microstructure sont ajustés de façon à optimiser les propriétés macroscopiques. Ces deux objectifs nécessitent de développer des méthodes d'homogénéisation suffisamment précises pour permettre de rendre effectivement compte de la microstructure, tout en restant suffisamment simples pour permettre des ajustements de cette dernière.

Il faut noter dès maintenant que toutes les propriétés macroscopiques auxquelles on se propose d'accéder ne revêtent pas la même importance. Ainsi, si la tortuosité joue un rôle central dans la durabilité d'une structure du génie civil, il n'en va pas de même des propriétés élastiques macroscopiques, sur lesquelles ce travail est pourtant centré. Aussi bien dans le bâtiment que dans le génie civil, ce sont généralement les critères de résistance (état-limite ultime) qui dimensionnent les structures classiques en béton armé ou précontraint : sauf exception rare, si une structure en béton est suffisamment résistante, elle est aussi suffisamment raide, et les critères de flèche (état-limite de service) sont automatiquement satisfaits. A l'état-limite ultime, les propriétés mécaniques macroscopiques n'interviennent que de façon marginale sur la *répartition* des efforts. Du moment que cette répartition équilibre les charges qui sont appliqués à la structure, et reste suffisamment proche de celle obtenue dans le domaine élastique, la ductilité permettra de compenser les erreurs éventuellement commises sur la détermination des propriétés élastiques macroscopiques, à tel point que les normes réglementaires de calcul des structures adoptent des valeurs tout à fait forfaitaires pour le module d'Young d'un béton

$$E_{\mathrm{cm}} = 22\,\mathrm{GPa}\left(\frac{f_{\mathrm{cm}}}{10\,\mathrm{MPa}}\right)^{0.3},$$

où f_{cm} désigne la résistance à la compression à 28 jours, et E_{cm} son module d'Young sécant (il s'agit ici de la formule adoptée dans l'Eurocode EN1992-1-1 par le Comité Européen de Normalisation). Une telle formule, qui ne prend par exemple pas en compte la granulométrie des aggrégats, ne peut être que très approximative ; elle est pourtant parfaitement satisfaisante en pratique.

Pourquoi alors concentrer ce travail sur la détermination de propriétés mécaniques dont la valeur précise est sans importance pratique ? La réponse est simple : le domaine

linéaire est un passage obligé pour accéder au domaine non-linéaire. La durabilité d'une structure en béton exige par exemple de savoir apprécier son comportement différé (fluage) qui est fortement influencé par la microstructure. Bien entendu, il est illusoire de chercher à prendre en compte la microstructure dans un problème aussi complexe que la viscoélasticité, si l'élasticité n'a pas d'abord été traitée de façon satisfaisante. Les calculs présentés dans ce mémoire montreront toutefois qu'en élasticité linéaire, le comportement macroscopique est peu sensible aux détails fins de la microstructure. La situation est donc très inconfortable, puisqu'il s'agit, sur la base de calculs peu discriminants, de faire la preuve du bien-fondé des méthodes d'homogénéisation présentées. Le cadre de la poroélasticité étant plus favorable de ce point de vue, il sera rapidement adopté.

Caractérisation expérimentale (par imagerie) de la microstructure d'une part, calcul théorique des propriétés homogénéisées d'autre part. L'objectif initial de ce travail était de bâtir un pont qui franchirait la brèche séparant ces deux facettes d'un même problème. La réalité de ce travail est un peu différente, et si ce mémoire ne présente pas un pont achevé, il pose néanmoins sur les deux rives des fondations sur lesquelles un tablier pourra ultérieurement s'appuyer.

Chapitre 1

Introduction

Ce chapitre constitue la feuille de route de ce mémoire. Au paragraphe 1.1, un bilan succinct des connaissances relatives à la microstructure des pâtes de ciment permet de dégager une problématique. Celle-ci comporte un volet expérimental, et un volet théorique. Les outils expérimentaux retenus se sont imposés naturellement (puisque la disponibilité même de ces outils est l'une des motivations initiales de ce travail). On se contente donc de les citer ici, la discussion de leurs forces et faiblesses étant reportée aux chapitres correspondants 4 (diffusion des rayons X aux petits angles) et 5 (tomographie par microscopie X). En ce qui concerne les outils théoriques, la situation était moins claire, et les paragraphes 1.2, 1.3 et 1.4 tentent de justifier l'adoption des méthodes de polarisation, systématiquement employées dans ce travail.

1.1 La pâte de ciment, un matériau multi-échelles

La pâte de ciment résulte du mélange d'eau et de ciment anhydre, dans des proportions rappelées par le rapport « eau-sur-ciment » (typiquement, $0.2 \leq w/c \leq 0.6$ en masse). Le processus d'hydratation mis en jeu est en fait une succession complexe de réactions de dissolution-précipitation, conduisant à une pâte qui acquiert après quelques heures les caractéristiques d'un solide hétérogène, dont il s'agit de comprendre le comportement macroscopique.

La difficulté réside dans le fait que les échelles de longueur mises en jeu dans les pâtes de ciment couvrent plusieurs ordres de grandeur, et les plus petites échelles jouent un rôle très important sur le comportement macroscopique. Ainsi, Tariel (2009) a montré que la conductivité des pâtes de ciments ne pouvait s'expliquer qu'en prenant en compte le réseau poreux sub-micronique, ce qui nécessitait à l'époque des moyens expérimentaux dont il ne disposait pas.

L'objet de ce paragraphe est de préciser ce qu'on entend, pour les matériaux cimentaires, par milieu hétérogène multi-échelles. Il s'agit donc de répondre aux questions suivantes : quelles sont les phases en présence ? Quelles sont les échelles de longueur pertinentes pour chacune de ces phases ? Quelle est leur morphologie ? On montre que la réponse à ces questions est assez bien connue pour la quasi-totalité des phases en présence, sauf pour les silicates de calcium hydratés, qui sont pourtant les constituants les plus importants des pâtes de ciment hydratées.

1.1.1 Les acteurs de l'hydratation du ciment

Dans ce paragraphe, on dresse un inventaire des composants les plus importants du ciment anhydre, ainsi que les produits essentiels (en masse) issus des réactions d'hydratation déclenchées par l'addition d'eau.

Silicates tricalciques Les C_3S[1] sont également connus sous le nom d'alite ; ils représentent environ 61 % en masse d'un ciment de type CEMI (Brouwers, 2004). Leur hydratation, généralement rapide (Taylor, 1997, chapitre 1), conduit à la production de silicates de calcium hydratés (C_xSH_y) et de portlandite (CH), selon la réaction

$$C_3S + (3 - x + y)\,H \rightarrow C_xSH_y + (3 - x)\,CH,$$

où les valeurs de x et y ne sont pas précisées, du fait de la variabilité spatiale de la composition chimique des C–S–H (rappelée par les « – » dans la notation C–S–H).

Silicates bicalciques L'hydratation des C_2S (15 % environ en masse, bélite) est plus lente que celle des C_3S. La réaction correspondante est la suivante

$$C_2S + (2 - x + y)\,H \rightarrow C_xSH_y + (2 - x)\,CH.$$

Aluminate tricalcique La réactivité des C_3A (environ 6 % en masse) est très élevée (Taylor, 1997, chapitre 1) ; on la contrôle généralement par addition de gypse au clinker, afin d'éviter une prise prématurée de la pâte. Suivant la disponibilité du gypse, les C_3A interviennent dans diverses réactions, qui ne sont pas reproduites ici (voir par exemple Tennis et Jennings, 2000; Mounanga *et coll.*, 2004). Leur hydratation s'accompage de la formation d'ettringite (AFt) et monosulfoaluminate (AFm).

Ferrite Comme pour les aluminates, l'hydratation du tétracalcium aluminoferrite (C_4AF) (environ 10 % en masse) produit des AFm et des AFt. Leur hydratation est très rapide en début d'hydratation, et les C_4AF sont responsables de la résistance mécanique de la pâte au très jeune âge.

Acteurs principaux et figurants C–S–H, CH, AFm et AFt constituent les principaux produits de l'hydratation du ciment. Pour $w/c = 0.38$, on admet couramment qu'ils se répartissent en masse selon les proportions suivantes (Houst, 1992)

$$\text{C–S–H} \simeq 70\,\%, \qquad \text{CH} \simeq 20\,\%, \qquad \text{AFt} + \text{AFm} \simeq 7\,\%.$$

Les silicates de calcium hydratés (C–S–H) sont donc majoritaires, et peuvent être considérés comme la matrice englobant les autres phases d'une pâte de ciment (y compris le réseau poreux). Ils jouent donc un rôle essentiel dans les caractéristiques mécaniques et de transport (donc de durabilité) de ces pâtes. Du fait de sa fraction massique importante, la portlandite doit également être prise en compte.

On admet en revanche que l'influence des autres phases (AFt, AFm, ...) est négligeable. La validité d'une telle hypothèse dépend bien entendu des propriétés de la pâte de

[1] On adopte les notations classiques suivantes : $C = CaO$, $S = SiO_2$, $H = H_2O$, $A = Al_2O_3$.

ciment que l'on cherche à décrire. Ainsi, une description rigoureuse de la cinétique d'hydratation ne pourrait faire l'économie des phases minoritaires. L'essentiel de ce mémoire est consacré à la détermination des propriétés mécaniques macroscopiques des pâtes de ciment : dans ce cas, l'hypothèse est tout à fait valable, au moins en première approche.

En résumé, la pâte de ciment hydratée est un milieu hétérogène comportant un grand nombre de phases distinctes, parmi lesquelles on isole : le ciment anhydre, les silicates de calcium hydratés, la portlandite, et le réseau poreux. Il s'agit maintenant d'en préciser les tailles caractéristiques, ainsi éventuellement que la microstructure. Une première approche consiste en une observation directe, sur une coupe bidimensionnelle, d'échantillons de pâte de ciment.

1.1.2 Observation directe (bidimensionnelle) de pâtes de ciment

Dans ce paragraphe, la pâte de ciment est décrite au moyen de deux techniques de microscopie électronique : à balayage et à transmission. La première donne accés à la pâte dans son ensemble, et permet de mieux comprendre la répartition des phases les unes par rapport aux autres.

Des résultats expérimentaux suggèrent toutefois que la phase C–S–H est elle-même hétérogène, à des échelles de longueur inaccessibles à la microscopie électronique à balayage. La microscopie électronique à transmission est donc ensuite utilisée pour tenter de clarifier (au moins qualitativement) la microstructure des C–S–H.

Signalons enfin que les observations présentées ici ne sont pas dépourvues d'artefacts mal quantifiés. En effet, dans les deux cas, la préparation des échantillons (découpage, polissage et imprégnation) se fait en partie sous vide, avec un risque important de dégrader leur microstructure sous l'effet du retrait violent causé par le départ d'eau. Dans le microscope, l'échantillon est également placé sous vide, ce qui peut bien entendu causer le même type d'endommagement. L'opérateur est cependant spectateur de cet endommagement, dont il est mieux à même d'évaluer la portée.

1.1.2.1 Observation à basse résolution : la microscopie électronique à balayage

Dans le domaine des matériaux cimentaires, la microscopie électronique à balayage a connu un regain d'intérêt au milieu des années quatre-vingt, avec l'exploitation des électrons rétro-diffusés, permettant d'atteindre des grandissements très supérieurs (jusqu'à 20000 $\times$) à ceux accessibles par détection des électrons secondaires. Bien que la résolution (entre 100 nm et 1 μm) ne permette pas d'accéder à la structure fine des C–S–H, elle donne une assez bonne vue d'ensemble de la morphologie des pâtes de ciment hydratées. En faisant varier le grossissement sur un même échantillon, on peut de plus visualiser les détails de la zone d'intérêt, tout en s'assurant qu'elle est bien représentative de son environnement, en prenant « du recul » (Scrivener, 2004).

L'observation se fait sur échantillon poli, de sorte que les variations de niveau de gris dans l'image correspondent bien aux variations locales de la composition chimique, et ne sont pas combinées à des effets de topographie (comme lorsqu'on observe une fracture). De plus, les images sont suffisamment contrastées pour permettre l'identification des phases anhydres, des silicates de calcium hydratés, et de la portlandite (Diamond, 2004; Kjellsen et Justnes, 2004; Scrivener, 2004).

La figure 1.1, reproduite de Scrivener (2004), suffit à témoigner de l'intérêt de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des matériaux cimentaires. Sur cette coupe sont en effet bien visibles toutes les phases identifiées comme principales au paragraphe 1.1.1. Elle permet d'ores et déjà de préciser un certain nombre d'échelles de tailles. Tout d'abord, le diamètre des grains de ciment partiellement hydratés est de l'ordre du micron à quelques dizaines de microns. Ensuite, la taille caractéristique de la portlandite est de l'ordre du micron. D'autres observations (diffraction des rayons X, par exemple) attestent en outre de la nature cristalline de la portlandite, qui se présente sous la forme de cristaux aplatis, hexagonaux.

Le réseau poreux et les silicates de calcium hydratés sont plus problématiques. En effet, une observation attentive des niveaux de gris dans la phase C–S–H montre que ceux-ci sont localement variables. De telles fluctuations peuvent être expliquées par des fluctuations locales de la composition chimique, ou par l'existence d'une porosité d'échelle inférieure à la résolution, également variable localement. Bien entendu, ces hypothèses ne s'excluent pas ; toutes deux indiquent que l'échelle de longueur pertinente pour décrire le réseau poreux ainsi que la microsctructure des C–S–H est largement submicrométrique.

Deux faits expérimentaux viennent confirmer cette constatation. Tout d'abord, en diffusion des rayons X aux petits angles (voir chapitre 4), le régime de Porod n'est atteint que pour $q \simeq 1.4\,\mathrm{nm}^{-1}$ (Thomas *et coll.*, 1998a). Des effets de microstructure se manifestent donc pour des longueurs de corrélation de l'ordre de $\pi/1.4 \simeq 2.2\,\mathrm{nm}$. Ensuite, Tariel (2009) a simulé le transport électrique dans une reconstruction tridimensionnelle d'une pâte de ciment observée par microtomographie X après un an d'hydratation. Alors que l'expérience (physique) conduit à une conductivité non-nulle de la pâte, la simulation numérique indique que celle-ci est isolante. Théorie et expérience sont donc en désaccord parfait ; ce paradoxe tient en fait à la résolution finie du microtomographe, qui n'est pas capable de détecter des pores de taille submicrométrique. La simulation de Tariel est effectuée sur les seuls pores dont la taille est supérieure à (environ) un micron, et l'incohérence avec l'expérience s'explique par le fait qu'une part très significative du transport électrique a lieu dans le réseau de pores omis par Tariel. En fait, comme le montre Han (2009) pour des calcaires de Lavoux, c'est le passage (transitoire, mais répété) dans le réseau submicrométrique qui permet le transport entre deux pores micrométriques.

Afin d'obtenir une description aussi fidèle que possible du comportement macroscopique des pâtes de ciments, il est donc nécessaire de caractériser la microstructure du C–S–H à des résolutions voisines de 10 nm environ. La microscopie électronique à transmission offre la résolution désirée ; cependant, l'observation des C–S–H n'est pas sans poser des problèmes.

1.1.2.2 Observation à haute résolution : la microscopie électronique à transmission

Afin d'assurer une transmission suffisante du faisceau électronique, les échantillons doivent avoir une épaisseur très faible (de l'ordre d'une centaine de nanomètres). Du fait de l'hétérogénéité des pâtes de ciment, ils deviennent alors très fragiles. C'est la raison pour laquelle, jusqu'au début des années quatre-vingt dix, seuls des hydrates synthétiques ou des pâtes de ciment préalablement réduites en poudre et dispersées

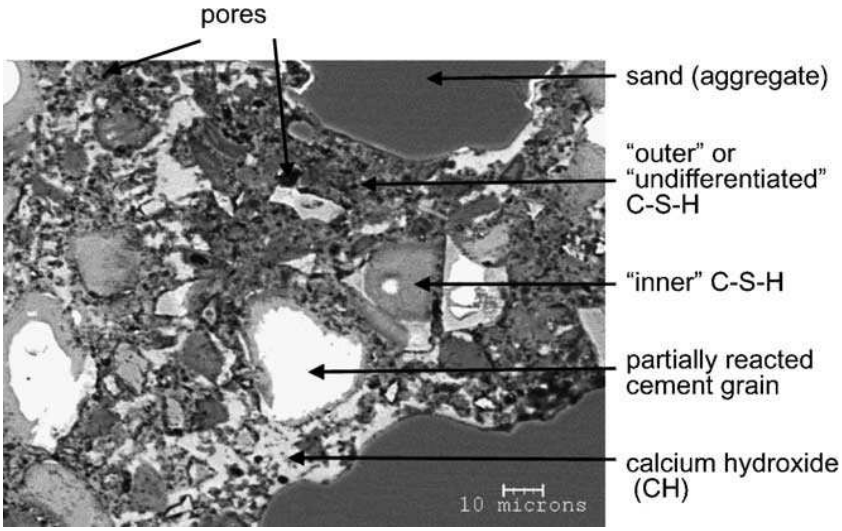


FIG. 1.1: Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'une pâte de ciment de 200 jours ($w/c = 0.4$). Les phases principales listées au paragraphe 1.1.1 sont bien visibles (pour la distinction entre C–S–H basse et haute densités, voir paragraphe 1.1.2.2). Figure reproduite de Scrivener (2004).

ont pu être observés par microscopie électronique à transmission. Grâce à la mise au point d'un protocole adapté pour la préparation des échantillons, Richardson et Groves (1993) ont pu passer outre cette restriction, et observer des pâtes de ciment hydratées. L'application de cette technique aux matériaux cimentaires s'est depuis généralisée (Viehland *et coll.*, 1996; Richardson, 1999, 2000, 2004; Gallucci *et coll.*, 2010), même si des interrogations subsistent quant aux artefacts introduits par la méthode d'observation elle-même (séjour prolongé dans le vide, destruction ou endommagement par le faisceau d'électrons).

L'observation par microscopie électronique à transmission a malgré tout contribué de façon significative à la connaissance du C–S–H dans les pâtes de ciment hydratées. Elle a tout d'abord conduit à distinguer deux familles de C–S–H suivant leur localisation dans la pâte (voir figure 1.1). Le C–S–H « interne » (*inner product*) se forme à l'intérieur de la frontière initiale du grain de ciment anhydre, tandis que le C–S–H « externe » (*outer product*) se forme dans l'espace poral, initialement saturé en eau. Il va sans dire qu'une telle définition ne permet pas de placer avec précision la frontière entre C–S–H externe et interne (voir figure 1.2). La distinction de ces deux familles de C–S–H a toutefois un sens, car les microstructures correspondantes semblent assez différentes (Richardson, 2004).

Le C–S–H externe, d'une part, a une structure qualifiée de « fibreuse » par Richardson (voir figure 1.2, a et c). Du fait des effets de projection (observation bidimensionnelle d'une structure tridimensionnelle), il faut interpréter avec prudence les observations (certains auteurs font référence à une structure en « feuillets ») ; le caractère anisotrope du C–S–H externe est néanmoins indéniable. On constate par ailleurs que les structures formées par ce C–S–H sont d'autant plus élancées que l'espace disponible est grand (rapport eau-sur-ciment élevé), l'espace libre entre « fibres » constituant les pores capillaires. Un agrandissement sur l'une des fibres (voir figure 1.2, c) montre que celles-ci ont une

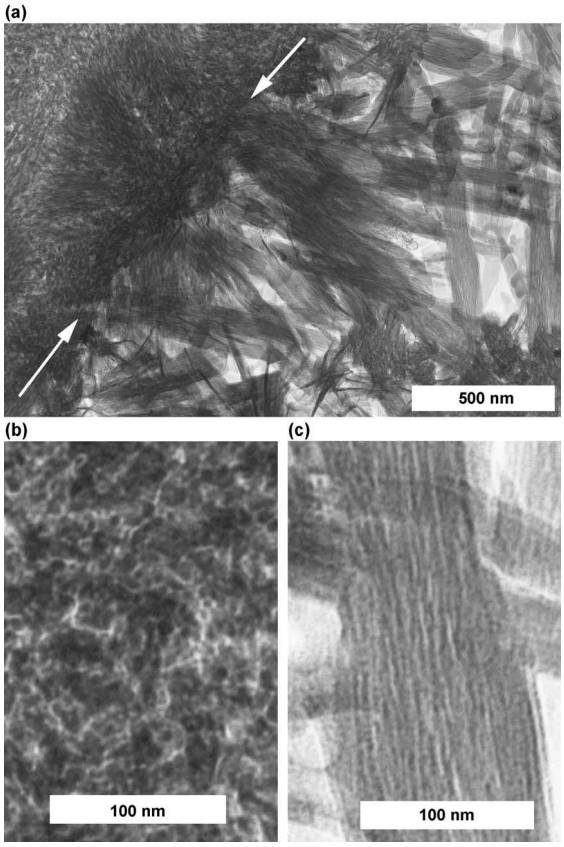


FIG. 1.2: Observation par microscopie électronique à transmission d'une pâte de C_3S hydratée pendant 8 ans à température ambiente ($w/c = 0.4$). Les flèches (a) indiquent la position approximative de la frontière entre C–S–H externe (dans le coin inférieur droit) et interne (coin supérieur gauche). Un agrandissement du C–S–H interne (b) témoigne de l'absence de direction privilégiée, des fluctuations se produisant sur des distances de quelques nanomètres. La structure du C–S–H externe (c) est en revanche fortement anisotrope. Ces constatations resteraient les mêmes sur des pâtes de ciment. Figure reproduite de Richardson (2004).

structure interne, elle-même anisotrope ; la dimension transversale caractéristique des fluctuations (de niveau de gris de l'image) est de l'ordre de quelques nanomètres.

Le C–S–H interne, d'autre part, a une structure beaucoup plus isotrope, présentant des fluctuations sur des distances de l'ordre de quelques nanomètres (voir figure 1.2, a et b). Richardson (2004) identifie les zones claires de la figure 1.2 (b) aux pores du gel : ces pores ont alors une taille voisine de quelques nanomètres.

L'existence de deux familles de C–S–H permet d'expliquer d'autres résultats expérimentaux (Thomas *et coll.*, 1998a; Jennings, 2000; Tennis et Jennings, 2000) qui auraient sans quoi été troublants. Tout d'abord, la mesure de la surface spécifique des pâtes de ciment conduit à des valeurs qui diffèrent de façon très significative suivant que la sonde utilisée est la molécule d'eau ou celle d'azote. Il est possible de réconcilier ces résultats en apparence contradictoires si l'on postule l'existence de deux types de C–S–H, basse et haute densité (Tennis et Jennings, 2000). En admettant que les pores sont plus

étroits dans ce dernier, on conçoit que seules les molécules d'eau (plus petites) puissent y accéder, la surface spécifique obtenue étant plus grande.

Ensuite, la courbe d'évolution de cette surface spécifique (mesurée par diffusion de neutrons aux petits angles) en fonction du degré d'hydratation semble également aller dans ce sens. En effet, en début d'hydratation, la surface spécifique est quasi-proportionnelle au degré d'avancement (voir la figure 4.4 du chapitre 4). Après quelques heures, l'hydratation n'est toujours pas terminée, mais la surface spécifique ne croît presque plus. Cela signifie donc que les hydrates produits en début de réaction ont une surface spécifique plus élevée que ceux produits en fin d'hydratation. Or, tout au long de la réaction, le produit d'hydratation majoritaire est le C–S–H. Thomas *et coll.* (1998a) en déduisent donc l'existence de deux types de C–S–H. Reprenant la terminologie précédente, ils proposent de considérer que les C–S–H basse densité sont produits en premier lors de l'hydratation, et que leur surface spécifique est très élevée. A l'inverse, les C–S–H haute densité ont une porosité et une surface spécifiques plus faibles.

L'existence de deux types de C–S–H est aujourd'hui couramment admise. On identifie de plus C–S–H interne et C–S–H haute densité d'une part, C–S–H externe et C–S–H basse densité d'autre part (Scrivener, 2004). Dans la suite, c'est la terminologie basse densité/haute densité qui sera retenue.

Si C–S–H basse et haute densités diffèrent de façon significative par leur structure, il n'en va pas de même de leur composition chimique. Ainsi, une analyse chimique locale par microsonde électronique ne permet pas à Richardson et Groves (1993) de distinguer une composition moyenne du C–S–H basse densité d'une composition moyenne du C–S–H haute densité. En revanche, cette analyse met en évidence la grande variabilité de la composition chimique du C–S–H, tous types confondus : le rapport C/S varie de 1.2 à 2.1, pour une moyenne s'établissant à 1.7. Les auteurs constatent même que la distribution de ce ratio est bimodale en début d'hydratation, mais devient monomodale au bout d'un an environ.

La dispersion de ce ratio est confirmée d'une part par les analyses par spectroscopie en énergie dispersive de Viehland *et coll.* (1996), qui rapportent une dispersion encore plus élevée, et d'autre part par les fluctuations de gris observées dans les zones occupées par le C–S–H sur les images de microscopie électronique à balayage (Diamond, 2004; Kjellsen et Justnes, 2004; Scrivener, 2004).

En résumé, l'observation directe de pâtes de ciment hydratées met en évidence le caractère multi-échelles de ce matériaux. En effet, si l'échelle caractéristique de longueur de la portlandite est voisine du micron, une observation détaillée du C–S–H montre que la microstructure de cette phase fluctue sur des distances de l'ordre de 5 nm. Le C–S–H joue pour la portlandite, le ciment anhydre et les pores capillaires le rôle d'une matrice poreuse hétérogène pouvant (compte-tenu de la séparation des échelles) être homogénéisée. Cette phase d'homogénéisation est critique, et il est donc nécessaire de préciser la microstructure du C–S–H. Deux types de C–S–H peuvent en fait être identifiées visuellement. Si la microstructure des C–S–H haute densité paraît être isotrope, il n'en va pas de même des C–S–H basse densité, localement orientés. Ces observations qualitatives doivent toutefois être vérifiées quantitativement, avant de pouvoir procéder à l'homogénéisation de la matrice de C–S–H.

Outre les deux familles de C–S–H, les observations présentées dans ce paragraphe ont fait apparaître deux réseaux de pores : les pores capillaires et les pores du gel de C–S–H. Le modèle de Powers et Brownyard, qui fait l'objet du paragraphe suivant,

permet de préciser cette terminologie, et de fixer quelques ordres de grandeur.

1.1.3 Le modèle de Powers et Brownyard

Il n'est pas possible de discuter la structure des pâtes de ciment sans évoquer le modèle de Powers et Brownyard (1946), qui, malgré sa simplicité et son ancienneté, reste très populaire de nos jours. Il est brièvement présenté dans Taylor (1997, chapitre 8), et discuté en profondeur dans l'excellent article de Brouwers (2004), où certaines valeurs numériques sont de plus actualisées.

Dans leur description des pâtes de ciment hydratées, Powers et Brownyard ne distinguent que trois phases : le ciment anhydre, les produits d'hydratation (incluant les pores « du gel ») et les pores capillaires. Chacune de ces trois phases est définie plus précisément ci-dessous.

Le ciment anhydre est la part de ciment qui n'a pas réagit, notamment lorsque le rapport eau-sur-ciment est trop faible (l'eau fait alors défaut dans les diverses réactions d'hydratation). Pour un ciment de type CEM I (hors du cadre de l'étude de Powers et Brownyard), Brouwers (2004) établit la valeur minimale $w/c = 0.39$ au-delà de laquelle l'eau est surabondante. Cela ne signifie pas que pour $w/c > 0.39$, tout le ciment anhydre aura effectivement été consommé : des blocages géométriques peuvent en effet apparaître, empêchant l'hydratation complète d'un grain donné de ciment.

Les produits d'hydratation regroupent, outre les silicates de calcium hydratés, toutes les phases minoritaires issues de l'une des réactions mises en jeu lors de l'hydratation du ciment (portlandite, AFt, AFm,...). Ils incluent également l'eau du gel (contenue dans les pores du même nom, voir ci-après) et l'eau chimiquement liée (ou non-évaporable), qui n'est libérée qu'après séchage complet (par combustion) ; elle correspond à peu près à l'eau contenue dans la pâte initialement saturée, et équilibrée à une humidité relative de 11 % (mais cette définition est conventionnelle, et varie selon les auteurs). En pratique, l'eau liée correspond à l'eau remplissant l'espace interfeuillets des C–S–H et AFm, l'eau structurale de l'ettringite, ainsi que l'eau adsorbée. Regrouper tous les produits d'hydratation sous le même vocable peut sembler par trop simpliste ; une telle représentation n'est toutefois pas contradictoire avec une description dans laquelle tous les produits d'hydratation minoritaires sont inclus dans une matrice de C–S–H.

Finalement, les pores capillaires sont définis expérimentalement par adsorption d'eau dans une pâte de ciment séchée par *D-drying* (équilibrage avec de la vapeur d'eau à la pression de 0.5 μm de mercure). Les expériences de Powers et Brownyard montrent que pour des humidités relatives inférieures à 45 % environ, la quantité d'eau adsorbée est proportionnelle à la quantité de ciment consommée, donc à la quantité de produits d'hydratation formés. Autrement dit, l'eau se condense dans un réseau poreux intrinsèque aux produits d'hydratation : on parle de pores « du gel ». Pour des humidités relatives supérieures à 45 %, la condensation a lieu dans un réseau de pores plus grands : ce sont, par définition, les pores capillaires, dont la taille minimale est estimée à quelques nanomètres.

Les pores du gel sont donc très petits devant les cristaux de portlandite, et on peut considérer (Sanahuja *et coll.*, 2007; Sanahuja, 2008) que les plus gros hydrates sont plongés dans une matrice poreuse (C–S–H + pores du gel). Ainsi, une borne inférieure à la porosité de la matrice de C–S–H est donnée par la porosité du gel φ_{g}. Cette dernière est déterminée expérimentalement par Powers et Brownyard, qui ont tout d'abord constaté

expérimentalement que le rapport w_n/c de la masse w_n d'eau non-évaporable à la masse consommée c de ciment était constante dans le temps (indépendante de l'avancement global de la réaction), et ont alors proposé une formule empirique reliant ce rapport à la composition du ciment. Appliquant cette formule à un ciment de type CEM I Brouwers (2004) trouve ainsi $w_n/c \simeq 0.199$. Les mêmes conclusions s'appliquent au rapport w_g/c portant sur la masse d'eau du gel ; pour un ciment de type CEM I (Brouwers, 2004), $w_g/c \simeq 0.194$. On peut alors estimer, à partir des valeurs empiriques précédentes, la porosité du gel

$$\varphi_g = \frac{w_g v_g}{c v_c + w_n v_n + w_g v_g},$$

où v_c (resp. v_n, v_g) désigne le volume spécifique du ciment anhydre (resp. de l'eau liée, de l'eau du gel). Brouwers (2004) recommande les valeurs

$$v_c = 0.32\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1}, \qquad v_n = 0.72\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1}, \qquad v_g = 0.90\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1},$$

(que l'eau soit où non « comprimée » fait l'objet de débats qui dépassent la portée de ce paragraphe). Tous calculs faits, on obtient finalement, pour du ciment de type CEM I

$$\varphi_g = 0.274,$$

et on retiendra l'ordre de grandeur $\varphi_g \simeq 30\,\%$. La porosité du gel de C–S–H est donc *supérieure* à 30 %.

1.1.4 Modélisation du C–S–H

Dans ce paragraphe sont brièvement présentés quelques modèles tentant de rendre compte de la structure du C–S–H. Il faut noter que les modèles moléculaires décrits en 1.1.4.1 ne sont pas concurrents de ceux décrits en 1.1.4.2 et 1.1.4.3, puisqu'ils ne se placent pas aux mêmes échelles de longueur.

1.1.4.1 Nanostructure

Il a été montré précédemment qu'aux échelles sub-micrométriques, la description de la structure des pâtes de ciment devient très spéculative. Contrairement à ce qu'on pourrait croire, la spéculation s'arrête pourtant à peu près au nanomètre : en-deçà, des modèles fiables existent pour la structure moléculaire des C–S–H (Richardson et Groves, 1992; Richardson, 2004; Pellenq *et coll.*, 2009).

Ainsi, bien qu'amorphe, il est couramment admis que le C–S–H des pâtes de ciment présente de nombreuses similitudes avec la tobermorite 1.4 nm, et la jennite. Aucune de ces deux espèces ne pouvant rendre compte du rapport C/S élevé observé dans le C–S–H, Richardson et Groves (1992); Richardson (2004, 2008) ont proposé un modèle de structure moléculaire basé sur un mélange de tobermorite et jennite : c'est le modèle dit « T/J ». Un modèle concurrent est le modèle « T/CH », dans lequel la tobermorite et la portlandite forment une « solution solide ».

Une discussion approfondie de ces modèles dépasse très largement le cadre de ce travail. Remarquons qu'ils ont récemment été remis en cause par Pellenq *et coll.* (2009), qui proposent une détermination de la structure moléculaire du C–S–H établie directement par simulation de Monte-Carlo.

Malgré tout, et du point de vue du néophyte, il semble que les grandes lignes de la nanostructure du C–S–H sont élucidées (même si les détails font encore l'objet d'âpres discussions). Ainsi, si le degré de similitude entre C–S–H et tobermorite n'est pas déterminé de façon définitive, personne ne semble contester qu'à l'échelle moléculaire, le C–S–H a une structure en feuillets, la distance inter-feuillets étant probablement voisine de 1.4 nm (valeur correspondant à la tobermorite). Il est bon, en abordant les paragraphes 1.1.4.2 et 1.1.4.3, de conserver à l'esprit cet ordre de grandeur.

1.1.4.2 Le modèle globulaire

Le modèle qualifié dans ce travail de « globulaire » repose sur l'hypothèse suivante : le C–S–H du ciment consiste en un empilement (plus ou moins compact, suivant qu'il s'agit de C–S–H basse ou haute densité) d'objets élémentaires sphériques, de diamètre 5 nm.

Ce modèle tire ses origines dans les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles de Allen *et coll.* (1987) (voir à ce sujet dans le présent mémoire la discussion du chapitre 4, paragraphe 4.2). Il a ensuite été étendu par Jennings (2000, 2008), qui tente d'expliquer, au moins qualitativement, des phénomènes complexes tels que retrait et fluage. Là encore, il n'est pas nécessaire d'évoquer toutes les subtilités de ce modèle, et les quelques mots qui précèdent suffisent à le situer dans le présent travail.

En effet, ses aspects purement géométriques (en lien avec la diffusion des rayons X aux petits angles, voir chapitre 4 pour une discussion approfondie) soulèvent des difficultés telles que sa validité est remise en question, sans qu'il soit nécessaire de considérer les aspects mécaniques. D'une part, la porosité faible du C–S–H (de l'ordre de 30 %) est difficilement compatible avec le modèle globulaire, puisqu'on rappelle qu'un empilement aléatoire de sphère a une compacité maximale de l'ordre de 64 %. D'autre part, même si la porosité était compatible avec la limite théorique précédente, on devrait observer sur le spectre de diffusion aux petits angles des pâtes de ciment un pic correspondant dans l'espace de Fourier au diamètre ($2a = 5$ nm) des globules ; ce pic n'a jamais été observé expérimentalement.

Le modèle globulaire rencontre une bon accueil dans la communauté scientifique. Ainsi, Richardson (2004) voit dans les fluctuations de niveau de gris de l'image de la figure 1.2 (b) la signature de ces globules.

Au chapitre 4 de ce mémoire, on montrera que l'hypothèse globulaire semble difficilement réconciliable avec les spectres de diffusion aux petits angles observés expérimentalement dans les pâtes de ciment. Au chapitre 5, on proposera de renoncer à la notion d'objet élémentaire (globule), pour considérer le C–S–H comme une phase continue, présentant des variations locales de densité électronique. L'image de la figure 1.2 (b) est en accord avec cette nouvelle hypothèse, comme le sont les analyses chimiques locales de Richardson et Groves (1993) et Viehland *et coll.* (1996).

1.1.4.3 Le modèle de Dijon

Ce modèle est proposé par Garrault-Gauffinet (1998). Il a vocation à rendre compte de la cinétique d'hydratation. Les aspects morphologiques sont basés essentiellement sur des observations par microscopie à force atomique (AFM).

Dans ce modèle, le C–S–H est décrit comme une assemblée d'objets élémentaires parallélépipédiques, de dimensions $60 \times 30 \times 5\,\mathrm{nm}^3$, se déposant à la surface des grains de ciment en cours d'hydratation.

Ce modèle n'est cité ici que pour mémoire, car il est vivement critiqué. On sait en effet aujourd'hui que la pointe de l'AFM interagit fortement avec le matériau sondé ; ainsi, les « briques » observées pourraient n'être qu'un artefact résultant de ces interactions.

En tout état de cause, on montrera au chapitre 4 que, du point de vue de la diffusion aux petits angles, ce modèle pose les mêmes problèmes que le précédent.

1.1.4.4 Un commentaire concernant les échelles de longueur relatives à ces modèles

Des trois modèles cités ci-dessus, seul le modèle moléculaire semble convaincant. Dans ce dernier, la distance 1.4 nm (espace inter-feuillets) est importante. Les modèles globulaire et de Dijon partagent quant à eux la longueur caractéristique 5 nm (diamètre des globules et épaisseur des briques). On constate que les échelles de longueur mises en jeu au niveau moléculaire sont très voisines de celles invoquées dans les modèles granulaires. On est donc en droit de s'interroger sur la pertinence de la notion de grain (globule ou brique) pour les C–S–H. Que contient (en termes d'atomes) chaque grain ? Comment définir sa frontière ?

***

Il ressort de ce qui précède que la connaissance des pâtes de ciment souffre d'un manque de représentation fiable de leur morphologie dans la fenêtre 10 nm–1 μm. Cela tient essentiellement à l'absence de technique d'observation véritablement adaptée à ces échelles. Les techniques disponibles à ce jour sont en effet pour la plupart accompagnées d'artefacts difficiles à quantifier (interaction avec le faisceau ou la sonde, endommagement de l'échantillon pendant sa préparation ou son séjour sous vide, ...).

La diffusion des rayons X aux petits angles, brièvement évoquée dans ce chapitre (et traitée en détail au chapitre 4) ne présente pas ces inconvénients, mais elle ne donne accés, dans l'espace de Fourier, qu'à l'amplitude (la phase manque). L'information microstructurale qu'elle fournit est donc incomplète, et on le verra, insuffisante.

La tomographie par microscopie X (voir chapitre 5) semble constituer une alternative particulièrement séduisante aux techniques précédentes. Bien qu'elle souffre encore de sa relative nouveauté, elle semble tout à fait capable, dans un futur proche, de combler la brèche laissée béante par les techniques d'investigation présentées précédemment.

Aussi imparfaite que soit la représentation actuelle de la morphologie du C–S–H elle révèle une remarquable complexité. Par exemple, quelles sont les implications, en termes de microstructure, du spectre de diffusion algébrique systématiquement observé avec ces matériaux ?

Compte-tenu de cette complexité, il faut s'attendre à ce que les propriétés macroscopiques du C–S–H soient également non triviales, il sera donc nécessaire pour les estimer de dépasser les schémas d'homogénéisation classiques. Plusieurs pistes sont possibles ; elles sont présentées (après un bref rappel concernant l'homogénéisation en élasticité linéaire) dans les paragraphes qui suivent. Une place particulière est accordée aux techniques de polarisation, omniprésentes dans ce mémoire, dont les avantages sont présentés.

1.2 Homogénéisation en élasticité linéaire

1.2.1 Notations

Les notations présentées dans ce paragraphe seront conservées tout au long de ce mémoire. On considère un milieu hétérogène occupant le domaine Ω de l'espace (en élasticité tridimensionnelle) ou du plan (en déformations planes). Il est constitué de P phases homogènes, de caractéristiques élastiques $\mathbf{C}_\alpha$, occupant les régions $\Omega_\alpha \subset \Omega$ ($\alpha = 1, \ldots, P$). La raideur locale $\mathbf{C}(\mathbf{x})$ s'écrit alors

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{P} \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \mathbf{C}_\alpha, \tag{1.1}$$

où χ_α désigne la fonction indicatrice du domaine Ω_α. On introduit finalement la fraction volumique $f_\alpha = |\Omega_\alpha| / |\Omega|$ occupée par la phase $\alpha = 1, \ldots, P$.

Lorsque la morphologie du milieu hétérogène est de type « matrice et inclusions », on comptera séparément la matrice (indice inférieur m). Les indices $\alpha = 1, \ldots, N$ feront alors référence aux N inclusions contenues dans Ω, tandis que l'indice numérique $N+1$ fera référence (s'il y a lieu) à la matrice (on a donc au plus $N+1$ phases dans Ω, $P \leq N+1$). Ainsi, on notera indifféremment $\mathbf{C}_\mathrm{m}$ ou $\mathbf{C}_{N+1}$ le tenseur d'élasticité de la matrice. Dans ce cas, il sera également commode de faire intervenir explicitement le centre $\mathbf{x}_\alpha$ de l'inclusion $\alpha = 1, \ldots, N$, dont la fonction indicatrice sera alors notée $\mathbf{x} \mapsto \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)$ (et non $\mathbf{x} \mapsto \chi_\alpha(\mathbf{x})$).

1.2.2 Le problème de micromécanique

On considère un milieu hétérogène Ω, linéairement élastique, de raideur locale $\mathbf{C}(\mathbf{x})$ ($\mathbf{x} \in \Omega$), que l'on peut considérer comme un volume élémentaire représentatif[2]. On souhaite déterminer ses propriétés élastiques macroscopiques (homogénéisées) $\mathbf{C}^\mathrm{hom}$. A cet effet, on doit résoudre le problème de micromécanique suivant (Dormieux *et coll.*, 2006)

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(1.2a)}\\
\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(1.2b)}\\
\mathbf{u}(\mathbf{x}) &= \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} && (\mathbf{x} \in \partial\Omega), && \text{(1.2c)}\\
2\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) &= \partial_i u_j(\mathbf{x}) + \partial_j u_i(\mathbf{x}) && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(1.2d)}
\end{aligned}$$

où $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ désigne le champ de déplacement, $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ les déformations locales associées, et $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})$ le champ de contraintes. L'équation (1.2a) traduit l'équilibre du domaine Ω, en l'absence de forces de volume[3] tandis que (1.2b) exprime la loi de comportement locale. Finalement, (1.2c) correspond aux conditions aux limites dites *homogènes en déplacements*, $\mathbf{E}$ désignant la déformation macroscopique du milieu hétérogène (c'est une donnée du problème)[4].

[2] Cette notion sera abordée d'un point de vue quantitatif au paragraphe 2.3 du chapitre 2.

[3] Celles-ci n'ont en effet pas lieu d'être prises en compte à l'échelle microscopique (Dormieux *et coll.*, 2006).

[4] Les conditions aux limites *uniformes en contraintes* (Dormieux *et coll.*, 2006), ne seront pas utilisées dans ce travail.

Une fois résolu le problème de micromécanique (1.2a) – (1.2d), on peut calculer le tenseur de contraintes macroscopique $\boldsymbol{\Sigma} = \overline{\sigma}$, les grandeurs surlignées désignant des moyennes volumiques calculées sur la totalité du domaine Ω

$$\overline{\mathcal{B}} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \mathcal{B}(\mathbf{x})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}.$$

La raideur macroscopique (homogénéisée) $\mathbf{C}^{\mathrm{hom}}$ du domaine Ω est alors obtenue par identification de la loi de comportement macroscopique

$$\boldsymbol{\Sigma} = \overline{\sigma} = \overline{\mathbf{C} : \varepsilon} = \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E}. \tag{1.3}$$

Notons qu'en toute rigueur, le tenseur $\mathbf{C}^{\mathrm{hom}}$ ainsi obtenu dépend de la *réalisation* Ω du milieu hétérogène étudié. La raideur macroscopique doit donc normalement s'entendre au sens d'une moyenne statistique sur l'ensemble des réalisations Ω

$$\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle = \langle \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} \rangle : \mathbf{E},$$

où $\langle \cdot \rangle$ désignera dans toute la suite de ce travail la moyenne d'ensemble.

1.2.3 Schémas classiques d'homogénéisation

La solution fondamentale du problème de l'inclusion unique plongée dans un milieu infini, proposée pour l'élasticité linéaire par Eshelby (1957) est à la base de tous les schémas d'homogénéisation qualifiés de classiques dans ce mémoire : schéma de Mori et Tanaka (1973) (voir également Benveniste, 1987), schéma auto-cohérent (voir par exemple Kröner, 1977), ou encore auto-cohérent généralisé (Christensen et Lo, 1979; Christensen, 1998).

Dans tous ces schémas (Dormieux *et coll.*, 2006), les déformations moyennes dans la phase α sont estimées en plongeant une inhomogénéité ellipsoïdale de caractéristiques élastiques $\mathbf{C}_\alpha$ dans un milieu infini auxiliaire, de caractéristiques $\mathbf{C}_0$, et soumis à une déformation imposée à l'infini $\mathbf{E}_0$, soit (Eshelby, 1957)

$$\varepsilon_\alpha = \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} : \mathbf{E}_0,$$

où ε_α désigne l'estimation des déformations moyennes dans la phase α, et $\mathbf{P}_\alpha$ le tenseur de Hill de l'ellipsoïde associé à cette phase (pour le milieu de référence $\mathbf{C}_0$).

La moyenne volumique des estimations des déformations doit coïncider avec la déformation macroscopique imposée $\mathbf{E}$, qui est une donnée du problème. En d'autres termes, on doit avoir $\sum_\alpha f_\alpha \varepsilon_\alpha = \mathbf{E}$, d'où l'on déduit l'expression de la déformation auxiliaire $\mathbf{E}_0$

$$\mathbf{E}_0 = \left\{ \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\beta : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} \right\}^{-1} : \mathbf{E}.$$

La contrainte macroscopique est établie en écrivant que la moyenne volumique des contraintes dans la phase α est $\boldsymbol{\sigma}_\alpha = \mathbf{C}_\alpha : \varepsilon_\alpha$

$$\boldsymbol{\Sigma} = \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} : \left\{ \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\beta : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} \right\}^{-1} : \mathbf{E},$$

d'où l'on déduit que

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} = \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} : \left\{ \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\beta : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)\right]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (1.4)$$

où le milieu de référence reste à préciser. On distingue pour cela deux cas

- cas d'un composite à matrice : on choisit alors $\mathbf{C}_0 = \mathbf{C}_\text{m}$ (milieu de référence confondu avec la matrice), et l'expression (1.4) conduit à l'estimation de Mori et Tanaka (1973) des propriétés homogénéisées

$$\mathbf{C}^{\text{mt}} = \left\{ f_\text{m}\mathbf{C}_\text{m} + \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_\text{m})\right]^{-1} \right\} : \left\{ f_\text{m}\mathbf{I} + \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\beta : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_\text{m})\right]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (1.5)$$

- cas d'un polycrystal : on adopte une approche auto-cohérente en admettant que chaque inhomogénéité est plongée dans un milieu de référence confondu avec le milieu homogénéisé cherché. Il faut alors résoudre l'équation implicite suivante, déduite de (1.4)

$$\mathbf{C}^{\text{sc}} = \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\alpha\left(\mathbf{C}^{\text{sc}}\right) : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}^{\text{sc}})\right]^{-1} : \left\{ \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_\beta\left(\mathbf{C}^{\text{sc}}\right) : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}^{\text{sc}})\right]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (1.6)$$

  où il a été rappelé que le tenseur de Hill dépend explicitement des propriétés élastiques du milieu homogénéisé.

On le voit, la distinction entre les schémas auto-cohérent et celui de Mori et Tanaka est basée sur une classification purement *qualitative* des milieux hétérogènes aléatoires. Outre les fractions volumiques et les caractéristiques mécaniques de chaque phase, les seuls paramètres numériques de ces schémas sont les élancements et orientations des inhomogénéités ellipsoïdales définissant chacune des phases.

En dépit de leur apparente rusticité, les schémas (1.5) et (1.6) sont très couramment utilisés en sciences des matériaux. Cela tient tout d'abord au fait qu'ils sont capables de rendre compte quantitativement du comportement de certains matériaux hétérogènes. Ainsi, Sanahuja (2008, chapitre 4) propose un schéma auto-cohérent permettant de prédire les propriétés élastiques homogénéisés d'un plâtre ayant fait sa prise. Ces schémas peuvent de plus être étendus assez simplement au domaine non-linéaire (Suquet, 1997). Enfin, leur caractère analytique permet de facilement comprendre l'influence respective des divers paramètres sur lesquels ils reposent.

1.2.4 Limite des approches classiques

Malgré d'indéniables atouts, les modèles décrits ci-dessus restent limités. Ils ne peuvent par exemple pas rendre compte de la distribution de taille des inclusions dans

un composite à matrice : ainsi les estimations de Mori et Tanaka de deux matériaux hétérogènes présentant la même composition (les mêmes fractions volumiques), avec toutefois des distributions de taille différentes, coïncident. Il faut noter dès maintenant que, les équations de l'élasticité ne définissant aucune échelle caractéristique de longueur, la taille *absolue* des inclusions n'a pas d'influence sur les propriétés élastiques macroscopiques. Il s'agira donc dans la suite de tenter de prendre en compte les tailles *relatives* des inclusions.

Ces modèles sont de même insensibles à l'ordre orientationnel local d'inclusions aplaties. Ainsi, lorsque la concentration en particules aplaties augmente, celles-ci ont tendance à s'orienter parallèlement les unes aux autres, formant sur de courtes distances des « piles » (voir par exemple la figure 4.22). Si la concentration n'est toutefois pas trop forte, toutes les directions des inclusions restent équiprobables, et on observe donc une isotropie globale du milieu, qui est la seule prise en compte par les schémas précédents.

Prendre en compte, dans le processus de changement d'échelles, de tels détails de la microstructure présente-t-il un quelconque intérêt ? Autrement dit, quelle est l'influence sur les caractéristiques mécaniques macroscopiques des paramètres de microstructure tels que distribution de taille relative des inclusions, ou orientation locale ?

Les outils présentés jusqu'ici ne permettent pas de répondre à cette question, sauf lorsque les échelles de deux phases de morphologies différentes sont séparées. Dans ce cas en effet, il est possible de faire appel successivement à deux schémas d'homogénéisation (le second schéma prenant comme donnée d'entrée les résultats issus du premier schéma).

On considère ainsi dans ce paragraphe un milieu poreux constitué de deux réseaux de pores, aux échelles caractéristiques séparées, les phases 1 et 2 représentant respectivement les petits et gros pores. Ce problème est traité dans le détail à l'annexe C, où des estimations (schéma de Mori et Tanaka « hiérarchique ») des modules d'élasticité homogénéisés, ainsi que des coefficients de Biot (en poroélasticité) sont proposées. La séparation des échelles entre petits et gros pores tend à accentuer l'effet d'un contraste de tailles. Ainsi, constater un effet faible lorsque ce contraste est infini permettrait d'affirmer que celui-ci serait encore plus faible lorsque le contraste est fini ; sa prise en compte ne présenterait alors pas grand intérêt.

Les résultats des calculs de l'annexe C sont reportés sur les figures 1.3 et 1.4, en fonction du paramètre α, qui représente la part des petits pores dans la porosité totale du milieu ; les calculs sont présentés en déformations planes et en élasticité tridimensionnelle. Dans ce dernier cas, on constate que prendre en compte la séparation des échelles dans le réseau poreux conduit à des écarts pouvant atteindre 6 à 8 % dans les prédictions des modules d'élasticité. Ces écarts, bien que sensibles, restent néanmoins faibles, et le seront encore plus pour un contraste de tailles fini, ce que confirment Thovert *et coll.* (1990), qui proposent une estimation à trois points (voir paragraphe 1.4) correspondant au problème décrit ici.

Les courbes de la figure 1.3 soulignent en fait un résultat connu : l'élasticité linéaire est peu sensible aux détails de la microstructure. Fort heureusement (d'un point de vue académique !), il n'en va pas de même de la *poro*-élasticité. Comme le montrent les calculs de la figure 1.4, l'introduction d'un fluide dans le réseau poreux permet en effet, tout en restant dans le domaine linéaire, d'accentuer les écarts précédents. En effet, lorsque $\alpha = 0.5$ par exemple (autant de petits que de gros pores), un calcul négligeant

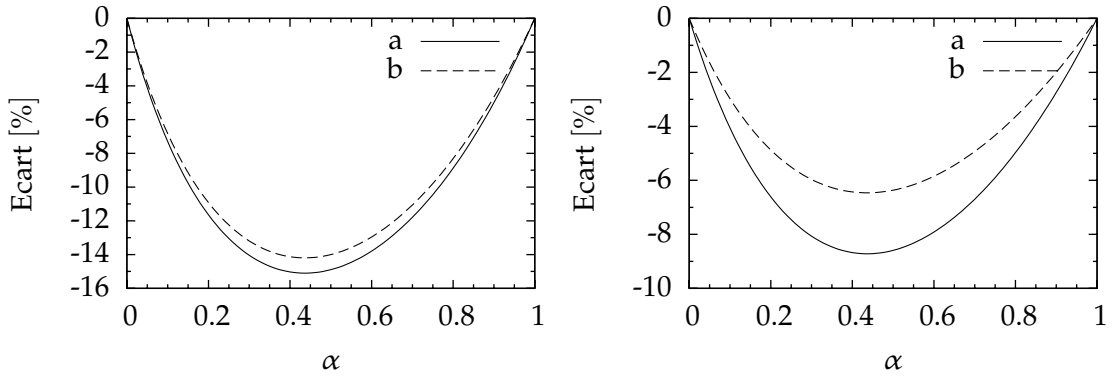


FIG. 1.3: Estimations par le schéma de Mori et Tanaka hiérarchique du module de compression (a) et de cisaillement (b) d'un milieu dont le réseau poreux est constitué de deux familles aux échelles caractéristiques de longueur séparées. Les graphes représentent les écarts relatifs avec les estimations correspondantes, obtenues sans prendre en compte la séparation des échelles, en déformations planes (gauche) et en élasticité tridimensionnelle (droite). La porosité totale vaut $\varphi = 0.4$, et le coefficient de Poisson de la matrice est $\nu_0 = 0.3$.

la séparation des échelles conduit à l'égalité des estimations des coefficients de Biot partiels[5] $b_1 = b_2$, tandis que le schéma de Mori et Tanaka hiérarchique (voir annexe C) donne en élasticité tridimensionnelle

$$\frac{b_2 - b_1}{\frac{1}{2}(b_1 + b_2)} = \frac{0.377 - 0.291}{\frac{1}{2}(0.291 + 0.377)} = 25.7\,\%,$$

c'est-à-dire que la prise en compte de la taille des pores met en évidence un écart très significatif entre les coefficients de Biot partiels. Ce résultat est d'une grande importance pratique, car il permet d'aborder certaines questions liées au retrait de séchage (voir chapitre 3).

***

Après avoir rappelé le cadre général de l'homogénéisation en mécanique, ainsi que les idées essentielles permettant d'aboutir aux schémas classiques d'homogénéisation, deux situations illustrant les insuffisances de ces derniers ont été présentées. L'analyse de ces deux exemples indique la voie à suivre pour dépasser ces limites.

Dans le premier exemple, la prise en compte d'une distribution de taille d'inclusions ne peut se faire en comparant chaque inclusion à une dimension absolue (inexistante en élasticité) : il est donc nécessaire de comparer les inclusions entre elles.

Dans le second exemple, il s'agit de rendre compte du fait que deux inclusions proches ont tendance à s'orienter parallèlement l'une à l'autre. Le milieu considéré restant statistiquement isotrope, cela ne peut se faire par l'introduction d'une direction privilégiée au niveau global.

[5]Les coefficients de couplage poroélastiques seront définis plus précisément au chapitre 3. On rappelle simplement ici que le coefficient de Biot partiel b_α relie la contrainte macroscopique $\boldsymbol{\Sigma}$ à la pression p_α du fluide occupant le réseau de pores α par la relation $\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} - \sum_\alpha b_\alpha p_\alpha \mathbf{i}$, $\mathbf{E}$ désignant la déformation macroscopique, et $\mathbf{C}^{\text{hom}}$ les propriétés élastiques homogénéisées.

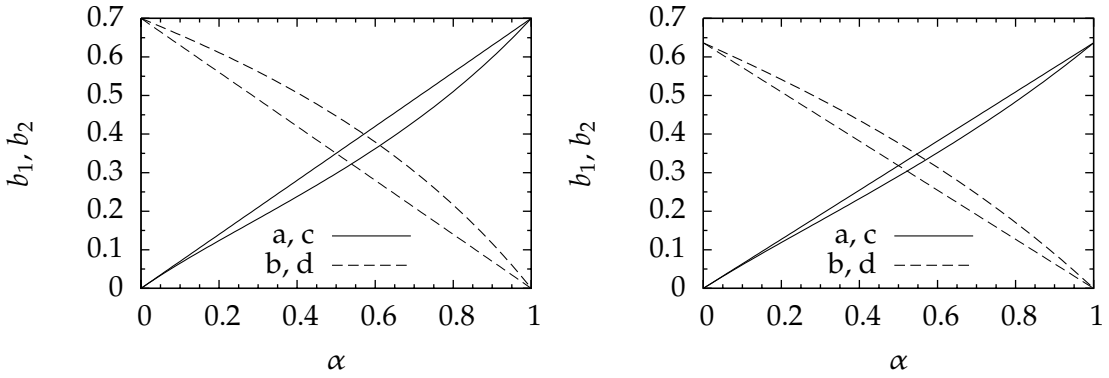


FIG. 1.4: Estimations par le schéma de Mori et Tanaka hiérarchique des coefficients de Biot partiels b_1, relatif aux petits pores (a) et b_2, relatif aux gros pores (b) d'un milieu dont le réseau poreux est constitué de deux familles aux échelles caractéristiques de longueur séparées. Les graphes représentent les valeurs obtenues en déformations planes (gauche) et en élasticité tridimensionnelle (droite). Les droites (c, d) représentent les mêmes estimations, dans l'hypothèse d'isodéformation des pores (voir chapitre 3). La porosité totale vaut $\varphi = 0.4$, et le coefficient de Poisson de la matrice est $\nu_0 = 0.3$.

Dans les deux cas, on doit donc comparer au moins deux inclusions, ce dont les schémas classiques (basés sur la résolution du problème d'une inclusion unique, plongée dans un milieu homogène infini) sont incapables. En termes statistiques, il faut donc faire intervenir des fonctionnelles statistiques à au moins deux points, qui sont absentes des schémas présentés au paragraphe (1.2.3). La plus simple d'entre elles est la fonction de corrélation à deux points (Torquato et Stell, 1982)

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \langle \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \chi_\beta(\mathbf{x}+\mathbf{r}) \rangle, \tag{1.7}$$

qui, dans un milieu statistiquement homogène, ne dépend que de $\mathbf{r}$. On cherche donc à faire apparaître explicitement ces fonctions de corrélation dans une méthode de changement d'échelles. Dans ce but, les méthodes de polarisation constituent une approche naturelle.

1.3 Méthodes de polarisation en élasticité linéaire – Estimations et bornes à deux points

1.3.1 Vers la notion de polarisation – L'équation de Lippmann-Schwinger

L'intérêt d'introduire un milieu élastique dit de référence (ou de comparaison) pour traiter le problème de micromécanique (1.2a) – (1.2d) est bien connu, au moins depuis Eshelby (1957) qui résolut ainsi le problème de l'inhomogénité. L'idée d'Eshelby (1957), reprise ensuite dans un contexte plus général par Zeller et Dederichs (1973), est de remplacer le problème (1.2a) – (1.2d), qui tire toute sa complexité de l'hétérogénéité de la raideur locale $\mathbf{C}(\mathbf{x})$, par un problème équivalent, formulé sur un milieu *homogène*, linéairement élastique, de raideur $\mathbf{C}_0$. Ainsi, l'équation

$$\operatorname{div}\left[\mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})\right] = \mathbf{0},$$

obtenue en insérant la loi de comportement (1.2b) dans l'équation d'équilibre (1.2a), peut-elle être remplacée par l'équation

$$\operatorname{div}\left[\mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) + \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)\right] = \mathbf{0},$$

en introduisant la *polarisation*

$$\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) = \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right] : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right). \tag{1.8}$$

Le problème de micromécanique initial est alors remplacé par le problème auxiliaire suivant, dans lequel la complexité a été transférée au champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) + \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(1.9a)}\\
\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) &= \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right] : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(1.9b)}\\
\mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) &= \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} && (\mathbf{x} \in \partial\Omega), && \text{(1.9c)}\\
2\varepsilon_{ij}\left(\mathbf{x}\right) &= \partial_i u_j\left(\mathbf{x}\right) + \partial_j u_i\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega). && \text{(1.9d)}
\end{aligned}$$

L'intérêt d'opérer la substitution (1.9b) est évident si l'on suppose dans un premier temps connu ce champ. Les équations (1.9a), (1.9c) et (1.9d) traduisent alors simplement l'équilibre d'un milieu homogène $\mathbf{C}_0$, occupant le volume Ω, et soumis d'une part à un déplacement imposé $\mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$ au bord ($\mathbf{x} \in \partial\Omega$), et d'autre part à la *précontrainte* $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$. La solution de ce problème est connue, au moins formellement. Elle s'écrit en effet

$$\boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) = \mathbf{E} - \left(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}\right)\left(\mathbf{x}\right), \tag{1.10}$$

où $\boldsymbol{\Gamma}_0$ désigne l'opérateur de Green pour les déformations (c'est un champ de tenseur d'ordre quatre, à deux points, voir annexe B, paragraphe B.1), et la notation « $\circledast$ » a été adoptée pour le « produit de convolution »

$$\left(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}\right)\left(\mathbf{x}\right) = \int_\Omega \boldsymbol{\Gamma}_0\left(\mathbf{x}, \mathbf{y}\right) : \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{y}\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{y}. \tag{1.11}$$

L'équation (1.10) reste vraie y compris lorsque le champ de polarisation n'est pas connu explicitement. En effet, en substituant (1.9b) dans (1.10), on obtient l'équation intégrale suivante (Zeller et Dederichs, 1973)

$$\boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) + \left\{\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \left[\left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right) : \boldsymbol{\varepsilon}\right]\right\}\left(\mathbf{x}\right) = \mathbf{E} \qquad (\mathbf{x} \in \Omega), \tag{1.12}$$

dite équation de Lippmann-Schwinger. L'observation de la définition (1.11) du produit $\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}$ montre que celui-ci « couple » deux points $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ de la microstructure. C'est la raison pour laquelle l'équation de Lippmann-Schwinger fait apparaître naturellement les corrélations d'ordre deux.

Il faut insister sur le rôle central joué par l'équation de Lippmann-Shwinger en homogénéisation. Sur le plan théorique tout d'abord, elle constitue par exemple le point de départ de la *théorie systématique* de Kröner (1977), ou encore de la méthode des *particules multiples dans un champ effectif* (Buryachenko, 2001). En homogénéisation numérique, par ailleurs, les méthodes basées sur la transformée de Fourier rapide (Moulinec et Suquet, 1994, 1998) trouvent leur origine dans la discrétisation directe de cette équation.

1.3.2 Le principe variationnel de Hashin et Shtrikman

Sous sa forme forte (ponctuelle), l'équation intégrale de Lippmann-Schwinger se prête bien à la mise au point de schémas d'homogénéisation approchés, sans toutefois permettre de comparer a posteriori l'estimation du tenseur d'élasticité macroscopique à sa valeur réelle.

Le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1962) permet de combler cette lacune. Il offre également un cadre très souple pour la mise au point de schémas d'homogénéisation. Une démonstration très élégante de ce « principe » est proposée par Talbot et Willis (1985). Celle qui suit est un peu différente ; inspirée de Willis (1977), elle montre que le principe de Hashin et Shtrikman est directement issu de la dualisation de l'équation de Lippmann-Schwinger (1.12).

Notant provisoirement $\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$ le champ de polarisation régnant à l'équilibre dans le domaine Ω, (1.12) s'écrit

$$\left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right)-\mathbf{C}_0\right]^{-1}:\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x}\right)+\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right)\left(\mathbf{x}\right)=\mathbf{E}\qquad\left(\mathbf{x}\in\Omega\right),\tag{1.13}$$

soit, après multiplication par un champ test $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$ *quelconque*, et intégration sur Ω,

$$\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}}+\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right)}=\overline{\boldsymbol{\tau}}:\mathbf{E}.$$

On reconnaît dans l'équation précédente la différentielle – évaluée au point $\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$ – de la fonctionnelle scalaire

$$\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}\right]=\overline{\boldsymbol{\tau}}:\mathbf{E}-\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}}-\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}\right)},\tag{1.14}$$

qui est donc stationnaire en $\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$ (c'est-à-dire, à l'équilibre). Afin d'établir un principe d'*extrémum*, il faut déterminer le signe de la forme quadratique

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}}+\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}\right)}\tag{1.15}$$

ce qui est généralement impossible. On peut toutefois montrer[6] (Willis, 1977) que si le milieu de référence est *plus rigide* que l'ensemble des phases en présence,

$$\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right)\leq\mathbf{C}_0\qquad\left(\mathbf{x}\in\Omega\right),\tag{1.17}$$

(l'inégalité s'entendant au sens des formes quadratiques), alors (1.15) est une forme quadratique définie *négative*, et $\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$ est le *minimum* de $\mathcal{H}$ définie par (1.14). En d'autres termes, pour tout champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$,

$$\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right]\leq\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}\right],$$

l'inégalité étant stricte pour $\boldsymbol{\tau}\neq\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$. Il est possible d'évaluer la fonctionnelle $\mathcal{H}$ à l'équilibre $\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$

$$\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right]=\overline{\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}}:\mathbf{E}-\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}:\left[\left(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}+\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right]},$$

[6] Des manipulations algébriques simples conduisent en effet à la relation

$$\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}}+\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}\right)}=\overline{\boldsymbol{\eta}:\left(\mathbf{C}_0^{-1}-\mathbf{C}^{-1}\right)^{-1}:\boldsymbol{\eta}}-\overline{\boldsymbol{\sigma}:\mathbf{C}_0^{-1}:\boldsymbol{\sigma}},\tag{1.16}$$

où $\boldsymbol{\eta}=\mathbf{C}_0^{-1}:\boldsymbol{\tau}$, $\boldsymbol{\sigma}=\mathbf{C}_0:\boldsymbol{\varepsilon}+\boldsymbol{\tau}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}=-\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}$.

soit, en utilisant (1.13)

$$2\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\right] = \overline{\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}} : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \overline{\left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right) : \boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{E} : \overline{\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} - \mathbf{E} : \overline{\mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{E} : \left(\mathbf{C}^{\mathrm{hom}} - \mathbf{C}_0\right) : \mathbf{E},$$

où la loi de comportement macroscopique (1.3) a été utilisée. On en déduit finalement le principe variationnel de Hashin et Shtrikman

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}\right], \tag{1.18}$$

valable *quel que soit* le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$ (sous réserve toutefois que la condition (1.17) soit satisfaite). On montre également que si le milieu de référence est plus *souple* que toutes les phases en présence ($\mathbf{C}_0 \leq \mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right), \mathbf{x} \in \Omega$), le principe (1.18) reste vrai en changeant le sens de l'inégalité.

Le principe de Hashin et Shtrikman sera à la base de tous les schémas d'homogénéisation proposés dans ce travail. Après avoir choisi un sous-espace de dimension finie de l'espace des champs de polarisation, on procèdera à l'optimisation de la fonctionnelle $\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}\right]$ sur ce sous-espace. Le champ de polarisation optimal $\boldsymbol{\tau}$ ainsi obtenu sera considéré comme une approximation du champ de polarisation à l'équilibre $\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}$ cherché

$$\boldsymbol{\tau}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x}\right) \simeq \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) \qquad \left(\mathbf{x} \in \Omega\right),$$

et on peut alors proposer deux approximations du champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x}\right)$. La première est la plus naturelle, puisqu'elle découle de la définition (1.8)

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x}\right) \simeq \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right]^{-1} : \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) \qquad \left(\mathbf{x} \in \Omega\right).$$

Elle n'est toutefois guère satisfaisante, puisqu'elle n'est pas nécessairement géométriquement compatible ; de plus, sa moyenne volumique n'est en général pas égale à la déformation macroscopique $\mathbf{E}$. Une deuxième approximation du champ de déformation réel à l'équilibre peut toutefois être déduite de la relation (1.10)

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x}\right) \simeq \mathbf{E} - \left(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}\right)\left(\mathbf{x}\right) \qquad \left(\mathbf{x} \in \Omega\right).$$

L'approximation ainsi obtenue du champ de déformation est bien géométriquement compatible, et de moyenne égale à $\mathbf{E}$ (par définition de l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0$). Dans la suite de ce travail, c'est cette formule approchée qui sera retenue.

1.3.3 Polarisation constante par morceaux

Les développements de ce paragraphe ne sont pas strictement nécessaires à la bonne compréhension du présent chapitre. Toutefois, les calculs (classiques) et le formalisme qui y sont présentés seront réutilisés aux chapitres 2, 3, et dans une moindre mesure au chapitre 6.

1.3.3.1 Equations générales

L'inégalité (1.18) est vraie quel que soit le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$. En d'autres termes, tout choix de $\boldsymbol{\tau}$ conduit à une borne sur l'énergie potentielle macroscopique du milieu hétérogène, et cette borne sera évidemment d'autant meilleure que le champ

de polarisation considéré est riche. Le choix le plus simple (Hashin et Shtrikman, 1962; Willis, 1977; Ponte Castañeda et Willis, 1995) consiste à adopter un champ de polarisation constant par phase

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{P} \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \boldsymbol{\tau}_\alpha, \tag{1.19}$$

où $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ est un champ constant, et les fonctions indicatrices χ_α ont été définies au paragraphe 1.2.1. Chaque phase étant supposée linéairement élastique (de raideur $\mathbf{C}_1, \dots \mathbf{C}_P$), on choisit un milieu de référence de raideur $\mathbf{C}_0$, de façon à ce que l'inégalité (1.17) soit satisfaite

$$\mathbf{C}_\alpha \leq \mathbf{C}_0 \qquad (\alpha = 1, \dots, P),$$

et le principe variationnel (1.18) s'applique, l'insertion de (1.19) dans l'expression (1.14) de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ conduisant à

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{\tau}_1, \dots, \boldsymbol{\tau}_P) = \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{E} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{P} \sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\tau}_\beta, \tag{1.20}$$

où l'on a introduit le tenseur d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ de la phase β sur la phase α (Ponte Castañeda et Willis, 1995)

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \chi_\beta(\mathbf{y})\, \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}. \tag{1.21}$$

Ces tenseurs satisfont les propriétés évidentes, résultant d'une part du fait qu'un milieu homogène, précontraint uniformément et dont le bord est encastré ne se déforme pas ($\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau} = \mathbf{0}$, si la polarisation $\boldsymbol{\tau}$ est constante), et d'autre part du théorème de Maxwell-Betti

$$\sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{A}_{\alpha\beta} = \mathbf{0}, \tag{1.22a}$$

$$\mathbf{A}_{\beta\alpha} = \mathbf{A}_{\alpha\beta}^T. \tag{1.22b}$$

La borne (1.18), dans laquelle $\mathcal{H}$ est donnée par (1.20), est optimale lorsque les polarisations $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ sont solution du système

$$f_\alpha (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\tau}_\beta = f_\alpha \mathbf{E}, \tag{1.23}$$

qui exprime la stationnarité de $\mathcal{H}$. Pour ce choix particulier des polarisations $\boldsymbol{\tau}_\alpha$, la borne sur l'énergie potentielle élastique macroscopique s'écrit alors

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E}. \tag{1.24}$$

1.3.3.2 Résolution du système aux polarisations

La résolution du système (1.23) permet en fait d'obtenir une borne, non pas sur l'énergie potentielle macroscopique $\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E}$, mais directement sur le tenseur d'élasticité homogénéisé $\mathbf{C}^{\mathrm{hom}}$. Pour le voir, on introduit la notation provisoire

$$\tilde{\mathbf{E}}_\alpha = f_\alpha \mathbf{E},$$

de sorte que (1.23) se mette sous la forme

$$f_\alpha \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\tau}_\beta = \tilde{\mathbf{E}}_\alpha, \tag{1.25}$$

dont la solution $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{opt}}$ dépend linéairement des $\tilde{\mathbf{E}}_\beta$

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{opt}} = \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \tilde{\mathbf{E}}_\beta = \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \mathbf{E},$$

où les tenseurs $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$ constituent les coefficients de l'inverse de la « matrice » du système 1.25, dont les coefficients sont

$$\delta_{\alpha\beta} f_\alpha \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} + \mathbf{A}_{\alpha\beta}.$$

Par définition de l'inverse, les $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$ vérifient donc les relations suivantes (d'où l'on déduit notamment que $\mathbf{R}_{\beta\alpha} = \mathbf{R}_{\alpha\beta}^T$)

$$\begin{aligned} f_\alpha \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \mathbf{R}_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma=1}^{P} \mathbf{A}_{\alpha\gamma} : \mathbf{R}_{\gamma\beta} & \\ = f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \left(\mathbf{C}_\beta - \mathbf{C}_0\right)^{-1} + \sum_{\gamma=1}^{P} \mathbf{R}_{\alpha\gamma} : \mathbf{A}_{\gamma\beta} = \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}, & \end{aligned} \tag{1.26}$$

et la borne (1.18) s'écrit finalement

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\mathbf{E} : \left(\sum_{\alpha=1}^{P} \sum_{\beta=1}^{P} f_\alpha f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} \right) : \mathbf{E}.$$

Comme annoncé, on obtient une borne (au sens des formes quadratiques associées) sur le tenseur d'élasticité homogénéisé

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} \leq \mathbf{C}_0 + \sum_{\alpha=1}^{P} \sum_{\beta=1}^{P} f_\alpha f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta}.$$

1.3.4 Raisonnement « en moyenne » et bornes de Hashin et Shtrikman

La résolution du système aux polarisations (1.23) nécessite une connaissance précise des *réalisations* du milieu hétérogène étudié, les expressions précédentes faisant intervenir explicitement les fonctions indicatrices χ_α. On conçoit que pour une microstructure quelconque, le calcul (incluant l'évaluation des $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$) puisse être très complexe. A cette complexité s'ajoute la nécessité de prendre la moyenne statistique de la borne (1.24), donc de multiplier le nombre de réalisations à considérer.

Le calcul présenté ci-dessus s'organise ainsi idéalement de la façon suivante. Pour chaque réalisation ω du milieu hétérogène considéré, on détermine la solution $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{opt}}(\omega)$ de (1.23), et on évalue la borne correspondante (1.24) sur le tenseur d'élasticité homogénéisé $\mathbf{C}^{\text{hom}}(\omega)$ de cette réalisation. Ce travail étant répété pour un grand nombre de réalisations, on en déduit la borne moyenne suivante

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \langle \mathbf{C}^{\text{hom}} \rangle : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\langle \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{opt}} \rangle : \mathbf{E}.$$

La méthode des inclusions polarisées, présentée au chapitre 2, est fondée sur le raisonnement précédent. Toutefois, même dans les cas les plus simples, cette approche ne peut être mise en œuvre analytiquement, ce qui a conduit Hashin et Shtrikman à renoncer à déterminer *la* meilleure borne pour chaque réalisation ω, au profit d'*une* borne, qui soit optimale « en moyenne ».

Plus précisément, on impose aux tenseurs de polarisation $\boldsymbol{\tau}_1, \ldots, \boldsymbol{\tau}_P$ d'être *déterministes*, c'est-à-dire indépendants des réalisations ω. L'inégalité (1.18) reste alors bien entendu vraie, même si la majoration obtenue est moins bonne que si on avait astreint les $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ à vérifier les conditions de stationnarité (1.23). Le gain réside dans le fait qu'on peut alors sans difficulté évaluer la moyenne statistique de cette inégalité

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \langle \mathbf{C}^{\text{hom}} \rangle : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\tau}_\alpha : \langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle : \boldsymbol{\tau}_\beta, \quad (1.27)$$

dans laquelle il reste à déterminer les moyennes $\langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle$. Ces grandeurs sont précisément celles faisant intervenir les fonctions de corrélation à deux points $S_{\alpha\beta}$ (1.7) que l'on cherche à introduire

$$\langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} S_{\alpha\beta}\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}\right) \boldsymbol{\Gamma}_0\left(\mathbf{x},\mathbf{y}\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{y}.$$

La popularité des bornes de Hashin et Shtrikman réside dans le fait qu'en faisant seulement l'hypothèse d'isotropie statistique, on peut (grâce aux propriétés de l'opérateur de Green d'ordre quatre) établir l'expression analytique suivante des $\langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle$ (Willis, 1977)

$$\langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle = f_\alpha \left(\delta_{\alpha\beta} - f_\beta\right) \mathbf{P}_0, \quad (1.28)$$

où $\mathbf{P}_0$ est le tenseur de Hill d'une sphère plongée dans le milieu de référence $\mathbf{C}_0$. En insérant l'expression précédente (1.28) dans la borne moyenne (1.27), et en optimisant celle-ci par rapport aux $\boldsymbol{\tau}_\alpha$, on obtient finalement les bornes de Hashin et Shtrikman (1963)

$$\langle \mathbf{C}^{\text{hom}} \rangle \leq \left\{ \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_0 : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)\right]^{-1} \right\} : \left\{ \sum_{\beta=1}^{P} f_\beta \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_0 : \left(\mathbf{C}_\beta - \mathbf{C}_0\right)\right]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (1.29)$$

Ces bornes sont d'une grande généralité, puisqu'elles s'appliquent à tout milieu hétérogène statistiquement isotrope [7].

1.3.5 Deux résultats supplémentaires concernant les méthodes de polarisation

L'objet du présent paragraphe est de présenter deux résultats dont la signification pratique est importante. Bien que leur démonstration soit très simple, ils sont à notre connaissance originaux.

[7] Au sens faible des seules corrélations à deux points.

1.3.5.1 Une approximation de l'opérateur de Green d'ordre quatre

La mise en œuvre pratique des techniques de polarisation nécessite le choix d'un champ de polarisation (constant par morceaux ou non), et l'évaluation, pour ce choix, de $\mathcal{H}[\boldsymbol{\tau}]$. Si le calcul des deux premiers termes de cette fonctionnelle est trivial (voir équation (1.14)), il n'en va pas de même de son dernier terme

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \frac{1}{2\,|\Omega|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y},$$

dans lequel l'expression de l'opérateur $\boldsymbol{\Gamma}_0$ n'est généralement pas connue, pour un domaine Ω donné. Lorsque les dimensions du domaine Ω sont grandes devant la longueur caractéristique des fluctuations du champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$, il est naturel de chercher à remplacer l'opérateur $\boldsymbol{\Gamma}_0$, inconnu, par l'opérateur de Green d'ordre quatre $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$, relatif au milieu infini (cet opérateur est défini plus précisément au paragraphe B.2 de l'annexe B). Il est cependant facile de se convaincre que la relation

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \simeq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})},$$

est fausse. A cet effet, il suffit de considérer, lorsque le domaine Ω est ellipsoïdal, un champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$ constant sur Ω (Zaoui, 1998). Alors $\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau} = \mathbf{0}$, tandis que le théorème d'Eshelby (1957) permet d'écrire $(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}) = -\mathbf{P}_\Omega : \boldsymbol{\tau} \neq \mathbf{0}$, où $\mathbf{P}_\Omega$ désigne le tenseur de Hill du domaine Ω.

Moyennant une correction, il reste possible de remplacer $\boldsymbol{\Gamma}_0$ par $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$; l'approximation suivante est ainsi généralement admise (Willis, 1977)

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \simeq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : [\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})]}, \tag{1.30}$$

dans laquelle on note que l'opérateur $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$ étant invariant par translation, le produit « $\circledast$ » du membre de gauche est remplacé par un simple produit de convolution « $*$ » dans le membre de droite

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \simeq \frac{1}{2\,|\Omega|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : [\boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) - \overline{\boldsymbol{\tau}}]\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}. \tag{1.31}$$

L'intérêt de cette formule approchée réside dans le fait que l'opérateur de Green du milieu infini est connu explicitement, et son intégration sur le domaine Ω devient possible. Il est toutefois troublant de constater qu'il n'existe pas à notre connaissance de démonstration rigoureuse de ce résultat (même si Willis (1977) en propose une justification heuristique). Notamment, les hypothèses restent à préciser : le champ $\boldsymbol{\tau}$ est-il quelconque, ou bien s'agit-il d'un processus stochastique stationnaire ? Admettant malgré tout la validité de la formule (1.31), celle-ci se simplifie lorsque le domaine Ω est ellipsoïdal

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \simeq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{P}_\Omega : \overline{\boldsymbol{\tau}}, \tag{1.32}$$

où $\mathbf{P}_\Omega$ désigne le tenseur de Hill du domaine Ω.

Dans ce qui suit, on propose quelques éléments rigoureux permettant de justifier cette approximation. L'origine étant placée au centre de gravité du domaine Ω, on remarque tout d'abord en procédant à un développement multipolaire (voir paragraphe B.2.2) que

$$(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r}) = \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) : \overline{\boldsymbol{\tau}} + \mathcal{O}\left(r^{-5}\right), \qquad |\mathbf{r}| \to +\infty$$

où $r = |\mathbf{r}|$, et $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty}$ désigne la partie régulière de l'opérateur de Green du milieu infini (voir paragraphe B.2). Compte-tenu de l'expression (B.7), on voit que le produit de convolution $\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty} * \boldsymbol{\tau}$ décroît en $\mathcal{O}(r^{-3})$ à l'infini, et n'est donc pas intégrable. A l'inverse, dans le produit de convolution corrigé, le terme en r^{-3} disparaît, et

$$\left[\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty} * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right](\mathbf{r}) = \mathcal{O}\left(r^{-5}\right), \qquad |\mathbf{r}| \to +\infty,$$

qui est intégrable. Dans les expressions obtenues par le principe de Hashin et Shtrikman, le passage à la limite lorsque $|\Omega| \to +\infty$ doit donc toujours se faire avec précautions. On montre maintenant que si Ω est ellipsoïdal, alors pour tout champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$, l'inégalité

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \leq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : [\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty} * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})]},$$

est satisfaite. Cette relation est obtenue par une simple application du principe du minimum de l'énergie complémentaire, qui est rappelé ci-après. $\boldsymbol{\sigma}'$ étant un champ de contraintes quelconque sur Ω, l'énergie complémentaire $\mathcal{F}_0^*[\boldsymbol{\sigma}']$ associée à ce champ s'exprime par définition comme l'intégrale suivante

$$\mathcal{F}_0^*\left[\boldsymbol{\sigma}'\right] = \frac{1}{2}\int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma}'(\mathbf{x}) : \mathbf{C}_0^{-1} : \boldsymbol{\sigma}'(\mathbf{x})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x},$$

et on montre que, pour tout champ $\boldsymbol{\sigma}'$ auto-équilibré[8]

$$\mathcal{F}_0^*[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}] \leq \mathcal{F}_0^*\left[\boldsymbol{\sigma}' - \boldsymbol{\tau}\right], \tag{1.33}$$

$\boldsymbol{\sigma}$ désignant le champ de contrainte dans la solution du problème polarisé (1.9a) – (1.9d), et $\boldsymbol{\varepsilon}$ le champ de déformation associé

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}).$$

En vue d'appliquer le résultat (1.33) avec un champ-test à préciser, on calcule tout d'abord le membre de gauche

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_0^*[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}] &= \frac{1}{2}\int_{\Omega} [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})] : \mathbf{C}_0^{-1} : [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})]\, \mathrm{d}^3\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{2}\int_{\Omega} [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})] : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x} = \frac{|\Omega|}{2}\left(\overline{\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}} - \overline{\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\varepsilon}}\right),\end{aligned}$$

le premier terme est aisément calculé à l'aide du lemme de Hill (Dormieux *et coll.*, 2006)

$$\overline{\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}} = \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\varepsilon}} = 0,$$

puisque $\overline{\boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{0}$ compte-tenu des conditions aux limites (1.9c). On a par ailleurs, par définition de l'opérateur de Green d'ordre quatre

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = -\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}),$$

[8] C'est-à-dire que $\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{0}$ dans Ω, et $\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{n}$ est continu le long de la normale $\mathbf{n}$ à toute surface de discontinuité de $\boldsymbol{\sigma}'$

soit en rassemblant ces deux derniers résultats

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}\right] = \frac{|\Omega|}{2} \overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})}. \tag{1.34}$$

Le champ-test à insérer dans (1.33) est défini comme suit. On introduit tout d'abord le champ de polarisation modifié $\boldsymbol{\tau}'$, défini sur la *totalité* de l'espace $\mathbb{R}^3$

$$\boldsymbol{\tau}'(\mathbf{x}) = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}_0 & (\mathbf{x} \in \Omega), \\ \mathbf{0} & (\mathbf{x} \notin \Omega), \end{cases} \tag{1.35}$$

où $\boldsymbol{\tau}_0$ est un tenseur quelconque (constant), symétrique. On peut alors définir le champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}' = -\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}'$, et le champ de contrainte associé $\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}' + \boldsymbol{\tau}'$, également définis sur la totalité de l'espace. Par définition de l'opérateur de Green du milieu infini, on a div $\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{0}$, et le champ de contraintes $\boldsymbol{\sigma}' + \boldsymbol{\tau}_0$ est évidemment auto-équilibré sur Ω. Le théorème du minimum de l'énergie complémentaire s'applique donc, et

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}\right] \leq \mathcal{F}_0^* \left[\left(\boldsymbol{\sigma}' + \boldsymbol{\tau}_0\right) - \boldsymbol{\tau}\right],$$

dont le second membre s'écrit

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma}' + \boldsymbol{\tau}_0 - \boldsymbol{\tau}\right] = \mathcal{F}_0^* \left[\mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}'\right] = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{x} \in \Omega} \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{x}) : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x}$$
$$\leq \frac{1}{2} \int_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3} \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{x}) : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x},$$

où la dernière majoration résulte de ce que le tenseur $\mathbf{C}_0$ est défini positif (on vérifie que l'intégrale figurant à droite est bien convergente). Par définition, $\boldsymbol{\tau}'$ est à support compact, et le résultat (B.10) s'applique, soit

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}\right] \leq \mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma}' + \boldsymbol{\tau}_0 - \boldsymbol{\tau}\right] \leq \frac{1}{2} \int_{\mathbf{x} \in \Omega} \boldsymbol{\tau}'(\mathbf{x}) : \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}'\right)(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x}. \tag{1.36}$$

En développant le produit de convolution, et en remplaçant $\boldsymbol{\tau}'$ (dont le support est contenu dans Ω) par son expression (1.35), l'intégrale dans (1.36) est mise sous la forme

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y} \in \Omega} \left[\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}_0\right] : \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) : \left[\boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) - \boldsymbol{\tau}_0\right] \mathrm{d}^3 \mathbf{x} \, \mathrm{d}^3 \mathbf{y} =$$
$$\frac{1}{2} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y} \in \Omega} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x} \, \mathrm{d}^3 \mathbf{y} - \boldsymbol{\tau}_0 : \int_{\mathbf{x},\mathbf{y} \in \Omega} \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x} \, \mathrm{d}^3 \mathbf{y} +$$
$$\frac{1}{2} \boldsymbol{\tau}_0 : \int_{\mathbf{x},\mathbf{y} \in \Omega} \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x} \, \mathrm{d}^3 \mathbf{y} : \boldsymbol{\tau}_0. \tag{1.37}$$

Pour aller plus loin, on doit supposer que le domaine Ω est ellipsoïdal. Alors le théorème d'Eshelby (1957) conduit à la relation indépendante du point $\mathbf{x} \in \Omega$

$$\int_{\mathbf{y} \in \Omega} \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \mathbf{P}_\Omega \qquad (\mathbf{x} \in \Omega),$$

où $\mathbf{P}_\Omega$ désigne le tenseur de Hill associé à Ω, plongé dans le milieu de référence $\mathbf{C}_0$. En insérant l'expression (1.37) ainsi simplifiée dans l'inégalité (1.36), on obtient

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}\right] \leq \frac{|\Omega|}{2} \left[\boldsymbol{\tau}_0 : \mathbf{P}_\Omega : \boldsymbol{\tau}_0 - 2\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{P}_\Omega : \boldsymbol{\tau}_0 + \overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)}\right],$$

où les grandeurs surlignées désignent des moyennes volumiques calculées sur le domaine Ω, d'extension finie. La majoration précédente étant vraie pour tout tenseur $\boldsymbol{\tau}_0$ symétrique, on choisit la valeur qui minimise la borne, soit $\boldsymbol{\tau}_0 = \overline{\boldsymbol{\tau}}$. Remarquant que

$$\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{P}_\Omega : \overline{\boldsymbol{\tau}} = \overline{\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty \circledast \overline{\boldsymbol{\tau}}},$$

on déduit alors de ce qui précède que

$$\mathcal{F}_0^* \left[\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}\right] \leq \frac{|\Omega|}{2} \overline{\boldsymbol{\tau} : \left[\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right]}, \tag{1.38}$$

et, en regroupant (1.34) et (1.38)

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} \leq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left[\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right]}, \tag{1.39}$$

ce qu'il fallait démontrer.

Bien entendu, l'inégalité (1.39) ne constitue pas une démonstration de l'approximation classique (1.30). Pour justifier cette dernière, encore faudrait-il pouvoir exhiber une inégalité comparable à (1.39), mais de sens contraire. (1.39) étant toujours vérifiée (quelle que soit la taille du domaine Ω), il faut s'attendre à ce que l'inégalité cherchée comporte un terme asymptotique, tendant vers zéro lorsque la taille de Ω devient infiniment grande. Une telle inégalité n'a pas pu être exhibée pour le moment.

Notons pour finir que l'inégalité (1.39) permet, lorsque le milieu de référence est plus souple que toutes les phases en présence, d'écrire rigoureusement la majoration suivante, déduite de (1.18) (dont on a changé le sens)

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} \geq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left[\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right]}.$$

Lorsque le milieu de référence est plus rigide que toutes les phases en présence, l'utilisation de l'approximation (1.39) ne conserve en toute rigueur pas le statut de borne à l'expression (1.18). On admettra toutefois par la suite que pour Ω suffisamment grand,

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left[\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right]}.$$

1.3.5.2 Le rôle du cisaillement local

On l'a vu, l'utilisation du principe de Hashin et Shtrikman pour améliorer les bornes à deux points existantes nécessite de recourir à des champs de polarisation plus riches que les champs constants par phase. Autrement dit, la polarisation doit être autorisée à varier au sein même de chaque phase. Toutefois, les résultats des calculs de Hashin et Shtrikman (1963) (voir également Willis, 1977) montrent que, pour une sollicitation isotrope $\mathbf{E} = \frac{E}{3}\,\mathbf{i}$, les polarisations sont isotropes dans chaque phase.

Bien entendu, y compris sous chargement macroscopique isotrope, des contraintes de cisaillement existent dans un milieu hétérogène à l'équilibre. On pourrait toutefois imaginer que la part correspondante de l'énergie élastique est faible, au regard de celle liée à la partie sphérique du tenseur local des contraintes. Si cette hypothèse était vérifiée, alors l'application du principe de Hashin et Shtrikman à un champ de polarisation *isotrope*, mais hétérogène devrait conduire à une amélioration de la borne à deux points

sur le module de compression ; l'objet du présent paragraphe est de montrer qu'il n'en est rien. A cet effet, on considère un champ de polarisation de la forme

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \tau(\mathbf{x})\,\mathbf{i},$$

où $\tau(\mathbf{x})$ est un champ scalaire à préciser. Pour ces champs de polarisation, l'expression suivante de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ (1.14) est aisément obtenue

$$\mathcal{H}[\boldsymbol{\tau}] = \overline{\tau}E - \frac{1}{2}\overline{(\kappa-\kappa_0)^{-1}\tau^2} - \frac{1}{2}\left(\kappa_0 + \tfrac{4}{3}\mu_0\right)^{-1}\left(\overline{\tau^2} - \overline{\tau}^2\right), \tag{1.40}$$

où la clef de la démonstration réside dans la propriété suivante de la partie régulière $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty$ de l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$ du milieu infini (Torquato, 1997, équation (2.36))

$$\mathbf{i} : \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty : \mathbf{i} = 0,$$

aucune hypothèse n'étant faite par ailleurs (notamment, le milieu n'est pas nécessairement statistiquement isotrope). Dans l'expression (1.40), κ_0 et μ_0 désignent respectivement les modules de compression et de cisaillement du milieu de référence, tandis que le champ scalaire $\kappa(\mathbf{x})$ représente le module de compression local dans le milieu hétérogène. Il s'agit donc d'optimiser (1.40) par rapport au champ scalaire $\tau(\mathbf{x})$, et on calcule pour cela la première variation $\delta\mathcal{H}$ de $\mathcal{H}$ pour une variation $\delta\tau$ de la polarisation τ

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{H} &= \overline{\delta\tau}E - \overline{(\kappa-\kappa_0)^{-1}\tau\delta\tau} - \left(\kappa_0 + \tfrac{4}{3}\mu_0\right)^{-1}\left(\overline{\tau\delta\tau} - \overline{\tau}\,\overline{\delta\tau}\right)\\ &= \int_\Omega \left\{E - \left[\kappa(\mathbf{x}) - \kappa_0\right]^{-1}\tau(\mathbf{x}) - \left(\kappa_0 + \tfrac{4}{3}\mu_0\right)^{-1}\left[\tau(\mathbf{x}) - \overline{\tau}\right]\right\}\delta\tau(\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}.\end{aligned}$$

Cette expression doit être nulle quelle que soit la variation de polarisation $\delta\boldsymbol{\tau}$, et on obtient l'expression suivante de la polarisation optimale

$$\left[\kappa(\mathbf{x}) - \kappa_0\right]^{-1}\tau(\mathbf{x}) + \left(\kappa_0 + \tfrac{4}{3}\mu_0\right)^{-1}\left[\tau(\mathbf{x}) - \overline{\tau}\right] = E,$$

dont on vérifie qu'elle correspond exactement à celle obtenue par Willis (1977) lorsque le chargement macroscopique est isotrope. Le seul fait d'autoriser le champ de polarisation à varier spatialement ne permet donc pas d'améliorer la borne de Hashin et Shtrikman sur le module de compression. On en déduit que, même lorsque le chargement est isotrope, l'énergie élastique de déformation due aux cisaillements représente une part importante de l'énergie élastique de déformation totale. Cette contribution doit être prise en compte dans un schéma d'homogénéisation.

Ce résultat évoque les travaux de Kreher (1990). Considérant les propriétés élastiques macroscopiques comme une fonction des modules de compression $\kappa_1, \ldots, \kappa_P$ et de cisaillement $\mu_1, \ldots, \mu_P$ des P phases en présence, celui-ci montre la relation suivante

$$2\overline{\chi_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{d}} : \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{d}}} = \mathbf{E} : \frac{\partial \mathbf{C}^{\mathrm{hom}}}{\partial \mu_\alpha} : \mathbf{E} \qquad (\alpha = 1, \ldots, P),$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{d}} = \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{3}(\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\varepsilon})\,\mathbf{i}$ désigne la partie déviatorique du tenseur de déformation. Dans le membre de gauche figure (à un coefficient près) l'énergie élastique de cisaillement dans la phase α, tandis que le membre de droite n'est pas nul, puisque le tenseur d'élasticité homogénéisé ne dépend pas trivialement des modules d'élasticité de chaque phase.

Il faut noter pour conclure ce paragraphe que les développements qui y sont proposés n'invoquent à aucun moment l'isotropie statistique du milieu hétérogène. On en déduit que la borne de Hashin et Shtrikman sur le module de compression est vraie quel que soit le matériau, isotrope ou non. Lorsque le milieu est anisotrope, la borne s'entend pour le module de compression apparent.

***

On le voit, l'introduction de la notion de polarisation conduit à l'équation de Lippmann-Schwinger, dans laquelle le produit de convolution fait apparaître de façon naturelle les corrélations à deux points. On verra plus loin (au paragraphe 1.4) que cette équation peut être utilisée de façon récursive, faisant ainsi apparaître les fonctions de corrélation de tous ordres.

La formulation variationnelle de cette équation permet d'établir (pour un choix particulier du champ test) les bornes de Hashin et Shtrikman, explicites dés lors que le milieu est statistiquement isotrope. La grande généralité de ces bornes est souvent considérée comme une vertu ; dans la perspective de ce travail, elle doit en réalité être considérée comme une limite qu'il s'agit de dépasser en exploitant plus d'informations sur la microstructure. En effet, bien que les fonctions de corrélation à deux points soient effectivement utilisées au cours des calculs, elles disparaissent de l'expression finale (1.29). Ainsi, l'approche développée ci-dessus ne peut distinguer deux milieux hétérogènes de même composition, mais de microstructure différente.

Les résultats présentés dans le paragraphe suivant montrent que cette propriété est générale : les fonctions de corrélation d'ordre deux ne contiennent pas une information suffisante pour permettre d'améliorer les estimations des caractéristiques macroscopiques d'un milieu hétérogène.

Bien que les bornes de Hashin et Shtrikman ne se démarquent pas des estimations du paragraphe 1.2.3, il faut se garder de rejeter le principe variationnel de Hashin et Shtrikman dont elles résultent[9]. La valeur (constante) des polarisations dans chaque phase étant la même pour chaque réalisation, seule la version très affaiblie (1.27) de l'inégalité (1.18) est en effet invoquée pour obtenir ces bornes, et l'optimisation des polarisations n'est faite qu'*après* être passé à la moyenne ; cette approche est qualifiée de *déterministe*. On peut penser qu'adopter la démarche inverse, c'est-à-dire optimiser les valeurs des polarisations pour chaque réalisation du milieu considéré, puis déterminer la borne (1.18) correspondante, enfin calculer la moyenne de ces bornes conduira à de meilleurs résultats. On vérifiera au chapitre 3 que cette approche, qualifiée de *statistique*[10], est effectivement supérieure (en poroélasticité) à l'approche dite déterministe.

Outre une approche statistique (plutôt que déterministe) du principe de Hashin et Shtrikman, une deuxième voie existe pour améliorer les bornes sur les propriétés macroscopiques du milieu considéré. Il s'agit de la structure même des champs test (polarisations) considérés. Au chapitre 2, une définition fonctionnelle, par inclusion, de ces champs est envisagée, tandis que leur discrétisation fait l'objet du chapitre 6.

[9] Dans l'ensemble de ce travail une distinction est faite entre le *principe* de Hashin et Shtrikman (1962), qui est d'une grande généralité, et les *bornes* de Hashin et Shtrikman (1963) qui en découlent, pour un choix particulier du champ de polarisation.

[10] Le qualificatif « déterministe » ou « statistique » se réfère aux valeurs du champ de polarisation : la microstructure est quant à elle toujours aléatoire.

Ces applications du principe de Hashin et Shtrikman sont néanmoins numériques. Avant de les développer dans la suite de ce mémoire, on présente dans ce qui suit des bornes explicites, plus serrées que les bornes précédentes, mais qui font intervenir des paramètres de microstructure dont le calcul peut être complexe.

1.4 Bornes et estimations d'ordre supérieur

1.4.1 Bornes à trois points

Il convient avant tout de préciser un point de terminologie. Les bornes de Hashin et Shtrikman sont souvent qualifiées de bornes à deux points, ou de bornes d'ordre deux. Ces deux expressions ne font en fait pas référence aux même propriétés mathématiques. Tout d'abord, l'origine de la désignation « borne à deux points » est claire, compte-tenu de ce qui précède : elle souligne en effet le fait que les fonctions de corrélation à deux points interviennent dans leur détermination.

Pour comprendre ensuite la signification de l'expression « borne d'ordre deux », l'expression générale (1.29) est spécialisée au cas d'un milieu biphasique, tel que $\mathbf{C}_1 \leq \mathbf{C}_2$ (ou $\mathbf{C}_2 \leq \mathbf{C}_1$), chacune des phases étant de plus isotrope (on note alors κ_α, μ_α les modules de compression et de cisaillement de la phase $\alpha = 1, 2$). En choisissant successivement les phases 1 et 2 comme milieu de référence, on obtient des bornes inférieure et supérieure du tenseur d'élasticité homogénéisé faisant intervenir les différences $\delta\kappa = \kappa_2 - \kappa_1$, et $\delta\mu = \mu_2 - \mu_1$. On vérifie alors aisément que ces bornes coïncident à l'ordre deux en $\delta\kappa$ et $\delta\mu$. C'est en ce sens que les bornes de Hashin et Shtrikman sont dites « d'ordre deux ».

Il est possible, au prix d'une complexité mathématique croissante, d'aller au-delà des bornes à deux points présentées ci-dessus. Bien entendu, le caractère universel des bornes de Hashin et Shtrikman (1963) est alors perdu, et les bornes à $n > 2$ points sont à même de distinguer plusieurs microstructures de composition identique : elles semblent donc adaptées au problème posé dans ce chapitre.

Les bornes à trois points proposées par Beran, Molyneux, McCoy et Silnutzer ont été simplifiées par Milton (1981, 1982). Pour des milieux biphasiques, statistiquement isotropes, celui-ci a montré que les bornes sur le module de compression ne dépendent que de la fraction volumique f_1 et un paramètre géométrique ζ_1, tandis que les bornes sur le module de cisaillement dépendent de f_1, ζ_1 et un deuxième paramètre géométrique, η_1. En élasticité tridimensionnelle, les expressions de ζ_1 et η_1 sont rappelées pour mémoire (Torquato, 1997, 2002)

$$\zeta_1 = \frac{9}{2f_1\left(1-f_1\right)} \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\, r}{r} \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\, s}{s} \int_{-1}^{1} P_2\left(u\right) \left[S_{111}\left(r,s,t\right) - \frac{S_{11}\left(r\right) S_{11}\left(s\right)}{f_1} \right] \mathrm{d}\, u, \tag{1.41}$$

$$\eta_1 = \frac{5\zeta_1}{21} + \frac{150}{7f_1\left(1-f_1\right)} \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\, r}{r} \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\, s}{s} \int_{-1}^{1} P_4\left(u\right) \left[S_{111}\left(r,s,t\right) - \frac{S_{11}\left(r\right) S_{11}\left(s\right)}{f_1} \right] \mathrm{d}\, u, \tag{1.42}$$

où P_2 et P_4 sont les polynômes de Legendre d'ordre deux et quatre, $S_{111}\left(r,s,t\right)$ est la fonction de corrélation relative à la phase 1, évaluée pour les trois sommets d'un triangle de côtés r, s et t. Finalement, u est le cosinus de l'angle opposé au sommet t, c'est-à-dire

$$t^2 = r^2 + s^2 - 2rsu.$$

L'intervention de fonctions de corrélation à trois points dans les expressions qui précèdent justifie la terminologie de bornes à trois points ; on vérifie par ailleurs que celles-ci sont également d'ordre trois par rapport à $\delta\kappa$ et $\delta\mu$ (Milton et Phan-Thien, 1982). Leur évaluation pratique nécessite le calcul préalable des paramètres ζ_1 et η_1. Des calculs analytiques approchés en sont possibles pour des assemblées de sphères (Torquato et Lado, 1986; Sen *et coll.*, 1987; Torquato *et coll.*, 1987; Thovert *et coll.*, 1990). Pour des champs gaussiens seuillés, Roberts et Teubner (1995) proposent un calcul semi-analytique, exact, de ζ_1 et η_1. Finalement, pour des microstructures plus complexes, ou lorsqu'une valeur exacte est recherchée, un calcul numérique par simulation de Monte-Carlo (sur des réalisations) est nécessaire. Une telle approche (la seule envisageable dans le cas d'une microstructure complexe) est très lourde, puisqu'il est nécessaire de calculer, puis intégrer, une fonction de corrélation à trois points (Miller et Torquato, 1990).

Il est intéressant de remarquer que les bornes à trois points s'obtiennent en introduisant dans le principe du minimum de l'énergie potentielle le champ de déformation

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - (\boldsymbol{\Gamma} \circledast \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}),$$

où $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ est de la forme (1.19). Autrement dit, les bornes à trois points sont obtenues en explorant le *même* espace que pour les bornes à deux points, mais en utilisant le principe du minimum de l'énergie potentielle à la place du principe de Hashin et Shtrikman. C'est en ce sens que l'on peut affirmer que le principe de Hashin et Shtrikman est plus faible (puisqu'il conduit à des bornes moins serrées) que le principe du minimum de l'énergie potentielle.

Des bornes à quatre points ont été proposées par Milton et Phan-Thien (1982). Elles font intervenir trois paramètres de microstructure pour le module de compression homogénéisé, et huit pour le module de cisaillement homogénéisé ; il va sans dire que la mise en œuvre de ces bornes est généralement impraticable.

1.4.2 Estimations à n points

Les travaux de Torquato (1997, 1998), présentés dans ce paragraphe, permettent de préciser le rôle particulier joué dans les problèmes d'homogénéisation par la fonction de corrélation à deux points. L'auteur exprime, pour un milieu biphasique quelconque, les modules d'élasticité homogénéisés sous la forme d'une série formelle dont le n–ième terme contient une combinaison des fonctions de corrélation à $1, \ldots, n$ points.

Le point de départ du raisonnement est l'équation de Lippmann-Schwinger (1.12) écrite en polarisation

$$\mathbf{L}^{-1} : \boldsymbol{\tau} + \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty} * \boldsymbol{\tau} = \mathbf{E}, \tag{1.43}$$

où $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty}$ désigne la partie régulière de l'opérateur de Green relatif au milieu infini (voir annexe B, paragraphe B.2), et

$$\mathbf{L}(\mathbf{x}) = \left\{ [\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}_0]^{-1} + \mathbf{P}_0 \right\}^{-1}$$

en introduisant le tenseur de Hill $\mathbf{P}_0$ d'une inclusion sphérique plongée dans le milieu de référence d'élasticité $\mathbf{C}_0$. Ici, le support de la polarisation $\boldsymbol{\tau}$ est contenu dans le domaine

Ω. L'équation (1.43) est alors inversée par une série de Neumann

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}_1) = \mathbf{E} - \int_{x_2 \in \Omega} \mathbf{L}(\mathbf{x}_1) : \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) : \mathbf{E}\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}_2 + \int_{\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \in \Omega} \mathbf{L}(\mathbf{x}_1) : \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) : \mathbf{L}(\mathbf{x}_2) : \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^{\infty}(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3) : \mathbf{E}\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}_2\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}_3 - \cdots,$$

et les propriétés élastiques macroscopiques du milieu hétérogène sont obtenues en prenant la moyenne d'ensemble, puis en passant à la limite thermodynamique. Cette dernière étape nécessite une attention particulière du fait de la présence d'intégrales non convergentes. Tous calculs faits, et en choisissant la phase 2 comme milieu de référence, Torquato obtient, pour un milieu statistiquement isotrope, les premiers termes du développement en série du module de compression homogénéisé

$$f_1 \left(\frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1 + \frac{4}{3}\mu_2} \right) \left(\frac{\kappa^{\mathrm{hom}} - \kappa_2}{\kappa^{\mathrm{hom}} + \frac{4}{3}\mu_2} \right)^{-1} = 1 - \frac{10}{3} \frac{f_2 \zeta_1 \mu_2 (\kappa_1 - \kappa_2)(\mu_1 - \mu_2)}{\left(\kappa_1 + \frac{4}{3}\mu_2\right)\left[\mu_1(\kappa_2 + 2\mu_2) + \mu_2\left(\frac{3}{2}\kappa_2 + \frac{4}{3}\mu_2\right)\right]} + \text{termes à } n \geq 4 \text{ points}, \quad (1.44)$$

ainsi qu'une expression similaire (bien que plus complexe) pour le module de cisaillement homogénéisé. Cette relation est fondamentale, puisqu'elle montre que lorsque le milieu est statistiquement isotrope, les fonctions de corrélation à deux points $S_{\alpha\beta}$ interviennent *seulement au sein de combinaisons avec des fonctions de corrélation d'ordre supérieur*. Autrement dit, les estimations à deux points ne permettent pas de prendre en compte de façon quantitative les détails de la microstructure, et la conclusion formulée au paragraphe 1.3.4 se trouve confirmée de façon définitive par les résultats de Torquato (1997).

Notons pour finir que les résultats précédents (1.41), (1.42) et (1.44) ne concernent que des milieux biphasiques. Leur extension à des milieux multiphasiques (Pham et Torquato, 2003), nécessaire par exemple pour l'étude de milieux poreux insaturés, fait apparaître de nouveaux paramètres de microstructure, pour lesquels il semble peu probable que les méthodes de calcul astucieuses développées dans Miller et Torquato (1990) s'appliquent.

***

Les travaux de Torquato montrent que dans une approche statistique (c'est-à-dire basée sur les fonctions de corrélation) du calcul des propriétés macroscopiques, on doit à minima utiliser des bornes ou estimations à 3 points, sans quoi les détails de la microstructure (au-delà des fractions volumiques de chaque phase) ne sont pas pris en compte.

Ces bornes et estimations font intervenir de nouveaux paramètres de microstructure (par exemple, les ζ_α et η_α définis en (1.41) et (1.42)), dont l'estimation est en général complexe, et nécessite la mise en œuvre d'un calcul numérique (par simulation de Monte-Carlo), sur un grand nombre de réalisations. Si de tels calculs sont envisageables avec des microstructures théoriques (générées numériquement), ils deviennent très lourds avec des microstructures réelles (reconstructions tomographiques par exemple), pour lesquelles l'évaluation précise des fonctions de corrélation à trois points est notoirement difficile (Berryman, 1985).

1.5 Démarche adoptée

1.5.1 Problématique

Le travail présenté dans ce mémoire trouve son origine dans le constat que, malgré les intenses recherches dont les C–S–H font l'objet, leur microstructure à l'échelle de la dizaine de nanomètres reste mal connue (voir paragraphe 1.1). Les techniques d'observation bidimensionnelles (microscopie électronique à transmission et à balayage) ayant montré leurs limites, il est naturel de chercher à explorer la microstructure des C–S–H à l'aide de méthodes réellement tridimensionnelles : la diffusion des rayons X aux petits angles (chapitre 4) et la tomographie par microscopie X (chapitre 5). Deux questions viennent alors immédiatement à l'esprit. Tout d'abord, peut-on, à l'aide de ces techniques, caractériser de façon *quantitative* la microstructure des C–S–H ? Surtout, comment utiliser ensuite l'information géométrique obtenue, par exemple dans un calcul de changement d'échelle ?

Ces deux questions sont intimement liées, et il est nécessaire de répondre à la deuxième pour préciser la première, en définissant les quantités qui doivent être mesurées expérimentalement. C'est pourquoi les premiers chapitres de ce mémoire sont dédiés au développement de schémas d'homogénéisation avancés, semi-numériques. Les schémas d'homogénéisation classiques, basés sur la solution d'Eshelby (voir paragraphe 1.2.3), incorporent seulement les fractions volumiques, la forme et l'orientation des inclusions : on souhaite aller plus loin dans ce travail, sans toutefois recourir à un calcul complet (par exemple, par éléments finis ou de frontière).

Les détails fins de la microstructure jouent-ils un rôle important sur les propriétés mécaniques macroscopiques ? Lorsque le comportement est non-linéaire, la réponse est : assurément. Toutefois, avant de songer à appliquer un nouveau schéma d'homogénéisation dans le domaine non-linéaire, encore faut-il s'assurer de son bien-fondé dans le domaine linéaire. Or, les calculs préliminaires du paragraphe 1.2.4 indiquent que les caractéristiques élastiques macroscopiques sont peu sensibles à une variation de la microstructure. Comment alors valider les développements proposés ? On constate en fait que la poroélasticité constitue une bonne approche, puisque le problème à résoudre reste linéaire, et que les propriétés poroélastiques macroscopiques (coefficients de Biot partiels) sont beaucoup plus sensibles à la distribution de taille de pores que les propriétés élastiques macroscopiques.

La détermination des coefficients poroélastiques macroscopiques d'un milieu dont la distribution de taille de pores est étendue semble bien éloignée de la question initiale. C'est pourtant ce problème qui permettra d'établir l'aptitude de la méthode semi-numérique d'homogénéisation proposée dans les chapitres 2 et 3 à prendre en compte les détails fins de la microstructure d'un milieu hétérogène donné.

Il faut signaler pour clore ce paragraphe que la majeure partie de ce manuscrit admet pour la microstructure des C–S–H l'hypothèse « granulaire[11] ». Autrement dit, on considère que les C–S–H sont constitués d'une assemblée d'objets élémentaires, la forme de ces objets ainsi que leur organisation les uns par rapport aux autres restant à préciser.

[11]Cette appellation est très inappropriée, puisqu'elle se réfère uniquement à la géométrie, pas au comportement – les grains étant ici soudés les uns aux autres (adhérence parfaite).

1.5.2 Stratégie retenue pour les calculs d'homogénéisation

Les paramètres d'entrée des schémas d'homogénéisation classiques sont les fractions volumiques, ainsi que les formes et orientations des inclusions ; il s'agit d'informations statistiques à *un* point, et il est naturel de chercher à enrichir ces schémas en incluant dans les estimations des fonctions de corrélation à *deux* points. Malheureusement, les travaux de Hashin et Shtrikman (1962, 1963), confirmés par ceux de Torquato (1997), montrent qu'une telle démarche est vaine, puisque les bornes et estimations à deux points ne permettent pas de distinguer deux microstructures différentes, du moment qu'elles sont toutes deux isotropes, et ont même composition (voir paragraphe 1.3.4).

On voit donc qu'il faut a minima se tourner vers des bornes et estimations à trois points (abordées au paragraphe 1.4). Dans le cas simple de milieux biphasiques, ces bornes et estimations font intervenir les paramètres de Milton η_α et ζ_α ; avec pour ligne de mire la poroélasticité, les estimations à n points de Torquato (1997) ont été étendues aux milieux multiphasiques[12], précontraints[13]. Les résultats (non présentés ici) font alors intervenir des paramètres géométriques similaires aux paramètres de Milton, et dont l'évaluation passe par des calculs géométriques lourds sur des réalisations individuelles du milieu hétérogène considéré.

C'est la raison pour laquelle l'approche consistant à évaluer des bornes ou estimations à trois points ou plus a été très tôt abandonnée dans ce travail. Puisqu'il est de toutes façons nécessaire de générer des réalisations du milieu hétérogène, pourquoi ne pas procéder à un calcul *mécanique* (résolution approchée du problème élémentaire (1.2a) – (1.2d)), plutôt qu'à un calcul *géométrique*[14], sur ces réalisations ? Bien que plus exigeante en termes de sollicitation du processeur, cette nouvelle approche jouit d'une formulation simple, qu'il est facile d'enrichir (alors que le passage d'une estimation à trois points à une estimation à quatre points fait croître le nombre et la complexité des paramètres géométriques à calculer, et que l'expression de bornes et estimations à cinq points reste à établir).

Les chapitres 2 et 3 sont donc consacrés à l'exposé de la méthode dite *des inclusions polarisées*, qui permet de résoudre de façon approchée le problème élémentaire de micromécanique (1.2a) – (1.2d). Dans ce mémoire, les approches variationnelles (dont la supériorité sur la discrétisation directe de la formulation forte du problème à résoudre n'est plus à prouver[15]) seront systématiquement privilégiées. On dispose alors a priori de trois principes variationnels : le principe du minimum de l'énergie potentielle, le principe du minimum de l'énergie complémentaire, et le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1962). Les champs-test considérés dans les deux premiers principes doivent vérifier des conditions qu'il peut être difficile de satisfaire dans un milieu fortement hétérogène, sans augmenter indûment le nombre de degrés de liberté ; ces champs doivent de plus être définis en tout point du domaine Ω. Ce n'est pas le cas du principe de Hashin et

[12] Un milieu poreux insaturé peut être considéré comme un milieu triphasique, constitué de la phase solide, de la partie du réseau poreux saturée en fluide non-mouillant, et de celle saturée en fluide mouillant.

[13] La pression des divers fluides remplissant le réseau poreux peut en effet être considérée comme une précontrainte, (Chateau et Dormieux, 2002; Dormieux *et coll.*, 2006).

[14] Au sens où seules les fonctions de corrélations sont calculées à partir des réalisations, les estimations mécaniques étant alors déduites de formules analytiques faisant explicitement intervenir ces fonctions de corrélation.

[15] Que l'on pense seulement au match éléments finis – différences finies, ou encore, au chapitre 6 de ce mémoire, `FFT-LS` – `FFT-HS`.

Shtrikman, pour lequel aucune condition n'est imposée au champ de polarisation ; de plus, si le milieu de référence est confondu avec la matrice, la polarisation ne doit être définie que dans les inclusions (domaines bornés de l'espace), et des fonctions de forme *par inclusion* peuvent être adoptées. Compte-tenu de ses avantages, c'est donc ce principe qui est retenu pour la formulation d'un calcul mécanique approché.

Il peut sembler paradoxal de s'obstiner à invoquer le principe de Hashin et Shtrikman (1962), alors que les bornes de Hashin et Shtrikman (1963) ne permettent justement pas de répondre à la question posée. Il faut toutefois garder à l'esprit (voir paragraphe 1.3.4) que ces bornes résultent d'une forme très affaiblie du principe (1.18). Les champs de polarisation considérés sont en effet rudimentaires, et l'optimisation de la borne est effectuée « en moyenne », et non configuration par configuration. Rien n'interdit donc de penser que, en dépassant ces deux simplifications, une amélioration significative des bornes obtenues soit constatée.

1.5.3 Organisation du mémoire

Comme on l'a vu précédemment, l'essentiel de ce travail consiste à proposer des estimations précises des propriétés mécaniques macroscopiques d'une assemblée d'inclusions, dont la forme et la distribution sont précisées expérimentalement.

La méthode des inclusions polarisées, proposée pour procéder aux changements d'échelle, est formulée dans le **chapitre 2**, dans le cadre de l'élasticité linéaire. Sous sa forme la plus simple (champs de polarisation constants par inclusion), elle se montre peu sensible aux détails de la microstructure. Un cadre général, permettant l'extension à des champs de polarisation plus complexe est toutefois introduit. Les résultats préliminaires présentés indiquent que la méthode gagnerait en précision avec des champs de polarisation polynômiaux par inclusion. Le cadre méthodologique retenu pour effectuer des calculs statistiques sur un grand nombre de réalisations est également défini ; une attention particulière est accordée à l'extrapolation des résultats dans la limite des grands volumes.

Les techniques de polarisation sont étendues aux milieux élastiques précontraints dans le **chapitre 3**. Les milieux poreux, saturés ou non, constituent un cas particulier de milieux précontraints ; comme attendu (voir paragraphe 1.2.4), les coefficients de Biot partiels, tels qu'estimés par la méthode des inclusions polarisées, sont sensibles à la taille des pores. Dans sa forme la plus simple, la méthode n'est toutefois pas prédictive, comme le montre une comparaison à des calculs de référence par éléments finis.

Disposant d'une technique de changement d'échelle qui permet de prendre en compte explicitement la forme et la distribution des inclusions, on tente au **chapitre 4** de construire des assemblées tridimensionnelles d'objets élémentaires, qui pourraient représenter les C–S–H du ciment, et faire ensuite l'objet de calculs d'homogénéisation. La technique expérimentale utilisée est la diffusion des rayons X aux petits angles, ce qui peut paraître paradoxal dans le cadre de ce travail, puisque cette technique ne donne accés (dans l'espace de Fourier) qu'aux corrélations à deux points dans l'échantillon, et que celles-ci sont notoirement insuffisantes pour l'objectif fixé. Le spectre de diffusion n'est cependant utilisé dans ce chapitre qu'en conjonction avec d'autres hypothèses morphologiques fortes (forme des objets élémentaires, fraction volumique), et n'apparaît donc que comme une façon de *contraindre* la reconstruction envisagée. L'apport théorique essentiel de ce chapitre est la mise au point d'une méthode rigoureuse (dont

les effets de taille sont maîtrisés) pour le calcul numérique du spectre de diffusion d'une distribution quelconque de matière. Cette méthode serait le point clé d'un algorithme de reconstruction basé sur la diffusion aux petits angles ; malheureusement, la puissance des ordinateurs actuels ne permet pas la mise en œuvre d'une telle reconstruction sur des applications réalistes. Cependant, les méthodes mises au point ici permettent de montrer qu'une morphologie « granulaire » des C–S–H est peu probable. En effet, la compacité des C–S–H est telle que les grains n'auraient qu'une latitude limitée pour se réorganiser suivant le spectre très particulier (algébrique) qui est mesuré expérimentalement.

Afin de confirmer les conclusions du chapitre 4, une observation *directe* des C–S–H, à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, paraissait nécessaire. Le **chapitre 5** présente des expériences de tomographie par microscopie X effectuées sur le synchrotron Bessy II à Berlin (ligne de lumière U41) : il s'agit dans le domaine des matériaux cimentaires d'une première mondiale, et les travaux présentés dans ce chapitre sont très exploratoires. Leur but est de proposer une reconstruction tridimensionnelle de l'échantillon, à partir d'une série de projections sous des angles différents. La rotation complète dans le faisceau n'étant pas possible, on s'inspire ici des nombreuses techniques développées pour la tomographie électronique, dont la présente expérience se distingue toutefois par l'épaisseur importante de l'échantillon. Cette épaisseur constitue en effet une difficulté supplémentaire, tant pour l'alignement des projections, que pour la reconstruction tomographique. A l'issue d'une évaluation aussi exhaustive que possible des algorithmes disponibles, ce chapitre dégage une stratégie applicable aux données acquises à Bessy II. Bien que la résolution atteinte ne permette pas de répondre de façon définitive aux questions relatives à la microstructure des C–S–H, les reconstructions ne contredisent pas les conclusions du chapitre 4. Ainsi, le modèle de Dijon est mis en défaut par la présente expérience, puisque les objets élémentaires ($60 \times 30 \times 5\,\mathrm{nm}^3$) devraient être observées ici.

Si la phase C–S–H n'est pas un milieu granulaire, mais un continuum dont le spectre de diffusion est dû aux fluctuations locales de densité, alors la méthode des inclusions polarisées n'est plus pertinente pour calculer ses propriétés mécaniques macroscopiques. Il devient nécessaire d'avoir recours à des méthodes « exactes » ; l'homogénéisation par transformée de Fourier discrète (`FFT-LS`) est particulièrement bien adaptée à la résolution de ce problème. Cette méthode est basée sur la discrétisation de l'équation de Lipmmann-Schwinger (1.12) ; compte-tenu des liens étroits entre cette dernière et le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1.18), et de l'expérience acquise dans les chapitres 2 et 3, une question s'est naturellement posée : est-il possible de reformuler cette méthode numérique dans un cadre variationnel ? La réponse est oui, mais ce qui n'était au départ qu'une récréation académique a rapidement mis en lumière une alternative très séduisante à la méthode `FFT-LS` traditionnelle, à tel point qu'elle a été incluse dans ce mémoire, au **chapitre 6**. Des bornes analytiques rustiques aux bornes numériques « exactes », en passant par des bornes semi-analytiques, la preuve est ainsi faite de la polyvalence du principe de Hashin et Shtrikman.

Finalement, les annexes A à G regroupent des compléments et calculs qui ne trouvaient pas leur place dans le texte principal. Ainsi, l'**annexe A** revient sur deux outils utilisés de façon récurrente dans l'implémentation des méthodes proposées ici : la représentation de Voigt des tenseurs symétriques d'ordres deux et quatre, et la base de Walpole de l'espace des tenseurs présentant une symétrie de révolution. Les propriétés essentielles de l'opérateur de Green d'ordre quatre, sur lequel reposent toutes les

méthodes d'homogénéisation proposées ici, sont rappelées dans l'**annexe B**. L'**annexe C** détaille les calculs préliminaires dont les résultats sont rassemblés au paragraphe 1.2.4. Ces calculs ne sont pas originaux, mais ils sont présentés sous une forme qui en facilite l'exploitation. Dans l'**annexe D** sont présentés des calculs originaux essentiels pour enrichir la méthode des inclusions polarisées des chapitres 2 et 3. Des détails concernant certains calculs du chapitre 3 sont donnés dans l'**annexe E**. Le lecteur peu familier de cette technique trouvera dans l'**annexe F** quelques compléments physiques relatifs à la diffusion des rayons X aux petits angles ; en outre, de nombreux détails algorithmiques concernant le calcul numérique du spectre de diffusion sont donnés. Enfin, des compléments concernant les méthodes d'alignement et de reconstruction sont fournis dans l'**annexe G**.

Chapitre 2

La méthode des inclusions polarisées

Nous avons montré au chapitre 1 que, dans le but de discriminer deux microstructures différentes, mais de même composition (fractions volumiques identiques), il fallait renoncer à une prédiction des propriétés mécaniques macroscopiques basée sur les fonctions de corrélation, au profit d'un calcul mécanique (éventuellement simplifié), configuration par configuration.

En effet, les seules fonctions de corrélation à deux points constituent une information insuffisante, tandis que les fonctions de corrélation à trois points conduisent à l'introduction de descripteurs géométriques dont l'évaluation est complexe, et nécessite dans tous les cas un calcul numérique sur une série de réalisations du milieu considéré.

Dans la perspective du « tout numérique », un calcul par éléments finis (Gusev, 1997; Roberts et Garboczi, 2002; Kanit *et coll.*, 2003; Toulemonde *et coll.*, 2008) ou encore par transformée de Fourier discrète (Moulinec et Suquet, 1994; Bilger *et coll.*, 2007; Idiart *et coll.*, 2009) est sans doute la première idée qui vienne à l'esprit. En pratique, elle est toutefois limitée à l'étude de quelques configurations, les temps de calcul nécessaires, tant pour sa préparation (construction du maillage) que pour la résolution du problème mécanique proprement dit, étant rédhibitoires.

Même si ces considérations matérielles pouvaient être dépassées, l'analyse des résultats obtenus serait alors très complexe. En effet, les méthodes de calcul évoquées ci-dessus sont « exactes » (à la discrétisation près), mais ne permettent donc que difficilement d'isoler, dans la description complète de la microstructure et de son comportement local, les paramètres déterminant son comportement macroscopique.

Ainsi, tant des points de vue pratique que théorique, le besoin d'un solveur mécanique simplifié se fait sentir. D'une façon générale, on peut distinguer deux approches pour la mise au point d'un schéma de résolution numérique d'une équation donnée.

La première approche, plus intuitive, consiste en une discrétisation directe de cette équation, qui n'est alors plus vérifiée que de façon approximative (par exemple, pour un nombre discret de points). L'inconvénient d'une telle approche réside dans le fait que les propriétés (convergence, stabilité) du schéma ainsi obtenu sont souvent difficiles à établir.

Dans la deuxième approche, c'est la formulation variationnelle (lorsqu'elle existe) du problème initial qui est considérée. C'est ainsi qu'un problème d'égalité est transformé

en un problème d'optimisation, qui est résolu sur un sous-espace de dimension finie, convenablement choisi, de l'espace auquel appartient la solution. Cette approche est bien souvent plus fructueuse que la discrétisation directe, puisqu'elle permet d'obtenir aisément des résultats relatifs à la convergence du schéma. Solution exacte et approchée peuvent également être classées (au sens d'une certaine énergie).

Ainsi, en calcul des structures, la supériorité de la méthode des éléments finis sur la méthode des différences finies n'est plus à démontrer. La fonctionnelle (l'énergie potentielle) que cette méthode minimise est toutefois mal adaptée aux matériaux fortement hétérogènes, puisqu'elle nécessite la définition d'un champ de déplacement en tout point du domaine considéré. Comme les fluctuations locales du déplacement sont généralement importantes, un maillage très fin est souvent nécessaire.

A l'inverse, dans un composite de type « matrice et inclusions » pour lequel on choisit la matrice comme milieu de référence, l'équation de Lippmann-Schwinger (voir paragraphe 1.3.1) ne fait intervenir la polarisation que des seules inclusions (domaines bornés). Une représentation *fonctionnelle*, par inclusion, du champ $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ inconnu devient alors possible, et le nombre total de degrés de liberté reste limité.

Il paraît donc souhaitable que la méthode numérique cherchée soit basée sur la formulation variationnelle de l'équation de Lippmann-Schwinger, c'est-à-dire sur le principe de Hashin et Shtrikman (1962), rappelé au paragraphe 1.3.2. Reste alors seulement à préciser l'espace d'optimisation.

Les développements du chapitre 1 ont permis de mettre en évidence les simplifications consenties par Willis (1977), notamment le fait que la polarisation n'était pas autorisée à varier au sein d'une même phase. Un enrichissement prudent de l'espace d'optimisation consiste à considérer des champs de polarisation constants par inclusion. Le nouveau problème d'optimisation – formulé sur une réalisation donnée – reste suffisamment simple, tout en permettant la prise en compte du voisinage immédiat d'une inclusion donnée. Par rapport aux bornes de Hashin et Shtrikman, on s'attend à une amélioration des estimations des propriétés macroscopiques.

On obtient ainsi la méthode des inclusions polarisées, qui trouve son origine dans la méthode des amas (*cluster method*) proposée par Molinari et el Mouden (1996), dont elle constitue une réécriture dans un cadre variationnel. L'objet du présent chapitre est d'évaluer cette méthode, plus particulièrement de déterminer sa sensibilité à la description fine des microstructures auxquelles elle est appliquée.

Le paragraphe 2.1 présente la formulation théorique de la méthode, ainsi que les liens qu'elle entretient avec la méthode de l'inclusion équivalente (Eshelby, 1957; Moschovidis et Mura, 1975). En traitant au paragraphe 2.2 de façon exhaustive le cas de deux inclusions plongées dans un milieu infini, on montre son bien fondé.

Le paragraphe 2.3, dans lequel sont considérées des assemblées d'inclusions sphériques constitue le cœur de ce chapitre. On sait (et nous le montrerons au chapitre 3) que pour de telles microstructures, lorsque la fraction volumique occupée par les inclusions devient importante, les modules d'élasticité macroscopiques s'écartent significativement des bornes de Hashin et Shtrikman. Les calculs présentés dans ce paragraphe ont pour objectif d'établir la capacité de la méthode des inclusions polarisées à rendre compte de ce fait. Bien que les résultats numériques obtenus ne soient pas à la hauteur des attentes, ces calculs ont permis la validation d'une démarche rigoureuse permettant le passage à la limite des « grands volumes ».

La méthode des inclusions polarisées s'inscrivant dans un cadre variationnel, il est facile d'en augmenter la précision, en enrichissant le sous-espace d'optimisation considéré. C'est ce qui est fait dans le paragraphe 2.4, dans lequel des polarisations affines, puis quadratiques par inclusion sont successivement considérées. Les résultats sont encourageants, et semblent indiquer qu'une polarisation polynomiale de degré quatre constitue un bon compromis entre complexité du schéma et précision des calculs. Ces extensions de la méthode des inclusions polarisées sont simplement amorcées ; elles seraient inenvisageables sans les développements analytiques récents présentés au paragraphe 2.4.3.

2.1 Présentation de la méthode

Dans ce paragraphe, la méthode des inclusions polarisées est formulée mathématiquement. Le champ de polarisation considéré étant constant par morceaux, les résultats du paragraphe 1.3.3 s'appliquent. Leur présentation est toutefois légèrement modifiée, afin de tenir compte du rôle privilégié joué par la matrice.

2.1.1 Formulation du problème d'optimisation

2.1.1.1 Equations générales

On applique dans le présent chapitre le principe de Hashin et Shtrikman à une assemblée de N inclusions plongées dans une matrice (indice « m »). Les notations adoptées sont celles du paragraphe 1.2.1, l'indice $\alpha = 1, \ldots, N$ désignant ici le numéro de l'inclusion considérée. En privilégiant la matrice, la raideur locale du milieu hétérogène s'écrit

$$\mathbf{C}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}_\mathrm{m} + \sum_{\alpha=1}^{N} \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_\mathrm{m}),$$

où les fonctions indicatrices des inclusions sont, comme indiqué au paragraphe 1.2.1 rapportées à leur centre de gravité. Un milieu de référence $\mathbf{C}_0$ plus rigide (ou plus souple) que toutes les phases en présence ayant préalablement été choisi, l'inégalité (1.18) est écrite pour des champs de polarisation constants par inclusion

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + \sum_{\alpha=1}^{N} \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}). \tag{2.1}$$

Tous les raisonnements du paragraphe 1.3.3 restent vrais, en remplaçant les sommes pour α entre 1 et P (nombre de phases) par des sommes pour α entre 1 et $N+1$ (ce dernier indice correspondant à la matrice). En particulier, les relations suivantes, déduites de (1.22a) en particularisant la matrice, seront très utiles

$$\mathbf{A}_{\alpha\mathrm{m}} = -\sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta}, \qquad \mathbf{A}_{\mathrm{mm}} = \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta}, \tag{2.2}$$

où les tenseurs d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$, définis par (1.21), s'écrivent ici

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta} = \overline{\chi_\alpha \boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \chi_\beta} = \frac{1}{|\Omega|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)\,\chi_\beta(\mathbf{y} - \mathbf{x}_\beta)\,\boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{2.3}$$

puisqu'il a été convenu au paragraphe 1.2.1, dans le cas d'inclusions, de faire apparaître explicitement dans leur fonction indicatrice, le centre $\mathbf{x}_\alpha$. Les relations (2.2) sont introduites dans l'expression (1.20) de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ (en remplaçant P par $N+1$), et on obtient

$$\mathcal{H}\left(\boldsymbol{\tau}_1,\ldots,\boldsymbol{\tau}_N,\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right) = f_\mathrm{m}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} : \mathbf{E} - \frac{1}{2} f_\mathrm{m}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{m} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{E} \\ - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right) : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right), \quad (2.4)$$

et l'inégalité (1.18) s'écrit ensuite, pour tout choix des tenseurs de polarisation $\boldsymbol{\tau}_1,\ldots,\boldsymbol{\tau}_N,\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}$

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^\mathrm{hom} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \mathcal{H}\left(\boldsymbol{\tau}_1,\ldots,\boldsymbol{\tau}_N,\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right). \quad (2.5)$$

Finalement, le système (1.23), qui traduit l'optimalité de la borne ci-dessus est mis sous la forme suivante

$$f_\mathrm{m}\left(\mathbf{C}_\mathrm{m} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} - \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right) = f_\mathrm{m}\mathbf{E}, \quad (2.6a)$$

$$f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + \sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}\right) = f_\alpha\mathbf{E}. \quad (2.6b)$$

Notons (Willis, 1977) que, le milieu de référence étant plus raide que toutes les phases en présence, la fonctionnelle $\mathcal{H}\left[\boldsymbol{\tau}\right]$ est une forme quadratique définie positive. Sa restriction aux champs de polarisation de la forme (2.1) est donc également définie positive, sur un espace vectoriel de dimension finie : elle admet un unique extrémum, et le système précédent est inversible. Soit $\boldsymbol{\tau}_1^\mathrm{pim},\ldots,\boldsymbol{\tau}_N^\mathrm{pim},\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}^\mathrm{pim}$ la solution de ce système ; $\mathcal{H}$ vaut en ce point $1/2\overline{\boldsymbol{\tau}}^\mathrm{pim} : \mathbf{E}$, soit

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^\mathrm{hom} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2} f_\mathrm{m}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}^\mathrm{pim} : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha^\mathrm{pim} : \mathbf{E}. \quad (2.7)$$

Signalons que le sens de l'égalité prédédente est modifié si le milieu de référence est plus souple que les phases en présence dans le composite.

2.1.1.2 Résolution du système

Contrairement à l'approche de Willis (1977), dans laquelle le système (2.6a), (2.6b) est résolu « en moyenne », la méthode des inclusions polarisées consiste à résoudre numériquement, *sur une configuration donnée*, le système (2.6a), (2.6b). On en déduit alors la borne (2.7) sur l'énergie élastique macroscopique. En répétant le calcul pour divers choix de la déformation macroscopique $\mathbf{E}$, on obtient finalement une borne sur le tenseur d'élasticité homogénéisé $\left\langle \mathbf{C}^\mathrm{hom} \right\rangle$ (voir paragraphe 1.3.3.2).

En pratique, les polarisations $\boldsymbol{\tau}_1^\mathrm{pim},\ldots,\boldsymbol{\tau}_N^\mathrm{pim},\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}^\mathrm{pim}$ inconnues sont organisées dans un unique vecteur colonne (comportant $6\left(N+1\right)$ lignes), le calcul s'organise de la façon suivante (la forme des inclusions, ainsi que leur position sont spécifiées par l'utilisateur)

– assemblage de la matrice d'influence : c'est la matrice du système (2.6a), (2.6b), constituée par les tenseurs d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$,
– inversion du système (2.6a), (2.6b),
– estimation de la borne optimale (2.7).

Les dimensions du système à inverser étant très limitées, il est possible d'effectuer les calculs précédents sur des microstructures de grande taille. Il faut toutefois remarquer que, contrairement par exemple à la méthode des éléments finis, la matrice obtenue n'est pas creuse (toutes les inclusions intéragissent les unes avec les autres).

2.1.1.3 Estimations par la méthode des inclusions polarisées

La méthode présentée fournit une borne rigoureuse sur la raideur élastique macroscopique du milieu considéré ; il s'agit d'une propriété *globale*. Chaque inclusion étant traitée individuellement, on peut également utiliser les résultats du calcul (2.6a), (2.6b) pour obtenir des estimations *locales* des divers champs mécaniques. Ce faisant, on renonce à tout statut de borne concernant ces grandeurs.

$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ étant le champ de polarisation (2.1) déterminé par inversion du système (2.6a), (2.6b), on a vu au paragraphe 1.3.2 qu'une bonne estimation des déformations était donnée par la relation

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}), \tag{2.8}$$

soit, en introduisant (2.1)

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{N} \int_{\Omega} \chi_\beta(\mathbf{y}) \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}.$$

En d'autres termes, les déformations en un point $\mathbf{x}$ sont obtenues par superposition des solutions de N problèmes d'Eshelby. L'estimation $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$ des déformations *moyennes* sur l'inclusion α prend alors une forme particulièrement simple, puisque l'intégration de la relation précédente et la définition (2.3) conduisent à

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = \mathbf{E} - \frac{1}{f_\alpha} \sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}),$$

qui se simplifie à l'aide de la condition de stationnarité (2.6b)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha. \tag{2.9}$$

L'expression ci-dessus, qui n'est qu'une *estimation*, est naturelle compte-tenu du lien entre polarisation et déformation locales (1.8).

2.1.2 Lien avec d'autres méthodes

La méthode des inclusions polarisées est très proche de la méthode de l'*inclusion équivalente*, introduite par Eshelby (1957), dont on adopte dans ce paragraphe la terminologie. Ainsi, une *inhomogénéité* désigne ici un domaine dont les propriétés élastiques locales diffèrent de celles de la matrice dans laquelle elle est immergée. A l'inverse, une *inclusion* désigne un domaine de l'espace possédant les mêmes propriétés élastiques que la matrice, mais soumis à une déformation imposée.

La méthode de l'inclusion équivalente consiste à remplacer toutes les inhomogénéités d'un milieu hétérogène par des inclusions, la déformation imposée à chaque inclusion étant choisie de façon à assurer l'équivalence entre les problèmes réel et associé. Par cette méthode, Eshelby (1957) a résolu le problème auquel on a par la suite donné son nom : il s'agit d'une inhomogénéité ellipsoïdale, plongée dans une matrice homogène infinie. Eshelby montre ainsi que si le déplacement à l'infini est homogène, alors la déformation est uniforme dans l'inhomogénéité.

Malgré la paternité incontestable de Eshelby, il faut reconnaître à Moschovidis et Mura (1975) l'idée de son extension à des populations d'inhomogénéités, pour lesquelles ces auteurs sont à l'origine de la règle de fermeture des équations encore en usage aujourd'hui. D'abord testée sur deux inhomogénéités ellipsoïdales (Moschovidis et Mura, 1975), elle est ensuite utilisée pour calculer l'état de contrainte d'un nombre plus élevé d'inhomogénéités (Rodin et Hwang, 1991).

Toute déformation imposée peut être associée à une précontrainte (une polarisation), et les fondements de la méthode de l'inclusion équivalente sont donc présentés ici dans un contexte de polarisation, afin d'en faciliter la comparaison avec la méthode développée dans ce chapitre. On considère donc comme précédemment N inhomogénéités plongées dans une matrice homogène *infinie*, de raideur $\mathbf{C}_\mathrm{m}$. En choisissant pour milieu de référence la matrice elle-même, le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ à l'équilibre (sous l'effet de la déformation à l'infini $\mathbf{E}^\infty$) satisfait l'équation de Lippmann-Schwinger (1.13)

$$\left[\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right]^{-1} : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) + \left(\boldsymbol{\Gamma}_\mathrm{m}^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{x}) = \mathbf{E}^\infty, \qquad \mathbf{x} \in \Omega_1 \cup \cdots \cup \Omega_N,$$

la polarisation étant nulle dans la matrice. Notant $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\tau}_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)$ la polarisation dans l'inclusion Ω_α, on obtient N équations fonctionnelles dont les inconnues sont à support borné, connexe

$$\left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) + \sum_{\beta=1}^{N} \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\beta} \boldsymbol{\Gamma}_\mathrm{m}^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}_\beta(\mathbf{y} - \mathbf{x}_\beta)\, \mathrm{d}^3\mathbf{y} = \mathbf{E}, \qquad \mathbf{x} \in \Omega_\alpha. \tag{2.10}$$

La méthode de l'inclusion équivalente consiste à chercher une expression approchée des fonctions $\boldsymbol{\tau}_\alpha$, sous la forme d'un polynôme de degré T

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^{T} \sum_{p_1+p_2+p_3=m} \frac{1}{p_1!}\frac{1}{p_2!}\frac{1}{p_3!} x_1^{p_1} x_2^{p_2} x_3^{p_3} \boldsymbol{\tau}_\alpha^{p_1 p_2 p_3},$$

qui est introduite dans les équations (2.10)

$$\sum_{m=1}^{T} \sum_{p_1+p_2+p_3=m} \frac{1}{p_1!}\frac{1}{p_2!}\frac{1}{p_3!} \left(x_1 - x_{1,\alpha}\right)^{p_1} \left(x_2 - x_{2,\alpha}\right)^{p_2} \left(x_3 - x_{3,\alpha}\right)^{p_3} \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha^{p_1 p_2 p_3}$$
$$+ \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{n=1}^{T} \sum_{q_1+q_2+q_3=n} \mathbf{U}_\beta^{q_1 q_2 q_3}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\beta) : \boldsymbol{\tau}_\beta^{q_1 q_2 q_3} = \mathbf{E}^\infty, \qquad \mathbf{x} \in \Omega_\alpha, \tag{2.11}$$

en définissant les tenseurs d'influence

$$\mathbf{U}_\alpha^{p_1 p_2 p_3}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} \chi_\beta(\mathbf{y})\, y_1^{p_1} y_2^{p_2} y_3^{p_3} \boldsymbol{\Gamma}_\mathrm{m}^\infty(\mathbf{x} - \mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y},$$

dont il existe des expressions analytiques (Ferrers, 1877; Dyson, 1891).

Les équations (2.11) (surabondantes) ne sont en général pas solubles exactement. Moschovidis et Mura (1975) proposent de développer les tenseurs d'influence en série de Taylor d'ordre T, et d'identifier ainsi terme à terme les inconnues $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{p_1p_2p_3}$. Plus précisément, on écrit tout d'abord

$$\mathbf{U}_\beta^{q_1q_2q_3}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\beta) \simeq \sum_{m=1}^{T} \sum_{p_1+p_2+p_3=m} \frac{1}{p_1!}\frac{1}{p_2!}\frac{1}{p_3!}(x_1-x_{1,\alpha})^{p_1}(x_2-x_{2,\alpha})^{p_2}(x_3-x_{3,\alpha})^{p_3} \frac{\partial^{p_1}}{\partial x_1^{p_1}}\frac{\partial^{p_2}}{\partial x_2^{p_2}}\frac{\partial^{p_3}}{\partial x_3^{p_3}}\mathbf{U}_\beta^{q_1q_2q_3}(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta),$$

que l'on insère dans (2.11), tous les monomes de degré supérieur ou égal à un devant être nuls

$$(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_\mathrm{m})^{-1}:\boldsymbol{\tau}_\alpha^{p_1p_2p_3}+\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{n=1}^{T}\sum_{q_1+q_2+q_3=n}\frac{\partial^{p_1}}{\partial x_1^{p_1}}\frac{\partial^{p_2}}{\partial x_2^{p_2}}\frac{\partial^{p_3}}{\partial x_3^{p_3}}\mathbf{U}_\beta^{q_1q_2q_3}(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta):\boldsymbol{\tau}_\beta^{q_1q_2q_3} = \begin{cases}\mathbf{E}^\infty & \text{si } p_1=p_2=p_3=0,\\ \mathbf{0} & \text{sinon.}\end{cases} \tag{2.12}$$

Lorsque $T=0$ (polarisation constante par inclusion), le système (2.12) est formellement semblable à (2.6b) (avec $\mathbf{C}_0=\mathbf{C}_\mathrm{m}$, $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}=\mathbf{0}$), mais l'expression des tenseurs d'influence diffère. Ainsi, dans la méthode de l'inclusion équivalente, ceux-ci sont obtenus par *collocation par points*, tandis que dans la méthode décrite dans ce chapitre, ils sont déduits d'une approche variationnelle.

De même, pour des polarisations polynomiales de degré $T\geq 1$, on constate que les tenseurs d'influence de la méthode de l'inclusion équivalente s'obtiennent par *dérivation* du tenseur $\mathbf{U}_\alpha^{p_1p_2p_3}$, tandis que ceux de la méthode des inclusions polarisées sont calculés par *intégration* de ce tenseur.

Cette différence, en apparence minime, a des conséquences importantes quant à la convergence de chaque méthode. Comme le font remarquer plusieurs auteurs (Fond *et coll.*, 2001; Benedikt *et coll.*, 2006), rien ne garantit dans la méthode de l'inclusion équivalente que l'augmentation de l'ordre T conduise à de meilleurs résultats. Benedikt *et coll.* (2006) constatent même le contraire dans certains cas. Son origine variationnelle permet à l'inverse d'assurer la convergence de la méthode des inclusions polarisées (voir paragraphe 2.4).

La méthode de l'inclusion équivalente présente un autre défaut : dans sa formulation initiale, les conditions aux limites correspondent à un nombre fini d'inhomogénéités, plongées dans une matrice d'extension infinie (un tel choix permettant l'utilisation de l'opérateur $\boldsymbol{\Gamma}_\mathrm{m}^\infty$). Fond *et coll.* (2002) font partie des premiers auteurs à tenter de traiter rigoureusement ce problème. Ce faisant, ils introduisent toutefois une sphère d'interaction (les tenseurs d'influence de deux inclusions ne sont pas calculés si leur distance est supérieure au rayon de cette sphère), en omettant le terme correctif (faisant intervenir le tenseur de Hill de la sphère d'interaction).

Parallèlement à la méthode de l'inclusion équivalente, Molinari et el Mouden (1996) ont développé la méthode des amas (*cluster method*), qui a constitué la principale source d'inspiration de la méthode des inclusions polarisées. Dans son principe, la méthode des

amas est similaire à la méthode de l'inclusion équivalente. Toutefois, au lieu d'imposer au champ de polarisation cherché de satisfaire l'équation de Lippmann-Schwinger *ponctuellement* (au droit du centre de chaque inclusion), ces auteurs considèrent la *moyenne* de cette équation par inclusion, obtenant ainsi une version affaiblie de l'équation de Lippmann-Schwinger, à laquelle on peut donner une justification variationnelle (qui constitue l'originalité du présent travail). Le système linéaire proposé par Molinari et el Mouden est quasiment identique à (2.6a) et (2.6b), à ceci près que le traitement des conditions aux limites (pseudo-périodicité, sphère d'interaction) ne permet pas d'assurer le caractère de borne des résultats obtenus.

Pour finir, signalons la méthode *multiparticle effective field* (Buryachenko, 2001), dont le point de départ est également le choix d'une polarisation constante par inclusion. Les auteurs mettent en évidence une hiérarchie d'équations faisant intervenir les moments statistiques d'ordre successif du champ de déformation. L'introduction d'hypothèses statistiques *ad hoc* (dont il est difficile d'évaluer la signification physique) permet la fermeture et l'inversion de cette hiérarchie d'équations, les résultats relatifs aux modules élastiques macroscopiques étant alors analytiques (leur expression fait intervenir la fonction de distribution radiale). Cette méthode, qui n'a pas de statut variationnel, a été écartée dans le présent travail, du fait notamment des difficultés que son enrichissement soulève.

2.1.3 Implémentation pratique

2.1.3.1 Choix du milieu de référence

Il sera commode de choisir la matrice comme milieu de référence, lorsque celle-ci est la phase la plus souple ou la plus raide. L'utilisation directe de la relation (1.14) pose alors problème, du fait de la différence $\mathbf{C}_\mathrm{m} - \mathbf{C}_0$, qui est singulière. On montre toutefois aisément que la solution du système (2.6a), (2.6b) est telle que $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} \to 0$ lorsque $\mathbf{C}_0 \to \mathbf{C}_\mathrm{m}$, et que $\boldsymbol{\tau}_1, \ldots, \boldsymbol{\tau}_N$ satisfont les N équations (2.6b) dans lesquelles on a pris $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} \equiv \mathbf{0}$.

En d'autres termes, lorsque le milieu de référence est confondu avec la matrice, on lève l'indétermination des équations en ne polarisant pas celle-ci.

2.1.3.2 Calcul des tenseurs d'influence

L'intérêt de la méthode des inclusions polarisées tient au fait qu'elle est semi-analytique, au sens où une expression fermée existe pour les tenseurs d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ (au moins pour des sphères). Le calcul numérique ne porte donc que sur l'assemblage du système et son inversion ; il est de ce fait très rapide.

Ces remarques ne sont toutefois vraies que dans la limite des grands volumes Ω, où l'opérateur de Green (local) du domaine fini Ω peut être remplacé par l'opérateur de Green du milieu infini par l'intermédiaire de la relation (1.31) (Willis, 1977). On supposera par la suite le domaine Ω ellipsoïdal, auquel cas (1.32) s'applique. Le tenseur d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ (2.3) s'écrit alors

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta} = f_\alpha f_\beta \left[|\Omega| \, \mathbf{T}_{\alpha\beta} \left(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_\alpha \right) - \mathbf{P}_\Omega \right], \tag{2.13}$$

où $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ est un tenseur d'ordre quatre dépendant de la forme des deux inclusions Ω_α et Ω_β, ainsi que de leur séparation $\mathbf{r} = \mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_\alpha$

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|\,|\Omega_\beta|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} \chi_\alpha(\mathbf{x})\,\chi_\beta(\mathbf{y})\,\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{2.14}$$

avec la relation évidente

$$\mathbf{T}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}_{\alpha\beta}(-\mathbf{r}). \tag{2.15}$$

Notons dès à présent que le formalisme précédent ne se prête bien qu'au cas où les recouvrements entre inclusions ne sont pas autorisés. Dans ce cas, si $\alpha \neq \beta$, les domaines d'intégration en $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ sont disjoints, et la singularité de l'opérateur de Green n'est pas activée. Par ailleurs, si $\alpha = \beta$, on a alors par hypothèse $\mathbf{r} = 0$, et

$$\mathbf{T}_{\alpha\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|}\mathbf{P}_\alpha, \qquad \mathbf{A}_{\alpha\alpha} = f_\alpha\left(\mathbf{P}_\alpha - f_\alpha\mathbf{P}_\Omega\right), \tag{2.16}$$

où $\mathbf{P}_\alpha$ désigne le tenseur de Hill de l'inclusion α, supposée ellipsoïdale. En insérant (2.13) et (2.16) dans (2.6a), on obtient la nouvelle équation

$$\begin{aligned} f_\mathrm{m}\left(\mathbf{C}_\mathrm{m}-\mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} - \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha\left[\mathbf{P}_\alpha - (1-f_\mathrm{m})\,\mathbf{P}_\Omega\right] : (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \\ - |\Omega| \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta\neq\alpha}}^{N} f_\alpha f_\beta \mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_\alpha) : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) = f_\mathrm{m}\mathbf{E}, \end{aligned} \tag{2.17a}$$

tandis que (2.6b) devient

$$\begin{aligned} f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + f_\alpha\left[\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1} + \mathbf{P}_\alpha - f_\alpha\mathbf{P}_\Omega\right] : (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \\ + f_\alpha \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta\neq\alpha}}^{N} f_\beta\left[|\Omega|\,\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_\alpha) - \mathbf{P}_\Omega\right] : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) = f_\alpha\mathbf{E}. \end{aligned} \tag{2.17b}$$

C'est le système (2.17a), (2.17b) qui est finalement résolu numériquement.

Le nouveau tenseur d'influence $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ ainsi introduit (2.14) apparaît naturellement dans le calcul de l'interaction de deux inclusions plastiques (Berveiller *et coll.*, 1987), ainsi que dans d'autres méthodes semi-analytiques déjà évoquées au paragraphe 2.1.2 (Molinari et el Mouden, 1996; Buryachenko, 2001). Pour des inclusions sphériques de rayons a_α, a_β, il en existe des expressions analytiques (Berveiller *et coll.*, 1987), qu'il est commode de mettre sous la forme suivante

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + \frac{3\left(a_\alpha^2 + a_\beta^2\right)}{40\pi\mu_0\,(1-\nu_0)\,r^5}\left(6\mathbf{K} - 5\mathbf{F} - 10\mathbf{G}\right), \tag{2.18}$$

où a_α désigne le rayon de l'inclusion α, μ_0 le module de cisaillement du milieu de référence, ν_0 son coefficient de Poisson, $\mathbf{K}$ le tenseur de projection déviatorique, et $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}$ les cinquième et sixième tenseurs de la base de Walpole (1984) des tenseurs isotropes transverses, de direction $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ (voir annexe A, paragraphe A.2).

L'expression (2.18) appelle les commentaires suivants. Tout d'abord, pour des inclusions éloignées l'une de l'autre, le tenseur d'influence $\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ se réduit à (la partie régulière de) l'opérateur de Green d'ordre 4, ce qui était prévisible, puisque dans ce cas, les inclusions peuvent être considérées comme ponctuelles. Ensuite, on montre (voir annexe D.3.2) que si l'origine $\mathbf{x}_\alpha$, $\mathbf{x}_\beta$ des inclusions est placée en leur centre de gravité, alors $\mathbf{T}_{\alpha\beta} - \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$ est au plus en $\mathcal{O}(r^{-5})$ (le terme en r^{-4} est toujours nul) ; de plus, le préfacteur du terme en r^{-5} fait intervenir les inerties principales, donc la géométrie, des deux inclusions.

Ainsi, la méthode des inclusions polarisées répond bien aux exigences relatives à la prise en compte détaillée de la microstructure, puisque la distance, la forme et la taille des inclusions apparaissent dans l'expression du tenseur d'influence $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$. Quant aux corrélations de position ou d'orientation, elles interviennent également implicitement dans le calcul, puisque la méthode opère sur des *réalisations* du milieu hétérogène considéré. Ces remarques qualitatives seront précisées quantitativement au paragraphe 2.2.

Notons pour finir que lorsque les inclusions ne sont pas sphériques, Berveiller *et coll.* (1987) calculent le tenseur d'influence par transformée de Fourier. Ce calcul, numérique, nécessite toutefois l'évaluation d'intégrales volumiques fortement oscillantes et est donc relativement lourd, ce qui nuit à l'efficacité globale de la méthode des inclusions polarisées. Nous proposons en annexe D un calcul analytique approché, dans l'espace réel.

2.1.3.3 Inversion du système linéaire

Lorsque l'équation (2.17b) n'est pas simplifiée par f_α, on conserve au système (2.17a), (2.17b) son caractère symétrique. De plus (Willis, 1977), la fonctionnelle $\mathcal{H}[\boldsymbol{\tau}]$ étant définie (positive ou négative), la matrice de ce système (qui correspond à la restriction de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ aux polarisations constantes par inclusion) l'est également. A la méthode de Gauss, on préférera donc la méthode du gradient conjugué pour inverser le système précédent ; on constate expérimentalement que les temps de calcul sont alors significativement réduits.

2.2 Deux inclusions – Validation par éléments finis

Dans ce paragraphe la méthode des inclusions polarisées (2.17a), (2.17b) est appliquée au problème de l'interaction de deux inclusions élastiques identiques, plongées dans un domaine sphérique Ω « grand ». Bien que simple, ce problème permet d'appréhender les performances de l'approche par polarisation, en confrontant les résultats à ceux d'un calcul par éléments finis.

On note a le rayon commun aux deux inclusions, et r leur distance. Le domaine Ω est une boule de rayon R, centrée à l'origine. Les deux inclusions Ω_1 et Ω_2 sont centrées en $-\mathbf{r}/2$ et $+\mathbf{r}/2$ respectivement, où $\mathbf{r}$ est un vecteur de norme $|\mathbf{r}| = r$ et dont la direction sera précisée ultérieurement (voir figures 2.1 et 2.8).

On suppose les matériaux constitutifs de la matrice (raideur $\mathbf{C}_\mathrm{m}$) et des inclusions (raideur $\mathbf{C}_\mathrm{i}$) bien ordonnés, de sorte que l'on puisse choisir la matrice comme milieu de référence. La symétrie du problème impose de plus que les deux inclusions soient

polarisées de la même façon, soit $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ ce tenseur de polarisation, la matrice n'étant bien entendu pas polarisée.

Dans ce qui suit, on notera

$$v = |\Omega_1| = |\Omega_2|\,, \qquad f_\mathrm{i} = \frac{v}{|\Omega|}, \qquad f_\mathrm{m} = 1 - 2f_\mathrm{i},$$

respectivement le volume des inclusions, la fraction volumique occupée par chaque inclusion, et la fraction volumique occupée par la matrice, ainsi que

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_\Omega, \qquad \mathbf{T}\left(\mathbf{r}\right) = \mathbf{T}_{12}\left(\mathbf{r}\right),$$

respectivement le tenseur de Hill d'une sphère plongée dans la matrice et le tenseur d'influence des deux inclusions sphériques.

L'introduction – avec $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} = \mathbf{0}$ – de ces notations dans la relation générale (2.17b) conduit à la valeur suivante de la polarisation $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$

$$\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}^\mathrm{pim} = \left[\left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} + f_\mathrm{m}\mathbf{P} + v\mathbf{T}\left(\mathbf{r}\right)\right]^{-1} : \mathbf{E},$$

qui dépend explicitement de la distance r entre les deux inclusions.

Afin que l'utilisation de l'approximation (1.31) soit licite, le domaine Ω est « grand » (les valeurs retenues pour le rayon R sont précisées dans les paragraphes qui suivent). La notion de tenseur d'élasticité homogénéisé n'a alors plus vraiment de sens (car $f_\mathrm{i} \to 0$), et la validité de l'approche par polarisation est donc plutôt testée sur l'approximation (2.9) des déformations moyennes $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{i}^\mathrm{pim}$ au sein d'une inclusion

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{i}^\mathrm{pim} = \left\{\mathbf{I} + \left[f_\mathrm{m}\mathbf{P} + v\mathbf{T}\left(\mathbf{r}\right)\right] : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)\right\}^{-1} : \mathbf{E}. \tag{2.19}$$

La formule précédente présente une remarquable similitude avec l'estimation diluée des déformations dans l'inclusion, donnée par la solution d'Eshelby (1957)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{i}^\mathrm{dil} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{P} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)\right]^{-1} : \mathbf{E}, \tag{2.20}$$

les deux expressions coïncidant bien entendu dans le cas où la séparation entre les inclusions est grande ($r \to +\infty$)[1]. L'expression (2.19) peut donc être considérée comme une correction de l'expression (2.20), tenant compte de la proximité de la deuxième inclusion. Le terme principal du tenseur d'influence $\mathbf{T}\left(\mathbf{r}\right)$ étant en r^{-3}, la perturbation est en $(a/r)^3$.

Dans ce qui suit, la formule précédente est confrontée à un calcul par éléments finis dans des cas défavorables (inclusions très souples ou très raides). Afin d'éviter tout problème numérique avec le calcul par éléments finis, on se restreindra aux contrastes de raideur finis suivants

$$\begin{array}{llll} E_\mathrm{i} = 0.0001, & \nu_\mathrm{i} = 0.2, & E_\mathrm{m} = 1, & \nu_\mathrm{m} = 0.3, \\ E_\mathrm{i} = 100, & \nu_\mathrm{i} = 0.2, & E_\mathrm{m} = 1, & \nu_\mathrm{m} = 0.3, \end{array}$$

E_i (resp. E_m) désignant le module d'Young des inclusions (resp. de la matrice), et ν_i (resp. ν_m) leur coefficient de Poisson. Le rayon des inclusions est pris conventionnellement égal à $a = 0.5$.

Une comparaison exhaustive est présentée en élasticité bidimensionnelle (déformations planes). En élasticité tridimensionnelle, seuls quelques calculs (qui confortent les conclusions établies en deux dimensions) sont effectués.

[1] On rappelle que Ω est grand, et on peut donc considérer, en comparant (2.19) et (2.20), que $f_\mathrm{m} \simeq 1$.

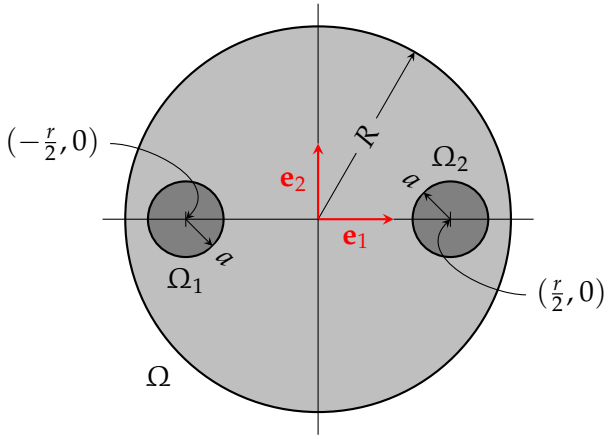


FIG. 2.1: Interaction de deux inclusions circulaires dans un domaine circulaire, en déformations planes.

2.2.1 Calculs en élasticité bidimensionnelle

On se place ici en déformations planes ; les calculs par éléments finis peuvent alors être effectués en un temps raisonnable, ce qui permet une exploration complète des chargements (déformation macroscopique $\mathbf{E}$), ainsi que des géométries (distance r entre inclusions). Comme le montre la figure 2.1, la direction 1–1 est choisie de façon à ce que $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_1$ (l'axe 1–1 est confondu avec la ligne des centres des inclusions).

Des calculs antérieurs nous ont permis de constater que pour des structures fortement hétérogènes la qualité du résultat est pilotée par celle de la discrétisation des frontières. Ainsi, en présence de frontières courbes, les éléments finis linéaires sont à abandonner au profit d'éléments quadratiques, car pour un même nombre de degrés de liberté, ces derniers conduisent à un résultat de qualité très supérieure (la frontière étant mieux approchée) ; le maillage utilisé ici fait donc appel à des éléments finis triangulaires à six nœuds, dont la taille est fixée à $a/16$ au voisinage des inclusions, et $R/16$ au voisinage de la frontière du domaine.

Compte-tenu de la densité élevée de ce maillage, on peut considérer que les résultats numériques obtenus sont fiables, comme le montre un calcul sur un maillage deux fois plus grossier : l'écart sur les valeurs moyennes des déformations dans les inclusions est de l'ordre de 0.1 %.

Lorsque la distance r entre les inclusions devient grande devant leur taille, les inclusions peuvent être considérées comme isolées, et le calcul par polarisation (l'asymptote quand $r \to +\infty$) peut alors servir de référence au calcul par éléments finis (Eshelby, 1957). Il faut toutefois prendre garde aux effets de bords. En effet, dans le modèle aux éléments finis, le domaine Ω est « grand », mais de taille finie : ainsi, éloigner les inclusions l'une de l'autre conduit à rapprocher celles-ci de la frontière de Ω, ce qui peut entraîner des effets de bords importants. Pour pouvoir considérer, dans le calcul par éléments finis, que les deux inclusions sont isolées, il faut donc s'assurer de l'existence d'une plage de distances r pour lesquelles $r \gg a$ et $r \ll R$: on pourra dans ce cas considérer que le domaine Ω est suffisamment grand devant les inclusions, et les distances de centre à centre considérées. La valeur retenue, soit $R = 40a$, est gigantesque

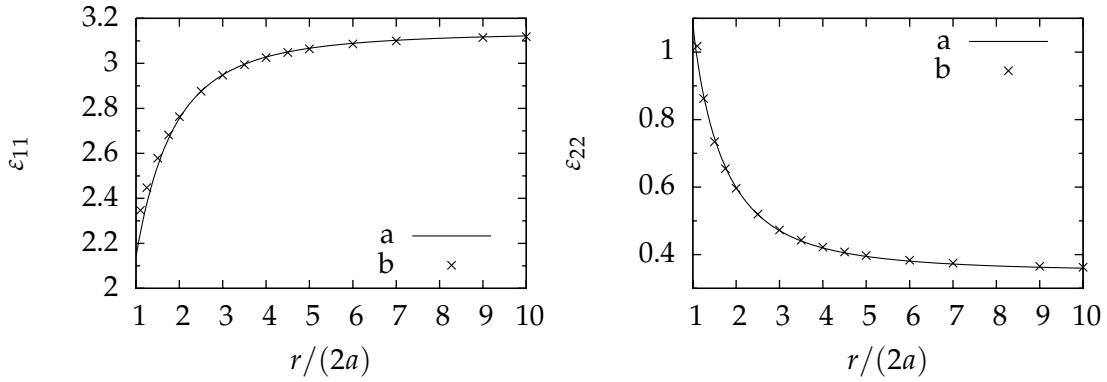


FIG. 2.2: Comparaison des déformations moyennes dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$. A gauche, estimation de ε_{11} ; à droite, estimation de ε_{22}.

au regard de celles couramment employées dans la simulation numérique de milieux hétérogènes ; elle permet d'effectuer un calcul avec $r = 20a$, pour lequel les deux inclusions n'interagissent pas entre elles, et ne subissent pas non plus l'influence de la frontière du domaine. Comme le montrent les courbes des figures 2.2 à 2.7, les asymptotes des calculs par polarisation et par éléments finis coïncident bien, avec une erreur dont on vérifie qu'elle est inférieure à 1 % pour $r \leq 20a$.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 2.2 à 2.7. L'accord entre calculs approché (par polarisation), et « exact » (par éléments finis) est excellent pour des distances r entre inclusions supérieures à deux diamètres ($r \geq 4a$). En-deçà de cette limite, les résultats se dégradent dans des proportions qui restent néanmoins acceptables, le cas le plus défavorable correspondant au calcul du cisaillement moyen ε_{12} lorsque le chargement est lui-même déviatorique ($\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$, figures 2.4 et 2.7).

D'une façon générale, on constate sur ces figures que lorsque la distance entre inclusions devient faible devant leur taille, les estimations des déformations moyennes obtenues par la méthode des inclusions polarisées s'écartent très sensiblement des estimations diluées (représentées par les asymptotes pour $r \to +\infty$ dans ces courbes). La méthode des inclusions polarisées est donc capable de mettre en évidence un effet de voisinage significatif.

2.2.2 Calculs en élasticité tridimensionnelle

On se place maintenant dans le cadre de l'élasticité tridimensionnelle. La géométrie du problème considéré est représentée sur la figure 2.8, dans laquelle l'axe des centres définit l'axe 3–3 du repère global ($\mathbf{r} = r\mathbf{e}_3$), les autres notations précédemment introduites

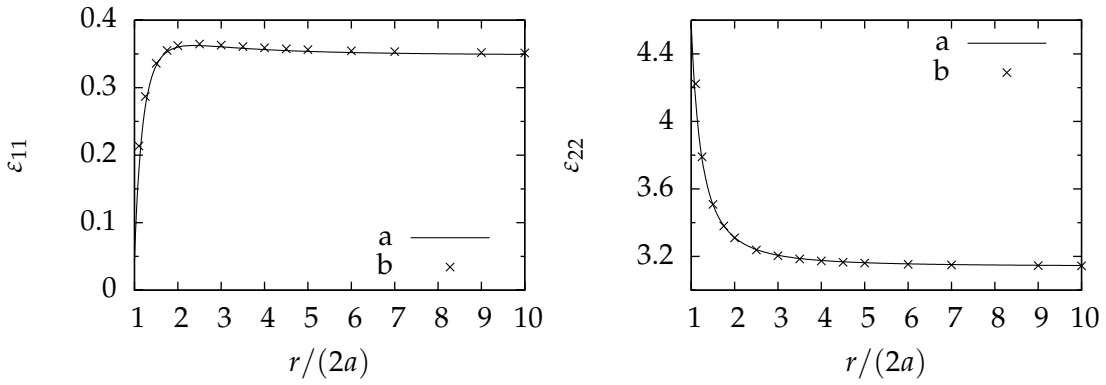


FIG. 2.3: Comparaison des déformations moyennes dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions souples ($E_i/E_m = 0.0001$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$. A gauche, estimation de ε_{11} ; à droite, estimation de ε_{22}.

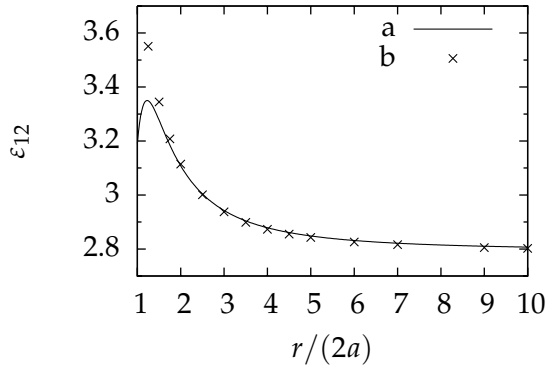


FIG. 2.4: Comparaison du cisaillement moyen ε_{12} dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions souples ($E_i/E_m = 0.0001$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$.

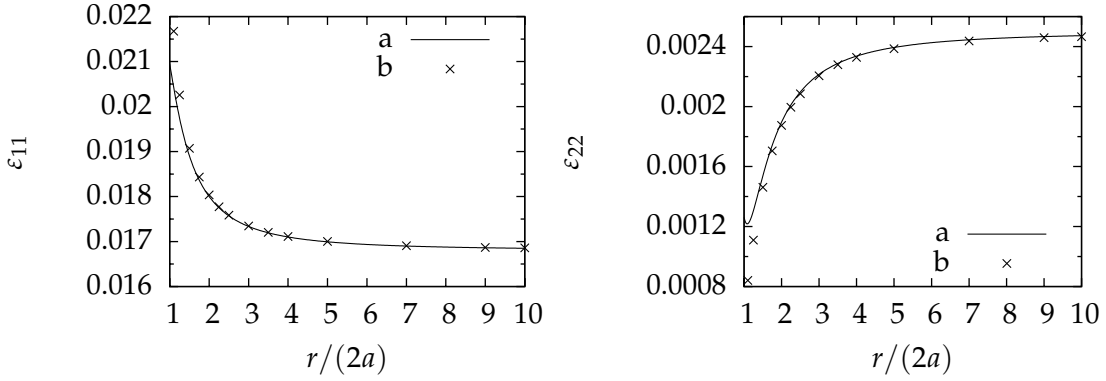


FIG. 2.5: Comparaison des déformations moyennes dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions raides ($E_i/E_m = 100$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$. A gauche, estimation de ε_{11} ; à droite, estimation de ε_{22}.

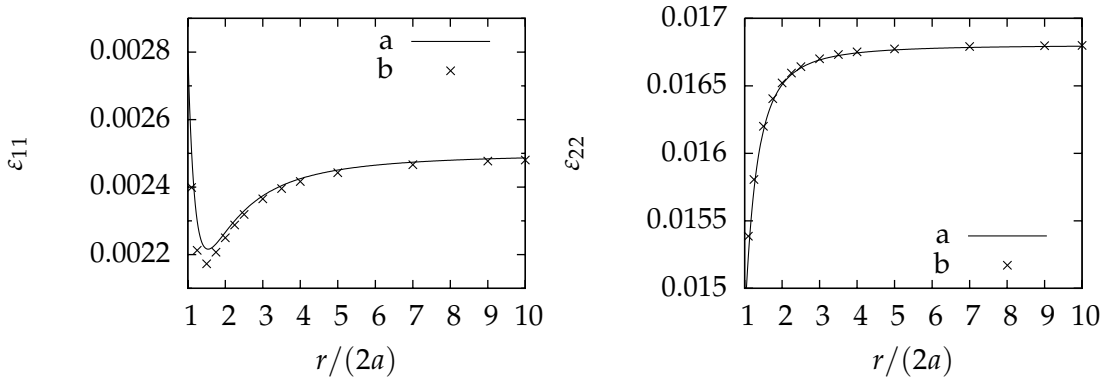


FIG. 2.6: Comparaison des déformations moyennes dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions raides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$. A gauche, estimation de ε_{11} ; à droite, estimation de ε_{22}.

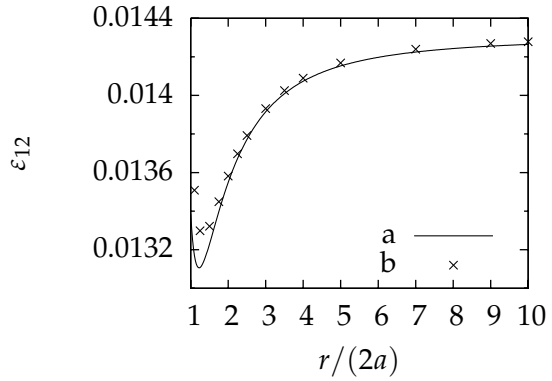


FIG. 2.7: Comparaison du cisaillement moyen ε_{12} dans l'inclusion, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions raides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$.

étant conservées.

Nous avons montré au paragraphe 2.2.1 ci-dessus qu'il était nécessaire, afin de limiter les effets de bords, de considérer des domaines Ω de grande taille R, les calculs volumiques devenant alors prohibitivement longs. La confrontation éléments finis – polarisation est donc restreinte ici au seul calcul de la déformation moyenne ε_{33}, pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$. Ce cas présente en effet une symétrie de révolution, dont l'exploitation permet de réduire significativement les temps de calcul.

Comme dans le cas bidimensionnel, l'accord entre calcul par polarisation et par éléments finis est excellent (figure 2.9), sauf lorsque les inclusions sont très proches. Il est raisonnable d'admettre qu'il en va de même pour les cas non-envisagés ici.

***

Au paragraphe 2.2, la méthode des inclusions polarisées a été mise en œuvre sur le problème simplifié de deux inclusions plongées dans une matrice homogène quasi-

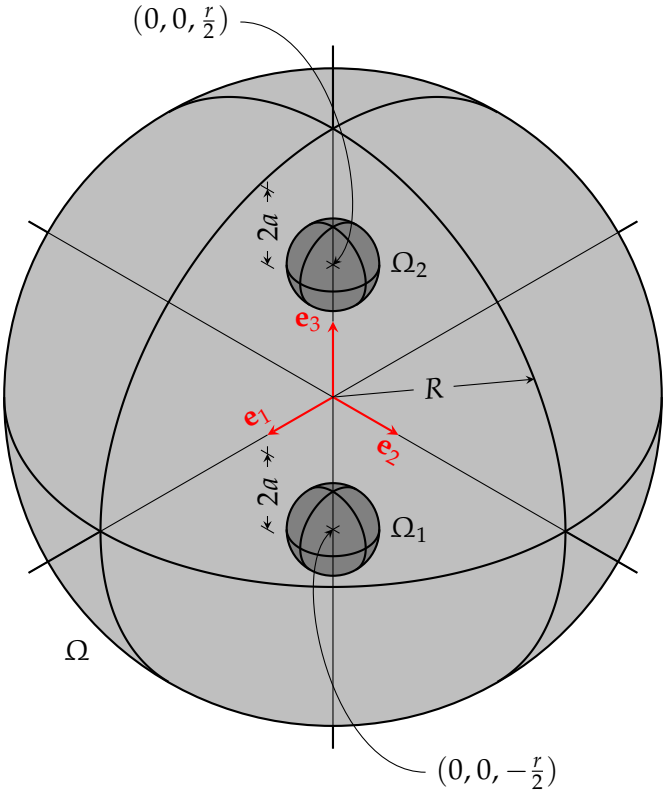


FIG. 2.8: Interaction de deux inclusions sphériques dans un domaine sphérique, en élasticité tridimensionnelle.

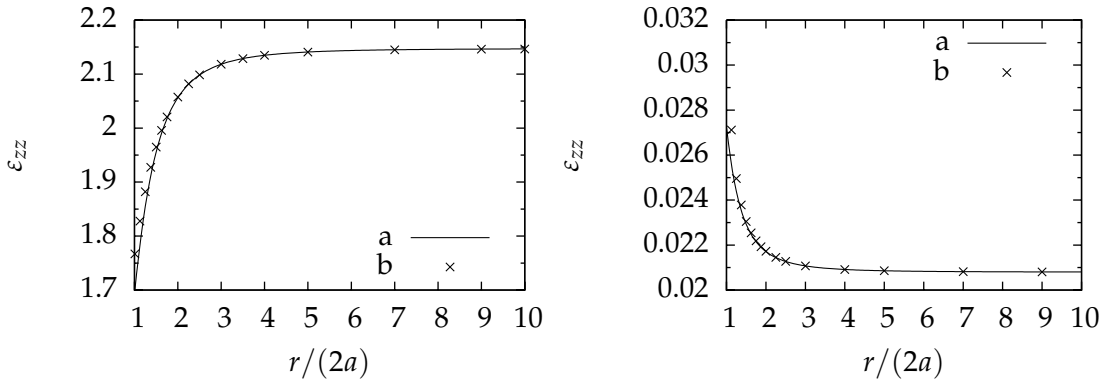


FIG. 2.9: Comparaison des déformations moyennes dans l'inclusion sphérique, estimées par polarisation (a) et par éléments finis (b), pour des inclusions souples ($E_i/E_m = 0.0001$, gauche) et raides ($E_i/E_m = 100$, droite) et une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$. Les courbes représentent l'estimation de ε_{33}.

infinie. La notion d'élasticité homogénéisée perdant son sens dans ce cas, c'est l'estimation (2.9) de la déformation moyenne dans chaque inclusion qui a été utilisée pour juger de la pertinence de la méthode. Les résultats obtenus ont alors été confrontés à des calculs de grande précision par éléments finis.

Il ressort de cette analyse que la méthode des inclusions polarisées est capable de rendre compte, au moins qualitativement, de l'effet de la distance entre inclusions, puisque les estimations obtenues ici s'écartent, dans chaque cas considéré, de l'asymptote (correspondant au problème de l'inclusion unique, isolée).

On pourrait donc légitimement espérer que pour une *assemblée* d'inclusions, la méthode des inclusions conduise à une amélioration des bornes générales de Hashin et Shtrikman. Ce point est discuté au paragraphe 2.3.

2.3 N inclusions – Calculs statistiques

2.3.1 Position du problème

On souhaite étudier l'aptitude de la méthode des inclusions polarisées à améliorer les bornes connues sur les modules d'élasticité d'une assemblée d'inclusions sphériques plongées dans une matrice homogène. La notion de tenseur d'élasticité homogénéisé étant statistique, il est nécessaire de répéter les calculs sur un grand nombre de configurations.

Plus précisément, on considère une réalisation ω d'un milieu désordonné $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ d'extension finie. La résolution du problème de micromécanique (1.2a)–(1.2d) permet de déterminer la raideur homogénéisée $\mathbf{C}_\Omega^{\text{hom}}(\omega)$ de cette réalisation. Pour une taille (et une forme) du domaine Ω fixée, $\omega \mapsto \mathbf{C}_\Omega^{\text{hom}}(\omega)$ apparaît alors comme une variable aléatoire, dont on évalue l'espérance $\langle \mathbf{C}_\Omega^{\text{hom}} \rangle$. Finalement, les propriétés mécaniques macroscopiques du milieu aléatoire considéré se déduisent en faisant tendre la taille du domaine Ω vers l'infini (tout en préservant les fonctions de corrélation).

En somme, l'évaluation des propriétés mécaniques macroscopiques d'un milieu désordonné donné se réduit au calcul de l'expression suivante

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} = \lim_{|\Omega| \to +\infty} \langle \mathbf{C}_\Omega^{\text{hom}} \rangle, \tag{2.21}$$

dont l'estimation numérique nécessite la détermination de *deux* comportements asymptotiques. Pour calculer l'espérance $\langle \mathbf{C}_\Omega^{\text{hom}} \rangle$ tout d'abord, il sera nécessaire de considérer un « grand nombre » de réalisations, la taille du domaine Ω étant donnée. L'extrapolation à la limite thermodynamique demandera par ailleurs de considérer des domaines chargés Ω « suffisamment grands ». L'objet de ce paragraphe est de préciser ces deux notions au moyen de simulations numériques.

Il faut noter dès à présent que les calculs présentés ici n'auraient pas été possibles si les méthodes numériques traditionnelles (éléments finis, éléments de frontière, etc…) n'avaient été abandonnées au profit de la méthode des inclusions polarisées (ou l'une des méthodes équivalentes décrites au paragraphe 2.1.2). Bien que moins précise (si on la considère comme une méthode d'estimation), cette dernière permet en effet d'effectuer dans des temps raisonnables (de l'ordre de la minute sur un ordinateur de bureau de configuration traditionnelle) des calculs micromécaniques sur des microstructures contenant un millier d'inclusions. Le statut de borne ayant été établi au paragraphe 1.3.3,

on obtiendra alors, en supposant le milieu de référence plus rigide que toutes les phases en présence

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} \leq \lim_{|\Omega|\to+\infty} \langle \mathbf{C}_\Omega^{\text{pim}} \rangle,$$

où $\mathbf{C}_\Omega^{\text{pim}}(\omega)$ désigne la borne (au sens de la méthode des inclusions polarisées) sur le tenseur d'élasticité homogénéisé de la réalisation ω, et $\langle \mathbf{C}_\Omega^{\text{pim}} \rangle$ la moyenne de cette variable aléatoire.

Les microstructures considérées ici sont des composites à inclusions sphériques, monodisperses. Des configurations contenant un nombre N croissant d'inclusions sont générées par simulation de Monte-Carlo ; la fraction volumique occupée par les inclusions est fixée à $f = 0.3$. Dans la méthode des inclusions polarisées, le domaine Ω doit avoir une forme ellipsoïdale : les simulations de Monte-Carlo sont donc effectuées dans une boîte sphérique. De plus, l'expression analytique du tenseur d'influence $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ n'est connue que pour des inclusions elles-mêmes sphériques. Les inclusions partiellement contenues dans la boîte de simulation sphérique (c'est-à-dire, à cheval sur la frontière) seront donc interdites. En d'autres termes, la frontière est impénétrable, et des conditions aux limites réfléchissantes sont prises en compte dans les simulations de Monte-Carlo.

La matrice a un module de cisaillement unité ($\mu_{\text{m}} = 1$), et un coefficient de Poisson arbitrairement pris égal à $\nu_{\text{m}} = 0.3$. En ce qui concerne les inclusions, elles seront alternativement considérées comme infiniment souples (pores) ou rigides.

2.3.2 Calculs pour une taille donnée du domaine

Dans ce paragraphe, on fixe le rayon R du domaine sphérique Ω, ou de façon équivalente le nombre N d'inclusions[2]. La méthode des inclusions polarisées permet d'associer à chaque réalisation ω une borne $\kappa^{\text{pim}}(\omega, R)$ (resp. $\mu^{\text{pim}}(\omega, R)$) sur le module de compression (resp. cisaillement). Le milieu de référence étant toujours confondu avec la matrice, cette borne sera une borne supérieure si les inclusions sont infiniment souples, inférieure dans le cas contraire. Les espérances $\langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle$ sont alors approchées par leurs estimateurs classiques

$$\langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle \simeq \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} \kappa^{\text{pim}}(\omega_k, R), \qquad \langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle \simeq \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} \mu^{\text{pim}}(\omega_k, R), \tag{2.22}$$

où les $\omega_1, \ldots, \omega_n$ sont les n configurations simulées. Bien entendu, l'estimation ci-dessus sera d'autant meilleure que n est grand. Le théorème de la limite centrale permet en fait d'évaluer l'erreur commise en utilisant (2.22). En effet, notant $\sigma[\kappa^{\text{pim}}(R)]$ l'écart-type de la variable aléatoire $\kappa^{\text{pim}}(\omega, R)$, l'amplitude de l'intervalle de confiance à 99 % est

$$2.6 \frac{\sigma[\kappa^{\text{pim}}(R)]}{\sqrt{n}}, \tag{2.23}$$

où l'écart-type est lui-même estimé par

$$\sigma[\kappa^{\text{pim}}(R)] \simeq \left\{ \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} \left[\kappa^{\text{pim}}(\omega_k, R)\right]^2 - \left[\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} \kappa^{\text{pim}}(\omega_k, R)\right]^2 \right\}^{1/2}, \tag{2.24}$$

[2]Puisque $R = (N/f)^{1/3} a$, la fraction volumique f des inclusions étant fixée.

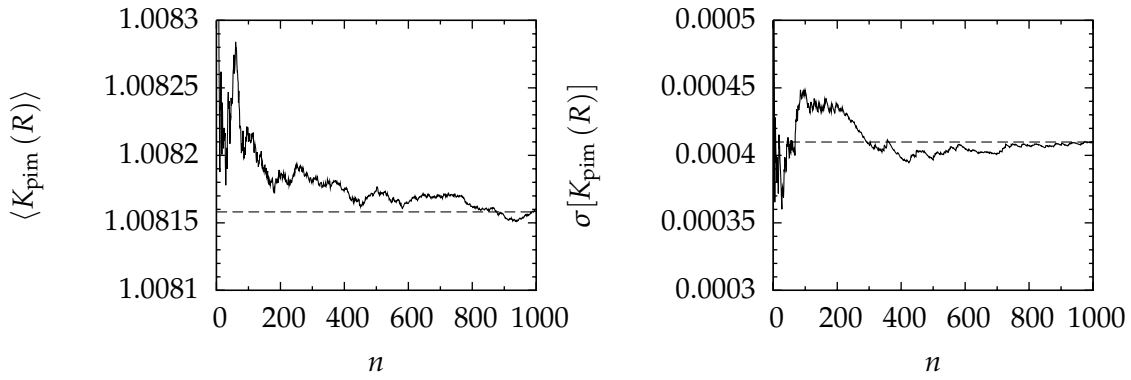


FIG. 2.10: Evolution des estimateurs de $\langle \kappa^{\rm pim}(R)\rangle$ (gauche) et $\sigma[\kappa^{\rm pim}(R)]$ (droite) en fonction du nombre n de réalisations, pour une assemblée de pores. Noter l'échelle en ordonnées, qui indique la bonne précision des résultats. Le même type de comportement est observé pour le module de cisaillement, et pour des inclusions rigides.

des formules analogues étant utilisées pour le module de cisaillement. Sur les figures 2.12 et 2.13, les barres d'erreur sont estimées à l'aide de la formule (2.23). Par ailleurs, les relations (2.22) et (2.24) sont illustrées sur la figure 2.10 pour $N = 512$ (nombre d'inclusions) et $1 \leq n \leq 1000$ (nombre de réalisations). Ces graphes montrent clairement que lorsque le nombre de réalisations tend vers l'infini, les estimations de la moyenne et de l'écart-type de $\kappa^{\rm pim}(\omega, R)$ admettent une limite.

2.3.3 Vers la limite des grands volumes

Les calculs du paragraphe précédent ont montré qu'il était possible, pour une taille R donnée du domaine sphérique, de proposer des bornes $\langle \kappa^{\rm pim}(R)\rangle$ et $\langle \mu^{\rm pim}(R)\rangle$ sur les modules de compression et de cisaillement d'assemblées d'inclusions sphériques. Dans le présent paragraphe, on s'intéresse au calcul des limites

$$\mathbf{C}^{\rm pim} = \lim_{R\to+\infty} \langle \mathbf{C}^{\rm pim}(R)\rangle, \quad \kappa^{\rm pim} = \lim_{R\to+\infty} \langle \kappa^{\rm pim}(R)\rangle, \quad \mu^{\rm pim} = \lim_{R\to+\infty} \langle \mu^{\rm pim}(R)\rangle. \quad (2.25)$$

Ce passage à la limite est bien entendu très lié au problème de la taille du volume élémentaire de référence, abordé notamment par Drugan et Willis (1996); Gusev (1997); Kanit *et coll.* (2003); Sab et Nedjar (2005); Pensée et He (2007); Ranganathan et Ostoja-Starzewski (2008), et notre approche est semblable à celle de Kanit *et coll.* (2003), aux conditions aux limites près. Ces auteurs ont en effet adopté des conditions aux limites périodiques, connues pour assurer une convergence plus rapide vers la limite cherchée. Dans l'approche par polarisation, et sous réserve de considérer l'opérateur de Green approprié, de telles conditions aux limites sont possibles, mais posent un certain nombre de difficultés numériques, et des conditions aux limites produisant des effets de bord importants ont finalement été préférées. La taille du volume élémentaire de référence est alors très grande devant les valeurs généralement invoquées (Gusev, 1997), mais il est possible de corriger analytiquement (par extrapolation) les effets de bords, et de limiter ainsi la taille de la simulation.

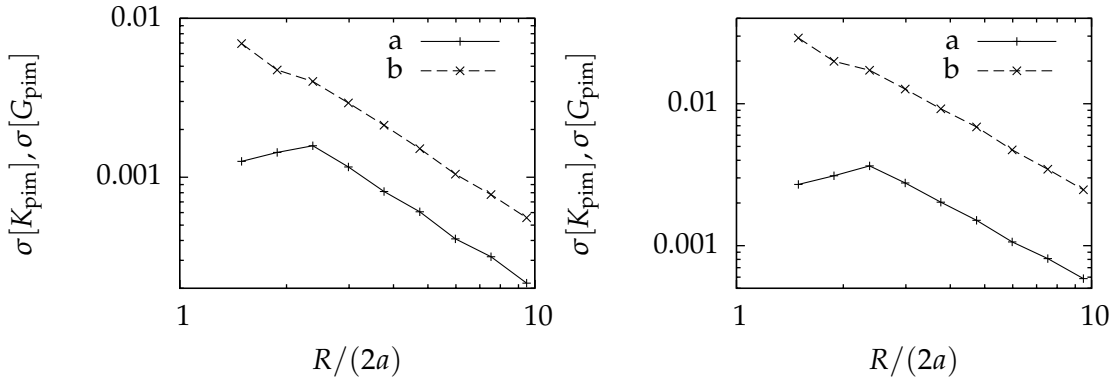


FIG. 2.11: Comportement asymptotique des écarts-types sur les bornes des modules de compression (a) et de cisaillement (b), pour des assemblées de pores (gauche), et d'inclusions rigides (droite). Ces valeurs tendent vers 0 dans la limite des grands volumes, ce qui confirme l'ergodicité du milieu.

La détermination de la taille du volume élémentaire de référence se fait en répétant les calculs du paragraphe 2.3.2 pour des valeurs croissantes du rayon R du domaine Ω (ou, ce qui est équivalent, du nombre d'inclusions qu'il contient), jusqu'à observer la convergence des bornes $\langle \kappa^{\rm pim}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\rm pim}(R) \rangle$ vers les limites cherchées.

Avant de procéder à l'estimation numérique de ces limites, on remarque qu'aux effets de bord purement mécaniques (influence des conditions aux limites en déplacements) viennent ici s'ajouter des effets de bord liés aux conditions aux limites de la simulation de Monte-Carlo (la paroi de la boîte sphérique est réfléchissante). La microstructure et son comportement sont donc fortement perturbés au voisinage de la frontière du domaine Ω, et on pourrait craindre que le biais introduit soit très important. Les graphes de la figure 2.11 montrent toutefois que, même s'ils ralentissent la convergence, ces effets de bord n'affectent pas le caractère asymptotiquement ergodique du calcul.

Sur cette figure sont en effet représentées, pour des assemblées de pores et d'inclusions rigides, les variations de l'écart-type $\sigma[\kappa^{\rm pim}(R)]$ en fonction du rayon R du domaine Ω. On observe (les courbes étant tracées en échelle logarithmique) que

$$\sigma[\kappa^{\rm pim}(R)] \to 0 \quad \text{et} \quad \sigma[\mu^{\rm pim}(R)] \to 0 \quad \text{lorsque} \quad R \to +\infty.$$

Compte-tenu du théorème de la limite centrale (2.23), la relation précédente signifie que pour des domaines sphériques suffisamment grands, une seule réalisation ($n = 1$) suffit pour estimer les valeurs moyennes $\langle \kappa^{\rm pim}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\rm pim}(R) \rangle$. En d'autres termes, la moyenne volumique est alors confondue avec la moyenne statistique, ce qui est la définition de l'ergodicité. Notons au passage que le comportement algébrique de l'écart-type des variables aléatoires $\kappa^{\rm pim}(R, \omega)$ et $\mu^{\rm pim}(R, \omega)$ a été observé précédemment par Kanit *et coll.* (2003), pour des conditions aux limites périodiques.

Par ailleurs, les figures 2.12 (pores) et 2.13 (inclusions rigides) semblent confirmer l'existence des limites (2.25) cherchées. La convergence avec R est toutefois trop lente pour pouvoir considérer que les dernières valeurs obtenues constituent une bonne estimation de ces limites, et une véritable extrapolation des résultats est nécessaire. On

doit donc déterminer le comportement asymptotique de $\langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle$ lorsque $R \to +\infty$.

On observe sur les figures 2.14 et 2.15 qu'une loi d'échelle en R^{-1} semble bien rendre compte du comportement asymptotique aux grands R des bornes $\langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle$. En d'autres termes, on postule les lois suivantes

$$\text{quand } R \to +\infty \begin{cases} \langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle - \kappa^{\text{pim}} = \mathcal{O}\left(R^{-1}\right), \\ \langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle - \mu^{\text{pim}} = \mathcal{O}\left(R^{-1}\right). \end{cases} \tag{2.26}$$

Sans en constituer une démonstration rigoureuse, la discussion qui suit permet de justifier les relations (2.26). La déformation macroscopique $\mathbf{E}$ étant fixée, pour une réalisation ω de taille donnée R, la borne $\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{pim}}(\omega, R) : \mathbf{E}$ sur l'énergie potentielle macroscopique s'obtient par (1.24), soit

$$\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{pim}}(\omega, R) : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{|\Omega|}\mathbf{E} : \int_\Omega \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, \omega, R)\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{2.27}$$

où le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, \omega, R)$, constant sur chaque inclusion, vérifie les conditions de stationnarité (2.6a), (2.6b). Dans l'équation (2.27), la dépendance spatiale de la polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, \omega, R)$ provient à la fois de la réalisation ω considérée, et des effets de bord. En prenant l'espérance dans (2.27), on obtient alors

$$\mathbf{E} : \langle \mathbf{C}^{\text{pim}}(R) \rangle : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{|\Omega|}\mathbf{E} : \int_\Omega \langle \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, R) \rangle\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}. \tag{2.28}$$

Dans le cas d'un domaine Ω infini, la moyenne des $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, \omega, +\infty)$ est indépendante du point courant $\mathbf{x}$ (du fait de l'homogénéité statistique). Le domaine Ω étant ici borné, l'existence d'effets de bords se traduit par le fait que dans (2.28), la moyenne $\langle \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, R) \rangle$ reste variable spatialement. Le « principe de Saint-Venant » suggère toutefois que cette non-uniformité n'est observée que dans une coque sphérique d'épaisseur finie h, indépendante du rayon R du domaine. En écrivant que l'espérance $\langle \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, R) \rangle = \langle \boldsymbol{\tau}(R) \rangle$ est indépendante de $\mathbf{x}$ pour $|\mathbf{x}| \leq R - h$, et bornée pour $R - h \leq |\mathbf{x}| \leq R$, on obtient

$$\mathbf{E} : \langle \mathbf{C}^{\text{pim}}(R) \rangle : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \langle \boldsymbol{\tau}(R) \rangle : \mathbf{E} + \mathcal{O}\left(R^{-1}\right).$$

Lorsque $R \to +\infty$, $\langle \boldsymbol{\tau}(R) \rangle$ tend vers une valeur finie $\langle \boldsymbol{\tau} \rangle$, et si l'on admet que la convergence globale de $\langle \mathbf{C}^{\text{pim}}(R) \rangle$ est pilotée par les effets de bords, on peut considérer que celle de $\langle \boldsymbol{\tau}(R) \rangle$ est au moins en R^{-1}, de sorte que

$$\mathbf{E} : \langle \mathbf{C}^{\text{pim}}(R) \rangle : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \langle \boldsymbol{\tau} \rangle : \mathbf{E} + \mathcal{O}\left(R^{-1}\right).$$

La partie principale du développement asymptotique du second membre n'est autre que la limite cherchée

$$\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{pim}} : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \langle \boldsymbol{\tau} \rangle : \mathbf{E},$$

soit, en combinant les deux dernières relations

$$\mathbf{E} : \left[\langle \mathbf{C}^{\text{pim}}(R) \rangle - \mathbf{C}^{\text{pim}} \right] : \mathbf{E} = \mathcal{O}\left(R^{-1}\right).$$

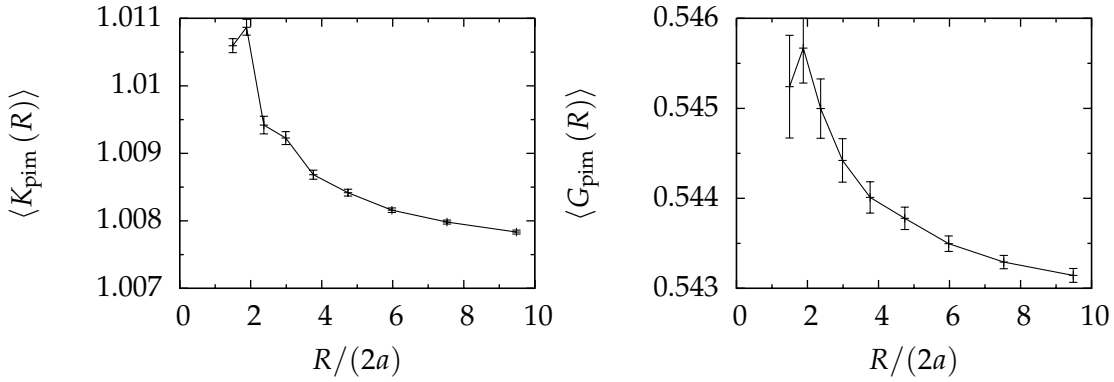


FIG. 2.12: Bornes $\langle \kappa^{\text{pim}}(R)\rangle$ (gauche) et $\langle \mu^{\text{pim}}(R)\rangle$ (droite) sur les modules de compression et cisaillement, en fonction du rayon R du domaine sphérique. Les résultats présentés ci-dessus concernent des assemblées de pores, et les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 99 % (pour 1000 réalisations).

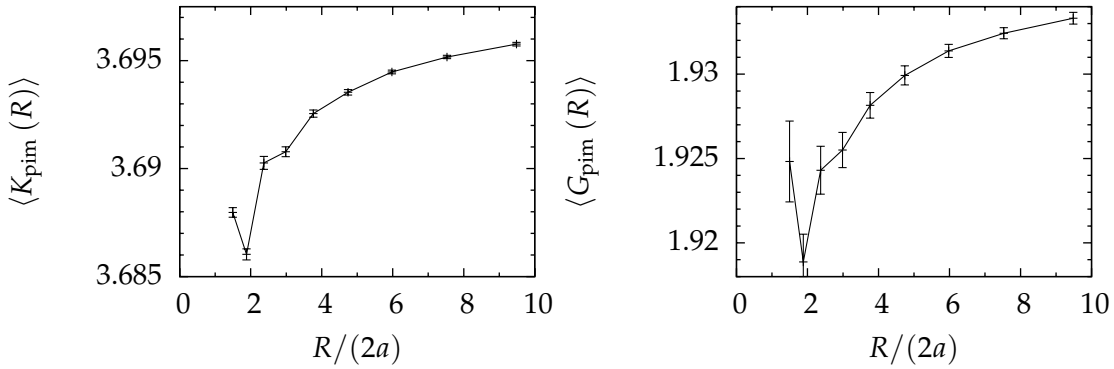


FIG. 2.13: Bornes $\langle \kappa^{\text{pim}}(R)\rangle$ (gauche) et $\langle \mu^{\text{pim}}(R)\rangle$ (droite) sur les modules de compression et cisaillement, en fonction du rayon R du domaine sphérique. Les résultats présentés ci-dessus concernent des assemblées d'inclusions rigides, et les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 99 % (pour 1000 réalisations).

On retrouve les expressions (2.26), qui résultent donc uniquement de l'hypothèse (non démontrée, mais couramment admise) que le champ de déformation n'est perturbé au voisinage de la frontière que dans une couche d'épaisseur finie h, indépendante de la taille R du domaine.

2.3.4 Synthèse des résultats obtenus

Les paragraphes précédents ont permis de mettre au point une méthodologie rigoureuse pour l'estimation de bornes des modules de compression et de cisaillement d'une distribution d'inclusions sphériques. Deux séries de calculs sont nécessaires : dans un premier temps, on travaille à taille de domaine Ω fixée, et les calculs sont effectués sur un

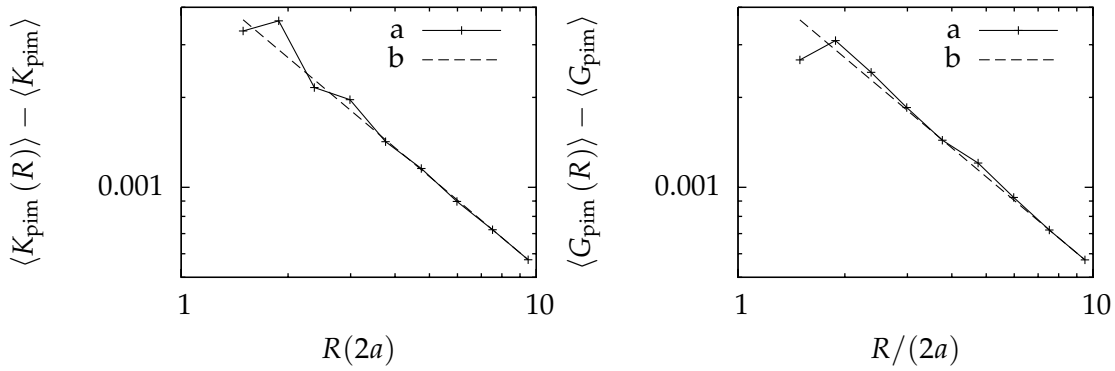


FIG. 2.14: Comportement asymptotique (pour une distribution de pores) des bornes $\langle \kappa^{\rm pim}(R)\rangle$ (gauche) et $\langle \mu^{\rm pim}(R)\rangle$ (droite) lorsque $R \to +\infty$. Aux résultats numériques de la figure 2.12 (a) est superposée l'expression (2.26), ajustée sur les deux derniers points (b).

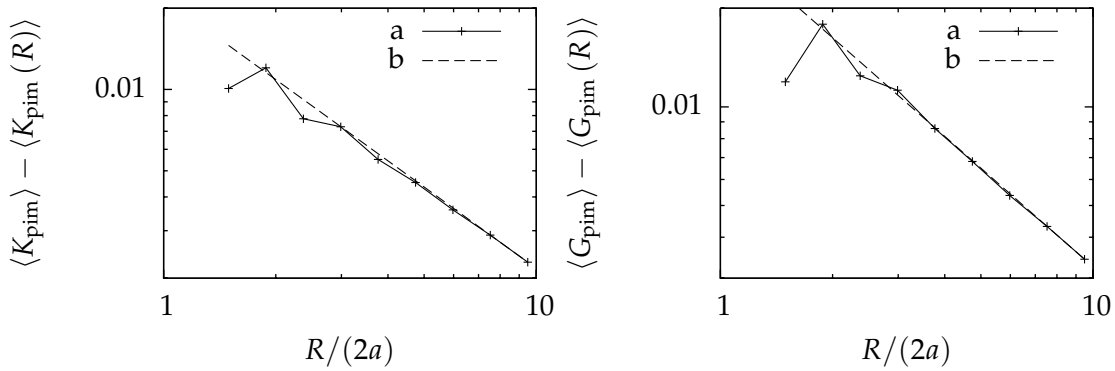


FIG. 2.15: Comportement asymptotique (pour une distribution d'inclusions rigides) des bornes $\langle \kappa^{\rm pim}(R)\rangle$ (gauche) et $\langle \mu^{\rm pim}(R)\rangle$ (droite) lorsque $R \to +\infty$. Aux résultats numériques de la figure 2.13 (a) est superposée l'expression (2.26), ajustée sur les deux derniers points (b).

nombre de réalisations statistiquement représentatif, le théorème central limite permettant de quantifier cette représentativité. Dans un second temps, une extrapolation selon (2.26) est effectuée pour déterminer la limite thermodynamique des bornes précédentes.

Il faut noter que dans les calculs présentés ici, l'erreur est dominée par les effets de bord (convergence en R^{-1}), et l'erreur d'origine statistique est faible. C'est le contraire qui se produit lorsque des conditions aux limites périodiques sont adoptées. En effet, dans ce cas, les estimations convergent très vite avec la taille de la cellule de base, et l'erreur commise sur les estimations est essentiellement d'origine statistique. C'est pourquoi Kanit *et coll.* (2003) se contentent de quantifier celle-ci (en ajustant des lois algébriques au courbes de la figure 2.11) pour déterminer la taille du volume élémentaire de référence, c'est-à-dire la valeur minimale de R pour que l'erreur statistique $2.6\sigma[\kappa^{\rm pim}(R)]/\sqrt{1}$ (une seule réalisation) soit inférieure à un seuil fixé à l'avance.

A titre d'illustration, la méthodologie développée dans les paragraphes 2.3.2 et 2.3.3 a été mise en œuvre à deux reprises, pour des populations d'inclusions sphériques

concentrées à 30 % d'une part, et 50 % d'autre part. Les calculs par inclusions polarisées sont conduits successivement sur des configurations contenant $N = 2, 4, 8, \ldots, 1024, 2048$ inclusions (pour chaque valeur de N, mille réalisations sont générées)[3]. Il est clair que des calculs d'une telle ampleur sont difficilement envisageables par éléments finis. Les résultats numériques (bornes sur les modules d'élasticité homogénéisés) sont présentés ci-après, pour des inclusions infiniment souples (pores) et infiniment rigides.

2.3.4.1 Inclusions sphériques concentrées à 30 %

Pour des pores sphériques, de fraction volumique $f = 0.3$, on obtient

$$\kappa^{\text{hom}} \leq \kappa^{\text{pim}} = 0.4649\kappa_{\text{m}}, \qquad \mu^{\text{hom}} \leq \mu^{\text{pim}} = 0.5426\mu_{\text{m}},$$

la matrice ayant un coefficient de Poisson $\nu_{\text{m}} = 0.3$. Pour ces mêmes valeurs de f et ν_{m}, les bornes de Hashin et Shtrikman valent quant à elles

$$\kappa^{\text{hom}} \leq \kappa^{\text{hs}} = 0.4706\kappa_{\text{m}}, \qquad \mu^{\text{hom}} \leq \mu^{\text{hs}} = 0.5500\mu_{\text{m}}.$$

Comme attendu (puisque l'espace des polarisations explorées est plus grand), les bornes obtenues par la méthode des inclusions polarisées sont meilleures que celle de Hashin et Shtrikman. Cette amélioration est toutefois très modeste.

Le même constat s'impose pour des inclusions rigides, pour lesquelles les calculs précédents conduisent aux valeurs

$$\kappa^{\text{hom}} \geq \kappa^{\text{pim}} = 1.7068\kappa_{\text{m}}, \qquad \mu^{\text{hom}} \geq \mu^{\text{pim}} = 1.9367\mu_{\text{m}},$$

à comparer avec les bornes de Hashin et Shtrikman

$$\kappa^{\text{hom}} \geq \kappa^{\text{hs}} = 1.6923\kappa_{\text{m}}, \qquad \mu^{\text{hom}} \geq \mu^{\text{hs}} = 1.9000\mu_{\text{m}}.$$

2.3.4.2 Inclusions sphériques concentrées à 50 %

En répétant les mêmes calculs avec maintenant une concentration $f = 0.5$, on obtient les résultats suivants (bornes de Hashin et Shtrikman entre parenthèses)

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{hom}} \leq \kappa^{\text{pim}} &= 0.2726\kappa_{\text{m}} \qquad (\kappa^{\text{hs}} = 0.2759\kappa_{\text{m}}), \\ \mu^{\text{hom}} \leq \mu^{\text{pim}} &= 0.3396\mu_{\text{m}} \qquad (\mu^{\text{hs}} = 0.3438\mu_{\text{m}}), \end{aligned}$$

pour des pores, et

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{hom}} \geq \kappa^{\text{pim}} &= 2.6384\kappa_{\text{m}} \qquad (\kappa^{\text{hs}} = 2.6154\kappa_{\text{m}}), \\ \mu^{\text{hom}} \geq \mu^{\text{pim}} &= 3.1492\mu_{\text{m}} \qquad (\mu^{\text{hs}} = 3.1\mu_{\text{m}}), \end{aligned}$$

pour des inclusions rigides. Une fois encore, la méthode des inclusions polarisées n'améliore les bornes classiques de Hashin et Shtrikman que de façon tout-à-fait marginale.

[3] On rappelle par ailleurs que la fraction volumique des inclusions étant fixée, le nombre total N d'inclusions et la taille R du domaine Ω sont liées.

2.3.5 Remarques concernant l'approximation de l'opérateur de Green d'ordre 4

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus en utilisant l'approximation (1.31) de l'opérateur de Green d'ordre 4. Le statut de borne des valeurs $\langle \kappa^{\text{pim}}(R) \rangle$ et $\langle \mu^{\text{pim}}(R) \rangle$ n'est donc en toute rigueur pas préservé pour R fini. Dans le cas qui nous intéresse, $R \to +\infty$, et la situation est alors nettement plus favorable. Si l'on admet en effet que (Willis, 1977)

$$\lim_{R\to+\infty} \overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \lim_{R\to+\infty} \overline{\boldsymbol{\tau} : [\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty} * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})]},$$

où l'expression du second membre ne dépend de R que par le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$, alors il est licite de travailler avec l'approximation (1.31), du moment qu'un passage à la limite ($R \to +\infty$) est effectué pour calculer les deux membres de l'inégalité (2.5). Le schéma d'extrapolation proposé (2.26) permet justement de procéder à ce passage à la limite. Les valeurs κ^{pim} et μ^{pim} sont donc rigoureusement des bornes.

Il faut remarquer que Willis (1977) et Ponte Castañeda et Willis (1995) adoptent la même démarche, en calculant rigoureusement (sans extrapolation) la limite lorsque $|\Omega| \to +\infty$ de la moyenne $\langle \mathbf{A}_{\alpha\beta} \rangle$.

***

Dans le paragraphe 2.3, une méthode statistique rigoureuse a été mise au point, permettant le calcul des propriétés homogénéisées d'un milieu désordonné. Cette méthode passe par la génération et le calcul d'un nombre statistiquement représentatif de réalisations de ce milieu, de tailles croissantes.

La méthode des inclusions polarisées ne constitue ici qu'un outil permettant d'estimer (une borne sur) les modules d'élasticité homogénéisés d'une configuration donnée. Ainsi, des calculs en tous points semblables sur le principe pourraient être mis en œuvre (au prix de temps de calcul incommensurablement plus longs) à l'aide la méthode des éléments finis. Un tel calcul – limité à l'élasticité plane – sera présenté au chapitre 3.

Force est toutefois de constater que les résultats précédents se distinguent très peu des bornes classiques de Hashin et Shtrikman, dont l'obtention est immédiate, et il est légitime de s'interroger sur l'intérêt de la méthode des inclusions polarisées. A cette interrogation, on peut apporter plusieurs éléments de réponse.

On pourrait tout d'abord imaginer que, pour le type de microstructures considérées ici, les bornes de Hashin et Shtrikman (1963) constituent une bonne estimation des propriétés homogénéisées, qu'il est vain de tenter d'améliorer. Les calculs présentés au chapitre 3 montrent que ce n'est pas vraiment le cas. Ainsi, pour un milieu poreux bidimensionnel (déformations planes) constitué de pores circulaires, monodisperses, de porosité totale $f = 0.4$, des calculs par éléments finis conduisent aux estimations suivantes des modules d'élasticité homogénéisés (3.32)

$$\kappa^{\text{hom}} \simeq 0.2309, \qquad \mu^{\text{hom}} \simeq 0.0867, \tag{2.29}$$

tandis que les bornes supérieures de Hashin et Shtrikman valent ici

$$\kappa^{\text{hs}} = 0.2885, \qquad \mu^{\text{hs}} = 0.1342. \tag{2.30}$$

Clairement, l'écart important (25 % et 55 %, respectivement) laisse de la place à une amélioration des estimations. De même, en élasticité tridimensionnelle, lorsque $f \to 0.64$

(seuil de percolation) le module de compression homogénéisé κ^{hom} tend vers 0 (pores) ou $+\infty$ (inclusions rigides), tandis que les bornes obtenues par inclusions polarisées restent voisines des bornes de Hashin et Shtrikman (comme le confirment les résultats du paragraphe 2.3.4.2).

Si les bornes obtenues par inclusions polarisées se distinguent peu des bornes de Hashin et Shtrikman, ce n'est donc pas parce que celles-ci sont déjà très proches des valeurs exactes des modules homogénéisés, mais plutôt parce que les nouvelles bornes sont mauvaises, au regard des efforts qui ont été produits pour les obtenir. Pour autant, la démarche elle-même n'est pas à remettre en cause, pour deux raisons.

La première raison tient à l'exemple choisi à titre d'illustration. La méthode des inclusions polarisées se distingue de l'approche de Hashin et Shtrikman en ceci qu'elle traite séparément chaque inclusion d'une même phase. On espère ainsi mieux prendre en compte l'influence de l'environnement immédiat d'une inclusion donnée. De ce point de vue, l'exemple du paragraphe 2.3 n'est pas concluant, mais il existe des situations où la supériorité de la méthode des inclusions polarisées sur l'approche d'Hashin et Shtrikman ne fait aucun doute ; c'est le cas de l'exemple proposé au chapitre 3 (contraste de tailles entre inclusions de même raideur).

Le deuxième argument, plus profond, est de nature méthodologique : de par son origine variationnelle, la méthode des inclusions polarisées peut facilement (au moins conceptuellement) être améliorée. Il a en effet été montré au paragraphe 1.3.2 du chapitre 1 que le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1962) résulte directement de l'équation de Lippmann-Schwinger. Ainsi, une hypothétique optimisation de la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman sur l'espace *complet* des champs de polarisation conduirait au champ réel (se développant effectivement à l'équilibre). En réalité, l'optimisation n'est faite que sur des sous-espaces de dimension finie, avec la garantie que tout enrichissement de ce sous-espace conduira à une amélioration (aussi faible soit-elle) de la borne obtenue. Si le sous-espace d'optimisation est suffisamment grand (par exemple, lorsque le champ de polarisation est discrétisé sur une grille de plus en plus fine, voir chapitre 6), on peut même établir une borne très proche de la valeur exacte.

En résumé, agrandir l'espace d'optimisation améliore la borne, jusqu'à finalement fournir la valeur exacte. Il semble donc que ce soit la dimension de l'espace d'optimisation exploré, et non la méthode elle-même qui soit responsable de la piètre qualité des résultats obtenus. Dans le paragraphe suivant, on propose d'enrichir l'espace initialement considéré (polarisation constante par inclusion), par une extension naturelle aux polarisations polynomiales par inclusion.

Se pose alors la question du degré minimal de ces polynômes. Des calculs préliminaires indiquent que si l'effet est sensible dès l'introduction d'un gradient de polarisation, des polynômes de degré 4 conduiraient à des estimations très satisfaisantes.

2.4 Extensions de la méthode des inclusions polarisées

Comme toutes les méthodes auxquelles elle est apparentée, la méthode des inclusions polarisées est attractive car peu gourmande en temps de calcul, dont la préparation est elle-même réduite au minimum (pas de maillage ni digitalisation de la microstructure). Ces caractéristiques de la méthode sont particulièrement appréciables dans un contexte statistique, comme démontré au paragraphe 2.3 ci-dessus.

Par rapport à ses concurrentes, la méthode proposée ici présente l'avantage de s'inscrire dans un contexte variationnel, qui confère au résultat un statut de borne (lorsque le milieu de référence est bien choisi). Cela signifie notamment qu'un enrichissement de la méthode, tel que ceux considérés dans le présent paragraphe, ne peut conduire à une détérioration du résultat (l'amélioration pouvant en revanche être marginale). A l'inverse, la méthode des inclusions équivalentes ne présente pas cette propriété, comme l'ont constaté Fond *et coll.* (2001)

> "[...] no mathematical proof of the convergence of the EIM has yet been given and, for instance, there is no reason for a first order computation to give better results than a zero order computation."

Il faut également signaler que les expressions analytiques des tenseurs d'influence sont significativement plus simples dans la présente méthode.

Optimiser la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman sur l'espace des champs de polarisation polynomiaux par inclusion constitue l'extension la plus naturelle de la méthode des inclusions polarisées telle qu'elle a été introduite au pragraphe 2.1. Les champs de polarisation constants par inclusion étant contenus dans ce nouvel espace, cet enrichissement de la méthode conduira nécessairement à une amélioration des bornes sur les propriétés macroscopiques.

Dans un premier temps (paragraphe 2.4.1), les équations aux polarisations (2.17a) et (2.17b) sont étendues aux champs de polarisation affines par inclusion. La méthode ainsi obtenue (notée `PIM1` dans ce qui suit) est comparée à la méthode initiale (`PIM0`) sur l'exemple déjà considéré au paragraphe 2.2.1. On montrera que l'estimation des déformations *moyennes*, ainsi que celle des déformations *locales* (dont la connaissance est utile par exemple dans la perspective d'un calcul non-linéaire), sont significativement améliorées.

Des champs de polarisation quadratiques par morceaux sont ensuites considérés au paragraphe 2.4.2 (`PIM2`). Le formalisme correspondant est significativement plus lourd. Afin de ne pas obscurcir le discours, le problème du paragraphe 2.2.1 est donc étudié directement, sans établir préalablement les équations générales aux polarisations. Là encore, on observe une amélioration de l'estimation des déformations moyennes dans les inclusions.

Les extensions présentées dans ce paragraphe n'auraient pas été possibles si les nouveaux tenseurs d'influence qu'elles font apparaître n'avaient pu être calculés analytiquement. Au paragraphe 2.4.3, une méthode de calcul originale est proposée. Très systématique, elle peut être programmée dans un logiciel de calcul symbolique, afin d'obtenir l'expression des tenseurs d'influence à tous ordres.

2.4.1 Champs de polarisation affines par inclusion (méthode `PIM1`)

2.4.1.1 Formulation générale

Dans ce paragraphe, la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman $\mathcal{H}[\boldsymbol{\tau}]$ (1.14) est optimisée sur l'espace des champs de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ affines par inclusion. La formulation de la méthode `PIM1` qui en résulte est très semblable aux calculs du paragraphe 2.1, et n'est donc détaillée que dans l'annexe D, paragraphe D.1.1. Le champ local de polarisation

considéré est de la forme

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}} + \sum_{\alpha=1}^{N} \chi_\alpha(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)\left[\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}} + (\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)\cdot\nabla\boldsymbol{\tau}_\alpha\right], \tag{2.31}$$

qui remplace (2.1). Dans l'expression précédente, $\nabla\boldsymbol{\tau}_\alpha$ désigne un tenseur d'ordre trois, symétrique par rapport à ses deux derniers indices ; de plus, la polarisation est constante dans la matrice. En effet, introduire un gradient de polarisation dans celle-ci conduirait à privilégier une direction à l'échelle du domaine Ω, ce qui est contradictoire avec l'hypothèse d'isotropie statistique faite pour les milieux hétérogènes considérés ici. Les inclusions sont par ailleurs rapportées à leur centre de gravité, soit

$$\int_\Omega (\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)\,\chi_\alpha(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)\,\mathrm{d}^3\mathbf{x} = \mathbf{0}.$$

Lorsque le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ est de la forme (2.31), la fonctionnelle $\mathcal{H}$ de Hashin et Shtrikman apparaît (en élasticité tridimensionnelle) comme une fonction de $6\times(4N+1)$ paramètres scalaires. Elle est évaluée au paragraphe D.1.1, et son optimisation conduit aux équations aux polarisations (D.6a), (D.6b) et (D.6c). Pour parvenir à ces équations, il est commode de substituer à l'expression intrinsèque (2.31) l'expression équivalente

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}} + \sum_{\alpha=1}^{N} \chi_\alpha(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)\left[\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}} + (x_k - x_{k,\alpha})\,\nabla_k\boldsymbol{\tau}_\alpha\right], \tag{2.32}$$

dans laquelle une base $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2,\mathbf{e}_3)$ a explicitement été introduite, et la convention d'Einstein a été adoptée pour les indices latins ($k=1,2,3$). De plus, $\nabla_k\boldsymbol{\tau}_\alpha = \mathbf{e}_k\cdot\nabla\boldsymbol{\tau}_\alpha$ est un tenseur symétrique d'ordre deux, et x_k (respectivement $x_{k,\alpha}$) désigne la k–ième coordonnée du point courant $\mathbf{x}$ (respectivement du centre $\mathbf{x}_\alpha$ de l'inclusion α). Dans l'approximation (1.32), les équations (D.6a), (D.6b) et (D.6c) sont finalement mises sous la forme

$$f_{\mathrm{m}}\left(\mathbf{C}_{\mathrm{m}}-\mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}} - \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} f_\alpha f_\beta\left[|\Omega|\,\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) - \mathbf{P}_\Omega\right] : (\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}) - |\Omega|\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} f_\alpha f_\beta \mathbf{T}_{l,\beta\alpha}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) : \nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta = f_{\mathrm{m}}\mathbf{E}, \tag{2.33a}$$

$$f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + f_\alpha\sum_{\beta=1}^{N} f_\beta\left[|\Omega|\,\mathbf{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) - \mathbf{P}_\Omega\right] : (\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}) + f_\alpha|\Omega|\sum_{\beta=1}^{N} f_\beta \mathbf{T}_{l,\beta\alpha}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) : \nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta = f_\alpha\mathbf{E}, \tag{2.33b}$$

$$f_\alpha I_{kl,\alpha}\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1} : \nabla_l\boldsymbol{\tau}_\alpha + f_\alpha|\Omega|\sum_{\beta=1}^{N} f_\beta \mathbf{T}_{k,\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) : (\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}) + f_\alpha|\Omega|\sum_{\beta=1}^{N} f_\beta \mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha) : \nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta = \mathbf{0}, \tag{2.33c}$$

en introduisant l'inertie réduite $I_{kl,\alpha}$ de l'inclusion α

$$I_{kl,\alpha} = \frac{1}{|\Omega_\alpha|} \int_{\mathbb{R}^3} x_k x_l \chi_\alpha(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{2.34}$$

ainsi que les tenseurs d'influence

$$\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha| \, |\Omega_\beta|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} x_k \chi_\alpha(\mathbf{x}) \, \chi_\beta(\mathbf{y}) \, \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{x} \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{2.35a}$$

$$\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha| \, |\Omega_\beta|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} x_k y_l \chi_\alpha(\mathbf{x}) \, \chi_\beta(\mathbf{y}) \, \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{x} \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{2.35b}$$

qui jouissent de la propriété (résultant du théorème de Maxwell-Betti)

$$\mathbf{T}_{lk,\beta\alpha}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}(-\mathbf{r}). \tag{2.36}$$

De plus, lorsque les inclusions α et β présentent une symétrie centrale (c'est-à-dire lorsque $\chi_\alpha(-\mathbf{x}) = \chi_\alpha(\mathbf{x})$ et $\chi_\beta(-\mathbf{x}) = \chi_\beta(\mathbf{x})$), $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ (resp. $\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}$, $\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}$) est une fonction paire (resp. impaire, paire) de la séparation $\mathbf{r}$ entre les deux inclusions.

Les équations (2.33a), (2.33b) et (2.33c) constituent les équations de base de la méthode `PIM1`. En notant $(\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\mathrm{pim}}, \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\mathrm{pim}}, \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}^{\mathrm{pim}})$ leur solution, la borne (1.18) s'écrit

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2} f_\mathrm{m} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}^{\mathrm{pim}} : \mathbf{E} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\mathrm{pim}} : \mathbf{E}.$$

2.4.1.2 Estimations de la déformation moyenne – Calculs analytiques

Dans ce paragraphe, la méthode `PIM1` est mise en œuvre sur le problème considéré au paragraphe 2.2. L'espace d'optimisation de la méthode `PIM1` étant plus grand que celui de la méthode `PIM0`, on devrait observer une amélioration de la borne sur l'énergie potentielle macroscopique. Cette amélioration est toutefois relativement modeste.

Les notations du paragraphe 2.2 étant conservées, on adopte, compte-tenu des symétries du problème (voir figure 2.1), le champ de polarisation suivant

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + (x_1 + r/2) \, \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} & (\mathbf{x} \in \Omega_1), \\ \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} - (x_1 - r/2) \, \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} & (\mathbf{x} \in \Omega_2), \end{cases}$$

où les inconnues du problème sont les tenseurs $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ (la matrice étant confondue avec le milieu de référence, sa polarisation est nulle). Les deux inclusions sont identiques, et on note donc $\mathbf{T}$ (resp. $\mathbf{T}_k$, $\mathbf{T}_{kl}$) le tenseur $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ (resp. $\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}$, $\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}$) dont la valeur est indépendante des indices α et β.

On vérifie aisément[4] que les équations aux polarisations (2.33a), (2.33b) et (2.33c) se réduisent dans le cas présent au sytème

$$\left[(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m})^{-1} + f_\mathrm{m}\mathbf{P} + v\mathbf{T}(\mathbf{r}) \right] \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + v\mathbf{T}_1(\mathbf{r}) \, \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} = \mathbf{E},$$

$$v\mathbf{T}_1(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \left[\frac{a^2}{4} (\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m})^{-1} + v\mathbf{T}_1(\mathbf{0}) - v\mathbf{T}_1(\mathbf{r}) \right] : \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} = \mathbf{0},$$

[4] On peut par exemple annuler les tenseurs $\nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ dans les développements du paragraphe D.1.2.

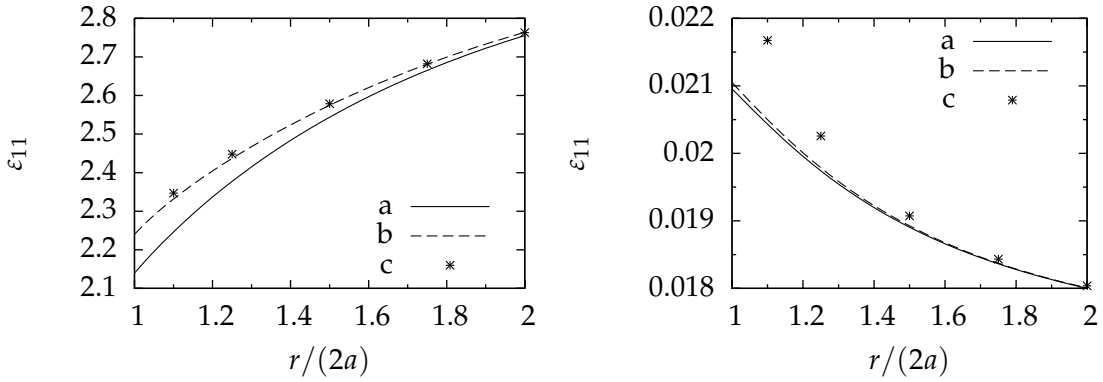


FIG. 2.16: Déformations moyennes ε_{11} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM0` (a), `PIM1` (b) et par éléments finis (c).

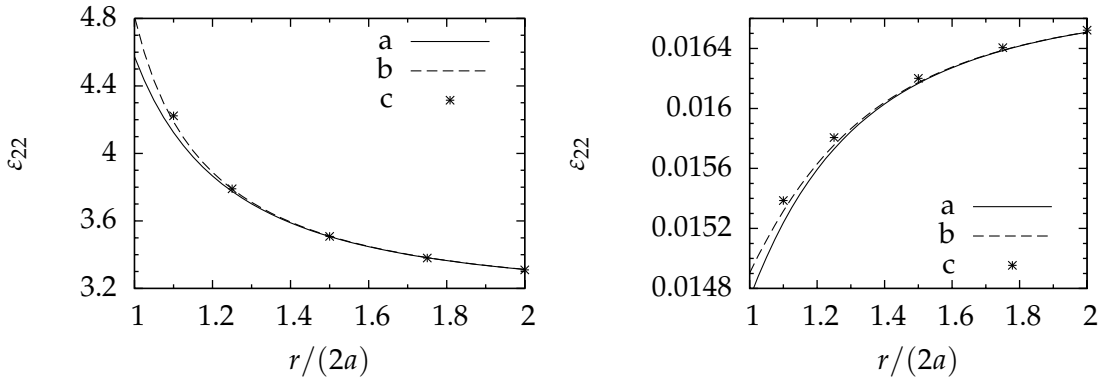


FIG. 2.17: Déformations moyennes ε_{22} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM0` (a), `PIM1` (b) et par éléments finis (c).

dont la solution est notée $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}^\mathrm{pim}, \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}^\mathrm{pim}$. On en déduit alors l'estimation de la déformation moyenne dans les inclusions $(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m})^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}^\mathrm{pim}$.

Les estimations des déformations moyennes ainsi obtenues sont représentées sur les graphes des figures 2.16, 5.52 et 2.17, où elles sont comparées aux résultats précédemment obtenus par la méthode `PIM0` et par éléments finis, pour des distances r inter-inclusions comprises entre $r = 1$ (contact) et $r = 2$. Dans le cas d'inclusions souples, la méthode `PIM1` est manifestement supérieure à la méthode `PIM0`, sauf pour le cas de charge déviatorique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$. Pour des inclusions rigides, en revanche, les deux méthodes conduisent à des résultats quasiment identiques.

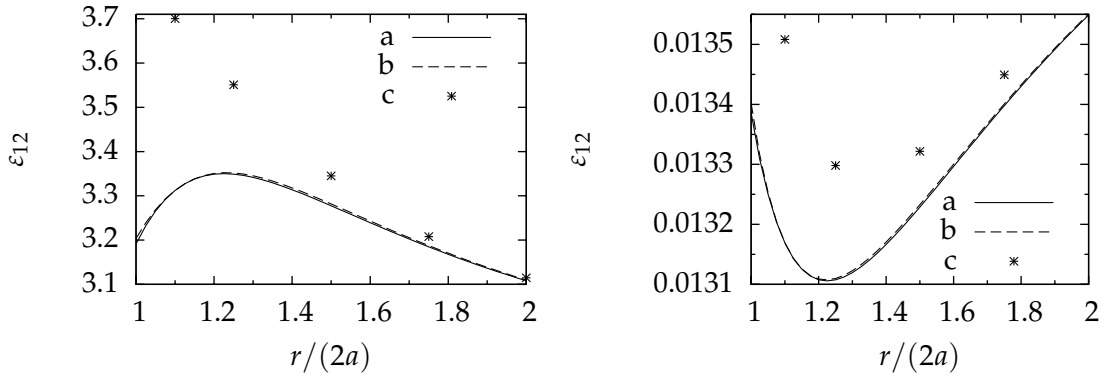


FIG. 2.18: Déformations moyennes ε_{12} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM0` (a), `PIM1` (b) et par éléments finis (c).

2.4.1.3 Estimations de la déformation locale – Calculs numériques

En homogénéisation linéaire, la détermination des propriétés macroscopiques élastiques ne nécessite qu'une estimation des déformations moyennes (ou polarisations moyennes) dans chaque inclusion ; les calculs du paragraphe précédent ont montré dans ce cas l'intérêt d'introduire un gradient de polarisation dans la fonctionnelle (1.14).

En homogénéisation non-linéaire, le bénéfice à retirer de cet enrichissement de la méthode des inclusions polarisées est encore plus évident. En effet, dans certaines techniques d'homogénéisation (méthodes sécante et sécante modifiée), la détermination du comportement non-linéaire homogénéisé repose sur des estimations des valeurs quadratiques moyennes des déformations (Suquet, 1997). Ces valeurs étant très sensibles aux variations *locales* des contraintes (des déformations), tout calcul d'homogénéisation non-linéaire bénéficiera d'une amélioration de leurs estimations.

L'objet du présent paragraphe est de montrer, par des calculs aux éléments finis, que les variations locales des déformations sont mieux approchées par la méthode `PIM1` que par la méthode `PIM0`. Une nouvelle fois, le problème considéré (en déformations planes) est celui de la figure 2.1.

Approche rigoureuse Conformément aux remarques du paragraphe 2.1.1.3, il est naturel de considérer, dans le cadre de la méthode des inclusions polarisées, l'estimation suivante des déformations locales

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{N} \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\beta} \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) : [\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + (y_l - x_{l,\beta})\,\nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta]\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}, \tag{2.37}$$

obtenue en insérant (2.32) dans (2.8).

Bien que technique, l'évaluation analytique (à l'aide de l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$ du milieu infini) des intégrales figurant dans le membre de droite de cette expression est possible (voir paragraphe 2.4.3). Il est bon toutefois, avant de procéder à ces intégrations, de s'assurer de leur intérêt (du gain en précision qu'elles apportent). C'est pourquoi un

calcul préliminaire par éléments finis est préféré ici. A cet effet, deux types de cas de charge sont considérés.

On applique d'abord au modèle trois cas de charge *réels*, afin de déterminer les champs de déformation de référence $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ref}}$ (exacts aux erreurs de discrétisation près) correspondant aux trois valeurs unitaires de la déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$, $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$, et $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$.

On applique ensuite dix-huit cas de charge *fictifs* (par précontrainte), permettant l'évaluation des tenseurs $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ (2.13), $\mathbf{A}_{k,\alpha\beta}$ (D.3a) et $\mathbf{A}_{kl,\alpha\beta}$ (D.3c). Le fait de précontraindre le domaine provient de ce que, par définition de l'opérateur de Green d'ordre 4, l'intégrale

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = -\int_{\Omega_\beta} \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^2 \mathbf{y}$$

n'est autre que la déformation au point $\mathbf{x}$ dans le milieu homogène de raideur $\mathbf{C}_0$ occupant le domaine Ω, et soumis à la précontrainte $\mathbf{y} \mapsto \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})$ sur Ω_β. Pour calculer les tenseurs d'influence cherchés, neuf précontraintes différentes sont donc successivement appliquées à chacune des deux inclusions

$$\begin{array}{lll}
\boldsymbol{\tau} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1, & \boldsymbol{\tau} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2, & \boldsymbol{\tau} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1, \\
\boldsymbol{\tau} = (y_1 - x_{1,\beta}) \, \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1, & \boldsymbol{\tau} = (y_1 - x_{1,\beta}) \, \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2, & \boldsymbol{\tau} = (y_1 - x_{1,\beta}) \, (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1), \\
\boldsymbol{\tau} = (y_2 - x_{2,\beta}) \, \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1, & \boldsymbol{\tau} = (y_2 - x_{2,\beta}) \, \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2, & \boldsymbol{\tau} = (y_2 - x_{2,\beta}) \, (\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1),
\end{array}$$

et les symétries du présent problème permettent en fait de ne polariser que l'une des deux inclusions.

Les déformations $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ correspondant à chacun de ces cas de charge fictifs sont calculées par éléments finis, puis les intégrales suivantes

$$-\int_{\Omega_\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^2 \mathbf{x}, \qquad -\int_{\Omega_\alpha} (x_1 - x_{1,\alpha}) \, \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^2 \mathbf{x}, \qquad -\int_{\Omega_\alpha} (x_2 - x_{2,\alpha}) \, \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^2 \mathbf{x},$$

qui correspondent aux coefficients des tenseurs cherchés. On peut alors assembler le système (D.6a) – (D.6c), dont l'inversion fournit les polarisations dans les deux inclusions ; soit $\boldsymbol{\tau}^{\text{pim}}(\mathbf{x})$ le champ de polarisation ainsi obtenu (affine par inclusion). $\boldsymbol{\tau}^{\text{pim}}$ est alors appliqué comme une précontrainte, et les déformations $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}(\mathbf{x})$ en résultant sont calculées par éléments finis[5]. Autrement dit, $\boldsymbol{\tau}^{\text{pim}}$ étant déterminé par optimisation de $\mathcal{H}$, l'estimation des déformations est donnée par

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}),$$

le produit de convolution étant calculé de façon « exacte » par éléments finis.

Bien entendu, cette façon de procéder, facile à mettre en œuvre, n'a d'intérêt que pour la validation de l'approche, puisque l'évaluation des tenseurs d'influence nécessite le calcul de 18 cas de charge (9 lorsque les deux inclusions sont identiques), contre un unique cas de charge pour accéder aux déformations exactes dans chaque inclusion.

[5]On remarque que pour calculer $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}$, il n'est pas nécessaire de procéder à un nouveau calcul par éléments finis. Il suffit en effet de combiner linéairement les résultats de cas de charge fictifs déjà considérés, les coefficients de la combinaison linéaire étant donnés par les valeurs numériques des polarisations déterminées par inversion du système (D.6a) – (D.6c).

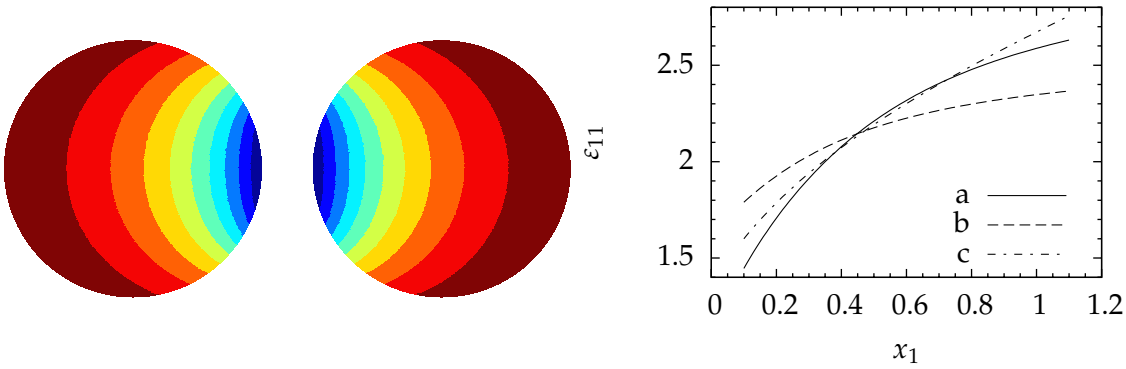


FIG. 2.19: Calcul par éléments finis de l'interaction de deux inclusions circulaires. La figure représente la carte des déformations $\varepsilon_{11}^{\text{ref}}$ sous chargement $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$, et une coupe dans cette carte (droite, a), le long de la ligne des centres. Sur le graphe sont également représentées les approximations $\varepsilon_{11}^{\text{pim}}$ des déformations résultant d'un calcul par polarisation, sans (b) ou avec (c) prise en compte d'un gradient de polarisation.

Quoiqu'il en soit, les résultats des calculs sont représentés sur les figures 2.19, 2.20 et 2.21, avec les valeurs numériques suivantes

$$E_{\text{m}} = 1.0, \qquad \nu_{\text{m}} = 0.3, \qquad E_{\text{i}} = 0.0001, \qquad \nu_{\text{i}} = 0.2,$$
$$a = 0.5, \qquad r = 1.2, \qquad R = 5.0,$$

où E_{m} et ν_{m} (resp. E_{i} et ν_{i}) désignent les module de Young et coefficient de Poisson de la matrice (resp. des inclusions). La valeur de la séparation r entre inclusions considérée ici est défavorable pour la méthode des inclusions polarisées (voir par exemple la figure 2.18). Notons que contrairement aux applications traitées précédemment, le rayon R du domaine Ω n'est pas grand devant le rayon a des inclusions. Cela n'est pas ici nécessaire, puisque la méthode revient à utiliser l'opérateur de Green exact (aux erreurs de discrétisation près).

Sur chacune des figures 2.19, 2.20 et 2.21 a été reproduite la carte des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ref}}$ dans les deux inclusions sous l'effet du chargement réel $\mathbf{E}$ (solution de référence, « exacte »), puis une coupe de cette courbe dans l'inclusion centrée en $(r/2, 0)$, le long de la ligne des centres (soit pour $0.1 \leq x \leq 1.1$ et $y = 0$). Ces coupes sont comparées aux estimations correspondantes $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}$, obtenues par les méthodes `PIM0` et `PIM1` ; dans les trois cas, l'introduction d'un gradient de polarisation améliore significativement l'approximation des déformations locales, ce qui confirme une nouvelle fois l'intérêt de l'extension de la méthode des inclusions polarisées aux champs de polarisation affines par inclusion.

Méthode simplifiée l'estimation suivante du gradient de déformation au sein de l'inclusion α est établie au paragraphe D.1.1.2

$$\nabla_k \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha, \tag{2.38}$$

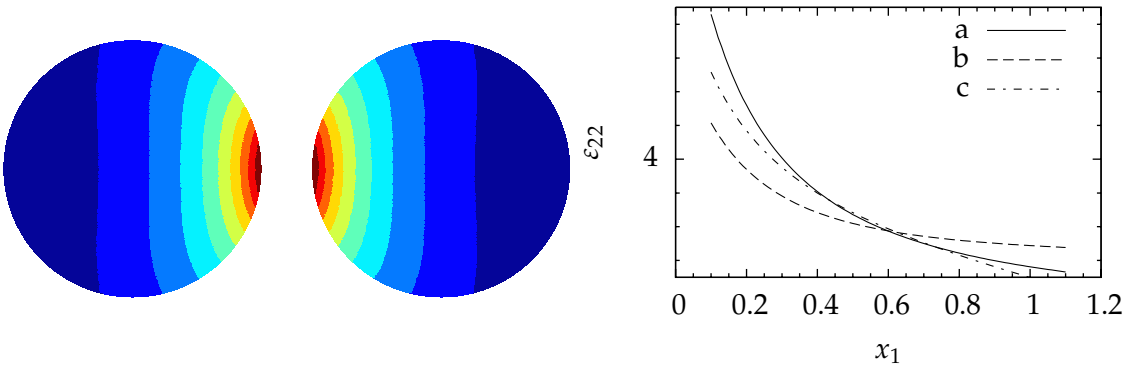


FIG. 2.20: Calcul par éléments finis de l'interaction de deux inclusions circulaires. La figure représente la carte des déformations $\varepsilon_{22}^{\text{ref}}$ sous chargement $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$, et une coupe dans cette carte (droite, a), le long de la ligne des centres. Sur le graphe sont également représentées les approximations $\varepsilon_{22}^{\text{pim}}$ des déformations résultant d'un calcul par polarisation, sans (b) ou avec (c) prise en compte d'un gradient de polarisation.

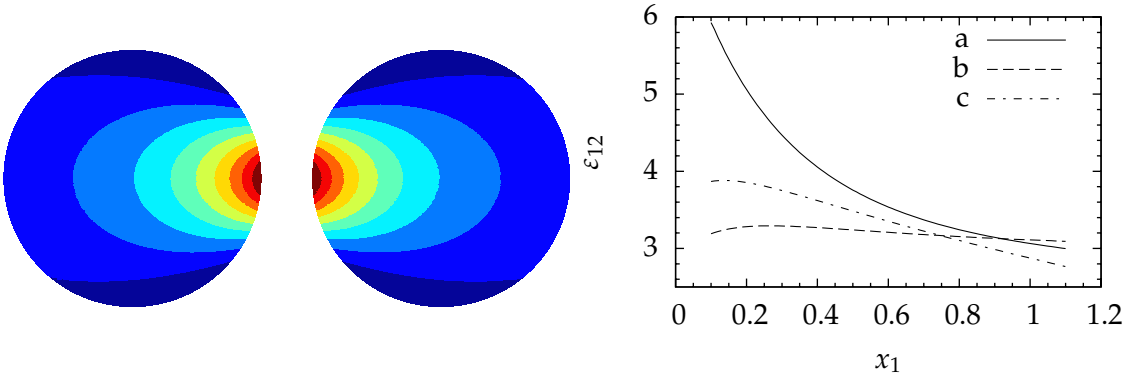


FIG. 2.21: Calcul par éléments finis de l'interaction de deux inclusions circulaires. La figure représente la carte des déformations $\varepsilon_{12}^{\text{ref}}$ sous chargement déviatorique (gauche), et une coupe dans cette carte (droite, a), le long de la ligne des centres. Sur le graphe sont également représentées les approximations $\varepsilon_{12}^{\text{pim}}$ des déformations résultant d'un calcul par polarisation, sans (b) ou avec (c) prise en compte d'un gradient de polarisation.

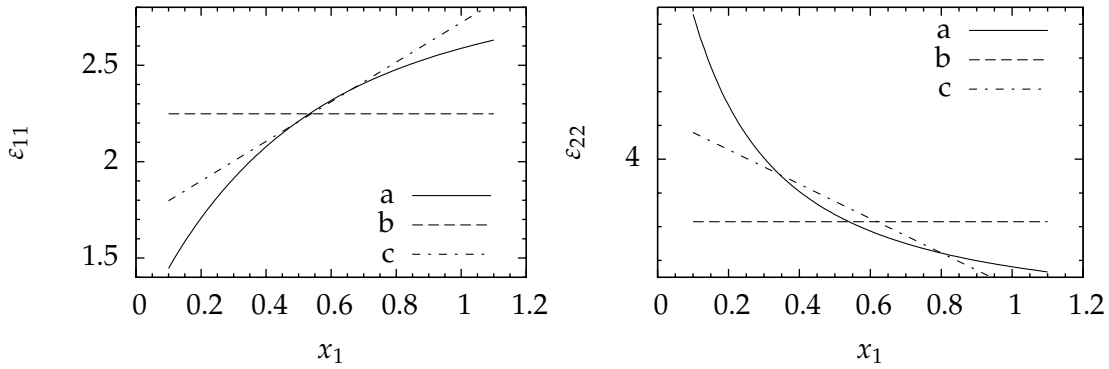


FIG. 2.22: Mise en œuvre de la méthode simplifiée pour l'estimation des déformations locales. A gauche, déformation ε_{11} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$; à droite, déformation ε_{22} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$. Sur les deux graphes sont représentées les déformations réelles $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ref}}$ calculées par éléments finis (a) et les estimations $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}$ par la méthode `PIM0` (b) et `PIM1` (c).

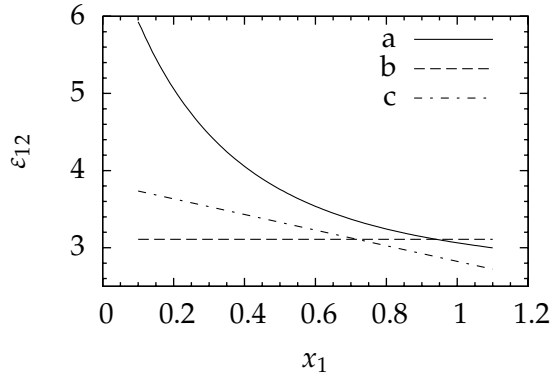


FIG. 2.23: Mise en œuvre de la méthode simplifiée pour l'estimation des déformations locales ε_{12} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$. Les déformations réelles $\varepsilon_{12}^{\text{ref}}$ sont représentées par la courbe a, tandis que les estimations $\varepsilon_{12}^{\text{pim}}$ par les méthodes `PIM0` et `PIM1` sont représentées en b et c, respectivement.

et le champ local de déformation peut alors être estimé par la formule

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}(\mathbf{x}) = (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}} + (x_k - x_{k,\alpha})\,(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}},$$

dont la mise en œuvre est plus aisée que (2.37). Les calculs correspondants sont représentés sur les figures 2.22 et 2.23. Les méthodes rigoureuse et simplifiée (avec dans les deux cas prise en compte du gradient de polarisation) sont comparées sur les figures 2.24 et 2.25). On constate que les estimations simplifiées sont moins bonnes que les estimations rigoureuses ; pour autant, elles sont beaucoup plus intuitives, et elles seront privilégiées par la suite.

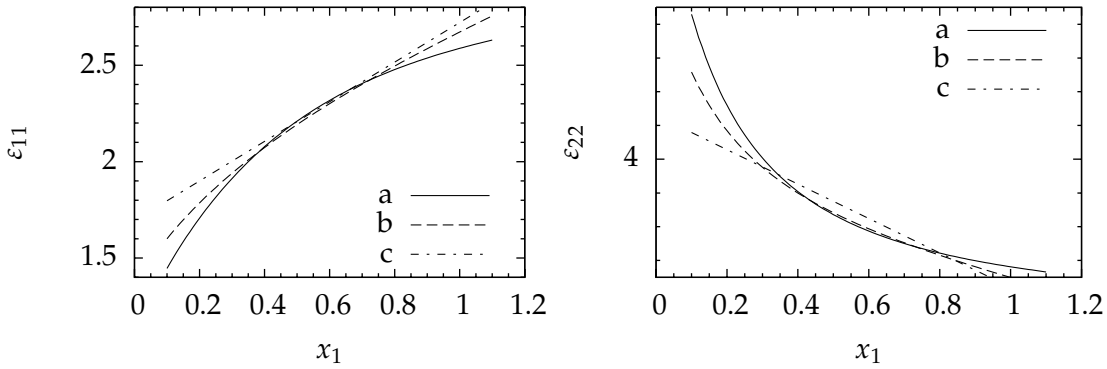


FIG. 2.24: Comparaison des méthodes rigoureuse et simplifiée pour l'estimation des déformations locales. A gauche, déformation ε_{11} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$; à droite, déformation ε_{22} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$. Sur les deux graphes sont représentées les déformations réelles $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ref}}$ calculées par éléments finis (a) et les estimations $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{pim}}$ par la méthode `PIM1` rigoureuse (b) et simplifiée (c).

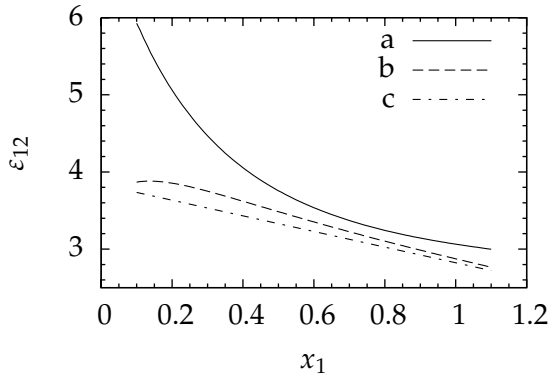


FIG. 2.25: Comparaison des méthodes rigoureuse et simplifiée pour l'estimation des déformations locales ε_{12} pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$. Les déformations réelles $\varepsilon_{12}^{\text{ref}}$ sont représentées par la courbe a, tandis que les estimations $\varepsilon_{12}^{\text{pim}}$ par la méthode `PIM1` rigoureuse et simplifiée sont représentées en b et c, respectivement.

2.4.2 Champs de polarisation quadratiques par inclusion (méthode `PIM2`)

Bien que sensiblement meilleures, les estimations fournies par la méthode `PIM1` diffèrent – dans certains cas de façon significative – des valeurs réelles, obtenues par éléments finis. Les cartes des déformations permettent de comprendre l'origine de ces écarts. Tout d'abord, dans les cas de charge $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$ (figure 2.19) et $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$ (figure 2.20), les lignes de niveau sont quasiment parallèles à l'axe 2–2, ce qui justifie de polariser les inclusions par des champs ne dépendant que de la variable x_1. Toutefois, les isovaleurs de déformations ne sont pas équidistantes, et le champ réel de déformation s'écarte sensiblement de son approximation affine (particulièrement au voisinage des points où les inclusions sont les plus proches).

La situation est encore plus défavorable dans le cas du chargement déviatorique (figure 2.21). Dans ce cas en effet, les déformations sont localisées au voisinage du point

de proximité des deux inclusions, et la courbure des isovaleurs de déformation n'est plus négligeable. Que le champ de polarisation soit constant ou affine sur chaque inclusion, les déformations maximales sont alors largement sous-estimées.

Ceci suggère que les estimations fournies par la méthode des inclusions polarisées pourraient encore être améliorées en choisissant des champs locaux de polarisation qui autorisent la courbure des lignes de niveau. Dans le présent paragraphe, on considère donc des champs de polarisation quadratiques par inclusion ; la méthode correspondante est notée `PIM2`.

La mise en équation de la méthode `PIM2` nécessite des calculs analytiques relativement complexes. Ceux-ci sont toutefois effectués une fois pour toutes, et le gain escompté justifie cet investissement initial. En effet, bien que l'espace des champs de polarisation exploré soit considérablement plus riche, le nombre de degrés de liberté reste très limité, même pour une configuration contenant un grand nombre d'inclusions. Face à des méthodes plus traditionnelles (éléments finis, éléments de frontière), la méthode `PIM2` reste donc compétitive. Toutefois, afin de ne pas obscurcir le propos, cette dernière n'est pas développée dans toute sa généralité ici : on se contente de présenter les éléments strictement nécessaires à sa mise en œuvre sur l'exemple du paragraphe 2.4.1.

Les notations du paragraphe 2.4.1 étant conservées, on adopte le champ de polarisation suivant

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + (x_1 + r/2)\,\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{1}{2}\,(x_1 + r/2)^2\,\nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{1}{2}x_2^2\nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} & (\mathbf{x} \in \Omega_1), \\ \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} - (x_1 - r/2)\,\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{1}{2}\,(x_1 - r/2)^2\,\nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{1}{2}x_2^2\nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} & (\mathbf{x} \in \Omega_2), \end{cases} \tag{2.39}$$

où (x_1, x_2) désignent les coordonnées du point courant. Dans l'expression précédente, des considérations de symétrie élémentaires (voir également les figures 2.19, 2.20 et 2.21) permettent d'omettre a priori les termes en $\nabla_2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla^2_{12}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$.

Pour cette forme (2.39) du champ de polarisation, la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman (1.14) est évaluée en annexe D.1.2, le résultat étant mis sous forme matricielle, en notant $\mathbb{X}$ le vecteur colonne obtenu en juxtaposant les représentations de Voigt des quatre tenseurs inconnus $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$. Tous calculs faits, on obtient l'expression suivante

$$\frac{1}{2f_\mathrm{i}}\mathcal{H}\left(\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}, \nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}, \nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}, \nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}\right) = \mathbb{X}^T\mathbb{E} - \tfrac{1}{2}\mathbb{X}^T\left(\mathbb{L} + v\mathbb{T} - 2f_\mathrm{i}\mathbb{Q}\right)\mathbb{X}, \tag{2.40}$$

les expressions des matrices $\mathbb{T}$, $\mathbb{L}$ et $\mathbb{Q}$, ainsi que du vecteur-colonne $\mathbb{E}$ étant précisées par les relations (D.12) et (D.13). L'optimisation de (2.40) conduit finalement à l'équation en $\mathbb{X}$

$$\left(\mathbb{L} + v\mathbb{T} - 2f_\mathrm{i}\mathbb{Q}\right)\mathbb{X} = \mathbb{E},$$

dont la solution numérique est aisément calculée. Une fois déterminés les tenseurs $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, la déformation moyenne dans les inclusions est estimée par l'expression

$$\left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \left[\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{a^2}{8}\left(\nabla^2_{11}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \nabla^2_{22}\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}\right)\right].$$

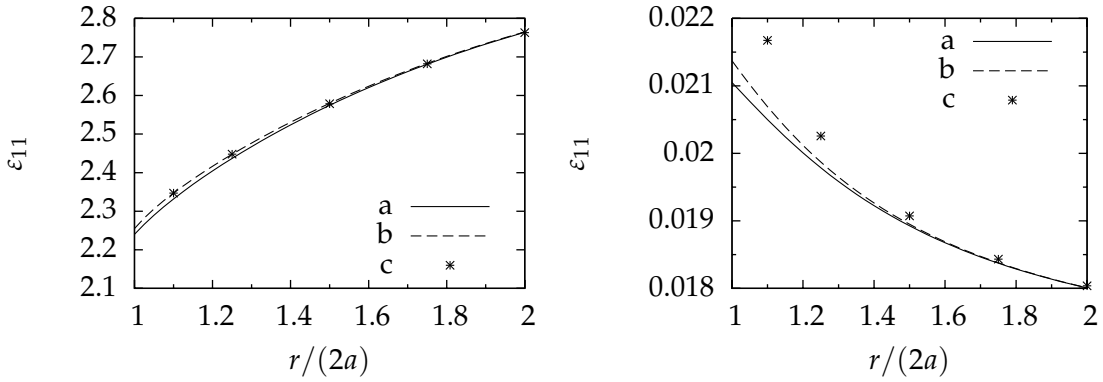


FIG. 2.26: Déformations moyennes ε_{11} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM1` (a), `PIM2` (b) et par éléments finis (c).

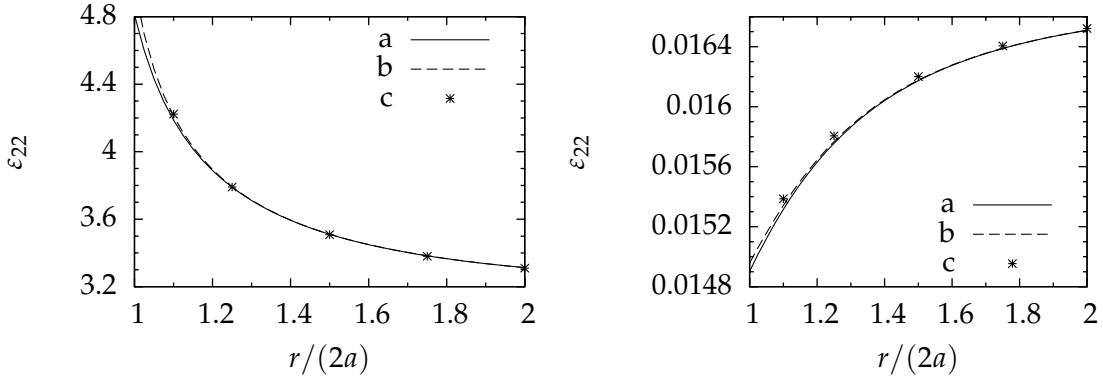


FIG. 2.27: Déformations moyennes ε_{22} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM1` (a), `PIM2` (b) et par éléments finis (c).

Les résultats de ce calcul sont tracés sur les figures 2.26, 2.27 et 2.28, où ils sont confrontés à ceux obtenus par la méthode `PIM1`. Là encore, on constate comme attendu une amélioration de la qualité des estimations.

2.4.3 Calcul des tenseurs d'influence

Le développement de la méthode des inclusions polarisées d'ordre 0, et de ses extensions d'ordre supérieur dépend de l'aptitude à calculer analytiquement les tenseurs d'influence entre deux inclusions α et β. En élasticité bidimensionnelle (déformations planes), ces tenseurs ont la forme générale suivante (voir par exemple D.1.2)

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{p_1 p_2 q_1 q_2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|\,|\Omega_\beta|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^2} x_1^{p_1} x_2^{p_2} y_1^{q_1} y_2^{q_2} \chi_\alpha(\mathbf{x})\,\chi_\beta(\mathbf{y})\,\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}, \tag{2.41}$$

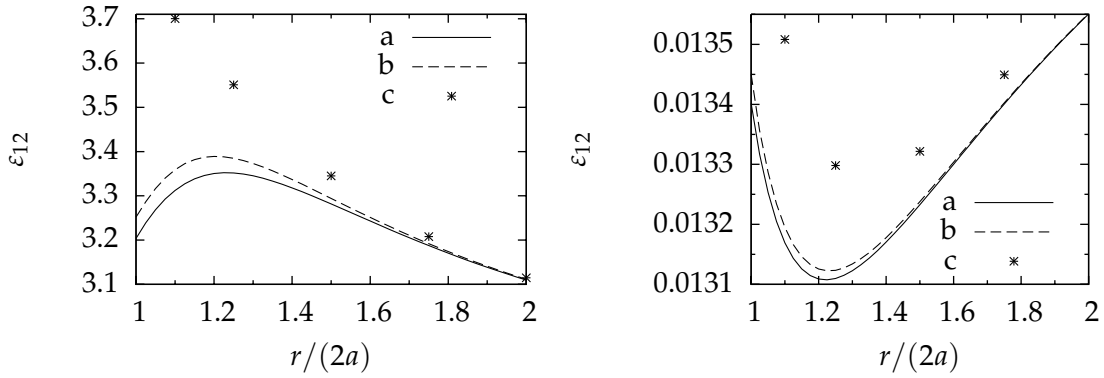


FIG. 2.28: Déformations moyennes ε_{12} dans les inclusions pour une déformation macroscopique $\mathbf{E} = \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_1$; à gauche, inclusions souples ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 0.0001$, à droite, inclusions rigides ($E_\mathrm{i}/E_\mathrm{m} = 100$). Sur les graphes sont représentées les estimations par la méthode `PIM1` (a), `PIM2` (b) et par éléments finis (c).

où (x_1, x_2) sont les coordonnées du point courant $\mathbf{x}$, et (y_1, y_2) celles du point courant $\mathbf{y}$. En élasticité tridimensionnelle, les tenseurs à calculer sont de la forme

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{p_1p_2p_3q_1q_2q_3}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|\,|\Omega_\beta|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} x_1^{p_1}x_2^{p_2}x_3^{p_3}y_1^{q_1}y_2^{q_2}y_3^{q_3}\chi_\alpha(\mathbf{x})\,\chi_\beta(\mathbf{y}) \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}. \quad (2.42)$$

L'opérateur de Green d'ordre 4 étant singulier à l'origine, il y a lieu de distinguer, dans les expressions précédentes, les cas pour lesquels $\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r}$ est susceptible de s'annuler. Comme les recouvrements d'inclusions sont interdits ($\Omega_\alpha \cap \Omega_\beta = \emptyset, \alpha \neq \beta$), les intégrales précédentes évitent la singularité dès lors que $\alpha \neq \beta$. Dans ce cas, l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$ peut être remplacé par sa seule partie régulière $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty$ (voir annexe B).

En revanche, lorsque $\alpha = \beta$, on a nécessairement $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ (puisque dans ce cas, α et β désignent la *même* inclusion, et la séparation entre α et β est nulle). Les intégrales (2.41) et (2.42) s'entendent alors au sens de leur valeur principale, et il est commode d'introduire les tenseurs suivants,

$$\mathbf{P}_\alpha^{p_1p_2p_3q_1q_2q_3} = \frac{1}{|\Omega_\alpha|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} x_1^{p_1}x_2^{p_2}x_3^{p_3}y_1^{q_1}y_2^{q_2}y_3^{q_3}\chi_\alpha(\mathbf{x})\,\chi_\alpha(\mathbf{y})\,\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}, \quad (2.43)$$

en trois dimensions, et

$$\mathbf{P}_\alpha^{p_1p_2q_1q_2} = \frac{1}{|\Omega_\alpha|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\mathbb{R}^2} x_1^{p_1}x_2^{p_2}y_1^{q_1}y_2^{q_2}\chi_\alpha(\mathbf{x})\,\chi_\alpha(\mathbf{y})\,\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}, \quad (2.44)$$

en deux dimensions. (2.43) et (2.44) généralisent l'expression classique du tenseur de Hill (obtenu pour $p_1 = p_2 = p_3 = q_1 = q_2 = q_3 = 0$) : ces tenseurs seront qualifiés de tenseurs de Hill généralisés.

Le problème est de calculer les intégrales (2.41), (2.42), (2.43) et (2.44). Rappelons qu'une expression *analytique* de ces tenseurs est indispensable pour assurer l'efficacité

(en termes de temps de calcul) de la méthode des inclusions polarisées. L'objet de ce paragraphe est de présenter succinctement la démarche adoptée pour effectuer ces calculs. Plusieurs tenseurs d'interaction entre inclusions sphériques (élasticité tridimensionnelle) ou circulaires (élasticité bidimensionnelle) ont été calculés en suivant cette démarche ; les résultats sont rassemblés dans les paragraphes D.2 et D.3 de l'annexe D.

On distingue dans ce qui suit le calcul des tenseurs de Hill généralisés ($\mathbf{P}_\alpha^{p_1p_2p_3q_1q_2q_3}$) du calcul des tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes ($\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{p_1p_2p_3q_1q_2q_3}$).

2.4.3.1 Calcul des tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes

En élasticité tridimensionnelle, lorsque $p_1 = p_2 = p_3 = q_1 = q_2 = q_3 = 0$ (il s'agit alors de l'unique tenseur d'influence $\mathbf{T}_{\alpha\beta}$ de la méthode `PIM0`), des expressions analytiques (obtenues par transformée de Fourier) du tenseur d'influence ont été proposées par Berveiller *et coll.* (1987). Les calculs se généralisent toutefois mal au calcul des autres tenseurs d'influence.

La méthode proposée ici est basée sur un développement en série de l'opérateur de Green d'ordre 4. Plus précisément,

$$\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + (y_k - x_k)\,\partial_k\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + \cdots,$$

que l'on peut intégrer terme à terme (les deux inclusions Ω_α et Ω_β étant d'extension finie). Ainsi, en dimension 2 par exemple,

$$\begin{aligned}\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{p_1p_2q_1q_2}(\mathbf{r}) = {} & I_\alpha^{p_1p_2} I_\beta^{q_1q_2}\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + I_\alpha^{p_1p_2} I_\beta^{q_1+1,q_2}\partial_1\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + I_\alpha^{p_1p_2} I_\beta^{q_1,q_2+1}\partial_2\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) \\ & - I_\alpha^{p_1+1,p_2} I_\beta^{q_1,q_2}\partial_1\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) - I_\alpha^{p_1,p_2+1} I_\beta^{q_1q_2}\partial_2\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{r}) + \cdots,\end{aligned}$$

en introduisant les intégrales

$$I_\alpha^{p_1p_2} = \frac{1}{\Omega_\alpha}\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^2} x_1^{p_1} x_2^{p_2}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}, \tag{2.45}$$

dont le calcul est trivial lorsque la géométrie des inclusions est suffisamment simple.

L'intérêt de cette façon de procéder est double. En premier lieu, la méthode est très systématique, et ne fait intervenir que des calculs algébriques simples (mais lourds). Elle se prête donc très bien à une implémentation dans un logiciel de calcul formel, un nombre quelconque de termes du développement en série pouvant alors être calculé, quelles que soient les valeurs de p_1, p_2, p_3, q_1, q_2 et q_3. En second lieu, il semble que, pour des inclusions sphériques, chaque série ne contienne qu'un nombre *fini* de termes non-nuls. Ce résultat, non démontré mathématiquement, a été vérifié pour tous les tenseurs intervenant dans la méthode `PIM2`, en calculant les dix premiers termes du développement en série de chaque tenseur d'interaction. Lorsque les inclusions sont de forme quelconque, rien ne permet d'affirmer un tel résultat. On peut toutefois espérer que la convergence de la série est suffisamment rapide pour autoriser sa troncature à quelques termes seulement.

2.4.3.2 Calcul des tenseurs de Hill généralisés

Il s'agit dans un premier temps d'éliminer la singularité de l'opérateur de Green à l'origine. Pour cela, l'intégration en $\mathbf{y}$ dans les expressions (2.43) et (2.44) est classiquement (voir notamment Mura, 1987) effectuée en coordonnées polaires de pôle $\mathbf{x}$.

Une fois la singularité (apparente) éliminée, les calculs semblent malheureusement moins systématiques que dans le cas précédent.

***

Les développements du paragraphe 2.4 ont permis de vérifier qu'un enrichissement des champs de polarisation considérés conduit bien à une précision accrue des résultats fournis par la méthode des inclusions polarisées. Ce résultat était attendu du fait de l'origine variationnelle de cette méthode.

En termes quantitatifs, les différences entre les estimations `PIM0`, `PIM1` et `PIM2` peuvent sembler très modestes. Il faut toutefois noter que dans tous les cas, l'écart entre l'estimation `PIM0` et le calcul exact est relativement faible (voir figures 2.16, 2.17 et 2.18). Pour autant, dans une assemblée comportant un grand nombre d'inclusions, il a déjà été mentionné plus haut (voir équations (2.29) et (2.30)) que les estimations par la méthode `PIM0` (très voisines de celles de Hashin et Shtrikman) des modules d'élasticité homogénéisés, s'écartent sensiblement de leurs valeurs exactes. Il semble ainsi qu'une petite erreur systématique sur l'interaction de deux inclusions se traduise par une erreur beaucoup plus importante sur les propriétés macroscopiques. Dans ce cas, toute amélioration du calcul de cette interaction (par exemple, en introduisant des polarisations quadratiques par morceaux) est souhaitable.

On sait par ailleurs (Willis, 1977) que la minimisation de la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman sur un espace de polarisation suffisamment grand, conduit au champ de polarisation effectivement observé à l'équilibre. En d'autres termes, si la méthode des inclusions polarisées est suffisamment raffinée (en choisissant des polynômes de degré de plus en plus élevé), sa précision deviendra excellente. Il est alors légitime de se demander quel degré minimal donner aux polynômes utilisés pour que la méthode des inclusions polarisées trouve tout son intérêt. Un élément de réponse est apporté par l'étude des figures 2.16, 2.17, 2.18. Il est facile de vérifier que les courbes a (correspondant au calcul « exact », par éléments finis) peuvent être ajustées avec une précision excellente à des polynômes de degré 4. Il faut donc s'attendre à ce que la méthode `PIM4` (encore à développer) représente le compromis cherché entre précision des calculs, et simplicité de la méthode.

***

Dans ce chapitre, une méthode numérique adaptée au calcul de composites de type « matrice et inclusions » est proposée. Elle est étroitement liée à la méthode de l'inclusion équivalente (Eshelby, 1957; Moschovidis et Mura, 1975), dont elle se distingue toutefois par son origine variationnelle permettant d'établir des bornes rigoureuses sur les modules d'élasticité, et par la prise en compte explicite des conditions aux limites.

Chaque inclusion étant traitée individuellement, il était légitime d'attendre de cette méthode qu'elle fournisse des bornes plus serrées que celles de (Hashin et Shtrikman, 1963). En réalité, les résultats présentés dans ce chapitre se démarquent peu de ces bornes, contredisant ainsi l'intuition. Pour autant, nous restons persuadés que le principe même de la méthode n'est pas à remettre en cause. Nous verrons en effet au chapitre 3 qu'en poroélasticité, la méthode (même dans sa version la plus rustique, `PIM0`) permet (contrairement aux approches classiques) de distinguer deux tailles de pores.

En tout état de cause, notons que les calculs du paragraphe 2.3 portent sur des milliers de configurations tridimensionnelles, contenant jusqu'à 2048 inclusions. Des calculs

d'une telle ampleur sont pour le moment inenvisageables avec des outils plus traditionnels, tels que éléments finis ou transformée de Fourier discrète. Par une étude statistique précise du problème posé, ils ont permis de mettre au point un cadre méthodologique s'appliquant à *toute méthode de calcul*. Un schéma d'extrapolation (pour les grands volumes) a notamment été validé.

Pour finir, les développements prospectifs du paragraphe 2.4 laissent penser qu'une amélioration de la méthode est possible, en considérant des polarisations polynomiales par inclusions. La formulation de telles méthodes étendues (`PIM1`, `PIM2`, ...) nécessite des calculs analytiques lourds pour lesquels un cadre systématique a été présenté ; leur implémentation semble donc envisageable, et sera l'objet de travaux futurs.

Chapitre 3

Méthodes de polarisation en poroélasticité

On s'intéresse dans le présent chapitre à des milieux hétérogènes, linéairement élastiques et précontraints, l'origine physique de la précontrainte (elle-même hétérogène) n'étant pas précisée. L'homogénéisation de tels milieux fait apparaître, outre la raideur macroscopique $\mathbf{C}^{\text{hom}}$, de nouvelles propriétés élastiques couplant la précontrainte macroscopique à des variables de déformation additionnelles. On montrera par une étude statistique par éléments finis que ces coefficients de couplage sont plus sensibles aux détails de la microstructure que la raideur homogénéisée.

Les milieux élastiques précontraints constituent donc un champ d'expérimentation idéal pour les méthodes développées dans ce travail : tout en restant dans le domaine linéaire, on travaille maintenant sur des configurations dont on sait qu'elles ont des propriétés macroscopiques qui diffèrent sensiblement d'estimations classiques de type Mori et Tanaka.

Les milieux poreux *saturés* constituent un sous-ensemble très important de la classe de matériaux considérés ici. Dans ce cas, c'est la pression du fluide occupant l'espace poral qui joue le rôle de précontrainte (Dormieux *et coll.*, 2006), et les résultats généraux établis dans ce chapitre s'appliquent directement.

A l'inverse, les milieux poreux *insaturés* ne relèvent en général pas des méthodes proposées dans ce chapitre, car celles-ci ne permettent pas la prise en compte des énergies de surface (aux interfaces solide-fluide et fluide-fluide) qui ne peuvent plus être négligées (Coussy, 2010). En effet, si les tensions superficielles en résultant peuvent être interprétées comme un champ de précontrainte (Chateau et Dormieux, 2002; Dormieux *et coll.*, 2006), celui-ci est généralement très hétérogène du fait de la variabilité de la courbure locale des interfaces. Cette hétérogénéité du champ de précontrainte est incompatible avec l'approche présentée dans ce chapite, pour lequel l'une des hypothèses est que la précontrainte est *constante par morceaux* (par phase ou par inclusion).

Les milieux poreux constitués de pores sphériques, rangés par taille décroissante et reliés par des canaux cylindriques (voir figure 3.1) constituent une exception notable, qui, bien qu'académique, revêt une grande importance pratique. De tels modèles permettent en effet notamment d'expliquer (au moins qualitativement) les phénomènes d'hystérésis dans une expérience de porosimétrie (Chateau et Dormieux, 2002).

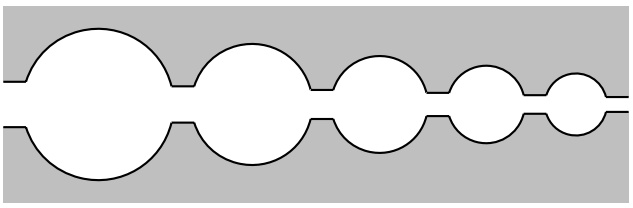


FIG. 3.1: Modèle morphologique permettant d'expliquer les hystérésis dans une expérience de porosimétrie (Chateau et Dormieux, 2002). Des pores sphériques ordonnés par taille décroissante sont reliés par des canaux cylindriques, eux-mêmes ordonnés par taille décroissante. Dans une expérience de drainage, le fluide mouillant remplit tous les pores dont le rayon d'accès r est inférieur à $2\gamma/p_c$ (p_c : pression capillaire). Dans une expérience d'imbibition, le fluide mouillant remplit tous les pores dont le rayon R est supérieur à $2\gamma/p_c$.

L'influence des détails de la microstructure sur le comportement homogénéisé des milieux précontraints est illustrée sur le problème modèle du séchage d'un milieu poreux initialement saturé. Ce séchage s'accompagne d'une déformation macroscopique (retrait), dont la valeur est liée aux coefficients de Biot associés à chaque famille (taille) de pores. Leur estimation est complexe (Coussy et Brisard, 2009), et on fait généralement l'hypothèse simplificatrice dite *d'isodéformation des pores*, dans laquelle, pour une déformation macroscopique donnée, tous les pores (quelle que soit leur taille) subissent la *même* déformation moyenne. Les approches proposées ici permettent de revisiter cette hypothèse, et de montrer que, même lorsque la distribution de tailles de pores n'est que faiblement étendue, les déformations réelles peuvent s'en écarter significativement.

Des résultats généraux concernant l'homogénéisation des milieux précontraints sont dans un premier temps rappelés au paragraphe 3.1. Une extension des méthodes de polarisation est alors proposée au paragraphe 3.2.

Le principe de Hashin et Shtrikman ainsi généralisé conduit à une borne sur l'énergie potentielle macroscopique des milieux précontraints. Bien que cette borne ne conduise pas – contrairement aux modules d'élasticité – à un encadrement direct des coefficients de couplage entre contrainte macroscopique et précontraintes locales, il est possible de considérer les résultats obtenus comme une estimation. On retrouve alors le modèle de Mori et Tanaka, l'hypothèse d'isodéformation des pores trouvant ainsi un support variationnel.

Dans le cadre du séchage d'un milieu poreux, l'approche de Hashin et Shtrikman (1963) s'avère donc incapable de quantifier l'effet de la distribution de tailles des pores. Afin de juger de la qualité d'estimations plus précises de cet effet, des calculs par éléments finis sont présentés au paragraphe 3.3. On obtient ainsi (en déformations planes) des valeurs de référence pour les coefficients de Biot d'un milieu poreux constitué de deux tailles distinctes (mais *pas séparées*) de pores. On vérifie que l'hypothèse d'isodéformation des pores est mise en défaut ; il est donc intéressant de chercher à quantifier l'écart à cette hypothèse par des méthodes moins lourdes que les éléments finis.

C'est dans ce but que la méthode des inclusions polarisées du chapitre 2 est étendue au paragraphe 3.4 aux milieux précontraints. Cette méthode est alors appliquée au problème préalablement traité par éléments finis. On montre qu'elle permet de distinguer les petits des gros pores, même si les valeurs obtenues dans ce paragraphe diffèrent

des valeurs « exactes » issues des calculs par éléments finis. Ces résultats encourageants soulignent l'intérêt qu'il y a à développer la méthode des inclusions polarisées, par exemple en enrichissant l'espace des champs de polarisation explorés.

3.1 Homogénéisation d'un milieu précontraint

Dans ce paragraphe sont définies les propriétés macroscopiques d'un milieu hétérogène linéairement élastique, précontraint. Les résultats proposés ici sont obtenus en utilisant la démarche de Dormieux *et coll.* (2006) pour les milieux poreux. Les notations sont celles du paragraphe 1.2.1, auxquelles on ajoute la précontrainte locale $\boldsymbol{\varpi}(\mathbf{x})$, supposée constante par phase (de même que les propriétés élastiques)

$$\boldsymbol{\varpi}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{P} \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \tag{3.1}$$

où $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ désigne la précontrainte de la phase α, et P le nombre total de phases. Afin d'y incorporer ces précontraintes, le problème de micromécanique (1.2a) – (1.2d), écrit sur le domaine Ω doit être modifié de la façon suivante

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(3.2a)}\\
\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\varpi}(\mathbf{x}) && (\mathbf{x} \in \Omega), && \text{(3.2b)}\\
\mathbf{u}(\mathbf{x}) &= \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} && (\mathbf{x} \in \partial\Omega), && \text{(3.2c)}\\
2\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) &= \partial_i u_j(\mathbf{x}) + \partial_j u_i(\mathbf{x}) && (\mathbf{x} \in \Omega). && \text{(3.2d)}
\end{aligned}$$

L'objet du présent paragraphe est de relier la contrainte macroscopique $\boldsymbol{\Sigma}$ à la déformation macroscopique $\mathbf{E}$ ainsi qu'aux précontraintes $\boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \boldsymbol{\varpi}_P$. Comme dans le cas des milieux hétérogènes non précontraints, la clé réside dans la linéarité du problème de micromécanique (3.2a) – (3.2d).

3.1.1 Lois de comportement macroscopiques

Les propriétés élastiques homogénéisées du milieu Ω sont obtenues en écrivant que la solution $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ du problème (3.2a) – (3.2d) dépend linéairement des $(P+1)$ paramètres de chargement $\mathbf{E}, \boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \boldsymbol{\varpi}_P$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}(\mathbf{x}) : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{A}_\alpha(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \tag{3.3}$$

où l'on a introduit les tenseurs de localisation des déformations $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ et $\mathbf{A}_\alpha(\mathbf{x})$. Les moyennes volumiques de ces tenseurs sont évidemment

$$\overline{\mathbf{A}} = \mathbf{I}, \qquad\qquad \overline{\mathbf{A}}_\alpha = \mathbf{0}.$$

On remarque par ailleurs que si on applique une précontrainte uniforme à l'ensemble du domaine Ω ($\boldsymbol{\varpi}_1 = \cdots = \boldsymbol{\varpi}_P$), alors ses déformations locales sont nulles. En d'autres termes,

$$\mathbf{A}_1 + \cdots + \mathbf{A}_P = \mathbf{0}.$$

Les contraintes locales se déduisent de la règle de localisation (3.3), combinée à la loi de comportement (3.2b), ainsi qu'à la définition (3.1)

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \mathbf{A}(\mathbf{x}) : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \left[\mathbf{C}(\mathbf{x}) : \mathbf{A}_\alpha(\mathbf{x}) + \chi_\alpha(\mathbf{x})\,\mathbf{I}\right] : \boldsymbol{\varpi}_\alpha,$$

d'où l'on déduit l'expression des contraintes macroscopiques

$$\boldsymbol{\Sigma} = \overline{\boldsymbol{\sigma}} = \overline{\mathbf{C} : \mathbf{A}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \overline{\mathbf{C} : \mathbf{A}_\alpha + \chi_\alpha \mathbf{I}} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{B}_\alpha : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \tag{3.4}$$

en introduisant la raideur macroscopique classique $\mathbf{C}^{\text{hom}}$, ainsi que les tenseurs $\mathbf{B}_\alpha$, d'ordre 4

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} = \overline{\mathbf{C} : \mathbf{A}}, \qquad\qquad \mathbf{B}_\alpha = \overline{\mathbf{C} : \mathbf{A}_\alpha + \chi_\alpha \mathbf{I}}.$$

Par analogie avec les milieux poreux, pour lesquels le coefficient de Biot b_α relie la contrainte macroscopique à la pression dans le fluide, le tenseur $\mathbf{B}_\alpha$ est dénommé tenseur de Biot.

La seule loi de comportement (3.4) n'est pas suffisante, puisqu'elle ne fournit qu'une relation, pour $(P+1)$ paramètres de chargement. L'égalité (3.4) est donc complétée en introduisant P variables de déformation, associées aux précontraintes $\boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \boldsymbol{\varpi}_P$. Ces variables sont notées $\mathbf{E}_1, \ldots, \mathbf{E}_P$; elles sont identifiées en écrivant la densité d'énergie potentielle macroscopique du milieu précontraint

$$\mathbf{E}_\alpha = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \boldsymbol{\varpi}_\alpha}, \qquad\qquad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\boldsymbol{\varpi} : \boldsymbol{\varepsilon}}.$$

A l'équilibre, l'énergie E_{pot} réalise le minimum sur l'ensemble $\mathbb{K}(\mathbf{E})$ des champs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ cinématiquement admissibles avec la déformation macroscopique $\mathbf{E}$ (Salençon, 2002)

$$\mathbb{K}(\mathbf{E}) = \left\{ \boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} + \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}}\right)^T\right], \mathbf{u}_{|\partial\Omega}(\mathbf{x}) = \mathbf{E}\cdot\mathbf{x} \right\}.$$

Pour déterminer l'expression des variables $\mathbf{E}_\alpha$, on considère deux chargements Q et $Q + \delta Q$ voisins

$$Q = (\mathbf{E}, \boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \boldsymbol{\varpi}_P), \qquad\qquad \delta Q = (\mathbf{0}, \delta\boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \delta\boldsymbol{\varpi}_P),$$

et on calcule la différence d'énergie élastique entre les configurations d'équilibre correspondant à ces deux chargements. Soit $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ la solution du problème (3.2a) – (3.2d) pour le chargement Q. A l'équilibre sous le nouveau chargement $Q + \delta Q$, la déformation vaut $\boldsymbol{\varepsilon} + \delta\boldsymbol{\varepsilon}$, et la variation d'énergie élastique est

$$\delta E_{\text{pot}} = \overline{(\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} + \boldsymbol{\varpi}) : \delta\boldsymbol{\varepsilon}} + \sum_{\alpha=1}^{P} \overline{\chi_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}} : \delta\boldsymbol{\varpi}_\alpha.$$

Le premier terme est la variation d'énergie élastique autour de la configuration d'équilibre sous le chargement Q, pour le champ d'essai $\delta\boldsymbol{\varepsilon}$. Cette première variation

est évidemment nulle, puisque $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varpi}$ réalise l'équilibre (le lemme de Hill permet également de retrouver ce résultat). On obtient donc l'expression de la variable de déformation $\mathbf{E}_\alpha$ associée au paramètre de chargement $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$

$$\mathbf{E}_\alpha = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \boldsymbol{\varpi}_\alpha} = \overline{\chi_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}}. \tag{3.5}$$

Cette expression étant établie, on obtient aisément la loi de comportement reliant $\mathbf{E}_\alpha$ aux $(P+1)$ paramètres de chargement. Ainsi, par intégration de la règle de localisation (3.3)

$$\mathbf{E}_\alpha = \overline{\chi_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}} = \overline{\chi_\alpha \mathbf{A}} : \mathbf{E} + \sum_{\beta=1}^{P} \overline{\chi_\alpha \mathbf{A}_\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta = \mathbf{B}'_\alpha : \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta, \tag{3.6}$$

en posant

$$\mathbf{B}'_\alpha = \overline{\chi_\alpha \mathbf{A}}, \qquad \mathbf{D}_{\alpha\beta} = -\overline{\chi_\alpha \mathbf{A}_\beta}. \tag{3.7}$$

Les relations (3.4) et (3.6) définissent le comportement macroscopique (homogénéisé) du milieu hétérogène, précontraint Ω. Outre la symétrie du tenseur d'élasticité homogénéisé $\mathbf{C}^{\text{hom}}$ (Dormieux *et coll.*, 2006), on peut montrer les propriétés suivantes (voir annexe E)

$$\mathbf{B}'_\alpha = \mathbf{B}_\alpha^T, \qquad \mathbf{D}_{\beta\alpha} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}^T, \tag{3.8}$$

de sorte que les lois de comportement macroscopiques s'écrivent finalement

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{B}_\alpha : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \qquad \mathbf{E}_\alpha = \mathbf{B}_\alpha^T : \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta. \tag{3.9}$$

Pour conclure ce paragraphe, remarquons que les coefficients de Biot ne sont pas indépendants. En effet, d'après (3.7), on a d'une part

$$\mathbf{B}_1 + \cdots + \mathbf{B}_P = \overline{(\chi_1 + \cdots + \chi_P)\,\mathbf{A}} = \overline{\mathbf{A}} = \mathbf{I}, \tag{3.10}$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 : \mathbf{C}_1 + \cdots + \mathbf{B}_P : \mathbf{C}_P &= \mathbf{C}_1 : \mathbf{B}'_1 + \cdots + \mathbf{C}_P : \mathbf{B}'_P \\ &= \overline{(\chi_1 \mathbf{C}_1 + \cdots + \chi_P \mathbf{C}_P) : \mathbf{A}} = \overline{\mathbf{C} : \mathbf{A}} = \mathbf{C}^{\text{hom}}. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Lorsque le matériau est biphasique, ces relations permettent d'exprimer $\mathbf{B}_1$ et $\mathbf{B}_2$ en fonction de $\mathbf{C}^{\text{hom}}$

$$\mathbf{B}_1 = \left(\mathbf{C}^{\text{hom}} - \mathbf{C}_2\right) : (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2)^{-1}, \qquad \mathbf{B}_2 = \left(\mathbf{C}^{\text{hom}} - \mathbf{C}_1\right) : (\mathbf{C}_2 - \mathbf{C}_1)^{-1}. \tag{3.12}$$

On montre de la même façon les relations

$$\sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{D}_{\beta\alpha} = \mathbf{0}, \qquad \sum_{\beta=1}^{P} \mathbf{C}_\beta : \mathbf{D}_{\beta\alpha} = f_\alpha \mathbf{I} - \mathbf{B}_\alpha. \tag{3.13}$$

3.1.2 Densité d'énergie potentielle macroscopique

Son expression s'obtient en insérant dans la définition microscopique

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\boldsymbol{\varpi} : \boldsymbol{\varepsilon}},$$

la règle de localisation (3.3). On obtient alors, tous calculs faits, et en utilisant les relations (E.3) et (E.4)

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{E} : \mathbf{B}_\alpha : \boldsymbol{\varpi}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta. \tag{3.14}$$

Outre les lois de comportement (3.5), on retrouve la relation habituelle suivante

$$\boldsymbol{\Sigma} = \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial \mathbf{E}}.$$

3.1.3 Isotropie statistique

Lorsque le milieu hétérogène considéré est statistiquement isotrope, les tenseurs $\mathbf{C}^{\text{hom}}$, $\mathbf{B}_\alpha$ et $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ se décomposent sur les tenseurs $\mathbf{J}$ et $\mathbf{K}$

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} = d\kappa^{\text{hom}}\mathbf{J} + 2\mu^{\text{hom}}\mathbf{K}, \qquad \mathbf{B}_\alpha = b_\alpha\mathbf{J} + b_\alpha^{\text{d}}\mathbf{K}, \qquad \mathbf{D}_{\alpha\beta} = \frac{1}{dN_{\alpha\beta}}\mathbf{J} + \frac{1}{2N_{\alpha\beta}^{\text{d}}}\mathbf{K},$$

où $d = 3$ en élasticité tridimensionnelle, $d = 2$ en déformations planes ; les notations b_α et $N_{\alpha\beta}$ sont adoptées par analogie avec les milieux poreux (voir ci-après). Posons également

$$\boldsymbol{\Sigma}^{\text{d}} = \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{d}(\operatorname{tr}\boldsymbol{\Sigma})\,\mathbf{i}, \qquad p_\alpha = -\frac{1}{d}\operatorname{tr}\boldsymbol{\varpi}_\alpha, \qquad \boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\text{d}} = \boldsymbol{\varpi}_\alpha + p_\alpha\,\mathbf{i},$$
$$\mathbf{E}^{\text{d}} = \mathbf{E} - \frac{1}{d}(\operatorname{tr}\mathbf{E})\,\mathbf{i}, \qquad \mathbf{E}_\alpha^{\text{d}} = \mathbf{E}_\alpha - \frac{1}{d}(\operatorname{tr}\mathbf{E}_\alpha)\,\mathbf{i},$$

de sorte que les lois de comportement (3.9) s'écrivent

$$\frac{1}{d}\operatorname{tr}\boldsymbol{\Sigma} = \kappa^{\text{hom}}\operatorname{tr}\mathbf{E} - \sum_{\alpha=1}^{P} b_\alpha p_\alpha, \tag{3.15a}$$

$$\boldsymbol{\Sigma}^{\text{d}} = 2\mu^{\text{hom}}\mathbf{E}^{\text{d}} + \sum_{\alpha=1}^{P} b_\alpha^{\text{d}}\boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\text{d}}, \tag{3.15b}$$

$$\operatorname{tr}\mathbf{E}_\alpha = b_\alpha\operatorname{tr}\mathbf{E} + \sum_{\beta=1}^{P}\frac{p_\beta}{N_{\alpha\beta}}, \tag{3.15c}$$

$$\mathbf{E}_\alpha^{\text{d}} = b_\alpha^{\text{d}}\mathbf{E}^{\text{d}} - \sum_{\beta=1}^{P}\frac{\boldsymbol{\varpi}_\beta^{\text{d}}}{2N_{\alpha\beta}^{\text{d}}}, \tag{3.15d}$$

et l'expression de la densité d'énergie potentielle (3.14) devient

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\kappa^{\text{hom}}(\operatorname{tr}\mathbf{E})^2 - \sum_{\alpha=1}^{P} b_\alpha p_\alpha \operatorname{tr}\mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P}\frac{p_\alpha p_\beta}{N_{\alpha\beta}} + \mu^{\text{hom}}\mathbf{E}^{\text{d}} : \mathbf{E}^{\text{d}}$$
$$+ \sum_{\alpha=1}^{P} b_\alpha^{\text{d}}\boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\text{d}} : \mathbf{E}^{\text{d}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P}\frac{\boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\text{d}} : \boldsymbol{\varpi}_\beta^{\text{d}}}{2N_{\alpha\beta}^{\text{d}}}.$$

3.1.4 Le cas particulier des milieux poreux

3.1.4.1 Lois de comportement macroscopiques

Les phases d'un milieu poreux (non nécessairement isotrope) sont d'une part les N familles de pores (numérotées de $\alpha = 1$ à $\alpha = N$) occupées par des fluides éventuellement différents (et donc soumises à des pressions différentes), et d'autre part, les phases solides, que l'on supposera libres de précontrainte. Notant p_α la pression dans la famille de pores $\alpha = 1, \ldots, N$, la précontrainte $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ a alors pour expression

$$\boldsymbol{\varpi}_\alpha = -p_\alpha \, \mathbf{i},$$

d'où l'on déduit tout d'abord l'expression de la contrainte macroscopique (3.9)

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} - \sum_{\alpha=1}^{N} \left(\mathbf{B}_\alpha : \mathbf{i} \right) p_\alpha.$$

On montre ensuite que la variable de déformation associée au paramètre de chargement p_α n'est plus $\mathbf{E}_\alpha$, mais $\operatorname{tr} \mathbf{E}_\alpha$, qui n'est autre que la variation de volume de la phase α, rapportée au volume total du domaine Ω, sous l'effet du chargement $(\mathbf{E}, p_1, \ldots, p_N)$

$$\operatorname{tr} \mathbf{E}_\alpha = \frac{\Delta V_\alpha}{V}, \qquad V = |\Omega|, \qquad V_\alpha = |\Omega_\alpha|.$$

La loi de comportement régissant cette nouvelle variable de déformation est obtenue par contraction de la deuxième égalité de (3.9)

$$\operatorname{tr} \mathbf{E}_\alpha = \mathbf{i} : \mathbf{E}_\alpha = \left(\mathbf{B}_\alpha : \mathbf{i} \right)^T : \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{i} : \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta = \left(\mathbf{B}_\alpha : \mathbf{i} \right)^T : \mathbf{E} + \sum_{\beta=1}^{N} \left(\mathbf{i} : \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \mathbf{i} \right) p_\beta.$$

Les expressions précédentes se simplifient lorsque le milieu poreux est statistiquement isotrope (voir les notations adoptées au paragraphe 3.1.3)

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} - \sum_{\alpha=1}^{N} b_\alpha p_\alpha \, \mathbf{i}, \qquad \operatorname{tr} \mathbf{E}_\alpha = b_\alpha \operatorname{tr} \mathbf{E} + \sum_{\beta=1}^{N} \frac{p_\beta}{N_{\alpha\beta}},$$

où l'on reconnaît les lois de comportement classiques d'un milieu poreux non saturé (Coussy, 2010), qui apparaît donc bien comme un cas particulier de la classe de matériaux considérés ici.

Finalement, on remarque que si la phase solide (s) est homogène, et si tous les pores sans distinction sont associés à la *même* phase (p), alors l'équation (3.12) s'applique, puisqu'on a un milieu biphasique, et (Dormieux *et coll.*, 2002)

$$\mathbf{B}_\text{p} = \mathbf{I} - \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{C}_\text{s}^{-1},$$

soit encore, dans le cas où le milieu est statistiquement isotrope

$$b_\text{p} = 1 - \frac{\kappa^{\text{hom}}}{\kappa_\text{s}}, \tag{3.16}$$

qui n'est autre que la relation de Biot (Coussy, 2010, équation (4.14)).

De même, lorsque la phase solide (indice s, correspondant à $\alpha = N+1 = P$) est homogène, et le réseau poral est constitué de $N = P-1$ familles, on a d'après (3.13), pour $\alpha = 1, \ldots, N$

$$\mathbf{D}_{\mathrm{s},\alpha} = -\left(\mathbf{D}_{1,\alpha} + \cdots + \mathbf{D}_{N,\alpha}\right), \qquad \mathbf{C}_\mathrm{s} : \mathbf{D}_{\mathrm{s},\alpha} = f_\alpha \mathbf{I} - \mathbf{B}_\alpha,$$

d'où l'on déduit finalement la relation

$$\mathbf{D}_{1,\alpha} + \cdots + \mathbf{D}_{N,\alpha} = \mathbf{C}_\mathrm{s}^{-1} : \left(\mathbf{B}_\alpha - f_\alpha \mathbf{I}\right),$$

soit encore, en projection sphérique (pour un milieu statistiquement isotrope)

$$\frac{1}{N_{1,\alpha}} + \cdots + \frac{1}{N_{N,\alpha}} = \frac{b_\alpha - f_\alpha}{\kappa_\mathrm{s}},$$

qui correspond encore une fois à une relation connue (voir par exemple Coussy, 2010, équation 7.39).

3.1.4.2 L'hypothèse d'isodéformation des pores

Lorsque l'espace poral est constitué de plusieurs familles de pores, les relations précédentes ne permettent pas de déterminer la valeur des coefficients de Biot associés à chacune de ces familles. En effet, l'équation (3.7) montre qu'il est nécessaire d'estimer les déformations moyennes dans chaque famille de pores, sous l'effet d'une déformation macroscopique hydrostatique. Or, les schémas classiques d'homogénéisation ne permettent pas de proposer des estimations différentes pour les déformations de phases ayant la même raideur.

Il est donc naturel d'admettre, au moins en première approximation, que les déformations moyennes sont identiques dans toutes les familles de pores

$$\frac{1}{|\Omega_\alpha|}\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} \mathbf{A}\left(\mathbf{x}\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{x} = \frac{1}{|\Omega_\beta|}\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\beta} \mathbf{A}\left(\mathbf{x}\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{x},$$

pour α, β correspondant à deux familles de pores. Cette hypothèse minimaliste constitue l'hypothèse d'isodéformation des pores. On obtient alors, en insérant la relation précédente dans (3.7)

$$\mathbf{B}_\alpha = \xi_\alpha \mathbf{B}_\mathrm{p}, \tag{3.17}$$

où $\mathbf{B}_\mathrm{p}$ désigne le tenseur de Biot total du réseau poral, et ξ_α la proportion de pores de la famille α

$$\mathbf{B}_\mathrm{p} = \sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{B}_\beta, \qquad \xi_\alpha = \frac{f_\alpha}{\sum_{\beta=1}^{N} f_\beta},$$

où les sommes en β sont étendues aux N familles de pores. En projection sphérique, la relation précédente s'écrit $b_\alpha = \xi_\alpha b_\mathrm{p}$, et la relation de Biot (3.16) permet alors d'obtenir une estimation des coefficients de Biot partiels.

L'hypothèse d'isodéformation des pores, bien que naturelle, n'est pas justifiée théoriquement. Ainsi, lorsque le réseau poral est constitué de deux familles aux échelles séparées, on montre (voir notamment l'équation (C.12) de l'annexe C) que les gros pores se déforment plus que les petits pores, et que les valeurs des coefficients de Biot s'écartent des prédictions (3.17). L'objet de ce chapitre est de quantifier ces écarts, par exemple dans le but d'améliorer les prédictions du retrait de séchage (voir ci-après).

3.1.4.3 Séchage d'un matériau poreux

Le séchage d'un matériau poreux constitue un problème modèle dans lequel interviennent explicitement les valeurs des coefficients de Biot associés à chaque famille de pores. L'hypothèse d'isodéformation des pores (ou toute approche alternative) joue donc un rôle central dans ce problème, dont les aspects thermodynamiques ne sont qu'évoqués (pour un exposé complet, voir Coussy et Brisard, 2009).

On considère un solide poreux, initialement saturé en liquide (fluide mouillant, indice ℓ), et progressivement envahi par un gaz (fluide non-mouillant, indice g) du fait de sa mise en équilibre avec l'atmosphère, dont l'humidité relative est notée h_{rel}. La loi de Kelvin s'écrit alors (Coussy, 2010, paragraphe 8.2.1)

$$p_\ell - p_{\text{g}} = \frac{RT}{v_\ell} \ln h_{\text{rel}},$$

où R désigne la constante des gaz parfaits, T la température, et v_ℓ le volume molaire du liquide.

Le problème est simplifié en considérant une morphologie du type de celle présentée sur la figure 3.1, mais contenant seulement deux populations de pores sphériques, de rayons respectifs $a_1 < a_2$. On suppose de plus que la pression du gaz est telle que les petits pores sont saturés en liquide, tandis que les gros pores sont remplis de gaz. D'après la loi de Laplace, cela signifie que

$$p_{\text{g}} - p_\ell = \frac{2\gamma_{\text{g}\ell}}{r}, \tag{3.18}$$

en notant $\gamma_{\text{g}\ell}$ la densité surfacique d'énergie de l'interface entre les fluides mouillant et non-mouillant, et r le rayon d'accès aux petits pores. La loi de comportement (3.15a) s'écrit par ailleurs

$$\frac{1}{d} \operatorname{tr} \boldsymbol{\Sigma} = \kappa^{\text{hom}} \operatorname{tr} \mathbf{E} - b_1 \left(p_\ell - \frac{2\gamma_{\text{s}\ell}}{a_1} \right) - b_2 \left(p_{\text{g}} - \frac{2\gamma_{\text{sg}}}{a_2} \right),$$

où $p_\alpha - 2\gamma_{\text{s}\alpha}/a_\alpha$ est la pression effectivement transmise au solide par le fluide (le terme en $\gamma_{\text{s}\alpha}$ tenant compte de la loi de Laplace à l'interface solide-fluide). En supposant le solide libre de contrainte

$$\operatorname{tr} \mathbf{E} = \frac{b_1}{\kappa^{\text{hom}}} \left(p_\ell - \frac{2\gamma_{\text{s}\ell}}{a_1} \right) + \frac{b_2}{\kappa^{\text{hom}}} \left(p_{\text{g}} - \frac{2\gamma_{\text{sg}}}{a_2} \right),$$

qui est l'expression de la déformation macroscopique induite par la présence des fluides. En notant b le coefficient de Biot total, on obtient l'expression de la déformation volumique totale

$$\operatorname{tr} \mathbf{E} = \frac{b}{\kappa^{\text{hom}}} p_{\text{g}} + \frac{RTb_1}{v_\ell \kappa^{\text{hom}}} \ln h_{\text{rel}} - \frac{2}{\kappa^{\text{hom}}} \left(\frac{b_1 \gamma_{\text{s}\ell}}{a_1} + \frac{b_2 \gamma_{\text{sg}}}{a_2} \right). \tag{3.19}$$

Le solide poreux est initialement saturé en liquide, et en répétant le raisonnement précédent, la déformation volumique initiale s'écrit

$$\operatorname{tr} \mathbf{E} = \frac{b}{\kappa^{\text{hom}}} p_\ell - \frac{2\gamma_{\text{s}\ell}}{\kappa^{\text{hom}}} \left(\frac{b_1}{a_1} + \frac{b_2}{a_2} \right). \tag{3.20}$$

En soustrayant (3.20) à (3.19), et en tenant compte de ce que dans (3.19), le gaz est à pression atmosphérique, tandis que dans (3.20), le liquide est à pression atmosphérique, on obtient finalement la déformation volumique macroscopique engendrée par le séchage

$$\frac{RTb_1}{v_\ell \kappa^{\text{hom}}} \ln h_{\text{rel}} - \frac{2b_2\gamma_{\ell\text{g}}}{a_2\kappa^{\text{hom}}} \cos\theta, \tag{3.21}$$

où l'angle de mouillage θ et la relation de Young ($\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\ell\text{g}} \cos\theta + \gamma_{\text{s}\ell}$) ont été introduits. La déformation (3.21) est négative puisque $h_{\text{rel}} \leq 1$: il s'agit comme annoncé d'un retrait. Son amplitude est affectée par la distribution de taille des pores de quatre façons.

1. Tout d'abord, d'après la loi de Laplace (3.18), la valeur de la pression capillaire dépend du rayon d'accès r aux pores. Cet effet est aisément pris en compte.
2. Ensuite, le module de compression homogénéisé κ^{hom} dépend de la distribution de taille des pores, ce qui modifie la valeur de la déformation de retrait (3.21). Il a été montré au chapitre 2 que cet effet est faible.
3. Par ailleurs, dans les gros pores, le remplacement du liquide par le gaz modifie la valeur de la tension superficielle à l'interface solide-fluide, ce qui se traduit par le second terme de (3.21).
4. Finalement, les deux termes de la déformation de retrait (3.21) sont proportionnels aux coefficients de Biot partiels b_1 et b_2. Une première estimation de ce retrait peut être proposée dans le cadre de l'hypothèse d'isodéformation des pores

$$\left(\frac{RTf_1}{v_\ell} \ln h_{\text{rel}} - \frac{2f_2\gamma_{\ell\text{g}}}{a_2} \cos\theta\right)\left(\frac{1}{\kappa^{\text{hom}}} - \frac{1}{\kappa_{\text{s}}}\right),$$

où κ_{s} désigne le module de compression de la matrice solide (supposée homogène). Le problème est alors de savoir si l'expression ci-dessus sur- ou sous-estime l'amplitude du retrait. Il faut pour cela proposer une estimation des coefficients de Biot qui dépasse l'hypothèse d'isodéformation des pores.

3.2 Polarisation des milieux élastiques précontraints

Dans ce paragraphe, le principe de Hashin et Shtrikman (1962), énoncé au chapitre 1, est étendu au cas des matériaux précontraints. Les raisonnements, calqués sur ceux de Talbot et Willis (1985) mais restreints à l'élasticité *linéaire*, sont présentés au paragraphe 3.2.1. Les résultats obtenus se généralisent sans difficulté à l'élasticité non-linéaire (au prix de l'introduction d'une transformée de Legendre-Fenchel).

En adoptant au paragraphe 3.2.2 un champ de polarisation constant par phase (les valeurs de ce champ étant de plus déterministes), on obtient une borne sur la densité d'énergie potentielle macroscopique du solide précontraint. Ces bornes sont explicitées au paragraphe 3.2.3 lorsque toutes les phases sont localement isotropes. Comme pour les modules d'élasticité homogénéisés, le calcul fait intervenir des fonctions de corrélation à deux points, et donc indirectement – dans le cas d'un milieu poreux – la distribution de taille des pores. Malheureusement, ces fonctions de corrélation disparaissent lorsque le milieu est statistiquement isotrope. Les résultats coïncident alors avec ceux qui auraient été obtenus dans l'hypothèse d'isodéformation des pores, dont on propose donc une interprétation variationnelle.

On montrera au paragraphe 3.2.4 que les coefficients de couplage $\mathbf{B}_\alpha$ et $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ satisfont des inégalités qui ne sont pas explicites, puisqu'elles font intervenir une combinaison quadratique des propriétés homogénéisées, sans que l'une d'entre elles puisse être isolée. Des *estimations* au sens de Hashin et Shtrikman peuvent toutefois être obtenues. Ces estimations coïncident avec celles de Mori et Tanaka, en adoptant l'hypothèse d'isodéformation des pores.

3.2.1 Extension aux milieux précontraints du principe variationnel de Hashin et Shtrikman

Les développements proposés dans ce paragraphe sont très proches du formalisme général développé par Talbot et Willis (1985). Des raisonnements très semblables ont été proposés par Pichler et Dormieux (2008) dans le cadre de la poroélasticité, mais les coefficients de couplage poroélastiques ne sont pas invoqués explicitement.

On introduit à nouveau un milieu élastique de référence, de raideur $\mathbf{C}_0$, que l'on supposera plus rigide que l'ensemble des phases en présence. En d'autres termes, pour tous tenseurs symétriques $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\tau}$,

$$\frac{1}{2}\left\{\boldsymbol{\varepsilon} - \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right]^{-1} : \boldsymbol{\tau}\right\} : \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right] : \left\{\boldsymbol{\varepsilon} - \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right]^{-1} : \boldsymbol{\tau}\right\} \leq 0,$$

cette inégalité étant vérifiée en tout point $\mathbf{x} \in \Omega$ du domaine considéré. On obtient donc en développant

$$\frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) : \boldsymbol{\varepsilon} \leq \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau} : \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right]^{-1} : \boldsymbol{\tau}, \tag{3.22}$$

l'égalité étant obtenue pour $\boldsymbol{\tau} = \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right] : \boldsymbol{\varepsilon}$. L'inégalité précédente est valable quels que soient les tenseurs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et de polarisation $\boldsymbol{\tau}$. On peut notamment considérer que $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\tau}$ sont des champs de tenseurs, et calculer alors la moyenne volumique de l'expression (3.22)

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} \leq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}},$$

soit

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\boldsymbol{\varpi} : \boldsymbol{\varepsilon}} \leq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\left(\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}\right) : \boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}}.$$

En prenant la borne inférieure (qui existe) sur l'ensemble des champs de déformation cinématiquement admissibles avec la déformation macroscopique $\mathbf{E}$

$$\min_{\boldsymbol{\varepsilon} \in \mathbb{K}(\mathbf{E})} \left\{\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\boldsymbol{\varpi} : \boldsymbol{\varepsilon}}\right\} \leq \min_{\boldsymbol{\varepsilon} \in \mathbb{K}(\mathbf{E})} \left\{\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{\left(\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}\right) : \boldsymbol{\varepsilon}}\right\} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}}.$$

Le membre de gauche correspond à la densité d'énergie potentielle macroscopique du milieu hétérogène, précontraint Ω. Par ailleurs, $\boldsymbol{\tau}$ étant dans un premier temps fixé, la borne inférieure du membre de droite est atteinte lorsque $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le champ de déformation dans le milieu homogène de référence, soumis à la déformation macroscopique $\mathbf{E}$, et

à la précontrainte $(\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau})$. Introduisant l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0$ d'ordre 4 associé au matériau $\mathbf{C}_0$ et au domaine Ω, la borne inférieure du membre de droite est donc réalisée lorsque

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{E} - \boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast (\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}),$$

et est égale à

$$\min_{\boldsymbol{\varepsilon} \in \mathbb{K}(\mathbf{E})} \left\{ \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}} + \overline{(\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}) : \boldsymbol{\varepsilon}} \right\} = \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\overline{(\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau}) : [\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast (\boldsymbol{\varpi} + \boldsymbol{\tau})]},$$

où la relation $\overline{(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}) : \mathbf{C}_0 : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})}$ a été utilisée (voir annexe B, équation (B.4)). On note que dans les expressions précédentes, $\boldsymbol{\tau}$ est arbitraire, et peut donc être remplacé par $\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\varpi}$. En rassemblant les résultats précédents, on obtient alors

$$E_{\text{pot}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\overline{(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\varpi}) : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)^{-1} : (\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\varpi})} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})}, \quad (3.23)$$

la densité d'énergie potentielle macroscopique E_{pot} étant donnée par l'expression (3.14).

L'inégalité ci-dessus, vraie pour tout champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$, constitue la généralisation aux milieux précontraints du principe de Hashin et Shtrikman (1962). On note que si le milieu de référence $\mathbf{C}_0$ est plus souple que l'ensemble des phases en présence, le principe subsiste, mais l'inégalité (3.23) change de signe.

3.2.2 Bornes de type Hashin et Shtrikman

On obtient dans ce paragraphe des bornes sur l'énergie potentielle macroscopique d'un milieu précontraint en suivant une démarche en tous points semblable à celle de Willis (1977). Celle-ci a été rappelée au paragraphe 1.3.4 du chapitre 1, on se contente donc d'en signaler ici les points essentiels. Dans ce paragraphe, le milieu hétérogène est supposé statistiquement isotrope.

On adopte à nouveau une polarisation constante par phase, que l'on met sous la forme (1.19)

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{P} \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \boldsymbol{\tau}_\alpha,$$

où les $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ sont *déterministes*. Avec ce choix des polarisations, l'inégalité (3.23) se met sous une forme proche de (1.20)

$$E_{\text{pot}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha) : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha) - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\tau}_\beta, \quad (3.24)$$

où le tenseur d'influence $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ a été introduit au chapitre 1 (équation (1.21)). L'inégalité précédente est vraie pour toute réalisation, elle l'est donc également en moyenne (d'ensemble) ; par ailleurs, les tenseurs $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ étant déterministes, seul le dernier terme est

aléatoire dans le membre de droite. Lorsque le milieu est statistiquement isotrope, sa moyenne est donnée par la relation (1.28) et on obtient

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right) : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right) + \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\tau}_\alpha, \quad (3.25)$$

dont l'optimisation par rapport aux tenseurs de polarisation $\boldsymbol{\tau}_1, \ldots, \boldsymbol{\tau}_P$ conduit aux bornes cherchées. On voit que, comme pour les milieux non précontraints, les fonctions de corrélation à deux points contenues dans les tenseurs $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ disparaissent après passage à la moyenne statistique. L'approche de Hashin et Shtrikman ne permet donc pas de prendre en compte un contraste de taille entre inclusions, et il est facile de se convaincre que les estimations obtenues ici sont confondues avec les estimations de Mori et Tanaka dans le cadre de l'hypothèse d'isodéformation des pores.

L'optimisation de l'inégalité (3.25) est détaillée au paragraphe E.2.1 de l'annexe E ; ils conduisent à la majoration suivante

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{hs}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{E} : \mathbf{B}_\alpha^{\text{hs}} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{hs}} : \boldsymbol{\varpi}_\beta, \quad (3.26)$$

en posant

$$\mathbf{C}^{\text{hs}} = \mathbf{C}_0 + \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}}, \quad (3.27a)$$

$$\mathbf{B}_\alpha^{\text{hs}} = f_\alpha \mathbf{Q} : \mathbf{L}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1}, \quad (3.27b)$$

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{hs}} = f_\alpha \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} \mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \left(\delta_{\alpha\beta}\mathbf{I} - \mathbf{B}_\beta^{\text{hs}}\right), \quad (3.27c)$$

où $\mathbf{L}_\alpha$ (resp. $\mathbf{Q}$) est défini par (E.6) (resp. (E.8a)).

Comme leurs contreparties exactes, les estimations $\mathbf{C}^{\text{hs}}$ et $\mathbf{B}_\alpha^{\text{hs}}$ et $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{hs}}$ jouissent des propriétés (3.10) et (3.11) (voir annexe E.2.2).

3.2.3 Expression des bornes de Hashin et Shtrikman lorsque toutes les phases sont localement isotropes

Dans ce cas, on note $\kappa_\alpha, \mu_\alpha$ les modules de compression et cisaillement de la phase α. Il est commode d'introduire les composantes hydrostatique et déviatorique du tenseur d'Eshelby $\mathbf{S}_0 = \mathbf{P}_0 : \mathbf{C}_0$ relatif à une sphère plongée dans le milieu de référence

$$\mathbf{S}_0 = S_0\mathbf{J} + S_0^{\text{d}}\mathbf{K},$$

avec

$$S_0 = \frac{d\kappa_0}{d\kappa_0 + 2\left(d-1\right)\mu_0}, \qquad S_0^{\text{d}} = \frac{2d}{d+2}\frac{\kappa_0 + 2\mu_0}{d\kappa_0 + 2\left(d-1\right)\mu_0},$$

et de décomposer les tenseurs $\mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0$ sur la base $\mathbf{J}, \mathbf{K}$

$$\mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 = \zeta_\alpha\mathbf{J} + \eta_\alpha\mathbf{K}, \qquad \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{P}_0 = \overline{\zeta}\mathbf{J} + \overline{\eta}\mathbf{K},$$

en posant $\overline{\zeta} = \sum_\alpha f_\alpha \zeta_\alpha$ et $\overline{\eta} = \sum_\alpha f_\alpha \eta_\alpha$. Les expressions suivantes sont aisément déduites de (3.27a) – (3.27c)

$$\frac{\kappa^{\mathrm{hs}}}{\kappa_0} = 1 + \frac{1}{S_0}\frac{\overline{\zeta}}{1-\overline{\zeta}}, \qquad b_\alpha^{\mathrm{hs}} = f_\alpha \frac{1-\zeta_\alpha}{1-\overline{\zeta}}, \qquad \frac{1}{N_{\alpha\beta}^{\mathrm{hs}}} = \frac{S_0}{\kappa_0} f_\alpha \left(1-\zeta_\alpha\right)\left(\delta_{\alpha\beta} - b_\beta^{\mathrm{hs}}\right),$$
$$\frac{\mu^{\mathrm{hs}}}{\mu_0} = 1 + \frac{1}{S_0^{\mathrm{d}}}\frac{\overline{\eta}}{1-\overline{\eta}}, \quad b_\alpha^{\mathrm{d,hs}} = f_\alpha \frac{1-\eta_\alpha}{1-\overline{\eta}}, \quad \frac{1}{N_{\alpha\beta}^{\mathrm{d,hs}}} = \frac{S_0^{\mathrm{d}}}{\mu_0^{\mathrm{d}}} f_\alpha \left(1-\eta_\alpha\right)\left(\delta_{\alpha\beta} - b_\beta^{\mathrm{d,hs}}\right).$$

3.2.4 Interprétation des bornes

Le champ de polarisation minimisant (3.24) dépend linéairement des paramètres de chargement $(\mathbf{E}, \boldsymbol{\varpi}_1, \ldots, \boldsymbol{\varpi}_P)$, et la borne de l'énergie potentielle obtenue est donc une forme quadratique de ces paramètres de chargement

$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{E} : \mathbf{B}_\alpha : \boldsymbol{\varpi}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{D}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\varpi}_\beta \leq$$
$$\frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hs}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \mathbf{E} : \mathbf{B}_\alpha^{\mathrm{hs}} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\mathrm{hs}} : \boldsymbol{\varpi}_\beta. \quad (3.28)$$

Le problème est alors d'expliciter cette inégalité en termes de bornes portant sur les tenseurs $\mathbf{C}^{\mathrm{hom}}$, $\mathbf{B}_\alpha$ et $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ d'une part, et $\mathbf{C}^{\mathrm{hs}}$, $\mathbf{B}_\alpha^{\mathrm{hs}}$ et $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\mathrm{hs}}$ d'autre part. Ce problème est traité lorsque le milieu est statistiquement isotrope ; dans ce cas, les termes sphérique et déviatorique sont découplés, et (3.28) donne lieu aux deux inégalités (voir paragraphe 3.1.3)

$$\frac{1}{2}\left(\kappa^{\mathrm{hs}} - \kappa^{\mathrm{hom}}\right)(\operatorname{tr}\mathbf{E})^2 - \sum_{\alpha=1}^{P}\left(b_\alpha^{\mathrm{hs}} - b_\alpha\right) p_\alpha \operatorname{tr}\mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P}\left(\frac{1}{N_{\alpha\beta}^{\mathrm{hs}}} - \frac{1}{N_{\alpha\beta}}\right) p_\alpha p_\beta \geq 0,$$

$$\left(\mu^{\mathrm{hs}} - \mu^{\mathrm{hom}}\right)\mathbf{E}^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}} + \sum_{\alpha=1}^{P}\left(b_\alpha^{\mathrm{d,hs}} - b_\alpha^{\mathrm{d}}\right)\boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\mathrm{d}} : \mathbf{E}^{\mathrm{d}}$$
$$- \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P}\sum_{\beta=1}^{P}\left(\frac{1}{2N_{\alpha\beta}^{\mathrm{d,hs}}} - \frac{1}{2N_{\alpha\beta}^{\mathrm{d}}}\right)\boldsymbol{\varpi}_\alpha^{\mathrm{d}} : \boldsymbol{\varpi}_\beta^{\mathrm{d}} \geq 0.$$

En écrivant les matrices correspondant à ces formes quadratiques et en appliquant le critère de Sylvester – positivité des mineurs principaux (Gilbert, 1991) –, on obtient notamment

$$\kappa^{\mathrm{hom}} \leq \kappa^{\mathrm{hs}}, \qquad \mu^{\mathrm{hom}} \leq \mu^{\mathrm{hs}}, \qquad N_{\alpha\alpha} \leq N_{\alpha\alpha}^{\mathrm{hs}},$$

ainsi que, de façon moins directe

$$\left(b_\alpha - b_\alpha^{\mathrm{hs}}\right)^2 \leq \left(\kappa^{\mathrm{hs}} - \kappa^{\mathrm{hom}}\right)\left(\frac{1}{N_{\alpha\alpha}} - \frac{1}{N_{\alpha\alpha}^{\mathrm{hs}}}\right), \quad (3.29)$$

et

$$\left(\frac{1}{N_{\alpha\beta}}-\frac{1}{N^{\mathrm{hs}}_{\alpha\beta}}\right)^2 \leq \left(\frac{1}{N_{\alpha\alpha}}-\frac{1}{N^{\mathrm{hs}}_{\alpha\alpha}}\right)\left(\frac{1}{N_{\beta\beta}}-\frac{1}{N^{\mathrm{hs}}_{\beta\beta}}\right), \tag{3.30}$$

des relations similaires s'appliquant aux composantes déviatoriques μ^{hom}, b^{d}_{α} et $N^{\mathrm{d}}_{\alpha\beta}$. On voit donc que le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1962), généralisé aux milieux précontraints, ne permet pas d'établir une borne sur les coefficients de Biot[1], ni sur les modules de Biot croisés.

Lorsque les κ^{hs}, μ^{hs}, b^{hs}_{α} et $N^{\mathrm{hs}}_{\alpha\beta}$ sont connus (voir en particulier le paragraphe 3.2.2), les relations (3.29) et (3.30) fournissent toutefois des conditions de cohérence devant être satisfaites par exemple par une estimation des caractéristiques homogénéisées.

En tout état de cause, les expressions (3.27a), (3.27b) et (3.27c), si elles ne peuvent plus être qualifiées de bornes, peuvent toujours être considérées comme des estimations des propriétés macroscopiques. On parlera donc d'estimations au sens de Hashin et Shtrikman, ces dernières étant établies dans un cadre variationnel. Ces estimations coïncident avec le schéma de Mori et Tanaka lorqu'on y adjoint l'hypothèse d'isodéformation des pores.

***

Une extension aux milieux hétérogènes, élastiques et précontraints du principe de Hashin et Shtrikman a été présentée dans le paragraphe précédent. L'utilisation dans ce principe de champs de polarisation constants par phase permet d'obtenir des *estimations* de type Hashin et Shtrikman pour les coefficients et modules de Biot généralisés. Il faut renoncer, pour ces estimations, au statut de borne, certaines inégalités rigoureuses étant toutefois satisfaites par les estimations.

La question initialement posée en 3.1.4.3 reste toutefois en suspens, puisque – comme dans le cas des milieux non précontraints – seules les fractions volumiques sont prises en compte de façon quantitative par les estimations proposées. Ainsi, l'effet sur les coefficients poroélastiques de la distribution de taille des pores reste inaccessible, alors que l'hypothèse *ad-hoc* d'isodéformation des pores trouve dans les calculs qui précèdent une interprétation variationnelle.

Lorsque les échelles de tailles des pores sont séparées, on montre (voir chapitre 1, paragraphe 1.2.4) que l'effet que l'on cherche à quantifier est très important. Dans le paragraphe suivant, cette question est étudiée numériquement lorsqu'il n'y a plus séparation des échelles. Une réponse « exacte » est alors obtenue ; elle pourra servir de référence à des calculs moins précis, mais également moins lourds.

3.3 Calculs par éléments finis

3.3.1 Présentation du problème

On considère ici des milieux poreux dont la phase solide est homogène, tandis que les pores sont constitués de deux familles de tailles voisines (dans un rapport 1 : 2) dont on fait varier les fractions volumiques relatives (la porosité totale étant fixée).

[1] Bien entendu, dans le cas particulier d'un milieu poreux à phase solide homogène, la combinaison de la relation de Biot (3.16) et de la borne de Hashin et Shtrikman $\kappa^{\mathrm{hom}} \leq \kappa^{\mathrm{hs}}$ conduit à l'inégalité $b_{\mathrm{p}} \geq 1-\kappa^{\mathrm{hs}}/\kappa^{\mathrm{s}}$.

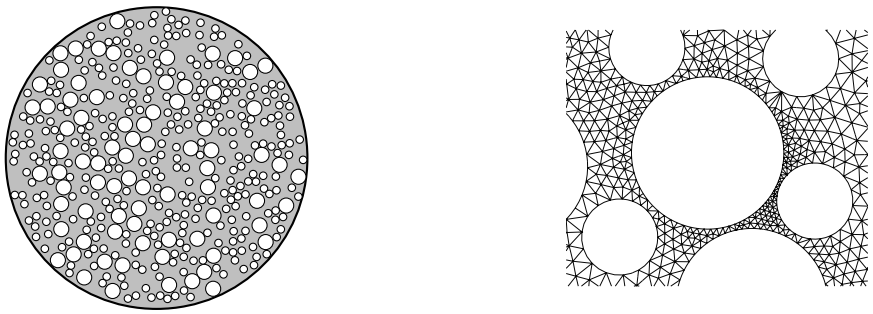


FIG. 3.2: L'une des configurations (`poreux2d06001`) calculée par éléments finis. Le rayon du domaine circulaire Ω est $R = 10.0$, la configuration contient $N_1 = 320$ pores de rayon $a_1 = 0.25$ ($f_1 = 0.2$), et $N_2 = 80$ pores de rayon $a_2 = 0.5$ ($f_2 = 0.2$). A droite, un agrandissement du maillage correspondant montre clairement le raffinement local, nécessaire dans les zones où les pores sont rapprochés.

Les coefficients poroélastiques moyens sont évalués par éléments finis. Afin d'assurer la représentativité statistique des calculs effectués, il est nécessaire de considérer un grand nombre de réalisations, ce qui peut conduire à des temps de calcul relativement longs ; c'est pourquoi l'étude numérique est conduite en dimension $d = 2$ (déformations planes). Par abus de langage, la terminologie « fraction volumique » sera conservée dans ce paragraphe.

L'approche stochastique adoptée ici est en tous points semblable à celle développée au paragraphe 2.3 du chapitre 2, et ne sera donc pas exposée avec autant de détails. Elle consiste à *i.* générer des réalisations, *ii.* calculer (ici, par éléments finis) les propriétés macroscopiques de chaque réalisation et *iii.* calculer les propriétés macroscopiques moyennes. Comme au paragraphe 2.3, la question de la taille du domaine modélisé se pose de façon cruciale si l'on cherche une bonne précision dans l'estimation des propriétés macroscopiques. On montrera toutefois que le schéma d'extrapolation introduit au paragraphe 2.3.3 conduit à des estimations fiables, tout en permettant de limiter la taille des domaines sur lesquels les calculs sont effectués.

Les microstructures considérées ici sont des assemblées de pores circulaires, plongées dans un domaine Ω circulaire (voir figure 3.2, gauche). Les pores sont répartis en deux familles

- les pores de la famille 1 ont un rayon $a_1 = 0.25$ et occupent une fraction volumique f_1,
- les pores de la famille 2 ont un rayon $a_2 = 0.50$ et occupent une fraction volumique f_2,

la porosité totale $f = f_1 + f_2$ étant fixée à $f = 0.4$. Le module de Young de la matrice est $E = 1.0$, son coefficient de Poisson $\nu = 0.3$.

Les calculs sont effectués à l'aide du logiciel aux éléments finis `Code_Aster`[2], développé par EDF, sur des microstructures maillées à l'aide du logiciel `Gmsh`[3] (Geuzaine et Remacle, 2009). Les 14000 configurations étudiées ici ont été générées à l'aide de simulations de type Monte-Carlo (Allen et Tildesley, 1987) ; la particularité de cette simulation

[2] `http://www.code-aster.org/`
[3] `http://geuz.org/gmsh/`

FIG. 3.3: Lorsque la taille des éléments est grande devant l'espace libre entre deux pores, les éléments générés dans la zone du « col » entre ces pores sont très allongés. Comme l'une des arêtes (à trois nœuds) épouse la frontière du pore, tandis que les deux autres sont rectilignes, les éléments générés peuvent être non-convexes, ce qui est illustré sur l'agrandissement (droite).

réside dans les conditions aux limites réfléchissantes sur la frontière circulaire du domaine (au lieu des conditions aux limites périodiques, plus classiques). Le choix d'une forme circulaire pour la frontière du domaine peut paraître surprenant. Il tient au fait que l'on souhaite confronter les calculs par éléments finis à des calculs par la méthode des inclusions polarisées, dont l'application demande que le domaine soit elliptique (voir chapitre 2).

Une fois les configurations générées, un deuxième programme crée les fichiers de commandes pour le mailleur et le solveur. Compte-tenu du nombre élevé (quatorze mille) de configurations calculées, une attention particulière a été portée à l'automatisation, et plus particulièrement au chaînage entre les divers programmes invoqués, ainsi qu'à la robustesse des fichiers de commandes créés (afin qu'aucun fichier ne soit rejeté par le mailleur ou le solveur).

La principale difficulté a consisté à s'assurer de la positivité du jacobien de la transformation de l'élément T6 de référence sur l'élément réel. En effet, si le calcul d'une microstructure telle que celle représentée sur la figure 3.2 est effectué à l'aide d'éléments finis linéaires (T3), l'erreur est dominée par la (mauvaise) discrétisation de la frontière des pores. Afin d'obtenir des résultats fiables numériquement, sans augmenter de façon inconsidérée le nombre de degrés de liberté de chaque simulation, il est essentiel d'utiliser des éléments finis quadratiques (T6), qui suivent beaucoup plus fidèlement les bords des pores. Dans ce cas, la proximité excessive de deux pores peut engendrer la création de mailles très aplaties, dont les arêtes (courbes) risquent de s'interpénétrer (voir figure 3.3), le jacobien de la transformation devenant alors négatif (ce qui conduit à un rejet par le solveur). Cette difficulté a été surmontée en raffinant localement le maillage (voir figure 3.2, droite), grâce aux fonctionnalités très souples de `Gmsh`.

La taille des mailles est déterminée au moyen de calculs préalables, et fixée à $h = 0.1$ (soit $h/a_1 = 0.4$). La densité du maillage ainsi généré permet d'assurer que la précision du calcul déterministe (sur *une* configuration) est compatible avec l'erreur statistique (dispersion des résultats obtenus sur une *série* de configurations).

Le calcul en lui-même (en élasticité linéaire) est très simple. On impose des conditions aux limites en déplacement le long du bord extérieur du domaine

$$u_x = E_{xx}x + E_{xy}y, \qquad u_y = E_{xy}x + E_{yy}y,$$

et en effort à la frontière des pores (pression p_1 au bord des petits pores, p_2 au bord des grands pores). En fixant successivement l'un des cinq paramètres de chargement E_{xx}, E_{yy}, E_{xy}, p_1, et p_2 à un (les autres étant nuls), on génère cinq cas de charge qui permettent d'accéder à toutes les composantes du tenseur d'élasticité homogénéisé $\mathbf{C}^{\text{hom}}$, ainsi qu'aux coefficients de Biot b_1 et b_2.

Il reste à déterminer la valeur du rayon R du domaine Ω, permettant de considérer que celui-ci est un volume élémentaire représentatif. C'est l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2 Détermination de la taille du domaine

La démarche adoptée ici est identique à celle présentée au paragraphe 2.3.2 : la taille R du domaine étant fixée, on effectue les calculs décrits ci-dessus sur une série statistiquement représentative de réalisations (dans le cas présent, chaque série compte mille réalisations). On calcule alors les propriétés homogénéisées moyennes $\langle \kappa^{\text{hom}}(R) \rangle$, $\langle \mu^{\text{hom}}(R) \rangle$, $\langle b_1(R) \rangle$, $\langle b_2(R) \rangle$, et on détermine R afin que l'écart entre les estimations et leur limite lorsque $R \to +\infty$ soit suffisamment faible. Pour ces calculs préliminaires, la polydispersité ne joue qu'un rôle marginal et on considère donc une unique population de pores, de rayon a_2 (correspondant à la taille des plus gros pores dans les réalisations bidisperses). Comme au paragraphe 2.3.2, l'erreur statistique est estimée à l'aide du théorème de la limite centrale.

La figure 3.4 représente les courbes $R \mapsto \langle \kappa^{\text{hom}}(R) \rangle$ et $R \mapsto \langle \mu^{\text{hom}}(R) \rangle$, ainsi que les intervalles de confiance à 99 % sur ces estimations. On voit que pour les plus grands domaines considérés (contenant 1280 pores), l'erreur statistique est très faible. Ce résultat est confirmé par la courbe de la figure 3.5 (gauche), représentant les écarts-types sur ces grandeurs. En échelle logarithmique, ces courbes indiquent clairement que les écarts-types tendent vers 0 lorsque $R \to +\infty$. Ce résultat a déjà été discuté au chapitre 2 dans le cadre de la méthode des inclusions polarisées (voir notamment la figure 2.11) ; il confirme l'ergodicité du milieu hétérogène généré.

Finalement, on vérifie une nouvelle fois le « principe de Saint-Venant », puisque la figure 3.5 indique pour les estimations des modules homogénéisés un comportement asymptotique de la forme

$$\text{quand } R \to +\infty \begin{cases} \langle \kappa^{\text{hom}}(R) \rangle - \kappa^{\text{hom}} \sim R^{-1}, \\ \langle \mu^{\text{hom}}(R) \rangle - \mu^{\text{hom}} \sim R^{-1}, \end{cases} \tag{3.31}$$

l'ajustement aux données numériques conduisant aux formules suivantes

$$\langle \kappa^{\text{hom}}(R) \rangle \simeq 0.2309 + \frac{0.0498}{R}, \qquad \langle \mu^{\text{hom}}(R) \rangle \simeq 0.0867 + \frac{0.0705}{R}. \tag{3.32}$$

On s'intéressera principalement au paragraphe 3.3.3 aux coefficients de Biot b_1 et b_2. Il est également possible d'ajuster une loi du type (3.31) au coefficient de Biot $\langle b \rangle$ (on rappelle qu'il n'y a ici qu'une famille de pores)

$$\langle b \rangle = 0.7598 - \frac{0.0518}{R}.$$

Pour $R = 10$, l'erreur absolue sur b vaut donc $\Delta b = 0.005$. On admettra qu'il en va de même des coefficients de Biot *partiels* b_1 et b_2, et on montrera au paragraphe suivant

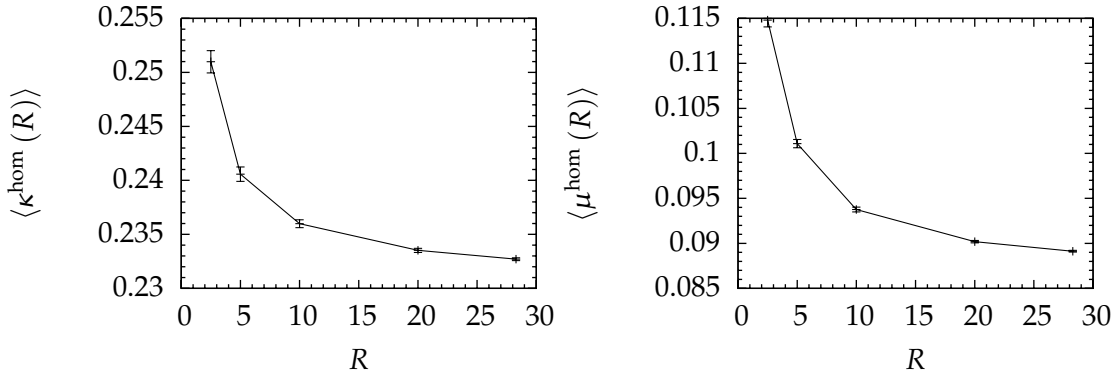


FIG. 3.4: Estimations des modules de compression $\langle \kappa^{\mathrm{hom}}(R) \rangle$ (gauche) et de cisaillement $\langle \mu^{\mathrm{hom}}(R) \rangle$, en fonction de la taille R du domaine circulaire. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance à 99 %.

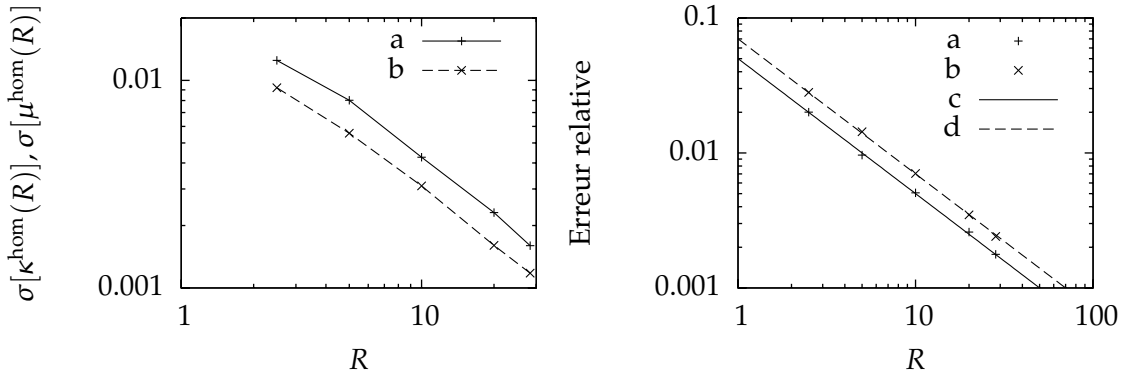


FIG. 3.5: A gauche, comportement asymptotique des écarts-types sur les estimations des modules de compression et cisaillement ; ce comportement confirme l'ergodicité du milieu. A droite des fonctions de la forme (3.31) sont ajustées aux estimations, pour le module de compression (a et c) et de cisaillement (b et d).

que cette précision est suffisante pour quantifier l'écart entre le calcul par éléments finis et l'hypothèse d'isodéformation des pores.

Pour conclure ce paragraphe, on remarque que les bornes supérieures de Hashin et Shtrikman pour les modules de compression et de cisaillement

$$\kappa^{\mathrm{hs}} = 0.2885, \qquad \mu^{\mathrm{hs}} = 0.1342,$$

s'écartent assez notablement des valeurs (3.32) déterminées par éléments finis (même si le statut de borne est bien vérifié). Il y a donc intérêt à chercher à prendre en compte finement la microstructure du milieu étudié.

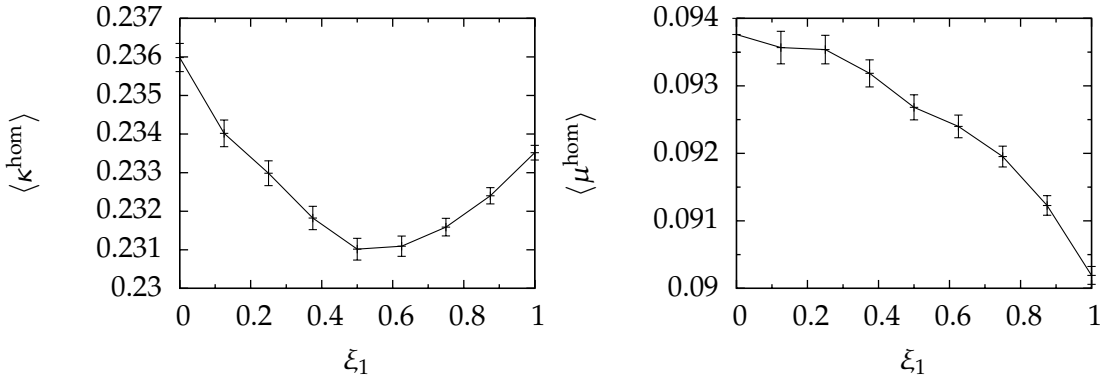


FIG. 3.6: Estimation des modules de compression (gauche) et de cisaillement (droite) en fonction de la fraction volumique réduite ξ_1 (pour $\xi_1 = 0$, le milieu ne contient que des gros pores ; pour $\xi_1 = 1$, le milieu ne contient que des petits pores).

3.3.3 Effet de la distribution de taille des pores sur les coefficients de Biot

Les calculs effectués précédemment sont relativement lourds, et difficilement envisageables pour l'étude paramétrique présentée ici. On se contente donc ici de fixer la taille du domaine circulaire à $R = 10$ (soit un domaine vingt fois plus étendu que les plus gros pores), et d'effectuer tous les calculs avec R fixés. L'erreur absolue sur les coefficients de Biot est estimée à $\Delta b = 0.005$, ce qui est jugé suffisant.

La taille du domaine étant fixée, on fait varier la fraction volumique f_1 occupée par les petits pores

$$f_1 = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40.$$

Pour chaque valeur de f_1, on génère 1000 (mille) configurations de rayon $R = 10$. Ces configurations sont calculées par éléments finis, et les moyennes statistiques

$$\langle \kappa^{\mathrm{hom}}(f_1, f_2, R) \rangle, \qquad \langle \mu^{\mathrm{hom}}(f_1, f_2, R) \rangle, \qquad \langle b_1(f_1, f_2, R) \rangle, \qquad \langle b_2(f_1, f_2, R) \rangle,$$

sont évaluées. Les écart-types sur ces grandeurs permettent de déterminer un intervalle de confiance à 99 %. Les résultats sont présentés en fonction des variables réduites

$$\xi_\alpha = \frac{f_\alpha}{f_1 + f_2}.$$

Les courbes de la figure 3.6 représentent les estimations obtenues pour les modules de compression et cisaillement. On constate que pour $\xi_1 = 0$ et $\xi_1 = 1$, ces valeurs ne coïncident pas, ce qui indique que le domaine de rayon $R = 10$ n'est *pas* un volume élémentaire représentatif. L'écart entre $\langle \kappa^{\mathrm{hom}}(\xi_1 = 0) \rangle$ et $\langle \kappa^{\mathrm{hom}}(\xi_1 = 1) \rangle$ est de l'ordre des variations de cette grandeur sur tout l'intervalle $0 \leq \xi_1 \leq 1$. Les calculs effectués ne permettent donc pas de se prononcer quantitativement sur l'effet de la distribution de taille des pores sur les modules d'élasticité homogénéisés. On peut toutefois affirmer que cet effet est faible.

En ce qui concerne les coefficients de Biot (figure 3.7), la situation est plus favorable, puisque la différence entre $b_1(\xi_1 = 1)$ et $b_2(\xi_2 = 1)$ est faible devant les écarts observés

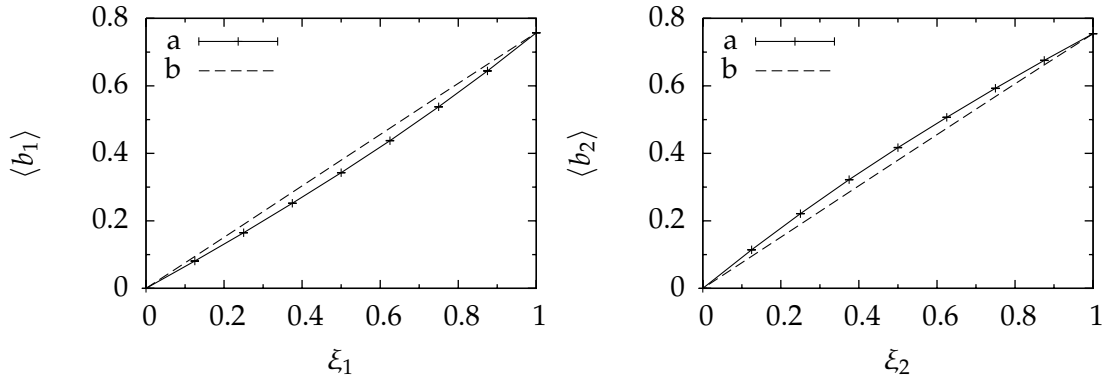


FIG. 3.7: Estimation par éléments finis des coefficients de Biot associés aux petits (gauche) et gros (droite) pores. La courbe (a) représente les résultats du calcul numérique (la taille des barres d'erreur statistiques, représentées ici, est de l'ordre de l'épaisseur du trait), tandis que la droite (b) représente l'hypothèse d'isodéformation des pores ($b_\alpha^{\text{iso}} = (b_1 + b_2)\,\xi_\alpha$, où b_α désigne le coefficient de Biot partiel « exact », calculé par éléments finis).

à l'hypothèse d'isodéformation des pores. On peut donc considérer que le domaine étudié est suffisamment grand pour quantifier cet effet.

Les résultats présentés sur la figure 3.7 sont qualitativement en accord avec ceux établis au chapitre 1 dans le cadre de l'hypothèse de séparation des échelles (figure 1.4) : ainsi, les ordres de grandeur des écarts à l'hypothèse d'isodéformation des pores sont les mêmes. On constate par ailleurs sur les courbes de la figure 3.7 les inégalités suivantes

$$b_1 \leq (b_1 + b_2)\,\xi_1, \qquad\qquad b_2 \geq (b_1 + b_2)\,\xi_2.$$

Lorsque les échelles de tailles de pores sont séparées, des inégalités identiques avaient été établies rigoureusement (voir annexe C). Elles indiquent que les gros pores sont plus déformables que les petits pores, mais ce résultat n'est pas démontré théoriquement.

Les courbes de la figure 3.7 sont remarquables, puisqu'il est rare dans le domaine linéaire de pouvoir exhiber un exemple de propriété macroscopique qui soit affectée significativement par les détails de la microstructure (au-delà des fractions volumiques). Les calculs présentés ici n'ont à notre connaissance pas d'équivalent, et peuvent servir de référence pour le calage de modèles micromécaniques simplifiés. C'est ainsi qu'au paragraphe suivant, cette référence est confrontée à des calculs plus rustiques, par la méthode des inclusions polarisées, qu'il convient tout d'abord d'étendre aux milieux précontraints.

3.4 Calculs par la méthode des inclusions polarisées

La méthode des inclusions polarisées, présentée au chapitre 2, peut être étendue au calcul des coefficients de couplage entre précontraintes et déformation macroscopique. Le point de départ est le principe de Hashin et Shtrikman généralisé (3.23). Les modifications à apporter à la méthode originelle sont exposées rapidement dans le paragraphe 3.4.1. La

méthode est ensuite appliquée aux configurations utilisées pour les calculs par éléments finis du paragraphe 3.3.

Il faut noter que dans ce paragraphe, l'indice α fait référence à une *inclusion* (et non plus à une phase), qui est dotée de sa propre élasticité $\mathbf{C}_\alpha$, et soumise à la précontrainte $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$. Pour accéder aux coefficients de couplage d'une *phase*, il sera donc nécessaire d'appliquer la *même* précontrainte à toutes les inclusions qu'elle contient.

3.4.1 Généralisation aux milieux précontraints de la méthode des inclusions polarisées

3.4.1.1 Equations générales

Comme au chapitre 2, le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ est donné par la relation (2.1) (polarisation constante par inclusion) ; on adopte par ailleurs les mêmes conventions de numérotations : les indices $\alpha = 1, \ldots, N$ désignent les N inclusions, et l'indice $\alpha = N+1$ (également noté m) désigne la matrice. En prenant alors $P = N+1$, l'insertion de (2.1) dans (3.24) conduit à la modification suivante de l'équation (2.4)

$$E_{\text{pot}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{N+1} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N+1} f_\alpha \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right) : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right) - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_{\text{m}}\right) : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_{\text{m}}\right), \quad (3.33)$$

la borne étant optimale lorque les polarisations satisfont les conditions de stationnarité

$$f_{\text{m}}\left(\mathbf{C}_{\text{m}} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\text{m}} - \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_{\text{m}}\right) = f_{\text{m}}\mathbf{E} + f_{\text{m}}\left(\mathbf{C}_{\text{m}} - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_{\text{m}}, \quad (3.34a)$$

$$f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + \sum_{\beta=1}^{N} \mathbf{A}_{\alpha\beta} : \left(\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_{\text{m}}\right) = f_\alpha\mathbf{E} + f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha. \quad (3.34b)$$

Les équations 3.34a et 3.34b constituent le système à résoudre pour obtenir une estimation au sens de la méthode des inclusions polarisées des propriétés élastiques macroscopiques d'un milieu précontraint. Les modifications à apporter à la méthode du chapitre 2 sont donc très limitées, puisque par rapport aux équations (2.6a) et (2.6b), seul le second membre (le chargement) change. L'approximation (1.32) reste donc valable, et les expressions (2.13), (2.16) et (2.18) s'appliquent.

Soient $\boldsymbol{\tau}_1^{\text{pim}}, \ldots, \boldsymbol{\tau}_N^{\text{pim}}, \boldsymbol{\tau}_{\text{m}}^{\text{pim}}$ les polarisations vérifiant les équations (3.34a) et (3.34b). La borne (3.33) optimale a alors pour expression (voir en particulier (E.9))

$$2E_{\text{pot}} \leq \mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{N+1} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{N+1} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}} - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right), \quad (3.35)$$

où on rappelle que l'indice $\alpha = N+1$ fait référence à la matrice (indice m).

3.4.1.2 Propriétés des estimations au sens de la méthode des inclusions polarisées

La méthode des inclusions polarisées conduit, pour un matériau précontraint, à des bornes de la forme

$$E_{\text{pot}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\text{pim}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{N+1} \mathbf{E} : \mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N+1}\sum_{\beta=1}^{N+1} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{pim}} : \boldsymbol{\varpi}_\beta.$$

Pour le voir, on introduit les tenseurs $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$ définis par (1.26) dans l'inégalité (3.35). La solution $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}}$ du système (3.34a), (3.34b) est

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}} = \sum_{\beta=1}^{N+1} f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \left[\mathbf{E} + (\mathbf{C}_\beta - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_\beta\right]. \tag{3.36}$$

Tous calculs faits, on obtient les expressions suivantes des estimations (au sens de la méthode des inclusions polarisées) des propriétés élastiques macroscopiques

$$\mathbf{C}^{\text{pim}} = \mathbf{C}_0 + \sum_{\alpha=1}^{N+1}\sum_{\beta=1}^{N+1} f_\alpha f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta}, \tag{3.37a}$$

$$\mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}} = f_\alpha \sum_{\beta=1}^{N+1} f_\beta \mathbf{R}_{\beta\alpha} : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1}, \tag{3.37b}$$

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{pim}} = \delta_{\alpha\beta} f_\alpha (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} - f_\alpha f_\beta (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \mathbf{R}_{\alpha\beta} : (\mathbf{C}_\beta - \mathbf{C}_0)^{-1}, \tag{3.37c}$$

dont on montre aisément qu'elles satisfont, comme les propriétés homogénéisées exactes, les relations (3.10), (3.11), (3.13), c'est-à-dire

$$\sum_{\alpha=1}^{N+1} \mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}} = \mathbf{I}, \quad \sum_{\alpha=1}^{N+1} \mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}} : \mathbf{C}_\alpha = \mathbf{C}^{\text{pim}}, \quad \sum_{\beta=1}^{N+1} \mathbf{D}_{\beta\alpha}^{\text{pim}} = \mathbf{0}, \quad \sum_{\beta=1}^{N+1} \mathbf{C}_\beta : \mathbf{D}_{\beta\alpha}^{\text{pim}} = f_\alpha \mathbf{I} - \mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}}.$$

3.4.1.3 Implémentation pratique dans le cas d'un milieu poreux isotrope

Remarquons tout d'abord que les formules précédentes permettent de proposer une estimation du tenseur de Biot associé à une inclusion, ce qui n'a pas grand sens. Pour déterminer le tenseur de Biot d'une *famille* d'inclusions $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$, il suffira de sommer les tenseurs de Biot individuels

$$\mathbf{B}_{\alpha_1}^{\text{pim}} + \cdots + \mathbf{B}_{\alpha_n}^{\text{pim}}.$$

Lorsque le milieu poreux est statistiquement isotrope, on doit calculer le coefficient (scalaire) de Biot

$$b_\alpha^{\text{pim}} = \frac{1}{d}\,\mathbf{i} : \mathbf{B}_\alpha^{\text{pim}} : \mathbf{i}\,.$$

D'après la relation (3.37b), et en utilisant la propriété (1.22b), on obtient l'expression suivante de l'estimation des coefficients de Biot

$$b_\alpha^{\text{pim}} = \frac{f_\alpha}{d}\,\mathbf{i} : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} \sum_{\beta=1}^{N+1} f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \mathbf{i} = -\frac{f_\alpha}{d^2\kappa_0}\,\mathbf{i} : \sum_{\beta=1}^{N+1} f_\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta} : \mathbf{i},$$

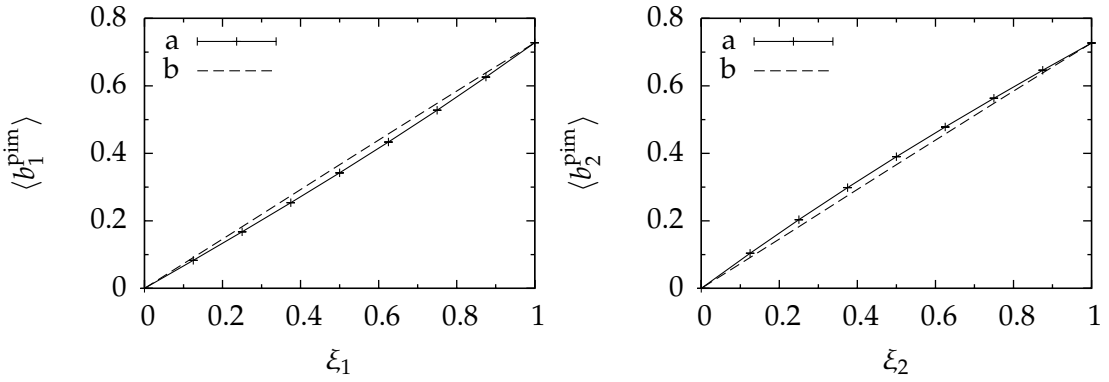


FIG. 3.8: Estimation par la méthode des inclusions polarisées des coefficients de Biot associés aux petits (gauche) et gros (droite) pores. La courbe (a) représente les résultats du calcul numérique (là encore, les barres d'erreur ne sont pas discernables), tandis que la courbe (b) représente l'hypothèse d'isodéformation des pores ($b_\alpha^{\text{iso}} = (b_1 + b_2)\,\xi_\alpha$, où b_α désigne le coefficient de Biot partiel estimé par la méthode des inclusions polarisées). L'écart entre les courbes (a) et (b) montre que la méthode des inclusions polarisées est capable de distinguer les petits des gros pores.

où l'on a exprimé que $\mathbf{C}_\alpha = \mathbf{0}$ dans un pore.

La comparaison de l'expression précédente avec la relation générale (3.36) montre que le coefficient de Biot b_α^{pim} s'obtient en appliquant au système une déformation macroscopique unitaire $\mathbf{E} = \mathbf{i}$. Les polarisations résultant de cette déformation, soit $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}}$, conduisent alors directement aux coefficients de Biot cherchés

$$b_\alpha^{\text{pim}} = \frac{f_\alpha}{d}\,\mathbf{i} : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{pim}}.$$

En somme, le programme de calcul implémenté au chapitre 2 peut être utilisé sans modification pour estimer les coefficients de Biot d'un milieu poreux. Seul le traitement des résultats est modifié.

3.4.2 Application aux configurations calculées par éléments finis

La méthode des inclusions polarisées s'applique sans difficulté aux milieux poreux (bidimensionnels) générés au paragraphe 3.3. Elle permet de proposer des estimations des coefficients de Biot b_1 (resp. b_2) associés aux petits (resp. gros) pores (ces estimations satisfont en outre l'inégalité (3.29), qui ne sera pas exploitée dans ce qui suit).

La figure 3.8 présente les résultats obtenus. Contrairement à l'élasticité, la méthode des inclusions polarisées se distingue très nettement d'approches plus classiques (bornes de Hashin et Shtrikman, par exemple). En effet, les courbes des estimations des b_α s'écartent comme attendu (voir figure 3.7) assez nettement de la ligne droite correspondant à l'hypothèse d'isodéformation des pores.

Ce résultat qualitatif est encourageant. Sur le plan quantitatif, toutefois, les estimations obtenues diffèrent encore de leurs contreparties « exactes » obtenues par éléments

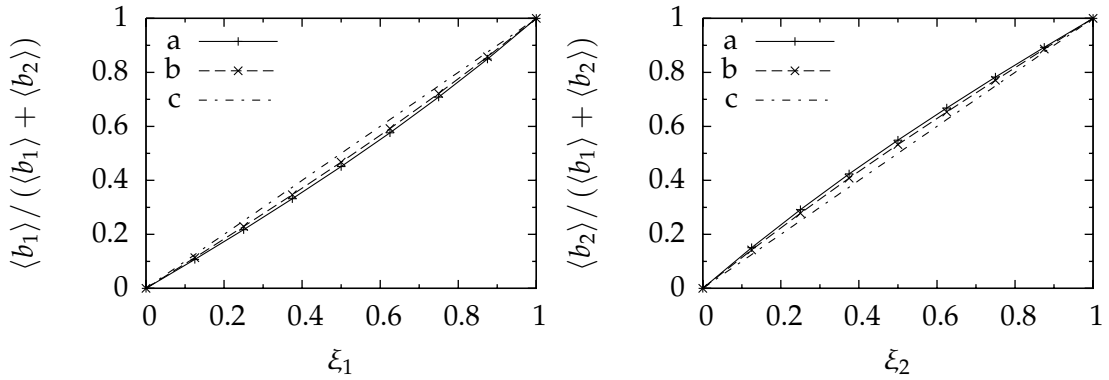


FIG. 3.9: Comparaison des estimations des coefficients de Biot, par éléments finis et par inclusions polarisées, pour les petits (gauche) et gros (droite) pores. Les courbes représentent en fonction de ξ_α les estimations de $b_\alpha / (b_1 + b_2)$, par éléments finis (a), par inclusions polarisées (b), et dans l'hypothèse d'isodéformation des pores (c).

finis. Ainsi, pour $\xi_1 = 1$ (milieu constitué de petits pores uniquement), on obtient

$$b^{\text{fem}} = 0.757, \qquad b^{\text{pim}} = 0.727,$$

soit un écart de l'ordre de 4 %, comparable à celui observé entre b_1 et b_2. La superposition des valeurs b^{pim} et b^{fem} n'est donc pas pertinente, puisque les effets de taille des pores seraient masqués par les erreurs de modèles (la méthode des inclusions polarisées ne fournissant qu'une estimation des coefficients de Biot partiels).

Pour confronter la méthode des inclusions polarisées à celle des éléments finis, on choisit donc plutôt de comparer les valeurs obtenues pour le rapport $b_\alpha / (b_1 + b_2)$, qui vaut ξ_α dans l'hypothèse d'isodéformation des pores. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 3.9, sur laquelle on constate que l'accord entre les courbes obtenues par éléments finis et par la méthode des inclusions polarisées est très satisfaisant.

Les courbes de la figure 3.9 montrent l'intérêt qu'il y a (même dans le domaine linéaire) à considérer une polarisation *locale* (par inclusion). La précision des résultats obtenus serait améliorée en enrichissant la structure des champs de polarisation considérés (polarisation quadratique par morceaux, par exemple).

***

Les coefficients de couplage entre précontraintes et déformation macroscopique constituent un exemple rare de problème d'homogénéisation *linéaire* dont la solution est sensible à la microstructure (au-delà de la donnée des fractions volumiques). On a ainsi montré qu'à porosité fixée, les coefficients de Biot partiels de deux familles de pores (de tailles voisines) s'écartent assez sensiblement de la règle de partition obtenue dans l'hypothèse classique d'isodéformation des pores.

Ce phénomène, hors de portée d'approches du type Hashin et Shtrikman, qui ont préalablement été généralisées aux milieux précontraints dans ce chapitre (et ont ainsi permis de donner un support variationnel à l'hypothèse d'isodéformation des pores), a été mis en évidence au moyen d'une étude par éléments finis s'inscrivant dans le cadre méthodologique du chapitre 2. Les résultats numériques « exacts » obtenus en

élasticité bidimensionnelle (déformations planes) sont – à notre connaissance – nouveaux, et fournissent une référence pour l'évaluation de schémas d'homogénéisation plus rustiques.

La méthode des inclusions polarisées constitue l'un de ces schémas, dont on a montré que même sa version la plus simple (polarisation constante par inclusion) était capable de mettre en défaut l'hypothèse d'isodéformation des pores. Ce résultat très encourageant confirme l'intérêt de cette méthode. Afin d'obtenir des estimations quantitativement satisfaisantes, il apparaît toutefois nécessaire d'enrichir l'espace des champs de polarisation exploré (polarisations affines ou quadratiques par morceaux, par exemple).

Les méthodes systématiques introduites en annexe D pour le calcul des nouveaux tenseurs d'influence rendent possible la formulation d'une méthode des inclusions polarisées d'ordre plus élevé.

Chapitre 4

Diffusion des rayons X aux petits angles

Dans une expérience de diffusion aux petits angles, un échantillon de matière est illuminé par des rayons X. Le faisceau incident interagit avec tous les électrons constitutifs de l'échantillon, chacun se comportant comme une source ponctuelle secondaire. Les ondes sphériques qui en résultent diffèrent seulement par leur phase, et leur superposition est donc susceptible de conduire à des interférences dont on mesure le motif (le spectre) sur un détecteur placé loin de l'échantillon.

La diffusion aux petits angles présente de nombreux avantages qui expliquent sa grande popularité pour l'étude des milieux désordonnés. Tout d'abord, l'échantillon ne nécessite aucune préparation particulière ; il ne subit de plus généralement aucun endommagement pendant l'expérience proprement dite (il n'est notamment pas nécessaire d'opérer sous vide). La taille des échantillons peut par ailleurs être importante (pour des pâtes de ciment, leur épaisseur peut atteindre le dixième de millimètre), la représentativité statistique des résultats s'en trouvant garantie. Enfin, la diffusion aux petits angles est une expérience de « haute résolution », permettant d'explorer des distances de corrélation de l'ordre du nanomètre.

Ces atouts ont toutefois un prix : la diffusion aux petits angles ne donne pas accés à la microstructure, mais seulement à une information statistique à deux points. En effet, le spectre de diffusion n'est autre que la transformée de Fourier de l'autocorrélation des fluctuations locales de densité électronique.

Dans le chapitre 1, le rôle particulier joué par les corrélations à deux points a été discuté en détail : il a notamment été rappelé que la seule donnée de ces fonctions ne permettait pas d'améliorer les prédictions des propriétés mécaniques macroscopiques. On peut donc s'interroger sur la place occupée par la diffusion aux petits angles dans ce travail. Il s'agit en fait d'exploiter le spectre de diffusion en conjonction avec une hypothèse morphologique complémentaire, éventuellement issue d'autres expériences. Le spectre de diffusion apparaît alors comme une *contrainte* supplémentaire sur une morphologie postulée a priori.

Dans le meilleur des cas, cette contrainte est suffisamment forte pour assurer l'unicité de la microstructure cherchée. Dans le cas contraire, elle permet de sélectionner des microstructures plausibles. Quoi qu'il en soit, on peut toujours mesurer, sur la microstructure choisie, des fonctions de corrélation d'ordre plus élevé, et ainsi accéder à de

meilleures estimations des propriétés mécaniques macroscopiques.

L'objet du présent chapitre est d'appliquer une telle démarche à l'étude de la microstructure des C–S–H. Les fondements théoriques de la diffusion aux petits angles sont tout d'abord rappelés au paragraphe 4.1 (ainsi que dans les annexes F.1.1 et F.1.2). L'exposé est restreint aux seules notions indispensable à la compréhension des spectres de diffusion des pâtes de ciment, dont l'allure très particulière est présentée en détail au paragraphe 4.2. La seule donnée de son spectre de diffusion ne suffit pas à définir la microstructure du C–S–H, et l'hypothèse morphologique complémentaire couramment admise est le modèle globulaire de Allen et Jennings. La compatibilité de ce modèle avec les spectres expérimentaux n'a toutefois jamais été vérifiée, et des outils numériques nouveaux sont développés au paragraphe 4.3 dans ce but. Ceux-ci sont optimisés pour permettre la reconstruction de milieux granulaires réalisant le spectre expérimental des pâtes de ciment ; on montre au paragraphe 4.4 que les calculs restent malgré tout trop lourds pour permettre de répondre en toute généralité au problème de la microstructure du C–S–H. Les outils développés permettent néanmoins d'écarter un certain nombre d'hypothèses morphologiques, dont le modèle globulaire.

4.1 Présentation théorique

4.1.1 Principe de l'expérience

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.1. L'échantillon est illuminé par des rayons X, produits dans le cas présent par un synchrotron, dont le rayonnement possède les cohérence et monochromaticité nécessaires à l'obtention des figures d'interférences recherchées[1].

On note $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde du faisceau incident ; ce vecteur détermine l'axe optique du dispositif. L'échantillon, de petites dimensions, est placé au point O. L'intensité de l'onde transmise par ce dernier est mesurée à l'aide d'un détecteur bidimensionnel placé perpendiculairement à l'axe optique, à une distance d à l'arrière de l'échantillon.

Tout point M du détecteur peut être repéré par ses coordonnées linéaires X et Y dans le plan du détecteur, mais il est commode d'introduire le vecteur $\mathbf{q}$ défini par

$$\mathbf{q} = k\mathbf{n} - \mathbf{k},$$

où $r = OM$ est la distance de l'échantillon au point courant sur le détecteur, et $\mathbf{n} = \mathbf{OM}/r$ est la direction sous laquelle l'échantillon est observé au point courant. Notant 2θ l'inclinaison du rayon-vecteur $\mathbf{OM}$ sur l'axe optique, on a la relation suivante entre la norme q du vecteur $\mathbf{q}$ et la longueur d'onde λ du faisceau incident,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta.$$

L'amplitude de l'onde mesurée en un point du détecteur est alors notée $A(\mathbf{q})$, son intensité $I(\mathbf{q})$. Avant de présenter les expressions mathématiques de ces champs, il est bon de préciser quelques ordres de grandeur. La distance d séparant l'échantillon du

[1] Signalons qu'il existe également des dispositifs de laboratoire permettant d'effectuer des expériences de diffusion aux petits angles. De tels dispositifs, plus accessibles qu'un synchrotron, n'ont pas été utilisés dans ce travail.

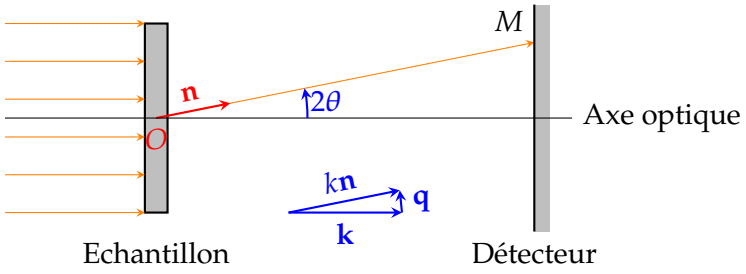


FIG. 4.1: Principe de l'expérience de diffusion des rayons X aux petits angles.

détecteur est de l'ordre de quelques mètres ; l'extension transversale a de l'échantillon est centimétrique, tandis que la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Angström (pour les expériences menées à Soleil/Swing, et décrites au paragraphe 4.2.2, l'énergie du faisceau incident était $E = 11\,\text{keV}$). Les deux hypothèses $r \gg \lambda$ (zone « de rayonnement ») et $r \gg a$ (seuls les petis angles de diffusion sont considérés) sont donc valables, et les résultats rappelés aux paragraphes F.1.1 et F.1.2 de l'annexe F (voir également Porod, 1982; Espinat, 1990) s'appliquent.

4.1.2 Expression du spectre de diffusion

4.1.2.1 Cas général

L'expression (F.12) montre que l'amplitude de l'onde diffusée $A(\mathbf{q})$ est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique dans l'échantillon

$$A(\mathbf{q}) = A_e \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \rho(\mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{4.1}$$

où le coefficient A_e (amplitude de l'onde diffusée par un unique électron) est proportionnel à l'amplitude de l'onde incidente, et ne dépend pas du point d'observation (de $\mathbf{q}$). Dans l'expression précédente, $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ désigne le domaine de l'espace occupé par l'échantillon, de volume $|\Omega|$. L'intensité de l'onde diffusée est obtenue en prenant le carré du module de cette expression

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})\, A^*(\mathbf{q}).$$

La limite thermodynamique ($|\Omega| \to +\infty$, $\overline{\rho} = \text{Cte}$) du rapport $I(\mathbf{q}) / |\Omega|$ est donc par définition la *densité spectrale de puissance* du signal $\rho(\mathbf{x})$. Le milieu Ω étant supposé statistiquement homogène, on introduit la fonction de Patterson

$$P(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{x})\, \rho(\mathbf{x}+\mathbf{r}) \rangle,$$

cette fonction (autocorrélation de la densité électronique ρ) étant indépendante du point d'observation $\mathbf{x}$. Supposant de plus le milieu ergodique, la moyenne statistique apparaissant dans la définition de la fonction de Patterson peut être remplacée par une moyenne volumique

$$P(\mathbf{r}) = \lim_{|\Omega|\to+\infty} \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \rho(\mathbf{x})\, \rho(\mathbf{x}+\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}.$$

Dans ce cas, le théorème de Wiener-Kintchine s'applique, et on peut identifier la densité spectrale de puissance à la transformée de Fourier de l'autocorrélation ; en d'autres termes,

$$I(\mathbf{q}) = I_e |\Omega| \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} P(\mathbf{r}) \exp(-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{r},$$

où $I_e = A_e^* A_e$ est l'intensité de l'onde diffusée par un unique électron.

Lorsque l'échantillon est parfaitement homogène, on a $\rho(\mathbf{x}) = \text{Cte}$, et – l'échantillon étant grand – l'onde diffusée est nulle sauf au voisinage immédiat de l'axe optique ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$), région inaccessible à l'expérience. Dans les expressions qui précèdent, il est donc possible de substituer à la densité électronique ρ, les fluctuations de cette densité η

$$\eta(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \langle\rho\rangle,$$

où $\langle\rho\rangle$ désigne la moyenne statistique de la densité électronique. On introduit alors la fonction de Debye *et coll.* (1957)

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\langle\eta^2\rangle} \langle\eta(\mathbf{x})\,\eta(\mathbf{x}+\mathbf{r})\rangle, \tag{4.2}$$

qui n'est autre que la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité, le préfacteur assurant que $\gamma(0) = 1$. Les expressions de l'amplitude et de l'intensité de l'onde diffusée s'écrivent alors

$$A(\mathbf{q}) = A_e \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \eta(\mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{4.3a}$$

$$\frac{I(\mathbf{q})}{|\Omega|} = I_e \langle\eta^2\rangle \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{r}. \tag{4.3b}$$

4.1.2.2 Cas d'un milieu statistiquement isotrope

En toute rigueur, un milieu n'est dit statistiquement isotrope que si ses fonctions de corrélations *à tous ordres* sont invariantes par rotation. Dans ce qui suit, les hypothèses peuvent être affaiblies, et on fera seulement l'hypothèse que les fonctions de corrélations à *deux* points sont invariantes par rotation. En d'autres termes, la fonction de Debye $\gamma(\mathbf{r})$ ne dépend que de la norme $r = |\mathbf{r}|$ du rayon-vecteur $\mathbf{r}$. Dans ce cas, une intégration en coordonnées sphériques de (4.3b) montre que l'intensité $I(\mathbf{q})$ du spectre de diffusion ne dépend que de la norme $q = |\mathbf{q}|$ du vecteur $\mathbf{q}$

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} = I_e \langle\eta^2\rangle \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} \, \mathrm{d}\, r.$$

Cette expression est très importante, puisque dans tout ce qui suit, l'isotropie statistique sera admise.

4.1.3 Diffusion aux petits angles dans un milieu biphasique

4.1.3.1 Expression générale du spectre de diffusion

On considère dans le présent paragraphe que le milieu désordonné est constitué de deux phases, de fractions volumiques et densités électroniques respectives f_α et ρ_α

($\alpha = 1, 2$). On notera Ω_α le domaine occupé par la phase α. Il est commode d'introduire le contraste $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$, de sorte que

$$\langle \eta^2 \rangle = f_1 f_2 \Delta\rho^2. \tag{4.4}$$

On constate alors que la fonction de Debye γ n'est plus liée à la composition chimique du système (aux ρ_α) que par sa géométrie. Pour le voir, on introduit les fonctions de corrélations à deux points (Torquato et Stell, 1982)

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \langle \chi_\alpha(\mathbf{x})\, \chi_\beta(\mathbf{x}+\mathbf{r}) \rangle, \tag{4.5}$$

où $\mathbf{x} \mapsto \chi_\alpha(\mathbf{x})$ désigne la fonction indicatrice de la phase $\alpha = 1, 2$. Par définition de l'homogénéité statistique, ces fonctions de corrélation ne dépendent pas du point d'observation $\mathbf{x}$, mais seulement de la séparation $\mathbf{r}$. En remarquant que la densité électronique en tout point $\mathbf{x}$ s'écrit

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_1 + \Delta\rho\chi_2(\mathbf{x}),$$

on obtient l'expression de l'autocorrélation des fluctuations de densité électronique

$$\langle \eta(\mathbf{x})\, \eta(\mathbf{x}+\mathbf{r}) \rangle = \Delta\rho^2 \left[S_{22}(\mathbf{r}) - f_2^2 \right],$$

soit finalement, en combinant avec (4.2) et (4.4)

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{S_{22}(\mathbf{r}) - f_2^2}{f_1 f_2},$$

et on obtient de même

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{S_{11}(\mathbf{r}) - f_1^2}{f_1 f_2} = \frac{S_{22}(\mathbf{r}) - f_2^2}{f_1 f_2} = -\frac{S_{12}(\mathbf{r}) - f_1 f_2}{f_1 f_2}. \tag{4.6}$$

Clairement, la fonction de Debye γ ne contient qu'une information géométrique, et l'expression du spectre de diffusion (4.3b) devient, dans le cas d'un milieu biphasique

$$\frac{I(\mathbf{q})}{|\Omega|} = I_e \Delta\rho^2 f_1 f_2 \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}.$$

Dans la suite de ce paragraphe, on montre que le comportement asymptotique du spectre de diffusion permet d'accéder à des propriétés géométriques du milieu considéré. On se restreindra aux milieux statistiquement homogènes et isotropes, pour lesquels la relation précédente s'écrit

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} = I_e \Delta\rho^2 f_1 f_2 \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr}\, \mathrm{d}\, r. \tag{4.7}$$

4.1.3.2 Régime de Porod

Le régime de Porod est très important en pratique. Il caractérise les valeurs asymptotiques du spectre de diffusion d'un milieu dont l'interface Σ (frontière entre les phases

1 et 2, $\Sigma = \partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2$) est régulière. Debye *et coll.* (1957) ont alors démontré que γ se comportait à l'origine de la façon suivante

$$\gamma(r) = 1 - \frac{S_v}{4f_1f_2}r, \qquad r \to 0+,$$

où S_v désigne la surface spécifique $S_v = |\Sigma| / |\Omega|$. Des intégrations par parties successives de la relation (4.7) permettent alors d'obtenir le comportement asymptotique du spectre de diffusion aux grandes valeurs de q

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} \sim 2\pi I_e \Delta\rho^2 \frac{S_v}{q^4}, \qquad q \to +\infty. \tag{4.8}$$

En théorie, la mesure du spectre de diffusion permet donc d'accéder à la surface spécifique du milieu. Une telle mesure nécessite toutefois une bonne caractérisation chimique du matériau (afin d'établir la valeur du contraste de densités électroniques $\Delta\rho$), ainsi qu'une bonne calibration du dispositif expérimental (détermination du facteur I_e).

4.1.3.3 Fractal de masse

Par définition, la phase α est un fractal de masse de dimension d_v si le volume $M(R)$ moyen occupé par cette phase dans une boule centrée dans la phase α, et de rayon R, suit la loi algébrique

$$M(R) \propto R^{d_v}.$$

Le spectre de diffusion aux petits angles suit alors également une loi algébrique (Kjems *et coll.*, 1986; Martin et Hurd, 1987; Schmidt, 1989)

$$I(q) \propto q^{-d_v}.$$

4.1.3.4 Fractal de surface

Par définition, l'interface entre les phases 1 et 2 est fractal de dimension d_s si le nombre minimal $N(R)$ de boules de rayon R permettant de couvrir cet interface suit la loi algébrique

$$N(R) \propto R^{-d_s}.$$

On peut alors montrer (Bale et Schmidt, 1984; Kjems et Schofield, 1985; Wong, 1985) que le spectre de diffusion aux petits angles suit également une loi algébrique

$$I(q) \propto q^{-(6-d_s)},$$

l'expression du préfacteur étant débattue (Wong et Bray, 1988; Pfeifer et Schmidt, 1988; Hurd *et coll.*, 1989).

4.1.4 Diffusion aux petits angles dans un milieu granulaire

On s'intéresse dans le présent paragraphe au cas d'un milieu biphasique dont l'une des deux phases est constituée d'une assemblée de N grains tous identiques. Plus précisément, on admet que la fonction indicatrice de la phase 2 se met sous la forme

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \chi\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{\alpha}\right),$$

où $\mathbf{x} \mapsto \chi(\mathbf{x})$ désigne la fonction indicatrice du grain, translaté à l'origine, et $\mathbf{x}_{\alpha}$ la position du centre de gravité du grain α ($\alpha = 1, \ldots, N$). Il est bon de remarquer dés à présent que dans ce paragraphe, la terminologie « milieu granulaire » ne préjuge en rien du comportement mécanique du milieu, mais fait simplement référence à une géométrie particulière, dans laquelle l'une des deux phases est constitutée de la réunion de N domaines bornés, identiques à une translation près.

Notant $\Delta\rho$ le contraste de densité électronique entre les grains et la matrice, et f la fraction volumique des grains ($f = Nv/|\Omega|$, où v est le volume de chaque grain), on obtient successivement les fluctuations de densité électronique η

$$\eta(\mathbf{x}) = \Delta\rho\left[\sum_{\alpha=1}^{N} \chi\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{\alpha}\right) - f\right],$$

ainsi que l'amplitude diffusée (4.3a)

$$A(\mathbf{q}) = A_{\mathrm{e}}\Delta\rho v F(\mathbf{q}) \sum_{\alpha=1}^{N} \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{\alpha}\right), \tag{4.9}$$

où $F(\mathbf{q})$ désigne le *facteur de forme* des grains, défini par

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{v}\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} \chi(\mathbf{x}) \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{x}, \tag{4.10}$$

l'intensité diffusée étant alors obtenue en prenant le carré du module de l'amplitude $A(\mathbf{q})$, soit

$$I(\mathbf{q}) = I_{\mathrm{e}}\Delta\rho^2 v^2 |F(\mathbf{q})|^2 \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \exp\left[-\imath\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{x}_{\beta}-\mathbf{x}_{\alpha}\right)\right].$$

On peut montrer que dans la limite thermodynamique ($|\Omega| \to +\infty$, $f = \mathrm{Cte}$), le *facteur de structure*, défini par la relation

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \exp\left[-\imath\mathbf{k}\cdot\left(\mathbf{x}_{\beta}-\mathbf{x}_{\alpha}\right)\right] \tag{4.11}$$

admet une limite finie $S(\mathbf{k})$. Cette grandeur statistique caractérise les positions des centres des grains les uns par rapport aux autres, à l'inverse du facteur de forme, qui caractérise la géométrie d'un grain pris isolément. Muni de cette définition, on peut réécrire l'expression du spectre de diffusion sous la forme

$$\frac{I(\mathbf{q})}{|\Omega|} = I_{\mathrm{e}}\Delta\rho^2 f v |F(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q}). \tag{4.12}$$

Lorsque tous les grains sont identiques, il est donc possible de séparer dans l'expression du spectre de diffusion la contribution de la forme des grains, de la contribution de leur répartition spatiale. Il faut signaler pour finir que l'expression analytique du facteur de forme est connue pour un certain nombre de formes élémentaires (voir l'annexe F.4.2).

4.1.4.1 Formule de Guinier

Bien que cette formule ne soit pas utilisée explicitement dans ce travail, certains auteurs (Allen *et coll.*, 1982; Pearson et Allen, 1985) y ont fait appel indûment pour analyser le spectre de diffusion des pâtes de ciment. La formule de Guinier est donc démontrée ici dans le seul but d'en rappeler son domaine d'application.

On considère ici un milieu granulaire dilué ($f \ll 1$) ; cela revient à admettre que les grains n'intéragissent pas, soit $S(q) \simeq 1$. Pour les petites valeurs de q, on effectue alors un développement limité à l'origine du facteur de forme des grains

$$F(\mathbf{q}) \simeq 1 - \frac{1}{2v}\mathbf{q} \cdot \left[\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} \chi(\mathbf{x})\, \mathbf{x} \otimes \mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\right] \cdot \mathbf{q},$$

où l'on a tenu compte de ce que les grains sont repérés par leur centre de gravité ; l'intégrale apparaissant entre crochets n'est autre que le tenseur d'inertie du grain. En prenant le carré de l'égalité précédente, on obtient finalement

$$\frac{I(\mathbf{q})}{|\Omega|} = I_e \Delta\rho^2 f v \left\{1 - \frac{1}{v}\mathbf{q} \cdot \left[\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} \chi(\mathbf{x})\, \mathbf{x} \otimes \mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\right] \cdot \mathbf{q}\right\}.$$

Lorsque le milieu est statistiquement isotrope, le spectre de diffusion est confondu avec sa moyenne angulaire

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} = \frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1} \frac{I(q\mathbf{n})}{|\Omega|}\, \mathrm{d}^2\mathbf{n} = I_e \Delta\rho^2 f v \left[1 - \frac{q^2}{4\pi v}\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3}\int_{|\mathbf{n}|=1} \chi(\mathbf{x})\, (\mathbf{x}\cdot\mathbf{n})^2\, \mathrm{d}^2\mathbf{n}\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\right].$$

Le point $\mathbf{x}$ étant fixé, on a, en notant r, θ et φ les coordonnées sphériques du vecteur $\mathbf{x}$

$$\int_{|\mathbf{n}|=1} (\mathbf{x}\cdot\mathbf{n})^2\, \mathrm{d}^2\mathbf{n} = 2\pi r^2 \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta\, \mathrm{d}\theta = \frac{4\pi}{3} r^2,$$

Dans le régime dit *de Guinier*, le spectre de diffusion se met donc finalement sous la forme approchée

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} = I_e \Delta\rho^2 f v \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \tag{4.13}$$

où R_g désigne le *rayon de giration* des grains

$$R_g^2 = \frac{1}{v}\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} \chi(\mathbf{x})\, r^2\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{4.14}$$

($R_g = \sqrt{3/5}R$ pour un grain sphérique de rayon R).

L'étude du spectre de diffusion aux faibles valeurs de q permet donc d'estimer la taille des grains. Rappelons toutefois que la formule de Guinier (4.14) n'est valable que pour des fractions volumiques de grains faibles.

***

Dans le paragraphe précédent, la théorie supportant la diffusion des rayons X aux petits angles a été brièvement rappelée. Seuls les points essentiels à la compréhension de la suite de ce chapitre ont été exposés ; signalons que, bien que les phénomènes physiques mis en jeu soient très différents, la modélisation mathématique de la diffusion de *neutrons* aux petits angles est identique, en remplaçant la densité électronique par la densité de longueur de diffusion. On s'intéresse dans ce qui suit à l'application de cette technique expérimentale aux pâtes de ciment.

4.2 Diffusion aux petits angles dans les pâtes de ciment

4.2.1 Etude bibliographique critique

La figure 4.2 montre un exemple typique de spectre de diffusion d'une pâte de ciment. Les premières études des pâtes de ciment par diffusion de rayonnement aux petits angles remontent au milieu des années 1970, et de nombreuses avancées ont depuis été obtenues. Sur le plan qualitatif tout d'abord, les observations ont par exemple permis de confirmer l'existence de deux populations de C–S–H – basse et haute densité – (Thomas *et coll.*, 1998a), ou encore de formuler l'hypothèse que la phase basse densité a un caractère fractal (Winslow, 1985; Allen *et coll.*, 1987). Sur le plan quantitatif, l'exploitation du spectre dans le domaine du régime de Porod a très tôt permis d'estimer la surface spécifique des pâtes de ciment (Pearson et Allen, 1985) ; la composition chimique moyenne du C–S–H a par ailleurs été déterminée récemment (Allen *et coll.*, 2007).

A la lecture de cette abondante littérature, on peut avoir le sentiment que tout est dit concernant la diffusion aux petits angles dans les pâtes de ciment. L'objet de ce paragraphe est de tempérer cette conclusion. Les interprétations des données expérimentales qui ont permis de formuler une théorie microstructurale des pâtes de ciment sont en effet parfois discutables, puisqu'elles font appel à des résultats théoriques en-dehors de leur domaine d'application.

Dans ce paragraphe sont présentés indifféremment des résultats issus de la diffusion aux petits angles des rayons X et de neutrons. La principale différence entre ces deux expériences est l'épaisseur de l'échantillon (Allen et Thomas, 2007) : voisine de 0.1 mm dans le cas des rayons X, elle peut atteindre 1 mm dans le cas des neutrons. Limiter l'épaisseur des échantillons permet de garantir une transmission suffisante, tout en se prémunissant contre la diffusion multiple, pour l'interprétation de laquelle il n'existe à ce jour pas de cadre théorique satisfaisant. A l'exception de Maggion *et coll.* (1995); Winslow *et coll.* (1995); Heinemann *et coll.* (2000), la plupart des auteurs ont travaillé avec des pâtes relativement jeunes (moins de 28 jours).

4.2.1.1 Que « voit-on » par diffusion aux petits angles ?

C'est la première question à se poser lorsqu'on applique les techniques de diffusion de rayonnement aux pâtes de ciment. Ces dernières sont en effet des milieux hétérogènes multiphasiques, alors que pour la plupart, les résultats théoriques concernant la diffusion aux petits angles sont établis pour des milieux *biphasiques*. Les difficultés qui en résultent

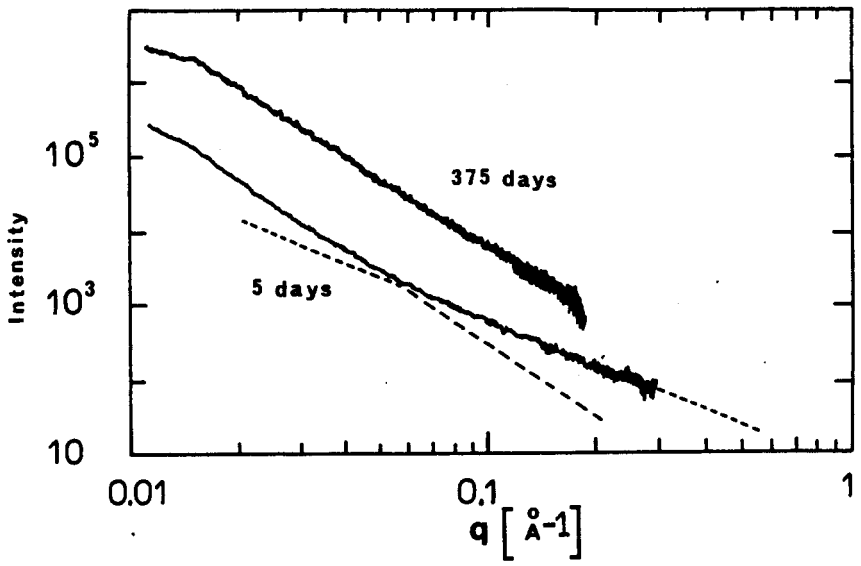


FIG. 4.2: Un exemple de spectre de diffusion aux petits angles obtenu sur une pâte de C_3S hydratée ($w/c = 0.4$). Bien que le matériau soit moins complexe qu'une pâte de ciment, le spectre obtenu en est représentatif (figure extraite de Maggion *et coll.*, 1995).

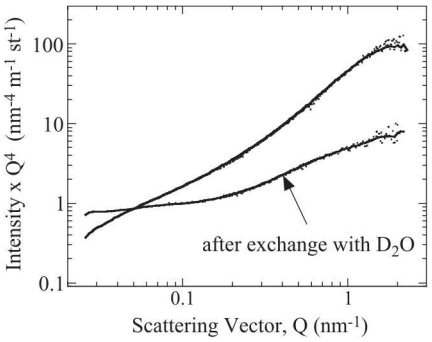


FIG. 4.3: Comparaison des spectres de diffusion obtenus pour une pâte de ciment Portland ordinaire ($w/c = 0.5$) hydratée, puis saturée en eau (H_2O) ou en eau lourde (D_2O). Les différences entre les deux spectres caractérisent un milieu multiphasique (extrait de Thomas *et coll.*, 2004).

sont bien mises en lumière par une expérience simple de diffusion de neutrons (Thomas *et coll.*, 2004), au cours de laquelle l'eau (H_2O) est remplacée par de l'eau lourde (D_2O).

L'intérêt d'une telle expérience, dite de *variation de contraste*, sera exposé plus loin, et on se contente pour le moment d'une comparaison qualitative des spectres obtenus. Si le matériau était véritablement biphasique, le remplacement du fluide dans les pores conduirait à une simple modification du contraste $\Delta\rho$, donc (en échelle logarithmique) à une translation du spectre de diffusion selon l'axe vertical. On constate sur la figure 4.3 qu'il n'en est rien, ce qui indique que le spectre mesuré implique le contraste entre plus de deux espèces chimiques.

La situation n'est toutefois pas désespérée, pour plusieurs raisons. En premier lieu, les échelles d'espace (donc de q dans l'espace de Fourier) sont séparées pour certaines phases.

Ainsi par exemple, dans la gamme des q typiquement observée par diffusion de rayons X ou de neutrons, la contribution des grains de ciment anhydre se réduit à un simple régime de Porod. Ensuite, Allen *et coll.* (1987) sont les premiers auteurs à remarquer qu'à l'exception des silicates de calcium hydratés et de la portlandite, les différentes phases constitutives d'une pâte de ciment occupent des fractions volumiques, ou présentent un contraste de densité électronique (ou de densité de longueur de diffusion) avec l'eau faible devant les C–S–H. Ces observations ont conduit ces auteurs à considérer que dans une pâte de ciment, la diffusion aux petits angles « voit » essentiellement l'interface entre C–S–H et espace poral.

Au terme d'observations plus précises, ces mêmes auteurs (Allen *et coll.*, 2007) ont toutefois récemment été amenés à raffiner cette hypothèse de travail, en incluant une faible contribution de l'interface entre la portlandite et l'espace poral. Ainsi, pour une pâte de ciment Portland ordinaire ($w/c = 0.4$), Allen *et coll.* (2007) ont estimé que l'interface pores–CH représentait une fraction $\alpha_{\mathrm{CH}} \simeq 7\%$ de la surface spécifique totale des pores. Ce calcul est basé sur l'une des seules formules restant valable pour un milieu multiphasique

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} \sim 2\pi I_{\mathrm{e}} \sum_{\alpha<\beta} (\rho_\beta - \rho_\alpha)^2 \frac{S_{\mathrm{v},\alpha\beta}}{q^4}, \qquad q \to +\infty,$$

où ρ_α désigne la densité électronique de la phase α, et $S_{\mathrm{v},\alpha\beta}$ l'aire, par unité de volume de l'échantillon hétérogène, de l'interface entre les phases α et β. Cette formule constitue bien entendu une généralisation de la relation de Porod (4.8).

Pour séparer la contribution de la portlandite au spectre de diffusion total d'une pâte de ciment, Allen *et coll.* (2007) (voir également Thomas *et coll.*, 1998b) ont fait appel à une technique de variation du contraste en diffusion des neutrons, en admettant que les seules interfaces pertinentes dans l'équation ci-dessus étaient l'interface pores–C–S–H et l'interface pores–CH.

Leur expérience est basée sur le fait que la densité de longueur de diffusion de l'eau (H_2O) est négative ($\rho_{H_2O} = -0.561 \times 10^{14}\mathrm{m}^{-2}$), tandis que celle de l'eau lourde (D_2O) est positive ($\rho_{D_2O} = 6.402 \times 10^{14}\mathrm{m}^{-2}$). En diluant de l'eau lourde (fraction molaire x) dans de l'eau normale, on obtient une solution dont la densité de longueur de diffusion ρ_w est « réglable »

$$\rho_w = (1-x)\,\rho_{H_2O} + x\rho_{D_2O}.$$

La pâte de ciment étant saturée par cette solution, un choix approprié de la fraction molaire d'eau lourde x permet d'annuler le contraste entre l'espace poral et la phase CH ou C–S–H. Des adaptations ont toutefois été nécessaires, du fait que l'eau lourde se substitue non seulement à l'eau normale libre dans les pores, mais également à l'eau normale *liée* aux C–S–H. Il a finalement été déterminé expérimentalement sur une pâte de ciment âgée de 28 jours ($w/c = 0.4$) que pour une fraction molaire $x_{\mathrm{CSH}} = 0.81$, le contraste entre la solution et le C–S–H était annulé. Le spectre de diffusion se réduit dans ce cas au spectre de la seule phase CH, et il est possible d'en déduire la (faible) contribution de la portlandite au spectre total de la pâte de ciment.

En somme, pour une interprétation qualitative des spectres, il est légitime de considérer (comme le font la plupart des auteurs) que dans les pâtes de ciment, la diffusion aux petits angles naît essentiellement du contraste entre C–S–H et pores. D'un point de vue quantitatif, en revanche, les résultats publiés antérieurement à Allen *et coll.* (2007) devraient être réévalués à la lumière de ceux obtenus par ces auteurs.

4.2.1.2 C–S–H basse densité, C–S–H haute densité

Il est couramment admis que la diffusion aux petits angles révèle la structure des seuls C–S–H basse densité . La discussion générale sur l'existence de deux familles de C–S–H a déjà été présentée au chapitre 1 (paragraphe 1.1) ; la diffusion aux petits angles permet de porter un éclairage nouveau sur le débat.

Grâce à l'utilisation d'un instrument au flux de neutrons élevé permettant la réduction des temps d'acquisition de chaque spectre, Thomas *et coll.* (1998a) ont pu mesurer l'évolution de la surface spécifique de la pâte de ciment hydratée en fonction du temps. Il est alors intéressant de superposer au graphe qui en résulte des mesures de calorimétrie (la chaleur totale dégagée étant liée à l'avancement global de la réaction d'hydratation). On constate sur la figure 4.4 que les tendances indiquées par les deux courbes en début d'hydratation ($t \leq 20\,\mathrm{h}$) sont les mêmes. Après une période dite *dormante*, pendant laquelle toutes deux conservent des valeurs très faibles, on assiste à une accélération de la formation de surface spécifique, s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur. Au bout d'une vingtaine d'heures environ, la surface spécifique atteint un pallier, et n'évolue pratiquement plus. Thomas *et coll.* en déduisent que l'hydratation du ciment conduit à la formation d'un produit d'hydratation de forte surface spécifique, dont la production cesse au bout d'une vingtaine d'heures. La chaleur dégagée continue toutefois d'augmenter, ce qui indique que la réaction d'hydratation se poursuit : la surface spécifique des produits d'hydratation dégagés à partir de ce moment est donc beaucoup plus faible que celle des produits d'hydratation dégagés initialement. Or, d'après la discussion précédente, la diffusion aux petits angles n'est sensible qu'aux C–S–H et CH (dont la surface spécifique est très faible). Considérant que la surface spécifique des C–S–H haute densité, plus compacts, était plus faible que celle des C–S–H basse densité, Thomas *et coll.* en déduisent que les hydrates de basse densité se forment *en premier*, remplissant rapidement l'espace poral initialement occupé par l'eau (ainsi que le volume libéré par la dissolution du ciment anhydre). Le manque d'espace conduit par la suite à la densification des produits d'hydratation nouvellement dégagés (C–S–H basse densité).

D'un point de vue pratique, la figure 4.4 permet à Thomas *et coll.* d'affirmer que la diffusion aux petits angles n'est sensible qu'aux C–S–H basse densité. Les hypothèses morphologiques présentées ci-après se rapporteront donc uniquement à cette phase. Il faut toutefois noter que l'explication proposée par ces auteurs est discutée, d'autres équipes considérant que ce sont les hydrates haute densité qui se forment en premier (voir notamment Garrault *et coll.*, 2005, 2006).

4.2.1.3 Les « globules » de C–S–H

Pour comprendre l'origine de l'hypothèse « globulaire » des C–S–H, rendue populaire par Allen et Jennings, il est nécessaire de remonter aux publications les plus anciennes de ces auteurs (Allen *et coll.*, 1982). Dans ces travaux, les auteurs font l'hypothèse que la phase C–S–H est une phase continue, comportant des pores. Un ajustement de la relation de Guinier (4.13) aux spectres mesurés leur permet alors de déterminer le rayon de gyration moyen des pores, $R_g \simeq 2\,\mathrm{nm}$, soit finalement un diamètre moyen des pores égal à 5 nm environ.

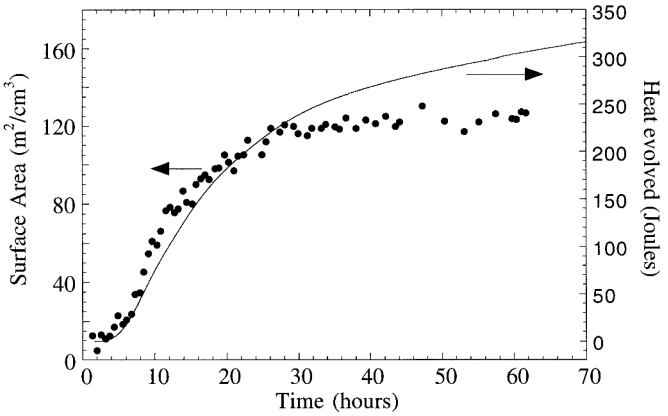


FIG. 4.4: Evolution de la surface spécifique (régime de Porod mesuré par diffusion de neutrons aux petits angles) et de la chaleur dégagée en fonction du temps d'hydratation. Ciment Portland ordinaire, $w/c = 0.4$, figure extraite de Thomas *et coll.* (1998b).

Ces auteurs ne tardent toutefois pas à constater (Pearson et Allen, 1985) que les spectres qu'ils mesurent ont un comportement algébrique de la forme $I(q) \propto q^{-2.7}$ aux grandes valeurs de q ; ils attribuent initialement ce comportement à la distribution des tailles de pores.

Il a toutefois été rappelé aux paragraphes 4.1.3.3 et 4.1.3.4 qu'un milieu *fractal* pouvait être à l'origine de tels comportements algébriques. Ayant connaissance des travaux alors récents concernant les processus d'aggrégation, pouvant dans certaines conditions conduire à des amas fractals, Allen *et coll.* (1987) sont alors revenus sur leur interprétation initiale. Dans leur nouveau modèle, la phase C–S–H est constituée d'un amas fractal de « globules » élémentaires dont la formation résulte, au cours de la dissolution–précipitation du ciment anhydre, d'un processus d'aggrégation. Cette nouvelle interprétation permet d'expliquer le comportement algébrique aux grands q, et la taille caractéristique des « globules » est alors, comme précédemment, déduite de l'application de la formule de Guinier aux faibles valeurs de q.

Cette démarche serait parfaitement logique (le théorème de Babinet permettant d'échanger les rôles joués par les deux phases d'un milieu biphasique), si la formule de Guinier n'avait un domaine d'application limité. Celle-ci n'est en effet valable que lorsque l'on peut considérer que le facteur de structure est voisin de l'unité $S(q) \simeq 1$ pour $q \to 0$. Cela signifie que les interactions entre grains sont négligeables, ce qui n'est certainement pas le cas d'un milieu concentré[2].

Bien que plus élevée que dans les C–S–H haute densité, on considère généralement que la porosité des C–S–H basse densité est faible, de l'ordre de 0.36 (Jennings *et coll.*, 2007), soit une compacité de l'ordre de 0.64 pour les « globules » de C–S–H. Loin d'être diluée, la phase granulaire est donc très concentrée, puisque cette valeur correspond exactement à la compacité maximale d'un empilement aléatoire de sphères (*random close jamming*) ; on peut donc difficilement considérer dans ces conditions que la formule de Guinier s'applique. Le modèle globulaire des C–S–H désormais considéré comme acquis,

[2]On montre aisément que, quelle que soit la densité du milieu, le comportement à l'origine du spectre de diffusion est de la forme $I(q) = I_0 \left[1 - (q\xi)^2\right]$, où ξ est homogène à une longueur. Dans un milieu concentré, ξ ne peut toutefois pas être interprétée comme une taille de particule.

apparaît donc en fait comme fondé sur des bases fragiles, et les expériences de diffusion aux petits angles ne permettent en réalité pas de le valider.

Ces dernières soulèvent au contraire un certain nombre de questions. Il est en effet troublant qu'aucun pic ne soit observé dans le spectre de diffusion. En effet, si l'on considère que la phase C–S–H basse densité est constituée de grains sphériques de diamètre 5 nm, alors le caractère impénétrable des grains doit donner naissance, dans l'espace réel, à une pseudo-périodicité du système, se traduisant par des oscillations amorties de la fonction de distribution radiale $g(r)$ aux grandes valeurs de la séparation r. Dans l'espace réciproque, ces oscillations se traduisent par un pic localisé au voisinage de $q = 2\pi/d$ (d : diamètre), comme le montrent les calculs du paragraphe 4.4.1. Ce pic n'a jamais été observé expérimentalement.

4.2.1.4 Caractère fractal de la phase basse densité

Ce point a déjà été évoqué au paragraphe précédent, pour expliquer pourquoi Allen *et coll.* (1987), étant partis d'une hypothèse de pores distribués dans une phase continue, avaient finalement adopté l'hypothèse globulaire des C–S–H.

La nature fractale des C–S–H est reconnue depuis le milieu des années 1980, et la première mention doit probablement en être attribuée à Winslow (1985). Avant de présenter plus en détail les théories se rattachant à ce point, signalons toutefois que là encore, la diffusion des rayonnement aux petits angles ne permet pas vraiment de confirmer ou infirmer cette hypothèse géométrique. En effet, le seul résultat théorique démontré (voir paragraphe 4.1.3) est que le spectre de diffusion d'un milieu fractal est algébrique, l'exposant de q étant fractionnaire et lié à la dimension fractale : l'implication

$$\text{géométrie fractale} \Rightarrow \text{spectre algébrique},$$

est donc toujours vraie. En revanche, la contraposée

$$\text{spectre algébrique} \Rightarrow \text{géométrie fractale},$$

est *fausse*, et on peut (au moins dans le cas d'une forte dilution) construire des milieux désordonnés dont le spectre est algébrique, et dont la nature n'est pas fractale : il suffit pour cela d'attribuer le caractère algébrique au facteur de forme (donc à la distribution des tailles de grains). Or, c'est justement cette contraposée qui est invoquée pour décider de la nature fractale de la phase basse densité des C–S–H. Conformément aux errements habituels, dans le présent paragraphe, ce milieu désordonné sera qualifié ici indifféremment de « fractal » ou « algébrique », bien qu'en toute rigueur, seule la deuxième dénomination soit correcte.

En tout état de cause, de nombreux auteurs attestent de cette nature algébrique (Winslow, 1985; Allen *et coll.*, 1987; Allen, 1991; Beddoe et Lang, 1994; Winslow *et coll.*, 1995; Allen et Livingston, 1998; Heinemann *et coll.*, 2000), généralement observée sur des pâtes jeunes (moins de 28 jours), pour lesquels *deux* régimes algébriques sont observés

$$I(q) \propto q^{-3.5} \quad \left(q \leq 0.2\,\mathrm{nm}^{-1}\right), \qquad I(q) \propto q^{-2.5} \quad \left(q \geq 0.2\,\mathrm{nm}^{-1}\right),$$

les valeurs précédentes se rapportant à un ciment Portland ordinaire ($w/c = 0.4$). Ces valeurs varient d'une publication à l'autre, du fait de l'imprécision de la mesure

(les comportements algébriques n'étant observés que sur des gammes de q relativement peu étendues) ; les valeurs présentées ci-dessus peuvent être considérées comme représentatives de l'ensemble des résultats publiés.

Aux petites valeurs de q, le régime algébrique pourrait être expliqué par la présence d'un fractal de surface, de dimension $d_s = 2.5$, tandis qu'un fractal de masse, de dimension $d_v = 2.5$ pourrait être à l'origine du régime algébrique aux grands q. Il faut noter (Winslow *et coll.*, 1995) que ce dernier disparaît lorsque le matériau est complètement séché.

Afin d'expliquer ces deux régimes algébriques, Allen (1991) propose le modèle de structure représenté sur la figure 4.5 ; dans ce modèle, les grains de ciment anhydres sont entourés d'une coque de C–S–H haute densité constituée d'un empilement compact de « globules » de diamètre 5 nm. Ces sphères composites sont elles-mêmes entourées de C–S–H basse densité, constitué d'un empilement fractal (de masse) de ces mêmes globules, l'interface entre C–S–H basse et haute densité constituant un fractal self-affine. Allen et Livingston (1998) proposent alors un modèle quantitatif correspondant à cette interprétation

$$\frac{I(q)}{|\Omega|} = fv\Delta\rho^2 \left\{ 2^{3-d_v}\eta \left(\frac{\xi_v}{R}\right)^{d_v} \frac{\sin\left[(d_v-1)\operatorname{atan}(q\xi_v)\right]}{(d_v-1)\,q\xi_v\left[1+(q\xi_v)^2\right]^{(d_v-1)/2}} + (1-\eta)^2 \right\} F^2(q) + \pi\xi_s^4\Delta\rho^2 S_0 \Gamma(5-d_s) \frac{\sin\left[(3-d_s)\operatorname{atan}(q\xi_s)\right]}{\left[1+(q\xi_s)^2\right]^{(5-d_s)/2} q\xi_s}, \quad (4.15)$$

dans lequel R est le rayon des globules sphériques, v son volume, et $F(q)$ son facteur de forme. η est la compacité locale de leur empilement, c'est-à-dire la fraction volumique occupée par le C–S–H, calculée sur des sphères de rayon $2R$. ξ_v (resp. ξ_s) est la longueur de corrélation maximale au-delà de laquelle le caractère fractal de volume (resp. surface) ne se manifeste plus. Finalement, S_0 est la surface « lisse » (par unité de volume) de l'interface, observée pour des échelles de longueur supérieures à ξ_s.

On peut reprocher à ce modèle de comporter un trop grand nombre de paramètres, alors que les courbes expérimentales auxquelles il doit être ajusté sont relativement simples. Il faut toutefois noter, comme le remarquent les auteurs, que les deux termes de (4.15) sont significatifs dans des gammes de q disjointes, ce qui limite le nombre de paramètres à trois pour chaque branche du spectre.

En outre, ce modèle n'est pas *constructif*, en ce sens qu'il ne propose pas de moyen de construire un empilement de globules réalisant le spectre de diffusion visé (mesuré ou ajusté). L'expression (4.15) provient en fait d'un modèle initialement proposé par Freltoft *et coll.* (1986) pour des fractals *de masse* seulement. On sait qu'alors la fonction de distribution radiale a pour expression $g(r) = Ar^{d_v-d}$. Toutefois, dans tous les matériaux réels, ce comportement algébrique ne se prolonge pas indéfiniment, et ces auteurs introduisent une coupure ξ_v dans la fonction précédente

$$g(r) = Ar^{d_v-d}\exp(-r/\xi_v), \quad (4.16)$$

où la modulation exponentielle s'apparente à un « désordre parfait » (Debye *et coll.*, 1957). La transformée de Fourier de l'expression précédente, pondérée par le carré du facteur de forme des globules, conduit alors au premier terme de (4.15).

Pour expliquer le second terme de (4.15), il est nécessaire de faire référence aux travaux de Wong et Cao (1992), qui ont montré que le facteur de structure d'un fractal de masse entouré d'un fractal de surface se mettait sous la forme

$$S(q) \propto q^{-d_\mathrm{v}} \left[d_\mathrm{v} \Gamma(d_\mathrm{v}-1) \sin\frac{\pi}{2}(3-d_\mathrm{v}) + \frac{Bf(3+d_\mathrm{v}-d_\mathrm{s})}{3-d_\mathrm{s}} \Gamma(2+d_\mathrm{v}-d_\mathrm{s}) \sin\frac{\pi}{2}(d_\mathrm{v}-d_\mathrm{s}) (qL)^{-(3-d_\mathrm{s})} \right],$$

et Allen et Livingston (1998) ont intégré dans cette expression une fonction d'extinction également exponentielle pour le terme correspondant au fractal de surface ; l'observation de l'expression précédente montre qu'en toute rigueur, le facteur de forme des globules devrait également frapper le second terme de (4.15).

L'ajustement du modèle (4.15) à leurs résultats expérimentaux les plus récents a conduit Allen *et coll.* (2007, *supplementary material*) aux valeurs numériques suivantes

$$d_\mathrm{v} = 2.6, \qquad \xi_\mathrm{v} = 67\,\mathrm{nm},$$
$$d_\mathrm{s} = 2.55, \qquad \xi_\mathrm{s} = 377\,\mathrm{nm},$$

pour une valeur du diamètre des globules $2R = 4.4\,\mathrm{nm}$. Cet ajustement pose toutefois problème pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le comportement de la fonction de distribution radiale (4.16) aux grandes valeurs de la séparation r est quelque peu arbitraire, ce qui se traduit directement sur le comportement aux faibles valeurs de q du spectre de diffusion (régime de Guinier généralisé). On peut donc imaginer qu'un choix différent de la fonction d'extinction conduise à un comportement différent du spectre (4.15) à l'origine. Par exemple, Wong et Cao (1992) suggèrent une expression de la forme

$$\exp\left[-\alpha (r/\xi_\mathrm{v})^{3-d_\mathrm{s}}\right].$$

Or, Allen et Livingston (1998) extrapolent en $q = 0$ les spectres expérimentaux à l'aide de (4.15) pour identifier le préfacteur du premier terme, et le relier à la taille des globules. Cette nouvelle détermination du diamètre des globules apparaît donc autant sujette à caution que celle évoquée au paragraphe précédent, basée sur la formule de Guinier (Allen *et coll.*, 1982; Pearson et Allen, 1985).

Par ailleurs, la longueur de coupure ξ_s caractérise la limite supérieure des distances de corrélation au-delà de laquelle le régime fractal ne se manifeste plus. Dans l'espace de Fourier, cela se traduit par un plateau aux petites valeurs de q, la transition entre le régime algébrique et ce plateau s'opérant pour des valeurs de q voisines de $1/\xi_\mathrm{s}$ (Freltoft *et coll.*, 1986). Ce plateau n'étant jamais observé expérimentalement, la détermination de ξ_s par ajustement du modèle (4.15) aux spectres expérimentaux doit être entâchée d'erreur.

Quoi qu'il en soit, si l'on retient les valeurs numériques déterminées par Allen *et coll.* (2007), on constate que s'il existe, le régime « fractal de masse » ne règne que sur une gamme d'échelles de longueurs de corrélation très restreinte (une décade environ). On est alors en droit de s'interroger sur la légitimité du terme *fractal*. De plus, un tel milieu fractal ne peut rendre compte de la compacité élevée du C–S–H basse densité. En effet, η

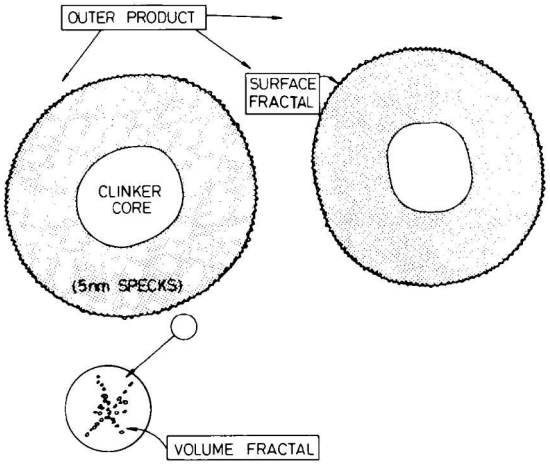


FIG. 4.5: Une représentation graphique du modèle fractal proposé par Allen (1991).

désignant la compacité locale du C–S–H, la compacité de l'amas fractal (aux échelles de longueur ξ_v) s'écrit

$$\eta \left(\frac{\xi_{\mathrm{v}}}{2R} \right)^{d_{\mathrm{v}}-3} \simeq 0.34\eta \simeq 0.17,$$

en retenant pour η la valeur $\eta \simeq 0.5$ proposée par Allen *et coll.* (2007), soit un nombre de coordination moyen $B \simeq 6$. La compacité de l'amas fractal est donc très inférieure à celle des C–S–H basse densité, soit environ 0.64 ; Jennings (2008) écarte cette contradiction en postulant que les hydrates basse densité sont constitués d'un *enchevêtrement* d'amas fractals de taille ξ_{v}, ce qui permet d'en diminuer la porosité. Il est bon toutefois de rappeler que 0.64 correspond à la fraction volumique *maximale* occupée par un empilement aléatoire de grains sphériques. A ces niveaux de compacité, le système (bien qu'aléatoire) est très contraint, et son spectre de diffusion aux petits angles est complètement déterminé. Ce spectre ne fait pas apparaître un régime « fractal », comme le montreront les analyses du paragraphe 4.4.1.

On le voit, si la présence d'une interface self-affine entre C–S–H basse et haute densité ne peut être écartée, la nature fractale de masse des C–S–H basse densité paraît peu probable.

4.2.1.5 Que retenir des expériences de diffusion aux petits angles ?

Des éléments bibliographiques ci-dessus, on retiendra que le spectre observé par diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles est essentiellement dû aux C–S–H basse densité (avec une faible contribution de la portlandite). Qualitativement, ces spectres ont toujours la même allure : ils sont constitués de deux régimes algébriques, la transition entre ces deux régimes se situant aux alentours de $q \simeq 0.02\,\mathrm{nm}^{-1}$. En-deçà de ce seuil, le comportement algébrique pourrait être la signature d'un fractal de surface, de dimension $d_{\mathrm{s}} \simeq 2.5$, tandis qu'au-delà, il pourrait indiquer la présence d'un fractal de masse, de dimension $d_{\mathrm{v}} \simeq 2.5$. On considérera toutefois avec précaution les valeurs

numériques résultant de l'ajustement du modèle (4.15), qui comporte une certaine part d'arbitraire.

Finalement, rappelons à toutes fins utiles les résultats déterminés expérimentalement (indépendamment du modèle sus-cité) par Allen *et coll.* (2007) concernant les caractéristiques moyennes des C–S–H dans les pâtes de ciment

- composition chimique : $C_{1.7}SH_{1.8}$,
- densité : 2.604,
- densité de longueur de diffusion : $2.574 \times 10^{14}\,\mathrm{m}^{-2}$,
- densité électronique : $22.35 \times 10^{14}\,\mathrm{m}^{-2}$.

4.2.2 Expériences menées à Soleil

Il est bien connu que les pâtes de ciment hydratées continuent d'évoluer pendant plusieurs années (Richardson, 2004). Par exemple, la distribution des rapports C/S au sein de la phase C–S–H, initialement bimodale, devient au bout d'un an monomodale (Richardson et Groves, 1993). Malgré ce constat, la plupart des expériences de diffusion aux petits angles publiées sont effectuées sur des pâtes de ciment jeunes (28 jours) ; il paraîssait donc important de compléter ces résultats par des mesures sur des pâtes plus âgées.

C'est l'objet de l'expérience présentée ici, et réalisée en décembre 2008 sur la ligne de lumière Swing du synchrotron Soleil. La pâte de ciment, fournie par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, et préparée selon leur procédure standard, est âgée d'un an et demi au moment où les expériences sont conduites.

Les échantillons, de dimensions en plan voisines de $1 \times 1\,\mathrm{cm}^2$, et d'épaisseur 0.1 mm environ, sont extraits d'une éprouvette cylindrique $7 \times 14\,\mathrm{cm}^2$, constituée d'une pâte de ciment CEM I hydratée ($w/c = 0.35$). L'éprouvette est stockée pendant un an dans son moule, puis enveloppée dans deux couches de papier aluminium, et stockée à température ambiante. Maintenir l'éprouvette dans des conditions dites *endogènes* permet d'approcher au mieux les conditions de maturation *in-situ* (au cœur d'un tablier de pont, par exemple) d'une pâte de ciment.

Quelques jours avant l'expérience, l'éprouvette est sciée, et un barreau de section approximativement carrée est extrait de son coeur. De ce barreau sont débitées des tranches d'épaisseur voisine du dixième de millimètres. Les échantillons ainsi obtenus sont sockés dans l'eau, et sont donc saturés lorsque leur spectre de diffusion est mesuré. Cela permet d'assurer que ce spectre est dû à la seule interface solide-pores.

Le spectre représenté sur la figure 4.6 est en fait la superposition de deux spectres distincts, obtenus en plaçant le détecteur successivement à 1.50 m et 6.0 m du même échantillon. Celui-ci est éclairé par un faisceau incident d'énergie 11 keV. Il est remarquable d'observer que, comme pour des pâtes plus jeunes, le spectre de diffusion comporte deux branches algébriques en $q^{-3.2}$ et $q^{-2.5}$, la transition se situant en $q \simeq 0.2\,\mathrm{nm}^{-1}$. Ainsi, la nature algébrique du spectre de diffusion des pâtes de ciment évolue peu avec le temps. Notons que l'allure de la courbe pour $q \geq 1\,\mathrm{nm}^{-1}$ est à considérer avec précautions, du fait de non-linéarités du détecteur, encore mal calibré à la date où les expériences ont été menées.

***

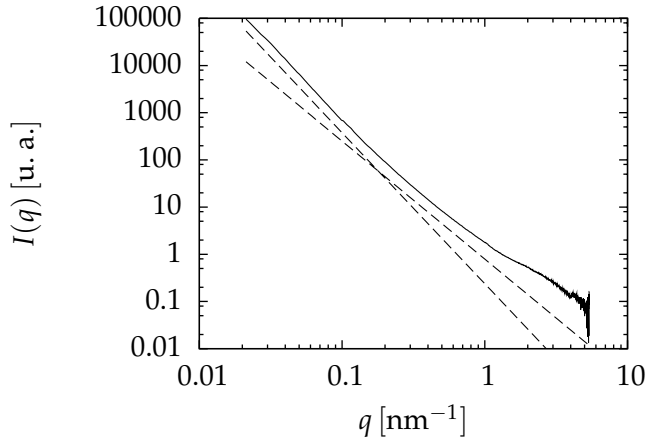


FIG. 4.6: Spectre de diffusion d'une pâte de ciment (CEM I, $w/c = 0.35$) âgée d'un an et demi. Les lignes pointillées représentent les branches algébriques $q^{-3.2}$ et $q^{-2.5}$.

La discussion du paragraphe 4.2 a permis de montrer que l'interprétation en termes de microstructure d'un spectre de diffusion aux petits angles peut être complexe. C'est le cas notamment des pâtes de ciment, pour lesquelles le comportement algébrique du spectre est généralement expliqué par une structure doublement *fractale* (volume et surface), cette dernière hypothèse étant toutefois difficile à vérifier. Il a de plus déjà été mentionné que le modèle de structure (4.15) communément admis n'est pas *constructif*, au sens où aucune configuration de globules présentant un spectre de diffusion compatible avec (4.15) n'a jamais été exhibée.

Une démarche constructive, dans laquelle on cherche à simuler une configuration réalisant le spectre de diffusion cherché, existe pourtant. Cette approche est séduisante à plus d'un titre, notamment par le nombre réduit d'hypothèses qu'il est nécessaire de formuler a priori, et par sa nature irréfutable. En effet, tant qu'aucune réalisation correspondant au spectre (4.15) n'aura été proposée, des doutes quant à la faisabilité d'un tel spectre subsisteront.

Dans le paragraphe 4.3, on montre que pour pouvoir aborder ces questions, il est nécessaire de développer des outils numériques, notamment de mettre au point une méthode fiable de calcul numérique du spectre de diffusion d'une configuration donnée. Un certain nombre de méthodes ont déjà été proposées pour effectuer ce calcul ; toutes souffrent d'effets de coupure conduisant à des artefacts significatifs. Pas plus que ses aînées, la nouvelle méthode présentée au paragraphe 4.3 n'est dénuée d'artefacts. Ceux-ci sont toutefois parfaitement identifiés, et une relation mathématique *explicite* (pouvant dans certains cas être inversée) lie le spectre de diffusion réel de la configuration considérée au spectre de diffusion (biaisé) estimé par la méthode proposée. Cette nouvelle méthode s'applique de plus indifféremment à une série de configurations, ou à une configuration unique, le bruit statistique restant limité même dans le second cas.

4.3 Calcul du spectre de diffusion

4.3.1 Position du problème

La donnée du seul spectre de diffusion ne suffit pas à caractériser la microstructure d'un milieu désordonné. A défaut d'autre observation directe, il est nécessaire de formuler une hypothèse microstructurale, qui complète le spectre de diffusion (avec lequel elle doit être cohérente). Le modèle globulaire de Allen et Jennings est l'une de ces hypothèses microstructurales. Est-elle compatible avec le spectre algébrique des pâtes de ciment ? Pour répondre à cette question, il « suffit » d'exhiber une assemblée de sphères dures présentant le spectre de diffusion cherché. A cet effet, on souhaite invoquer une méthode de reconstruction par recuit simulé.

Cette méthode, initialement développée pour reconstruire une image numérique (assemblée de voxels) d'un milieu biphasique dont la fonction de corrélation à deux points est donnée, est de mise en œuvre relativement lourde, les temps de calcul pouvant atteindre plusieurs mois. Dans cette approche, la boîte de simulation est discrétisée en voxels, initialement affectés à l'une où l'autre des phases. La grandeur à réaliser (la fonction de corrélation à deux points) est calculée sur cette configuration initiale, et la qualité de cette reconstruction est estimée au moyen d'une fonction coût (par exemple, la distance L^2 entre fonctions de corrélation expérimentale et simulée).

La fonction coût est minimisée par permutations aléatoires successives des voxels, selon une stratégie de type recuit simulé (Kirkpatrick *et coll.*, 1983), les itérations étant interrompues lorsque la fonction de corrélation de la reconstruction est jugée suffisamment proche de la cible.

Dans un tel calcul, les transitions sont quasiment « aveugles » (contrairement aux descentes de gradient, aucune direction de recherche n'est privilégiée), et donc extrêmement nombreuses ; Yeong et Torquato (1998) et Rozman et Utz (2001) proposent des optimisations permettant de limiter les calculs, et d'éviter les transitions superflues. Les méthodes de reconstructions par recuit simulé s'appliquent également à des milieux hétérogènes constitués de grains (Rintoul et Torquato, 1997) : dans ce cas, les transitions de la chaîne de Markov sont des translations (éventuellement, des rotations) de ces grains.

On s'intéresse ici à la reconstruction par recuit simulé de milieux hétérogènes dont le spectre de diffusion aux petits angles est donné. Ce problème de reconstruction est plus complexe que celui évoqué précédemment, puisqu'il nécessite d'alterner entre espace réel (dans lequel la reconstruction est établie), et espace de Fourier (dans lequel sa qualité est évaluée). La difficulté majeure tient au fait que la boîte de simulation est de taille finie : la fonction de corrélation à deux point n'est donc pas connue au-delà d'une certaine valeur de la séparation r (typiquement, $r \leq L/2$, si L est la taille de la boîte de simulation). Cette coupure de la fonction d'autocorrélation dans l'espace réel est à l'origine, dans l'espace de Fourier, d'artefacts qui se manifestent essentiellement aux faibles valeurs de q (correspondant aux grandes distances de corrélation r, inacessibles à la simulation).

Notons que le spectre de diffusion $I(q)$ est théoriquement équivalent – à une transformée de Fourier près – à l'autocorrélation $\gamma(r)$. $I_{\text{exp}}(q)$ désignant le spectre de diffusion mesuré expérimentalement (cible de la reconstruction), on pourrait imaginer de calculer l'autocorrélation $\gamma_{\text{exp}}(r)$ correspondante, et de procéder à une reconstruction classique en prenant pour cible $\gamma_{\text{exp}}(r)$, ce qui éviterait de devoir travailler à la fois dans

les espaces réel et de Fourier au cours du recuit simulé. Cette approche n'est malheureusement pas envisageable, puisque le spectre $I_{\text{exp}}(q)$ n'est mesuré que sur une gamme limitée de valeurs de q. L'évaluation de $\gamma_{\text{exp}}(r)$ souffre donc des *mêmes* effets de coupure que l'estimation du spectre de diffusion à partir d'une configuration numérique, et il est préférable de prendre pour cible la fonction $I_{\text{exp}}(q)$, dénuée d'artefacts.

Pour résoudre le problème inverse (trouver une configuration réalisant un spectre donné), encore faut-il savoir résoudre le problème direct (trouver le spectre d'une réalisation donnée). C'est l'objet du présent paragraphe.

4.3.1.1 Cahier des charges

L'outil de calcul du spectre de diffusion d'une configuration donnée à développer doit être fiable, au sens où le résultat du calcul doit être correct, *y compris aux faibles valeurs de* q. Bien entendu, le fait de simuler des configurations d'extension finie impose une limite inférieure sur les valeurs de q accessibles au calcul (la taille de la boîte imposant une limite supérieure sur les distances de corrélation explorées). Typiquement, si L est la taille de la boîte de simulation, alors les plus grandes longueurs de corrélation accessible sont $L/2$, et les plus petites valeurs de q accessibles sont voisines de $\pi/(L/2) = 2\pi/L$.

On souhaite donc que le calcul du spectre de diffusion soit correct jusqu'à cette valeur minimale. Cette exigence est capitale pour l'application de la méthode aux pâtes de ciment, puisque les spécificités de leur spectre de diffusion apparaissent aux faibles valeurs de q. Les temps de calculs seront d'autant plus faibles qu'il sera possible, pour une même gamme de valeurs de q, de considérer une boîte de simulation petite.

Idéalement, cet outil de calcul du spectre de diffusion doit pouvoir être utilisé dans une reconstruction d'un milieu hétérogène par recuit simulé. Il faut alors limiter le coût d'une *mise à jour* du spectre consécutive à une petite modification de la configuration simulée. Ceci exclut donc de travailler avec la relation (4.3b), puisque toute modification de la boîte de simulation nécessite un recalcul complet de la fonction d'autocorrélation $\gamma(r)$. La relation (4.3a) est en revanche particulièrement bien adaptée aux objectifs fixés. En effet, le calcul de l'*amplitude* de l'onde diffusée est *local*, au sens où il s'exprime sous la forme d'une intégrale à un point. Sa mise à jour est donc aisée ; par exemple, dans le cas d'un milieu décomposé en voxels, il suffit d'ajouter à l'amplitude totale la *variation* de la contribution du voxel modifié. Le spectre de diffusion aux petits angles est donc obtenu en calculant tout d'abord l'amplitude diffusée $A(\mathbf{q})$, puis le carré de son module, qui n'est autre que le spectre cherché (cette dernière opération étant peu coûteuse). La méthode proposée ici est basée sur ce principe.

4.3.1.2 Calculs de référence

Sauf indication contraire, les calculs exposés dans les paragraphes qui suivent seront illustrés sur des configurations de sphères dures monodisperses à l'équilibre thermodynamique. On peut alors indifféremment calculer le spectre de diffusion complet, ou bien le seul facteur de structure de l'assemblée de sphères.

Les configurations utilisées ici ont été obtenues par simulation de Monte-Carlo (Allen et Tildesley, 1987). Le choix de tels systèmes tient au fait que le modèle de Percus et Yevick (1958) permet d'estimer avec une très bonne approximation le facteur de structure, et ce jusqu'à des fractions volumiques f occupées par les sphères de l'ordre de

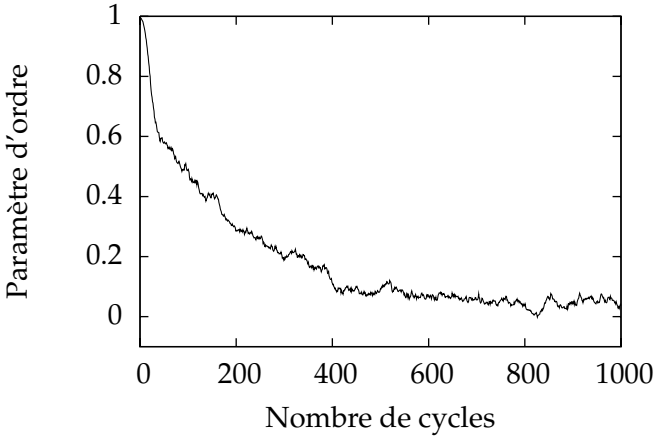


FIG. 4.7: Evolution du paramètre d'ordre translationnel (4.17) en fonction du nombre de cycles de la simulation de Monte-Carlo. Après 1000 cycles, la mémoire de la configuration initiale, régulière, a été perdue.

0.3 ; les équations mises en jeu sont résolues analytiquement par Wertheim (1963); Baxter (1967). Pour des fractions volumiques plus élevées, il est possible d'apporter au modèle précédent la correction de Verlet et Weis (1972). Cette correction sera systématiquement appliquée, et les résultats ainsi obtenus serviront de valeur de comparaison pour les différents calculs du spectre de diffusion envisagés ici.

Les configurations utilisées sont au nombre de 20 ; elles contiennent toutes 864 particules de diamètre d unité, initialement disposées en un réseau cubique à face centrée, pour une fraction volumique $f = 0.4$. L'équilibrage des configurations est vérifié en calculant le paramètre d'ordre translationnel (Verlet, 1967)

$$\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\cos\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_\alpha\right), \tag{4.17}$$

où les $\mathbf{x}_\alpha$ sont les positions des sphères, et $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(-1,1,-1)$, a étant la taille de la maille élémentaire du crystal initial. Ce paramètre d'ordre vaut un pour un système solide, et fluctue autour de zéro pour un système fluide. En vérifiant que pour chacune des configurations calculées, le paramètre est voisin de zéro, on s'assure ainsi que la mémoire de la configuration initiale, régulière, a bien été perdue. En pratique, les vingt configurations sont obtenues par des simulations de Monte-Carlo *indépendantes*, chacune étant poursuivie pendant mille cycles (un cycle correspond à une tentative de déplacement de chaque particule). La figure 4.7 représente l'évolution du paramètre d'ordre translationnel (4.17) en fonction du nombre de cycles.

4.3.1.3 Revue bibliographique des méthodes existantes

La méthode de loin la plus employée (Hasmy *et coll.*, 1996; Salacuse *et coll.*, 1996a,b; Moe et Ediger, 1999) pour estimer le spectre de diffusion d'une assemblée de grains consiste à exploiter la relation (4.12). Lorsque tous les grains sont identiques, le calcul du spectre de diffusion se réduit en effet au seul calcul du facteur de structure défini

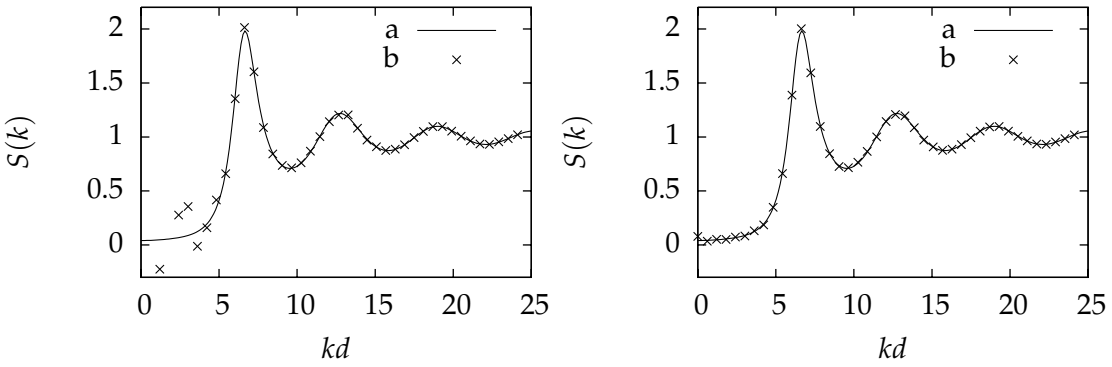


FIG. 4.8: Calcul direct du facteur de structure calculé pour les vingt configurations de sphères dures à l'équilibre thermodynamique. L'application de la formule (4.18) (gauche) produit des oscillations importantes aux faibles valeurs de k, qui sont supprimées au moyen de la correction proposée par Salacuse *et coll.* (1996a,b). Pour chacun des graphes, le facteur de structure issu du modèle de Verlet et Weis (1972) (a) est superposé au calcul numérique (b).

par (4.11) (le facteur de forme étant quant à lui analytique). Si de plus, la distribution des centres est isotrope, il est possible de remplacer cette expression vectorielle par sa moyenne angulaire

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \operatorname{sinc}(k r_{\alpha\beta}), \tag{4.18}$$

où $r_{\alpha\beta}$ désigne la distance séparant les grains α et β. L'implémentation de ce calcul est très simple ; sur une boîte de simulation de taille finie L, on prendra simplement garde à calculer $r_{\alpha\beta}$ en *image minimale*, et à rejeter toute paire (α, β) telle que $r_{\alpha\beta} > L/2$. La figure 4.8 (gauche) montre néanmoins que l'application directe de cette formule fournit des résultats incorrects aux faibles valeurs de k. Forts de cette constatation, Salacuse *et coll.* (1996a,b) proposent la formule modifiée suivante, tenant compte de l'effet de la taille finie de la boîte de simulation

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \operatorname{sinc}(k r_{\alpha\beta}) - 3\rho v_c^3 \frac{\sin k r_c - k r_c \cos k r_c}{(k r_c)^3},$$

où r_c est la longueur de corrélation maximale prise en compte dans le calcul ($r_c = L/2$), $v_c = 4/3\pi r_c^3$ est le volume de la sphère correspondante, et $\rho = N/|\Omega|$ est le nombre de particules par unité de volume. Appliquée aux configurations décrites plus haut, la correction de Salacuse *et coll.* conduit à la courbe représentée en figure 4.8 (droite). On constate que l'accord avec la courbe théorique de Verlet et Weis est excellent. Il faut toutefois rappeler que cette façon de procéder pour le calcul du spectre de diffusion n'est valable que pour une distribution de grains tous identiques. De plus, la mise à jour de ce calcul après déplacement d'une particule nécessite de considérer $N - 1$ paires, ce qui peut être coûteux.

La généralisation au cas polydisperse du calcul précédent a été proposée par Frenkel *et coll.* (1986), et employée largement par exemple par Tomšič *et coll.* (2007b,a). Elle est basée sur la formule de l'amplitude diffusée par une assemblée polydisperse de

particules, qui généralise (4.9)

$$A(\mathbf{q}) = A_{\mathrm{e}} \sum_{\alpha=1}^{N} \Delta\rho_\alpha v_\alpha F_\alpha(\mathbf{q}) \exp(-\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha),$$

où $F_\alpha(\mathbf{q})$ désigne le facteur de forme de la particule $\alpha = 1, \ldots, N$, v_α son volume, et $\Delta\rho_\alpha$ son contraste de densité électronique avec la phase non granulaire. L'intensité diffusée s'écrit alors simplement comme le carré du module de l'amplitude. Frenkel *et coll.* suggèrent de calculer cette amplitude pour des valeurs discrètes du vecteur $\mathbf{q}$, correspondant aux sommets du réseau réciproque associé à la boîte de simulation (périodique)

$$\mathbf{q}_{hkl} = \frac{2\pi}{L}\left(h\mathbf{e}_x + k\mathbf{e}_y + l\mathbf{e}_z\right). \tag{4.19}$$

L'intensité $I(q)$ est alors calculée comme la moyenne arithmétique des $|A(\mathbf{q}_{hkl})|^2$, pour tous les $\mathbf{q}_{hkl}$ ayant même norme q. Notons que contrairement au calcul de Salacuse *et coll.*, *toutes* les particules contenues dans la boîte de simulation sont prises en compte dans le présent calcul. L'application de cette méthode aux configurations de sphères dures considérées dans le présent paragraphe est illustrée sur la figure 4.9.

La méthode de Frenkel *et coll.* est à la base de la méthode générale de calcul d'un spectre de diffusion proposée au paragraphe 4.3.2, et ce, pour deux raisons. Premièrement, la quasi totalité des calculs portant sur l'*amplitude* de l'onde diffusée, la mise à jour au cours d'une reconstruction par recuit simulé est donc simple. Deuxièmement, cette méthode est générale, au sens où elle peut traiter indifféremment des assemblées polydisperses de particules, des milieux discrétisés en voxels, ou même des milieux définis par des champs continus (champs gaussiens corrélés par exemple).

Il faut toutefois noter que la méthode de Frenkel *et coll.* n'élimine pas de façon explicite les effets de bord dûs à la taille finie de la boîte de simulation ; ceux-ci sont simplement *masqués* dans le présent exemple. On montrera (voir paragraphe 4.3.2) d'une part que ceci tient au choix très particulier des $\mathbf{q}_{hkl}$, et d'autre part qu'il existe une façon très simple et générale de traiter ces effets de bords. Toute valeur du vecteur $\mathbf{q}$ devient alors autorisée, ce qui permet un calcul plus fiable des moyennes angulaires du spectre aux faibles valeurs de $q = |\mathbf{q}|$. Il faut en effet rappeler que pour $q = 2\pi/L$, seules trois directions sont possibles ($\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$) dans l'approche de Frenkel *et coll.*, ce qui est insuffisant en général pour une estimation précise de la moyenne angulaire $I(2\pi/L)$.

Par ailleurs, lors d'une reconstruction par recuit simulée, le calcul du spectre porte sur une *unique* configuration. La figure 4.9 (droite) montre le résultat du calcul de Frenkel *et coll.*, appliqué à l'une seulement des vingt configurations générées ici. On voit que si le spectre moyen (figure 4.9, gauche) est très satisfaisant, il n'en va pas de même du spectre individuel. C'est sur ce problème que se concentreront nos efforts au paragraphe 4.3.2.

Pour clore cet inventaire, citons pour mémoire les méthodes (prohibitivement coûteuses) d'estimation du spectre de diffusion, basées sur un calcul préalable dans l'espace réel, suivi d'un calcul de transformée de Fourier.

On peut ainsi penser à la formule (4.7), pour lequel le calcul préalable de la fonction d'autocorrélation $\gamma(r)$ est effectué par méthode de Monte-Carlo (voir figure 4.10, gauche). Sa transformée de Fourier (voir figure 4.10, droite) conduit au spectre cherché.

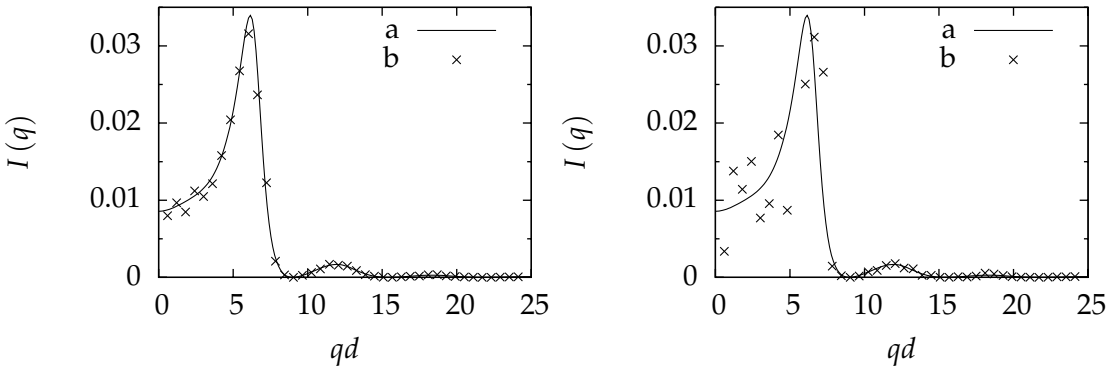


FIG. 4.9: Spectre de diffusion calculé par la méthode de Frenkel *et coll.* (1986) pour une assemblée de sphères dures de diamètre d. A gauche, la courbe représente la moyenne des spectres obtenus pour les vingt configurations différentes. A droite est représenté le résultat du calcul sur une configuration individuelle. Pour chacun des graphes, le facteur de structure issu du modèle de Verlet et Weis (1972) (a) est superposé au calcul numérique (b).

Les oscillations apparaissant aux faibles valeurs de q sont généralement traitées en introduisant un filtre d'apodisation (Harris, 1978). En effet la fonction $\gamma(r)$ n'est pas connue pour $r \geq r_c$ ($r_c = L/2$) ; pour les valeurs supérieures à cette coupure, on admet implicitement que $\gamma(r)$ est nulle. La discontinuité qui en résulte (γ, bien que faible, n'étant pas rigoureusement nulle en $r = r_c$) introduit dans le spectre de diffusion des oscillations aux faibles q. Les filtres d'apodisation ont pour objet de remplacer la discontinuité par une rampe dont la régularité est fixée par l'utilisateur. Bien que l'allure des spectres obtenus soit alors plus lisse, il est indéniable que de tels filtres modifient le spectre réel, d'une façon qui n'a à notre connaissance pas été étudiée dans toute sa généralité. En effet, les filtres d'apodisation sont généralement utilisés pour traiter des spectres de *diffraction* (Parker et Tooke, 1997), et l'étude des filtres s'est donc naturellement concentrée sur la largeur et la localisation des pics après filtrage. Dans le cas qui nous préoccupe (calcul du spectre aux très petites valeurs de q), le spectre de diffusion ne présente pas de pic, et l'expérience a montré que dans cette zone, l'apodisation n'améliorait guère la qualité des résultats.

4.3.2 Calcul du spectre convolué

4.3.2.1 Approche intuitive

Il a déjà été signalé au paragraphe précédent que les méthodes existantes pour le calcul du spectre de diffusion s'effondrent (du moins, aux plus petites valeurs de q accessibles) lorsque le nombre de réalisations n'est pas assez grand. Les *moyennes statistiques* semblent donc jouer un rôle important pour gommer les fluctuations importantes du spectre observées par exemple sur la figure 4.9 (droite).

Afin de mieux comprendre ce rôle, il est bon de rappeler les liens entretenus par le spectre de diffusion et les *fluctuations de densité* (Porod, 1982). Pour comprendre ces fluctuations, on considère un milieu multiphasique, la fraction volumique de la phase α étant notée f_α. La fraction volumique de la phase α contenue dans un domaine donné

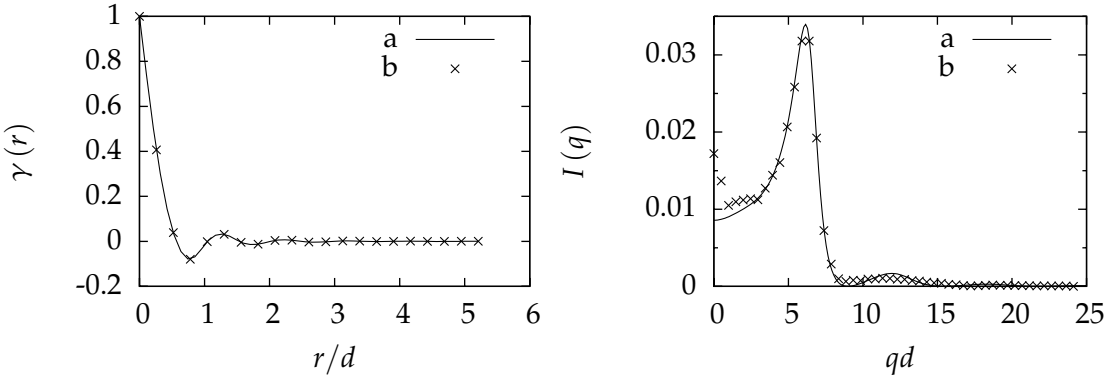


FIG. 4.10: A gauche (b), la fonction d'autocorrelation $\gamma(r)$ calculée pour les vingt configurations de sphères dures, de diamètre d. Une interpolation par spline cubique des points calculés est possible (a). A droite, le facteur de structure issu du modèle de Verlet et Weis (1972) (a) est superposé à la transformée de fourier de cette fonction d'autocorrélation (b).

$\mathcal{W}$, centré en un point quelconque du milieu, est une variable aléatoire dont la moyenne est f_α ; son *écart-type* est généralement fini (non-nul), et est en fait lié à l'intensité du spectre de diffusion à l'origine $I(q=0)$ (voir par exemple Kanit *et coll.*, 2003, équation (47)).

Dans les calculs précédents du spectre de diffusion, c'est la boîte de simulation dans sa totalité qui joue le rôle de la « fenêtre d'observation » $\mathcal{W}$. La fraction volumique occupée par la phase α dans cette fenêtre est donc généralement *déterministe* (rigoureusement égale à f_α), et ces calculs ne permettent pas de mettre en évidence les fluctuations de densité dans un milieu hétérogène. Les spectres de diffusion aux petits angles sont donc faux, au moins pour les plus petites valeurs de q.

Ce constat suggère néanmoins la méthode présentée ici. Au lieu de calculer, comme le proposent par exemple Frenkel *et coll.* (1986), l'amplitude $A(\mathbf{q})$ de l'onde diffusée par la *totalité* de la matière contenue dans la boîte de simulation, on considère une fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ *plus petite* (sa taille maximale sera précisée plus loin) que celle-ci. On calcule alors l'amplitude de l'onde diffusée par la seule matière contenue dans $\mathcal{W}$, et on répète cette procédure pour diverses position de $\mathcal{W}$ dans la boîte de simulation (voir figure 4.11). L'intensité du spectre de diffusion s'obtient comme la moyenne quadratique des amplitudes obtenues pour chaque position de $\mathcal{W}$.

Sans présumer de la validité d'une telle approche, on voit qu'elle a au moins le mérite de faire apparaître explicitement les fluctuations de densité. Le résultat de ce calcul n'est toutefois pas le spectre cherché, mais sa convolution avec une fonction qu'il est possible d'évaluer ; c'est l'objet des paragraphes qui suivent.

4.3.2.2 Formulation mathématique

On considère une boîte de simulation Ω contenant une distribution d'électrons, de densité volumique $\mathbf{x} \mapsto \rho(\mathbf{x})$. Afin de limiter les effets de bords dans un domaine d'extension nécessairement beaucoup plus faible qu'un échantillon réel, il est courant

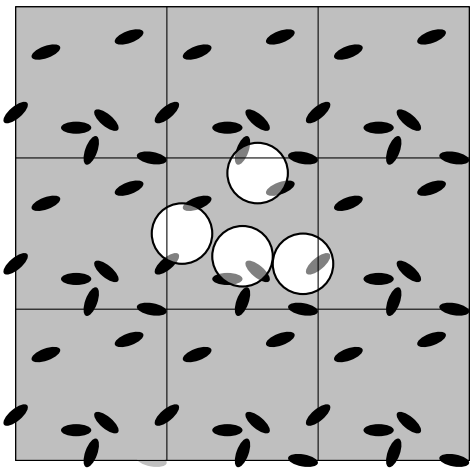


FIG. 4.11: Principe du calcul du spectre de diffusion. Pour chaque position de la fenêtre glissante $\mathcal{W}$, on calcule l'amplitude, puis l'intensité de l'onde diffusée par la matière strictement contenue dans $\mathcal{W}$. Le spectre $\tilde{I}$ s'obtient alors en moyennant les intensités sur l'ensemble des positions possibles de la fenêtre glissante ; ce spectre diffère par un produit de convolution du spectre I.

d'avoir recours à des *conditions aux limites périodiques*, la fonction $\rho(\mathbf{x})$ étant alors elle-même périodique dans les trois directions d'espace x, y et z.

Bien que cette hypothèse ne soit pas centrale dans les développements qui suivent, nous admettrons donc que Ω fait l'objet de conditions aux limites périodiques. Afin d'alléger les notations, et sans nuire à la généralité du discours, nous supposerons par ailleurs que la boîte de simulation est cubique, L désignant la longueur de son côté.

Soit $\mathcal{W} \subset \mathbb{R}^3$ une *fenêtre d'observation*, plus petite que le domaine Ω, et contenant l'origine. La fonction indicatrice de cette fenêtre est notée $\mathbf{x} \mapsto w(\mathbf{x})$. La fenêtre étant centrée en un point $\mathbf{x} \in \Omega$ de la boîte de simulation, on calcule – par analogie avec la formule (4.1) – l'amplitude de l'onde diffusée par la matière contenue dans cette seule fenêtre

$$\tilde{A}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = A_{\mathrm{e}} \int_{\mathbf{y} \in \mathbb{R}^3} w(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \, \rho(\mathbf{y}) \exp(-\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{y}, \tag{4.20}$$

le support de l'intégrale précédente étant en fait fini. On propose alors de calculer l'intensité de l'onde diffusée comme la moyenne quadratique volumique des amplitudes précédentes lorsque le centre $\mathbf{x}$ de la fenêtre $\mathcal{W}$ décrit la totalité de la boîte de simulation Ω

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x} \in \Omega} \left| \tilde{A}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) \right|^2 \mathrm{d}^3 \mathbf{x}. \tag{4.21}$$

La figure 4.12 représente l'application de la formule précédente à l'une des configurations de sphères dures considérées plus haut. La courbe obtenue aux faibles valeurs de q n'a pas le comportement attendu. Il est facile de montrer qu'on observe en fait dans cette zone la signature de la fenêtre $\mathcal{W}$, et pas de son contenu. En effet, supposons que la densité électronique soit *uniforme*, égale à ρ. En-dehors d'un pic à l'origine, l'amplitude de l'onde diffusée devrait alors être nulle, comme le montre la formule (4.1). L'application de la formule (4.20) montre que ce n'est pas le cas ; on voit au contraire apparaître le

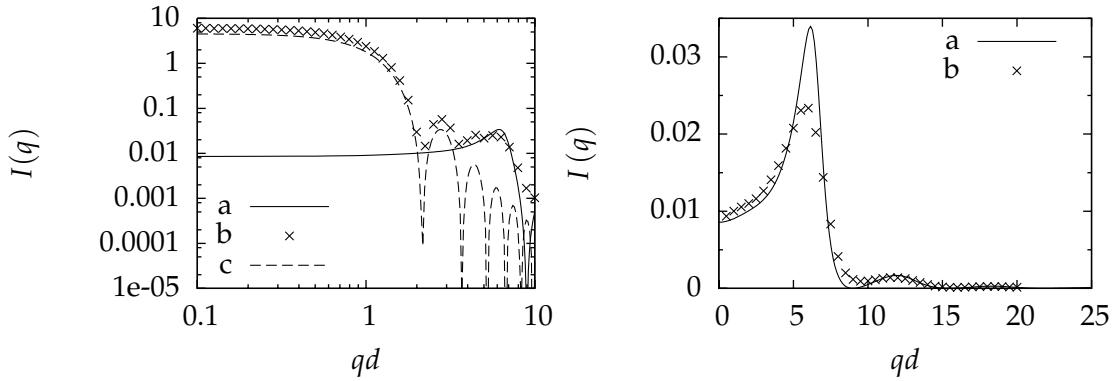


FIG. 4.12: A gauche, application de la formule (4.21) pour une configuration de sphères dures. 512 fenêtres sphériques de rayon $R = 0.2L$ ont été considérées pour le calcul de la moyenne volumique, et 80 directions du vecteur $\mathbf{q}$ pour le calcul de la moyenne angulaire. La représentation en échelle logarithmique permet de constater qu'aux faibles valeurs de q, le spectre ainsi calculé (b) est dominé par le facteur de forme (c) de la fenêtre sphérique (4.22). Ce spectre diffère sensiblement du spectre (c) cherché. En ne considérant que les *fluctuations* de densité électronique, c'est-à-dire en remplaçant l'équation (4.20) par (4.23), ce phénomène est éliminé, comme le montre le graphe de droite. Pour autant, le spectre obtenu (b) n'est pas le spectre cherché (a).

facteur de forme F_{w} de la fenêtre

$$\tilde{A}\left(\mathbf{q},\mathbf{x}\right) = \rho\left|\mathcal{W}\right| A_e \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}\right) F_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{q}\right),$$

et l'équation (4.21) devient

$$\tilde{I}\left(\mathbf{q}\right) = \rho^2\left|\mathcal{W}\right|^2\left|F_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{q}\right)\right|^2. \tag{4.22}$$

C'est l'origine de l'*effet de bord* observé notamment par (Tomšič *et coll.*, 2007a,b). Leur méthode d'élimination des effets de bords est toutefois très complexe, et ne fait l'objet dans ces travaux ni d'une justification mathématique, ni d'un test contre une configuration de référence connue. Il n'est en particulier pas certain que tous les effets de bords soient effectivement éliminés par cette procédure.

La formule (4.22) permet de comprendre pourquoi, lors de l'application de la méthode de Frenkel *et coll.* (1986), la signature de la boîte de simulation n'est *pas* observée (voir figure 4.9, gauche). Lorsque $\mathcal{W} = \Omega$, on a en effet

$$F_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{q}\right) = \operatorname{sinc}\frac{q_x L}{2}\operatorname{sinc}\frac{q_y L}{2}\operatorname{sinc}\frac{q_z L}{2}.$$

Frenkel *et coll.* recommandent de ne calculer le spectre de diffusion que pour des valeurs discrètes $\mathbf{q}_{hkl}$, données par la relation (4.19), du vecteur de transfert $\mathbf{q}$. Pour ces valeurs, le facteur de forme de la boîte de simulation est évidemment nul

$$F_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{q}_{hkl}\right) = 0,$$

et les effets de bord n'apparaissent pas pour ces valeurs particulières de $\mathbf{q}$. Ils ne sont toutefois pas éliminés, et cette approche restreint significativement aux faibles normes

de $\mathbf{q}$ le nombre de directions qu'il est possible de considérer, en vue par exemple d'un calcul de moyenne angulaire.

L'élimination *complète* de ces effets de bords est pourtant simple. Dans le cas d'un échantillon de grande taille, il a été montré qu'on pouvait indifféremment (en-dehors d'un pic à l'origine) exprimer l'amplitude de l'onde diffusée comme la transformée de Fourier de la densité électronique ρ (4.1), ou de ses fluctuations η (4.3a). Si l'on remplace dans l'équation (4.20), ρ par η, l'amplitude $\tilde{A}(\mathbf{q}, \mathbf{x})$ devient bien nulle lorsque la densité électronique est uniforme. On conviendra donc dans ce qui suit de calculer l'amplitude diffusée à travers la fenêtre d'observation par la formule

$$\tilde{A}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = A_\mathrm{e} \int_{\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} w(\mathbf{y} - \mathbf{x})\, \eta(\mathbf{y}) \exp(-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{4.23}$$

qui remplace (4.20), les fluctuations η étant estimées de la façon suivante

$$\eta(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) - \frac{1}{|\Omega|}\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \rho(\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{4.24}$$

c'est-à-dire que la densité électronique moyenne doit être évaluée sur la boîte complète Ω, et non dans la fenêtre d'observation courante $\mathcal{W}$. Il est en effet aisé de se convaincre que le spectre obtenu dans le cas contraire est nul en $q = 0$, ce qui n'est pas correct physiquement.

L'application des équations (4.24), (4.23) et (4.21) conduit finalement au spectre représenté sur la figure 4.12 (droite). Les effets de bords ont bien été éliminés aux faibles valeurs de q, mais le spectre ne correspond pas au spectre théorique de Verlet et Weis (1972). Remarquons néanmoins que ce calcul a été effectué sur une *unique* configuration. La comparaison avec la figure 4.9 (droite) montre que la multiplication des fenêtres d'observations permet de réduire significativement les fluctuations statistiques, ce qui était l'objectif fixé.

Il reste à comprendre en quoi le spectre $\tilde{I}(\mathbf{q})$ diffère du spectre réel $I(\mathbf{q})$. A cet effet, on réécrit l'équation (4.23) en tenant compte explicitement de la périodicité de la boîte de simulation

$$\tilde{A}(\mathbf{q}, \mathbf{x}) = A_\mathrm{e} \sum_{\mathbf{m}\in\mathbb{Z}^3} \int_{\mathbf{y}\in\Omega} w(\mathbf{y} + L\mathbf{m} - \mathbf{x})\, \eta(\mathbf{y}) \exp\left[-\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{y} + L\mathbf{m})\right] \mathrm{d}^3\mathbf{y},$$

où $\mathbf{m}$ désigne un triplet d'entiers relatifs. La fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ étant d'extension finie, la somme précédente comporte en fait un nombre fini de termes. L'intensité $\tilde{I}(\mathbf{q})$ se déduit alors de (4.21)

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{I_\mathrm{e}}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}\in\Omega} \sum_{\mathbf{m},\mathbf{n}\in\mathbb{Z}^3} w(\mathbf{y} + L\mathbf{m} - \mathbf{x})\, w(\mathbf{z} + L\mathbf{n} - \mathbf{x})\, \eta(\mathbf{y})\, \eta(\mathbf{z}) \exp\left\{-\imath \mathbf{q}\cdot\left[\mathbf{y} - \mathbf{z} + L(\mathbf{m} - \mathbf{n})\right]\right\} \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}\, \mathrm{d}^3\mathbf{z}.$$

On change d'indice dans l'expression précédente en posant $\mathbf{p} = \mathbf{n} - \mathbf{m}$

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{I_\mathrm{e}}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}\in\Omega} \sum_{\mathbf{m},\mathbf{p}\in\mathbb{Z}^3} w(\mathbf{y} + L\mathbf{m} - \mathbf{x})\, w(\mathbf{z} + L\mathbf{m} + L\mathbf{p} - \mathbf{x})\, \eta(\mathbf{y})\, \eta(\mathbf{z}) \exp\left\{-\imath \mathbf{q}\cdot\left[\mathbf{y} - \mathbf{z} - L\mathbf{p}\right]\right\} \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}\, \mathrm{d}^3\mathbf{z},$$

soit, en regroupant

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{I_e}{|\Omega|} \int_{\mathbf{y},\mathbf{z}\in\Omega} \eta(\mathbf{y})\,\eta(\mathbf{z}) \exp\left[-\imath\mathbf{q}\cdot(\mathbf{y}-\mathbf{z})\right] \sum_{\mathbf{p}\in\mathbb{Z}^3} \exp(\imath\mathbf{q}\cdot L\mathbf{p}) \sum_{\mathbf{m}\in\mathbb{Z}^3} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} w\left[\mathbf{y}-(\mathbf{x}-L\mathbf{m})\right] w\left[\mathbf{z}+L\mathbf{p}-(\mathbf{x}-L\mathbf{m})\right] \mathrm{d}^3\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}\,\mathrm{d}^3\mathbf{z}.$$

La relation précédente se simplifie en remarquant que lorsque $\mathbf{x}$ décrit Ω, et $\mathbf{m}$ décrit $\mathbb{Z}^3$, le vecteur $\mathbf{x}-L\mathbf{m}$ parcourt l'espace complet $\mathbb{R}^3$. Ainsi

$$\sum_{\mathbf{m}\in\mathbb{Z}^3} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} w\left[\mathbf{y}-(\mathbf{x}-L\mathbf{m})\right] w\left[\mathbf{z}+L\mathbf{p}-(\mathbf{x}-L\mathbf{m})\right] \mathrm{d}^3\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} w(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,w(\mathbf{z}+L\mathbf{p}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x},$$

et, par changement de variable

$$\int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} w(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,w(\mathbf{z}+L\mathbf{p}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} w(\mathbf{x})\,w\left[\mathbf{x}+(\mathbf{z}+L\mathbf{p}-\mathbf{y})\right]\mathrm{d}^3\mathbf{x},$$

cette dernière intégrale correspondant au volume de l'intersection de deux fenêtres $\mathcal{W}$ séparées de $\mathbf{z}+L\mathbf{p}-\mathbf{y}$. Ceci suggère de définir γ_w

$$\gamma_w(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathcal{W}|} \int_{\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3} w(\mathbf{x})\,w(\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x},$$

qui n'est autre que l'analogue (pour un domaine isolé) de la fonction d'autocorrélation normalisée introduite par Debye *et coll.* (1957). En rassemblant les résultats précédents, on obtient

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = I_e \frac{|\mathcal{W}|}{|\Omega|} \int_{\mathbf{y},\mathbf{z}\in\Omega} \eta(\mathbf{y})\,\eta(\mathbf{z}) \exp\left[-\imath\mathbf{q}\cdot(\mathbf{y}-\mathbf{z})\right] \sum_{\mathbf{p}\in\mathbb{Z}^3} \exp(\imath\mathbf{q}\cdot L\mathbf{p})\,\gamma_w(\mathbf{z}-\mathbf{y}+L\mathbf{p})\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}\,\mathrm{d}^3\mathbf{z}.$$

Du fait de la périodicité de η, on a $\eta(\mathbf{z}) = \eta(\mathbf{z}+L\mathbf{p})$; par ailleurs, lorsque $\mathbf{z}$ décrit Ω, et $\mathbf{p}$ décrit $\mathbb{Z}^3$, $\mathbf{z}+L\mathbf{p}$ parcourt $\mathbb{R}^3$. L'expression précédente se réduit donc à

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = I_e \frac{|\mathcal{W}|}{|\Omega|} \int_{\mathbf{y}\in\Omega} \eta(\mathbf{y}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}) \int_{\mathbf{z}\in\mathbb{R}^3} \eta(\mathbf{z})\,\gamma_w(\mathbf{z}-\mathbf{y}) \exp(\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{z})\,\mathrm{d}^3\mathbf{z}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y},$$

soit, en posant $\mathbf{r} = \mathbf{z}-\mathbf{y}$

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = I_e \frac{|\mathcal{W}|}{|\Omega|} \int_{\mathbf{y}\in\Omega} \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \eta(\mathbf{y})\,\eta(\mathbf{y}+\mathbf{r})\,\gamma_w(\mathbf{r}) \exp(\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{y}.$$

Par analogie avec la définition (4.2) valable pour un milieu statistiquement homogène (infini), on peut introduire, Ω étant fixé, la fonction d'autocorrélation de Debye *et coll.* (1957)

$$\gamma(\mathbf{r};\Omega) = \frac{1}{\overline{\eta}^2} \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \eta(\mathbf{x})\,\eta(\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x},$$

les quantités surlignées désignant des moyennes volumiques (prises sur Ω). De la sorte, on obtient l'expression suivante pour $\tilde{I}(\mathbf{q})$

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = I_e |\mathcal{W}| \overline{\eta^2} \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r};\Omega)\, \gamma_w(\mathbf{r}) \exp(\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}.$$

Pour une cellule de base Ω suffisamment grande, la fonction d'autocorrélation $\gamma(\mathbf{r};\Omega)$ peut être confondue avec celle du milieu infini, $\gamma(\mathbf{r})$, et la moyenne volumique $\overline{\eta^2}$ avec la moyenne d'ensemble $\langle\eta^2\rangle$

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = I_e |\mathcal{W}| \langle\eta^2\rangle \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r})\, \gamma_w(\mathbf{r}) \exp(\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}, \tag{4.25}$$

soit, dans l'espace réciproque

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{I_e |\mathcal{W}| \langle\eta^2\rangle}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} \hat{\gamma}_w(\mathbf{q}-\mathbf{p})\, \hat{\gamma}(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\mathbf{p}.$$

(où il a été tenu compte de ce que les transformées de Fourier de γ et γ_w sont réelles). D'après (4.3b), on reconnaît dans $I_e |\mathcal{W}| \langle\eta^2\rangle \hat{\gamma}(\mathbf{q})$ l'expression du spectre de diffusion $I(\mathbf{q})$ cherché

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} \hat{\gamma}_w(\mathbf{q}-\mathbf{p})\, I(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\mathbf{p}. \tag{4.26}$$

Cette relation établit le lien entre le spectre de diffusion $\tilde{I}(\mathbf{q})$ calculé par la méthode proposée ici, et le spectre réel $I(\mathbf{q})$, cherché. Comme le laissait présager la figure 4.12 (droite), ces deux spectres sont en général différents, la relation précédente faisant explicitement intervenir la forme et la taille de la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$, dont le choix est guidé par les symétries éventuelles du spectre recherché. Dans ce qui suit, deux choix possibles pour la forme de la fenêtre $\mathcal{W}$ sont détaillés.

4.3.2.3 Calcul du spectre de diffusion isotrope — fenêtre sphérique

Que le milieu étudié soit statistiquement isotrope ou non, il est licite de calculer la moyenne isotrope du spectre de diffusion, c'est-à-dire la grandeur suivante

$$I(q) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\mathbf{n}|=1} I(q\mathbf{n})\, \mathrm{d}^2\mathbf{n}.$$

L'objet du présent paragraphe est de montrer que le choix d'une fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ *sphérique* permet de relier directement la moyenne isotrope $I(q)$ du spectre réel à la moyenne isotrope $\tilde{I}(q)$ du spectre calculé par la méthode proposée ci-dessus. Pour cela, on évalue la moyenne angulaire de la relation (4.26)

$$\tilde{I}(q) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\mathbf{n}|=1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} \hat{\gamma}_w(q\mathbf{n}-\mathbf{p})\, I(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\mathbf{p}\, \mathrm{d}^2\mathbf{n}. \tag{4.27}$$

Les calculs, détaillés en annexe F.2.1, ne présentent pas de difficulté, et conduisent finalement aux expressions

$$q\tilde{I}(q) = \int_0^{+\infty} [k(q-p;R) - k(q+p;R)]\, pI(p)\, \mathrm{d}p, \tag{4.28}$$

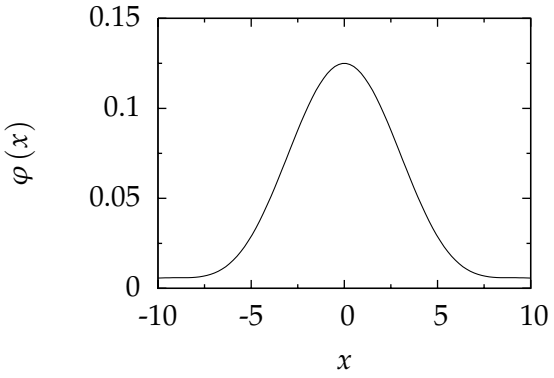


FIG. 4.13: Noyau de convolution (4.29) pour le calcul du spectre isotrope $\tilde{I}(q)$. La décroissance à l'infini de ce noyau est lente.

en introduisant le noyau de convolution

$$k(q;R) = \frac{6R}{\pi}\varphi(2Rq), \qquad \varphi(x) = \frac{1 + x^2/2 - \cos x - x\sin x}{x^4}. \tag{4.29}$$

Les équations (4.28) et (4.29) définissent le lien entre le spectre réel (domaine infini) $I(q)$ et le spectre $\tilde{I}(q)$ calculé par la présente méthode. On passe de l'un à l'autre par un produit de convolution avec une fonction (voir figure 4.13) qui, bien que concentrée à l'origine, a une portée infinie (décroissance en x^{-2}). Ce produit de convolution explique l'« étalement » du pic observé sur la figure 4.12 (droite).

Plus précisément, le spectre $I(q)$ étant donné par le modèle de Verlet et Weis (1972), on peut calculer par (4.28) le spectre $\tilde{I}(q)$ attendu, et le comparer au spectre effectivement calculé sur une unique configuration de sphères dures à l'équilibre thermodynamique. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure 4.14, dans laquelle l'excellent accord entre les spectres théorique et calculé confirme la validité de la méthode présentée ici.

Notons pour clore ce paragraphe que l'expression (4.28) n'est pas applicable à l'origine ($q = 0$). Néanmoins, un développement limité à l'ordre 1 en q permet d'obtenir

$$\tilde{I}(0) = -2\int_0^{+\infty} \partial_1 k(p;R)\, pI(p)\, dp.$$

L'expérience montre que cette formule se prête mal à un calcul numérique (la convergence de l'intégrale en fonction de la borne supérieure du domaine d'intégration, nécessairement finie, est très lente), et on préfèrera calculer $\tilde{I}(0)$ par extrapolation quadratique (puisque $\frac{\mathrm{d}\tilde{I}}{\mathrm{d}q} = 0$ à l'origine) à partir de deux valeurs de q proches de 0, mais non nulles. En pratique, la formule implémentée est la suivante

$$\tilde{I}(0) \simeq \frac{1}{3}\left[4\tilde{I}\left(\frac{\epsilon}{R}\right) - \tilde{I}\left(\frac{\epsilon}{2R}\right)\right],$$

où les valeurs du spectre $\tilde{I}$ apparaissant dans le membre de droite sont calculées par la formule (4.28), ϵ désignant une valeur numérique « petite ».

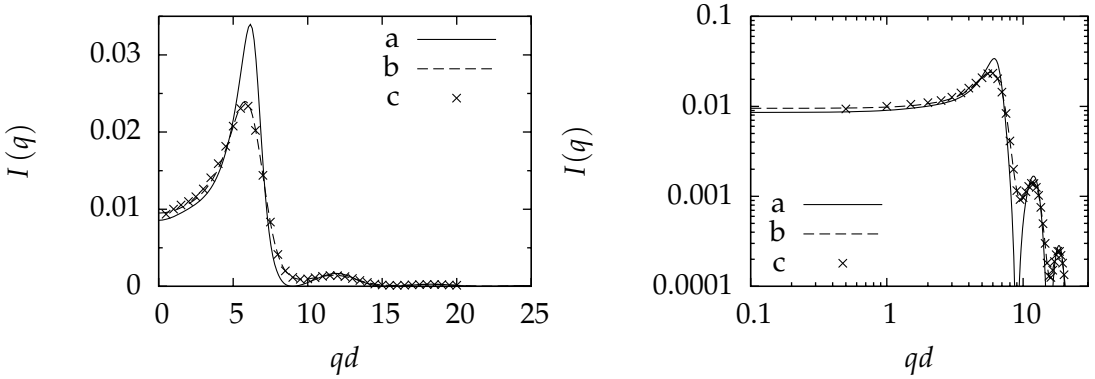


FIG. 4.14: Dans les graphes ci-dessus, les équations (4.28) et (4.29) ont été appliquées au modèle de Verlet et Weis (1972) (a). La courbe (b) résultant de ce produit de convolution est en excellent accord avec le calcul numérique (c) sur une unique configuration, tant pour la localisation du pic (à gauche, échelle linéaire), que pour les oscillations aux grandes valeurs de q (à droite, échelle logarithmique). Ceci valide l'approche théorique présentée ici.

4.3.2.4 Calcul du spectre de diffusion isotrope transverse — fenêtre cylindrique

Le calcul précédent peut être répété pour évaluer maintenant la moyenne isotrope transverse du spectre de diffusion, c'est-à-dire l'intégrale

$$I\left(q_r, q_z\right) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z\right) \mathrm{d}\,\theta,$$

où $\mathbf{e}_z$ désigne la direction d'anisotropie, et q_r, q_z les coordonnées cylindriques du vecteur $\mathbf{q}$ dans la base cylindrique d'axe $\mathbf{e}_z$. Là encore, un choix adapté de la forme de la fenêtre $\mathcal{W}$ permet d'établir une relation directe entre les moyennes isotropes transverses des spectres réel et calculé. Il faut bien entendu considérer une fenêtre cylindrique, de rayon R, de hauteur H et d'axe $\mathbf{e}_z$. Définissant de la même façon que pour le spectre réel, la moyenne isotrope transverse du spectre de calcul

$$\tilde{I}\left(q_r, q_z\right) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \tilde{I}\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z\right) \mathrm{d}\,\theta, \tag{4.30}$$

on obtient tous calculs faits (voir annexe F.2.3) la relation suivante entre les spectres de diffusion réel et calculé

$$\tilde{I}\left(q_r, q_z\right) = \frac{4R^2}{\pi} \int_{p_z \in \mathbb{R}} \int_{p_r \geq 0} p_r I\left(p_r, p_z\right) \frac{2\left\{1 - \cos\left[\left(q_z - p_z\right) H\right]\right\}}{\left[\left(q_z - p_z\right) H\right]^2}$$
$$\int_0^1 x \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{asin} x - \frac{2}{\pi} x\sqrt{1 - x^2}\right) \mathrm{J}_0\left(2p_r R x\right) \mathrm{J}_0\left(2q_r R x\right) \mathrm{d}\,x\,\mathrm{d}\,p_r\,\mathrm{d}\,p_z. \tag{4.31}$$

L'expression précédente est plus complexe que (4.28), et ne se met pas à notre connaissance sous la forme d'un produit de convolution simple. Elle n'a pas été utilisée dans la suite de ce travail.

4.3.2.5 Convergence pour une fenêtre infiniment grande

Il est facile de montrer que lorsque la fenêtre $\mathcal{W}$ devient très grande, le spectre $\tilde{I}(\mathbf{q})$ calculé tend vers le spectre $I(\mathbf{q})$ réel. Il faut toutefois prêter attention au fait que l'intensité du spectre $I(\mathbf{q})$, telle que définie par exemple par (4.3b), est une grandeur *extensive* ; c'est le rapport $I(\mathbf{q}) / |\Omega|$ qui admet une limite finie lorsque le volume de l'échantillon devient infiniment grand.

Pour étudier la limite thermodynamique du spectre $\tilde{I}(\mathbf{q})$, on considère ici une fenêtre $\mathcal{W}$ donnée, à laquelle on fait subir une homothétie de rapport λ. Le spectre calculé au moyen de cette nouvelle fenêtre, soit $\tilde{I}_\lambda(\mathbf{q})$ se déduit alors de l'expression (4.25)

$$\frac{\tilde{I}_\lambda(\mathbf{q})}{\lambda^3 |\mathcal{W}|} = I_e \langle \eta^2 \rangle \int_{\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}) \gamma_w\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) \exp(\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{r}.$$

L'intégrande est bornée par la fonction $\gamma(\mathbf{r})$, qui est intégrable. Par ailleurs, lorsque $\lambda \to +\infty$, $\gamma_w(\mathbf{r}/\lambda) \to \gamma_w(\mathbf{0}) = 1$. Le théorème de convergence dominée de Lebesgue s'applique donc, et

$$\frac{\tilde{I}_\lambda(\mathbf{q})}{\lambda^3 |\mathcal{W}|} \to I_e \langle \eta^2 \rangle \int_{\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}) \exp(\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{r} = I_e \langle \eta^2 \rangle \hat{\gamma}(\mathbf{q}),$$

ce qui montre que pour des fenêtres suffisamment grandes, le spectre calculé est confondu avec le spectre réel.

4.3.2.6 Taille maximale de la fenêtre

$\mathcal{W}$ étant de forme quelconque, soit D son diamètre (c'est-à-dire sa plus grande dimension). Afin d'éviter de corréler un point (ou un grain) avec son image périodique, on limite généralement D à L (L étant la taille de la boîte de simulation) pour calculer une fonction de corrélation à deux points (resp. une fonction de distribution de paires). Ce critère a été initialement invoqué pour le calcul du spectre de diffusion ; d'importants artefacts avaient alors été observés aux faibles valeurs de $\mathbf{q}$.

La raison apparaît clairement en se reportant à la formule (4.25). A priori, pour toutes les valeurs de $\mathbf{r}$ telles que $|\mathbf{r}| \leq D$, $\gamma_w(\mathbf{r})$ est susceptible d'être non-nul. L'intégrale (4.25) explore donc les distances de corrélation jusqu'à D. Si l'on considère qu'une boîte de simulation ne donne accés qu'aux longueurs de corrélation inférieures ou égales à la moitié de sa taille, on doit donc limiter le diamètre de la fenêtre de la façon suivante

$$D < L/2.$$

Ainsi, une fenêtre sphérique doit avoir un rayon maximal égal au *quart* de la taille de la boîte, et non à la moitié, comme on aurait tendance – un peu hâtivement – à l'imaginer.

4.3.2.7 Lien avec la méthode des périodogrammes

Nous avons constaté après la mise au point de la méthode présentée dans les paragraphes précédents que son esprit était très proche de la méthode dite des *périodogrammes*, proposée par Welch (1967) pour estimer le spectre de puissance d'un signal digital. Il s'agit de la version unidimensionnelle de la méthode présentée ici, dans laquelle le

signal n'est plus supposé périodique, mais statistiquement homogène. Dans ce cas, la relation (4.26) (dont l'analogue discret, unidimensionnel est présentée par Welch) n'est rigoureusement exacte que pour des fenêtres de taille grande.

De plus, Welch n'inverse pas l'équation (4.26) pour remonter au spectre $I(\mathbf{q})$ réel. Au contraire, il propose de limiter le biais introduit par la relation (4.26) au moyen de filtres d'apodisation. Dans le présent exposé, le point de vue est plus général, puisque le signal est multidimensionnel, et continu. De plus, des méthodes permettant la déconvolution de l'estimation $\tilde{I}(\mathbf{q})$ sont proposées au paragraphe suivant.

4.3.3 Déconvolution du spectre

4.3.3.1 Position du problème

La technique présentée au paragraphe précédent permet d'établir une estimation du spectre de diffusion aux petits angles d'une unique configuration. Il a été montré que le spectre correspondant présentait moins de fluctuations statistiques, auxquelles les méthodes classiques sont particulièrement sensibles lorsqu'elles sont appliquées à un nombre trop faible de configurations.

L'estimateur du spectre de diffusion est toutefois *biaisé*, au sens où il ne donne pas accés directement au spectre de diffusion $I(\mathbf{q})$, mais à son produit de convolution $\tilde{I}(\mathbf{q})$ par le noyau $\hat{\gamma}_{\mathrm{w}}$ (4.26)

$$\tilde{I}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} \hat{\gamma}_{\mathrm{w}}(\mathbf{q}-\mathbf{p})\, I(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\,\mathbf{p}.$$

$\tilde{I}(\mathbf{q})$ étant déterminé, il est naturel de chercher à remonter au spectre réel $I(\mathbf{q})$, c'est-à-dire à déconvoluer la fonction $\tilde{I}(\mathbf{q})$. Notons dés à présent qu'en prenant la transformée de Fourier inverse de la relation précédente, on obtient

$$\mathcal{F}^{-1}[\tilde{I}](\mathbf{x}) = \gamma_{\mathrm{w}}(\mathbf{x})\, \mathcal{F}^{-1}[I](\mathbf{x}). \tag{4.32}$$

La transformée de Fourier inverse du spectre $I(\mathbf{q})$ cherché est donc déterminée de façon unique du moment que γ_{w} n'est pas nulle. Malheureusement, la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ étant d'extension finie, la fonction d'autocorrélation γ_{w} est à support compact, et le spectre $I(\mathbf{q})$ n'est donc pas déterminé de façon unique par la relation (4.26).

C'est un problème bien connu en optique (Bertero et Boccacci, 2005), où la fonction de transfert du système optique est bien souvent un filtre passe-bas : les plus hautes fréquences de l'objet observé ne sont alors pas observables sur l'image. Même la contrainte de positivité qui s'impose tant à une image dans l'espace réel, qu'à un spectre de diffusion dans l'espace de Fourier, et qui réduit l'espace des solutions, ne suffit pas à assurer son unicité.

On devra donc se résoudre à ne pas chercher *la* solution au problème (4.26), mais la solution « la plus raisonnable ». La relation (4.32) montre que toutes les solutions se déduisent de la solution cherchée en ajoutant à celle-ci la transformée de Fourier d'une fonction nulle dans le support de γ_{w} (dans l'espace direct). Les solutions non désirées sont donc fortement oscillantes dans l'espace réciproque ; parmi toutes ces solutions, on s'efforcera de sélectionner celle qui oscille le moins, sans que l'on puisse toutefois assurer qu'il s'agit bien de la solution cherchée. On le voit, on cherche donc à réduire l'espace

des solutions à un point en contraignant le système par l'introduction d'informations supplémentaires, connues *a priori*.

On se restreindra dans ce paragraphe à la déconvolution de la moyenne isotrope du spectre, la fenêtre $\mathcal{W}$ étant une sphère de rayon R. En complétant par parité les fonctions $q \mapsto I(q)$ et $q \mapsto \tilde{I}(q)$, on vérifie aisément que la relation (4.28) se met sous la forme d'un simple produit de convolution unidimensionnel

$$q\tilde{I}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(q-p)\, pI(p)\, \mathrm{d}\, p, \tag{4.33}$$

le noyau k étant défini par les relations (4.29). Déterminer $I(q)$ à partir de la donnée de $\tilde{I}(q)$ consiste à résoudre une équation de Fredholm de première espèce (avec noyau invariant par translation). La littérature concernant ce type de problèmes est abondante (Biraud, 1976; Hansen, 2002; Bertero et Boccacci, 2005).

Une méthode numérique permettant de déduire du spectre de diffusion $\tilde{I}(q)$ calculé au travers d'une fenêtre $\mathcal{W}$, le spectre de diffusion réel $I(q)$, est présentée dans ce qui suit. Le spectre $\tilde{I}(q)$ étant issu d'un calcul numérique, il est donc nécessairement calculé en un nombre m fini de points $\tilde{q}_1, \ldots, \tilde{q}_m$, que l'on appellera *points de mesure*.

4.3.3.2 Déconvolution par la méthode des moindres carrés

Les méthodes permettant de déterminer une solution approchée à l'équation intégrale (4.33) sont nombreuses (Hansen, 2002). Dans un premier temps, il s'agit de *discrétiser* le problème continu, afin de le ramener à l'inversion d'un système linéaire. La discrétisation provient d'une part du fait que l'égalité (4.28) n'est vérifiée qu'en un nombre fini de points $\tilde{q}_1, \ldots, \tilde{q}_m$, et d'autre part, du choix d'une méthode numérique de quadrature permettant l'évaluation du produit de convolution. Pour une utilisation de la méthode de Gauss par exemple, les inconnues sont les valeurs de $I(q)$ aux points de Gauss. Dans ce travail, la discrétisation est obtenue par une représentation particulière du spectre cherché, sous la forme

$$I(q) = \sum_{j=1}^{n} x_j N_j(q),$$

où $N_1, \ldots, N_n$ sont n fonctions de forme à support inclus dans $[0; +\infty[$, choisies à priori, et les x_j sont les paramètres du modèle, à déterminer. Ecrivant l'égalité (4.28) en chaque point $\tilde{q}_1, \ldots, \tilde{q}_m$ (on parle de collocation), on obtient les m équations

$$\tilde{I}(\tilde{q}_i) = \sum_{j=1}^{n} A_{ij} x_j, \qquad (i = 1, \ldots, m),$$

où les coefficients A_{ij} correspondent aux intégrales (évaluées numériquement)

$$A_{ij} = \frac{1}{\tilde{q}_i} \int_0^{+\infty} \left[k(\tilde{q}_i - p; R) - k(\tilde{q}_i + p; R)\right] pN_j(p)\, \mathrm{d}\, p, \tag{4.34}$$

les précautions exposées plus haut étant prises pour $\tilde{q}_i = 0$. Introduisant les notations

$$x = (x_1, \ldots, x_n)^T, \qquad b = (b_1, \ldots, b_m)^T, \qquad b_i = \tilde{q}_i \tilde{I}(\tilde{q}_i),$$

on est donc amené à considérer le système linéaire $Ax = b$. Bien entendu, on ne cherchera pas à résoudre ce système *exactement*, mais seulement à l'inverser au sens des moindres carrés ; en d'autres termes, il s'agit d'inverser les équations dites *normales*

$$A^T Ax = A^T b, \tag{4.35}$$

Sous cette forme, la méthode de déconvolution est générale, et ne dépend pas de la nature exacte des fonctions de forme N_i. Il est alors tentant d'utiliser des fonctions de forme les plus riches possibles (quadratiques, cubiques, etc...). On montrera toutefois ci-dessous que des fonctions de formes affines constituent en fait le *meilleur choix* ; ceci est très lié à l'absence d'unicité de la solution au problème posé. Dans ce qui suit, les fonctions de forme N_j sont choisies de façon à ce que les paramètres x_j correspondent aux valeurs de $I(q)$ (et de sa dérivée) aux *points de contrôle* $q_1, \ldots, q_n$ (pas nécessairement confondus avec les points de mesure).

La déconvolution est effectuée sur un domaine *borné*, ce qui est justifié par le fait que $\tilde{I}(q)$ n'est lui-même calculé que pour un nombre fini de valeurs. Par ailleurs, les fonctions de formes ont toutes un support compact, ce qui en facilite l'intégration pour le calcul des A_{ij}. La matrice A étant calculée une seule fois, quel que soit le nombre de spectres à déconvoluer, on peut, sans que le coût CPU soit trop élevé, utiliser un schéma d'intégration de grande précision (méthode de Simpson pour ce travail) pour calculer les expressions 4.34.

4.3.3.3 Déconvolution sous la forme d'une fonction affine par morceaux

A titre d'illustration et validation, la méthode générale présentée ci-dessus est appliquée au spectre $\tilde{I}(q)$ obtenu à partir du modèle de Verlet et Weis (1972). Notons qu'il s'agit dans un premier temps d'un calcul en l'absence de tout bruit, au sens où le spectre convolué $\tilde{I}(q)$ est déduit par intégration numérique (4.28) du spectre $I(q)$, lui-même défini de façon quasi-analytique par Verlet et Weis (1972). Notons de plus que, du fait de la présence d'un pic (voir figure 4.14), la déconvolution de ce spectre est un problème difficile.

Le rayon R de la fenêtre sphérique $\mathcal{W}$ est pris égal à $0.2L$, où L est la taille de la boîte de simulation considérée jusqu'à présent (choisie de sorte que 864 sphères occupent une fraction volumique $f = 0.4$).

Il est naturel de rechercher le spectre déconvolué sous la forme d'une fonction affine par morceaux, auquel cas les fonctions de forme s'écrivent

$$N_j(q) = \begin{cases} (q - q_{j-1}) / (q_j - q_{j-1}) & \text{si } q_{j-1} \leq q \leq q_j, \\ (q_{j+1} - q) / (q_{j+1} - q_j) & \text{si } q_j \leq q \leq q_{j+1}, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \tag{4.36}$$

les paramètres x_j correspondant alors aux valeurs $I(q_j)$ du spectre déconvolué aux points de contrôle q_j.

Le spectre convolué $\tilde{I}(q)$ est mesuré en $m = 51$ points points de mesure $\tilde{q}_1, \ldots, \tilde{q}_m$, répartis uniformément dans l'intervalle $0 \leq qd \leq 25$. Dans un premier temps, les points de contrôle q_j sont choisis égaux aux points $\tilde{q}_i$. Bien que le nombre d'inconnues soit alors égal au nombre d'observations, l'inversion de la matrice symétrique positive $A^T A$

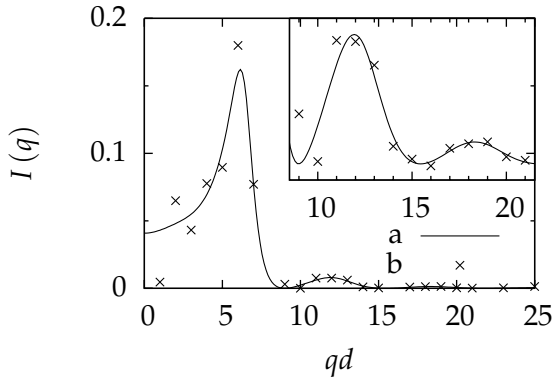


FIG. 4.15: Déconvolution du spectre de Verlet et Weis (1972) par la méthode des moindres carrés sans régularisation, mais avec redondance des observations. La courbe (a) correspond au spectre cherché, tandis que la solution obtenue est représentée par la courbe (b) ; l'agrandissement correspond aux deuxième et troisième lobes.

échoue. Ceci n'est pas surprenant, puisque le problème continu dont la discrétisation conduit à la matrice A n'admet pas une solution unique.

La situation s'améliore quelque peu lorsque l'on diminue le nombre de points de contrôles (le système devenant alors surdéterminé). Ainsi, pour $m = 51$, et $n = 26$, on obtient le graphe de la figure 4.15. Comme attendu, le spectre déconvolué présente néanmoins d'importantes oscillations aux bas q, ce qui signifie simplement que la méthode des moindres carrés a sélectionné *une* solution qui n'est pas la solution désirée.

Réduire le nombre de paramètres semble toutefois constituer une piste intéressante. En effet, l'interpolation étant linéaire entre deux points de contrôle, les oscillations dont la période est plus petite que le pas de discrétisation sont naturellement coupées. On comprend, au moins intuitivement, pourquoi le problème devient soluble sans équivoque (dés lors que ce pas est suffisamment grand).

On a ainsi régularisé le problème initial, en interdisant à la solution d'osciller sur des périodes trop faibles. Il est important de remarquer que ceci constitue une contrainte de régularité ajoutée *a priori* à la solution cherchée, sans que rien ne permette de justifier ce choix (puisque l'opérateur permettant de passer de $I(q)$ à $\tilde{I}(q)$ est un filtre passe-bas). De ce point de vue, la limitation du nombre de points de contrôle est très voisine des méthodes dites *de régularisation*, à ceci près que pour ces dernières, le critère de régularité est explicite (Hansen, 2002), alors qu'il est implicite dans l'approche présentée ici.

Toutes les méthodes de régularisation d'un problème mal posé ont en commun de reposer sur le choix (arbitraire) d'au moins un paramètre, la difficulté étant de proposer des critères aussi objectifs que possible pour la détermination de ces paramètres de régularisation (Hansen, 1992; Hansen et O'Leary, 1993). L'approche adoptée ici n'échappe pas à cette règle, puisque le paramètre de régularisation n'est autre que le nombre n de points de contrôle (c'est-à-dire le pas de discrétisation de la solution).

Bien entendu, le fait que le contenu « fréquentiel » (du point de vue du spectre de diffusion, l'espace des fréquences est l'espace réel, des **r** !) du spectre convolué $\tilde{I}(q)$ soit borné évoque irrésistiblement le théorème de Shannon. Dés lors, le pas de discrétisation Δq est lié à la fréquence de Nyquist $2\pi/(2R)$ (où R est le rayon de la fenêtre $\mathcal{W}$). En

d'autres termes, on choisira le nombre n de points de contrôle de façon à ce que

$$\frac{q_{\max}}{n-1} \leq \frac{\pi}{R} < \frac{q_{\max}}{n}, \tag{4.37}$$

où $q_{\max}$ représente la plus grande valeur de q pour laquelle le spectre convolué $\tilde{I}(q)$ est calculé (soit $q_{\max} = \tilde{q}_m$). Pour l'exemple considéré ici, ce critère conduit à $n = 17$. La donnée des fonctions de forme (4.36) et du critère (4.37) définissent presque intégralement la méthode de déconvolution utilisée ici, à deux améliorations près. Premièrement, le spectre $I(q)$ étant positif, on procède à la minimisation sous contrainte suivante

$$\arg\min |Ax - b|^2, \qquad \text{sous la contrainte } x \geq 0,$$

au lieu de résoudre directement les équations normales (4.35). Il s'agit d'un problème de programmation quadratique classique, résolu ici par la méthode du gradient projeté (Luenberger, 2003).

La deuxième modification apportée au schéma de base concerne le comportement à l'origine du spectre déconvolué $I(q)$. La figure 4.15 montre que les oscillations indésirables sont particulièrement marquées près de $q = 0$. Or, on dispose dans cette zone d'une information importante et pas encore exploitée. Par une démonstration en tous points semblable à celle de la formule de Guinier (4.13), on montre en effet que la dérivée à l'origine du spectre $I(q)$ est nulle. Au voisinage de l'origine, le spectre a donc un comportement quadratique de la forme

$$I(q) = I_0 + \alpha q^2 + \mathcal{O}\left(q^2\right), \quad q \to 0+.$$

Ce type de comportement n'est pas compatible avec l'interpolation affine par morceaux (4.36) retenue ici. Ces remarques conduisent naturellement à modifier les fonctions de forme N_1 et N_2, lorsque le premier point de contrôle correspond à l'origine ($q_1 = 0$). Les fonctions de forme finalement adoptées dans cette zone sont

$$N_1(q) = \begin{cases} \left(q_2^2 - q^2\right) / \left(q_2^2 - q_1^2\right) & \text{si } q_1 \leq q \leq q_2, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases}$$

et

$$N_2(q) = \begin{cases} \left(q^2 - q_1^2\right) / \left(q_2^2 - q_1^2\right) & \text{si } q_1 \leq q \leq q_2, \\ (q_3 - q) / (q_3 - q_2) & \text{si } q_2 \leq q \leq q_3, \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases}$$

les autres fonctions de forme ($N_3, N_4, \ldots$) étant inchangées.

La figure 4.16 (gauche) représente les résultats du calcul décrit dans ce paragraphe, pour le spectre de Verlet et Weis (1972). Par rapport à la figure 4.15, l'amélioration est notable.

Avant de conclure ce paragraphe, il est bon de s'intéresser à la robustesse du calcul précédent. Il est bien connu en effet (Bertero et Boccacci, 2005) que les problèmes de déconvolution du type (4.26) sont *mal posés*. Un problème est dit bien posé au sens d'Hadamard si les trois conditions sont remplies : *i.* une solution existe, *ii.* elle est unique et *iii.* dépend de façon continue des données (pour une topologie à préciser). La

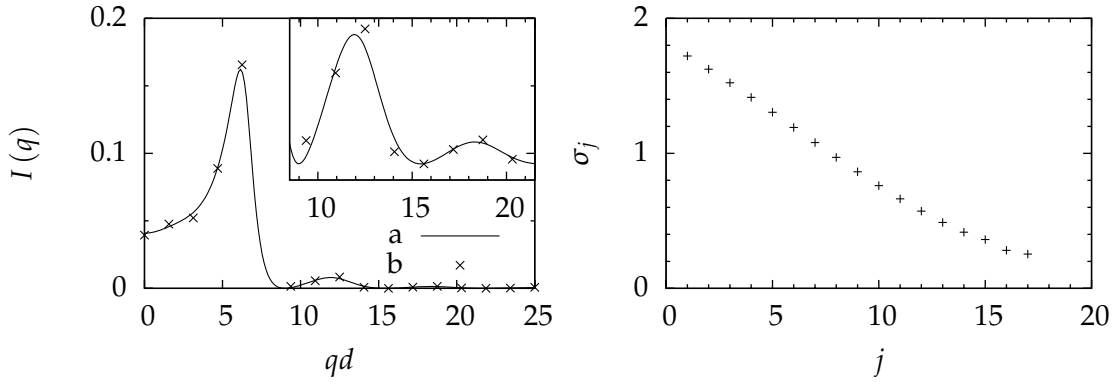


FIG. 4.16: A gauche, déconvolution du spectre de Verlet et Weis (1972) en limitant le nombre de points de contrôle à l'aide du théorème de Shannon. La courbe (a) correspond au spectre cherché, tandis que la solution obtenue est représentée par la courbe (b) ; l'agrandissement correspond aux deuxième et troisième lobes. A droite, les valeurs singulières de la matrice A ne tendent pas vers zéro, ce qui assure la stabilité (au bruit) du calcul.

dernière condition exprime la *stabilité* de l'inversion. Elle est capitale pour la résolution de problèmes physiques, les mesures étant alors entâchées de bruit qui ne doit pas être amplifié par l'inversion du produit de convolution. La topologie dans laquelle le problème est stable doit donc être réaliste du point de vue des conditions expérimentales (Sabatier, 2000). Compte-tenu de ce qui précède, on sait que la condition *ii.* est violée ; la régularisation proposée ici permet toutefois de contourner le problème.

Il reste donc à étudier le point *iii.*, c'est-à-dire à comprendre comment le bruit affectant la mesure du spectre $\tilde{I}(q)$ est transmis au spectre $I(q)$ déconvolué. A cet effet, on décompose la matrice A en valeurs singulières (Hanson, 1971; Varah, 1973)

$$A = U\Sigma V^T,$$

où les matrices U et V sont orthogonales ($U^TU = I$, $V^TV = I$) et les seuls coefficients non-nuls de la matrice Σ sont situés sur sa diagonale. A et Σ ont même dimensions ($m \times n$, avec $m \geq n$), et U (resp. V) est de dimensions $m \times m$ (resp. $n \times n$). Le système d'équations normales (4.35) devient alors

$$\Sigma^T\Sigma V^T x = \Sigma U^T b.$$

Notant u_i les vecteurs colonnes de U, v_j les vecteurs colonnes de V et σ_j les valeurs singulières de A (coefficients diagonaux), on obtient

$$\sigma_j^2 v_j^T x = \sigma_j u_j^T b, \qquad j = 1, \ldots, n,$$

les σ_j étant rangés par valeur décroissante. Pour que A^TA soit inversible, il faut que toutes les valeurs singulières de A soient non-nulles, auquel cas (les v_j formant une base orthonormée)

$$x = \sum_{j=1}^{n} \frac{u_j^T b}{\sigma_j} v_j. \tag{4.38}$$

Cette expression montre que si la matrice A est mal-conditionnée (comme c'est le cas des matrices résultant généralement de la discrétisation d'un problème mal-posé), alors

σ_1/σ_n est grand. Certaines composantes (dans la base $\{v_j\}$) de x seront donc grandes, et le bruit affectant la mesure b peut être significativement amplifié.

Dans le cas présent, le spectre des valeurs singulières de la matrice A est représenté sur la figure 4.16 (droite). On constate que toutes les valeurs singulières sont bornées inférieurement : aucun problème d'instabilité n'est anticipé. La régularisation (implicite) proposée ici a donc suffit à stabiliser le calcul.

En résumé, le problème de la détermination du spectre $I(q)$ réel à partir du spectre calculé $\tilde{I}(q)$ est mal posé. La recherche d'une solution sous la forme d'une fonction affine par morceaux, discrétisée à une fréquence compatible avec le théorème de Shannon constitue une régularisation implicite du problème inverse considéré. Moyennant quelques améliorations permettant de prendre en compte explicitement la positivité du spectre cherché, ainsi que son comportement quadratique à l'origine, la méthode de déconvolution proposée conduit (sur un spectre complexe) à une solution satisfaisante. Celle-ci n'est toutefois pas parfaite : si le pic est bien localisé, sa hauteur est surestimée. De plus, une imprécision demeure quant à la valeur à l'origine du spectre. Ceci n'est pas surprenant, puisque $q = 0$ correspond aux très grandes distances de corrélation, inaccessibles au calcul (le rayon de la fenêtre sphérique $\mathcal{W}$ étant nécessairement fini).

4.3.3.4 Déconvolution sous la forme d'une fonction quadratique par morceaux

On constate sur la courbe de la figure 4.16 (gauche) que, comparée à la solution recherchée, la solution affine par morceaux est trop « rigide », au sens où la courbe réelle oscille autour de la courbe affine par morceaux.

Ceci suggère d'utiliser des fonctions de forme plus riches, permettant à la courbure du spectre déconvolué d'être non-nulle entre deux points de contrôle. Le choix de fonctions de forme cubiques s'impose alors naturellement, puisqu'il permet d'associer à chaque point de contrôle les valeurs du spectre et de sa dérivée.

Toutefois, il a été montré au paragraphe précédent que la *surdétermination* du système (4.35) était la clef de sa régularisation. Il faut donc prendre garde, lorsqu'on enrichit les fonctions de forme, à ne pas introduire trop de degrés de liberté dans le modèle du spectre déconvolué. Lorsque les fonctions de forme sont cubiques, chaque point de contrôle est associé à deux paramètre du spectre déconvolué (valeur et pente) : on pourrait donc considérer deux fois moins de points de contrôle que lorsque des fonctions de formes affines sont utilisées. L'expérience montre qu'alors le pas de discrétisation est trop grand pour permettre une bonne représentation de la solution. Clairement, les fonctions de forme cubiques ne constituent pas un bon choix.

A l'inverse, on remarque qu'on peut, *sans introduire de nouveau degré de liberté*, décider de représenter le spectre déconvolué par une fonction continue et continûment dérivable, quadratique par morceaux. Pour dénombrer les degrés de liberté nécessaires, il suffit de constater que la dérivée du spectre est alors continue, affine par morceaux (n paramètres), nulle à l'origine (-1 paramètre) et que son intégration nécessite la spécification d'une constante ($+1$ paramètre). Le bilan conduit bien à n paramètres, comme lorsque les fonctions de forme utilisées sont affines par morceaux.

Ces fonctions de forme n'ont pas d'expression analytique simple (chacune se calculant de proche en proche, en partant de l'origine en laquelle la dérivée est connue), mais leur programmation ne pose aucune difficulté. La déconvonlution du spectre de Verlet et Weis (1972) par cette nouvelle méthode conduit au spectre représenté sur la figure

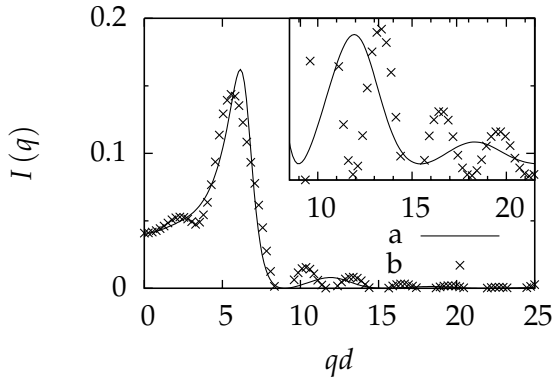


FIG. 4.17: Déconvolution du spectre de Verlet et Weis (1972) sous la forme d'une fonction quadratique par morceaux. La courbe (a) correspond au spectre cherché, tandis que la solution obtenue est représentée par la courbe (b) ; l'agrandissement correspond aux deuxième et troisième lobes.

4.17. Contrairement à ce que suggérait l'intuition, la courbe obtenue n'épouse pas mieux les variations du spectre réel. Au contraire, l'algorithme semble avoir sélectionné une solution très différente de celle attendue. De plus, le choix de variations quadratiques autorise la formation de lobes entre deux points de contrôle, et donc d'oscillations à des fréquences inférieures à celle de Nyquist. Bien que la discrétisation choisie respecte le théorème de Shannon, l'utilisation de fonctions de forme quadratiques nous confronte une nouvelle fois à l'apparition d'oscillations parasites.

4.3.3.5 Conclusion et perspectives pour la déconvolution du spectre de diffusion

Le contre-exemple précédent montre que les fonctions de forme affines par morceaux constituent en fait un choix très adapté au problème posé. L'utilisation de fonctions de forme d'ordre plus élevé reste possible, au prix toutefois d'une régularisation plus drastique. On peut ainsi penser à rechercher une solution qui minimise à la fois le résidu $|Ax - b|^2$, et la *variation totale* du spectre déconvolué

$$\int_0^{+\infty} \left| \frac{\mathrm{d}\, I}{\mathrm{d}\, q} \right| \mathrm{d}\, q.$$

Les algorithmes mis en jeu sont alors non-linéaires (Vogel et Oman, 1998) ; ils seront détaillés au chapitre 5 (paragraphe 5.5.2). D'autres possibilités comptent la maximisation de l'entropie, le choix de la norme L^1 au lieu de la norme L^2, etc... Toutes ces méthodes ne peuvent être mises en œuvre qu'au prix de temps de calculs relativement élevés, et leur application n'a pas été envisagée dans ce chapitre.

4.3.4 Implémentation pratique

Dans ce paragraphe, des informations pratiques complémentaires sont fournies ; elles permettent la mise en œuvre de la méthode faisant l'objet d'un exposé théorique dans les paragraphes 4.3.2 et 4.3.3.

4.3.4.1 Calcul des moyennes angulaires

Tous les exemples considérés dans ce paragraphe correspondent à des distributions statistiquement isotropes, pour lesquelles on évalue donc la moyenne isotrope du spectre de diffusion. Numériquement, cette moyenne $I(q)$ est obtenue en échantillonnant des spectres anisotropes $I(\mathbf{q})$ calculés pour un certain nombre de directions $\mathbf{n}_i$ ($i = 1, \dots n$, $|\mathbf{n}_i| = 1$)

$$\tilde{I}(q) = \sum_{i=1}^{n} \varpi_i \tilde{I}(q\mathbf{n}_i), \tag{4.39}$$

où les poids ϖ_i dépendent de la répartition des $\mathbf{n}_i$ sur la sphère unité. Ainsi, pour un tirage aléatoire des n directions $\mathbf{n}_i$, on a $\varpi_i = 1/n$. L'expérience montre toutefois que, comme pour tout calcul d'une intégrale par la méthode de Monte-Carlo, le nombre nécessaire n de directions réparties aléatoirement pour que l'estimation de la moyenne angulaire cherchée soit correcte est très élevé.

Le schéma retenu dans ce travail est présenté en annexe F.2.2 ; il est déterministe, au sens où les directions $\mathbf{n}_i$ et les poids ϖ_i sont fixés à l'avance. Pour une réalisation donnée d'un milieu hétérogène, le calcul de la moyenne isotrope $\tilde{I}(q)$ s'effectue donc en trois étapes

1. calcul de l'amplitude diffusée $\tilde{A}(q\mathbf{n}_i, \mathbf{x})$ par la formule (4.23) pour chaque direction n_i, et chaque position $\mathbf{x}$ de la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$,
2. calcul de $\tilde{I}(q\mathbf{n}_i)$ par la formule (4.22) pour chaque direction $\mathbf{n}_i$,
3. calcul de $\tilde{I}(q)$ par la formule (4.39).

4.3.4.2 Milieux granulaires

De la même façon que pour le calcul du spectre de diffusion réel $I(q)$, le calcul numérique de $\tilde{I}(q)$ proposé ici (formules (4.23) et (4.22)) se simplifie lorsque le milieu considéré est constitué de grains ; une généralisation du facteur de forme (4.10) apparaît alors. Les calculs qui suivent montrent toutefois qu'une attention particulière doit être accordée aux grains qui traversent la frontière de la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$.

Soit N le nombre total de grains ; le grain α a un volume v_α, et présente un contraste de densité électronique $\Delta\rho_\alpha$ avec la phase non granulaire. Notant $\mathbf{x} \mapsto \chi_\alpha(\mathbf{x})$ la fonction indicatrice du grain α, translaté à l'origine, et $\mathbf{x}_\alpha$ sa position, les fluctuations de densité électronique $\eta(\mathbf{x})$ s'écrivent

$$\eta(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{N} \Delta\rho_\alpha \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) - \overline{\Delta\rho},$$

où il a déjà été mentionné (voir équation (4.24)) que la moyenne $\overline{\Delta\rho}$ doit être calculée sur la *totalité* de la boîte de simulation Ω)

$$\overline{\Delta\rho} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{v_\alpha}{|\Omega|} \Delta\rho_\alpha.$$

Pour une fenêtre d'observation centrée au point $\mathbf{x}$, l'insertion des formules ci-dessus dans (4.23) conduit à l'expression suivante de l'amplitude diffusée

$$\tilde{A}(\mathbf{q},\mathbf{x}) = A_{\mathrm{e}} \sum_{\alpha=1}^{N} \Delta\rho_\alpha \int_{\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} \chi_\alpha(\mathbf{y}-\mathbf{x}_\alpha)\, w(\mathbf{y}-\mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y} - A_{\mathrm{e}} |\mathcal{W}|\, \overline{\Delta\rho} \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})\, F_{\mathrm{w}}(\mathbf{q}), \quad (4.40)$$

où $F_{\mathrm{w}}(\mathbf{q})$ désigne le facteur de forme de la fenêtre $\mathcal{W}$. Chacune des intégrales apparaissant dans la somme est une grandeur purement géométrique (transformée de Fourier de l'indicatrice de l'intersection du grain α avec la fenêtre $\mathcal{W}$, centrée en $\mathbf{x}$). Lorsque le grain α est complètement contenu dans la fenêtre $\mathcal{W}$, des expressions analytiques existent pour ces intégrales (il s'agit – à un coefficient près – de leur facteur de forme). Il n'en va pas ainsi des grains qui rencontrent la frontière de la fenêtre $\mathcal{W}$, et pour lesquels un calcul numérique est nécessaire.

A titre de simplification, on pourrait être tenté d'adopter une stratégie « tout-ou-rien » pour l'estimation de ces intégrales : si le *centre* du grain est contenu dans la fenêtre $\mathcal{W}$, la *totalité* du grain est prise en compte ; sinon, l'intégrale correspondante est annulée.

Il est facile de comprendre pourquoi cette stratégie est fausse. En effet, le spectre de diffusion à l'origine $q = 0$ est lié aux fluctuations de densité du milieu. Dans la stratégie tout-ou-rien envisagée, l'estimation de la densité (bien que correcte en moyenne) est fausse, son écart-type l'est donc également, comme le spectre de diffusion obtenu. L'expérience a montré que les erreurs commises sont loin d'être négligeables, surtout aux faibles valeurs de q. Un calcul numérique précis des intégrales intervenant dans la formule (4.40) doit donc être effectué. Dans les paragraphes qui suivent, on passe en revue plusieurs types de grains ; pour chaque cas, on propose une méthode pour estimer les intégrales correspondantes.

4.3.4.3 Distributions monodisperses de sphères

Pour des assemblées de grains sphériques ayant tous même rayon a (et volume v) et densité électronique $\Delta\rho$, le spectre de diffusion $\tilde{I}(\mathbf{q})$ s'exprime simplement en fonction du facteur de structure $S(\mathbf{q})$ (4.12), qui ne fait intervenir que les centres. Dans ce cas, il semble avantageux de calculer le spectre de diffusion non pas à l'aide de l'équation (4.40), mais en calculant d'abord le facteur de structure.

Or, une modification mineure de la méthode exposée au paragraphe 4.3.2 pour le calcul du spectre de diffusion $I(\mathbf{q})$ permet justement d'accéder au facteur de structure $S(\mathbf{q})$. Plus précisément, la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ ainsi que son centre $\mathbf{x}$ étant choisis, le calcul (4.40) de l'amplitude est remplacé par

$$\tilde{A}_{\mathrm{str}}(\mathbf{q},\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{N} w(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\alpha) - N\frac{|\mathcal{W}|}{|\Omega|} \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})\, F_{\mathrm{w}}(\mathbf{q}), \quad (4.41)$$

où la somme porte sur tous les grains dont le centre est contenu dans la fenêtre. Par analogie avec l'équation (4.21), on introduit alors la grandeur

$$\tilde{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \frac{1}{N}\frac{|\Omega|}{|\mathcal{W}|} \left|\tilde{A}_{\mathrm{str}}(\mathbf{q},\mathbf{x})\right|^2 \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \quad (4.42)$$

et on montre que la relation (4.26) devient

$$\tilde{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} \hat{\gamma}_{\mathrm{w}}(\mathbf{q}-\mathbf{p})\, S(\mathbf{p})\, \mathrm{d}^3\,\mathbf{p}. \tag{4.43}$$

En d'autres termes, le facteur de structure $\tilde{S}(\mathbf{q})$ calculé sur la boîte de simulation Ω au moyen des relations (4.41) et (4.42) correspond au facteur de structure réel $S(\mathbf{q})$ convolué par le même noyau que celui apparaissant dans le calcul du spectre de diffusion $I(\mathbf{q})$. Notons qu'il est bien entendu possible de travailler avec la moyenne isotrope $S(q)$ du facteur de structure.

La démonstration de la relation (4.43) est en tous points identique à celle de la relation (4.26), en remplaçant $\tilde{A}(\mathbf{q},\mathbf{x})$ par $\tilde{A}_{\mathrm{str}}(\mathbf{q},\mathbf{x})$, et $\tilde{I}(\mathbf{q})$ par $\tilde{S}(\mathbf{q})$. Elle peut être obtenue formellement en faisant tendre vers zéro le rayon des grains dans les expressions (4.12) et (4.40) (où $\rho(\mathbf{x})$ est remplacé par $v\Delta\rho\sum_{\alpha=1}^{N}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha)$).

Le résultat précédent est important car il montre que le calcul numérique du facteur de structure s'effectue de la même façon que celui du spectre de diffusion. Il est beaucoup plus simple, puisque les intégrales

$$\int_{\mathbf{y}\in\mathbb{R}^3} \chi_\alpha(\mathbf{y}-\mathbf{x}_\alpha)\, w(\mathbf{y}-\mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\,\mathbf{y}, \tag{4.44}$$

apparaissant dans l'expression (4.40) sont remplacées par l'expression ponctuelle

$$w(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}) \exp(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\alpha).$$

En d'autres termes, le calcul du facteur de structure est préférable, car il ne nécessite pas le calcul du facteur de forme d'un grain partiellement contenu dans la fenêtre courante.

Après déconvolution et multiplication par $|F(\mathbf{q})|^2$ (facteur de forme commun à tous les grains), le calcul du facteur de structure $\tilde{S}(\mathbf{q})$, très efficace, donne donc en théorie accés au spectre de diffusion $I(\mathbf{q})$. Cependant, la déconvolution du facteur de structure $\tilde{S}(\mathbf{q})$ est plus complexe que celle du spectre $\tilde{I}(\mathbf{q})$ (qui ne se déduit pas de $\tilde{S}(\mathbf{q})$ par multiplication par le facteur de forme !). Cela tient au fait que $\tilde{S}(q)$ tend beaucoup moins vite vers 1 que $\tilde{I}(q)$ ne tend vers 0 : les effets de coupure ($\tilde{S}(q)$ étant nécessairement calculé pour un ensemble borné de valeurs de q) sont d'autant plus importants. C'est pourquoi, dans l'exemple qui suit, le facteur de structure n'a pas été déconvolué. En considérant des boîtes de simulation de plus en plus grandes (c'est-à-dire en augmentant le nombre N de particules), l'importance des effets de bord peut être appréciée (puisque dans la limite thermodynamique, le facteur de structure convolué est confondu avec le facteur de structure réel).

Le calcul du facteur de structure est un problème pratique important, et la méthode proposée ici, bien que semblable à la méthode du paragraphe 4.3, doit être validée. Pour cela, on propose de calculer le facteur de structure d'un amas fractal, de dimension connue. Le modèle d'aggrégation limitée par la diffusion (DLCA), proposé par Hasmy *et coll.* (1994) est implémenté, et le facteur de structure des configurations obtenues est calculé. Dans leur publication, Hasmy *et coll.* (1994) calculent le facteur de structure isotrope $S(q)$ par transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Ces auteurs éludent toutefois les difficultés numériques apparaissant aux faibles valeurs de q

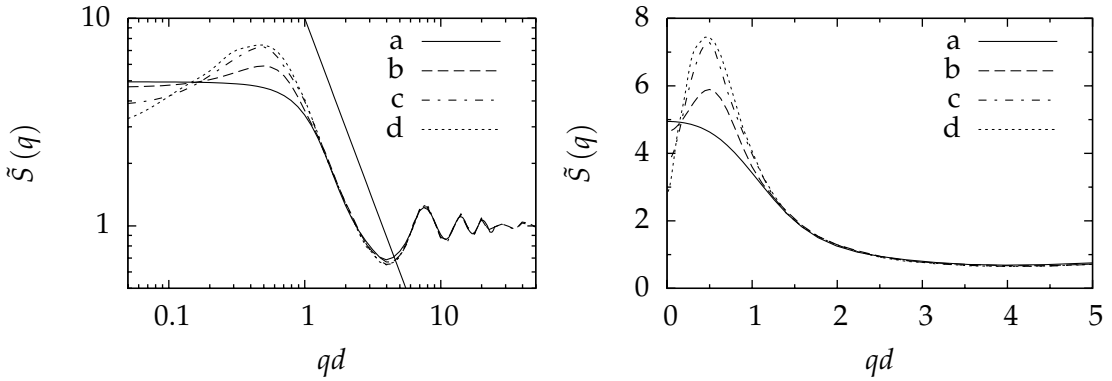


FIG. 4.18: Facteur de structure (non-déconvolué), calculé pour des amas générés par un processus de type DLCA, et contenant $N = 512$ (a), $N = 4096$ (b), $N = 32768$ (c) et $N = 262144$ (d) particules. A gauche, la représentation en échelle logarithmique met en évidence le comportement algébrique en $q^{-1.75}$ attendu. A droite, la représentation en échelle linéaire dees mêmes courbes.

en forçant la nullité du facteur de structure à l'origine, considérant que la valeur réelle est négligeable. Cette hypothèse n'a en fait rien d'anodin, puisque les milieux qui vérifient la propriété $S(0) = 0$ (qualifiés par Torquato et Stillinger (2003) d'*hyper-uniformes*) sont rares, et mal connus ; il paraît donc difficile d'affirmer a priori qu'un amas de sphères résultant d'un processus DLCA soit hyper-uniforme.

Dans la méthode de calcul du facteur de structure proposée ici, cette hypothèse n'est pas nécessaire ; l'étude de sa validité s'avère toutefois assez complexe, du fait d'effets de bord importants. La figure 4.18 représente ainsi, en échelles logarithmique (gauche) et linéaire (droite) les facteurs de structure (non déconvolués) calculés pour quatre simulations différentes, contenant respectivement $N = 512, 4096, 32768$ et 262144 grains (la taille de la boîte de simulation étant ainsi doublée dans chaque nouveau calcul). Le processus DLCA a été simulé avec un exposant cinétique $\alpha = -0.55$ (pour la signification de α, voir Hasmy *et coll.* (1994)), et une concentration $f = 0.05$. Quant aux facteurs de structure $\tilde{S}(q)$, ceux-ci sont calculés en considérant $8^3 = 512$ positions de la fenêtre sphérique (de rayon $R = 0.2L$), régulièrement réparties dans la boîte de simulation cubique, et $4^2 \times 20 = 320$ directions du vecteur $\mathbf{q}$ pour chaque valeur de q.

L'observation de la figure 4.18 montre que pour des valeurs de q telles que $qd \geq 1$, le facteur de structure devient rapidement insensible à la taille de la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$. De plus, le comportement algébrique attendu ($S(q) \propto q^{-1.75}$) est bien observé. Aux faibles valeurs de q, en revanche, le résultat du calcul dépend fortement du rayon R de la fenêtre d'observation $\mathcal{W}$ (du nombre N de particules). On voit ainsi apparaître, pour des systèmes assez grands, un pic localisé au voisinage de $qd \simeq 0.45$ (Hasmy *et coll.*, 1994, rapportent la valeur $qd \simeq 0.43$).

Bien que les simulations considérées ici soient de taille relativement importante, elles ne permettent pas de se prononcer de façon définitive sur la nullité du facteur de structure à l'origine. Les graphes de la figure 4.18 semblent toutefois indiquer que la valeur de $\tilde{S}(0)$ décroît lorsque la taille du système croît : l'intuition de Hasmy *et coll.* (1994), bien que non justifiée, pourrait fort bien être correcte.

4.3.4.4 Distributions polydisperses de sphères

Lorsque la boîte de simulation contient des sphères de tailles variées, le calcul précédent du facteur de structure ne suffit plus, et on doit procéder à un calcul du spectre complet selon les équations (4.40) et (4.21). Cela nécessite de calculer des intégrales du type (4.44), qui correspondent au facteur de forme du grain α (centré en $\mathbf{x}_\alpha$) partiellement inclus dans la fenêtre glissante $\mathcal{W}$ (centrée à l'origine). Cette intégrale ne peut être calculée analytiquement, mais un calcul numérique relativement efficace peut en être proposé lorsque la fenêtre $\mathcal{W}$ et le grain sont sphériques (voir annexe F.3.1).

Un tel calcul a en fait déjà été mis en œuvre à titre de validation au paragraphe 4.3.2, sur une assemblée de sphères dures, identiques, en équilibre thermodynamique (voir figure 4.14). L'application de la méthode aux distributions polydisperses ne pose aucune difficulté.

4.3.4.5 Distribution d'ellipsoïdes

Là encore, le calcul du seul facteur de structure ne suffit plus, et on doit déterminer le spectre de diffusion complet. Il faut notamment calculer (numériquement) les intégrales (4.44) pour des ellipsoïdes partiellement inclus dans la fenêtre glissante $\mathcal{W}$. Contrairement aux sphères, la discrétisation spatiale des ellipsoïdes devient nécessaire, ce qui pénalise fortement le calcul. Notons toutefois que lorsque l'ellipsoïde présente une symétrie de révolution, on peut ramener l'intégrale triple (4.44) à une intégrale double (voir annexe F.3.2). De tels calculs sont mis en œuvre au paragraphe 4.4.2.

4.3.4.6 Spectre de diffusion d'une image tridimensionnelle d'un milieu désordonné

Un certain nombre de matériaux ne peuvent pas être considérés comme des assemblées de grains bien identifiés ; c'est le cas par exemple du Vycor (Levitz *et coll.*, 1991; Levitz, 1998), qui est constitué de deux phases continues. Il est alors commode de *discrétiser* la microstructure en voxels, les reconstructions tomographiques constituant un exemple évident d'une telle discrétisation.

Si le niveau de gris de l'image tridimensionnelle correspond à la densité électronique locale ρ dans le voxel, alors la méthode proposée au paragraphe 4.3 s'applique. Son implémentation pratique est immédiate en considérant chaque voxel comme une « particule », et en appliquant la formule (4.40). Le calcul est simplifié si on choisit pour fenêtre glissante $\mathcal{W}$ non pas une sphère, mais la discrétisation en voxels d'une sphère. De la sorte, pour une position donnée du centre de cette fenêtre, chaque voxel de l'image tridimensionnelle est soit intérieur, soit extérieur à $\mathcal{W}$ (aucun voxel ne traverse la frontière de $\mathcal{W}$), et le calcul des intégrales (4.44) apparaissant dans (4.40) devient trivial.

Dans l'évaluation du second terme de (4.40), on prendra simplement garde à utiliser la valeur vraie (différente de $4/3\pi R^3$) du volume $|\mathcal{W}|$ de la fenêtre glissante et de son facteur de forme F_w (somme des facteurs de forme des voxels la constituant).

***

La nature algébrique du spectre de diffusion des pâtes de ciment, ainsi que les modèles généralement proposés pour rendre compte de ces spectres ont été présentés en détail au paragraphe 4.2. On peut toutefois reprocher à ces modèles de ne pas être

constructifs, au sens où une microstructure (virtuelle) permettant de rendre compte à la fois de la faible porosité du C–S–H et de son spectre de diffusion algébrique n'a jamais été proposée. Construire une réalisation de C–S–H numérique nécessite de savoir en évaluer de façon fiable le spectre de diffusion : c'est l'objet du paragraphe 4.3, dans lequel une méthode générale est proposée.

Au paragraphe 4.4 ci-après, des hypothèses relatives à la microstructure des C–S–H sont jugées à l'aune de leur spectre de diffusion. On montre ainsi que la théorie globulaire est très discutable, ainsi d'ailleurs que tout modèle dans lequel la phase C–S–H est constitué d'une assemblée d'objets élémentaires (« grains »). L'exercice n'est toutefois pas complet, car une *reconstruction* du C–S–H, c'est-à-dire la détermination (par recuit simulé) d'une microstructure réalisant le spectre de diffusion cherché, reste pour le moment hors de portée.

4.4 Diffusion aux petits angles et microstructure des C–S–H

Dans ce paragraphe, on examine successivement (pour les éliminer) un certain nombre d'hypothèses relatives à la microstructure des C–S–H.

4.4.1 La théorie globulaire

La théorie globulaire des C–S–H proposée par Allen *et coll.* (1987, 2007) et dont l'essentiel a été rappelé au paragraphe 4.2 tire sa popularité de sa très grande simplicité. Dans ce modèle de microstructure, les C–S–H sont des grains sphériques de diamètre $d \simeq 0.5\,\text{nm}$ dont l'empilement atteint une compacité de l'ordre de $f \simeq 0.64$. Le spectre de diffusion d'un tel empilement peut-il être algébrique ?

Pour répondre à cette question, on considère une assemblée de $N = 4096$ sphères, de compacité $f = 0.6375$. Une telle configuration est obtenue par recuit simulé opéré sur une assemblée de sphères initialement autorisées à se recouvrir, l'énergie à minimiser étant donnée par

$$\sum_{\alpha \neq \beta} \max\left(\frac{1}{\lambda_{\alpha\beta}} - 1, 0\right), \tag{4.45}$$

où $\lambda_{\alpha\beta}$ désigne le rapport de l'homothétie à appliquer aux sphères α et β pour amener celles-ci au contact. La procédure de recuit simulé est poursuivie jusqu'à ce que l'énergie précédente soit nulle (c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de recouvrement). Afin de ne pas bloquer le système dans un état d'énergie non-nul, la minimisation est effectuée en quatre étapes, en partant d'une configuration à $f = 0.58$, et en augmentant manuellement le rayon a des grains ($a = 0.5, 0.51, 0.5125, 0.516$). Le facteur de structure $\tilde{S}(q)$ ainsi obtenu est représenté sur la figure 4.19 (gauche). Bien que l'on soit très largement en-dehors du domaine d'application généralement admis pour ce modèle, le facteur de structure $\tilde{S}(q)$ proposé par Verlet et Weis (1972) a également été superposé sur cette courbe. De façon étonnante, on constate que ce modèle rend compte du premier pic du facteur de structure de façon très satisfaisante.

On souhaite maintenant déterminer (par déconvolution) le facteur de structure $S(q)$ de l'assemblée de sphères considérée. La figure 4.19 (droite) représente le résultat obtenu par application de la méthode de déconvolution du paragraphe 4.3.3. Celui-ci est peu

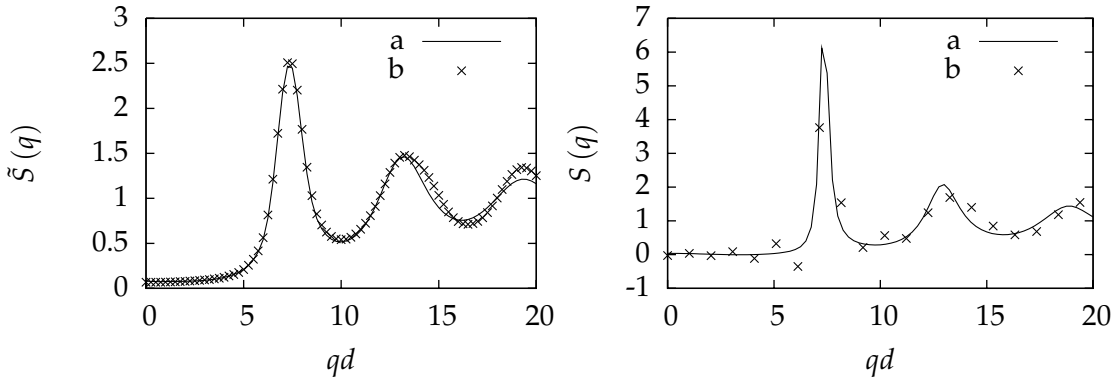


FIG. 4.19: A gauche, facteur de structure $\tilde{S}(q)$ d'une assemblée compacte ($f = 0.6375$) et monodisperse de sphères (b) ; le premier pic est relativement bien représenté par le modèle de Verlet et Weis (1972) (a). A droite, déconvolution du facteur de structure par la méthode du paragraphe 4.3.3. Au regard du facteur de structure obtenu dans le modèle de Verlet et Weis (1972) (a), la déconvolution effectuée ici (b) est peu convaincante.

convaincant, en raison notamment des oscillations importantes aux petites valeurs de q (le facteur de structure devenant même négatif dans cette zone, ce qui est théoriquement interdit). L'observation du facteur de structure de Verlet et Weis (figure 4.19, droite, courbe a) permet de comprendre que les difficultés observées tiennent à l'étroitesse du pic du facteur de structure (sa largeur est inférieure au pas d'échantillonnage donné par la fréquence de Nyquist).

On souhaite donc utiliser une méthode de déconvolution autorisant un pas d'échantillonnage plus petit. En d'autres termes, il s'agit, en reprenant la terminologie et les notations du paragraphe 4.3.3, d'augmenter le nombre n de points de contrôle (dans ce qui suit, on utilisera des points de contrôle confondus avec les points de mesure). Il est alors nécessaire de *régulariser* explicitement le système satisfait par les paramètres x. Les méthodes classiques de régularisation sont décrites en détail au paragraphe 5.5.2 du chapitre 5 ; on propose ici une méthode de régularisation simple, bien adaptée au cas considéré. Puisque le facteur de structure convolué $\tilde{S}(q)$ est peu différent du facteur de structure convolué $\tilde{S}_{\mathrm{vw}}(q)$ de Verlet et Weis, on peut admettre qu'il en va de même des facteurs de structure non convolués $S(q)$ et $S_{\mathrm{vw}}(q)$. Ainsi, si x_{vw} correspond aux paramètres décrivant l'approximation affine par morceaux de S_{vw} ($x_{\mathrm{vw},j} = S_{\mathrm{vw}}(q_j)$), on cherchera la solution déconvoluée x la plus proche possible de x_{vw}. Autrement dit, on minimise la fonctionnelle

$$|Ax - b|^2 + \gamma |x - x_{\mathrm{vw}}|^2 ,$$

où γ est un paramètre de régularisation, à déterminer. L'optimisation de la forme quadratique précédente conduit évidemment au problème régularisé suivant, qui remplace (4.35)

$$\left(A^T A + \gamma I\right) x = A^T b + \gamma x_{\mathrm{vw}}. \tag{4.46}$$

La détermination de la valeur du paramètre de régularisation γ est évidemment le point clé de la méthode décrite ci-dessus. Des méthodes objectives existent (elles sont décrites au paragraphe 5.5.2.3 du chapitre 5) ; on se contente ici d'une approche subjective, consistant, pour chaque valeur de γ, à superposer au facteur de structure

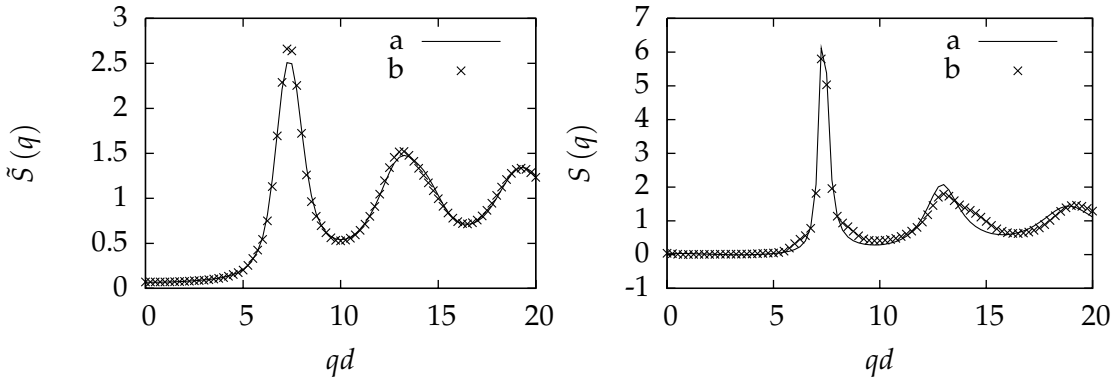


FIG. 4.20: A gauche, la qualité de la solution régularisée (b) est appréciée en reconvoluant le facteur de structure déconvolué, et en le comparant au facteur de structure convolué $\tilde{S}(q)$ initialement calculé sur la configuration considéré (a). On constate que pour $\gamma = 0.1$, l'accord entre les deux courbes est très satisfaisant. Le facteur de structure déconvolué est représenté à droite (b) ; la courbe correspondant au modèle de Verlet et Weis (1972) lui est superposée (a) à titre de comparaison.

convolué $\tilde{S}(q)$, le facteur de structure « reconvolué » (donné par la série de valeurs Ax, où x est la solution du problème (4.46)). On diminue γ tant que l'accord entre ces deux courbes n'est pas satisfaisant ; c'est ainsi que la valeur $\gamma = 0.1$ conduit à un bon compromis entre la qualité de la solution régularisée (soit la quantité $|Ax - b|^2$) et sa distance à la solution approchée de Verlet et Weis (soit la quantité $|x - x_{\text{vw}}|^2$), comme le montre la figure 4.20. On constate notamment que – contrairement au modèle de Verlet et Weis – le facteur de structure ainsi déconvolué reste partout positif.

Le calcul présenté ici permet de tester le bien-fondé de la théorie globulaire des C–S–H. Expérimentalement, le spectre de diffusion est observé pour des valeurs de q s'étendant typiquement de $q_{\min} = 0.003\,\text{nm}^{-1}$ à $q_{\max} = 3.0\,\text{nm}^{-1}$, soit (avec $d = 5\,\text{nm}$)

$$0.15 \leq qd \leq 15,$$

qui correspond à la gamme de q explorée ici (voir figure 4.20). En multipliant le facteur de structure déconvolué par le carré du facteur de forme des grains sphériques (équation (4.12)), on obtient le spectre de diffusion de la configuration considérée. Si la théorie globulaire était fondée, ce spectre devrait présenter des similitudes avec ceux qu'on observe typiquement sur une pâte de ciment (figure 4.6). La figure 4.21 montre qu'il n'en est rien : dans cette gamme de q, le comportement du spectre de diffusion n'est *pas* algébrique. De plus, les calculs présentés ici confirment qu'un pic de corrélation très marqué (également attesté par Donev *et coll.* (2005a)) devrait être observé sur les pâtes de ciment, ce qui n'est pas le cas.

Il semble donc que le modèle globulaire des C–S–H ne tienne pas face aux résultats de ce paragraphe. On pourrait toutefois formuler la critique suivante : la configuration étudiée ici est obtenue à l'aide d'une méthode spécifique permettant d'obtenir des empilements compacts de sphères (recuit simulé à partir d'une assemblée de sphères autorisées à s'interpénétrer), et on pourrait penser qu'une *autre* méthode conduise à un empilement

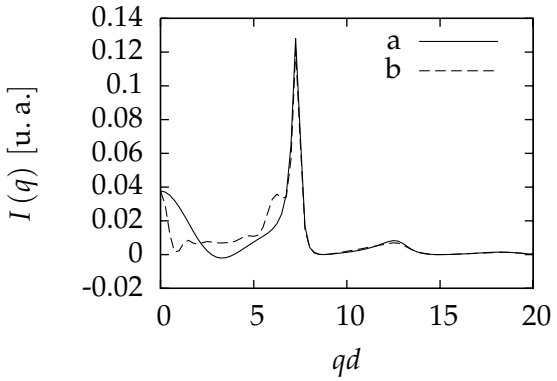


FIG. 4.21: Spectre de diffusion de l'assemblée de sphères considérée (b). Bien que manquant de régularité aux petites valeurs de q, cette courbe est plus satisfaisante que celle (a) obtenue à l'aide du modèle de Verlet et Weis (1972), qui conduit à des valeurs négatives de l'intensité diffusée, compensées par une remontée prononcée à l'origine. Les calculs présentés ici semblent au contraire indiquer que le spectre de diffusion est relativement plat à gauche du pic de corrélation (qui pourrait être dédoublé). La remontée observée aux très petits q ne doit pas être considérée, car cette région correspond à des distances de corrélation inaccessibles avec la configuration considérée.

différent, dans lequel le pic de corrélation serait absent, et le spectre de diffusion serait algébrique. Une telle situation semble peu probable, puisque la concentration f des grains sphériques est très proche de la densité maximale des empilements désordonnés (*random close jamming*). Par définition de ces empilements maximaux (Torquato *et coll.*, 2000), les sphères n'ont pas la possibilité de se réorganiser les unes par rapport aux autres, par exemple pour réaliser un empilement « fractal ». On peut donc considérer que le spectre de diffusion de la figure 4.21 est représentatif de toute assemblée de sphères dures de compacité $f = 0.6375$.

4.4.2 Le modèle de Dijon

Certains auteurs contestent la théorie globulaire des C–S–H de Allen et Jennings. Ainsi, le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (UMR 5613) de la Faculté des Sciences de l'Université de Bourgogne défend-il depuis 1998 une théorie alternative, appelée ici *modèle de Dijon* (Garrault-Gauffinet, 1998; Garrault *et coll.*, 2005, 2006).

Sur la base d'observations par microscopie à force atomique (AFM), ce groupe propose un mécanisme d'hydratation du ciment dans lequel la phase C–S–H se développe suivant un mécanisme de nucléation-croissance de particules anisotropes de taille $60 \times 30 \times 5\,\mathrm{nm}^3$, s'aggrégeant à la surface des grains de ciment. Le modèle de Dijon fait l'objet de vives critiques remettant en cause la technique expérimentale employée. Les interactions entre le matériau sondé et la pointe de l'AFM sont en effet complexes, et on peut craindre qu'elles soient à l'origine des « briquettes » observées (qui ne seraient alors que de simples artefacts).

Discuter le bien-fondé de la technique expérimentale utilisée est hors du propos de ce travail ; on souhaite plutôt déterminer si le modèle morphologique proposé est compatible avec les observations par diffusion aux petits angles.

Il a été montré au paragraphe précédent que l'argument principal contre la théorie globulaire des C–S–H est l'absence d'un pic marqué dans les spectres de diffusion expérimentaux. Ce pic est dû à l'existence d'une distance caractéristique (le diamètre des globules, qui ne sont pas autorisés à se recouvrir). Dans une assemblée de particules aplaties, on ne peut pas définir une unique distance caractéristique, ce qui laisse supposer que le spectre de diffusion ne présente pas de pic. Il est donc tentant d'imaginer que l'anisotropie des particules permette d'expliquer l'absence de pic dans le spectre de diffusion des pâtes de ciment.

Ce serait certainement le cas si la phase C–S–H n'était pas trop dense. En effet, toutes les orientations d'une particule par rapport à ses voisines sont alors possibles, et il existe véritablement une gamme de distances caractéristiques (de la distance minimale d'approche à la distance maximale d'approche). Lorsque le système devient concentré (comme c'est le cas des C–S–H), les particules anisotropes ont tendance à s'organiser en « piles », c'est à dire à s'orienter parallèlement les unes aux autres (au moins localement). Un ordre orientationnel local apparaît, et on conçoit qu'alors *l'épaisseur* et le *diamètre* des particules deviennent deux distances caractéristiques du système. Ainsi, pour des concentrations élevées en particules anisotropes, on s'attend à ce que le spectre de diffusion présente un pic beaucoup plus marqué. L'objet du présent paragraphe est de démontrer ce phénomène par l'intermédiaire de simulations numériques.

La génération d'assemblées denses est significativement plus complexe pour des particules anisotropes que pour des particules sphériques. A des particules parallélépipédiques, on préfèrera donner aux « briquettes » considérées ici une forme ellipsoïdale de révolution (pour laquelle la fonction caractéristique est algébrique), de rayon équatorial $a = 20\,\text{nm}$, et de rayon polaire $c = 2.5\,\text{nm}$.

Les particules considérées ici n'étant pas autorisées à s'intersecter, il faut, pour générer les configurations, être capable de déterminer si deux ellipsoïdes donnés sont ou non disjoints. L'ellipsoïde constituant le cas le plus simple de particule anisotrope, son utilisation dans des simulations moléculaires a été très tôt envisagée, et plusieurs critères de recouvrement ont été proposés (Vieillard-Baron, 1972; Perram et Wertheim, 1985; Wang *et coll.*, 2001; Chen *et coll.*, 2007). Tous ces critères se ramènent au test du signe d'une grandeur Φ : les ellipsoïdes se recouvrent lorsque $\Phi < 0$, et sont en contact lorsque $\Phi = 0$.

Si la justesse de ces critère ne fait pas de doute, il n'en va pas de même de la robustesse de leur implémentation. En effet, compte-tenu de la précision limitée des flottants, le test informatique de nullité est nécessairement incertain. Il est ainsi possible que lorsque Φ est très petit, mais strictement positif, sa représentation informatique soit strictement négative, ce qui conduit à rejeter indûment la configuration testée. Cette erreur est sans gravité si l'incertitude porte seulement sur des couples d'ellipsoïdes très proches : rejeter une configuration dans laquelle deux ellipsoïdes se touchent « presque » ne biaise pas de façon significative la simulation.

Malheureusement, on peut exhiber pour les critères de Vieillard-Baron (1972), Wang *et coll.* (2001) et Chen *et coll.* (2007) des configurations de deux ellipsoïdes arbitrairement distants dans lesquelles Φ est très proche de zéro. Utiliser ces critères fait donc courir le risque d'un biais inacceptable, c'est pourquoi ils ont été rejetés au profit du critère de Perram et Wertheim (1985).

Etant données les positions et orientations des ellipsoïdes α et β, l'approche de Perram et Wertheim consiste à déterminer le coefficient $\lambda_{\alpha\beta}$ de l'homothétie à appli-

quer à ces deux ellipsoïdes pour les amener au contact (sans modifier leurs positions relatives) ; on teste alors simplement le signe de la quantité $\lambda_{\alpha\beta} - 1$. Cette approche est robuste, puisque les cas incertains sont ceux pour lesquels $\lambda_{\alpha\beta} \simeq 1$, c'est-à-dire que les ellipsoïdes sont quasiment tangents. Perram et Wertheim (1985) proposent une méthode très élégante pour déterminer $\lambda_{\alpha\beta}$; les calculs sont cependant plus lourds que ceux mis en jeu dans les critères rejetés. L'implémentation du critère de Perram et Wertheim doit donc faire l'objet d'une attention particulière ; Donev *et coll.* (2005c) donnent des indications utiles à cet égard.

Même lorsque l'implémentation du critère de recouvrement est optimisée, la simulation de configurations denses d'ellipsoïdes est très lourde, et peut nécessiter des développements algorithmiques importants (Donev *et coll.*, 2005b,c). L'approche proposée ici est très simple, et permet d'obtenir des compacités élevées (le *random close jamming* n'étant toutefois pas recherché). Comme au paragraphe 4.4.1, on part d'une configuration dans laquelle les particules ellipsoïdales sont placées aléatoirement (les recouvrements étant autorisés). Par recuit simulé, on minimise alors l'énergie (4.45) ; notons que contrairement au paragraphe 4.4.1, les transitions possibles de la chaîne de Markov correspondent non seulement à des translations, mais également à des rotations des particules.

La procédure conduit aux configurations représentées sur la figure 4.22, où les trois concentrations $f = 0.4$, $f = 0.5$ et $f = 0.6$ ont été considérées. Chaque simulation contient $N = 10000$ particules, la taille de la boîte de simulation valant respectivement $L = 471.3\,\text{nm}$, $L = 437.6\,\text{nm}$ et $411.8\,\text{nm}$; dans les trois cas, $L/a \geq 20$. Sur cette figure, chaque particule est colorée en fonction de l'orientation de son axe de symétrie : ainsi, l'observation de zones de couleur quasi-uniforme traduit l'existence d'un ordre orientationnel local. La comparaison des trois images montre clairement que la taille des domaines de cohérence orientationnelle croît avec la compacité de l'empilement.

Les courbes de la figure 4.23 représentent les spectres de diffusion au petits angles de ces trois configurations. Encore une fois, ces spectres n'ont aucun point commun avec ceux observés sur des pâtes de ciment. Aux grands q tout d'abord, ils présentent un comportement algébrique en q^{-2}, caractéristique de particules aplaties. Au voisinage de $q = 0.1\,\text{nm}^{-1}$ ensuite, on observe un pic, d'autant plus prononcé que la compacité de l'assemblée d'ellipsoïdes est élevée. Enfin, c'est avec précaution qu'il faut interpréter la remontée des spectres à $q \leq 0.1\,\text{nm}^{-1}$. En effet, ces spectres sont obtenus en discrétisant les ellipsoïdes qui traversent la frontière de la fenêtre glissante, sphérique : l'estimation de la densité locale de matière (donc de ses fluctuations, donc de la « compressibilité ») est fausse. On commet donc une erreur sur le calcul du spectre lorsque $q \to 0$, qui présente probablement un plateau (système quasi-homogène pour les grandes distances de corrélation).

4.4.3 Vers une reconstruction des C–S–H ?

L'observation des courbes des figures 4.21 et 4.23 montre que ni le modèle globulaire, ni le modèle de Dijon ne peuvent expliquer de façon satisfaisante l'allure très particulière des spectres de diffusion aux petits angles des pâtes de ciment.

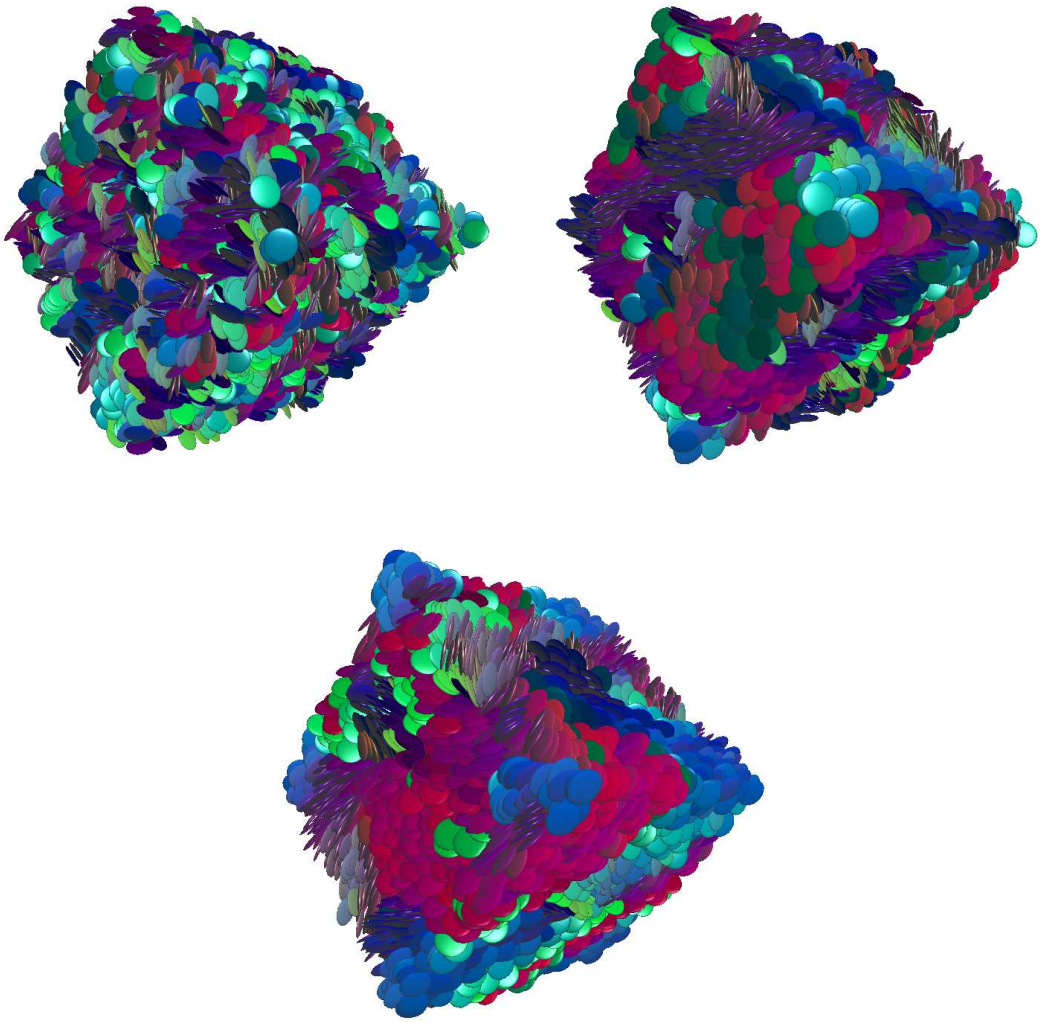


FIG. 4.22: Ordre orientationnel local dans une assemblée d'ellipsoïdes aplatis. Trois configurations contenant chacune 10000 ellipsoïdes ($a = 200\,\text{nm}$, $c = 25\,\text{nm}$) ont été obtenues par recuit simulé. La compacité des empilements vaut $f = 0.4$ (en haut, à gauche), $f = 0.5$ (en haut, à droite), et $f = 0.6$ (en bas). Les particules sont colorées en fonction de l'orientation de leur axe de révolution ; l'apparition d'un ordre orientationnel local dés $f = 0.5$ est évidente.

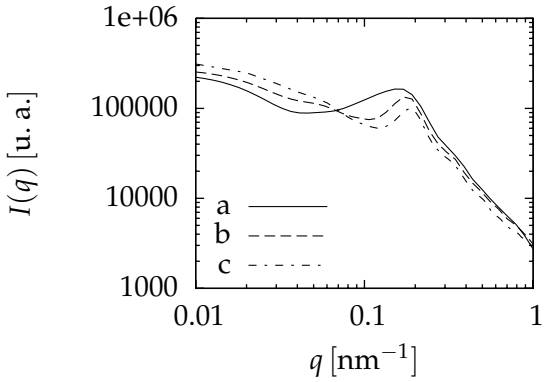


FIG. 4.23: Spectre de diffusion aux petits angles des configurations de la figure 4.22. Comme attendu, les spectres des configurations de concentration $f = 0.5$ (b) et $f = 0.6$ (c) présentent un pic marqué dû à l'ordre orientationnel local ; le pic du spectre de la configuration $f = 0.4$ (a) est plus large. Dans les trois cas, le spectre présente aux grands q un comportement algébrique en q^{-2}, signature de particules aplaties.

Plus généralement, la présence systématique d'un pic dans le spectre de diffusion rend pour le moins douteuse l'hypothèse d'un C–S–H granulaire. Bien entendu, la polydispersité des grains (non discutée ici) pourrait détruire ce pic. Toutefois, seule une polydispersité très importante, dont on conçoit mal l'origine physique, pourrait expliquer le comportement algébrique cherché en $q^{-(3+\varepsilon)}$.

Qu'en est-il d'une reconstruction directe ? Evoquée au paragraphe 4.3 pour motiver la mise au point d'une méthode fiable et rapide de calcul du spectre de diffusion, elle reste malheureusement pour l'instant hors de portée, comme l'ont montré les tentatives effectuées dans le cadre de ce travail.

Rappelons qu'il s'agit, plutôt que de calculer le spectre de diffusion d'une configuration donnée (fixée à priori), d'exhiber une configuration réalisant le spectre cherché. La démarche envisagée pour résoudre ce problème consistait, partant d'une configuration quelconque de sphères ou ellipsoïdes durs, à effectuer une optimisation par recuit simulé d'une fonction coût caractérisant la distance entre le spectre de diffusion recherché et celui de la configuration courante (Rintoul et Torquato, 1997).

Ainsi, pour les pâtes de ciment (spectre en $q^{-(3+\varepsilon)}$), une forme possible de la fonction coût est

$$\sum_{1\leq i<j\leq n} \left(\frac{\log I_j - \log I_i}{\log q_j - \log q_i} + 3 + \varepsilon \right) \tag{4.47}$$

le spectre $I(q)$ de la configuration courante étant calculé aux points $q_1, \ldots, q_n$ (en notant $I_j = I(q_j)$). La méthode de calcul développée au paragraphe 4.3 rend très aisée la *mise-à-jour* du spectre consécutive au déplacement d'une particule. Toutefois, afin de bien rendre compte des fluctuations locales de densité (capitales pour l'évaluation du spectre de diffusion), il est nécessaire de considérer un grand nombre de positions de la fenêtre glissante $\mathcal{W}$ (à minima, 5^3 fenêtres). De plus, chaque valeur I_j résulte de la moyenne angulaire sur un grand nombre de directions (au moins 80 pour des particules anisotropes). Si l'on ajoute à ces exigences le fait que le calcul du facteur de forme d'une particule intersectant la frontière de la fenêtre glissante nécessite sa discrétisation, on

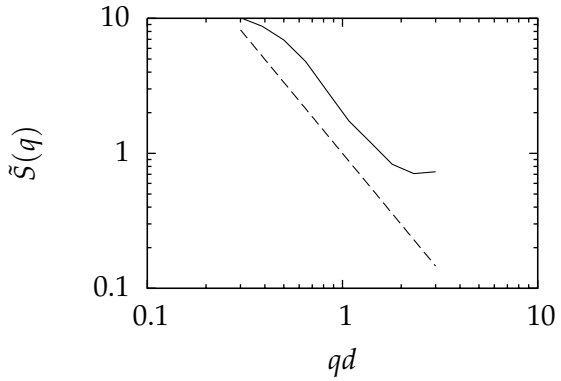


FIG. 4.24: Facteur de structure convolué de la reconstruction après 10000 cycles de Monte-Carlo. La courbe obtenue est très voisine du comportement algébrique en $q^{-1.75}$ cherché (indiqué par la droite).

conçoit aisément qu'une seule transition de la simulation de Monte-Carlo soit trop lourde pour être réalistement mise en œuvre.

Toute tentative de reconstruction n'est toutefois pas sans espoir. La modification proposée au paragraphe 4.3.4.3 de la méthode générale du paragraphe 4.3 permet en effet de calculer, pour une charge du processeur beaucoup plus légère, le facteur de structure d'une distribution de centres. Une reconstruction basée sur le facteur de structure seulement devient alors envisageable, et il est intéressant de tenter dans un premier de résoudre un problème de reconstruction dont on connaît une solution (le problème est donc soluble !).

A cet effet, on reprend l'exemple du paragraphe 4.3.4.3, tiré de Hasmy *et coll.* (1994) : on cherche donc une configuration de sphères dures de diamètre unité, de compacité $f = 0.025$, et présentant un spectre en $q^{-1.75}$ pour $0.3 \leq qd \leq 3$. A première vue, le calcul semble converger, et la figure 4.24 représente le facteur de structure (convolué) d'une configuration comprenant $N = 512$ particules, après 10000 cycles : le comportement algébrique recherché est bien observé (approximativement). La visualisation de la configuration obtenue (figure 4.25) permet toutefois de constater que toutes les particules forment un unique amas, et la configuration obtenue n'est pas statistiquement homogène, ce qui remet en cause la validité du calcul de son facteur de structure.

L'exemple précédent permet en fait de mettre en évidence un problème important soulevé par la méthode de reconstruction envisagée. A chaque transition de la chaîne de Markov, le spectre de diffusion convolué $\tilde{I}(\mathbf{q})$ est calculé pour un certain nombre de positions de la fenêtre glissante $\mathcal{W}$ et de directions du vecteur $\mathbf{q}$. Ainsi, le calcul lui-même privilégie-t-il des points et des directions : leur nombre étant limité par des considérations pratiques (temps de calcul), l'homogénéité et l'isotropie statistiques de la reconstruction ne sont plus assurées. Le remède à ce défaut est certainement l'ajout à la fonction coût (4.47) d'un terme complémentaire pénalisant leur violation ; la forme adéquate de ce terme reste toutefois à établir.

***

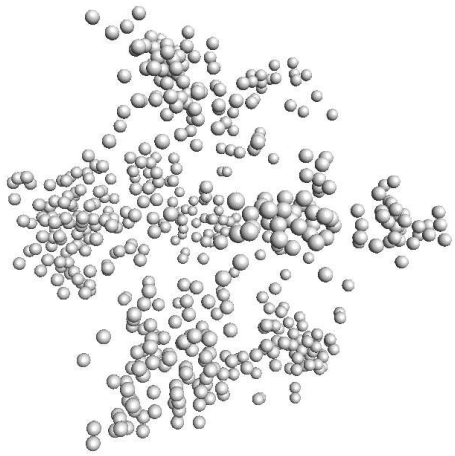


FIG. 4.25: Représentation tridimensionnelle de la reconstruction dont le facteur de structure est représenté sur la figure 4.24. Les particules se sont regroupées au voisinage des huit sommets de la boîte de simulation cubique. Compte-tenu des conditions aux limites périodiques, cela signifie qu'un amas s'est formé : l'homogénéité statistique est violée.

Dans ce chapitre, la diffusion des rayons X aux petits angles a été mise à profit pour explorer la microstructure des pâtes de ciment. Cette technique expérimentale présente le double avantage d'une part de peu perturber l'échantillon et d'autre part de permettre d'accéder à de très petites distances de corrélation, tout en effectuant de véritables moyennes d'ensemble. Son exploitation nécessite d'en comprendre les fondements théoriques, qui ont été brièvement rappelés au paragraphe 4.1.

La première application aux pâtes de ciment de la diffusion aux petits angles remonte au milieu des années 1970. L'expérience a depuis été renouvelée à de nombreuses reprises, mettant à chaque fois en évidence la nature particulière (algébrique) du spectre des pâtes de ciment qui, bien qu'elle ait fait l'objet de nombreuses spéculations, reste inexpliquée à ce jour. Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail au synchrotron Soleil (ligne de lumière Swing) sur des échantillons stockés pendant plus d'un an dans des conditions bien contrôlées confirment les résultats publiés antérieurement par d'autres équipes.

La simulation directe constitue une voie possible pour tenter de révéler la microstructure que cache un spectre en $q^{-(3+\varepsilon)}$. Une telle approche, numérique, est constructive, au sens où elle propose une configuration réalisant le spectre de diffusion cherché. Il est donc indispensable de mettre au point au préalable un outil de calcul du spectre d'une configuration donnée. Or, il ressort de l'étude bibliographique proposée au paragraphe 4.3.1.3 qu'aucune des méthodes disponibles ne permet de prendre en compte les effets de bord apparaissant (comme dans tout calcul de transformée de Fourier) dans l'évaluation de ce spectre, et une bonne part de ce chapitre est consacrée à la mise au point et la validation d'une nouvelle méthode de calcul.

Proche dans le principe de la méthode des périodogrammes, dont elle constitue une généralisation multidimensionnelle, elle conduit, comme toutes ses concurrentes, à un résultat biaisé par les effets de coupure des grandes distances de corrélation. Parmi

toutes les méthodes existantes, c'est toutefois la seule pour laquelle une expression analytique de ce biais est établie. On peut alors tenter de « débiaiser » le résultat, afin de déterminer le spectre de diffusion vrai. Cela conduit à résoudre une équation de convolution, mal posée. Des indications sont données quant à sa régularisation.

Le problème direct (calcul du spectre de diffusion d'une configuration donnée) étant résolu, il est naturel de chercher à résoudre le problème inverse (trouver une configuration réalisant un spectre donné). C'est avec cet objectif à l'esprit que la méthode de calcul du spectre de diffusion a été mise au point, l'effort étant mis sur la minimisation des calculs de mise-à-jour du spectre suite au déplacement (translation, rotation) d'une particule. Malgré ces efforts, les calculs mis en jeu par une telle reconstruction restent inaccessibles à l'heure actuelle.

Une tentative de reconstruction est toutefois proposée dans un contexte très simplifié (calcul du facteur de structure et non du spectre complet, configurations très diluées). Elle montre que des précautions doivent être prises pour préserver l'homogénéité et l'isotropie statistiques de la reconstruction. Quant aux C–S–H, leur compacité est tellement élevée que les particules ont peu de latitude pour se réorganiser : même si une reconstruction était techniquement envisageable, il serait peu probable qu'elle converge.

S'il n'est toujours pas possible à ce jour d'exhiber une microstructure qui réalise le spectre très particulier des C–S–H, les calculs de ce chapitre permettent de rejeter les modèles globulaire et de Dijon, dont on a montré que le spectre est radicalement différent. En fait, seule une polydispersité très étendue (peu crédible physiquement) pourrait permettre de concilier un modèle « granulaire » de la microstructure des C–S–H et un spectre de diffusion algébrique en $q^{-(3+\varepsilon)}$. On montrera au chapitre 5 que ces conclusions sont confortées par l'observation directe (nanotomographie) de pâtes de ciment.

Chapitre 5

Observation directe de pâtes de ciment par microscopie X

Une des limites théoriques à la résolution d'un système optique est donnée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. De ce point de vue, les rayons X ($0.01\,\text{nm} \leq \lambda \leq 10\,\text{nm}$) constituent une alternative séduisante au rayonnement visible ($400\,\text{nm} \leq \lambda \leq 700\,\text{nm}$). La faible absorption des rayons X par la matière permet de plus d'envisager l'imagerie X d'échantillons d'épaisseur beaucoup plus forte qu'en microscopie visible ou électronique. Ce rayonnement semble donc idéalement adapté à l'observation à haute résolution (quelques dizaines de nanomètres) d'échantillons de grandes dimensions (quelques microns).

Bien que les arguments militant en faveur des rayons X soient connus de longue date, le développement d'optiques X est relativement récent, puisque les premières applications en biologie datent du début des années 1980, (Schmahl *et coll.*, 1980, 1984). Cela tient au fait que ces rayons ne sont que faiblement réfractés par les matériaux courants, le développement de lentilles réfractives se trouvant ainsi fortement ralenti. La microscopie X n'a donc pu voir le jour qu'avec l'avènement des lentilles dites *à zones de Fresnel*. Bien que ces systèmes optiques soient basés sur la diffraction du rayonnement, et non sur sa réfraction, leur comportement est très semblable à celui d'une lentille convergente ordinaire. Le développement d'optiques dédiées au rayonnement X est dés lors devenu possible, et les résolutions atteintes n'ont cessé de diminuer au cours des trente dernières années. La « barrière » des 15 nm a ainsi récemment été franchie grâce aux progrés de la technologie des lentilles à zones de Fresnel (Chao *et coll.*, 2005) et à l'utilisation de nouveaux systèmes optiques, tels que des monocapillaires ellipsoïdaux (Rehbein *et coll.*, 2009).

La faible absorption des rayons X par la matière permet l'imagerie d'échantillons de forte épaisseur (quelques microns) ; il est alors naturel de souhaiter procéder, par une rotation de l'objet dans le faisceau incident, à une reconstruction tridimensionnelle de celui-ci. Les premières expériences de *nanotomographie* datent du début des années 2000. D'abord réservées au domaine du vivant (Weiß *et coll.*, 2000), elles ont rapidement été étendues aux géomatériaux (Thieme *et coll.*, 2003), si bien qu'elles ont été qualifiées de « mûres » par Attwood (2006).

L'objet du présent chapitre est de présenter les images tridimensionnelles de pâtes de ciment obtenues sur la ligne de lumière U41 du synchrotron Bessy II, à Berlin. Cette

ligne est équipée de deux microscopes à rayons X (Guttmann *et coll.*, 2001), dont l'un dispose d'un porte-échantillon autorisant les rotations de l'objet (Guttmann *et coll.*, 2009; Heim *et coll.*, 2009). La résolution des images obtenues est très largement submicronique, ce qui constitue une première dans le domaine des matériaux cimentaires, où seules des images en transmission ont été jusqu'à présent obtenues (Silva et Monteiro, 2005a,b).

Ce chapitre est essentiellement dédié au traitement et à l'analyse de séries tomographiques d'images obtenues par microscopie X. Nous sommes convaincus qu'un bon traitement d'une image doit tenir compte de la physique qui a conduit à sa formation. Aussi, le paragraphe 5.1 présente les principes de la microscopie X, et les caractéristiques du microscope U41/TXM utilisé ici.

Le paragraphe 5.2 est consacré aux échantillons proprement dits. Les images brutes de tout traitement y sont présentées, ainsi que leur normalisation. L'image constitue un support visuel parfois spectaculaire, que l'on se contente trop souvent de commenter qualitativement. Notre objectif est d'aller au-delà, et de montrer qu'une image contient une information quantitative qui peut être extraite rigoureusement ; c'est l'objet des quatre dernières parties de ce chapitre, dans lesquelles deux types d'analyses sont successivement proposés.

Dans un premier temps, un calcul ne nécessitant aucun prétraitement lourd des images en transmission (alignement, reconstruction) est présenté au paragraphe 5.3. Il s'agit de simuler une expérience de diffusion aux petits angles de l'objet observé ; bien que de mise en œuvre très simple, la méthode est originale, et permet de croiser deux techniques d'investigation des milieux désordonnés a priori très éloignées : la diffusion aux petits angles et l'observation directe par microscopie.

Dans un second temps, l'analyse tridimensionnelle des échantillons est abordée. Le passage d'une série d'images en transmission (sous divers angles d'incidence) à une image tridimensionnelle est complexe, et les deux étapes essentielles de ce calcul sont présentées : alignement des images (au paragraphe 5.4) et reconstruction tridimensionnelle proprement dite (au paragraphe 5.5). L'épaisseur de l'échantillon d'une part, et le fait que sa rotation complète ne soit pas possible d'autre part constituent deux difficultés qu'il s'agira de surmonter en introduisant un minimum d'artefacts.

L'image tridimensionnelle se prête en théorie à toutes sortes d'analyses quantitatives. Ainsi, à l'instar de Tariel (2009) à l'échelle du micron, on souhaite analyser le réseau poreux (connectivité, tortuosité) à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. La qualité des images obtenues ne permet cependant pas pour le moment de procéder à une analyse aussi fine. L'impossibilité de segmenter les images tridimensionnelles obtenues nous a conduit à adopter une nouvelle approche, dans laquelle les calculs sont effectués directement sur l'image *en niveaux de gris*, ce qui nécessite bien entendu de pouvoir donner un sens physique à ces valeurs. Le calcul du spectre de diffusion aux petits angles illustre cette approche au paragraphe 5.6.

Ce chapitre est essentiellement méthodologique : il permet de trier les algorithmes et méthodes adaptés au traitement des images obtenues par microscopie X. En ce sens, il prépare l'avenir pour de nouvelles investigations, éventuellement à des résolutions permettant l'imagerie directe du réseau nanoporeux. Il n'est toutefois pas dénué d'apports concernant la connaissance des C–S–H, et les résultats expérimentaux obtenus nous conduiront à formuler au paragraphe 5.6.4 une hypothèse relative à leur morphologie à l'échelle de quelques nanomètres.

5.1 La microscopie X

Dans ce paragraphe, on présente les notions essentielles permettant la compréhension du fonctionnement d'un microscope à rayons X, ainsi que de ses limitations.

5.1.1 Absorption des rayons X par la matière

Il n'est bien entendu pas question d'évoquer ici la nature physique des interactions entre le rayonnement X et la matière, mais simplement de rappeler quelques résultats importants pour la mise au point d'une expérience de microscopie X, ainsi que pour l'analyse quantitative des images obtenues.

Le phénomène physique à l'origine de la formation des images en transmission est l'absorption des rayons X par la matière traversée. Cette absorption est elle-même gouvernée par la loi de Lambert

$$I = I_0 \exp(-\mu t) = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\rho t\right), \tag{5.1}$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, I son intensité à la sortie de l'échantillon, dont l'épaisseur est notée t et la masse volumique ρ. Contrairement au coefficient d'absorption linéaire (en cm^{-1}), le coefficient d'absorption massique μ/ρ (d'ordinaire exprimé en cm^2/g) ne dépend que de la composition chimique de l'échantillon et de l'énergie $E = hc/\lambda$ des photons qui le traversent (λ : longueur d'onde, $h = 4.135\,667\,33 \times 10^{-15}$ eV.s : constante de Planck, $c = 299\,792\,458\ \mathrm{m.s}^{-1}$: célérité de la lumière dans le vide).

Des calculs théoriques ainsi que des mesures expérimentales donnent sous forme tabulée (en fonction de l'énergie du faisceau incident) le coefficient d'absorption massique des éléments chimiques purs (Chantler, 1995, 2000). Les discontinuités observées sont dues aux effets photoélectriques : on parle de seuils d'absorption.

Pour un composé chimique, le coefficient d'absorption massique se déduit des fractions massiques x_Z des éléments chimiques qui le constituent (Z : numéro atomique)

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_Z x_Z \frac{\mu_Z}{\rho_Z}. \tag{5.2}$$

En appliquant cette relation au C–S–H, dont la formule moyenne est donnée par Allen *et coll.* (2007)

$$(\mathrm{CaO})_{1.7}(\mathrm{SiO_2})(\mathrm{H_2O})_{1.8}, \quad \rho = 2.604\ \mathrm{g.cm}^{-3}, \tag{5.3}$$

on trouve alors la courbe de la figure 5.1 (établie à l'aide des programmes en ligne du NIST[1]), où l'on a représenté la valeur de μ en fonction de l'énergie E du faisceau incident. Ainsi, pour $E = 510$ eV (énergie à laquelle la plupart des images présentées ici ont été acquises), on obtient

$$E = 510\,\mathrm{eV}, \qquad \mu \simeq 28000\,\mathrm{cm}^{-1},$$

et la loi de Lambert (5.1) montre qu'alors, pour un échantillon d'épaisseur $t = 0.8\,\mu$m, la transmission est de l'ordre de 10%. Il est donc possible, comme annoncé plus haut, d'observer par rayons X des échantillons de pâte de ciment dont la taille est voisine du micron.

[1] `http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html`

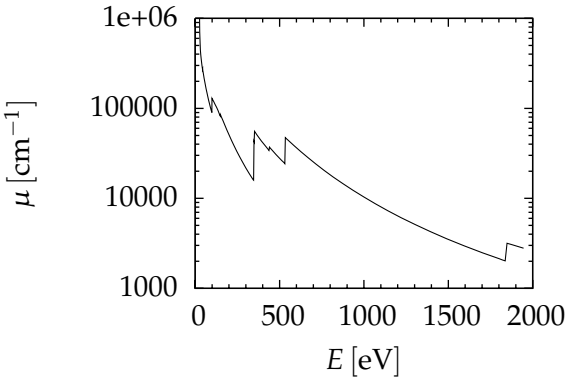


FIG. 5.1: Atténuation linéaire du C–S–H (formule moyenne déterminée par Allen *et coll.*, 2007), en fonction de l'énergie des rayons X.

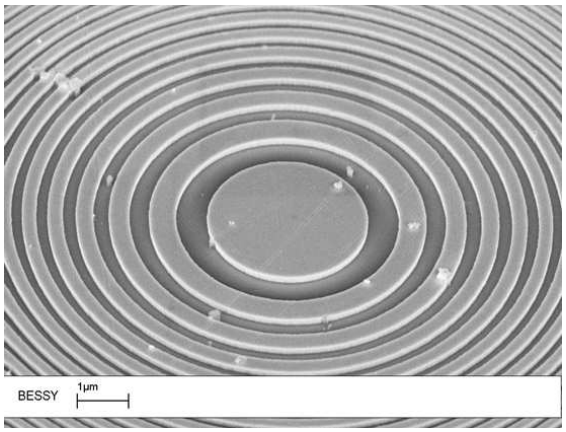


FIG. 5.2: Observation par microscope électronique à balayage d'une lentille à zones de Fresnel construite au département de microscopie du centre Bessy (`http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/grossgeraete/mikroskopie/`).

5.1.2 Lentilles à zones de Fresnel

Dans une lentille optique traditionnelle, le faisceau incident est dévié deux fois par réfraction (à l'entrée et à la sortie de la lentille). Dans une lentille à zones de Fresnel, c'est la diffraction qui est à l'origine de la déviation des rayons incidents.

Dans sa version la plus simple, la lentille à zones de Fresnel est un système optique plan constitué d'une succession d'anneaux concentriques, alternativement opaques et transparents (voir figures 5.2 et 5.3). Chaque fente transparente diffracte le faisceau incident, qui est réémis dans toutes les directions selon le principe d'Huygens-Fresnel (Chartier, 2005, chapitre 7), ces ondes secondaires étant susceptibles d'interférer constructivement.

Notons que, contrairement à la diffusion des rayons X aux petits angles (décrite au chapitre 4), dont le formalisme est identique à celui de la diffraction dite de Fraunhöfer, les phénomènes décrits relèvent de la théorie de Fresnel, pour laquelle la distance du point d'observation à la lentille est grande devant la longueur d'onde du faisceau

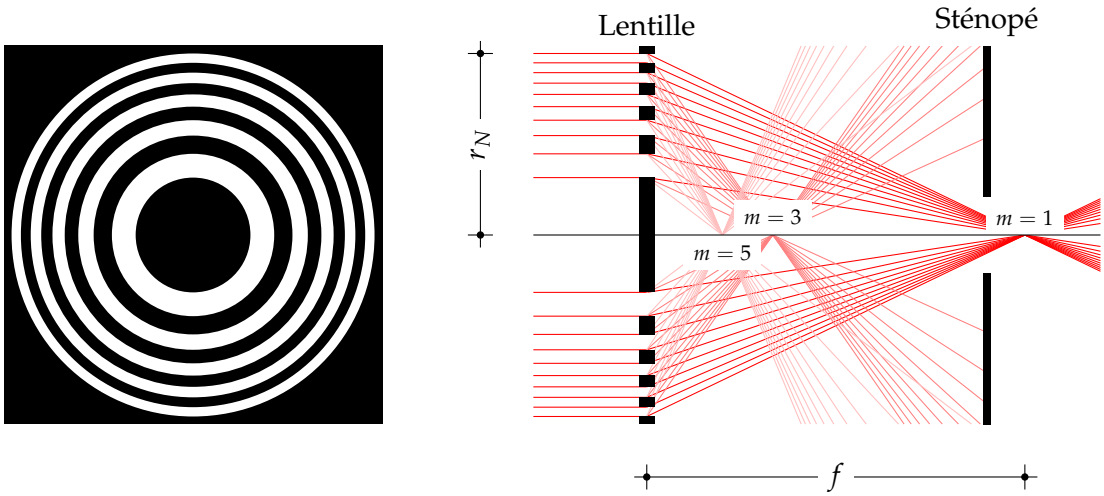


FIG. 5.3: Schéma de principe d'une lentille à zones de Fresnel. Vue de face (gauche), et coupe (droite). Les images d'ordre $m = 1$, $m = 3$ et $m = 5$ ont été représentées pour un faisceau incident parallèle, et parallèle à l'axe optique. Le sténopé (*pinhole*), permet d'éliminer les recouvrements d'ordres, en bloquant les images d'ordre $m > 1$.

incident, mais pas nécessairement devant la taille de la lentille (diffraction en champ proche).

Soit r_n le rayon de la n–ième frontière circulaire, de sorte que $r_{2k+1} \leq r \leq r_{2k+2}$ corresponde à la k–ième zone transparente. Si les r_n respectent la relation (Attwood, 2007, chapitre 9)

$$r_n^2 = \sqrt{n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4}} \simeq n\lambda f,$$

alors une onde plane, polarisée et monochromatique de longueur d'onde λ est concentrée dans le plan focal situé à la distance f du centre optique : la lentille à zones de Fresnel forme une image ponctuelle d'un faisceau incident parallèle.

Une étude plus complète de la diffraction par les lentilles à zones de Fresnel montre que celles-ci se comportent comme des lentilles réfractives usuelles ; les relations de conjugaison de Descartes (Chartier, 2005, chapitre 3) sont notamment vérifiées. La qualité des images formées par la lentille est de plus donnée par la largeur $\Delta r = r_N - r_{N-1}$ de la dernière zone de Fresnel (r_N étant le rayon de la lentille, c'est-à-dire le rayon extérieur de la dernière zone). En effet, la *résolution* δ (définie par le critère de séparation de Rayleigh), et la profondeur de champ Δz sont données par (Attwood, 2007)

$$\delta \simeq 1.22\Delta r, \qquad \Delta z = \frac{\Delta r^2}{\lambda}. \tag{5.4}$$

Une lentille à zones de Fresnel se distingue toutefois d'une lentille réfractive classique par le fait qu'elle forme d'un faisceau incident parallèle une *série* d'images d'ordre $m = 1, 3, \ldots$, situées aux distances

$$f_m = \frac{f}{m} = \frac{f_1}{m} = \frac{1}{m}\frac{r_N^2}{N\lambda}, \tag{5.5}$$

du centre de la lentille, la résolution associée étant $\delta_m = \delta/m$.

La résolution associée aux images d'ordre $m > 1$ est donc plus élevée que celle associée à l'image d'ordre un, et il est naturel de vouloir exploiter en microscopie les images d'ordre le plus élevé possible. La relation précédente fait toutefois apparaître le caractère *chromatique* d'une lentille à zones de Fresnel, c'est-à-dire la forte dépendance des distances focales vis-à-vis de la longueur d'onde du faisceau incident (r_N étant un paramètre géométrique fixé). Afin que les aberrations chromatiques n'affectent pas la résolution spatiale, la largeur spectrale du faisceau incident doit vérifier l'inégalité (Rehbein *et coll.*, 2009)

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} \leq \frac{1}{mN}, \tag{5.6}$$

qu'il est difficile d'assurer avec les monochromateurs classiques pour $m > 1$.

La géométrie (épaisseur), les matériaux constitutifs et les procédés de fabrication des lentilles à zones de Fresnel font l'objet d'actives recherches (voir par exemple Rehbein *et coll.*, 2007) qui ont permis d'atteindre des résolutions de l'ordre de 15 nm (Chao *et coll.*, 2005). Les meilleures résolutions à ce jour ont été obtenues avec le microscope U41/TXM (Bessy II) et une lentille à zones de Fresnel (formant objectif) en or, présentant les caractéristiques suivantes

$$r_N = 45\,\mu\text{m}, \qquad \Delta r_N = 25\,\text{nm}, \qquad N = 900,$$

soit une résolution théorique à $\delta = 1.22 \times 25/3 \simeq 10\,\text{nm}$, lorsque l'image d'ordre 3 est utilisée ; la résolution réellement mesurée est en réalité voisine de 15 nm (Rehbein *et coll.*, 2009).

5.1.3 Microscopes à rayons X

Les lentilles à zones de Fresnel présentées au paragraphe 5.1.2 répondent au milieu des années 80 au manque de systèmes optiques permettant la focalisation des rayons X. L'apparition de ces lentilles a ainsi rendu possible la construction et l'exploitation de microscopes utilisant ce type de rayonnement ; le fonctionnement de ces microscopes est très semblable à celui des microscopes optiques. On les range généralement en deux catégories : les microscopes à balayage, et les microscopes en plein champ. Ces deux familles sont décrites ci-après.

5.1.3.1 Microscopes à balayage

Dans un microscope à balayage (voir figure 5.4), l'image (quasi ponctuelle) d'un faisceau incident parallèle, focalisé par exemple par une lentille à zones de Fresnel, est utilisée pour sonder l'échantillon en un point donné. Par translation de l'échantillon, on obtient une image complète de celui-ci. Le dispositif est particulièrement simple, puisqu'il ne nécessite pas d'objectif (à l'aval de l'objet), ni de détecteur spatialement résolu. De plus, il permet d'effectuer en chaque point plusieurs mesures (outre la transmission), telles que détection de photons émis par fluorescence, ou par effet photoélectrique ; la spectromicroscopie est également possible.

Les doses de rayons X auxquelles est exposé l'échantillon sont généralement plus faibles que pour un microscope à plein champ, ce qui peut être un avantage décisif en

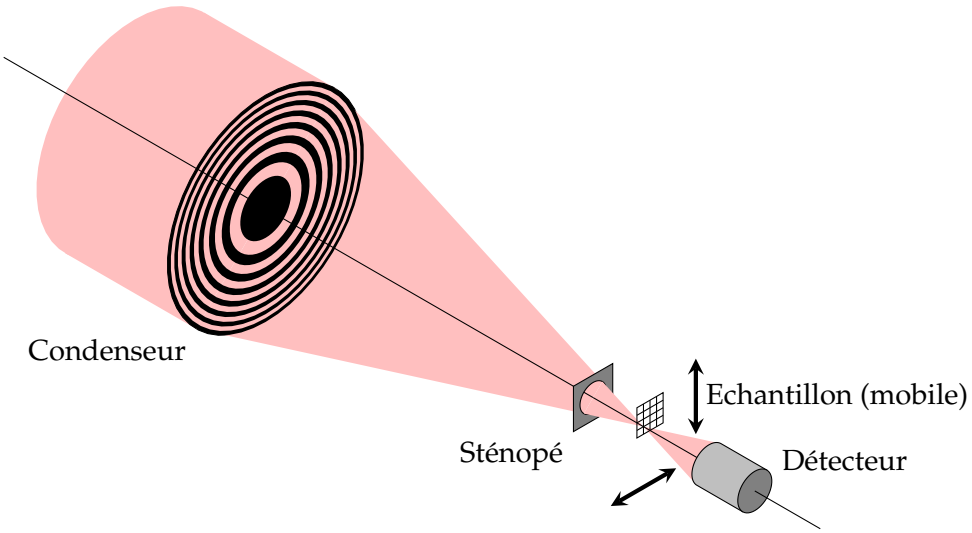


FIG. 5.4: Schéma de principe d'un microscope X à balayage.

biologie ; le prix à payer est toutefois un temps d'acquisition plus élevé (la mesure de l'intensité en chaque point de l'image étant effectuée séquentiellement).

5.1.3.2 Microscopes à plein champ

Les microscopes à plein champ se distinguent des microscopes à balayage par le fait que la *totalité* de l'objet est analysée en même temps. Le dispositif correspondant (voir figure 5.5), est plus complexe : d'une part, une source étendue est nécessaire, d'autre part, une deuxième lentille est placée à l'aval de l'objet. Cette dernière tient lieu d'objectif, et forme dans le plan du détecteur une image agrandie de l'objet. Notons que le détecteur doit être spatialement résolu, afin de permettre l'acquisition simultanée de la totalité de l'image ; il s'agit fréquemment d'un capteur CCD.

Du fait de la présence de systèmes optiques entre l'échantillon et le détecteur (et donc, d'une absorption supplémentaire), l'échantillon est soumis à des doses de rayons X beaucoup plus élevées que dans le cas de la microscopie à transmission (Kirz *et coll.*, 1995). En contrepartie, les temps d'acquisition de chaque image sont très réduits, puisque tous les pixels sont enregistrés simultanément : cet avantage autorise une acquisition résolue en temps.

5.1.4 Microscopie X à Bessy II, onduleur U41

Depuis le début des années 2000, l'onduleur U41 est équipé de deux instruments de microscopie X (Guttmann *et coll.*, 2001) : un microscope à transmission et un microscope à plein champ. Sauf mention contraire dans le texte, toutes les images présentées dans ce chapitre ont été obtenues avec le microscope à plein champ. Seul cet instrument est donc présenté brièvement dans ce paragraphe.

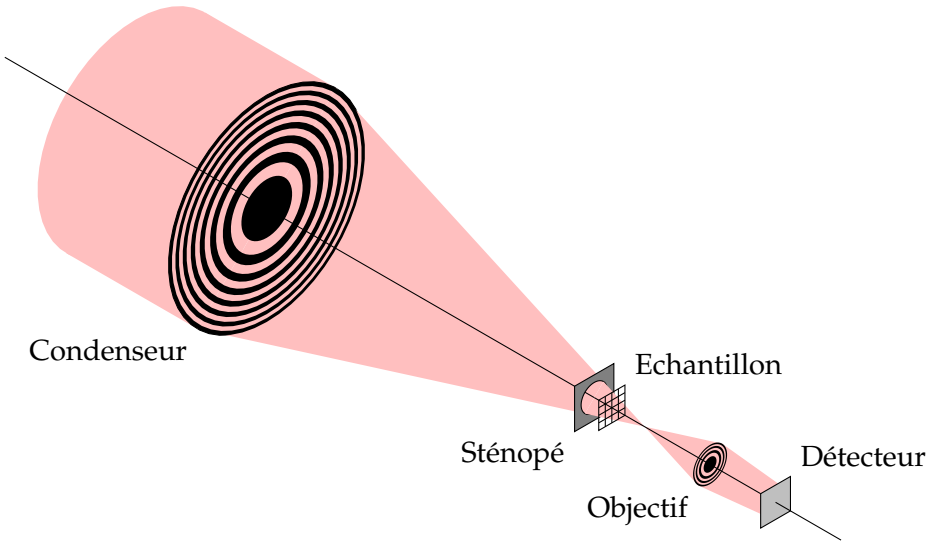


FIG. 5.5: Schéma de principe d'un microscope X à plein champ.

5.1.4.1 Imagerie en transmission

Le microscope à plein champ U41/TXM se distingue du schéma générique 5.5 par l'adoption récente (Guttmann *et coll.*, 2009) d'un condenseur de type monocapillaire ellipsoïdal. Ce nouveau dispositif, dont le principe est illustré sur la figure 5.6, remplace la lentille à zones de Fresnel placée à l'amont de l'échantillon, ainsi que le sténopé.

La relation (5.5) montre que la distance focale d'une lentille à zones de Fresnel dépend fortement de l'énergie du faisceau incident. Ces lentilles remplissent donc généralement la double fonction de condenseur et monochromateur (Howells *et coll.*, 2007). Un tel dispositif présente de nombreux inconvénients, parmi lesquels la nécessité de placer un sténopé entre le condenseur et l'échantillon, afin d'éviter les recouvrements d'ordres (voir figure 5.3), la zone centrale de la lentille à zones de Fresnel (opaque) permettant quant à elle d'éviter l'illumination directe (par les rayons non diffractés) de l'échantillon. En pratique, le sténopé est très proche de l'échantillon, ce qui ne laisse que peu de place à celui-ci pour d'éventuelles rotations, et écarte l'accès à la troisième dimension d'espace (tomographie). En outre, tout changement de l'énergie incidente nécessite de repositionner l'objet dans le plan focal image du condenseur.

A l'inverse, un monocapillaire ellipsoïdal est achromatique sur une vaste gamme d'énergies (Schroer et Lengeler, 2007). Il doit donc être précédé d'un monochromateur distinct, ce qui conduit à une séparation des fonctions de monochromatisation et condensation : l'utilisateur peut ainsi librement sélectionner l'énergie du faisceau incident, sans qu'il soit nécessaire de procéder à un nouvel alignement du condenseur, d'ailleurs plus délicat qu'avec une lentille à zones de Fresnel (Howells *et coll.*, 2007). En ce qui concerne la tomographie, ce dispositif permet de se dispenser du sténopé, et il n'y a plus d'obstacle à la libre rotation de l'échantillon (sous réserve d'utiliser un porte-échantillon adapté).

Ce nouveau condenseur, ayant fait l'objet d'un façonnage très précis, a ainsi permis à Guttmann *et coll.* (2009) de concentrer le faisceau incident sur une zone de taille $990 \times 620\,\mathrm{nm}^2$. Une source étendue étant nécessaire pour la microscopie à plein champ, le miroir ellipsoïdal est déplacé en permanence, suivant un mouvement hélicoïdal :

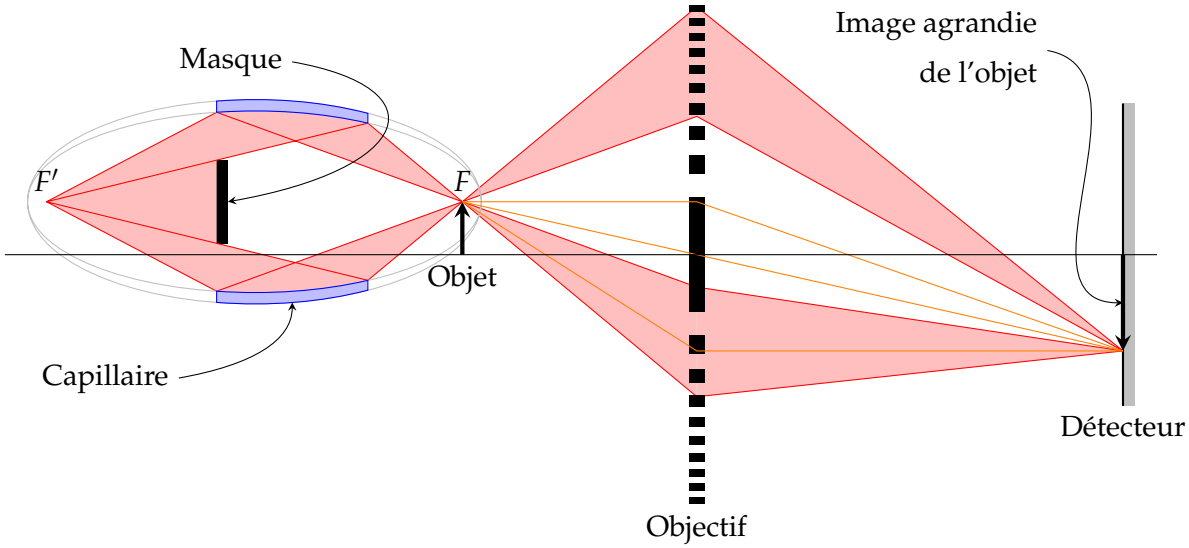


FIG. 5.6: Principe de fonctionnement du microscope U41/TXM, dans lequel la lentille à zones de Fresnel jouant le rôle de condenseur est remplacée par un monocapillaire (tronçon d'ellipsoïde de révolution). A la sortie du monochromateur FSG, le faisceau est concentré au foyer F' de l'ellipsoïde. Compte-tenu des propriétés de l'ellipse, tous les rayons émis à partir de ce point convergent à l'autre foyer F, après une réflexion. L'objet à observer est placé au droit du plan vertical passant par F. La lentille à zones de Fresnel tient lieu d'objectif, et produit sur le détecteur, comme dans un microscope optique classique, une image agrandie de l'objet, si la distance entre l'objet et la lentille est supérieure à sa distance focale. Par translation du miroir ellipsoïdal dans le plan perpendiculaire à l'axe optique, la source ponctuelle balaye tout l'objet. Le masque permet de créer un faisceau incident limité par deux cônes coaxiaux, et d'éviter ainsi les recouvrements avec les images d'ordre supérieur.

l'image du faisceau incident balaye ainsi la totalité de la surface du détecteur. On tiendra compte au paragraphe 5.2.3 de la non-uniformité de la source (voir figure 5.7) lors de la normalisation des images. Cette correction n'est toutefois que partielle, car l'instationnarité de la source n'est pas considérée.

Le monochromateur, de type *focused spherical grating* (FSG), présente lui-même d'excellentes performances (Guttmann *et coll.*, 2009)

$$\frac{E}{\Delta E} \simeq 3\,000, \qquad 250\,\text{eV} \leq E \leq 600\,\text{eV},$$

qui permettent l'exploitation des images d'ordre $m = 3$ (voir équation (5.6), avec $N = 900$), la résolution se trouvant ainsi améliorée d'un facteur trois. C'est ainsi que Rehbein *et coll.* (2009) ont récemment pu atteindre des résolutions voisines de 15 nm sur cet instrument.

La combinaison du monochromateur et du monocapillaire ellipsoïdal permet une modification aisée de l'énergie du faisceau incident, et donc l'acquisition d'une série d'images de la *même* région d'intérêt, pour différentes valeurs de l'énergie E. Aux effets de projection près, les variations de l'intensité en un point donné (X, Y) de l'image

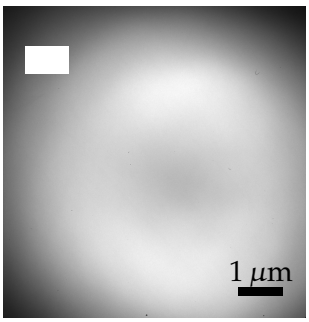


FIG. 5.7: Image directe de la source étendue, obtenue par translation du miroir ellipsoïdal, montrant la non-uniformité de l'éclairage. Le rectangle placé en haut et à gauche de l'image figure le faisceau lumineux (Guttmann *et coll.*, 2009).

donnent accés aux variations du coefficient d'absorption linéaire $\mu(X, Y, E)$. En mesurant l'importance relative des divers pics de la courbe $E \mapsto \mu(X, Y, E)$, et en comparant à des courbes de référence établies par ailleurs, on peut en théorie identifier la phase présente au point (X, Y).

Pour finir, il est bon de rappeler une particularité du microscope U41/TXM : l'observation des les échantillons a lieu sous vide. Dans une pâte de ciment, des modifications de la microstructure consécutives au départ de l'eau évaporable ne peuvent être exclues (Richardson et Groves, 1993). On montrera toutefois au paragraphe 5.3.3 que si de telles modifications ont lieu, elles sont sans effet sur les fonctions de corrélation à deux points de la pâte (et sont donc probablement limitées).

5.1.4.2 Nanotomographie avec le microscope U41/TXM

Les observations tridimensionnelles (tomographiques) par microscopie X sont rendues possibles par le fait que la profondeur de champ d'une lentille à zones de Fresnel, donnée par l'équation (5.4), est de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon.

L'histoire de la tomographie X est récente : l'une des premières démonstrations, due à Haddad *et coll.* (1994), est effectuée avec le microscope à balayage du National Synchrotron Light Source à Brookhaven (onduleur X1A1) sur un échantillon modèle constitué de stries en or tracées par lithographie électronique. En combinant neuf projections prises entre $-50°$ et $+55°$, les auteurs obtiennent une reconstruction tridimensionnelle de l'échantillon. Bien que les artefacts de reconstruction limitent la résolution à environ 6 μm, des détails de l'ordre de 1 μm sont clairement identifiables.

La technique s'est peu à peu généralisée aux matériaux biologiques (Weiß *et coll.*, 2000) et géomatériaux (Thieme *et coll.*, 2003), et est maintenant d'un emploi relativement courant (Attwood, 2006). L'échantillon est généralement inséré dans un tube capillaire en verre (diamètre voisin de 10 μm, épaisseur 0.3 μm, Thieme *et coll.*, 2003), ce qui permet en théorie d'explorer la totalité des angles de rotation entre $-90°$ et $+90°$.

L'insertion de l'échantillon dans le tube capillaire est la phase délicate de l'expérience ; elle est impossible pour certains échantillons. C'est cette constatation qui a conduit à munir le microscope U41/TXM d'un porte-échantillon rotatif initialement développé

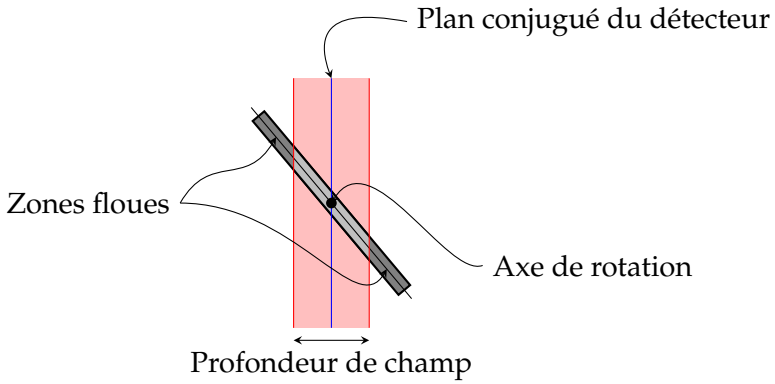
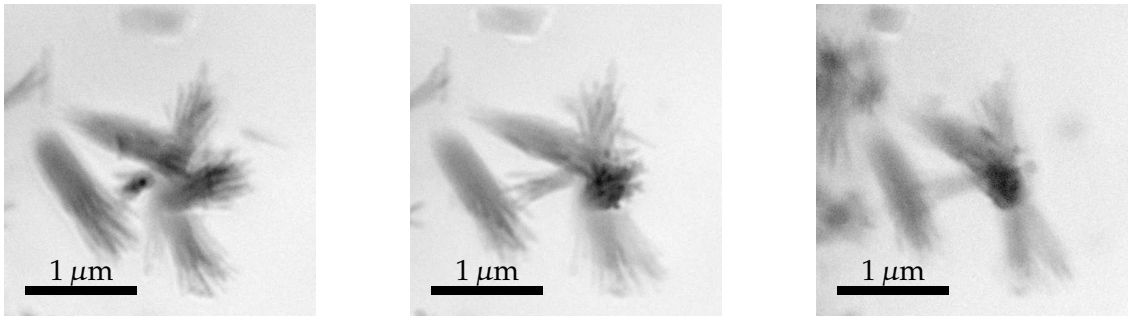


FIG. 5.8: Lorsque la zone d'intérêt est éloignée de l'axe de rotation, l'image est floue pour des angles de rotation élevés.



$\theta = 0°$ (`img46742`) $\theta = +30°$ (`img46772`) $\theta = +60°$ (`img46802`)

FIG. 5.9: La même zone d'intérêt, vue sous différents angles (la description de l'échantillon est donnée au paragraphe 5.2.1). La netteteté de l'image décroît avec la valeur de la rotation.

pour la microscopie électronique à transmission (Heim *et coll.*, 2009). L'échantillon est déposé sur une grille, elle-même insérée dans le porte-échantillon.

Avec ce dispositif, la tomographie est *limitée*, théoriquement à $-80° \leq \theta \leq +80°$. En pratique, du faite de la proximité de l'échantillon et de la lentille à zones de Fresnel, la gamme des angles de rotation est restreinte à $-70° \leq \theta \leq +70°$. De plus, les angles de rotation effectivement exploitables pour un échantillon donnés sont liés à la distance de la zone d'intérêt à l'axe de rotation (voir figure 5.8) : l'image de l'objet est floue lorsque l'angle de rotation est trop grand. Ainsi, les trois images de la figure 5.9 représentent la même zone d'intérêt vue sous trois angles différents (la description de cet échantillon est donnée au paragraphe 5.2.1) : si l'objet vu à $0°$ est parfaitement net, il n'en va pas de même pour une incidence $\theta = +60°$.

5.1.5 Transmission dans un microscope X

Reconstruire une image tridimensionnelle d'un objet à partir d'une série d'images en transmission est un problème inverse ; il est nécessaire pour le résoudre d'être à même d'effectuer le calcul direct. En d'autres termes, on souhaite calculer l'image en

transmission d'un objet tridimensionnel, les caractéristiques géométriques et physiques du microscope étant spécifiées. La méthode classiquement utilisée est celle dite du *lancer de rayons* (*ray-tracing*). Elle consiste à isoler un pixel de l'image, et à considérer tous les rayons issus de la (ou des) sources, et aboutissant (en respectant les lois de l'optique) à ce pixel. L'intensité de l'image en ce point est alors obtenue en sommant les intensités de tous les rayons.

Dans le microscope U41/TXM, le calcul exact par lancer de rayons est possible, mais complexe, du fait du passage des rayons au travers de la lentille à zones de Fresnel(voir figure 5.6). Toutefois, Weiß *et coll.* (2000) ont montré qu'on pouvait considérer avec une excellente approximation que l'image résultait de l'illumination de l'objet par un faisceau incident parallèle (au grandissement près). Ceci explique pourquoi dans le modèle mathématique présenté ci-après (ainsi que dans la figure 5.10), la lentille à zones de Fresnel n'apparaît pas explicitement.

Précisons dés à présent que la géométrie du microscope est supposée ici « parfaite », au sens où d'une part, le plan du détecteur est perpendiculaire à l'axe optique, et d'autre part, l'axe de rotation du porte-échantillon est perpendiculaire à l'axe optique. L'alignement des images expérimentales (voir paragraphe 5.4) aura entre autres pour but de compenser les écarts éventuels entre la géométrie réelle du dispositif expérimental, et celle idéale considérée ici.

Le microscope est rapporté à un repère fixe $(\mathbf{e}_X, \mathbf{e}_Y, \mathbf{e}_Z)$, tel que l'axe ZZ (orienté dans le sens de parcours des rayons X) soit porté par l'axe optique, et l'axe YY par l'axe de rotation du porte-échantillon. Le plan du détecteur est donc parallèle au plan XOY, et situé à la distance d du point O, origine du repère (placée sur l'axe de rotation).

L'objet est quant à lui rapporté à un repère tournant $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$, déduit du précédent par rotation d'axe $\mathbf{e}_Y$, et d'angle θ. Si (x, y, z) sont les coordonnées d'un point de l'échantillon dans le repère tournant, les coordonnées (X, Y, Z) de ce même point dans le repère fixe sont données par les formules de changement de repère

$$X = x\cos\theta + z\sin\theta, \tag{5.7a}$$
$$Y = y, \tag{5.7b}$$
$$Z = -x\sin\theta + z\cos\theta. \tag{5.7c}$$

L'échantillon est caractérisé par la carte $(x, y, z) \mapsto \mu(x, y, z)$ du coefficient local d'absorption linéaire, exprimée dans le *repère propre* de l'objet.

D'après Weiß *et coll.* (2000), on peut considérer que l'échantillon est illuminé par un faisceau parallèle, d'intensité I_0 et de direction $\mathbf{e}_Z$. Les équations paramétriques (dans le repère local de l'objet) du rayon aboutissant au pixel (X, Y) du détecteur se déduisent donc par simple inversion des formules de changement de repère ci-dessus

$$\begin{aligned} x &= X\cos\theta - Z\sin\theta, \\ y &= Y, \\ z &= X\sin\theta + Z\cos\theta, \end{aligned}$$

où Z (abscisse curviligne le long du rayon) est un paramètre libre, tandis que X, Y et θ sont fixés. L'intégration le long de ce rayon de la loi de Lambert (5.1) donne donc l'intensité en ce pixel

$$I(X, Y, \theta) = I_0 \exp - \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(X\cos\theta - Z\sin\theta, Y, X\sin\theta + Z\cos\theta)\,\mathrm{d}\,Z, \tag{5.8}$$

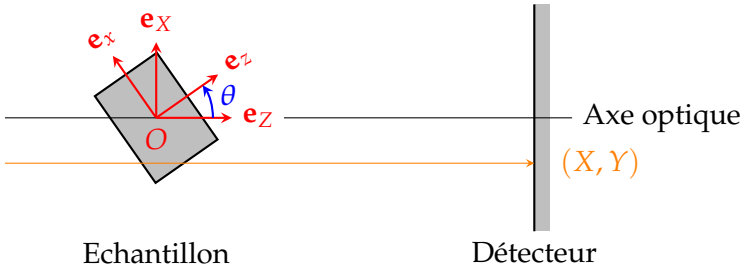


FIG. 5.10: Principales notations utilisées pour le calcul de l'image en transmission d'un échantillon donné.

où l'on considère que l'intégrale porte sur la droite réelle complète, étant entendu que l'objet est toujours (quelle que soit la valeur de l'ange de rotation θ) complètement contenu entre la source et le détecteur, et que l'absorption μ est nulle à l'extérieur de l'objet (μ est à support compact).

La valeur absolue de l'intensité ne présente généralement pas d'intérêt (toutes les analyses présentées ci-après étant insensibles à une multliplication des images par un scalaire). Il est donc commode d'introduire la transmission T au point (X, Y)

$$T(X, Y, \theta) = \frac{I(X, Y, \theta)}{I_0}.$$

Dans ce qui suit, on notera $R(X, Y, \theta)$ le logarithme de la transmission T au point (X, Y). R est relié à μ par la relation suivante

$$R(X, Y, \theta) = \ln T(X, Y, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(X\cos\theta - Z\sin\theta, Y, X\sin\theta + Z\cos\theta)\,\mathrm{d}Z, \quad (5.9)$$

qui fait apparaître R comme la *transformée de Radon* de μ. Les équations (5.8) ou (5.9) permettent de calculer l'image d'un objet défini par la donnée du champ $(x, y, z) \mapsto \mu(x, y, z)$. Formellement, le calcul du champ μ à partir des images en transmission revient à inverser la transformation de Radon (5.9).

5.2 Présentation des expériences menées à Bessy II

Les expériences décrites dans ce paragraphe, et exploitées dans la suite de ce chapitre ont été conduites en avril, mai et novembre 2009, en collaboration avec P. J. Monteiro et R. S. Chae, de l'université de Californie à Berkeley. Sur place, nous avons bénéficié de l'aide technique précieuse de P. Guttmann et S. Heim.

5.2.1 Préparation des échantillons

Le porte-échantillon rotatif du microscope U41/TXM s'utilise en conjonction avec des grilles, analogues à celles utilisées en microscopie électronique à transmission (leurs dimensions sont plus faibles). Elles sont recouvertes d'un film plastique (formwar) quasi-transparent aux rayons X. L'échantillon de pâte de ciment, préalablement réduit en poudre, est dispersé sur ce film, auquel les grains adhèrent. Le broyage est effectué avec

précaution dans un mortier d'agate, jusqu'à atteindre une granulométrie de l'ordre du micron, permettant d'assurer une transmission suffisante (voir figure 5.1).

Il faut noter que les échantillons sont préservés aussi longtemps que possible de la carbonatation. Ainsi, le stockage de longue durée de la pâte de ciment a lieu dans les conditions endogènes présentées au paragraphe 4.2.2. Toutefois, pour des raisons pratiques évidentes, seuls des échantillons de petites dimensions (environ $10 \times 10 \times 0.1\,\mathrm{mm}^3$) ont été acheminés par les airs à Berlin ; à partir de leur découpage, ils sont conservés dans l'eau distillée. Bien que les échantillons, âgés, puissent être considérés comme stabilisés, on ne peut donc exclure qu'une réaction d'hydratation ait été réinitiée.

En somme, l'exposition au CO_2 de l'air n'a lieu que durant les quelques minutes pendant lesquelles la pâte est réduite en poudre, et dispersée sur la grille de microscopie. La chambre contenant le porte-échantillon étant elle-même placée sous vide, cette exposition cesse dés le début de l'acquisition des images. Les risques de carbonatation sont donc très faibles.

5.2.2 Séries d'images étudiées dans ce chapitre

La campagne expérimentale comporte une vingtaine de séries tomographiques. Seules deux d'entre elles seront exploitées dans ce chapitre : les séries 20090530–04 et 20091107–08 ; elles sont présentées plus en détail ci-dessous.

5.2.2.1 Description de la série 20090530–04

Il s'agit d'une pâte de ciment Portland ordinaire, hydratée deux mois avant l'observation. Le rapport eau-sur-ciment est $w/c = 0.5$, et la cure a eu lieu à température ambiente. L'échantillon est observé à 510 eV, avec une lentille à zones de Fresnel présentant les caractéristiques suivantes

$$2r_N = 90\,\mu\mathrm{m}, \qquad \Delta r_N = 25\,\mathrm{nm}, \qquad N = 900.$$

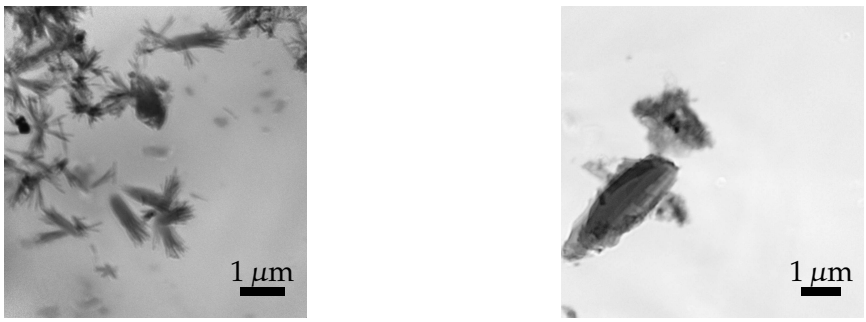
La série comporte 111 images (`img46692` à `img46802`), correspondant à des angles de rotation $-50^\circ \leq \theta \leq +60^\circ$, et des incréments $\Delta\theta = 1^\circ$. Sur ces images, un pixel correspond à un carré de dimensions $\Delta X = \Delta Y = 5.3\,\mathrm{nm}$. La figure 5.11 montre l'image en transmission prise à $\theta = 0^\circ$.

5.2.2.2 Description de la série 20091107–08

Il s'agit de la pâte décrite au paragraphe 4.2.2. L'échantillon est observé à 346.5 eV, avec une lentille à zones de Fresnel présentant les caractéristiques suivantes

$$2r_N = 90\,\mu\mathrm{m}, \qquad \Delta r_N = 40\,\mathrm{nm}, \qquad N = 560.$$

La série comporte 161 images (`img65781` à `img65941`), correspondant à des angles de rotation $-40^\circ \leq \theta \leq +40^\circ$, et des incréments $\Delta\theta = 0.5^\circ$. Sur ces images, un pixel correspond à un carré de dimensions $\Delta X = \Delta Y = 5.9\,\mathrm{nm}$. La figure 5.11 montre l'image en transmission prise à $\theta = 0^\circ$.



`img46742` `img65861`

FIG. 5.11: Images en transmission à $\theta = 0°$, pour les séries 20090530–04 (gauche), et 20091107–08 (droite).

5.2.3 Normalisation des images

Toute mesure expérimentale fait intervenir le calibrage de l'appareil de mesure, c'est-à-dire la relation permettant de convertir la grandeur physique accessible à l'expérience en la grandeur physique que l'on cherche à mesurer.

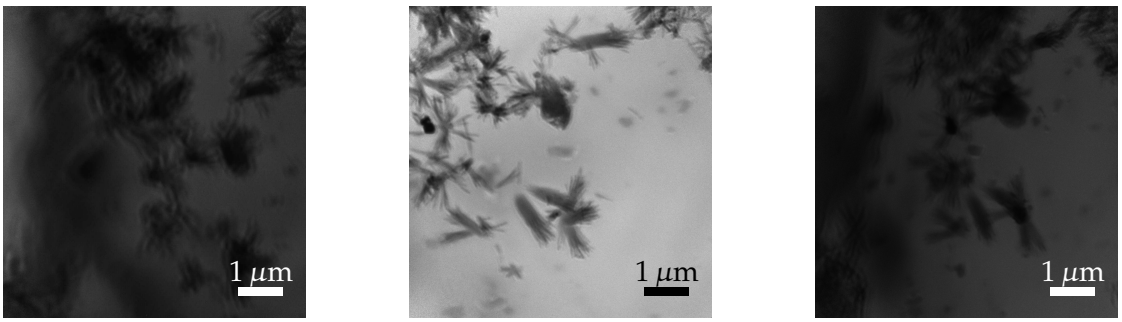
La normalisation permet d'assurer l'homogénéité des images d'une série tomographique, de sorte qu'un même niveau de gris (mesuré sur deux images quelconques de la série) corresponde après normalisation à la même intensité I. Il faut noter que la valeur *absolue* de cette intensité est rarement recherchée. En effet, si l'intensité est connue à une constante multiplicative près, son logarithme (5.9) est connu à une constante *additive* près. Or, on montre aisément que les analyses quantitatives présentées dans ce chapitre sont invariantes par translation, qu'on pourra donc omettre de déterminer.

Outre la prise en compte de la durée d'exposition de chaque image et de l'intensité du faisceau incident (toutes deux susceptibles de varier d'une image à l'autre), la normalisation doit tenir compte de la non-uniformité de la source (voir figure 5.7) ainsi que de l'absorption du faisceau par le film sur lequel est déposé l'échantillon.

La source étendue du microscope U41/TXM est obtenue par balayage d'un faisceau de dimensions micrométriques (voir paragraphe 5.1.4). En adoptant pour trajectoire de ce faisceau une courbe de Lissajous, on assure que tous les points de l'objet sont éclairés. Malheureusement, on garantit également que certains points seront visités plus souvent que les autres par le faisceau : la source présente donc une variabilité spatiale dont on tient compte en divisant chaque image de la série par une image directe (à vide) de la source (voir figure 5.7).

Une fois cette première correction appliquée, il reste à prendre en compte l'absorption due au film, support de l'échantillon. La nécessité d'une telle observation est évidente sur la figure 5.12, qui montre que pour le même échantillon, l'absorption est susceptible de varier significativement d'une image à l'autre (les images extrêmes à $\theta = -50°$ et $\theta = +60°$ sont beaucoup plus sombres que l'image à $\theta = 0°$).

Cela tient au fait que le faisceau illuminant l'échantillon doit tout d'abord traverser le film qui le supporte : l'épaisseur à traverser varie avec l'angle de rotation de l'échantillon selon la loi $t_f / \cos\theta$ (voir figure 5.13), où t_f est l'épaisseur du film. L'intensité du faisceau



img46692 img46742 img46802

FIG. 5.12: Images en transmission à $\theta = -50°$ (gauche), $\theta = 0°$ (milieu) et $\theta = 60°$ (droite), pour la série 20090530–04. Les différences d'absorption moyenne d'une image à l'autre sont dues à la présence du film support.

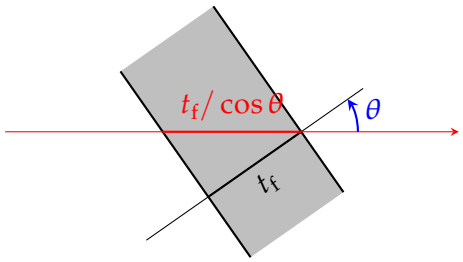


FIG. 5.13: Absorption du faisceau incident à travers le film support. Pour un angle de rotation θ, la longueur traversée par le faisceau est $t_f/\cos\theta$.

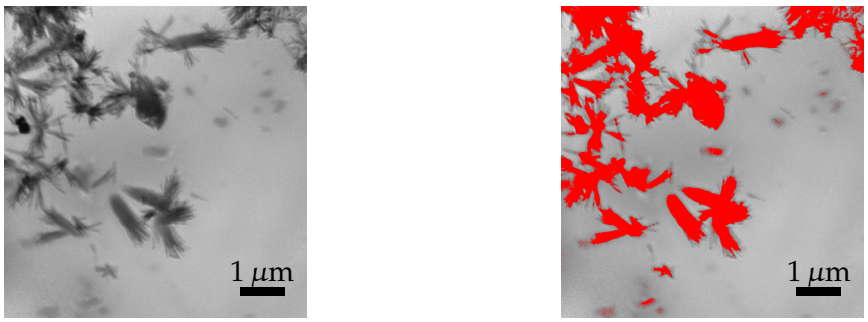
en sortie du film est donc

$$I_{bg}(\theta) = I_0 \exp -\frac{\mu_f t_f}{\cos\theta},$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident. $I_{bg}(\theta)$ est l'intensité du faisceau qui illumine effectivement l'échantillon : elle est faible aux grandes valeurs de θ, ce qui explique que les images extrêmes d'une série tomographique soient plus sombres que les images centrales.

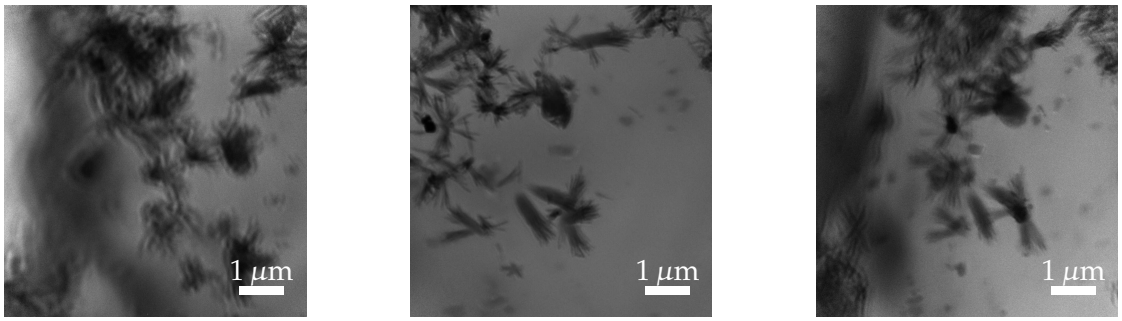
Les algorithmes de reconstruction tridimensionnelle de séries tomographiques supposent que l'objet est complètement inclus dans chaque image en transmission. Ce n'est bien entendu pas le cas du film support, qui « traverse » l'image. Il est donc nécessaire, préalablement à toute reconstruction, de supprimer la contribution à l'image finale de l'absorption par le film. A cet effet, on adopte la démarche décrite ci-après.

$I_{bg}(\theta)$ correspond au niveau de gris à l'extérieur de l'objet. Comme cette valeur varie spatialement (du fait des variations locales de l'épaisseur du film support), on détermine un niveau de gris *moyen*. Pour cela, il est nécessaire de segmenter l'image, c'est-à-dire de classer les pixels en deux catégories, suivant leur appartenance (ou non) à l'objet ; le niveau de gris moyen des pixels situés à l'extérieur de l'objet donne alors I_{bg}. Une grande précision n'est pas requise pour ce calcul et, on autorisera une classification dans laquelle la frontière de l'objet n'est décrite que de façon approximative, du moment que les zones les plus sombres de l'image sont effectivement éliminées. L'expérience montre qu'un seuillage simple, basé sur la seule analyse de l'histogramme des niveaux



`img46742` `img46742`

FIG. 5.14: Seuillage par maximisation de l'entropie, pour l'image à $\theta = 0°$ de la série 20090530–04. Ce filtre sous-estime légèrement l'enveloppe des objets ; l'effet sur le calcul est jugé faible, car les zones les plus sombres sont bien éliminées.



`img46692` `img46742` `img46802`

FIG. 5.15: Images de la figure 5.12, après correction de la transmission à travers le film support.

de gris suffit, la valeur du seuil étant déterminée par maximisation de l'entropie associée à l'histogramme (Kapur *et coll.*, 1985) (voir figure 5.14). Une fois le seuil déterminé, on calcule I_{bg} comme la moyenne des pixels dont la valeur de gris lui est est supérieure.

Pour chaque image de la série considérée, on obtient ainsi une valeur $I_{\mathrm{bg},i}$ de l'intensité du fond ($i = 0, 1, \ldots$: indice de l'image). L'image d'incide i normalisée se déduit de l'image initiale par division par cette valeur. Appliquée aux images de la figure 5.12, cette normalisation conduit aux images de la figure 5.15 : l'homogénéité de l'intensité moyenne est significativement améliorée.

Bien que cela ne soit pas strictement nécessaire, il est intéressant de représenter graphiquement l'intensité du fond $I_{\mathrm{bg},i}$ en fonction de l'indice i de l'image, et de procéder à l'ajustement

$$\ln I_{\mathrm{bg},i} = \ln I_0 - \frac{\mu_{\mathrm{f}} t_{\mathrm{f}}}{\cos(\theta_i - \theta_0)}, \tag{5.10}$$

θ_i correspondant à l'angle de rotation de la i–ème image de la série. Ce travail est effectué sur la figure 5.16, où l'on constate pour les deux séries un excellent accord entre mesure et prédiction, ce qui valide la procédure de normalisation adoptée ici.

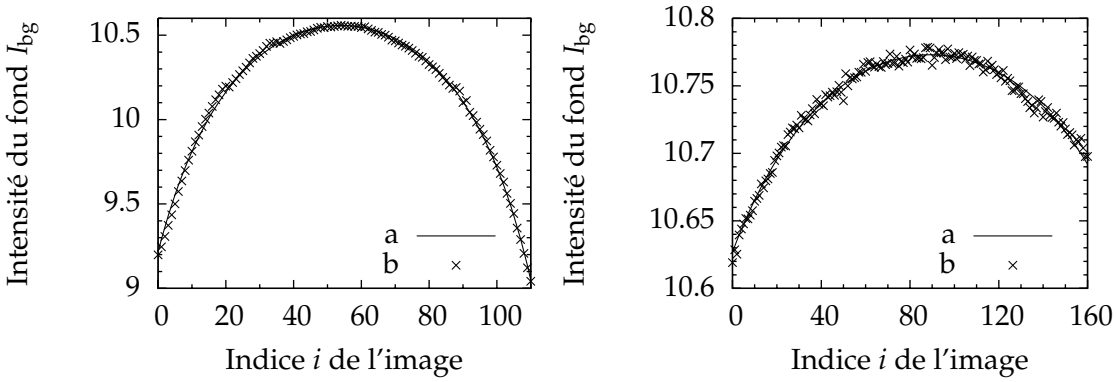


FIG. 5.16: Intensité du fond pour chaque image des séries 20090530–04 (gauche) et 20091107–08 (droite). Sur chaque graphe sont représentées les valeurs mesurées (b) et ajustées (a) à l'équation (5.10).

Remarquons pour conclure ce paragraphe que l'ajustement (5.10) permet d'accéder à une estimation de l'angle de rotation initial θ_0 de l'objet. On obtient ici

– série 20090530–04 : $\theta_0 = -54.00^\circ$ (valeur théorique $\theta_0 = -50^\circ$),
– série 20091107–08 : $\theta_0 = -44.68^\circ$ (valeur théorique $\theta_0 = -40^\circ$),

les écarts s'expliquant par le fait que la valeur théorique de θ_0 correspond à un angle mesuré sur le porte-échantillon, tandis que la valeur obtenue par mesure sur les images correspond à l'inclinaison du plan du film support, ces deux angles n'étant pas nécessairement égaux.

5.3 Calcul du spectre de diffusion à partir d'images en transmission

Les expériences de diffusion aux petits angles présentées au chapitre 4, et les expériences de microscopie X de ce chapitre donnent accés à des informations structurales a priori très différentes. Dans ce paragraphe, ces deux techniques sont comparées quantitativement, et on montre qu'il est possible de retrouver le spectre de diffusion aux petits angles d'un objet tridimensionnel à partir de son image en transmission.

L'image obtenue par microscopie ne correspond pas à une coupe, mais à la *projection* d'une tranche d'épaisseur finie ; il n'existe dans ce cas pas de résultat de stéréologie, et l'analyse quantitative de ces images se fait généralement en négligeant les effets de projection. C'est ainsi que Levitz *et coll.* (1991) évaluent sur une projection la fonction de corrélation à deux points, et en prennent la transformée de Fourier isotrope. De même, Haubruge *et coll.* (2003) calculent la moyenne angulaire du spectre de puissance de l'image en transmission, et le comparent au spectre de diffusion aux petits angles de l'échantillon. Cette approche est valide lorsque l'échantillon est suffisamment mince, ce qui n'est pas le cas des images présentées ici.

Une autre approche consiste à se limiter à une exploitation qualitative : sans faire d'hypothèse quant à l'épaisseur de l'échantillon, il est possible de calculer le spectre de puissance de l'image en transmission ; les pics de ce spectre de puissance indiquent des

distances caractéristiques dans le système initial, que l'on peut estimer quantitativement (Sutton *et coll.*, 2005).

Finalement, lorsqu'une série tomographique est disponible, il est possible d'évaluer le spectre de diffusion aux petits angles directement sur la reconstruction tridimensionnelle. Cette approche, fastidieuse, a été mise en œuvre par Drummy *et coll.* (2008).

Il est en fait possible de montrer que le spectre de diffusion aux petits angles est directement relié à la transformée de Fourier du *logarithme* de l'image en transmission, et pas de l'image initiale. L'analyse proposée présente l'intérêt de s'appliquer indifféremment à une image en transmission isolée, ou à une série tomographique ; de plus, contrairement à l'analyse tridimensionnelle (reconstruction), le traitement préalable des images est très limité, puisque seule la normalisation prenant en compte la non-uniformiité de la source est nécessaire (voir paragraphe 5.2.3). Ni la correction tenant compte de l'absorption du film support, ni l'alignement des images ne sont nécessaires.

5.3.1 Principe de la méthode

Nous avons vu au paragraphe 5.1.5 qu'à une constante près, le logarithme de la transmission n'était autre que la transformée de Radon du champ tridimensionnel μ (coefficient local d'absorption linéaire de l'objet). La relation (5.9) prend une forme très intéressante dans l'espace de Fourier. Pour le voir, on considère la transformée de Fourier bidimensionnelle (en X et Y) de R, défini par (5.9) ; celle-ci est donnée par

$$\mathcal{F}_{XY}\left[R\right]\left(K_X, K_Y, \theta\right) = \int_{(X,Y)\in\mathbb{R}^2} R\left(X, Y, \theta\right) \exp -\imath\left(K_X X + K_Y Y\right) \mathrm{d}\, X \,\mathrm{d}\, Y,$$

où (K_X, K_Y) désignent les variables associées dans l'espace de Fourier aux coordonnées (X, Y) du pixel courant. Introduisant l'équation (5.9), on obtient

$$\mathcal{F}_{XY}\left[R\right]\left(K_X, K_Y, \theta\right) = \int_{(X,Y,Z)\in\mathbb{R}^3} \mu\left(X\cos\theta - Z\sin\theta, Y, X\sin\theta + Z\cos\theta\right) \exp -\imath\left(K_X X + K_Y Y\right) \mathrm{d}\, X \,\mathrm{d}\, Y \,\mathrm{d}\, Z.$$

En effectuant dans l'intégrale précédente le changement de variables (de jacobien unité, puisqu'il s'agit d'une simple rotation)

$$X\cos\theta - Z\sin\theta = x, \qquad Y = y, \qquad X\sin\theta + Z\cos\theta = z,$$

on obtient

$$\mathcal{F}_{XY}\left[R\right]\left(K_X, K_Y, \theta\right) = \int_{(x,y,z)\in\mathbb{R}^3} \mu\left(x, y, z\right) \exp -\imath\left[K_X x\cos\theta + K_Y y + K_X z\sin\theta\right] \mathrm{d}\, x \,\mathrm{d}\, y \,\mathrm{d}\, z,$$

où l'on reconnaît l'expression de la transformée de Fourier tridimensionnelle du champ μ. En d'autres termes

$$\mathcal{F}_{XY}\left[R\right]\left(K_X, K_Y, \theta\right) = \mathcal{F}_{xyz}\left[\mu\right]\left(K_X\cos\theta, K_Y, K_X\sin\theta\right), \tag{5.11}$$

cette relation constituant la base des méthodes de reconstruction dites analytiques (voir paragraphe 5.5.1.1). L'égalité (5.11) est toutefois sensible à la phase, donc aux translations

des images dans le plan XY du détecteur. Son exploitation complète nécessite donc un alignement préalable des images, voir paragraphe 5.4.

Dans le présent paragraphe, on s'intéresse seulement à l'égalité des modules des deux membres de l'équation (5.11), qui est elle invariante par translation des images. Le carré du module du membre de gauche constitue le *spectre de puissance* $P\left(K_X, K_Y, \theta\right)$ du logarithme de l'image

$$P\left(K_X, K_Y, \theta\right) = \left|\mathcal{F}_{XY}\left[R\right]\left(K_X, K_Y, \theta\right)\right|^2, \tag{5.12}$$

tandis que la transformée de Fourier de l'autocorrélation du champ tridimensionnel μ apparaît dans le membre de droite (théorème de Wiener-Kintchine). L'analyse directe des images en transmission donne donc accés *sans approximation* à la fonctionnelle statistique à deux points $\left|\mathcal{F}_{xyz}\left[\mu\right]\right|^2$, dont l'interprétation est identique à celle d'un spectre de diffusion aux petits angles (voir le paragraphe 4.1 du chapitre 4). En fait, dans le cas d'un milieu biphasique, $\left|\mathcal{F}_{xyz}\left[\mu\right]\right|^2$ est même confondue (à un facteur près) avec le spectre de diffusion aux petits angles de l'échantillon

$$\left|\mathcal{F}_{xyz}\left[\mu\right]\right|^2\left(k_x, k_y, k_z\right) = I\left(k_x, k_y, k_z\right),$$

(voir notamment les équations (4.2) et (4.3b)).

L'analyse précédente permet donc de croiser deux techniques expérimentales : la diffusion des rayons X aux petits angles d'une part, et la microscopie X en transmission d'autre part, par la relation

$$P\left(K_X, K_Y, \theta\right) = I\left(K_X \cos\theta, K_Y, K_X \sin\theta\right). \tag{5.13}$$

A ce stade, on doit distinguer deux cas.

5.3.1.1 Analyse d'une unique image en transmission

Si on dispose d'une unique image en transmission, on peut supposer que cette image correspond à une incidence nulle. En substituant $\theta = 0$ dans la relation (5.13), on obtient

$$P\left(K_X, K_Y\right) = I\left(K_X, K_Y, 0\right).$$

On n'a donc pas accés à la totalité du spectre de diffusion aux petits angles, sauf si l'on admet l'isotropie statistique de l'échantillon, auquel cas

$$\begin{aligned} P\left(K_X, K_Y\right) &= P\left(K\right), & K &= \sqrt{K_X^2 + K_Y^2}, \\ I\left(k_x, k_y, k_z\right) &= I\left(k\right), & k &= \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}, \end{aligned}$$

d'où l'on déduit

$$P\left(K\right) = I\left(K\right). \tag{5.14}$$

En d'autres termes, la moyenne angulaire (isotrope) du spectre de puissance P de l'unique image en transmission est confondue (à un facteur près) avec le spectre de diffusion aux petits angles de l'échantillon, I.

5.3.1.2 Analyse d'une série tomographique

Lorsqu'on dispose d'une série tomographique complète ($-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$) d'un objet complètement inclus dans toutes les images, on peut calculer son spectre de diffusion anisotrope pour une valeur quelconque du vecteur d'onde $\mathbf{k} = \left(k_x, k_y, k_z\right)$ par la relation

$$I\left(k_x, k_y, k_z\right) = P[\sqrt{k_x^2 + k_z^2}, k_y, \operatorname{atan}\left(k_z/k_x\right)]. \tag{5.15}$$

La relation précédente permet de calculer la moyenne angulaire isotrope du spectre de diffusion, définie par

$$I\left(k\right) = \frac{1}{4\pi} \int_{0 \leq \theta \leq 2\pi} \int_{-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2} I\left(k\cos\theta\cos\varphi, k\sin\varphi, k\sin\theta\cos\varphi\right) \cos\varphi \,\mathrm{d}\,\varphi \,\mathrm{d}\,\theta,$$

où θ et φ diffèrent des coordonnées sphériques usuelles. La substitution de (5.15) conduit à

$$I\left(k\right) = \frac{1}{4\pi} \int_{0 \leq \theta \leq 2\pi} \int_{-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2} P\left(k\cos\varphi, k\sin\varphi, \theta\right) \cos\varphi \,\mathrm{d}\,\varphi \,\mathrm{d}\,\theta.$$

L'intégration en φ correspond à une moyenne sur des cercles de rayon k, *pondérée par le jacobien* $\cos\varphi$ (où φ est l'angle polaire dans le plan de l'image), tandis que l'intégration en θ correspond à une moyenne d'une image à l'autre. Ainsi, pour M images en transmission prises à des angles $\theta_0 + i\Delta\theta$ ($\Delta\theta = \frac{\pi}{M}$)

$$I\left(k\right) \simeq \frac{1}{2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \langle P \rangle \left(k\cos\varphi, k\sin\varphi\right) \cos\varphi \,\mathrm{d}\,\varphi,$$

où $\langle P \rangle$ est la moyenne arithmétique des spectres de puissance des M images en transmission

$$\langle P \rangle \left(K_X, K_Y\right) = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^{M-1} P\left(K_X, K_Y, \theta_0 + i\Delta\theta\right)$$

En résumé, pour calculer le spectre isotrope de diffusion aux petits angles d'un objet pour lequel on dispose d'une série tomographique complète, il suffit de calculer le spectre de puissance de chaque image en transmission, puis de calculer la moyenne angulaire bidimensionnelle (pondérée par le jacobien $\cos\varphi$) du spectre de puissance moyen (moyenne arithmétique).

Si la série tomographique est incomplète (c'est-à-dire si la gamme des angles de rotation θ n'est pas d'amplitude π), et si l'objet est statistiquement isotrope, les résultats du paragraphe précédent (analyse d'une image unique) s'appliquent encore. Il est toutefois favorable dans ce cas, pour réduire le bruit, d'effectuer le calcul sur la moyenne arithmétique des spectres de puissance des images en transmission. On calcule ensuite une moyenne angulaire bidimensionnelle du spectre de puissance moyen $\langle P \rangle$, *sans appliquer le jacobien* $\cos\varphi$

$$I\left(k\right) \simeq \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\pi} \langle P \rangle \left(k\cos\varphi, k\sin\varphi\right) \mathrm{d}\,\varphi.$$

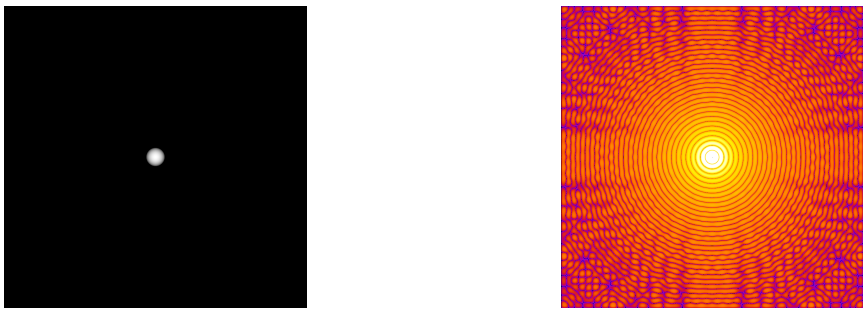


FIG. 5.17: Image en transmission (gauche) et (logarithme du) spectre de puissance correspondant (droite) d'une sphère de rayon $a = 32$ pixels, plongée dans une image de taille 1024×1024 pixels^2. Dans l'image de droite, l'origine $(K_X = 0, K_Y = 0)$ est placée au centre.

5.3.2 Implémentation pratique et validation

Dans le paragraphe précédent, il a été démontré que les images en transmission d'un objet peuvent être utilisées directement et sans approximation pour calculer le spectre de diffusion aux petits angles de ce même objet. Cette nouvelle approche d'un problème déjà abordé par Drummy *et coll.* (2008) permet de s'affranchir de la reconstruction tridimensionnelle préalable (et donc des difficultés que celle-ci comporte : alignement, cône manquant, ...). Elle comporte toutefois quelques difficultés liées à l'évaluation d'un spectre de puissance, dont le calcul sans précaution peut conduire à d'importants effets de bord, au point de fausser complètement le résultat. La méthode présentée dans ce paragraphe pour limiter ces effets est classique (Press *et coll.*, 1992, chapitre 13). Elle est illustrée sur quelques images en transmission synthétiques.

La formule (5.14) est tout d'abord testée sur l'exemple simple d'une sphère isolée de rayon a, plongée dans une image de grande taille (ici, 1024×1024). Les effets de bord sont absent de cet exemple (on comprendra pourquoi plus loin), ce qui permet de valider l'utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) pour estimer spectre de puissance de la fonction $R(X, Y)$. L'image en transmission de la sphère est aisément calculée (voir figure 5.17, gauche), et le spectre de puissance obtenu par FFT est représenté sur la figure 5.17 (droite). L'isotropie est bien vérifiée, puisque les lignes de niveau sont circulaires. La moyenne angulaire (bidimensionnelle) de ce spectre conduit à la courbe de la figure 5.18, sur laquelle on constate le très bon accord avec le calcul théorique. Le léger déphasage qu'on observe en échelle linéaire tient au pas de discrétisation de la sphère.

On teste maintenant le calcul avec l'assemblée de sphères dures considérée au paragraphe 4.3 (sphères monodisperses de rayon $a = 0.5$, fraction volumique $f = 0.4$) du chapitre 4. Comme dans ce chapitre, les résultats sont comparés aux formules semi-empiriques de Verlet et Weis (1972). L'image en transmission sous incidence nulle ($\theta = 0°$) est représentée sur la figure 5.19, tandis que la figure 5.20 montre le résultat de l'application « naïve » de la démarche précédente

1. évaluation de la FFT de l'image de $R(X, Y)$, ainsi que du carré de son module (figure 5.20, gauche),
2. évaluation de la moyenne angulaire bidimensionnelle, et comparaison au spectre de référence (figure 5.20, droite).

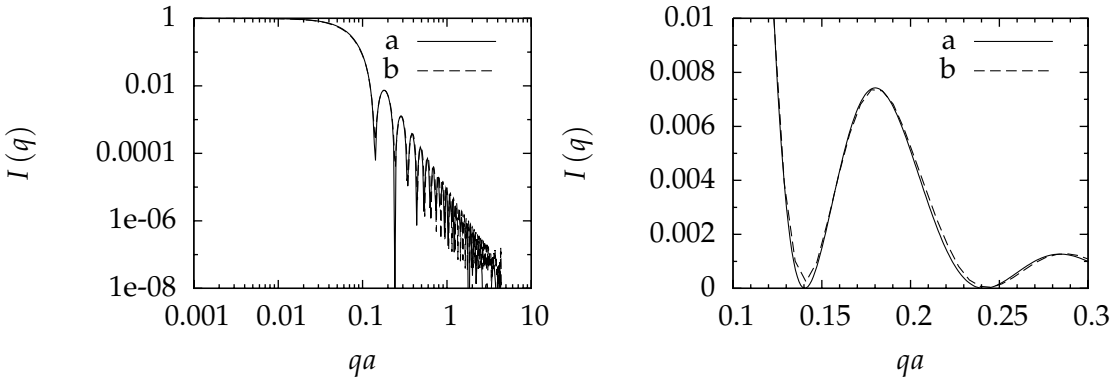


FIG. 5.18: Spectre de diffusion du système de la figure 5.17, évalué sur une unique image en transmission. A gauche, représentation en échelle log–log, à droite, agrandissement en échelle linéaire de la zone du premier lobe. Un léger déphasage entre la courbe théorique (a) et calculée (b) s'explique par la discrétisation de la sphère (le rayon apparent de la « sphère » n'est pas exactement égal à 32 pixels).

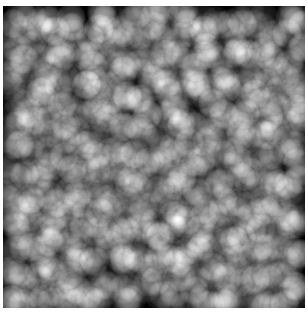


FIG. 5.19: Image en transmission ($1024 \times 1024\,\text{pixels}^2$) de l'assemblée de sphères dures considérée.

La courbe de la figure 5.20 (droite) montre que le calcul est satisfaisant aux grandes valeurs de q, mais s'écarte significativement du résultat attendu pour $q \to 0$. Cela tient aux problèmes de coupure inhérents à tout calcul numérique d'une transformée de Fourier. L'équation (5.12) montre en effet qu'il s'agit d'estimer la transformée de Fourier bidimensionnelle du logarithme $R(X, Y)$ de la fonction de transmission $T(X, Y)$. Or, les valeurs de T ne sont connues que sur un domaine borné (défini par les dimensions de l'image) de $\mathbb{R}^2$, et l'approche qualifiée de « naïve » revient à considérer que R est nulle à l'extérieur de l'image. Le spectre de puissance est donc évalué comme celui d'une fonction à support borné, et cette hypothèse introduit une discontinuité de la fonction $R(X, Y)$ le long du bord de l'image. Elle se traduit dans l'espace réciproque par des oscillations de grande amplitude pour $K_X \to 0$ ou $K_Y \to 0$: c'est l'origine de la « croix » brillante que l'on peut observer sur la figure 5.20 (gauche).

Pour remédier à ce problème, on a classiquement recours à un filtre d'apodisation (Harris, 1978). Ainsi, on remplace dans l'expression (5.12) la fonction R par $\tilde{R}$ donnée

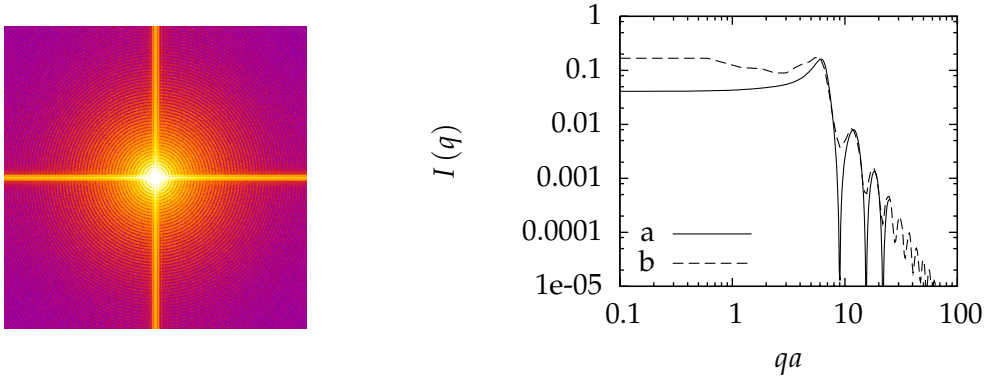


FIG. 5.20: Calcul « naïf » du spectre de diffusion de l'assemblée de sphères de la figure 5.19. A gauche, spectre de puissance de l'image en transmission. A droite, moyenne angulaire de ce spectre (b), et comparaison avec la référence de Verlet et Weis (1972) (a). Si aucune précaution n'est prise pour limiter les effets de bord lors de l'évaluation de la transformée de Fourier, on observe une importante déviation aux faibles valeurs de q.

par

$$\tilde{R}(X,Y) = w\left(\frac{X}{W}\right) w\left(\frac{Y}{H}\right) \left[R(X,Y) - \overline{R}\right], \tag{5.16}$$

où $W \times H$ désignent les dimensions de l'image, $\overline{R}$ son niveau de gris moyen, et w une « fenêtre » d'apodisation. Dans l'expression précédente, on soustrait à R sa valeur moyenne pour les mêmes raisons que celles pour lesquelles on soustrait au chapitre 4 à la densité électronique ρ sa moyenne volumique $\overline{\rho}$ (voir notamment la justification de l'équation (4.23)).

La zoologie des fenêtres est très variée, mais toutes sont basées sur les mêmes principes : $t \mapsto w(t)$ est une fonction continue, égale à 1 en $t = 1/2$, et nulle en $t = 0$ et $t = 1$. En d'autres termes, l'image initiale est modifiée de façon à assurer qu'elle s'annule continûment au voisinage du bord de l'image. On utilisera ici la fenêtre dite de Hann, définie par l'expression suivante

$$w(t) = \frac{1}{2}\left[1 - \cos(2\pi t)\right].$$

La figure 5.21 représente à gauche la fenêtre de Hann, et au centre, l'image déduite par la relation (5.16) de celle de la figure 5.19. Il faut noter que le calcul de la transformée de Fourier de $\tilde{R}$ conduit à une estimation de la transformée de Fourier de R, *convoluée* par un filtre qui n'est autre que la transformée de Fourier de la fenêtre. Ce filtre est piqué au voisinage de l'origine, ce qui justifie l'identification (sauf aux très petites valeurs de K_X et K_Y) de $\mathcal{F}_{XY}[\tilde{R}]$ à $\mathcal{F}_{XY}[R]$.

Finalement, nous avons déjà mentionné que la transformée de Fourier *continue* $\mathcal{F}_{XY}[\tilde{R}]$ était évaluée par FFT, c'est-à-dire comme une transformée de Fourier *discrète* (TFD). Or, la TFD suppose la périodicité des données ; calculer par TFD le spectre de puissance directement sur l'image initiale (de taille $W \times H$) conduit donc à corréler indument le bord droit (resp. haut) de l'image avec son bord gauche (resp. bas). Afin de ne pas introduire d'artefact de calcul, cette image est incluse dans une image nulle, de taille double $2W \times 2H$ (on parle de *zero-padding*) : pour des séparations inférieures à la

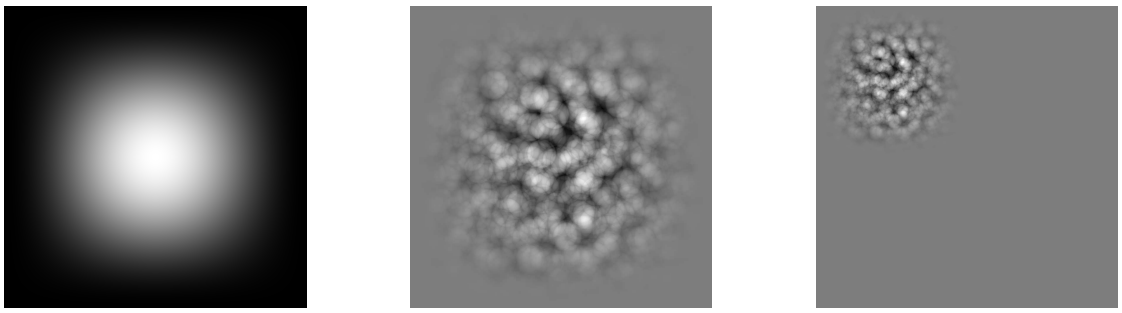


FIG. 5.21: A gauche, la fenêtre bidimensionnelle utilisée est un produit tensoriel de deux fenêtres de Hann 1d. Au centre, les fluctuations de l'image de la figure 5.19 sont multipliées par la fenêtre de Hann 2d. Finalement, l'image centrale est incluse dans une image nulle, deux fois plus étendue.

taille de l'image initiale, on a ainsi l'assurance qu'aucun pixel n'est corrélé avec l'une de ses propres images périodiques.

Le calcul du spectre de puissance par FFT peut alors être effectué sur les images ainsi préparées, et la procédure complète devient

1. soustraction à l'image de son niveau de gris moyen,
2. multiplication par la fenêtre,
3. inclusion dans une image deux fois plus étendue,
4. calcul de la FFT et du carré de son module,
5. calcul de la moyenne angulaire de ce spectre.

L'application de cette procédure à l'image de la figure 5.19 conduit au spectre de puissance représenté sur la figure 5.22. La « croix » a bien disparu de l'image du spectre de puissance. Toutefois, la moyenne angulaire de ce spectre n'est guère améliorée pour $K \to 0$. Compte-tenu de la discussion du paragraphe 4.3, les divergences à $K \to 0$ peuvent être attribuées à un manque de représentativité statistique. En effet, le spectre de puissance pour $K \to 0$ caractérise les fluctuations du niveau moyen de gris, dont une unique image ne peut bien sûr rendre compte.

Au chapitre 4, une fenêtre d'observation avait alors été considérée, et le spectre de puissance de la seule matière contenue dans cette fenêtre avait été calculé. En multlipliant les positions de la fenêtre dans la boîte, on simule alors les fluctuations statistiques absentes du calcul précédent. A cette occasion, le lien avec la méthode des périodogrammes (Welch, 1967) avait été mentionné, la force de la méthode exposée au chapitre 4 résidant dans le fait qu'aucun filtre d'apodisation n'était utilisé, ce qui permettait d'établir un lien explicite entre le spectre calculé et le spectre réel (4.26).

Bien que la taille de la fenêtre d'observation soit choisie de façon à éviter les surcorrélations, la périodicité de la boîte de simulation intervient explicitement dans la démonstration de la relation (4.26). La méthode de calcul du spectre de diffusion aux petits angles exposée au chapitre 4 n'est donc pas directement généralisable au problème considéré ici. En revanche, la méthode des périodogrammes s'applique.

Préalablement au calcul du spectre de puissance, on réalise donc avec l'image initiale une mosaïque contenant $M \times N$ « tuiles », chaque tuile recouvrant la précédente par

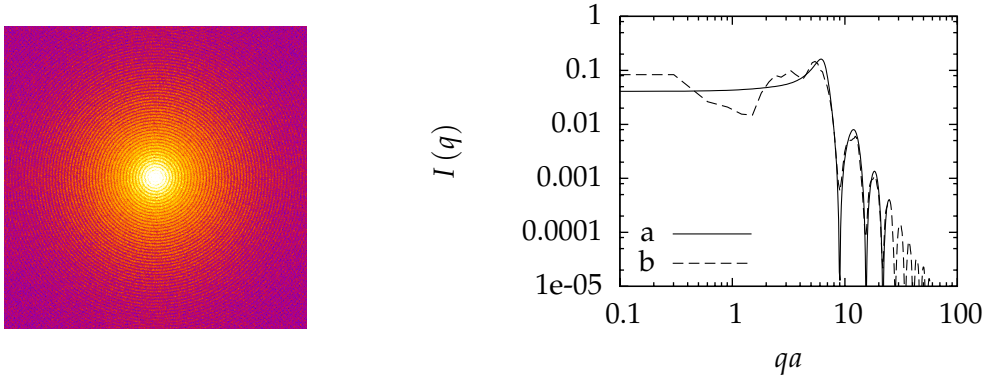


FIG. 5.22: Calcul « naïf » du spectre de diffusion de l'assemblée de sphères de la figure 5.19. A gauche, spectre de puissance de l'image en transmission. A droite, moyenne angulaire de ce spectre (b), et comparaison avec la référence de Verlet et Weis (1972) (a). Si aucune précaution n'est prise pour limiter les effets de bord lors de l'évaluation de la transformée de Fourier, on observe une importante déviation aux faibles valeurs de q.

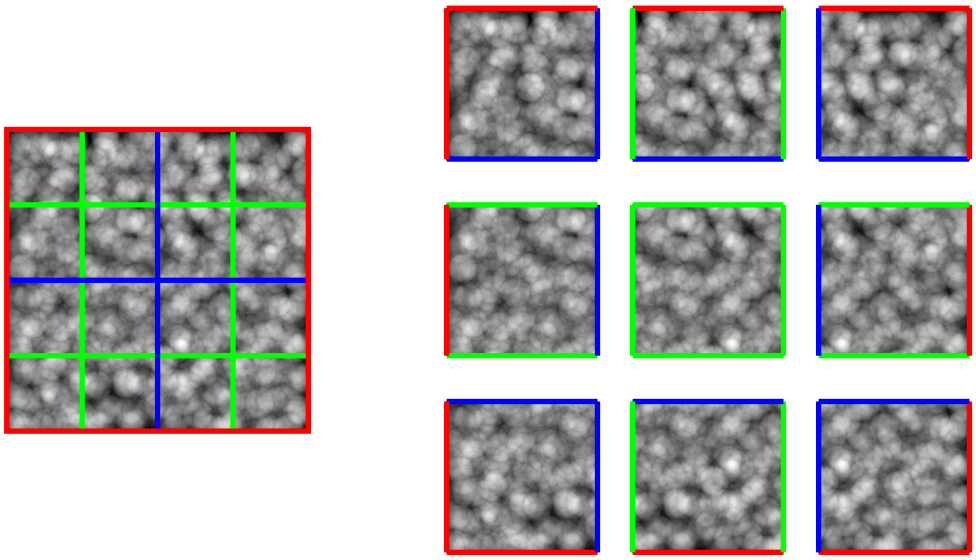


FIG. 5.23: Découpage de l'image de la figure 5.19 (reproduite à gauche) en une mosaïque de neuf images, de dimensions moitié, se recouvrant par moitié. Les traits de couleur indiquent sur l'image initiale les bords de la tuile considérée.

moitié (le recouvrement est un point clé). Le résultat de ce découpage pour l'image de la figure 5.19 est présenté sur la figure 5.23 (avec $M = N = 3$). Le calcul décrit ci-dessus (avec apodisation et *zero-padding*) est effectué sur chacune des tuiles, et on calcule la moyenne arithmétique des MN spectres de puissance en résultant. Dans l'exemple considéré, on obtient le spectre représenté en figure 5.24, dont la moyenne angulaire a un comportement beaucoup plus satisfaisant lorsque $K \to 0$, au prix toutefois d'un biais important introduit par la méthode des périodogrammes (Welch, 1967). Comme au chapitre 4, ce biais se traduit par un élargissement des pics du spectre, ainsi qu'une

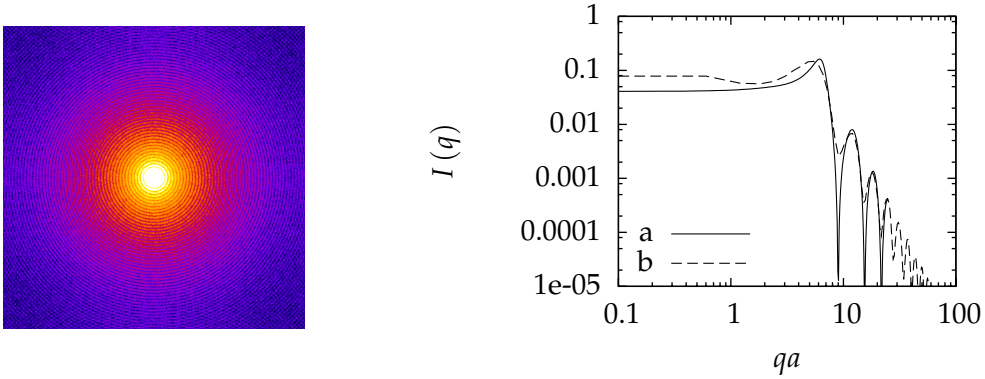


FIG. 5.24: A gauche, moyenne arithmétique des spectres de puissance des neuf « tuiles » de la figure 5.23. A droite, la moyenne angulaire en résultant (b), superposée à la référence de Verlet et Weis (1972) (a). Le comportement à l'origine ($q \to 0$) du spectre de diffusion $I(q)$ est quelque peu amélioré, mais le biais introduit par la méthode des périodogrammes est très sensible (étalement des pics successifs).

diminution de leur amplitude.

5.3.3 Applications

La méthode présentée au paragraphe 5.3.1, permettant le calcul du spectre de diffusion aux petits angles à partir d'images en transmission a été validée au paragraphe précédent 5.3.2. Dans le présent paragraphe, elle est appliquée à des pâtes de ciment, et comparée à des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles conduites sur le même matériau.

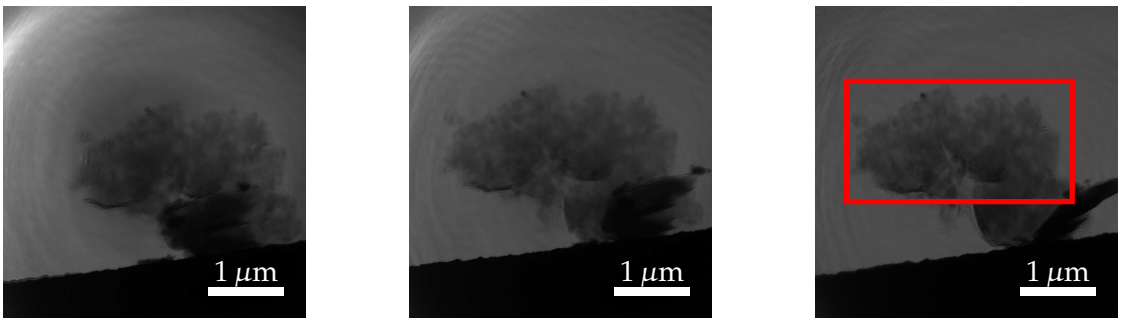
L'exemple présenté ici correspond à la série tomographique 20090306–01, obtenue en mars 2009 avec le microscope U41/TXM. Il s'agit de la pâte de ciment décrite au paragraphe 4.2.2 du chapitre 4, dont la préparation diffère toutefois des séries 20090530–04 et 20091107–08. En effet, les grilles utilisées à cette époque n'étaient pas couvertes d'un film transparent. Seuls les grains de ciment qui ont adhéré à l'un des barreaux de la grille ont pu être visualisés. C'est le cas du grain visible sur les images de la figure 5.25

L'échantillon est observé à 510 eV, la lentille à zones de Fresnel utilisée étant identique à celle utilisée lors de l'acquisition des images de la série 20091107–08.

La série comporte 109 images (`img33327` à `img33435`), correspondant aux angles de rotation $-27^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$, avec un incrément $\Delta\theta = 0.5^\circ$. Sur ces images, un pixel correspond à un carré de dimensions $\Delta X = \Delta Y = 15.6\,\text{nm}$.

La série tomographique est incomplète, on considère donc comme indépendantes les 109 images en transmission. Dans ce cas, on calcule le spectre de puissance de chaque image ; afin de réduire le bruit, on calcule alors la moyenne arithmétique des spectres bidimensionnels. On obtient alors le spectre de puissance représenté sur la partie gauche de la figure 5.26. En partie droite de cette figure est tracé le spectre de diffusion (moyenne angulaire du spectre de puissance).

L'observation des images de la figure 5.25 montre qu'une fraction de la grille de microscopie est clairement identifiable sur l'ensemble des images de la série : le calcul du



img33327 img33381 img33435

FIG. 5.25: Images en transmission de la série 20090306–01 pour $\theta = -27^\circ$ (gauche), $\theta = 0^\circ$ (centre) et $\theta = +27^\circ$ (droite). La masse sombre située en partie inférieure de l'image correspond au barreau de la grille de microscopie auquel le grain de ciment a adhéré.

spectre de puissance en est perturbé, comme le montre la figure 5.26 (gauche), légèrement anisotrope.

Afin d'évaluer l'effet de cette anisotropie sur le calcul du spectre de diffusion, la méthode des périodogrammes est donc appliquée à l'image 33435. Huit fenêtres de taille 512×512 sont sélectionnées dans la zone indiquée en rouge sur la figure 5.25. Pour chacune de ces fenêtres, on évalue le spectre de puissance, dont la moyenne arithmétique est représentée sur la figure 5.27.

Sur le graphe de la figure 5.26 sont superposées les moyennes angulaires (2d) des spectres ainsi obtenus. Les différences sont très faibles, et s'expliquent aisément. Tout d'abord, le plateau du spectre calculé par méthode des périodogrammes (b) est plus étendu que celui calculé sur la totalité de l'image (a). Cela tient au fait que les fenêtres sont plus petites que l'image initiale, et les effets de coupure se produisent donc pour des valeurs de longueur de corrélation plus faibles, soit pour des valeurs de q supérieures. Par ailleurs, on constate que la pente de la courbe (b) est légèrement plus faible que celle de la courbe (a). Nous avons déjà mentionné que la méthode des périodogrammes donne accés non pas au spectre de diffusion, mais à la *convolution* de celui-ci par un noyau piqué au voisinage de l'origine : cette convolution suffit à expliquer le changement de pente.

Compte-tenu des faibles différences entre les deux spectres calculés, on retiendra par la suite celui établi à l'aide de la totalité de l'image. Sur le graphe de la figure 5.28, ce spectre est superposé au spectre mesuré expérimentalement par diffusion des rayons X aux petits angles (voir paragraphe 4.2.2) effectuée sur la *même* pâte de ciment. Les résultats amènent plusieurs commentaires.

Tout d'abord, les spectres ne se recouvrent en q que dans une gamme très limitée, le spectre calculé sur une image de microscopie correspondant à des q plus petits que ceux auxquels la diffusion des rayons X aux petits angles donne accés. Ceci se comprend aisément en remarquant que la résolution (dans l'espace réel) du microscope est faible au regard de la diffusion des rayons X aux petits angles. En réalité, le calcul présenté dans ce paragraphe est équivalent à une expérience de type USAXS (*ultra-small angle x-ray*

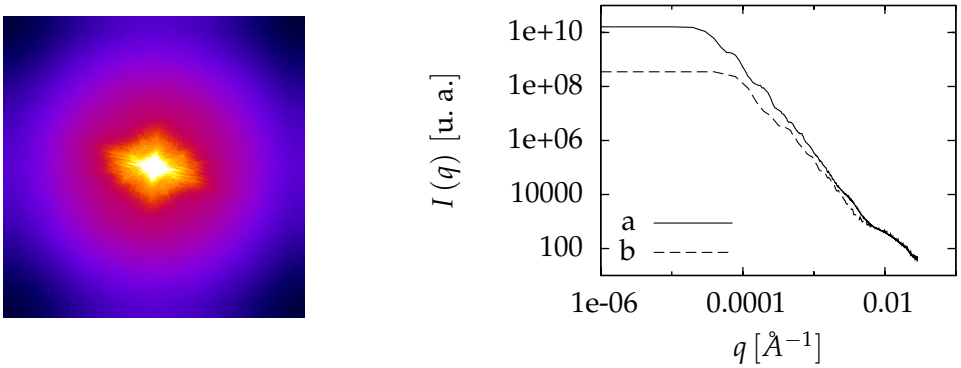


FIG. 5.26: A gauche, la moyenne arithmétique des spectres de puissances des 109 images de la série 20090306–01. Le barreau de la grille de microscopie, visible sur toutes les projections, introduit une légère anisotropie dans l'espace réciproque. A droite, moyenne angulaire du spectre de gauche (a), et de celui de la figure 5.27 (b).

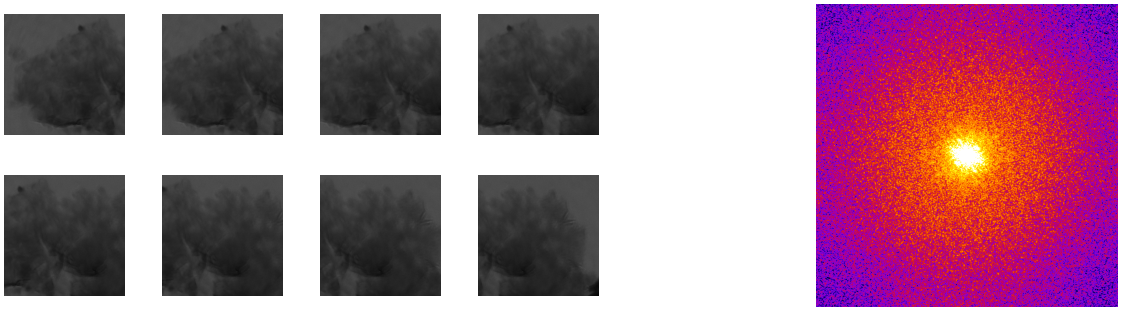


FIG. 5.27: A gauche, la séquence de fenêtres extraites de l'image `img33435`. La mosaïque est construite dans la zone indiquée en rouge sur la figure 5.25 (avec recouvrement). L'isotropie du spectre résultant du calcul par méthode des périodogrammes est bien meilleure que celle du spectre de la figure 5.26. Pour autant, les moyennes angulaires diffèrent peu (voir figure 5.26, droite).

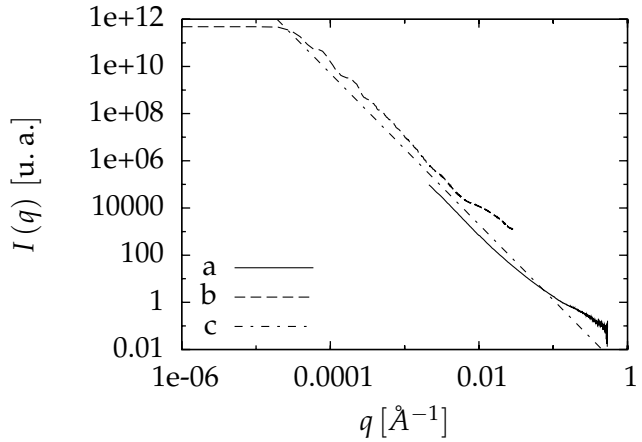


FIG. 5.28: Comparaison des spectres de diffusion, mesuré expérimentalement (a) et calculé (b) sur la série 20090306–01 d'images en transmission. La ligne droite (c) indique un comportement algébrique en $q^{-3.2}$.

scattering), à laquelle il se substitue avantageusement, du fait des nombreux problèmes expérimentaux que soulève l'USAXS.

Ensuite, dans la zone de recouvrement en q, les courbes sont en excellent accord. Il faut noter que le décalage des courbes en ordonnées est purement arbitraire, puisque aussi bien la mesure que le calcul du spectre sont effectués à un facteur près (soit une translation verticale arbitraire en échelle logarithmique). Aux plus grandes valeurs de q, la courbe calculée s'éloigne significativement de la courbe expérimentale. Cette remontée aux grands q a systématiquement été observée pour tous les calculs effectués sur des images expérimentales (quel que soit l'échantillon). En revanche, nous n'avons pu la reproduire avec des images synthétiques. Son origine doit donc être attribuée à une cause inhérente au dispositif expérimental lui-même, et pas au traitement numérique des images.

Il semble que la présence de bruit puisse en partie causer ce comportement, puisqu'un léger filtrage (par un filtre médian) des images préalablement au calcul du spectre permet de le réduire, sans toutefois complètement l'éliminer. En l'absence d'explication définitive quant à son origine, nous avons donc préféré ne pas filtrer le bruit des images, tout en gardant à l'esprit que la fin de la courbe (b) (figure 5.28) n'a probablement pas de sens.

Du point de vue de la structure générale des pâtes de ciment, il est remarquable que le comportement algébrique du spectre de diffusion, déjà constaté expérimentalement dans la gamme SAXS, se prolonge *avec la même pente* ($q^{-3.2}$) dans la gamme USAXS, couvrant ainsi entre trois et quatre décades. Ce résultat est par ailleurs parfaitement cohérent avec les expériences publiées, notamment par Allen *et coll.* (2007). Les pâtes de ciment semblent être hiérarchisées sur de très grandes distances de corrélation.

D'un point de vue pratique, l'absence de rupture de pente entre les deux courbes de la figure 5.28 permet de valider la technique de préparation des échantillons retenue ici. Au paragraphe 5.2.1, il est précisé qu'au cours de sa préparation (pendant son broyage), l'échantillon est brièvement exposé à l'air ambient, donc au risque de carbonatation. La microstructure de la pâte de ciment peut donc être altérée. Par ailleurs, la chambre du microscope contenant l'échantillon est maintenue sous vide, et le retrait consécutif au départ d'eau peut également engendrer une modification de la microstructure.

Rien ne permet d'affirmer que de telles altérations ne se sont pas produites au sein de l'échantillon considéré ici. Toutefois, l'échantillon qui a subit l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles n'a pas été soumis aux mêmes risques d'altération. Les courbes de la figure 5.28 montrent alors que la préparation pour la microscopie X de l'échantillon n'a pas eu d'effet sur sa fonction d'autocorrélation. Il est donc légitime de supposer que la microstructure est peu affectée par la préparation.

5.3.3.1 Discussion

Nous avons présenté dans ce paragraphe une méthode rigoureuse de calcul du spectre de diffusion d'un objet à partir de ses images en transmission. Compte-tenu des résolutions actuelles des microscopes X, ces calculs sont équivalents à des expériences de type USAXS. Celles-ci étant d'une mise en œuvre délicate, la simulation proposée peut s'avérer très avantageuse.

On peut envisager deux extensions aux calculs proposés. On remarque tout d'abord que l'énergie du faisceau incident est bien souvent réglable par l'utilisateur (c'est par

exemple le cas du microscope U41/TXM). En soustrayant les spectres de diffusion obtenus avec des énergies situées de part et d'autre d'un seuil d'absorption d'un élément X donné (voir 5.1), on obtient la transformée de Fourier des fonctions de corrélation de cet élément avec tous les autres éléments présents dans l'échantillon. On parle de diffusion *anomale*.

Par ailleurs, en sélectionnant des zones différentes de l'image, on obtient des spectres *locaux*, ce qui peut permettre d'identifier plusieurs types de structures dans le même échantillon.

La technique présentée ici n'est toutefois pas dénuée de défauts, et nous avons notamment montré que tous les échantillons ne se prêtent pas facilement au calcul. Les échantillons les plus adaptés sont ceux pour lesquels la transmission est assez bonne, et où ses *fluctuations* ne sont pas négligeables devant celle-ci. Par ailleurs, si les frontières (réelles ou artificielles) de l'échantillon sont trop marquées, le calcul fera apparaître un simple régime de Porod, difficilement exploitable.

Deux problèmes ne sont que partiellement résolus ici. Il s'agit tout d'abord du calcul du spectre de diffusion aux petits q : l'apodisation à l'aide d'un filtre de Hann est satisfaisante, mais pas parfaite. De nouvelles techniques de calcul de la transformée de Fourier d'une image (Moisan, 2009) ont été implémentées : les résultats, non reproduits ici, sont très encourageants.

Par ailleurs, le comportement anormal du calcul aux grands q n'a pas été complètement élucidé. On peut en partie l'attribuer au bruit de l'image, mais d'autres facteurs y contribuent sans doute également. Remarquons que la cause est probablement d'origine expérimentale, et pas numérique, puisqu'un tel comportement n'a pas pu être reproduit avec des images synthétiques.

Malgré tout, l'intérêt de cette technique est manifeste. Elle permet tout d'abord une première analyse, peu coûteuse, d'une série d'images tomographiques (dont l'exploitation complète en trois dimensions est complexe). Les calculs ne nécessitant aucune préparation, ils peuvent par ailleurs être mis en œuvre en temps réel au moment de l'acquisition, afin par exemple de détecter certaines erreurs de manipulation. Finalement, elle permet d'établir la cohérence de deux techniques d'investigation des milieux désordonnés pourtant très différentes : la microscopie et la diffusion de rayonnement aux petits angles.

5.3.4 Vers une analyse tridimensionnelle des séries tomographiques

Le calcul présenté au paragraphe 5.3 constitue une analyse quantitative, simple, robuste et systématique (aucun paramètre ne doit être saisi par l'utilisateur) des images obtenues à Bessy II.

Disposant de séries d'images d'une telle qualité, il n'est toutefois pas acceptable de s'en tenir à une analyse aussi sommaire. Les échantillons étudiés ont en effet été observés sous une gamme étendue d'angles d'incidence, dans le but d'en obtenir une reconstruction tridimensionnelle. Seule cette reconstruction donne accés, dans l'espace réel, et à l'échelle de la résolution du microscope (soit 15–20 nm) à la structure interne des grains obtenus par broyage, et dont l'enveloppe externe (artificielle) est visible sur les images en transmission (voir par exemple les images de la figure 5.11).

Si le spectre de diffusion était obtenu sans aucun calcul préalable sur les images (en-dehors de l'extraction de leur logarithme), il n'en va pas de même de la reconstruction

tridimensionnelle, pour laquelle l'*alignement* constitue un préliminaire crucial, et parfois complexe. C'est l'objet du paragraphe 5.4, dans lequel un inventaire des techniques d'alignement est proposé. Celui-ci est nécessaire, car l'alignement n'est à ce jour pas une opération systématique, et la technique à utiliser peut dépendre fortement de la série d'images considérées.

Une fois les images en transmission alignées, il est possible de procéder à la reconstruction tridimensionnelle de l'échantillon. Les séries tomographiques considérées ici sont *incomplètes* (au sens où toute la gamme $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ n'est pas couverte), et une partie de l'information nécessaire à une reconstruction univoque est manquante. En d'autres termes, des artefacts sont susceptibles d'être introduits par la reconstruction, comme nous le montrerons au paragraphe 5.5.

Compte-tenu des problèmes liés à la profondeur de champ limitée (voir figure 5.8), à l'alignement imparfait des images, et aux projections manquantes, la résolution des reconstructions obtenues ici n'est pas égale à la résolution du microscope. On estime qu'elle est plutôt voisine de 50 nm. Bien qu'une observation tridimensionnelle de pâtes de ciment à cette échelle constitue une première mondiale, la résolution obtenue n'est pas suffisante pour caractériser avec précision le réseau poreux des pâtes de ciment à l'échelle sub-micrométrique. Dans le paragraphe 5.6, nous nous contenterons donc de vérifier – par l'intermédiaire des fonctions de corrélation à deux points – que l'importance des artefacts de reconstruction reste limitée.

Signalons pour finir que les techniques présentées ici empruntent largement à la tomographie électronique (Frank, 2005), qui doit faire face à des problèmes très semblables (à l'épaisseur de l'échantillon près).

5.4 Alignement des images en transmission

5.4.1 Position du problème

Les formules de projection établies au paragraphe 5.1.5 supposent parfaite la géométrie du microscope, ainsi que les conditions d'acquisition des images : le plan du détecteur et l'axe de rotation de l'objet sont perpendiculaires à l'axe optique, et la position sur le détecteur de l'axe de rotation est parfaitement connue.

En réalité, les conditions expérimentales s'écartent toujours de cette géométrie idéale, et ce pour plusieurs raisons. L'alignement du détecteur et du porte-échantillon peut tout d'abord présenter de légers défauts. Ensuite, la région d'intérêt est sélectionnée préalablement à l'acquisition des images, par translation de l'échantillon dans le plan vertical : l'axe de rotation n'est donc pas nécessairement situé au centre de l'image, comme on le suppose généralement lors des reconstructions. Finalement, le système expérimental est sensible aux vibrations de son environnement, qui se traduisent par des translations aléatoires de l'échantillon relativement au détecteur.

Afin d'assurer la cohérence avec les notations couramment admises (y compris dans les logiciels de reconstruction), l'axe de rotation de l'objet a été supposé vertical dans le paragraphe 5.1.5, et cette convention sera conservée dans toute la suite de ce chapitre. Il faut toutefois signaler qu'en réalité, cet axe est horizontal, et l'échantillon prend une flèche sous son propre poids (ainsi que celui du porte-échantillon). Cette flèche *dépend de l'angle de rotation* θ, car le support élastique du porte-échantillon n'est pas isotrope. Aux translations aléatoires des images évoquées plus haut viennent donc s'ajouter des

translations déterministes. Ces translations n'ont pas encore été quantifiées de façon précise par l'équipe technique du microscope ; elles seront donc traitées de la même façon que les translations aléatoires résultant des vibrations.

Les algorithmes de reconstruction étant établis dans le cadre de la géométrie parfaite évoquée au paragraphe 5.1.5, il est nécessaire, préalablement à leur utilisation, de *corriger* les images en transmission afin de compenser tous les défauts de géométrie cités ci-dessus. Ces opérations sont regroupées sous le nom d'*alignement* des images. Notons que le problème de l'alignement des images se pose également en microtomographie ; il est toutefois exacerbé par les résolutions atteintes ici. De plus, l'alignement d'une série tomographique *complète* (comme c'est généralement le cas en microtomographie) est plus simple que celui d'une série incomplète.

En tomographie électronique, les méthodes d'alignement sont nombreuses (Brandt, 2005), et permettent d'obtenir des précisions remarquables. Toutefois, comme souvent en analyse d'images, la méthode la mieux adaptée dépend de la série tomographique considérée, et n'est déterminée qu'au prix de tâtonnements parfois longs. C'est ainsi que nous avons testé sur les séries 20090530–04 et 20091107–08 des implémentations de la plupart des méthodes d'alignement publiées à ce jour, sans toutefois constater de fluctuations significatives de la qualité de la reconstruction.

L'utilisation de méthodes dites *globales*, relativement simples (voir paragraphe 5.4.3), s'est donc avérée suffisante dans le cas présent. Il faut sans doute attribuer ce résultat au fait que les séries considérées ici portent sur des échantillons de forte épaisseur ; comme la tomographie est incomplète, il en résulte une diminution de la résolution finale. A cela s'ajoute la profondeur de champ limitée de l'instrument, qui a pour conséquence une perte d'information aux incidences extrêmes. Lorsque ces problèmes auront été résolus, les limites des méthodes d'alignement globales apparaîtront plus clairement, et on devra alors faire appel aux méthodes dites *locales*, réputées plus précises. Dans l'état actuel du dispositif expérimental, celles-ci ne sont évoquées que très brièvement ci-après par souci d'exhaustivité.

D'une façon générale, la plupart des méthodes d'alignement reposent sur la comparaison de deux régions similaires prises sur deux images de la série tomographiqe. Suivant que l'on compare ces deux images dans leur totalité, ou bien plusieurs sous-domaines extraits de celles-ci, on parlera de méthodes *globales* ou *locales*.

L'alignement à l'aide de marqueurs physiques (particules colloïdales d'or, de diamètre 5 à 10 nm) constitue bien entendu la méthode locale « reine » (Brandt *et coll.*, 2001b). Le coefficient d'absorption linéaire de l'or étant élevé, les particules apparaissent en projection comme des points sombres très contrastés, dont la trajectoire est facilement identifiable sur les images en transmission. L'analyse de ces trajectoires permet de remonter aux transformations subies par chacune des images, auxquelles on applique alors les transformations inverses. En cryotomographie, l'inclusion de marqueurs dans l'échantillon ne pose généralement pas de problème (les marqueurs sont alors de fait rigoureusement immobiles par rapport à l'échantillon).

Lorsqu'il n'est pas possible d'inclure dans l'échantillon des particules d'or (comme c'est le cas ici), il est naturel d'utiliser des points remarquables des images – au sens des *coins* de Harris et Stephens (1988) – comme marqueurs « virtuels ». Cette technique, introduite par Brandt *et coll.* (2001a), connaît un succés grandissant (Castaño-Díez *et coll.*, 2008; Sorzano *et coll.*, 2009) et est maintenant implémentée dans plusieurs suites logi-

cielles libres telles que TomoJ[2], ou Xmipp[3]. Il faut toutefois noter que l'identification des points remarquables perd en précision pour des échantillons épais ; on utilise alors un grand nombre (jusqu'à plusieurs milliers) de marqueurs virtuels, et des tests statistiques robustes pour éliminer les identifications incorrectes.

Nous n'en dirons pas plus sur ces méthodes, qui n'ont finalement pas été retenues dans le présent travail. Pour conclure ce paragraphe, on introduit quelques notations qui complètent celles proposées au paragraphe 5.1.5. Afin de permettre la prise en compte des imperfections géométriques, le modèle de projection (5.9) doit être modifié. Le modèle le plus général (Mastronarde, 2005) doit inclure

- les angles d'Euler de l'axe de rotation de l'échantillon dans le repère du laboratoire,
- les composantes de la translation de l'échantillon dans ce même repère,
- la déformation, éventuellement anisotrope, de l'échantillon sous l'effet du retrait dû à l'irradiation,

tous ces paramètres pouvant varier avec la projection considérée (donc avec l'angle θ). La qualité des images à notre disposition et des reconstructions qui en résultent ne permet toutefois pas l'identification fine de l'ensemble de ces paramètres, et on se contentera de déterminer ceux qui ont le plus de poids sur la reconstruction. Pour chaque projection, on cherchera donc seulement une transformation rigide (translation et rotation) dans le plan du détecteur. Dans le cadre de cette simplification, on fait donc l'hypothèse que la géométrie du microscope est parfaite.

En résumé, l'alignement des images est effectué en considérant que sous l'angle d'incidence θ, l'échantillon a subi une translation $U(\theta)\,\mathbf{e}_X + V(\theta)\,\mathbf{e}_Y$, et une rotation d'angle $\alpha(\theta)$ *dans le plan du détecteur*. En admettant dans un premier temps que $\alpha = 0$ (le cas $\alpha \neq 0$ étant traité par la méthode de la ligne commune, présentée au paragraphe 5.4.3.3), les formules de changement de repère (5.7a), (5.7b) et (5.7c) deviennent

$$X = x\cos\theta + z\sin\theta + U(\theta)\,, \tag{5.17a}$$

$$Y = y + V(\theta)\,, \tag{5.17b}$$

$$Z = -x\sin\theta + z\cos\theta, \tag{5.17c}$$

tandis que la nouvelle formule de projection

$$R(X,Y,\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\{[X - U(\theta)]\cos\theta - Z\sin\theta, \\ Y - V(\theta)\,, [X - U(\theta)]\sin\theta + Z\cos\theta\}\,\mathrm{d}\,Z, \tag{5.18}$$

remplace (5.9) (R : logarithme de l'image en transmission). Expérimentalement, l'angle de rotation θ ne prend que des valeurs discrètes $\theta_0, \ldots, \theta_{M-1}$ (M : nombre de projections), et on posera

$$R_i(X,Y) = R(X,Y,\theta_i)\,, \qquad U_i = U(\theta_i)\,, \qquad V_i = V(\theta_i)\,.$$

En résumé, aligner les images en transmission consiste tout d'abord à estimer pour chaque image $i = 0, \ldots, M-1$ les translations U_i et V_i. Les images alignées sont ensuite déduites en appliquant la translation inverse $-U_i\mathbf{e}_X - V_i\mathbf{e}_Y$.

[2]INSERM U759, Université Pierre et Marie Curie (Paris), `http://u759.curie.u-psud.fr/softwaresu759.html`

[3]Centro Nacional de Biotecnologiá (Madrid), Biocomputing Unit, `http://xmipp.cnb.csic.es/`

5.4.2 Résultats généraux

5.4.2.1 Absence d'unicité de la solution

Le problème de l'alignement des images en transmission n'admet pas une solution unique. Cela tient au fait que quelle que soit la position de l'axe de rotation par rapport à l'objet, ses projections sont inchangées, à une translation près. En effet, soient x_0 et z_0 les coordonnées, dans le repère de l'objet, de l'axe de rotation de celui-ci. Supposant nulles les translations parasites U et V, les coordonnées (X, Y) sur le détecteur d'un point de coordonnées (x, y, z) dans le repère de l'objet s'écrivent maintenant

$$X = (x - x_0)\cos\theta + (z - z_0)\sin\theta, \qquad Y = y,$$

dont la comparaison avec (5.7a) et (5.7b) montre qu'une translation de l'axe de rotation par rapport à l'échantillon laisse ses projections inchangées (à une translation horizontale $-x_0\cos\theta - z_0\sin\theta$ près).

En d'autres termes, la détermination des translations parasites U_i est faite au mieux à une fonction sinusoïdale arbitraire près $-x_0\cos\theta_i - z_0\sin\theta_i$. En pratique, l'application aux images de la translation inverse $-U_i\mathbf{e}_X - V_i\mathbf{e}_Y$ peut entraîner une perte d'information (si l'objet « sort » de l'image après translation).

On pourra donc choisir x_0 et z_0 de façon à limiter les corrections à appliquer à chaque image (et donc, les risques de pertes d'informations). Ainsi, U_i^* désignant une première estimation des translations des images, et $U_i = U_i^* - x_0\cos\theta_i - z_0\sin\theta_i$ la translation effectivement prise en compte, la minimisation de

$$\sum_{i=0}^{M-1} U_i^2 = \sum_{i=0}^{M-1} \left(U_i^* - x_0\cos\theta_i - z_0\sin\theta_i\right)^2,$$

conduit au système suivant en x_0 et z_0

$$\begin{cases} x_0 \displaystyle\sum_{i=0}^{M-1} \cos^2\theta_i + z_0 \sum_{i=0}^{M-1} \cos\theta_i\sin\theta_i = \sum_{i=0}^{M-1} U_i^*\cos\theta_i \\ x_0 \displaystyle\sum_{i=0}^{M-1} \cos\theta_i\sin\theta_i + z_0 \sum_{i=0}^{M-1} \sin^2\theta_i = \sum_{i=0}^{M-1} U_i^*\sin\theta_i \end{cases}$$

dont l'inversion est immédiate. Cette détermination de la référence commune à toutes les images, visant à minimiser la perte d'information, diffère de celle adoptée dans les programmes que nous avons testés, où c'est l'image à $\theta = 0°$ qui est prise comme référence ($U_i = V_i = 0$ pour $\theta_i = 0°$).

Pour finir, on note que l'alignement selon YY n'est déterminé qu'à une translation verticale globale de toute les images. Une référence arbitraire étant choisie (par exemple, l'image à $\theta = 0°$), on détermine une première estimation V_i^* des translations de chaque image ($i = 0, \ldots, M-1$). La translation V_i finalement retenue est $V_i = V_i^* - y_0$, où y_0 est déterminé en minimisant

$$\sum_{i=0}^{M-1} V_i^2 = \sum_{i=0}^{M-1} \left(V_i^* - y_0\right)^2,$$

soit

$$y_0 = \frac{1}{M}\sum_{i=0}^{M-1} V_i^*.$$

5.4.2.2 Mouvements du barycentre de l'échantillon

Dans le présent paragraphe, on déduit de la relation (5.18) des résultats très importants concernant la « masse » totale d'une image en transmission, ainsi que les mouvements du barycentre de l'échantillon d'une image à l'autre. Ces résultats sont établis à l'aide du changement de variables, de jacobien unité

$$x = [X - U(\theta)]\cos\theta - Z\sin\theta, \tag{5.19a}$$
$$y = Y - V(\theta), \tag{5.19b}$$
$$z = [X - U(\theta)]\sin\theta + Z\cos\theta, \tag{5.19c}$$

où θ est fixé, et les fonction U et V sont inconnues. On fait une nouvelle fois l'hypothèse que la projection de l'échantillon est incluse dans chaque image, et que l'absorption μ est nulle en-dehors de l'échantillon. La correction tenant compte du film support (voir paragraphe 5.2.3) doit donc être appliquée. Toute intégrale sur le domaine plan borné défini par l'image pourra alors être remplacée par une intégrale sur $\mathbb{R}^2$.

On s'intéresse tout d'abord à la « masse » m_i de l'image i, définie par

$$m_i = \int_{\mathbb{R}^2} R_i(X, Y)\,\mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y.$$

En introduisant dans la définition précédente la formule (5.18), et en effectuant le changement de variables défini par les relations (5.19a), (5.19b) et (5.19c), on obtient la relation

$$m_i = \int_{\mathbb{R}^3} \mu(x, y, z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = m, \tag{5.20}$$

qui montre que m_i est indépendante de l'angle d'incidence θ_i ; cette valeur commune à toutes les projections sera dénommée « masse » de l'objet, et notée m.

On considère maintenant les coordonnées $\overline{X}_i$ et $\overline{Y}_i$ du barycentre de la i–ème image ($i = 0, \ldots, M-1$), définies par

$$\overline{X}_i = \frac{1}{m}\int_{\mathbb{R}^2} XR_i(X, Y)\,\mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y, \qquad \overline{Y}_i = \frac{1}{m}\int_{\mathbb{R}^2} YR_i(X, Y)\,\mathrm{d}X\,\mathrm{d}Y,$$

on obtient de la même façon

$$\overline{X}_i = \overline{x}\cos\theta_i + \overline{z}\sin\theta_i + U_i, \qquad \overline{Y}_i = \overline{y} + V_i, \tag{5.21}$$

où l'on a défini les coordonnées $(\overline{x}, \overline{y}, \overline{z})$ du barycentre de l'objet dans son repère propre

$$\overline{x} = \frac{1}{m}\int_{\mathbb{R}^3} x\mu(x, y, z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z,$$

les expressions de $\overline{y}$ et $\overline{z}$ étant similaires.

L'équation (5.21) montre que le barycentre des projections suit une trajectoire sinusoïdale (aux translations parasites près). Elle permet en théorie de procéder à l'alignement des images, comme nous le montrerons au paragraphe 5.4.3.

5.4.3 Méthodes d'alignement globales

Les méthodes décrites dans le présent paragraphe sont qualifiées de globales, au sens où l'information utilisée pour procéder à l'alignement provient de l'analyse de la totalité de chaque projection ; on ne distingue pas ici de sous-domaine des images.

5.4.3.1 Alignement par corrélation d'images

Il s'agit sans doute de la méthode d'alignement la plus populaire, en l'absence de marqueurs physiques dans l'échantillon. D'abord introduite de façon empirique, elle fut justifiée théoriquement, dans un premier temps pour des assemblées de corps ponctuels par Hoppe (1974), puis pour un échantillon continu par Guckenberger (1982). Cette méthode très simple manque parfois de précision, mais du fait de sa grande robustesse, elle est presque systématiquement utilisée pour procéder à un pré–alignement grossier, éventuellement raffiné à l'aide d'une méthode locale.

Le principe de cette méthode est extrêmement simple et intuitif : l'idée consiste à déterminer les translations relatives de deux images i et j en transmission en maximisant la corrélation de ces deux images, c'est-à-dire la fonction

$$C_{ij}(\Delta X, \Delta Y) = \int_{\mathbb{R}^2} R_i(X, Y)\, R_j(X + \Delta X, Y + \Delta Y)\, \mathrm{d}X\, \mathrm{d}Y.$$

En d'autres termes, on translate l'une des images par rapport à l'autre, de façon à « maximiser leur ressemblance ». Afin de tenir compte du raccourcissement apparent de l'objet vu sous deux angles différents, on applique à chaque projection i une affinité d'axe X, de rapport $1/\cos\theta_i$ (*cosine stretching*),

$$\tilde{R}_i(X, Y) = R_i(X \cos\theta_i, Y),$$

et on maximise en réalité la fonction

$$\tilde{C}_{ij}(\Delta X, \Delta Y) = \int_{\mathbb{R}^2} \tilde{R}_i(X, Y)\, \tilde{R}_j(X + \Delta X, Y + \Delta Y)\, \mathrm{d}X\, \mathrm{d}Y.$$

Bien qu'introduite ici de façon purement heuristique, cette méthode peut être justifiée rigoureusement (voir G.1). La démonstration montre alors qu'au lieu de chercher un pic de corrélation, on doit plutôt calculer le barycentre de l'image $\tilde{C}_{ij}(\Delta X, \Delta Y)$; de plus, dans l'expression précédente, il n'est pas nécessaire de soustraire leur moyenne aux variables $\tilde{R}_i$ et $\tilde{R}_j$, comme il faudrait normalement le faire.

Il faut insister sur le fait qu'interpréter la méthode précédente comme une maximisation de la ressemblance des deux projections est dangereux, car il est alors tentant de proposer des généralisations qui n'ont aucun fondement théorique. Ainsi, l'alignement par corrélation ne peut rendre compte de rotations des images dans le plan, et il est *faux* de tenter d'introduire dans $\tilde{C}_{ij}$ un paramètre supplémentaire $\Delta\alpha$ de rotation relative des deux images, et maximiser la corrélation par rapport à ΔX, ΔY et $\Delta\alpha$.

De même, c'est bien le logarithme R de l'image T en transmission qui doit être considéré ici, même si le calcul du logarithme tend à diminuer les contrastes, et donc à produire un pic de corrélation moins marqué. Cette remarque est d'autant plus importante que le résultat contraire s'applique aux méthodes d'alignement utilisant des marqueurs virtuels. En effet, on cherche dans ce cas à déterminer deux sous-domaines de deux images distinctes, similaires au sens des corrélations ; il est alors intéressant de travailler directement sur les images en transmission, plus contrastées.

Bien entendu, ces deux précautions ne sont plus nécessaires si l'alignement par corrélation ne constitue qu'un préalable à l'utilisation d'une méthode plus fine. Dans ce cas, le pré–alignement sera simplement moins rigoureux.

La méthode d'alignement par corrélation peut être implémentée de façon très efficace dans l'espace de Fourier. Il faut alors prendre garde aux effets de bord, les méthodes d'apodisation évoquées au paragraphe 5.3.2 pouvant être envisagées. Nous avons utilisé pour ce travail le programme `tiltxcorr` de la suite IMOD[4] (Kremer *et coll.*, 1996). Dans cette implémentation, la fonction de fenêtrage utilisée vaut l'unité dans la partie centrale de l'image, et décroît linéairement vers zéro dans une bande entourant l'image. La largeur recommandée pour cette bande est 10% de la taille de l'image.

Pour clore ce paragraphe, signalons que la méthode d'alignement par corrélation tire son imprécision du fait qu'elle est appliquée de proche en proche. On suppose en premier lieu que l'une des images (soit i) est correctement alignée, comme les remarques du paragraphe 5.4.2 concernant l'unicité de l'alignement nous y autorisent. C'est généralement l'image à $\theta = 0^\circ$ qui est choisie pour référence. On aligne alors par corrélations $i-1$ et $i+1$ avec i, $i-2$ avec $i-1$ et $i+2$ avec $i+1$, ... On voit donc que toute erreur commise sur l'alignement d'une image se propagera à toutes aux images qui la précèdent ou la suivent. On peut remédier à ce problème en cumulant les projections déjà alignées, par la méthode proposée par Renken et McEwen (2003).

5.4.3.2 Alignement à l'aide du barycentre de l'image

Cette méthode, dont la formulation est très simple, n'est signalée que pour mémoire, car les résultats auxquels elle conduit sont peu satisfaisants.

Les formules (5.21) relient rigoureusement (en théorie du moins) les coordonnées du barycentre de chaque image en transmission à celles du barycentre de l'objet. Ces dernières peuvent être librement choisies par l'utilisateur (compte-tenu des remarques du paragraphe 5.4.2 concernant l'unicité de l'alignement). $\overline{x}$, $\overline{y}$ et $\overline{z}$ étant fixés, l'inversion de (5.21) conduit directement aux translations cherchées

$$U_i = \overline{X}_i - \overline{x}\cos\theta_i - \overline{z}\sin\theta_i, \qquad V_i = \overline{Y}_i - \overline{y}.$$

Les paramètres $\overline{x}$, $\overline{y}$ et $\overline{z}$ sont alors déterminés, soit par minimisation de $\sum_i U_i^2$ et $\sum_i V_i^2$, soit en imposant $U_i = 0$, $V_i = 0$, pour une projection arbitrairement choisie.

L'alignement de la série 20091107–08 à l'aide du barycentre conduit à des résultats pour le moins décevants. Cela tient au fait qu'en pratique, les relations (5.20) et (5.21) ne sont satisfaites que de façon approximative. Nous n'avons donc pas fait appel à cette méthode dans la suite.

5.4.3.3 Méthode de la ligne commune

Proposée par Liu *et coll.* (1995), cette méthode ne permet pas de déterminer les translations des images perpendiculairement à l'axe de rotation (soit dans la direction X). Elle donne en revanche accés à une estimation des rotations $\alpha(\theta)$ des projections dans le plan du détecteur. Sa formulation est obtenue par le même raisonnement que pour l'étude des coordonnées du barycentre des projections.

[4]University of Colorado at Boulder, Laboratory for 3d Electron Microscopy of Cells, http ://bio3d.colorado.edu/imod/

On suppose dans un premier temps nulles les rotations dans le plan ($\alpha_i = 0$) et on introduit la projection horizontale des images R_i

$$H_i(Y) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_i(X, Y)\, \mathrm{d}\, X.$$

En opérant dans la formule de projection (5.18) le changement de variables défini par (5.17a) et (5.17c) (Y étant inchangé), on obtient l'expression suivante de H_i

$$H_i(Y) = \int_{X,Z\in\mathbb{R}} \mu(x, Y - V_i, z)\, \mathrm{d}\, x\, \mathrm{d}\, y, \tag{5.22}$$

qui est une fonction de la seule variable $Y - V_i$. Ainsi, les courbes $Y \mapsto H_i(Y)$, aisément calculées à partir de la donnée des images R_i, se déduisent toutes les unes des autres par translation, cette dernière étant estimée en maximisant la « ressemblance » (donc, la corrélation) des courbes auxquelles on applique la translation inverse. On détermine ainsi les translations verticales V_i, mais pas les translations horizontales U_i.

On conçoit aisément que si l'image en transmission R_i subit, outre une translation, une rotation d'angle α_i connu, le calcul précédent s'applique encore, en remplaçant H_i par une projection le long d'un axe faisant un angle α_i sur l'horizontale.

Forts de cette remarque, Liu *et coll.* (1995) proposent une méthode d'estimation des α_i. Ces angles inconnus sont alors considérés comme des paramètres d'optimisation, la fonctionnelle à maximiser étant la corrélation entre les projections 1d de chaque image, prises le long d'axes inclinés de $\alpha_1, \ldots, \alpha_N$, sur l'horizontale. Les α_i étant susceptibles de varier continûment, on voit qu'on est amené à considérer les projections 1d de l'objet, vu sous un angle quelconque α ; en d'autres termes, on doit appliquer une transformée de Radon, d'axe ZZ cette fois, aux images 2d R_i, elles-même déduites de l'objet initial 3d par transformée de Radon d'axe YY.

Si l'on n'y prend pas garde, la taille du problème d'optimisation ainsi posé peut être rédhibitoire. Liu *et coll.* (1995) en proposent une résolution astucieuse, par minimisations partielles successives par rapport à chaque variable prise séparément.

L'application de cette technique d'alignement aux séries d'images considérées ici n'est pas concluante. En effet, la fonctionnelle à optimiser est très plate, et la méthode ne peut discriminer les « bonnes » des « mauvaises » valeurs de α_i. Cela tient à ce que la relation (5.22) n'est satisfaite que de façon très approchée, la corrélation entre les projections 1d des images R_i et R_j étant ainsi bornée supérieurement par une valeur différente de 1, quels que soient les angles de rotation α_i et α_j.

Que la relation (5.22) ne soit pas rigoureusement satisfaite semble indiquer que la seule hypothèse ayant conduit à ce résultat (l'objet est complètement contenu dans l'image) n'est pas strictement vérifiée. Il est donc légitime d'attribuer les difficultés rencontrées ici à l'élimination dans les images R_i de la contribution du film support. Au paragraphe 5.2.3, nous avions mentionné que du fait de la variabilité (spatiale et temporelle) de la source, la correction proposée était nécessairement approximative. Le prix à payer en est probablement un alignement de précision limitée.

5.4.4 Alignement des séries 20090530–04 et 20091107–08

Compte-tenu des remarques qui précèdent, seul un alignement en translation est effectué sur les deux séries d'images considérées ici. A cet effet, on utilise de façon itérative la méthode d'alignement par corrélation.

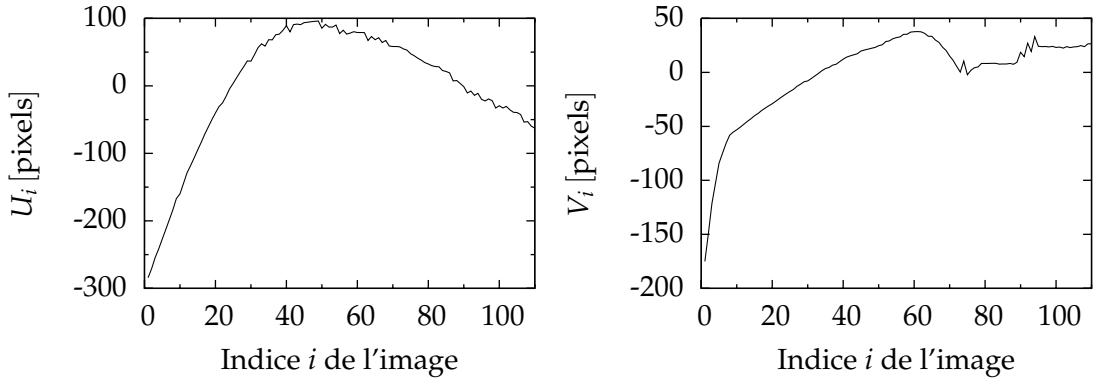


FIG. 5.29: Translations (en pixels) appliquées aux images de la série 20090530–04. A gauche, les translations U_i perpendiculaires à l'axe de rotation, à droite les translations V_i parallèles à l'axe de rotation.

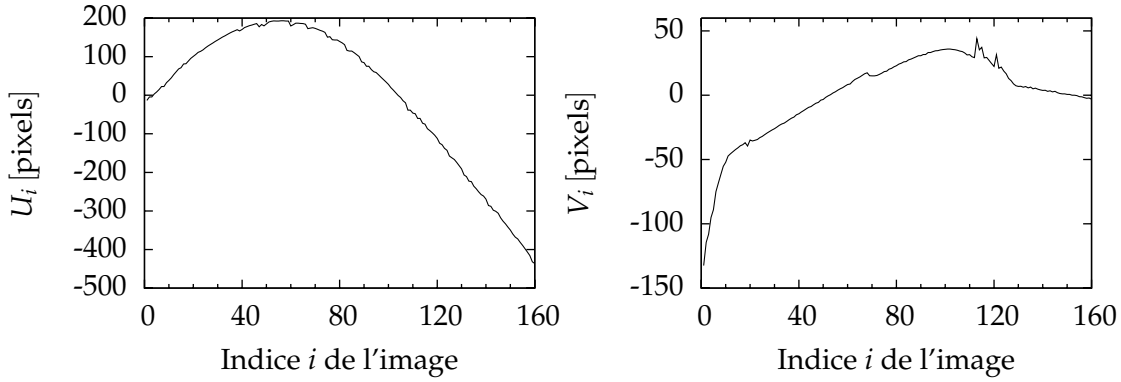


FIG. 5.30: Translations (en pixels) appliquées aux images de la série 20091107–08. A gauche, les translations U_i perpendiculaires à l'axe de rotation, à droite les translations V_i parallèles à l'axe de rotation.

Dans un premier temps, les images totales sont normalisées et alignées grossièrement. Une région d'intérêt, plus petite (et telle que les objets qu'elle contient soient intégralement contenus dans toutes les images), est alors définie et sélectionnée sur les images initiales, pour lesquelles la compensation de la contribution du film support n'a pas encore été effectuée. Cette contribution est alors évaluée par la méthode exposée au paragraphe 5.2.3, *sur les images de taille réduite* (ce qui permet de limiter les erreurs introduites par la variabilité spatiale de l'éclairage), et les images normalisées sont à nouveau alignées. Le processus est répété jusqu'à ce que les corrections deviennent négligeables.

Les graphes des figures 5.29 et 5.30 représentent les translations finalement appliquées à chaque série d'image. On remarque que pour les deux séries les courbes $i \mapsto U_i$ d'une part, et $i \mapsto V_i$ d'autre part ont la même allure générale. Ceci confirme qu'à une translation aléatoire (due aux vibrations du système) vient se superposer une translation déterministe.

Plus précisément, on s'intéresse aux translations U_i, qui correspondent, dans le montage réel, aux translations de l'échantillon selon la verticale. Afin d'expliquer les dérives systématiques de l'échantillon en fonction de l'angle de rotation θ, les scientifiques de l'équipe de développement du microscope U41/TXM invoquent la flèche sous poids propre de l'échantillon (et son porte-échantillon). Le bras du porte-échantillon est en effet lié élastiquement à un socle, lui-même en rotation. On en conclut que la raideur de l'appui de l'échantillon est fixe *dans le repère tournant* ; elle s'écrit (voir figure 5.10)

$$\mathbf{K} = K_{xx}\mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_x + K_{zz}\mathbf{e}_z \otimes \mathbf{e}_z + K_{xz}\left(\mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_z + \mathbf{e}_z \otimes \mathbf{e}_x\right),$$

soit, dans la base globale

$$\begin{aligned}\mathbf{K} = &\frac{1}{2}\left[\left(1+\cos 2\theta\right)K_{xx} + \left(1-\cos 2\theta\right)K_{zz} + 2\sin 2\theta K_{xz}\right]\mathbf{e}_X \otimes \mathbf{e}_X \\ &+ \frac{1}{2}\left[\left(1+\cos 2\theta\right)K_{zz} + \left(1-\cos 2\theta\right)K_{xx} - 2\sin 2\theta K_{xz}\right]\mathbf{e}_Z \otimes \mathbf{e}_Z \\ &+ \frac{1}{2}\left[2\cos 2\theta K_{xz} - \sin 2\theta K_{xx} + \sin 2\theta K_{zz}\right]\left(\mathbf{e}_X \otimes \mathbf{e}_Z + \mathbf{e}_Z \otimes \mathbf{e}_X\right).\end{aligned}$$

La verticale étant dirigée selon $\mathbf{e}_X$, la flèche prise par l'échantillon, dans le sens du poids, s'écrit

$$\frac{P}{2}\left[\left(1+\cos 2\theta\right)K_{xx} + \left(1-\cos 2\theta\right)K_{zz} + 2\sin 2\theta K_{xz}\right],$$

où P désigne le poids total des parties du porte échantillon susceptibles de fléchir. L'expression précédente représente alors la partie déterministe de la translation U_i des images selon la verticale. Ceci suggère de représenter graphiquement U_i non pas en fonction de l'indice i de l'image, mais de l'angle de rotation θ_i de l'échantillon (voir figure 5.31), et d'ajuster une fonction sinusoïdale de période π à la courbe ainsi obtenue.

Compte-tenu des remarques du paragraphe 5.4.2, on sait que $\theta \mapsto U(\theta)$ n'est déterminée qu'à une fonction sinusoïdale de période 2π près. En d'autres termes, on tente dans un premier temps d'ajuster aux courbes de la figure 5.31 une fonction de la forme

$$U(\theta) = A_1\cos\theta + B_1\sin\theta + A_2\cos 2\theta + B_2\sin 2\theta + C.$$

Les résultats obtenus (non représentés) ne sont pas satisfaisants. On constate en revanche que si l'on adopte un modèle de la forme

$$U(\theta) = A_1\cos\theta + B_1\sin\theta + A_4\cos 4\theta + B_4\sin 4\theta + C,$$

l'ajustement est excellent (voir figure 5.31). Il semble donc que la partie déterministe de la dérive de l'échantillon, perpendiculairement à son axe de rotation, soit une fonction sinusoïdale de période $\pi/2$. L'origine physique de cette expression n'est pas claire.

5.5 Reconstruction tridimensionnelle

Les images ayant été préalablement alignées, il est possible de procéder à la reconstruction proprement dite. Il s'agit de l'opération permettant de passer des images en

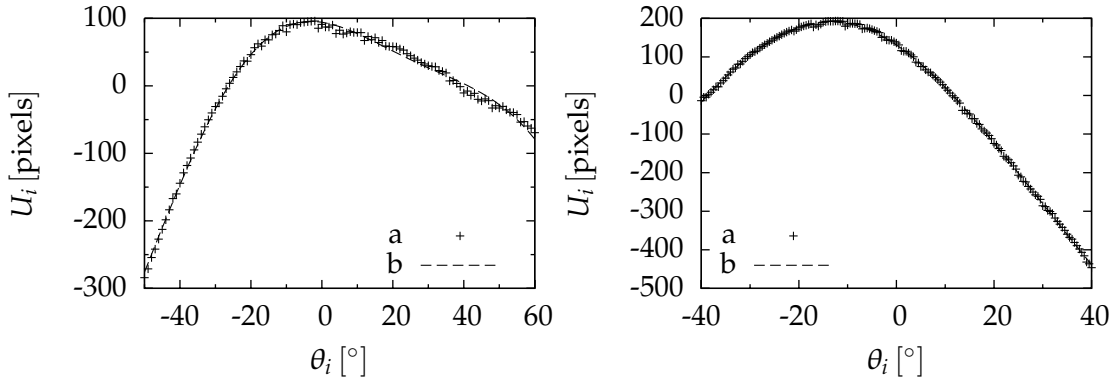


FIG. 5.31: Translation verticale U des images en fonction de l'angle de rotation θ, pour les séries 20090530–04 (gauche) et 20091107–08 (droite). Aux valeurs calculées par le programme `tiltxcorr` (a) est superposé l'ajustement par une somme de deux fonctions sinusoïdales de périodes respective 2π et $\pi/2$ (b).

FIG. 5.32: A gauche, la tranche de l'objet fictif considéré, à droite, le sinogramme obtenu pour $-40^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$, $\Delta\theta = 0.5^\circ$.

transmission $T(X, Y, \theta)$ de l'objet à la carte tridimensionnelle de son coefficient d'absorption linéaire local $(x, y, z) \mapsto \mu(x, y, z)$ (dans le repère lié à l'objet). Mathématiquement, on doit inverser la formule de projection (5.9), c'est-à-dire résoudre en μ l'équation

$$R(X, Y, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(X\cos\theta - Z\sin\theta, Y, X\sin\theta + Z\cos\theta)\,\mathrm{d}\,Z. \tag{5.23}$$

On remarque tout d'abord qu'après alignement des projections, la reconstruction devient un problème bidimensionnel (dans le plan xz), puisque l'équation (5.23) est en fait écrite dans une « tranche » $Y = y = \text{cte}$. On se placera par la suite toujours dans ce cas, en supposant l'ordonnée y de la tranche fixée ; il s'agit alors de déterminer le champ bidimensionnel $(x, z) \mapsto \mu(x, y, z)$.

Compte-tenu de la remarque qui précède, il est commode d'introduire le *sinogramme* associé à la tranche $Y = \text{cte}$: dans cette image, la ligne i correspond à la ligne Y dans la i–ème projection de l'objet. Ainsi, le sinogramme regroupe en une seule image toutes les informations nécessaires à la reconstruction de la tranche correspondante. Un exemple de sinogramme est représenté sur la figure 5.32.

Suivant que la tomographie est complète (c'est-à-dire que la totalité de la gamme $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ est couverte) ou non, la nature du problème est très différente. Bien que les expériences présentées dans ce chapitre relèvent de la deuxième catégorie, les

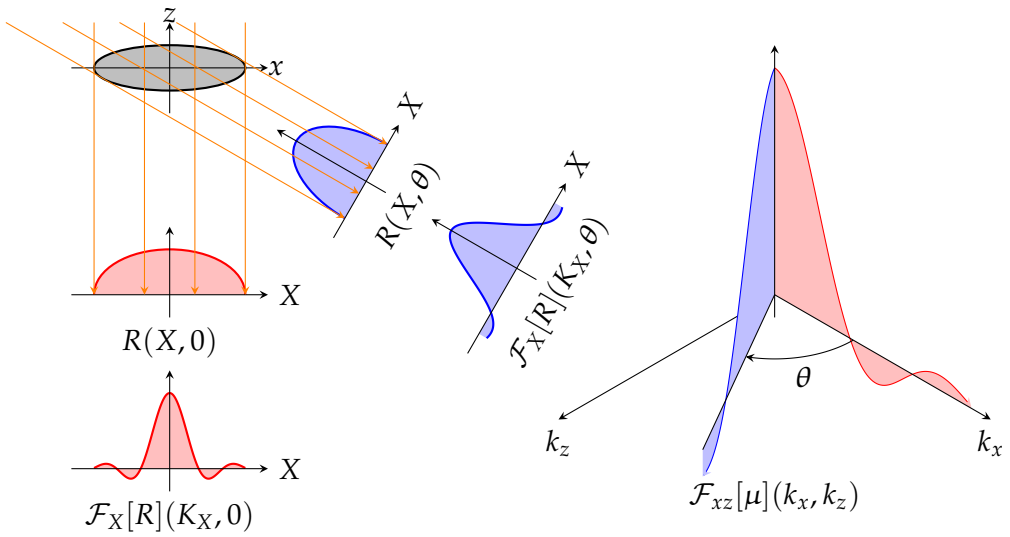


FIG. 5.33: Illustration du théorème de la coupe-projection, en deux dimensions.

algorithmes classiques de reconstruction sont les mêmes dans les deux cas. Ceux-ci sont donc introduits brièvement au paragraphe 5.5.1 dans le cadre de la tomographie complète, pour laquelle ils sont rigoureux. Lorsque la tomographie est incomplète, l'utilisation de ces algorithmes pose un certains nombre de problèmes, qui sont détaillés au paragraphe 5.5.2.

5.5.1 Reconstruction d'une tomographie complète

L'équation (5.11) joue un rôle capital dans la résolution de ce problème. Elle permet d'affirmer que la transformée de Fourier (1d, en X) de la projection de l'objet vu sous l'angle θ est égale à la coupe de la transformée de Fourier (2d, en x et z) du coefficient d'absorption linéaire local par un plan contenant l'axe $k_y k_y$, et faisant un angle polaire θ avec l'axe $k_x k_x$. Ce résultat constitue le théorème de la coupe-projection (une illustration en est présentée en figure 5.33) ; il conduit, par transformée de Fourier inverse (en coordonnées polaires), à la relation suivante

$$\mu(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_X[R](K_X, y, \theta) \exp \imath K_X (x \cos\theta + z \sin\theta) |K_X| \, \mathrm{d}K_X \, \mathrm{d}\theta, \quad (5.24)$$

qui montre que si *toutes* les projections de l'objet sont connues, le problème (5.23) est effectivement inversible, et la reconstruction est unique.

En réalité, on ne dispose que d'un nombre fini de projections et l'unicité ne peut être garantie. L'expérience montre toutefois que si les projections sont en nombre suffisant, et couvrent l'intervalle $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ complet, alors la reconstruction est possible.

5.5.1.1 Méthodes analytiques

Le théorème de coupe-projection est à la base de toutes les méthodes de reconstruction dites *analytiques*, parmi lesquelles on compte la méthode d'inversion *directe*, la méthode de *rétroprojection par déconvolution* (Radermacher, 2005), et la méthode de *rétroprojection filtrée* (Kak et Slaney, 1988, chapitre 3), sans doute la plus couramment utilisée.

Bien qu'équivalentes sur le plan théorique, les temps de calcul nécessaires à la mise en œuvre de chacune de ces méthodes sont très sensiblement différents. Ainsi, c'est un agencement astucieux des opérations appliquées aux images en transmission qui a fait la popularité de la rétroprojection filtrée, brièvement décrite ci-après.

L'équation (5.24) suggère d'introduire l'image $\tilde{R}$, dont l'expression est donnée par la transformée de Fourier 1d

$$\tilde{R}\,(X, Y, \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_X[R](K_X, Y, \theta) \exp\,(\imath K_X X)\,|K_X|\,\mathrm{d}\,K_X. \tag{5.25}$$

En d'autres termes, $\tilde{R}$ est déduite de l'image initiale R par convolution dans l'espace réel avec un filtre « rampe » ($K_X \mapsto |K_X|$ dans l'espace réciproque). Notons que l'expression précédente est écrite pour une tranche $Y = \text{cte}$, les transformées de Fourier mises en jeu sont donc unidimensionnelles, et peuvent être évaluées de façon très efficace.

On obtient alors finalement l'expression du coefficient d'absorption linéaire en tout point (x, y, z) de l'objet

$$\mu\,(x, y, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \tilde{R}\,(x\cos\theta + z\sin\theta, y, \theta)\,\mathrm{d}\,\theta. \tag{5.26}$$

Il existe une interprétation géométrique simple (Radermacher, 2005, figure 1) à l'opérateur de rétroprojection introduit ci-dessus. Appliqué directement aux projections R, celui-ci ne conduit qu'à une reconstruction approximative de l'objet. Elle devient rigoureuse si l'on prend soin de filtrer préalablement les projections.

Très grossièrement, la reconstruction par rétroprojection filtrée se décompose en deux étapes : *i.* filtrage des projections (équation (5.25)), chaque projection nécessitant deux transformées de Fourier par tranche $Y = \text{cte}$, *ii.* rétroprojection des images ainsi filtrées (équation (5.26)).

Les méthodes analytiques de reconstruction (en particulier, la méthode de rétroprojection filtrée) tirent leur succés de leur rapidité d'exécution. Cela tient au fait que la FFT est systématiquement utilisée pour évaluer les transformées de Fourier continues qui apparaissent dans leur formulation. Toutefois, substituer une transformée de Fourier discrète à une transformée de Fourier continue n'est pas sans poser un certain nombre de problèmes (échantillonnage, filtrage des hautes fréquences, ...), qui doivent être pris en compte soigneusement lors de l'implémentation des méthodes analytiques (Kak et Slaney, 1988, chapitre 3).

5.5.1.2 Méthodes algébriques

Avec les méthodes analytiques, l'invocation du théorème de la coupe-projection permet d'effectuer une bonne part des traitements dans l'espace réciproque. A l'inverse, tous les calculs sont menés dans l'espace réel avec les méthodes algébriques.

L'objet est discrétisé en un nombre fini de voxels, et on cherche la reconstruction μ sous la forme d'une fonction constante par voxel. Compte-tenu de la linéarité de l'équation intégrale (5.23), cette discrétisation conduit à un système linéaire dont les inconnues sont les valeurs du coefficient d'absorption linéaire au sein de chaque voxel. Là encore, le rôle particulier joué par la coordonnée d'espace Y dans l'équation (5.23) permet de raisonner par tranches, mais la taille du système linéaire reste importante, et des méthodes d'inversion appropriées (itératives) doivent être utilisées.

La reconstruction par une méthode algébrique demande généralement des temps de calculs beaucoup plus importants que par une méthode analytique. En contrepartie, la qualité de la reconstruction peut être significativement accrue. De plus, les méthodes algébriques sont plus souples d'emploi (elles peuvent par exemple s'adapter à toute géométrie du dispositif expérimental). Lorsqu'une régularisation est nécessaire, nous verrons par ailleurs qu'elles permettent de mieux contrôler l'information postulée a priori sur la solution du problème.

La formulation des méthodes algébriques est très simple (Kak et Slaney, 1988, chapitre 7) ; quelques éléments sont fournis à ce sujet en annexe G.2. La discrétisation de l'équation (5.23) conduit, on l'a dit, à un système linéaire de la forme $Ax = b$, où x est le vecteur formé par les coefficients d'absorption linéaire de chaque voxel (inconnus), b est obtenu à partir des projections (mesurées), et A est la matrice caractérisant la contribution d'un voxel de l'objet à un pixel de l'une des projections (A est définie par la géométrie du dispositif).

La matrice A est très creuse (un rayon donné ne traversant qu'un nombre limité de voxels), ce qui en autorise un stockage optimisé. Elle n'est en revanche pas carrée

- le nombre d'inconnues est $N_x N_z$ (N_x : nombre de pixels sur le détecteur, dans la direction perpendiculaire à l'axe de rotation, N_z : nombre de voxels dans la direction parallèle à l'axe optique),
- le nombre d'équations est $N_x M$ (M : nombre de projections),

et le système $Ax = b$ doit être inversé au sens des moindres carrés

$$A^T A x = A^T b. \tag{5.27}$$

Bien entendu, une inversion directe (par les méthodes de Gauss ou Cholesky) n'est pas réaliste avec un système d'une telle taille, et on doit faire appel à unee méthode itérative. Un certain nombre de schémas itératifs ont été développés spécifiquement par le passé pour la résolution des systèmes linéaires liés à la reconstruction de séries tomographiques : Algebraic Reconstruction Technique (ART, Gordon *et coll.*, 1970; Gordon, 1974), Simultaneous Iterative Reconstructive Technique (SIRT, Gilbert, 1972). Les méthodes itératives classiques restent néanmoins applicables, tout en présentant des performances comparables, voire supérieures (Piccolomini et Zama, 1999; Santos, 2003).

Ainsi, et sauf mention contraire explicite, toutes les reconstructions présentées dans ce chapitre ont été obtenues à l'aide d'un programme spécialement écrit à cet effet, et faisant appel à la méthode du gradient conjugué appliquée aux équations normales (Paige et Saunders, 1982; Barrett *et coll.*, 1994).

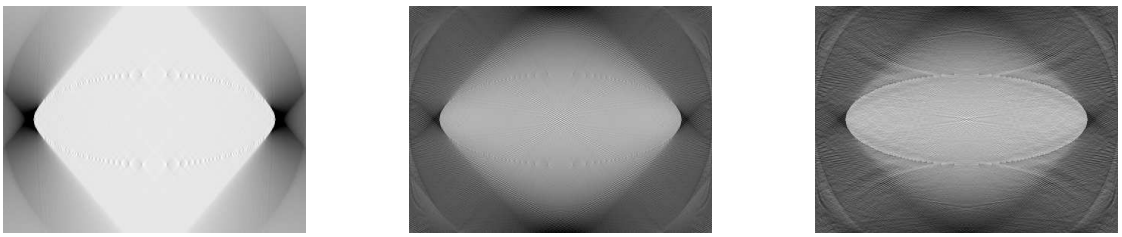


FIG. 5.34: Reconstructions de l'objet fictif de la figure 5.32. A gauche, reconstruction analytique par rétroprojection filtrée (IMOD) ; au centre et à droite, reconstruction algébrique par gradient conjugué (programme personnel). Après 50 itérations (centre), la solution trouvée est toujours régulière. En revanche, après 1000 itérations (droite), la reconstruction présente d'importantes oscillations à haute fréquence, même si le résidu global est plus faible.

5.5.2 Reconstruction d'une tomographie limitée

5.5.2.1 Nécessité d'une régularisation

On parle de tomographie limitée lorsque les bornes inférieure et supérieure de l'intervalle parcouru par l'angle de rotation θ de l'objet sont différentes de $\pm\pi/2$. Dans ce cas, la transformée de Fourier de la carte des coefficients d'absorption linéaires $(x, y, z) \mapsto \mu(x, y, z)$ n'est pas connue dans une zone (dénommée *missing wedge* en anglais) délimitée par deux plans contenant l'axe $k_y k_y$, et faisant entre eux un angle θ (voir figure 5.33). Une partie de l'information manque donc à la reconstruction, pour laquelle il n'y a plus unicité. L'utilisation des méthodes présentées au paragraphe 5.5.1 n'est donc en toute rigueur pas légitime.

En fait, ces méthodes n'échouent pas, mais introduisent d'importants artefacts. Pour le voir, on considère l'objet fictif, elliptique, de la figure 5.32 (gauche). 161 projections de cet objet sont calculées ($-40^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$, $\Delta\theta = 0.5^\circ$), le sinogramme correspondant étant représenté sur la figure 5.32 (droite). L'observation des reconstructions analytique et algébrique de la figure 5.34 montre que l'information manquante se traduit par une élongation de l'objet dans la direction de l'axe optique. La reconstruction algébrique, bien que très imparfaite, semble supérieure à la reconstruction analytique.

Remarquons que le fait même d'utiliser sans modification un programme classique de reconstruction pour résoudre un problème de tomographie incomplète signifie que des hypothèses *supplémentaires* sur la nature de l'objet cherché sont faites *implicitement*.

Ceci est particulièrement évident dans le cas des méthodes analytiques, pour lesquelles on admet implicitement que la transformée de Fourier de la fonction $\mu(x, y, z)$ est *nulle* dans le *missing wedge*, cette hypothèse très forte étant à l'origine des importants artefacts de reconstruction observés sur la figure 5.34 (gauche).

En ce qui concerne les méthodes algébriques, la situation est moins claire, puisqu'en-dehors des projections elles-mêmes, aucune information supplémentaire n'est fournie au programme de reconstruction, qui semble pourtant sélectionner l'*une* des solutions compatibles avec ces projections. Celle-ci présente toutefois des oscillations importantes (voir figure 5.34, droite), dues à la présence du facteur $|K_X|$ dans l'intégrale (5.24). Cette pondération tend en effet à amplifier, dans la reconstruction, les hautes fréquences des projections (et donc, notamment, le bruit et les erreurs de calcul), ce qui est confirmé par la figure 5.35 (image centrale).

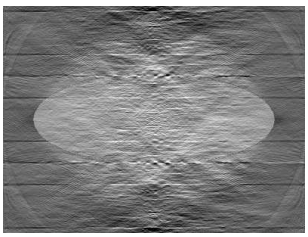
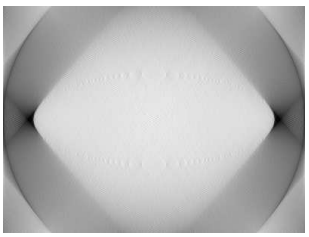



FIG. 5.35: Sensibilité de la reconstruction au bruit. Un bruit blanc (d'amplitude 1 % du signal) a été ajouté au sinogramme de la figure 5.32. Le sinogramme ainsi modifié est représenté à gauche, tandis que la reconstruction par méthode algébrique est représentée au centre. Bien que les modifications apportées au sinogramme soient minimes, la reconstruction est affectée de façon très significative (comparer avec la figure 5.34). La régularisation au sens de Tikhonov ($L = I$, $\lambda = 20$) permet d'améliorer la reconstruction, mais les contours sont lissés exagérément.

En résumé, lorsque la tomographie est limitée, la reconstruction n'est pas unique, et est sensible au bruit. On est donc face à un problème mal posé au sens d'Hadamard (Davison, 1983), qu'il s'agit de *régulariser*.

Cette classe de problèmes a déjà été rencontrée au chapitre 4, paragraphe 4.3.3, où la décomposition en valeurs singulières de la matrice A avait été introduite (voir page 143). En reprenant les mêmes notations, la solution x du problème (5.27) est mise sous la forme (4.38)

$$x = \sum_{j=1}^{n} \frac{u_j^T b}{\sigma_j} v_j,$$

($n = N_x N_z$: nombre d'inconnues), la sensibilité au bruit provenant du fait que certaines des valeurs singulières σ_j sont très petites.

La méthode des valeurs singulières tronquées (Hanson, 1971; Varah, 1973; Hansen, 1987) consiste à négliger, dans le développement précédent, les termes correspondant aux petites valeurs singulières. L'indice de troncature k étant choisi ($\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \ldots$), la solution approchée (régularisée) au système d'équations normales (5.27) est définie ainsi

$$x_{\mathrm{TSVD}} = \sum_{j=1}^{k} \frac{u_j^T b}{\sigma_j} v_j,$$

le résidu valant alors

$$Ax_{\mathrm{TSVD}} - b = -\sum_{i=k+1}^{m} \left(u_j^T b\right) u_j, \qquad |Ax_{\mathrm{TSVD}} - b|^2 = \sum_{i=k+1}^{m} \left(u_i^T b\right)^2.$$

Plus le nombre k de valeurs singulières conservées est faible, plus la solution x_{TSVD} est régulière, au détriment du résidu, qui augmente. Comme toutes les méthodes de régularisation d'un problème mal posé, le choix de k résulte donc d'un compromis entre qualité et régularité de la solution. Hansen (2002), s'appuyant sur la propriété que les $u_i^T b$ décroissent plus vite que les σ_i lorsque la solution est de carré intégrable, recommande de choisir pour k la valeur à partir de laquelle les $u_i^T b$ sont de l'ordre de la précision de la machine.

Lorsque la matrice A est de grande taille, déterminer sa décomposition en valeurs singulières peut être très coûteux, et la méthode des valeurs singulières tronquées devient impraticable. La méthode de régularisation de Tikhonov (Hansen, 2002), proposée simultanément en URSS par Tikhonov, et aux Etats-Unis par Philipps constitue alors une alternative attrayante. Elle consiste à remplacer le problème de minimisation initial

$$\arg\min |Ax - b|^2 \iff A^T Ax = A^T b,$$

mal conditionné, par le problème suivant

$$\arg\min \left(|Ax - b|^2 + \gamma |Lx|^2 \right) \iff \left(A^T A + \gamma L^T L \right) x = A^T b, \tag{5.28}$$

où L est un opérateur linéaire, dit de *régularisation*, et γ apparaît comme un coefficient de pénalisation. Le problème régularisé (5.28) traduit de façon très intuitive la compétition entre la qualité de la solution recherchée (premier terme), et sa régularité (second terme).

Ainsi, lorsque le coefficient γ est proche de 0, le premier terme devient prépondérant : on obtient alors une solution dont le résidu est très faible, mais qui peut être très irrégulière (voir figure 5.34, droite). A l'inverse, lorsque $\gamma \to +\infty$, la solution obtenue est très régulière, au détriment du résidu, qui peut être grand. Pour une application donnée, le choix de γ résulte encore une fois d'un compromis entre ces deux effets contraires. Notons que dans la plupart des cas, l'ajout à $A^T A$ de la matrice $\gamma L^T L$ suffit à rendre le problème bien conditionné assurant à la fois l'unicité et la stabilité de la solution ; c'est en ce sens que l'on parle de stabilisation.

Le problème (5.28) peut être vu comme la forme pénalisée du problème

$$\arg\min |Lx|^2, \quad \text{sous la contrainte} \quad Ax = b.$$

En d'autres termes, la régularisation au sens de Tikhonov s'interprète comme la recherche, parmi l'ensemble des solutions du problème non régularisé (5.27), celle de L–norme minimale. On voit alors que des exigences différents sur la régularité de la solution peuvent être obtenues à l'aide d'un choix approprié de L. Il est ainsi possible de compenser l'information manquante (du fait de la rotation limitée de l'échantillon) par l'introduction de propriétés de la solution cherchée, imposées *a priori*.

Le choix le plus simple est $L = I$, c'est-à-dire qu'on contraint les valeurs de la solution à n'être « pas trop grandes ». Hansen (1987) montre qu'en fait, avec un tel choix pour L, la solution est proche de celle obtenue par troncature de la décomposition en valeurs singulières, du moment que $\gamma \simeq \sigma_k$, σ_k étant la plus petite valeur singulière prise en compte.

La figure 5.35 (droite) montre un exemple de reconstruction obtenue avec un opérateur de régularisation diagonal ($L = I$). On constate que la reconstruction est très proche de la reconstruction semi-convergée, en l'absence de bruit. Cette régularisation présente toutefois l'inconvénient d'adoucir les contours de l'objet, ce qui n'est pas acceptable si une analyse quantitative de son interface est envisagée. C'est pourquoi est introduite, dans le paragraphe suivant, une fonctionnelle de régularisation respectant mieux les contours.

5.5.2.2 Régularisation par minimisation de la variation totale

Jusqu'à présent, l'opérateur de régularisation considéré était de la forme $|Lx|^2$, ce qui conduisait au problème linéaire modifié (5.28). Il est bien connu en restauration d'images que la régularisation par une forme quadratique ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante des contours, puisque la solution est toujours *continue* (Chambolle et Lions, 1997). Afin de lever cette restriction, Rudin *et coll.* (1992) ont proposé de considérer comme fonctionnelle de régularisation la variation totale de l'image x, définie par

$$\mathrm{TV}\,(x) = \sum_i \sqrt{(Hx)_i^2 + (Vx)_i^2},$$

où H (resp. V) désigne l'opérateur de différences finies selon la direction horizontale (resp. verticale). Dans l'expression précédente, les images x, Hx et Vx sont écrites sous forme de vecteurs : chaque pixel est repéré par un seul indice i, et la somme porte sur les $N_x N_z$ pixels de la reconstruction.

Il a été vérifié (Rudin *et coll.*, 1992; Vogel et Oman, 1996, 1998; Chan *et coll.*, 1999) que la restauration de l'image par minimisation de la variation totale préserve bien ses discontinuités (ses contours), tout en éliminant les oscillations parasites du niveau de gris, habituellement observées lors de la résolution d'un problème mal posé.

Dans le formalisme de Chambolle et Lions (1997), la reconstruction d'une série tomographique peut être vue comme une forme particulière de restauration d'image. Il est donc naturel, afin d'améliorer les contours de la reconstruction 5.35 (droite), d'introduire comme fonctionnelle de régularisation la variation totale. Le problème de minimisation suivant se substitue donc à (5.28)

$$\arg\min \left[\frac{1}{2} |Ax - b|^2 + \gamma\, \mathrm{TV}\,(x) \right]. \tag{5.29}$$

Deux difficultés se présentent alors : *i.* (5.29) est un problème d'optimisation non-linéaire, *ii.* TV n'est pas différentiable à l'origine. Plusieurs stratégies ont été proposées pour surmonter ces difficultés (Candes *et coll.*, 2006; Herman et Davidi, 2008; Sidky et Pan, 2008). Dans le présent travail, nous avons implémenté l'algorithme `RecPF`, à la fois simple et efficace, récemment proposé par Yang *et coll.* (2010).

Dans un premier temps, Yang *et coll.* (2010) introduisent deux variables auxiliaires h et v, et le problème d'optimisation sous contraintes suivant, équivalent à (5.29)

$$\arg\min \left[\frac{\mu}{2} |Ax - b|^2 + \sum_i \sqrt{h_i^2 + v_i^2} \right], \quad \text{sous les contraintes} \quad h = Hx, \quad v = Vx,$$

où l'on a posé $\mu = 1/\gamma$.

Dans le problème ci-dessus, les contraintes d'égalité sont ensuite remplacées par une pénalisation, à l'aide du Lagrangien augmenté (Nocedal et Wright, 2006, chapitre 17)

$$\mathcal{L}_\mathrm{A}\,(x, h, v, \lambda_\mathrm{h}, \lambda_\mathrm{v}) = \frac{\mu}{2} |Ax - b|^2 + \sum_i \sqrt{h_i^2 + v_i^2} - \lambda_\mathrm{h}^T\,(h - Hx) - \lambda_\mathrm{v}^T\,(v - Vx) + \frac{\beta}{2} \sum_i \left\{ [h_i - (Hx)_i]^2 + [v_i - (Vx)_i]^2 \right\},$$

où λ_h et λ_v sont des estimations des multiplicateurs de Lagrange associés aux deux contraintes d'égalité, et β est un paramètre de pénalisation. Plutôt que de procéder à l'optimisation de $\mathcal{L}_\mathrm{A}$ simultanément par rapport aux trois variables x, h et v, comme le veut la méthode du Lagrangien augmenté, Yang *et coll.* (2010) ont recours à la méthode des directions alternées.

Selon cette méthode, $\mathcal{L}_\mathrm{A}$ est optimisé successivement par rapport à h, v et x. L'optimisation par rapport à h et v est explicite, et on obtient

$$h_i = \max\{\tilde{g}_i - 1/\beta, 0\}\frac{\tilde{h}_i}{\tilde{g}_i}, \qquad v_i = \max\{\tilde{g}_i - 1/\beta, 0\}\frac{\tilde{v}_i}{\tilde{g}_i}, \tag{5.30}$$

où l'on a posé

$$\tilde{h} = Hx + \frac{1}{\beta}\lambda_\mathrm{h} \qquad \tilde{v} = Vx + \frac{1}{\beta}\lambda_\mathrm{v} \qquad \tilde{g}_i = \sqrt{\tilde{h}_i^2 + \tilde{v}_i^2}. \tag{5.31}$$

L'optimisation par rapport à x nécessite quant à elle l'inversion d'un système linéaire

$$\left(\frac{\mu}{\beta}A^TA + H^TH + V^TV\right)x = \frac{\mu}{\beta}A^Tb + H^T\left(h - \frac{1}{\beta}\lambda_\mathrm{h}\right) + V^T\left(v - \frac{1}{\beta}\lambda_\mathrm{v}\right). \tag{5.32}$$

Les itérations de l'algorithme complet s'organisent alors comme suit, $1 \leq \rho \leq (1+\sqrt{5})/2$ étant un paramètre fixé par l'utilisateur

1. calcul de $h^{(k+1)}$ et $v^{(k+1)}$ en fonction de $x^{(k)}$, $\lambda_\mathrm{h}^{(k)}$ et $\lambda_\mathrm{h}^{(k)}$ par les relations (5.30) et (5.31),
2. calcul de $x^{(x+1)}$ en fonction de $h^{(k+1)}$, $v^{(k+1)}$, $\lambda_\mathrm{h}^{(k)}$ et $\lambda_\mathrm{v}^{(k)}$ par inversion de (5.32),
3. mise à jour des multiplicateurs de Lagrange

$$\lambda_\mathrm{h}^{(k+1)} = \lambda_\mathrm{h}^{(k)} - \rho\beta\left(h^{(k+1)} - Hx^{(k+1)}\right),$$
$$\lambda_\mathrm{v}^{(k+1)} = \lambda_\mathrm{v}^{(k)} - \rho\beta\left(v^{(k+1)} - Vx^{(k+1)}\right),$$

Le calcul est stoppé lorsque la différence entre deux reconstructions successives est inférieure à un certain seuil.

Outre sa grande simplicité, l'algorithme `RecPF` présente l'avantage de pouvoir être formulé de façon très efficace dans l'espace de Fourier. En effet, si des conditions aux limites périodiques sont imposées aux images, les matrices H et V sont circulantes ; elles peuvent donc être inversées efficacement par transformée de Fourier rapide. De plus, compte-tenu de la relation (5.25), l'opérateur A peut être vu comme le produit d'opérateurs de transformée de Fourier discrète (directe et inverse) et de projection (permettant de sélectionner les angles effectivement observés).

Dans le cas d'une expérience de tomographie réelle, les projections ne sont pas rigoureusement nulles à l'extérieur de l'objet (qui n'est pas périodique), et des précautions doivent être prises pour ne pas introduire d'effets de bord lors de l'utilisation de la transformée de Fourier. De plus, l'équation (5.11) ne donne accés à la transformée de Fourier du coefficient d'absorption linéaire μ qu'en coordonnées *polaires* dans le plan (k_z, k_x). Il est donc nécessaire de rééchantillonner ce champ sur une grille rectangulaire, l'opération pouvant être délicate.

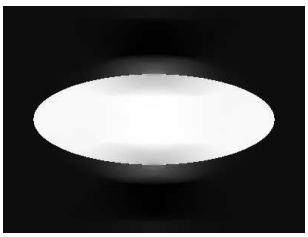


FIG. 5.36: Application de la méthode `RecPF` à l'objet fictif de la figure 5.32. La reconstruction est quasiment identique à l'image initiale.

Ces difficultés ne sont bien entendu pas insurmontables, puisque c'est bien dans l'espace de Fourier que Yang *et coll.* (2010) ont implémenté la méthode `RecPF`. Les remèdes sont connus (apodisation, schémas d'interpolation), mais doivent faire l'objet d'un ajustement soigneux, et il semblait préférable dans un premier temps de concentrer les efforts sur la méthode de régularisation elle-même (qui compte trois paramètre : μ, β et ρ). Pour ces raisons, l'algorithme a été implémenté ici dans l'espace réel ; en d'autres termes, nous avons implémenté une méthode algébrique, régularisée par minimisation de la variation totale.

Un tel choix a évidemment des conséquences importantes en termes de temps de calcul, puisque le système (5.32) doit maintenant être inversé de façon itérative (gradient conjugué). Le nombre de reconstructions considérées ici étant limité, ce surcoût n'est pas rédhibitoire. L'implémentation présentée ici doit donc être considérée comme un premier pas, permettant de juger rapidement de l'intérêt de la méthode de régularisation choisie.

A titre d'exemple, l'algorithme est appliqué au sinogramme de la figure 5.32, avec les paramètres suivants

$$\mu = 0.1, \qquad \beta = 10, \qquad \rho = 0.618.$$

La figure 5.36 représente la reconstruction obtenue après 200 itérations ; celle-ci est quasiment parfaite, les défauts qui subsistent auraient complètement disparu si le nombre d'itérations avait été supérieur. La reconstruction du sinogramme bruité (voir figure 5.35) conduit à un résultat identique (non reproduit ici).

Il ne faut bien entendu pas voir dans ces résultats encourageants la marque d'une méthode « miraculeuse ». Nous avons en effet déjà mentionné que la variation totale tend à privilégier les images constantes par morceaux. Puisque la solution cherchée appartient justement à cette catégorie, il ne faut pas s'étonner que la méthode `RecPF` converge vers cette solution. Des contre-exemples ont été proposés (Herman et Davidi, 2008), dans lesquels des artefacts de reconstruction subsistent après minimisation de la variation totale.

De toutes les méthodes de reconstruction testées, la minimisation de la variation totale est celle qui conduit aux reconstructions les plus prometteuses. La reconstruction des séries 20090530–04 et 20091107–08 sera donc effectuée par méthode algébrique, sous contrainte de minimisation de la variation totale.

5.5.2.3 Choix du paramètre de régularisation

Si la fonctionnelle de régularisation elle-même peut être choisie sur la base de propriétés de la solution connues a priori (continuité de l'une des dérivées par exemple), il n'en va pas de même du paramètre de régularisation γ, dont la sélection peut paraître quelque peu arbitraire. Il est donc essentiel de disposer pour sa détermination d'un critère *objectif*.

Plusieurs méthodes ont été proposées à cet effet (Vogel, 2002), parmi lesquelles on retiendra dans ce qui suit l'analyse de la courbe en L (*L-curve*, Hansen, 1992; Hansen et O'Leary, 1993), ou le principe de Morozov (*discrepancy principle*).

L'idée de la méthode de la courbe en L est simple. Elle repose sur le fait que les deux termes de la fonctionnelle à minimiser (5.28) sont en compétition. Ainsi, de grandes valeurs du paramètre γ conduisent à une solution régulière (la variation totale $\mathrm{TV}(x)$ est petite), mais de piètre qualité (le résidu $|Ax-b|^2$ est grand). A l'inverse, lorsque γ est petit, le résidu est faible, mais la solution est fortement oscillante.

Ainsi, la courbe $\gamma \mapsto (|Ax-b|, \mathrm{TV}(x))$ a une forme caractéristique en L (voir figures 5.43 et 5.44), et le paramètre de régularisation γ retenu est celui qui correpond au « coude », dont la définition est arbitraire : Hansen et O'Leary (1993) retiennent le point de courbure maximale, tandis que Vogel (2002) recommande quant à lui de calculer la courbure de la courbe $\gamma \mapsto (\log|Ax-b|, \log \mathrm{TV}(x))$.

L'approche de Morozov correspond à la résolution d'un problème inverse dont les données b sont imparfaites, entachées de bruit. Si σ est une estimation de ce bruit, il est alors illusoire de vouloir reproduire par la solution x la mesure avec une précision *inférieure* à σ. En d'autres termes, on se contentera de résoudre le système $Ax = b$ à σ près, c'est-à-dire que l'on cherchera à déterminer x tel que

$$|Ax-b|^2 \leq m\sigma^2,$$

où m est le nombre de mesures (taille du sinogramme dans le cas présent). Dans le cadre des méthodes de Tikhonov, on choisit la plus grande valeur de γ permettant de vérifier l'inégalité précédente. Cette méthode est conceptuellement simple, et ne comporte pas d'arbitraire ; elle nécessite toutefois la détermination, parfois délicate, du niveau de bruit σ.

La méthode de Morozov conduit souvent à surestimer le paramètre de régularisation, et la méthode de la courbe en L lui est généralement préférée. Nous verrons que dans le cas présent, la situation est inversée, et la valeur du paramètre de régularisation sera donc déterminée par la méthode de Morozov.

5.5.3 Reconstruction des séries 20090530–04 et 20091107–08

L'alignement des séries 20090530–04 et 20091107–08 a été présenté au paragraphe 5.4.4. Afin de pouvoir reconstruire les objets tridimensionnels correspondants, il faut préalablement convertir les projections en sinogrammes, ce qui ne pose aucune difficulté.

La reconstruction proprement dite de chaque série est faite tranche par tranche. L'algorithme étant itératif, la convergence est d'autant plus rapide que l'estimation initiale de la reconstruction de la tranche courante est meilleure. Ainsi, on utilise la

FIG. 5.37: Exemples de sinogrammes des séries 20090530–04 (en haut, à gauche) et 20091107–08 (à droite). Ces deux sinogrammes seront utilisés pour l'étude paramétrique permettant de déterminer la valeur du paramètre de régularisation μ. Toutefois, dans la partie gauche du sinogramme extrait de la série 20090530–04, on discerne une portion de fuseau sinusoïdal qui correspond à un objet *partiellement contenu* sur une partie des projections. Il est supprimé manuellement pour l'étude paramétrique, qui porte donc sur le sinogramme présenté en bas, à gauche.

reconstruction de la tranche précédente comme estimation initiale de la reconstruction de la tranche courante.

Comme Yang *et coll.* (2010), on adopte ici $\gamma = 1.618$; β est par ailleurs fixé à $\beta = 100$. En toute rigueur, β est un paramètre de pénalisation qui est amené à tendre vers l'infini. Ainsi, on devrait procéder à plusieurs reconstructions, en augmentant progressivement la valeur β, et en utilisant comme estimation initiale de la reconstruction courante la reconstruction convergée précédemment obtenue avec une valeur plus faible de β.

Une telle approche était effectivement nécessaire dans la version initiale de l'algorithme `RecPF` (Yang *et coll.*, 2008). Comme le remarquent les auteurs, l'utilisation du lagrangien augmenté dans la nouvelle version de leur algorithme améliore significativement la situation, et il n'est plus nécessaire d'itérer sur les valeurs de β, ni même de sélectionner une valeur démesurément élevée pour ce paramètre (au risque d'obtenir un système à nouveau mal conditionné). Nous avons vérifié ces affirmations sur les reconstructions considérées ici : celles-ci deviennent effectivement insensibles à β dés lors que $\beta \geq 100$.

Il reste à déterminer la valeur du paramètre de régularisation μ. Pour cela, les méthodes de Morozov et de la courbe en L sont testées tour à tour. On constate que la méthode de Morozov est la plus satisfaisante. On doit donc dans un premier temps quantifier le bruit dans les séries d'images.

5.5.3.1 Estimation du niveau de bruit

L'estimation du bruit dans une image est une question délicate. La méthode que nous proposons ici est rustique, mais relativement robuste. Elle consiste à sélectionner dans chaque image d'une série une région n'appartenant pas à l'objet (voir figure 5.38). Cette région doit être suffisamment grande (afin d'assurer sa représentativité statistique), mais pas trop (du fait de la non-homogénéité de la source). Si l'image n'était pas bruitée, le niveau de gris devrait être constant dans la région sélectionnée. En présence de bruit, le niveau de gris est susceptible de fluctué suivant une loi de distribution que l'on mesure à l'aide de l'histogramme. Afin de bénéficier d'un échantillon plus large, on cumule les histogrammes obtenus sur chaque image de la même série ; ces histogrammes sont représentés sur la figure 5.39.

Sur cette figure, la gaussienne de mêmes moyenne et écart-type a été représentée dans chaque cas, bien qu'il n'y ait pas de raison théorique pour que le bruit mesuré

FIG. 5.38: Régions d'intérêt définies pour l'estimation du niveau de bruit dans les séries 20090530–04 (gauche) et 20091107–08 (droite).

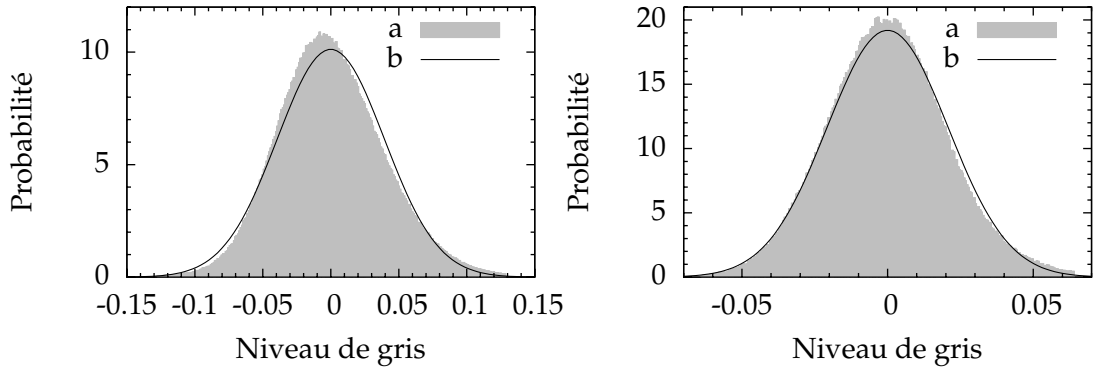


FIG. 5.39: Histogramme des niveaux de gris dans les régions d'intérêt représentées en figure 5.38. Ces histogrammes sont cumulés sur la totalité des images d'une même série. La série 20090530–04 est représentée à gauche, la série 20091107–08 à droite. Sur chaque graphe, la gaussienne (b) de mêmes moyenne et écart-type a été superposée à l'histogramme réel (a).

sur ces images soit un processus gaussien. En effet, le bruit accompagnant la formation des images *en transmission* est un processus poissonien (lié à l'arrivée des photons sur le détecteur), les histogrammes représentés sur la figure 5.39 correspondant au bruit mesuré sur le *logarithme* des images en transmission.

L'écart-type σ des histogrammes de la figure 5.39 est

– pour la série 20090530–04 : $\sigma = 0.03940113$ (valeur retenue : $\sigma = 0.04$),

– pour la série 20091107–08 : $\sigma = 0.02078143$ (valeur retenue : $\sigma = 0.02$),

ces valeurs sont celles à utiliser pour déterminer le paramètre de régularisation par la méthode de Morozov.

5.5.3.2 Détermination du paramètre de régularisation μ

Pour chacune des séries, on procède à une étude paramétrique en faisant varier μ et en calculant la reconstruction correspondant à *un* sinogramme. En toute rigueur, on devrait reconstruire la totalité des sinogrammes, ce qui conduit à des temps de calcul inacceptables ; on se contente donc de sélectionner un sinogramme considéré comme

représentatif, au sens où le niveau de gris fluctue de façon assez importante dans la reconstruction (voir figure 5.37).

Signalons toutefois que pour la série 20090530–04, le sinogramme présenté en figure 5.37 (en haut, à gauche) inclus un objet qui n'est que partiellement contenu dans les projections, ce qui se traduit sur le sinogramme par l'existence d'un fuseau sinusoïdal incomplet en partie gauche. Au cours de la rotation du porte-échantillon, cet objet n'interfère jamais avec d'autres objets de la région d'intérêt (puisque ce fuseau sinusoïdal n'en croise pas d'autre), et n'affecte donc pas leur reconstruction. Nous avons en revanche constaté qu'il pilotait indûment les valeurs du résidu $|Ax - b|^2$. Pour l'étude paramétrique présentée ci-après (et seulement pour celle-ci), nous l'avons donc supprimé manuellement du sinogramme, dont la version effectivement utilisée est présentée en bas et à gauche de la figure 5.37.

Sur les figures 5.40 (série 20090530–04) et 5.41 (série 20091107–08) sont représentées les reconstructions des sinogrammes considérés, pour diverses valeurs du paramètre de régularisation μ. Pour chaque choix de μ, on calcule la valeur du résidu $|Ax - b|^2$ et de la variation totale TV (x) lorsque la convergence est atteinte.

Les courbes de la figure 5.42 représentent les variations du résidu $|Ax - b|^2$ en fonction du paramètre de régularisation μ. La comparaison de ce résidu à $m\sigma^2$ permet en théorie la détermination de μ selon la méthode de Morozov. Si la valeur ainsi obtenue est raisonnable pour la série 20090530-04 ($\sigma = 0.04$), il n'en va pas de même de la série 20091107–08 ($\sigma = 0.02$). On devrait en effet avoir dans ce dernier cas $\mu > 10$, la reconstruction étant alors trop irrégulière (comme le montrent les images de la figure 5.41). Par la suite, on renoncera donc à appliquer la méthode de Morozov, dont la fiabilité semble discutable pour le problème considéré.

Fort heureusement, la méthode de la courbe en L conduit à des résultats beaucoup plus homogènes. Cette courbe, sur laquelle le « coude » est clairement visible, est représentée en échelle logarithmique pour les séries 20090530–04 (figure 5.43, gauche) et 20091107–08 (figure 5.44, gauche). La courbe en L est interpolée par une spline cubique, dont la dérivation permet de calculer la courbure, et d'en repérer finement l'extrémum. Signalons que le graphe représentant la courbure en fonction de μ (figures 5.43, droite, et 5.44, droite) présente des oscillations dues au schéma d'interpolation lui-même. Ces artefacts se produisent toutefois loin de l'optimum, dont l'estimation est jugée fiable, et fournit les valeurs optimales (au sens de la courbe en L) du paramètre de régularisation

- pour la série 20090530–04 : $\mu = 0.27$,
- pour la série 20091107–08 : $\mu = 0.36$.

En ce qui concerne la série 20091107–08, l'observation de la figure 5.41 montre que pour $0.25 \leq \mu \leq 1.0$, la reconstruction varie peu. De plus, dans cet intervalle, les reconstructions sont visuellement satisfaisantes : l'utilisation de la courbe en L conduit donc dans ce cas à une valeur convaincante du paramètre de régularisation.

Il suffit en revanche d'observer la figure 5.40 pour constater que pour $\mu = 0.27$, la reconstruction de la série 20090530–04 est *trop* régularisée : tous les détails de la frontière du grain disparaissent. A l'inverse, le critère de Morozov ($\mu = 2.0$) conduit à

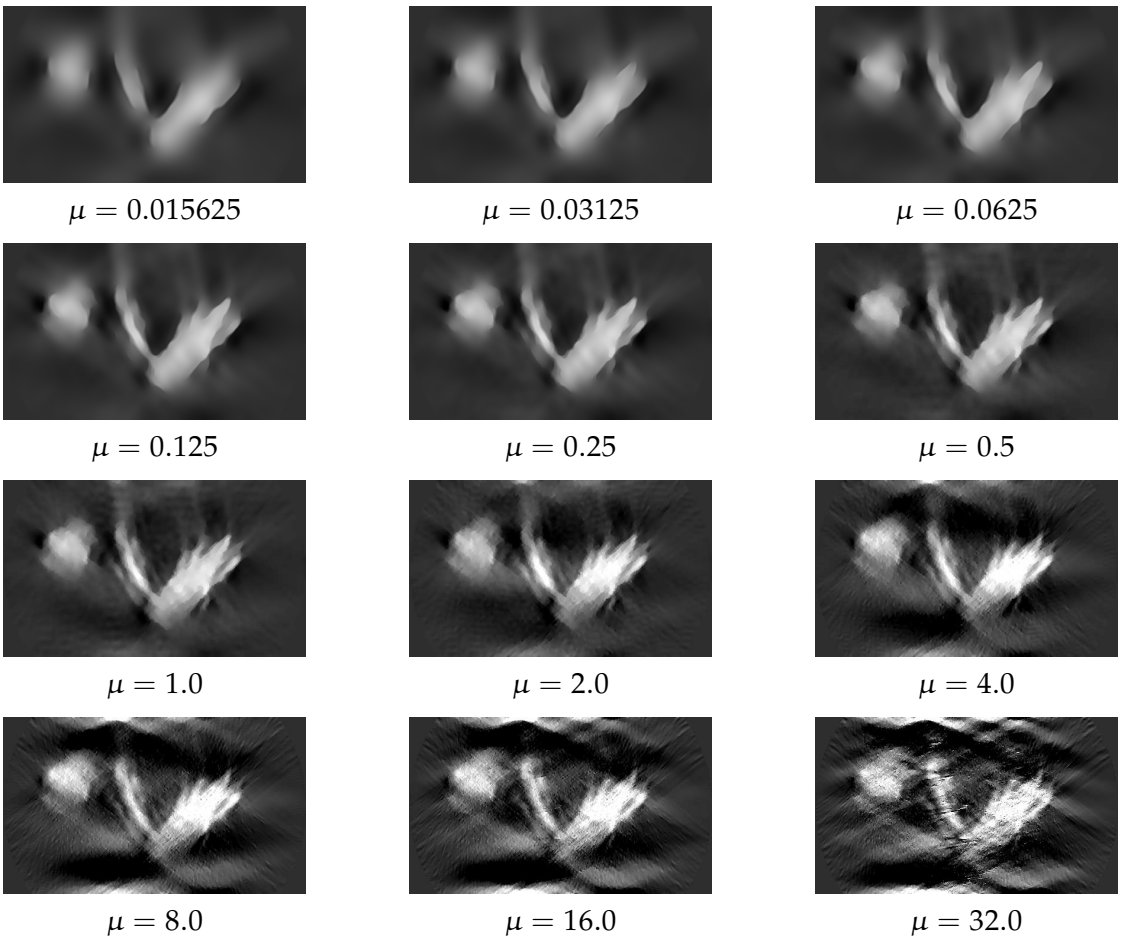


FIG. 5.40: Influence de la valeur du paramètre de régularisation μ sur la reconstruction du sinogramme extrait de la série 20090530–04, et présenté en figure 5.37 (en bas, à gauche).

une reconstruction insuffisamment régularisée. Ces constatations subjectives montrent les limites des critères de choix du paramètre de régularisation. Notons d'ailleurs que si le critère de Morozov est défini sans équivoque, il n'en va pas de même de celui de la courbe en L, puisque le choix de calculer la courbure de la courbe en L tracée en échelle logarithmique est arbitraire.

Considérant que les valeurs de μ données par les critères de Morozov et de la courbe en L sont un encadrement de la « bonne » valeur de μ, on adoptera dans ce qui suit la valeur intermédiaire $\mu = 1.0$.

5.5.3.3 Reconstruction par la méthode `RecPF`

La méthode `RecPF` est mise en œuvre sur les séries 20090530–04 et 20091107–08, avec les valeurs déterminées au paragraphe précédent pour le paramètre de régularisation μ.

Les figures 5.45 et 5.46 présentent quelques coupes des reconstructions ainsi obtenues pour les séries 20090530–04 et 20091107–08, respectivement. Si l'identification sur ces images du contour extérieur des grains de ciment est relativement aisée, il n'en va pas de même de leur structure interne, qui est pourtant bien celle qui nous intéresse (la frontière

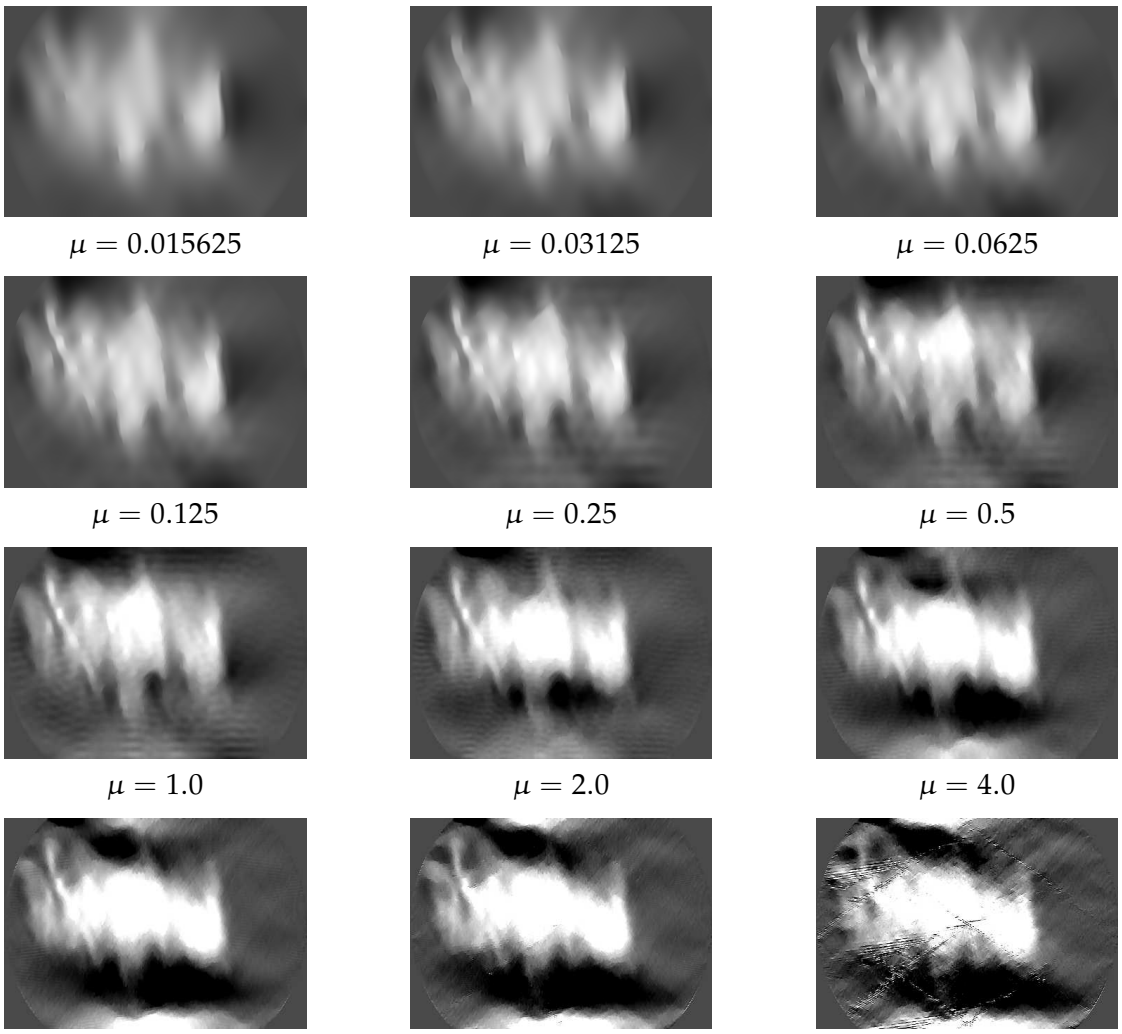


FIG. 5.41: Influence de la valeur du paramètre de régularisation μ sur la reconstruction du sinogramme extrait de la série 20091107–08, et présenté en figure 5.37 (à droite).

externe du grain étant essentiellement créée lors de la préparation de l'échantillon par broyage). Sur les séries d'images en notre possession, la caractérisation du réseau poreux à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres est donc malheureusement hors de portée.

Une analyse *quantitative* de ces images reste toutefois possible, et nous verrons plus loin que les fluctuations de niveau de gris de la reconstruction permettent de révéler la microstructure aux échelles inférieures à celle du voxel.

5.5.3.4 Visualisation 3d des reconstructions

Compte-tenu de l'existence du film supportant les échantillons, ainsi que du bruit de mesure, le champ μ n'est pas rigoureusement nul à l'extérieur de l'objet recons-

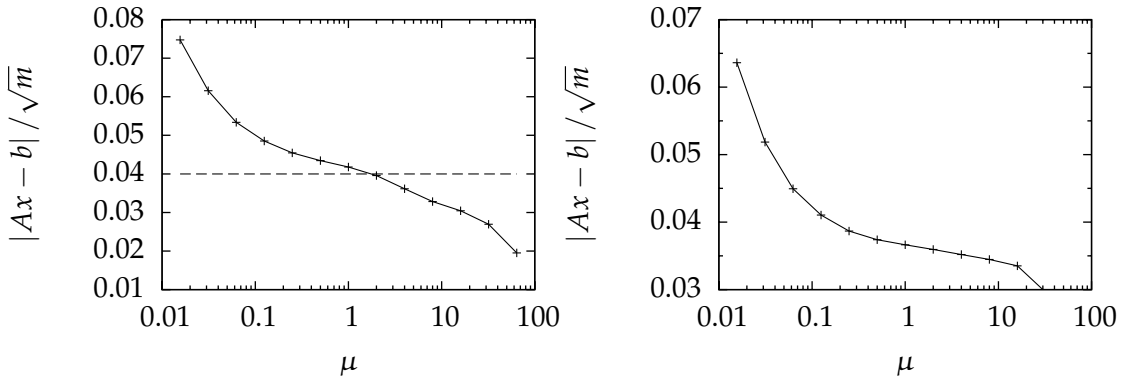


FIG. 5.42: Résidu de la reconstruction convergée en fonction du paramètre de régularisation μ. Dans le cas de la série 20090530–04 (gauche), l'application du critère de Morozov conduit à $\mu \simeq 2.0$. On voit en revanche que dans le cas de la série 20091107–08 (droite), ce critère conduirait à une valeur beaucoup trop élevée de μ (comme le montre la figure 5.41).

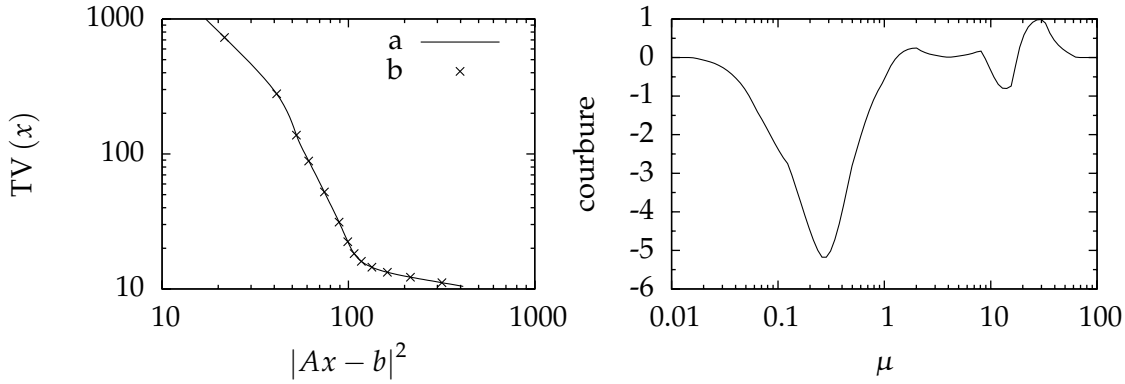


FIG. 5.43: A gauche, représentation de la courbe en L pour la série 20090530–04 (b), ainsi que son ajustement à une spline (a) ; à droite, sa courbure en fonction du paramètre de régularisation μ. L'optimum est obtenu pour $\mu \simeq 0.27$.

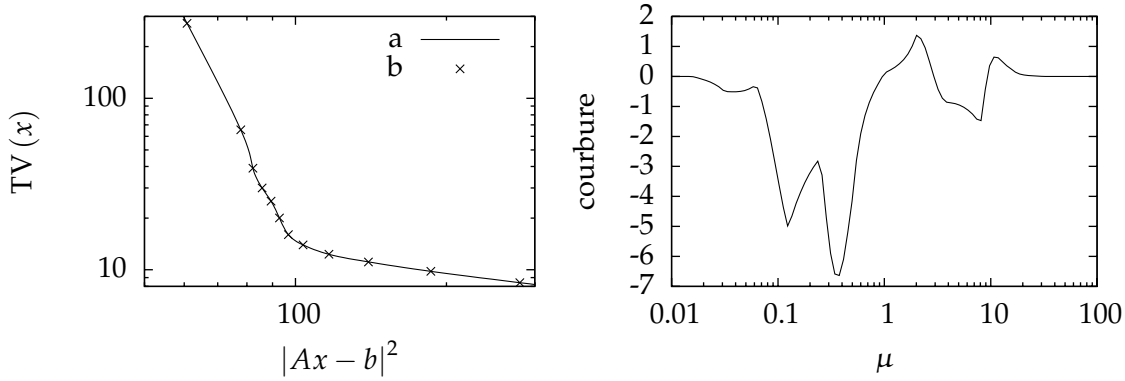


FIG. 5.44: A gauche, représentation de la courbe en L pour la série 20091107–08 (b), ainsi que son ajustement à une spline (a) ; à droite, sa courbure en fonction du paramètre de régularisation μ. L'optimum est obtenu pour $\mu \simeq 0.36$.

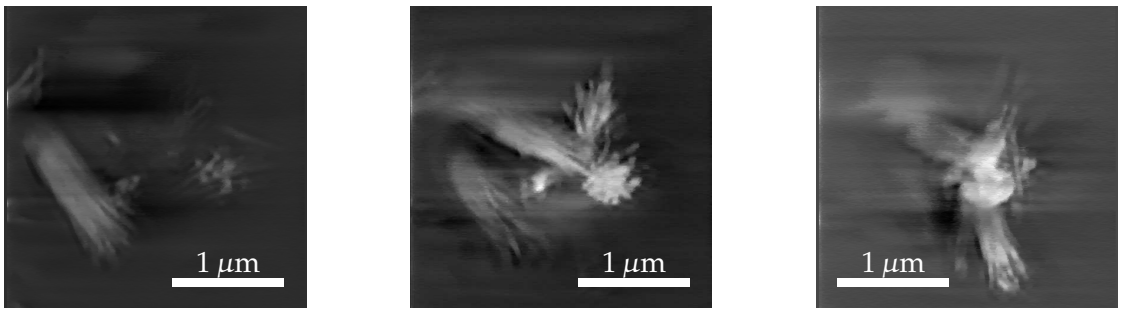


FIG. 5.45: Reconstruction de la série 20090530–04. La figure présente trois coupes de l'objet dans le plan xy du détecteur, à environ 0.25 μm d'intervalle.

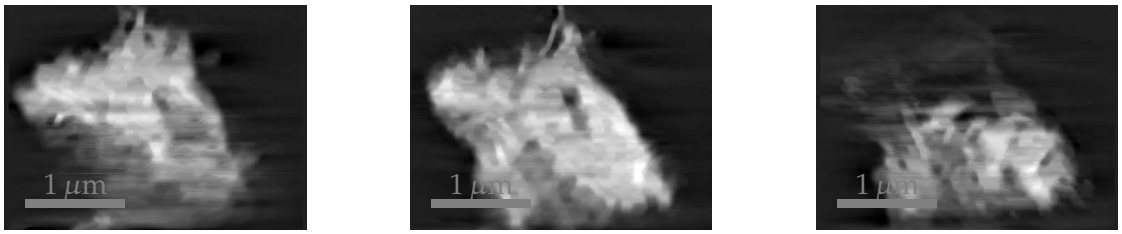


FIG. 5.46: Reconstruction de la série 20091107–08. La figure présente trois coupes de l'objet dans le plan xy du détecteur, à environ 0.30 μm d'intervalle.

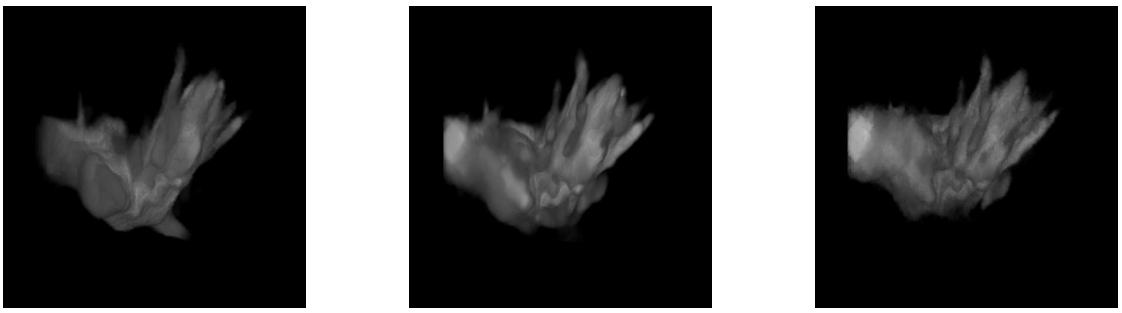
truit ; le contraste entre extérieur et intérieur de l'objet est toutefois suffisamment important pour qu'un simple seuillage de la reconstruction permette de pallier à ce problème. Ce seuillage est nécessaire, puisqu'aussi bien les visualisations tridimensionnelles présentées dans ce paragraphe que les analyses quantitatives exposées au paragraphe suivant nécessitent de pouvoir décider pour chaque voxel de la reconstruction si celui-ci appartient ou non à l'objet reconstruit.

Un seuillage manuel relativement fiable est possible, mais il est préférable de disposer d'un critère objectif pour déterminer la valeur du seuil. On retient pour cela la valeur suivante (Pothuaud *et coll.*, 2000)

$$\mu_0 = \frac{\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \mu\,(x,y,z)\,\left|\nabla\mu\,(x,y,z)\right|^2 \mathrm{d}\,x\,\mathrm{d}\,y\,\mathrm{d}\,z}{\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \left|\nabla\mu\,(x,y,z)\right|^2 \mathrm{d}\,x\,\mathrm{d}\,y\,\mathrm{d}\,z}, \tag{5.33}$$

où $\mu\,(x,y,z)$ est le niveau de gris de la reconstruction au point (x,y,z), et μ_0 est le seuil. Les points situés sur la frontière sont privilégiés par la pondération par le gradient, ce dernier étant évalué classiquement par convolution avec la dérivée d'un noyau gaussien (Koenderink, 1984).

En théorie, cette formule permet de travailler directement en trois dimensions, et d'obtenir une unique valeur du seuil pour une reconstruction donnée. Cependant, au cours de sa reconstruction, chaque coupe de l'objet dans le plan xz est traitée de façon indépendante. Il en résulte une certaine inhomogénéité de la reconstruction dans la direction yy, qui se traduit sur les images des figures 5.45 et 5.46 par l'apparition de « stries » horizontales, qui faussent l'évaluation de la dérivée partielle $\partial_y\mu$.



$\mu = 0.27$ (courbe en L) $\mu = 1.0$ (intermédiaire) $\mu = 2.0$ (Morozov)

FIG. 5.47: Comparaison de la reconstruction de l'un des grains de ciment de la série 20090530–04 pour plusieurs valeurs du paramètre de régularisation μ (le grain est vu sous l'angle $\theta = 30°$). La reconstruction obtenue avec $\mu = 0.27$ est trop régularisée, et une bonne partie des détails de la surface du grain ont disparu. Avec $\mu = 2.0$ au contraire, la reconstruction présente des artefacts plus importants.

Il est donc préférable d'appliquer le critère (5.33) coupe par coupe (le gradient $\nabla\mu$ étant calculé dans le plan xz). On obtient alors une série de valeurs pour le seuil, dont on prend la moyenne. Ainsi seuillées, les reconstructions peuvent être visualisées en trois dimensions (figures 5.48 et 5.49), ce qui permet notamment de contrôler leur cohérence avec les projections initiales.

En ce qui concerne la reconstruction de la série 20090530–04, nous avons vu qu'une incertitude relative au choix du paramètre de régularisation μ. Sur la figure 5.47 sont juxtaposées les reconstructions de l'un des grains de ciment de la série 20090530–04, pour les trois valeurs de μ proposées précédemment. On constate que – visuellement au moins –, la valeur $\mu = 1.0$ constitue un bon compromis entre justesse et régularité de la reconstruction. Les vues rassemblées sur la figure 5.48 sont obtenues avec cette valeur intermédiaire. Ce choix peut sembler quelque peu arbitraire. Nous verrons toutefois que les analyses quantitatives proposées au paragraphe 5.6.3 sont peu sensibles à la valeur de μ.

Nous avons déjà mentionné que la reconstruction de la série 20091107–08 était moins sensible à la valeur du paramètre μ, et on s'en tiendra donc à celle déterminée par la méthode de la courbe en L (voir figure 5.44). Plusieurs vues de la reconstruction de cette série sont présentées en figure 5.49.

5.6 Exploitation quantitative des reconstructions

5.6.1 Position du problème

Il est évident que les reconstructions tridimensionnelles des figures 5.48 et 5.49 ne constituent pas une fin en elles-mêmes, et il est capital de *quantifier* ces images. Un tel but est en théorie atteignable, puisque la reconstruction tridimensionnelle correspond à la carte $(x, y, z) \mapsto \mu(x, y, z)$ des coefficients d'absorption linéaires (voir paragraphe

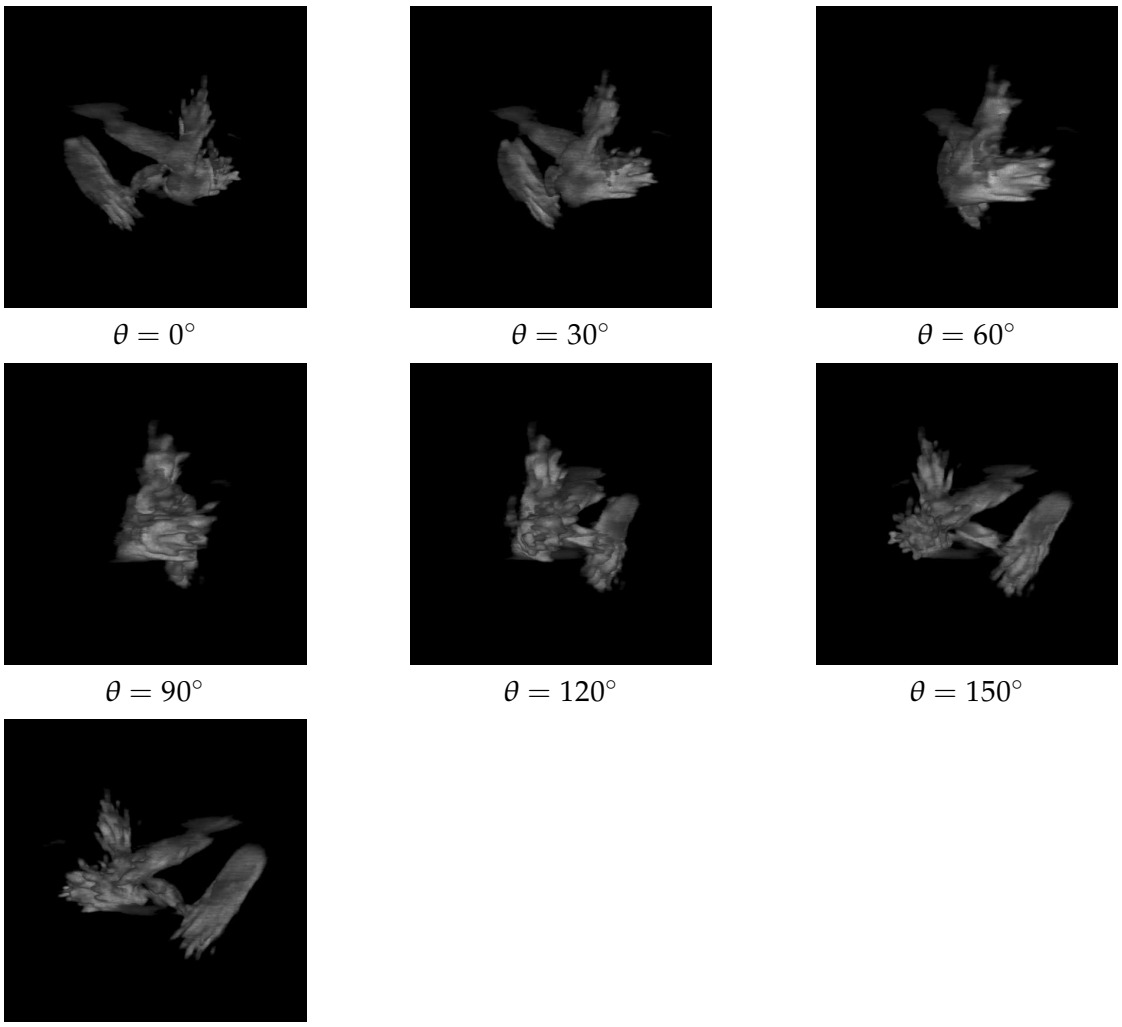


FIG. 5.48: Reconstruction tridimensionnelle de la série 20090530–04.

5.1.1). En l'absence d'artefacts et de bruit, les niveaux de gris de la reconstruction sont donc directement liés à la composition chimique locale de l'échantillon.

La résolution d'une expérience de tomographie étant finie, il s'agit plutôt ici d'une composition chimique *moyenne*, à l'échelle du voxel. Si la résolution est suffisamment fine, et si l'échantillon est constitué de plusieurs phases homogènes, la composition moyenne (donc le niveau de gris) varie peu d'un voxel à l'autre (au sein d'une même phase). Une segmentation de l'image tridimensionnelle est alors possible, chaque voxel étant attribué de façon univoque (sur la base de son niveau de gris, éventuellement pondéré par d'autres descripteurs locaux de l'image (Tariel, 2009)) à l'une des phases en présence. Dans ce cas, on peut notamment étudier directement les *interfaces* de l'échantillon, par exemple en simulant une expérience de diffusion aux petits angles (Pothuaud *et coll.*, 2000).

Dans le cas présent, la résolution des images est trop « grossière » (au vu des échelles d'espace que l'on cherche à caractériser) pour en permettre la segmentation. S'il est pos-

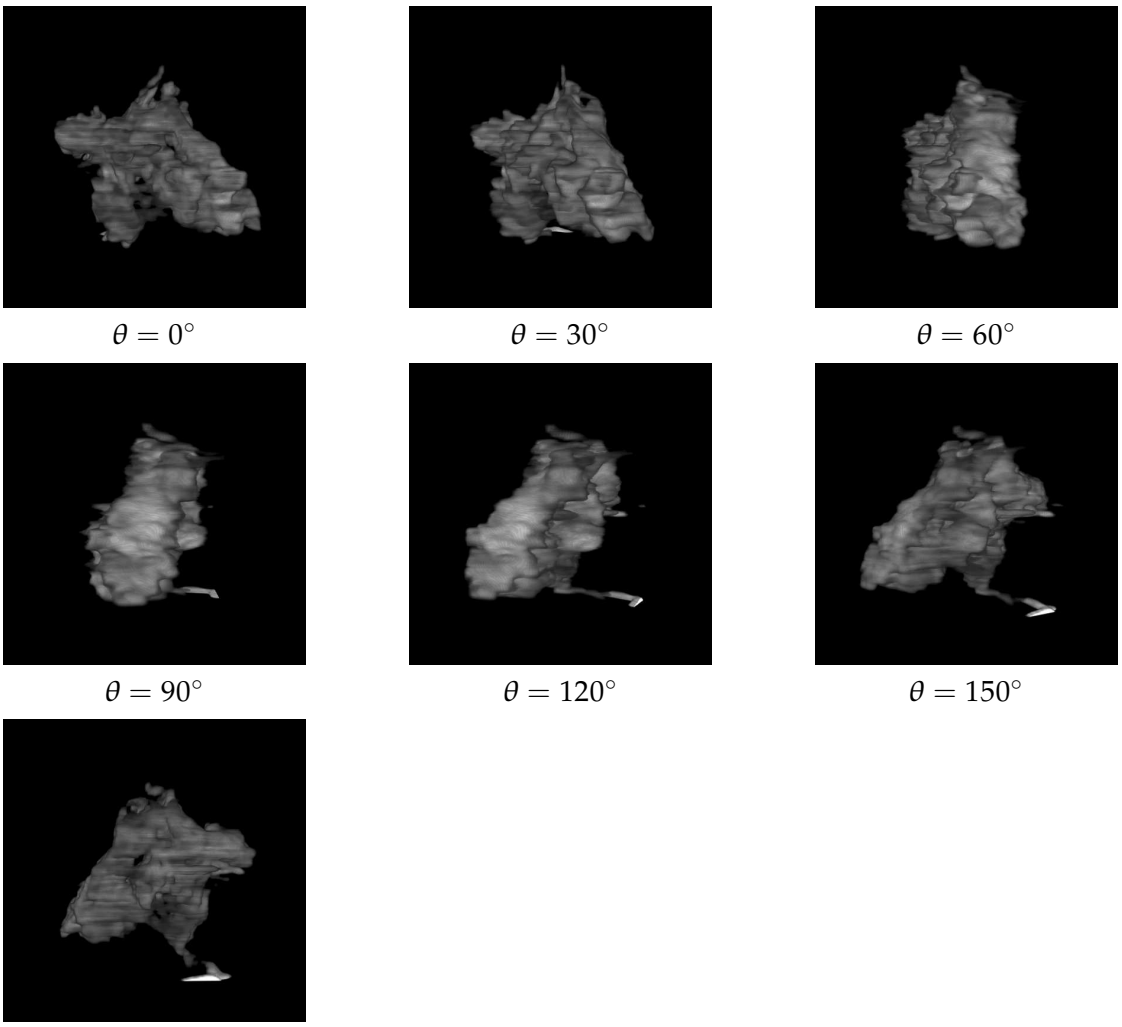


FIG. 5.49: Reconstruction tridimensionnelle de la série 20091107–08.

sible de distinguer l'enveloppe externe des grains de ciment obtenus par broyage, on ne peut en revanche pas isoler leur réseau poreux interne. Dans l'état actuel des techniques de nanotomographie, on doit donc renoncer à toute segmentation des reconstructions proposées ici.

Cela ne signifie toutefois pas que l'analyse quantitative des images obtenues est impossible, mais simplement qu'elle doit se baser sur l'interprétation directe des valeurs locales du niveau de gris. Un exemple d'une telle analyse « en niveaux de gris » est présenté au paragraphe 5.6.2, dans lequel on montre que même si l'interface n'est pas résolue, le calcul du spectre de diffusion aux petits angles reste accessible.

Appliquée aux reconstructions des séries 20090530–04 et 20091107–08, cette technique conduit à une première analyse quantitative des images, dont les résultats seront présentés au paragraphe 5.6.3.

5.6.2 Calcul du spectre de diffusion aux petits angles d'une reconstruction en niveaux de gris

On montre dans ce paragraphe que la résolution limitée du dispositif expérimental de nanotomographie n'empêche en rien le calcul du spectre de diffusion des reconstructions. On considère pour cela les échantillons comme des solides poreux à matrice *homogène*, et on *admet* que dans les reconstructions, le niveau de gris d'un voxel correspond à la valeur moyenne volumique (sur ce voxel) du coefficient d'absorption linéaire local.

On note Ω le volume occupé par l'échantillon, et $\mathcal{W}$ celui occupé par un voxel de référence (centré à l'origine). Soit $\mathbf{x} \mapsto \chi_s(\mathbf{x})$ la fonction indicatrice de la phase solide, et $\mathbf{x} \mapsto w(\mathbf{x})$ celle du voxel de référence. En notant μ_s le coefficient d'absorption linéaire de la phase solide, on voit que la carte $\mathbf{x} \mapsto \mu(\mathbf{x})$ a pour expression

$$\mu(\mathbf{x}) = \mu_s \chi_s(\mathbf{x}),$$

tandis que le niveau de gris $\mu^{\text{rec}}(\mathbf{x})$ dans la reconstruction est la moyenne sur le voxel centré en ce point

$$\mu^{\text{rec}}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_s}{|\mathcal{W}|} \int_{\mathbb{R}^3} w(\mathbf{y}-\mathbf{x}) \chi_s(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 y,$$

où $\mathbf{x} \mapsto w(\mathbf{x})$ désigne la fonction indicatrice du voxel de référence. La reconstruction est donc directement proportionnelle à la fraction volumique locale $f_s(\mathbf{x})$ (mesurée sur un voxel) de la phase solide

$$\mu^{\text{rec}}(\mathbf{x}) = \mu_s f_s(\mathbf{x}), \qquad f_s(\mathbf{x}) = \frac{1}{|\mathcal{W}|} \int_{\mathbb{R}^3} w(\mathbf{y}-\mathbf{x}) \chi_s(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3 y.$$

A l'aide de l'égalité de Parseval, combinée à l'expression classique de la transformée de Fourier d'un produit de convolution, on aboutit aisément à l'expression suivante du spectre de puissance $\left|\hat{f}_s\right|^2$ de la reconstruction

$$\left|\hat{f}_s(\mathbf{k})\right|^2 = |F_{\mathcal{W}}(\mathbf{k})|^2 \, |\hat{\chi}_s(\mathbf{k})|^2, \qquad F_{\mathcal{W}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{|\mathcal{W}|} \int_{\mathbb{R}^3} w(\mathbf{x}) \exp(-\imath \mathbf{k}\cdot\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3 x,$$

où $F_{\mathcal{W}}$ désigne le facteur de forme du voxel

$$F_{\mathcal{W}}(k_x, k_y, k_z) = \operatorname{sinc}\frac{k_x \Delta x}{2} \operatorname{sinc}\frac{k_y \Delta y}{2} \operatorname{sinc}\frac{k_z \Delta z}{2},$$

où Δx (resp. $\Delta y, \Delta z$) désigne la taille du voxel dans la direction xx (resp. yy, zz).

On reconnaît en $|\hat{\chi}_s|^2$ l'expression, à un facteur près, du spectre de diffusion réel I de l'échantillon. Si le milieu est statistiquement isotrope, ce spectre ne dépend que de la norme k du vecteur d'onde $\mathbf{k}$, et la moyenne isotrope du spectre de puissance de la reconstruction est

$$P^{\text{rec}}(k) = |F_{\mathcal{W}}(k)|^2 \, I(k), \qquad F_{\mathcal{W}}(k) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\mathbf{n}|=1} F_{\mathcal{W}}(k\mathbf{n}) \, \mathrm{d}^2 n. \tag{5.34}$$

En conclusion, le spectre de diffusion de l'échantillon considéré peut être estimé en calculant la moyenne angulaire du spectre de puissance de la reconstruction *en niveaux de gris*. Ce calcul est effectué en deux temps : *i.* on calcule tout d'abord, par

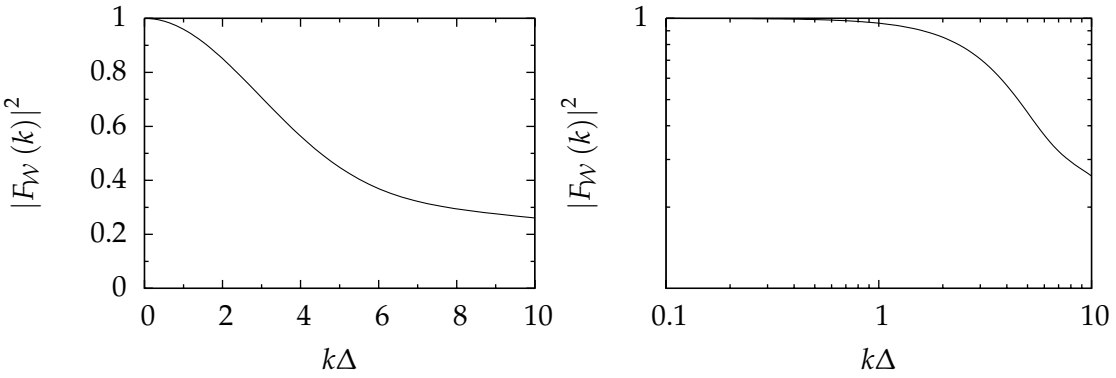


FIG. 5.50: Facteur de forme isotrope d'un voxel carré ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$), en échelles linéaire (gauche) et logarithmique (droite). On voit que pour $k\Delta = \pi$ (qui correspond d'après le théorème de Shannon à la valeur supérieure pour laquelle le spectre de diffusion peut être calculée), la correction à appliquer dans la formule (5.34) pour le calcul du spectre de diffusion à partir du spectre de puissance n'est pas négligeable.

méthode de Monte-Carlo, la moyenne isotrope de l'autocorrélation (dans l'espace réel) de l'échantillon, soit $\gamma(r)$, puis *ii.* on évalue la transformée de Fourier (isotrope, tridimensionnelle) de cette autocorrélation. On doit finalement diviser le résultat par le facteur de forme isotrope du voxel, cette dernière correction n'étant pas négligeable (voir figure 5.50).

5.6.3 Application aux séries 20090530–04 et 20091107–08

Il est paradoxal de chercher à calculer le spectre de diffusion aux petits angles (c'est-à-dire à quantifier les fluctuations des niveaux de gris de l'image tridimensionnelle) d'une reconstruction dont on a artificiellement limité la variation totale (c'est-à-dire précisément ces fluctuations). On peut donc légitimement douter de la fiabilité des spectre calculés par la méthode du paragraphe 5.6.2. Fort heureusement, on constate expérimentalement que la régularisation adoptée n'affecte que peu l'allure générale du spectre cherché.

Pour le voir, on considère à nouveau les trois reconstructions différentes de la série 20090530–04, et en vue de limiter les temps de calculs, on se restreint au seul grain représenté sur la figure 5.47. Cette région correspond à un volume $200 \times 200 \times 125$ pixels^3.

Sur le graphe de la figure 5.51 (gauche) sont superposées les fonctions d'autocorrélation de ces trois reconstructions. L'influence du poids du terme de régularisation y est manifeste, et laisse craindre que le spectre de diffusion ne soit lui aussi fortement affecté. Les calculs rassemblés sur le graphe de la figure 5.51 (droite) montrent qu'il n'en est rien : quoique sensiblement différents, les trois spectres obtenus par la méthode du paragraphe 5.6.2 présentent la même allure générale, avec deux régimes algébriques, la transition se situant autour de $q = 0.01\ \mathring{A}$.

Pour les faibles valeurs de q ($q \leq 0.01\ \mathring{A}$), on observe un régime de Porod en q^{-4}, signature de l'enveloppe extérieure du grain de ciment. Celle-ci est d'origine artificielle,

du fait de la préparation des échantillons par broyage ; cette partie du spectre de diffusion ne doit donc pas être prise en compte. Pour les grandes valeurs de q ($q \geq 0.01\,\AA$) l'exposant du régime algébrique dépend de la valeur du paramètre de régularisation μ. Dans les trois cas, il se distingue nettement de la valeur -4 correspondant au régime de Porod, sa valeur étant voisine de -3.2. On peut donc affirmer que ce n'est pas une interface lisse qui crée le spectre observé dans cette région.

Le régime algébrique aux grands q est en fait dû aux fluctuations locales de niveau de gris *à l'intérieur du grain*. Pour le montrer, il suffit de supprimer ces fluctuations en seuillant les reconstructions (voir figure 5.52). On obtient alors une reconstruction auxiliaire, binaire, pour laquelle le spectre de diffusion est dû uniquement à la géométrie de l'enveloppe externe du grain. Ce spectre est calculé de la même façon que précédemment, et représenté sur la figure 5.53. Il diffère du spectre établi sur la même reconstruction, en conservant les fluctuations des niveaux de gris, auxquelles on peut donc attribuer l'origine du régime algébrique en $q^{-3.2}$.

5.6.4 Conséquences pour la microstructure du C–S–H

Les résultats précédents sont intéressants, car il est classique pour les pâtes de ciment d'observer en diffusion aux petits angles un exposant entre -3 et -4 dans cette gamme de q (voir le paragraphe 4.2). Il a été montré ci-dessus que ce sont les fluctuations du niveau de gris qui expliquent ce spectre. Ces fluctuations traduisent sous forme moyennée des variations de la microstructure sur des distances inférieures à la taille des voxels (donc de l'ordre de quelques nanomètres).

Or, l'existence de domaines cristallins nanométriques a récemment été démontrée expérimentalement par diffraction des rayons X (Skinner *et coll.*, 2010). Ces auteurs évaluent la taille des domaines de cohérence à environ 3.5 nm, ce qui est compatible avec les observations faites dans le présent travail. Ils voient toutefois dans l'observation de ces domaines la confirmation de l'existence des globules défendus par Allen *et coll.* (1987) et Jennings (2008). Cette dernière explication n'est pas satisfaisante, car, comme nous l'avons vu au chapitre 4, un tel modèle ne peut rendre compte des spectres de diffusion algébriques observés dans les pâtes de ciment.

Ces considérations nous conduisent à rejeter l'hypothèse granulaire, au profit d'un modèle dans lequel le C–S–H est une phase *continue*, dont les fluctuations locales de densité sont à l'origine du spectre algébrique observé, et sont corrélées sur des distances de l'ordre de 3.5 nm. Il est important de noter que (contrairement au modèle globulaire), une telle microstructure est *réalisable*. La confirmation expérimentale de cette hypothèse dépend de l'amélioration de la résolution des techniques d'investigation.

***

Dans ce chapitre, des pâtes de ciment hydratées ont été observées par microscopie X. Le choix d'une telle technique d'observation réside dans le fait que l'épaisseur de l'échantillon peut (contrairement à la microscopie électronique en transmission, par exemple) être relativement importante, la structure nanométrique du réseau poreux étant alors préservée lors de la préparation des échantillons.

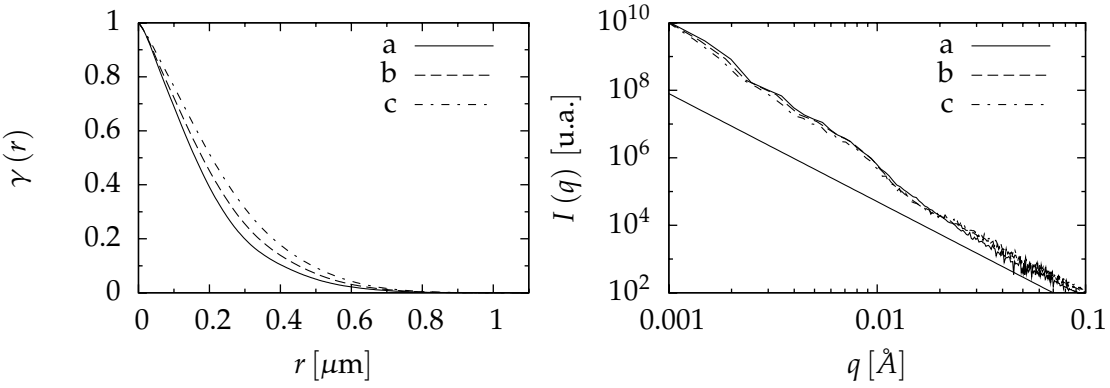


FIG. 5.51: Influence de la valeur du paramètre de régularisation μ sur les corrélations à deux points de la reconstruction de la série 20090530–04. A gauche, dans l'espace direct, à droite, l'estimation correspondante du spectre de diffusion (la droite représente le comportement algébrique $q^{-3.2}$). Pour les deux graphes, les courbes a, b, et c prises dans cet ordre correspondent à $\mu = 0.27$, $\mu = 1.0$, $\mu = 2.0$.

FIG. 5.52: On supprime les fluctuations des niveaux de gris dans les reconstructions en affectant la valeur 1 à tous les voxels dont le niveau de gris est supérieur au seuil déterminé par la formule (5.33), et 0 aux autres voxels. A gauche, la reconstruction initiale, et à droite, la reconstruction ainsi seuillée.

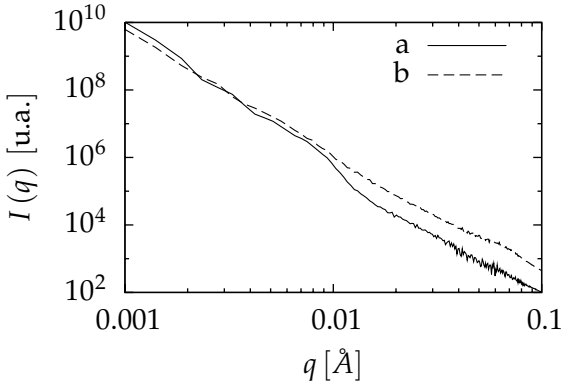


FIG. 5.53: Comparaison des spectres de diffusion engendrés par la reconstruction tridimensionnelle de la figure 5.47, avant et après seuillage. Le spectre engendré par les fluctuations de niveau de gris et la rugosité de la frontière (courbe a, calculée sur l'image en niveaux de gris) diffère très sensiblement de celui engendré par la seule frontière (courbe b, calculée sur l'image seuillée).

Avec une résolution annoncée de l'ordre de 20 nm, et un porte-échantillon rotatif, le microscope à plein champ (Bessy II/U41) utilisé pour ces observations laissait entrevoir l'espoir d'accéder directement, et en trois dimensions, au réseau poreux nanométrique des C–S–H. L'expérience a prouvé que ce projet était quelque peu ambitieux, et ce pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, le dispositif expérimental lui-même présente d'inévitables limitations, parmi lesquelles on peut citer d'une part la faible profondeur de champ qui entraîne une perte de netteté pour les grands angles de rotation, et d'autre part l'encombrement géométrique du porte-échantillon, dont la rotation est limitée, au mieux, à $\pm 70^\circ$ (mais le plus souvent à $\pm 40^\circ$). Si la seconde est irrémédiable (puisque intimement liée à la conception même du microscope [5]), il n'en va pas de même de la première. En effet, à l'heure actuelle, les reconstructions tomographiques sont calculées en admettant que les images résultent d'une projection *parallèle*. Cette hypothèse simplificatrice, vérifiée avec une excellente approximation (Weiß *et coll.*, 2000) pour les faibles angles de rotation, ne peut rendre compte de la sortie de l'échantillon de la zone de netteté (voir figure 5.8). Il faut pour cela recourir à une description exacte du trajet suivi par chaque rayon illuminant l'objet (lancer de rayon). L'opérateur linéaire intervenant dans les méthodes algébriques décrites au paragraphe 5.5.1.2 est alors modifié, mais pas les algorithmes permettant son inversion ni sa régularisation. Une telle approche est tout à fait envisageable, puisque le microscope à plein champ utilisé ici a déjà fait l'objet d'une modélisation par lancer de rayons (Schäfers, 2008; Guttmann *et coll.*, 2009).

Ensuite, si la capacité à traverser un échantillon épais est l'un des atouts majeurs de la microscopie X, cette épaisseur pénalise fortement le traitement numérique des séries tomographiques. En effet, bien que les problèmes théoriques (alignement, reconstruction) soulevés par les expériences présentées dans ce chapitre soient en tous points semblables à ceux qui se posent en tomographie électronique, les solutions proposées pour cette technique (Frank, 2005) ne sont pas nécessairement directement transposables au cas présent, puisque bon nombre d'entre elles font l'hypothèse implicite d'un échantillon mince.

C'est le cas par exemple des méthodes d'alignement par marqueurs virtuels (Brandt *et coll.*, 2001a; Castaño-Díez *et coll.*, 2008; Sorzano *et coll.*, 2009), qui semblent de loin les plus prometteuses en tomographie électronique, et n'ont pourtant donné sur nos séries d'images que des résultats mitigés. Clairement, des développements spécifiques relatifs à l'alignement sont nécessaires. En l'absence de tels développements, l'inclusion (dans l'échantillon ou son film support) de particules sphériques en or semble être, lorsqu'elle est praticable, la meilleure solution.

C'est également le cas de la reconstruction, dont il est bien connu qu'elle contient des artefacts (allongement des objets dans le sens de l'axe optique) lorsque la série tomographique est incomplète. Si l'échantillon est suffisamment mince, ces artefacts restent limités, et il est possible de produire des reconstructions tout à fait convaincantes à l'aide de méthodes classiques (la méthode de rétroprojection filtrée est implémentée par défaut dans le programme IMOD, couramment utilisé en biologie). Lorsque l'échantillon est épais, les artefacts peuvent rendre les reconstructions inexploitables, et il devient alors

[5] Signalons à ce propos que la conception du nouveau microscope X à l'*Advanced Light Source* de Berkeley prévoit que les échantillons soient placés dans des tubes capillaires, la rotation complète étant alors possible (Kilcoyne *et coll.*, 2010).

nécessaire d'introduire une information a priori sur ces reconstructions, pour compenser l'information manquante dans les projections. C'est le rôle du terme de régularisation proposé par Yang *et coll.* (2010) dans leur méthode `RecPF`. Les reconstructions sont significativement améliorées, au prix de l'introduction d'une part d'arbitraire : nous avons montré qu'un critère de choix objectif du paramètre de régularisation μ reste à définir.

Il n'en reste pas moins que les expériences présentées ici constituent une première dans la science des matériaux cimentaires. A ce titre, les travaux présentés ici sont exploratoires, et les résultats – bien que très encourageants – nécessairement incomplets. En l'absence de toute autre référence, nous avons tenté autant que possible de corréler les images présentées ici à des expériences plus classiques de diffusion des rayons X aux petits angles.

Dans un premier temps, nous avons proposé une méthode de calcul du spectre de diffusion à partir des projections. Dans cette méthode, à notre connaissance originale, *aucune approximation* n'est consentie en ce qui concerne l'épaisseur de l'échantillon. Très rapide et systématique (puisque l'alignement n'est pas nécessaire), elle peut être effectuée pendant l'acquisition même des projections, et permettre de détecter un éventuel problème dans l'expérience. Nous avons montré sa fiabilité en comparant les spectres obtenus par le calcul à ceux déterminés expérimentalement, l'accord étant excellent. Compte-tenu des gammes de q explorées, ce calcul se rapproche d'une expérience de type *Ultra-Small Angle Scattering* (USAXS) avec l'avantage d'être beaucoup moins délicate à mettre en œuvre. De plus, des calculs de spectre de diffusion *anomale* sont envisageables (la technique restant à tester dans ce cas).

Dans un second temps, nous avons procédé à la reconstruction tridimensionnelle des échantillons. Grâce à l'utilisation d'une méthode de régularisation appropriée, les reconstructions obtenues sont convaincantes. Leur résolution est toutefois insuffisante pour permettre une analyse directe du réseau poreux de la phase C–S–H. Puisque la segmentation de ces images tridimensionnelles n'était pas possible, nous avons adopté une approche originale, consistant à exploiter directement les fluctuations de ses niveaux de gris. Une telle approche *doit* alors prendre en compte la physique qui a conduit à la formation des images étudiées. C'est ainsi que nous avons pu déterminer le spectre de diffusion aux petits angles de l'un des échantillons observés *sans connaître la structure exacte du réseau poreux*. Même dans des cas plus favorables où la segmentation est possible, l'analyse quantitative de l'image en niveaux de gris ne doit pas être négligée, puisque, comme tout traitement, la segmentation entraîne une perte d'information.

Les apports de ce chapitre sont essentiellement méthodologiques, et les travaux qui y sont présentés permettent de mieux cerner les algorithmes qui fonctionnent, ainsi que les besoins en développements théoriques. Ils nous ont également permis de faire progresser notre connaissance des matériaux cimentaires, puisque l'analyse des reconstructions obtenues nous a conduit à formuler l'hypothèse que le C–S–H est une phase continue, présentant un ordre cristallin local à l'échelle de quelques nanomètres, et dont les fluctuations à ces mêmes échelles sont à l'origine du régime algébrique de son spectre de diffusion. Ces résultats préliminaires devront être confirmés par de nouvelles observations, l'expérience acquise au long de ce chapitre constituant un atout précieux.

Chapitre 6

Homogénéisation numérique par transformée de Fourier rapide

Les calculs présentés aux chapitres 2 et 3 on montré l'intérêt d'estimer les propriétés mécaniques macroscopiques d'un système hétérogène à l'aide de méthodes variationnelles basées sur le principe de Hashin et Shtrikman. Le choix d'un champ de polarisation constant par phase conduit aux bornes classiques de Hashin et Shtrikman (ou aux estimations de Mori et Tanaka), qui ne peuvent rendre compte d'un certain nombre de détails de la microstructure (comme par exemple la distribution de tailles des pores, ou l'anisotropie locale). L'amélioration de ces bornes et estimations passe donc nécessairement par l'adoption d'un champ de polarisation plus riche.

Dans les chapitres 2 et 3, le parti pris est celui de l'enrichissement minimal du champ de polarisation, au sens où la complexité introduite (champ polynomial par inclusion) est strictement nécessaire pour que les bornes obtenues se distinguent de celles de Hashin et Shtrikman. Malgré cet effort de simplicité, la méthode des inclusions polarisées ainsi mise au point devient semi-numérique, puisque le système linéaire auquel elle conduit doit être résolu à l'aide d'un ordinateur, sur une configuration donnée ; la taille de ce système reste néanmoins modeste.

Il est bien entendu toujours possible de procéder à un calcul numérique *complet* de la microstructure, par les méthodes traditionnelles (éléments finis, éléments de frontière). Une telle approche n'est généralement pas désirable, pour trois raisons. Premièrement, le calcul (assemblage et inversion du système) et sa préparation (maillage) peuvent être très lourds, ce qui est pénalisant dans une approche statistique, où plusieurs réalisations d'un même milieu désordonné doivent être calculées. Deuxièmement, l'automatisation complète des tâches n'est bien souvent pas possible, une intervention humaine ponctuelle (par exemple, pour corriger le maillage généré automatiquement) s'avérant fréquemment nécessaire. Troisièmement, la solution « exacte » (aux erreurs de discrétisation près) fournie par le calcul complet est la plupart du temps trop riche pour permettre une bonne compréhension qualitative de l'influence respective, sur les propriétés mécaniques macroscopiques, des divers paramètres microstructurels.

Il existe toutefois des cas où une telle richesse de la solution est recherchée. Ainsi, les expériences de nanotomographie présentées au chapitre 5 ne permettent pas d'isoler des inclusions, et la méthode des inclusions polarisées perd donc toute sa pertinence. De même, en homogénéisation non-linéaire, la localisation des déformations doit être

saisie avec précision (Willot, 2007). Dans les deux cas, un calcul mécanique complet est souhaitable, et si les éléments finis (Kanit *et coll.*, 2003; Annapragada *et coll.*, 2007; Kari *et coll.*, 2007) ou de frontière (Liu *et coll.*, 2005) ont été employés avec un certain succés en élasticité linéaire, le domaine non-linéaire leur reste en pratique difficilement accessible. A l'inverse, les méthodes basées sur la transformée de Fourier rapide sont particulièrement adaptées au calcul (linéaire ou non) des milieux fortement hétérogènes. Depuis l'article fondateur de Moulinec et Suquet (1994), ces méthodes n'ont cessé de croître en popularité ; elles sont aujourd'hui appliquées sans difficulté majeure à des milieux rigides-plastiques (Bilger *et coll.*, 2007) ou visco-plastiques (Idiart *et coll.*, 2009).

La supériorité du schéma numérique de Moulinec et Suquet sur les approches traditionnelles tient à plusieurs raisons. Il est tout d'abord formulé naturellement dans le cadre de l'homogénéisation périodique ; or, il est bien connu (Kanit *et coll.*, 2003) que les estimations des propriétés homogénéisées établies avec des conditions aux limites périodiques sont moins sensibles à la taille du volume statistique que leurs contreparties issues des conditions aux limites classiques de Hill. Les calculs sont par ailleurs effectués sur une grille régulière, ce qui réduit au minimum leur préparation (maillage), et permet en outre d'envisager un couplage direct entre une technique d'imagerie tridimensionnelle (telle que tomographie) et un calcul mécanique de l'échantillon observé (il suffit alors d'associer à chaque niveau de gris de l'image tridimensionnelle les propriétés mécaniques du matériau sous-jacent). Notons que le calcul sur une grille rend par ailleurs superflu le stockage en mémoire de la géométrie du maillage, ce qui autorise la résolution de problèmes comportant un nombre de degrés de liberté bien plus important que par la méthode des éléments finis.

Dans sa forme la plus élémentaire, la méthode de Moulinec et Suquet (1994, 1998) est d'une remarquable simplicité. Elle a depuis fait l'objet de divers développements permettant notamment d'accélérer sa convergence (Eyre et Milton, 1999; Vinogradov et Milton, 2008). Elle présente toutefois le défaut de ne pas être appliquable aux matériaux hétérogènes à contraste infini (milieux poreux ou composites renforcés par des inclusions rigides). Le schéma proposé par Michel *et coll.* (2001) permet, par l'introduction d'un Lagrangien augmenté, de traiter ces cas, au prix toutefois d'un accroissement significatif de la complexité de l'algorithme.

Tous ces schémas ont en commun de travailler sur une discrétisation en voxels de la microstructure étudiée, aucune discrétisation explicite des interfaces n'étant nécessaire. Si cette caractéristique est souvent présentée comme un atout, elle implique également (lorsque le milieu est fortement hétérogène) que bon nombre des voxels constitutifs du modèle de calcul sont *hétérogènes* (c'est-à-dire traversés par au moins une interface). Quelles caractéristiques mécaniques doit-on leur affecter ? A notre connaissance, aucune réponse n'a été apportée à cette question, pourtant cruciale, car elle gouverne la précision des résultats (de même qu'une discrétisation fidèle des interfaces gouverne la précision des calculs par éléments finis).

Le schéma de Moulinec et Suquet est basé sur la discrétisation de l'équation de Lippmann-Schwinger périodique : bien que celle-ci n'apparaisse jamais de façon explicite dans sa formulation, la notion de polarisation est donc sous-jacente. L'expérience acquise au cours des chapitres 2 et 3 suggère naturellement de rendre plus explicite cette référence à la polarisation, en remplaçant l'équation de Lippmann-Schwinger par le principe de Hashin et Shtrikman. On obtient ainsi la formulation variationnelle d'un nouveau schéma numérique d'homogénéisation par transformée de Fourier, dont un examen

approfondi montre qu'il dépasse le simple exercice de style. Bien que similaire par sa simplicité, le nouveau schéma obtenu diffère profondément par ses propriétés de celui de Moulinec et Suquet. Dans ce qui suit, ces deux schémas seront notés respectivement `FFT-HS` (pour Hashin et Shtrikman) et `FFT-LS` (pour Lippmann-Schwinger).

Le schéma `FFT-HS` se distingue du schéma `FFT-LS` sur les points suivants. Sous réserve que le milieu de référence soit choisi de façon adéquate, `FFT-HS` conduit tout d'abord à une *borne* sur le tenseur d'élasticité homogénéisé, alors que `FFT-LS` ne fournit en toute rigueur qu'une *estimation*. Il converge ensuite en toutes circonstances (y compris en présence de pores ou d'inclusions rigides), sans que l'introduction d'un lagrangien augmenté ne soit nécessaire ; l'expérience montre de plus que la convergence est plus rapide (parfois de plusieurs ordres de grandeur) que celle du schéma `FFT-LS`. Enfin, il fournit une réponse cohérente sur le plan énergétique à la question concernant les propriétés mécaniques équivalentes à affecter à un voxel hétérogène. Ces propriétés remarquables font de la formulation présentée dans ce chapitre – qui fait l'objet d'une publication (Brisard et Dormieux, 2010) – un schéma véritablement nouveau, et non une simple variation du schéma de Moulinec et Suquet.

Contrairement aux développements des chapitres 1, 2 et 3, le présent chapitre s'inscrit dans le cadre de l'homogénéisation périodique, dont les principaux résultats sont brièvement rappelés au paragraphe 6.1. Le nouveau schéma `FFT-HS` est alors établi au paragraphe 6.3, et des indications pratiques sur son implémentations sont également données. Afin de mieux en percevoir les différences avec l'approche développée ici, le schéma `FFT-LS` original est préalablement rappelé au paragraphe 6.2. Finalement, des exemples d'application illustrant les potentialités du nouveau schéma sont présentés au paragraphe 6.4.

Afin de simplifier l'exposé, les développements suivants sont présentés dans le cadre de l'élasticité bidimensionnelle (déformations planes). Ils se généralisent sans difficulté au cas tridimensionnel.

***

L'objet du paragraphe 6.1 est de généraliser aux milieux périodiques les éléments d'homogénéisation introduits au chapitre 1 pour les milieux apériodiques. Le nouveau problème de mécanique considéré au paragraphe 6.1.1 diffère du problème (1.2a) – (1.2d) par l'adoption de conditions aux limites périodiques pour les fluctuations du déplacement.

Introduisant à nouveau la notion de polarisation, le problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e) conduit à un nouvel opérateur de Green, dont l'expression est donnée au paragraphe 6.1.2. A ces différences près, l'équation de Lippmann-Schwinger (1.12) et le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1.18) restent vrais en élasticité périodique.

6.1 Homogénéisation en élasticité périodique

6.1.1 Le problème de micromécanique

Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ la cellule de base rectangulaire, dont la dimension dans la direction $\mathbf{e}_x$ (resp. $\mathbf{e}_y$) est notée W (resp. H), d'un milieu hétérogène périodique, linéairement élastique, de raideur locale $\mathbf{C}(\mathbf{x})$. Ce milieu est soumis à une déformation macroscopique

$\mathbf{E}$, et les déplacements qui en résultent fluctuent localement autour de leur estimation macroscopique $\mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$.

En homogénéisation périodique, la microstructure ainsi que les fluctuations des déplacements sont périodiques et les techniques de développements asymptotiques multi-échelles (Bensoussan *et coll.*, 1978; Sanchez-Palencia, 1974, 1980) montrent que la détermination des propriétés mécaniques macroscopiques du milieu périodique nécessite la résolution du problème de micromécanique suivant

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}\left[\boldsymbol{\sigma}\left(\mathbf{x}\right)\right] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.1a)\\
\boldsymbol{\sigma}\left(\mathbf{x}\right) &= \mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.1b)\\
\mathbf{u}\left(\mathbf{x} + mW\mathbf{e}_x\right) &= \mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) + mW\mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_x && (\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2, m \in \mathbb{Z}), && (6.1c)\\
\mathbf{u}\left(\mathbf{x} + nH\mathbf{e}_y\right) &= \mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) + nH\mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_y && (\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2, n \in \mathbb{Z}), && (6.1d)\\
2\varepsilon_{ij}\left(\mathbf{x}\right) &= \partial_i u_j\left(\mathbf{x}\right) + \partial_j u_i\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.1e)
\end{aligned}$$

les équations (6.1c) et (6.1d) exprimant la périodicité des fluctuations des déplacements. Le problème (6.1a) – (6.1e) remplace (1.2a) – (1.2d) ; de même qu'au chapitre 1, le tenseur d'élasticité homogénéisé $\mathbf{C}^{\text{hom}}$ est défini par identification de la loi de comportement macroscopique

$$\boldsymbol{\Sigma} = \overline{\boldsymbol{\sigma}} = \overline{\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E}.$$

6.1.2 Polarisation en élasticité périodique

On cherche tout d'abord l'expression de l'opérateur de Green associé au problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e). Pour cela, on introduit comme aux chapitres 1, 2 et 3 un milieu de référence, homogène et linéairement élastique, de raideur $\mathbf{C}_0$, et le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$ défini par (1.8)

$$\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) = \left[\mathbf{C}\left(\mathbf{x}\right) - \mathbf{C}_0\right] : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right),$$

et on considère le problème auxiliaire suivant

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}\left[\boldsymbol{\sigma}\left(\mathbf{x}\right)\right] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.2a)\\
\boldsymbol{\sigma}\left(\mathbf{x}\right) &= \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{x}\right) + \boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.2b)\\
\mathbf{u}\left(\mathbf{x} + mW\mathbf{e}_x\right) &= \mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2, m \in \mathbb{Z}), && (6.2c)\\
\mathbf{u}\left(\mathbf{x} + nH\mathbf{e}_y\right) &= \mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2, n \in \mathbb{Z}), && (6.2d)\\
2\varepsilon_{ij}\left(\mathbf{x}\right) &= \partial_i u_j\left(\mathbf{x}\right) + \partial_j u_i\left(\mathbf{x}\right) && (\mathbf{x} \in \Omega), && (6.2e)
\end{aligned}$$

où $\boldsymbol{\tau}\left(\mathbf{x}\right)$ apparaît comme le champ de précontrainte (supposé dans un premier temps connu) d'un milieu élastique homogène. Compte-tenu des conditions de périodicité (6.2c) et (6.2d), la solution $\mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right)$ du problème auxiliaire (6.2a) – (6.2d) est cherchée sous la forme d'une série de Fourier

$$\mathbf{u}\left(\mathbf{x}\right) = \sum_{a=-\infty}^{+\infty} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{u}}\left(\mathbf{k}_{ab}\right) \exp\left(\imath \mathbf{k}_{ab} \cdot \mathbf{x}\right), \tag{6.3}$$

où le vecteur d'onde $\mathbf{k}_{ab}$ est donné par

$$\mathbf{k}_{ab} = \frac{2\pi a}{W}\mathbf{e}_x + \frac{2\pi b}{H}\mathbf{e}_y \qquad (a, b \in \mathbb{Z}), \tag{6.4}$$

et le coefficient de Fourier $\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{k})$ classiquement par

$$\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{|\Omega|}\int_{\mathbf{x}\in\Omega} \mathbf{u}(\mathbf{x}) \exp(-\imath \mathbf{k}\cdot\mathbf{x})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}. \tag{6.5}$$

On montre alors aisément (Suquet, 1990) que les coefficients de Fourier $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{k}_{ab})$ du champ de déformation solution du problème auxiliaire s'expriment directement en fonction de ceux du champ de précontrainte $\hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab})$ sous la forme

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{k}_{ab}) = -\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}), \tag{6.6}$$

qui fait apparaître l'opérateur de Green d'ordre 4 pour les déformations, en élasticité périodique, $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0$. Ce dernier est donné par l'expression suivante (valable en déformations planes comme en élasticité tridimensionnelle)

$$\hat{\Gamma}_{0,ijhl}(\mathbf{k}) = \frac{1}{4\mu_0}\left(\delta_{ih}n_jn_l + \delta_{il}n_jn_h + \delta_{jh}n_in_l + \delta_{jl}n_in_h\right) - \frac{1}{2\mu_0(1-\nu_0)}n_in_jn_hn_l, \tag{6.7}$$

où l'on a posé $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ et $k = |\mathbf{k}|$ ($\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$). La relation (6.6) s'interprète bien entendu dans l'espace direct comme un produit de convolution, soit $\boldsymbol{\varepsilon} = -\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau}$. Cette notation est toutefois formelle, car en élasticité périodique, l'opérateur de Green n'a pas d'expression simple dans l'espace réel.

Revenant maintenant au problème initial (6.1a) – (6.1e), l'équation de Lippmann-Schwinger périodique est établie de la même façon qu'au chapitre 1 (Suquet, 1990)

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \{\boldsymbol{\Gamma}_0 * [(\mathbf{C}-\mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}]\}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} \qquad (\mathbf{x}\in\Omega). \tag{6.8}$$

où le produit de convolution est calculé en sommant la série de Fourier correspondante.

Finalement, Milton et Kohn (1988) ont montré que le principe de Hashin et Shtrikman (1962) restait vrai en élasticité périodique. Ainsi, lorsque le milieu de référence est plus rigide que l'ensemble des phases en présence, $\boldsymbol{\varepsilon}$ désignant la solution du problème (6.1a) – (6.1e), l'inégalité suivante est vérifiée pour tout choix du champ de polarisation périodique $\boldsymbol{\tau}$

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{C}-\mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})}, \tag{6.9}$$

l'égalité étant atteinte lorsque $\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{C}-\mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}$. Dans la relation précédente, les quantités surlignées font référence à des moyennes volumiques calculées sur la cellule élémentaire Ω.

***

Le paragraphe 6.3 présente en détail le nouveau schéma numérique proposé pour la résolution du problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e). Les conditions aux limites périodiques (6.1c) et (6.1d) conduisent naturellement à l'utilisation de séries de Fourier (Nemat-Nasser *et coll.*, 1982; Suquet, 1990) dont la sommation peut être calculée numériquement de façon très efficace à l'aide de la transformée de Fourier rapide (FFT). Ces remarques sont à la base du schéma `FFT-LS` de Moulinec et Suquet (1994), qui résolvent de façon approchée l'équation de Lippmann-Schwinger (6.8), préalablement discrétisée. Afin de pouvoir en montrer l'originalité, mais aussi les limites, ce schéma est analysé en détail au paragraphe 6.2.

6.2 Analyse du schéma FFT-LS de Moulinec et Suquet

6.2.1 Conventions concernant la transformée de Fourier discrète

La transformée de Fourier discrète et son inverse jouent un rôle central dans les schémas FFT-LS et FFT-HS. Un exposé complet de cette technique est hors du propos de ce paragraphe, dans lequel on se contente de rappeler brivèvement les conventions adoptées pour le préfacteur, et le signe ($\pm\imath$) dans l'exponentielle complexe. On se restreint ici à la transformée de Fourier unidimensionnelle, la généralisation aux dimensions supérieures étant triviale.

On considère donc un M-uplet $(x_0, \ldots, x_{M-1})$; par définition, la transformée de Fourier discrète des $(x_\cdot)$ est la suite $(\hat{x}_\cdot)$

$$\hat{x}_a = \mathrm{DFT}[x_\cdot]_a = \sum_{\alpha=0}^{M-1} x_\alpha \exp\left(-2\imath\pi\frac{\alpha a}{M}\right). \tag{6.10}$$

Bien que la définition précédente ait un sens pour tout $a \in \mathbb{Z}$, on vérifie aisément que la suite $(\hat{x}_\cdot)$ est M-périodique ($\hat{x}_{a+M} = \hat{x}_a$). La transformée de Fourier discrète définit donc un M-uplet $(\hat{x}_0, \ldots, \hat{x}_{M-1})$, et on a la formule d'inversion suivante

$$x_\alpha = \frac{1}{M}\sum_{a=0}^{M-1} \hat{x}_a \exp\left(2\imath\pi\frac{\alpha a}{M}\right). \tag{6.11}$$

Le théorème de Plancherel sera utilisé au paragraphe 6.3. Il permet de calculer le produit scalaire de deux M-uplets indifféremment dans l'espace réel ou dans l'espace de Fourier

$$\sum_{\alpha=0}^{M-1} x_\alpha^* y_\alpha = \frac{1}{M}\sum_{a=0}^{M-1} \hat{x}_a^* \hat{y}_a. \tag{6.12}$$

6.2.2 Principe

Initialement proposée par Moulinec et Suquet (1994), cette méthode fut ensuite étendue aux problèmes non-linéaires (Moulinec et Suquet, 1998). L'introduction d'un lagrangien augmenté (Michel *et coll.*, 2001) en permet l'application aux milieux hétérogènes présentant un contraste infini (milieux poreux, composites renforcés par des inclusions rigides), au prix toutefois d'une complexité accrue. Le principe de la méthode repose sur la résolution itérative par séries de Neumann de l'équation de Lipmann-Schwinger (6.8). Dans l'espace réel, les itérations s'écrivent

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} - \{\boldsymbol{\Gamma}_0 * [(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}^n]\}(\mathbf{x}), \tag{6.13}$$

le champ de déformation étant initialement choisi uniforme, égal à la déformation macroscopique, $\boldsymbol{\varepsilon}^0(\mathbf{x}) = \mathbf{E}$.

L'efficacité de cette approche vient du fait que dans la relation (6.13), le produit contracté $(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}^n$ est évalué dans l'espace réel, tandis que le produit de convolution est évalué comme un produit direct dans l'espace de Fourier. Chaque itération comporte donc quatre étapes

1. calcul de la polarisation locale dans l'espace réel

$$\boldsymbol{\tau}^n(\mathbf{x}) = [\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}_0] : \boldsymbol{\varepsilon}^n(\mathbf{x}),$$

2. calcul des coefficients de Fourier de la polarisation

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}^n(\mathbf{k}_{ab}) = \frac{1}{|\Omega|}\int_{\mathbf{x}\in\Omega} \boldsymbol{\tau}^n(\mathbf{x}) \exp(-\imath \mathbf{k}_{ab}\cdot\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x}, \tag{6.14}$$

3. calcul du produit de convolution dans l'espace de Fourier

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}(\mathbf{k}_{ab}) = \begin{cases} -\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n(\mathbf{k}_{ab}) & \text{si } (a,b)\neq(0,0), \\ \mathbf{E} & \text{sinon,} \end{cases}$$

4. sommation dans l'espace réel de la série de Fourier de $\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}(\mathbf{x})$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}(\mathbf{x}) = \sum_{a=-\infty}^{+\infty}\sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}(\mathbf{k}_{ab}) \exp(\imath \mathbf{k}_{ab}\cdot\mathbf{x}). \tag{6.15}$$

L'algorithme itératif présenté ci-dessus n'est pas à proprement parler un schéma numérique, puisqu'à chaque itération, l'estimation $\boldsymbol{\varepsilon}^n$ du champ de déformation dépend continûment de la variable d'espace $\mathbf{x}\in\Omega$: la mise en œuvre pratique de cet algorithme nécessite donc une discrétisation spatiale de ces champs (voir paragraphe 6.2.3).

L'équation (6.13) montre que pour tout n, $\boldsymbol{\varepsilon}^n$ est cinématiquement admissible avec la déformation macroscopique imposée $\mathbf{E}$. Le théorème du minimum de l'énergie potentielle s'applique donc, et permet de prouver l'inégalité suivante, vérifiée à chaque itération

$$\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}^{\mathrm{hom}} : \mathbf{E} \leq \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon}^n : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^n}, \tag{6.16}$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ désigne la solution cherchée au problème (6.1a) – (6.1d).

6.2.3 Mise en œuvre pratique

A chaque itération, le champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}^n$ ne peut être calculé qu'en un nombre *fini* de points : la nécessaire discrétisation spatiale de la méthode présentée au paragraphe 6.2.2 conduit finalement au schéma numérique FFT-LS. L'objet du présent paragraphe est de montrer que dans ce schéma, les opérations de va-et-vient entre espace réel et espace de Fourier peuvent toutes être effectués à l'aide de transformées de Fourier discrètes : en utilisant la transformée de Fourier rapide (FFT), on aboutit à une implémentation très efficace de ce schéma (Moulinec et Suquet, 1994).

La cellule de base $\Omega = [0;W]\times[0;H]$ est discrétisée en $M\times N$ pixels de taille $W/M\times H/N$. Dans ce qui suit, les indices grecs font référence aux colonnes ($0\leq\alpha\leq M-1$) et aux lignes ($0\leq\beta\leq N-1$) de la cellule de base ainsi discrétisée (dans l'espace réel), tandis que les indices latins $(a,b,\dots)$ se rapportent au nombre d'onde dans l'espace de Fourier (voir l'équation (6.4)). Ainsi, le pixel (α,β) est centré au point

$$\mathbf{x}_{\alpha\beta} = \left(\alpha+\tfrac{1}{2}\right)\frac{W}{M}\mathbf{e}_x + \left(\beta+\tfrac{1}{2}\right)\frac{H}{N}\mathbf{e}_y. \tag{6.17}$$

Soient $\boldsymbol{\varepsilon}^n_{\alpha\beta}$ et $\boldsymbol{\tau}^n_{\alpha\beta}$ les valeurs de $\boldsymbol{\varepsilon}^n(\mathbf{x})$ et $\boldsymbol{\tau}^n(\mathbf{x})$ « au centre du pixel (α,β) ». En remplaçant l'intégrale (6.14) par une somme de Riemann, la version discrète de l'algorithme de Moulinec et Suquet s'écrit

1. calcul de la polarisation locale dans l'espace réel

$$\boldsymbol{\tau}^n_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\tau}^n(\mathbf{x}_{\alpha\beta}) = (\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}^n(\mathbf{x}_{\alpha\beta}) = (\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}^n_{\alpha\beta},$$

où on pourra choisir $\mathbf{C}_{\alpha\beta} = \mathbf{C}(\mathbf{x}_{\alpha\beta})$ (mais c'est un très mauvais choix !),

2. calcul des coefficients de Fourier de la polarisation (somme de Riemann)

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}^n(\mathbf{k}_{ab}) = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}^n_{\alpha\beta} \exp\left(-\imath \mathbf{k}_{ab} \cdot \mathbf{x}_{\alpha\beta}\right),$$

3. calcul du produit de convolution dans l'espace de Fourier

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}(\mathbf{k}_{ab}) = \begin{cases} -\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n(\mathbf{k}_{ab}) & \text{si } (a,b) \neq (0,0), \\ \mathbf{E} & \text{sinon,} \end{cases}$$

4. sommation dans l'espace réel de la série de Fourier de $\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta}$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}(\mathbf{x}_{\alpha\beta}) = \sum_{a=-\infty}^{+\infty} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}(\mathbf{k}_{ab}) \exp\left(\imath \mathbf{k}_{ab} \cdot \mathbf{x}_{\alpha\beta}\right).$$

Les expressions précédentes se simplifient en tenant compte des définitions (6.17) de $\mathbf{x}_{\alpha\beta}$ et (6.4) de $\mathbf{k}_{ab}$. On obtient d'une part

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\tau}}^n(\mathbf{k}_{ab}) &= \frac{1}{MN} \exp\left[-\imath\pi\left(\frac{a}{M} + \frac{b}{N}\right)\right] \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}^n_{\alpha\beta} \exp\left[-2\imath\pi\left(\frac{\alpha a}{M} + \frac{\beta b}{N}\right)\right] \\ &= \frac{1}{MN} \exp\left[-\imath\pi\left(\frac{a}{M} + \frac{b}{N}\right)\right] \hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab}, \end{aligned}$$

où l'on a reconnu l'expression (6.10) de la transformée de Fourier discrète $\hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} = \mathrm{DFT}[\boldsymbol{\tau}^n_{\cdot\cdot}]_{ab}$. D'autre part,

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta} = \mathbf{E} - \frac{1}{MN} \sum_{a=-\infty}^{+\infty} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} \exp\left[2\imath\pi\left(\frac{\alpha a}{M} + \frac{\beta b}{N}\right)\right],$$

en convenant que $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$. La somme ci-dessus est tronquée de façon à ne conserver que M valeurs de a et N valeurs de b (Moulinec et Suquet, 1998)

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta} = \mathbf{E} - \frac{1}{MN} \sum_{a=-M/2+1}^{M/2} \sum_{b=-N/2+1}^{N/2} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} \exp\left[2\imath\pi\left(\frac{\alpha a}{M} + \frac{\beta b}{N}\right)\right],$$

qui peut être mise sous la forme d'une transformée de Fourier discrète inverse (6.11)

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta} = \mathbf{E} - \frac{1}{MN} \sum_{a=0}^{M-1} \sum_{b=0}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}'_{ab} : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} \exp\left[2\imath\pi\left(\frac{\alpha a}{M} + \frac{\beta b}{N}\right)\right] = \mathrm{DFT}^{-1}[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}_{\cdot\cdot}]_{\alpha\beta},$$

en posant

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}_{ab} = \begin{cases} -\hat{\boldsymbol{\Gamma}}'_{ab} : \hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} & \text{si } (a,b) \neq (0,0), \\ \mathbf{E} & \text{si } (a,b) = (0,0), \end{cases} \tag{6.18}$$

et

$$\hat{\mathbf{\Gamma}}'_{ab} = \begin{cases} \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{ab}\right) & \text{si } 2a \leq M \text{ et } 2b \leq N, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{a,b-N}\right) & \text{si } 2a \leq M \text{ et } 2b > N, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{a-M,b}\right) & \text{si } 2a > M \text{ et } 2b \leq N, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{a-M,b-N}\right) & \text{si } 2a > M \text{ et } 2b > N. \end{cases} \tag{6.19}$$

On aboutit finalement au schéma numérique de FFT-LS, où à chaque itération, le va-et-vient entre espace réel et espace de Fourier se fait seulement par des transformées de Fourier discrètes

1. $\boldsymbol{\tau}^n_{\alpha\beta} = (\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}^n_{\alpha\beta}$,
2. $\hat{\boldsymbol{\tau}}^n_{ab} = \mathrm{DFT}[\boldsymbol{\tau}^n_{\cdot\cdot}]_{ab}$,
3. calcul de $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}_{ab}$ par (6.18),
4. $\boldsymbol{\varepsilon}^{n+1}_{\alpha\beta} = \mathrm{DFT}^{-1}[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{n+1}_{\cdot\cdot}]_{\alpha\beta}$.

***

Le schéma FFT-LS dû à Moulinec et Suquet, et rappelé au paragraphe 6.2, est d'une remarquable simplicité ; la présentation détaillée qui en a été faite permet de mieux en comprendre les faiblesses. Tout d'abord, des erreurs de discrétisation sont commises à chaque étape dans le calcul de l'intégrale (6.14) et dans l'estimation de la série de Fourier (6.15), qui est tronquée (les plus hautes fréquences étant ainsi ommises). L'accumulation de ces erreurs numériques fait que la propriété (6.16) est perdue (l'estimation discrétisée du champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}^n$ n'étant plus nécessairement cinématiquement admissible).

Ensuite, l'approche intuitive adoptée ici pour établir le schéma FFT-LS ne donne aucune indication quant aux pixels hétérogènes. Ce problème important a déjà été mentionné plus haut : dans un milieu fortement hétérogène, de nombreux pixels contiennent plus d'une phase, alors que le schéma suppose qu'on affecte à chaque pixel (α, β) des propriétés mécaniques uniformes $\mathbf{C}_{\alpha\beta}$, sans toutefois spécifier de règle pour leur calcul.

Enfin, la vitesse de convergence de ce schéma, établie par Michel *et coll.* (2001), est relativement faible. Ces auteurs ont même montré que l'algorithme ne converge pas lorsque le contraste entre les phases est infini. Ils traitent ce cas en introduisant un Lagrangien augmenté, la simplicité du schéma initial étant alors perdue. Le schéma FFT-HS, basé sur le principe de Hashin et Shtrikman (6.9) (et non l'équation de Lippmann-Schwinger (6.8)), présenté ci-après apporte une solution à l'ensemble de ces faiblesses.

6.3 Une alternative au schéma FFT-LS : le schéma FFT-HS

6.3.1 Principe

Le schéma FFT-HS proposé ici est très proche du schéma FFT-LS original de Moulinec et Suquet. Au lieu de résoudre de façon *approchée* (en la discrétisant) l'équation de Lippmann-Schwinger, on minimise de façon *exacte* la fonctionnelle d'Hashin et Shtrikman, sur un espace de champs de polarisation de dimension finie ; le calcul fournit ainsi une *borne* sur l'énergie élastique macroscopique.

Afin de se rapprocher au mieux du schéma FFT-LS, il est naturel de choisir pour espace d'optimisation l'ensemble des champs de polarisation constants par pixel

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=1}^{N-1} \chi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha\beta})\, \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}, \tag{6.20}$$

où le centre $\mathbf{x}_{\alpha\beta}$ du pixel (α, β) est défini par la relation (6.17), et la fonction caractéristique χ est donnée par

$$\chi(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y) = \begin{cases} 1 & \text{si } 2|x| \leq W/M \text{ et } 2|y| \leq H/N, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

On choisit alors un milieu de référence $\mathbf{C}_0$, supposé dans ce qui suit *plus raide* que toutes les phases en présence (les inégalités obtenues étant renversées si le milieu de référence est *plus souple* que toutes les phases en présence). Pour tout choix des $M \times N$ tenseurs symétriques $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$, l'inégalité (6.9) est donc vérifiée.

On obtient le schéma FFT-HS en calculant explicitement la borne obtenue, et en optimisant celle-ci par rapport aux paramètres libres $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$. Dans ce qui suit l'expression (6.20) est donc insérée dans l'inégalité (6.9), chacun des termes étant traité séparément.

Tout d'abord, l'évaluation de $\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E}$ est immédiate, la moyenne volumique de $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ donné par (6.20) s'écrivant

$$\overline{\boldsymbol{\tau}} = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}. \tag{6.21}$$

De même que dans le schéma FFT-LS original, le terme $\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}}$, impliquant la loi de comportement locale, est calculé dans l'espace réel. On introduit à cet effet la raideur équivalente $\mathbf{C}_{\alpha\beta}$ du pixel (α, β)

$$(\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0)^{-1} = \frac{MN}{WH} \int_{\mathbf{x}\in\Omega} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) \left[\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}_0\right]^{-1} \mathrm{d}^2\mathbf{x}, \tag{6.22}$$

et on trouve alors sans difficulté

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : (\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}. \tag{6.23}$$

La relation (6.22) est très importante, car elle fournit la règle de calcul, cohérente avec l'approche énergétique adoptée ici, des propriétés élastiques équivalentes d'un pixel hétérogène. Notons que Toulemonde *et coll.* (2008) ont traité ce problème de façon similaire dans le contexte des éléments finis. La règle d'homogénéisation des éléments cubique hétérogènes qu'ils obtiennent diffère de (6.23) ; l'utilisation de cette règle améliore toutefois significativement (comme c'est également le cas ici) la précision de leurs calculs.

Pour finir, l'évaluation du dernier terme de l'inégalité (6.9), soit $\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})}$, plus complexe, est exposée en détail ci-après. Comme dans le schéma FFT-LS, le produit de convolution est évalué dans l'espace de Fourier

$$(\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}) = \sum_{a=-\infty}^{+\infty} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}) \exp(\imath \mathbf{k}_{ab} \cdot \mathbf{x}),$$

où le vecteur d'onde discret $\mathbf{k}_{ab}$ est donné par (6.4) ; il a de plus une nouvelle fois été convenu que $\hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$, sans quoi le terme $(a,b) = (0,0)$ doit être exclu de la précédente somme. Cette dernière est contractée avec $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$, et moyennée sur la cellule de base

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})} &= \frac{1}{WH}\int_{\mathbf{x}\in\Omega} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : (\mathbf{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{WH}\sum_{a=-\infty}^{+\infty}\sum_{b=-\infty}^{+\infty}\int_{\mathbf{x}\in\Omega} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}) \exp(\imath\mathbf{k}_{ab}\cdot\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{x},\end{aligned}$$

où l'on reconnaît l'expression (voir par exemple (6.5)) des coefficients de Fourier du champ de polarisation

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})} = \sum_{a=-\infty}^{+\infty}\sum_{b=-\infty}^{+\infty} \hat{\boldsymbol{\tau}}^*(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}). \tag{6.24}$$

Ces coefficients $\hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab})$ sont alors évalués à l'aide de la forme générale (6.20). Les calculs ne présentent pas de difficulté, et conduisent à l'expression suivante

$$\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}) = \frac{1}{MN}\operatorname{sinc}\frac{\pi a}{M}\operatorname{sinc}\frac{\pi b}{N}\exp\left[-\imath\pi\left(\frac{a}{M}+\frac{b}{N}\right)\right] \\ \sum_{\alpha=0}^{M-1}\sum_{\beta=0}^{N-1}\exp\left[-2\imath\pi\left(\frac{\alpha a}{M}+\frac{\beta b}{N}\right)\right]\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta},\end{aligned}$$

où la dernière somme n'est autre que la transformée de Fourier discrète (6.10) $\hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab} = \mathrm{DFT}[\boldsymbol{\tau}_{\cdot\cdot}]_{ab}$ des $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k}_{ab}) = \frac{1}{MN}\operatorname{sinc}\frac{\pi a}{M}\operatorname{sinc}\frac{\pi b}{N}\exp\left[-\imath\pi\left(\frac{a}{M}+\frac{b}{N}\right)\right]\hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab},$$

dont l'insertion dans (6.24) permet d'obtenir

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})} = \frac{1}{(MN)^2}\sum_{a=-\infty}^{+\infty}\sum_{b=-\infty}^{+\infty}\operatorname{sinc}^2\frac{\pi a}{M}\operatorname{sinc}^2\frac{\pi b}{N}\hat{\boldsymbol{\tau}}^*_{ab} : \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab}.$$

Contrairement à Moulinec et Suquet (1994, 1998), la série précédente n'est *pas tronquée*. On tire plutôt parti du fait que la transformée de Fourier discrète $\hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab}$ est (M,N)-périodique, la somme double ci-dessus étant réécrite de la façon suivante

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})} = \frac{1}{(MN)^2}\sum_{a=0}^{M-1}\sum_{b=0}^{N-1}\hat{\boldsymbol{\tau}}^*_{ab} : \Bigg[\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\operatorname{sinc}^2\frac{\pi(a+mM)}{M} \\ \operatorname{sinc}^2\frac{\pi(b+nN)}{N}\hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{a+mM,b+nN})\Bigg] : \hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab}.\end{aligned} \tag{6.25}$$

L'expression ci-dessus peut être simplifiée en introduisant l'opérateur de Green périodisé, défini par le terme entre crochets

$$\hat{\mathbf{\Gamma}}_{ab} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\operatorname{sinc}^2\frac{\pi(a+mM)}{M}\operatorname{sinc}^2\frac{\pi(b+nN)}{N}\hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{a+mM,b+nN}), \tag{6.26}$$

ainsi que les tenseurs $(\hat{\boldsymbol{\eta}}_{..})$ et leur transformée de Fourier discrète inverse $(\boldsymbol{\eta}_{..})$

$$\hat{\boldsymbol{\eta}}_{ab} = \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{ab} : \hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab}, \qquad \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta} = \mathrm{DFT}^{-1}[\hat{\boldsymbol{\eta}}_{..}]_{\alpha\beta}. \tag{6.27}$$

Ces nouvelles notations sont introduites dans l'expression (6.25), à laquelle le théorème de Plancherel (6.12) est appliqué

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau})} = \frac{1}{(MN)^2} \sum_{a=0}^{M-1} \sum_{b=0}^{N-1} \hat{\boldsymbol{\tau}}^*_{ab} : \hat{\boldsymbol{\eta}}_{ab} = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}^*_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta} \\ = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta},\end{aligned} \tag{6.28}$$

où l'on a utilisé le fait que la polarisation est réelle, soit $\boldsymbol{\tau}^*_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$.

Il est maintenant possible, en rassemblant les expressions (6.21), (6.23), (6.28), d'expliciter la borne (6.9) de type Hashin et Shtrikman obtenue pour le choix (6.20) du champ de polarisation. On obtient finalement, quelles que soient les valeurs des $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{c} : \boldsymbol{\varepsilon}} \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} \\ + \frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \left[\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : \mathbf{E} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : (\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta} \right],\end{aligned} \tag{6.29}$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le champ de déformation solution du problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e), et les $\boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta}$ sont donnés par (6.27). La borne (6.29) est optimisée par rapport aux $M \times N$ paramètres $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$; une telle optimisation est toujours possible, puisque Willis (1977) montre que le membre de droite de (6.9) est une forme quadratique, définie positive du champ de polarisation quelconque $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ (lorsque $\mathbf{C}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{C}_0$ pour tout $\mathbf{x} \in \Omega$). Ce résultat reste évidemment vrai si l'on considère un sous-espace de l'espace des champs de polarisation : ainsi, la forme quadratique des $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}$ dans le membre de droite de (6.29) est également définie positive sur l'espace des polarisations constantes par pixel, et admet donc un unique minimum.

En toute rigueur, l'optimisation précédente fournit une borne sur l'énergie élastique macroscopique, mais *pas une estimation des déformations*. On rappelle toutefois que l'optimum de (6.9) (calculé sur *tous* les champs de polarisation) est atteint pour le champ de polarisation *réel*

$$[\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}_0] : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}),$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est la solution du problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e). Il est donc naturel de considérer la solution optimale $(\boldsymbol{\tau}_{..})$ de (6.29) comme une approximation de ce champ de polarisation réel, le champ de déformation étant alors estimé par l'expression

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta} = \mathbf{E} - \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta}, \tag{6.30}$$

dont on vérifiera au paragraphe 6.4 qu'elle constitue une bonne approximation des déformations réelles de la cellule de base. L'optimisation de l'inégalité (6.29), ainsi que le calcul de l'estimation (6.30) définissent le schéma `FFT-HS`.

Pour finir, il faut rappeler que, contrairement au schéma `FFT-LS`, aucune approximation n'a été consentie pour obtenir le schéma `FFT-HS` : ainsi, quelle que soit la finesse de la grille choisie, la solution $(\boldsymbol{\tau}_{..})$ conduit à une borne *rigoureuse* sur l'énergie élastique du système.

6.3.2 Mise en œuvre pratique

La forme quadratique du second membre de l'inégalité (6.29) étant définie positive sur une espace de dimension finie, son optimisation conduit à un sytème linéaire dont les inconnues sont les $(\boldsymbol{\tau}_{..})$; ce système, qui est régulier, est mis symboliquement sous la forme $Ax = b$, où x désigne le vecteur-colonne

$$x = (\tau_{xx,00}, \tau_{yy,00}, \sqrt{2}\tau_{xy,00}, \tau_{xx,01}, \tau_{yy,01}, \sqrt{2}\tau_{xy,01}, \ldots, \tau_{xx,M-1,N-1}, \tau_{yy,M-1,N-1}, \sqrt{2}\tau_{xy,M-1,N-1})^T, \quad (6.31)$$

et b correspond à la partie linéaire de la forme quadratique (6.29) à optimiser

$$b = (E_{xx}, E_{yy}, \sqrt{2}E_{xy}, \ldots, E_{xx}, E_{yy}, \sqrt{2}E_{xy})^T,$$

où dans les deux dernières expressions, la représentation de Voigt (voir annexe A.1) a été adoptée.

Contrairement au schéma FFT-LS, où le solveur de Neumann est imposé, le schéma FFT-HS ne présume d'aucune méthode pour l'inversion du système linéaire auquel il conduit. Ecrire explicitement la matrice A est toutefois sinon impossible, du moins très complexe, du fait du produit de convolution $\boldsymbol{\Gamma}_0 * \boldsymbol{\tau}$ (se traduisant sous forme discrète par la somme des $\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} : \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta}$). Les méthodes itératives de résolution des systèmes linéaires sont donc à privilégier aux méthodes directes (pivot de Gauss, décomposition de Cholesky). En effet, ces méthodes (Barrett *et coll.*, 1994)

> "work by repeatedly improving an approximate solution until it is accurate enough. These methods access the coefficient matrix A of the linear system only via the matrix-vector product $y = A \cdot x$ (and perhaps $z = A^T \cdot x$). Thus the user need only supply a subroutine for computing y (and perhaps z) given x, which permits full exploitation of the sparsity or other special structure of A".

La matrice à inverser étant définie positive, c'est la méthode du gradient conjugué qui a été utilisée ici pour son inversion. Il est alors seulement nécessaire d'implémenter le calcul de Ax pour tout vecteur x, où A désigne l'opérateur linéaire correspondant à la forme quadratique (6.29), et x est défini par (6.31). L'observation de (6.29) conduit immédiatement à l'expression suivante

$$Ax = \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \left[(\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} + \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta} \right], \quad (6.32)$$

où $(\boldsymbol{\eta}_{..})$ est déduit de $(\boldsymbol{\tau}_{..})$ par la relation (6.27). L'implémentation du calcul de Ax, en quatre étapes, ne pose pas de difficulté

1. calcul de la transformée de Fourier discrète $(\hat{\boldsymbol{\tau}}_{..})$ du champ de polarisation $(\boldsymbol{\tau}_{..})$
2. calcul de $\hat{\boldsymbol{\eta}}_{ab} = \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{ab} : \hat{\boldsymbol{\tau}}_{ab}$ dans l'espace de Fourier,
3. calcul de la transformée de Fourier discrète inverse $(\boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta})$ des $(\hat{\boldsymbol{\eta}}_{ab})$,
4. calcul de la somme (finie) $\sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{M-1} [(\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} + \boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta}]$ dans l'espace réel,

où la transformée de Fourier rapide est une nouvelle fois invoquée le calcul numérique des transformées de Fourier discrètes. Le schéma FFT-HS est ainsi très proche du schéma FFT-LS , à la définition (6.26) de l'opérateur $\hat{\Gamma}_{ab}$ près, qui remplace l'opérateur $\hat{\Gamma}'_{ab}$ défini par (6.19) pour le schéma FFT-LS.

Pour finir, on remarque que chaque itération de l'algorithme du gradient conjugué nécessite une évaluation du produit Ax (Barrett *et coll.*, 1994), soit deux FFT. Ainsi, une itération du nouveau schéma FFT-HS est équivalente en termes de temps de calcul à une itération du schéma original FFT-LS. Les comparaisons du paragraphe 6.4 entre ces deux schémas sont donc équitables.

6.3.3 Compléments sur l'opérateur de Green périodisé

L'opérateur de Green périodisé $\hat{\Gamma}_{ab}$ apparaît naturellement au cours du calcul des bornes rigoureuses (6.29) ; il joue pour le nouveau schéma FFT-HS le rôle joué pour le schéma original FFT-LS par l'opérateur de Green classique (renuméroté) $\hat{\Gamma}'_{ab}$ (6.19). Ces deux opérateurs ont des structures très similaires, et on montre au paragraphe 6.3.3.2 qu'ils coïncident lorsque la résolution est suffisamment grande ($M, N \to +\infty$).

Des expériences numériques effectuées dans le cadre de ce travail montrent toutefois que cette conveergence est assez lente, et pour $M = N = 1024$, la différence entre ces deux opérateurs peut atteindre 30 %. Ceci indique qu'utiliser l'opérateur de Green périodisé (plutôt que des séries de Fourier tronquées) constitue la bonne façon de prendre en compte la résolution finie du calcul.

D'autres auteurs ont déjà constaté l'intérêt qu'il y avait à introduire dans le schéma FFT-LS un opérateur de Green modifié. Ainsi, dans le cadre de la conductivité électrique, Eyre et Milton (1999) introduisent un nouvel opérateur permettant d'accroître la vitesse de convergence des itérations. L'extension de ce schéma accéléré à l'élasticité linéaire est due à Michel *et coll.* (2001) (voir également Vinogradov et Milton, 2008). Les contrastes infinis restent toutefois toujours inaccessibles à ce schéma modifié.

Willot (2007) propose par ailleurs un opérateur de Green directement issu de la discrétisation par différences finies centrées du système (6.2a) – (6.2e). L'auteur constate alors une amélioration de la qualité de la solution (voir également Willot et Pellegrini, 2008). Le résultat n'a pas le statut de borne.

Il n'existe pas d'expression analytique de l'opérateur de Green périodisé $\hat{\Gamma}_{ab}$, celui-ci doit donc être estimé numériquement. C'est l'objet du paragraphe 6.3.3.1. Bien que les calculs soient relativement lourds, il n'est nécessaire de les effectuer qu'une fois pour chaque taille $M \times N$ de la grille de calcul, les $\hat{\Gamma}_{ab}$ étant alors stockés et réutilisés si nécessaire.

6.3.3.1 Calcul numérique

L'expression (6.26) de l'opérateur de Green périodisé est modifiée en remarquant que, lorsque $(a, m) \neq (0, 0)$

$$\operatorname{sinc} \frac{\pi\,(a+mM)}{M} = (-1)^m \left[\frac{a+mM}{a}\frac{\pi a}{M}\right]^{-1} \sin\frac{\pi a}{M} = (-1)^m\, a\,(a+mM)^{-1} \operatorname{sinc}\frac{\pi a}{M},$$

cette expression valant 1 dans le cas contraire. Lorsque $a \neq 0$ et $b \neq 0$, on obtient donc l'expression équivalente de l'opérateur de Green périodisé

$$\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{ab} = a^2 b^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi a}{M} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi b}{N} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a+mM)^{-2} (b+nN)^{-2} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0 (\mathbf{k}_{a+mM,b+nN}) .$$

Si $a = 0$ et $b \neq 0$, seuls les termes pour lesquels $m = 0$ subsistent dans (6.26), et on trouve

$$\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{0b} = b^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi b}{N} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (b+nN)^{-2} \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0 (\mathbf{k}_{0,b+nN}) ,$$

ainsi qu'une expression similaire lorsque $a \neq 0$ et $b = 0$. Finalement, lorsque $a = b = 0$, tous les termes pour lesquels $m \neq 0$ ou $n \neq 0$ sont nuls, et on trouve $\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{00} = \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_0(\mathbf{0})$. Par convention, ce tenseur est nul, et

$$\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{00} (\mathbf{0}) = \mathbf{0}.$$

On suppose dans ce qui suit que la cellule de base Ω est carrée ($W = H$), et que la même discrétisation est utilisée dans les directions xx et yy ($M = N$). On a alors d'une part

$$\mathbf{n}_{ab} = \frac{\mathbf{k}_{ab}}{|\mathbf{k}_{ab}|} = \frac{a\mathbf{e}_x + b\mathbf{e}_y}{\sqrt{a^2+b^2}},$$

le vecteur d'onde $\mathbf{k}_{ab}$ étant défini par (6.4), et d'autre part,

$$\hat{\Gamma}_{ab,ijhl} = \frac{1}{4\mu_0} \left(\delta_{ih} \hat{N}^{\mathrm{II}}_{ab,jl} + \delta_{il} \hat{N}^{\mathrm{II}}_{ab,jh} + \delta_{jh} \hat{N}^{\mathrm{II}}_{ab,il} + \delta_{jl} \hat{N}^{\mathrm{II}}_{ab,ih} \right) - \frac{1}{2\mu_0 (1-\nu_0)} \hat{N}^{\mathrm{IV}}_{ab,ijhl},$$

en introduisant les tenseurs

$$\hat{\mathbf{N}}^{\mathrm{II}}_{ab} = a^2 b^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi a}{M} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi b}{N} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a+mM)^{-2} (b+nN)^{-2} \mathbf{n}_{a+mM,b+nN} \otimes \mathbf{n}_{a+mM,b+nN}, \quad (6.33)$$

et

$$\hat{\mathbf{N}}^{\mathrm{IV}}_{ab} = a^2 b^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi a}{M} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi b}{N} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (a+mM)^{-2} (b+nN)^{-2} \mathbf{n}_{a+mM,b+nN} \otimes \mathbf{n}_{a+mM,b+nN} \otimes \mathbf{n}_{a+mM,b+nN} \otimes \mathbf{n}_{a+mM,b+nN}, \quad (6.34)$$

les cas limites $a = 0$ ou $b = 0$ étant traités de façon similaire.

Le calcul de l'opérateur de Green périodisé se ramène donc à la sommation des séries définissant les tenseurs $\hat{\mathbf{N}}^{\mathrm{II}}_{ab}$ et $\hat{\mathbf{N}}^{\mathrm{IV}}_{ab}$. L'expérience montre que celles-ci convergent lentement, au point qu'il est nécessaire de mettre au point une méthode permettant d'accélérer cette convergence. On pense immédiatement à la formule sommatoire de Poisson (Knapp, 2005). Celle-ci a en effet été utilisée avec succés pour calculer une partie des composantes des deux tenseurs cherchés ; son application aux composantes restantes n'est cependant pas directe, et une autre technique, à notre connaissance originale, a finalement été mise au point pour calculer l'ensemble des composantes des deux tenseurs cherchés. Cette technique repose sur l'estimation de sommes de Riemann à l'aide d'intégrales ; elle est brièvement présentée ci-après dans le cas unidimensionnel.

Estimation d'une série par des sommes de Riemann Soit $f(x)$ une fonction de la variable réelle $x \geq 0$. On suppose que f est positive, monotone, décroissante. M étant un entier fixé, on souhaite déterminer numériquement la somme de la série

$$S(a) = \sum_{m=0}^{+\infty} f(a + mM),$$

et il est naturel de calculer la série tronquée

$$S_T(a) = \sum_{m=0}^{T} f(a + mM),$$

où la limite de troncature T est choisie de façon à ce que la précision désirée soit obtenue. Si la série converge lentement, sa valeur peut croître de façon prohibitive. Afin d'accélérer cette convergence, on considère le reste $R_T(a) = S(a) - S_T(a)$. f étant positive et décroissante, on a pour tout m l'encadrement suivant

$$\frac{1}{M}\int_{a+mM}^{a+(m+1)M} f(x)\,\mathrm{d}\,x \leq f(a + mM) \leq \frac{1}{M}\int_{a+(m-1)M}^{a+mM} f(x)\,\mathrm{d}\,x,$$

dont la sommation pour $m > T$ conduit à l'encadrement suivant du reste R_T

$$\frac{1}{M}F[a + (T+1)M] \leq R_T(a) \leq \frac{1}{M}F(a + TM),$$

où

$$F(a) = \int_a^{+\infty} f(x)\,\mathrm{d}\,x.$$

Si une expression analytique de $F(a)$ est connue, alors $R_T(a)$ peut être estimé comme la moyenne des deux bornes ci-dessus, l'erreur commise étant alors majorée par la différence de ces bornes. En d'autres termes, l'expression suivante

$$S_T(a) + \frac{1}{2M}\{F[a + (T+1)M] + F(a + TM)\},$$

constitue une estimation améliorée de $S(a)$, l'erreur commise étant alors majorée par

$$F(a + TM) - F[a + (T+1)M].$$

La généralisation à des séries doublement infinies (s'étendant de $m = -\infty$ à $m = +\infty$), ainsi que des fonctions de deux variables (séries doubles) est immédiate. L'examen détaillé de (6.33) et (6.34) montre de plus que *i.* toutes les séries à calculer satisfont les hypothèses de ce paragraphe, et *ii.* une expression analytique peut être déterminée pour toutes les intégrales correspondantes. En pratique, la vitesse de convergence est améliorée de façon très significative par cette méthode ; en effet, l'erreur commise en utilisant des séries tronquées est de l'ordre de T^{-1}, tandis que la technique proposée ici converge en T^{-2}.

6.3.3.2 Comportement asymptotique de l'opérateur de Green périodisé aux fortes résolutions

L'opérateur de Green périodisé $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{ab}$ prend en compte explicitement la résolution finie ($M, N < +\infty$) de la grille de calcul. Il est naturel de s'interroger sur le comportement, lorsque cette résolution devient grande, de cet opérateur, et notamment de le comparer à $\hat{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{k}_{ab})$. On montre dans ce paragraphe que, au moins dans le cas particulier d'une cellule de base carrée ($W = H$) discrétisée par des pixels carrés ($M = N$), on a

$$\hat{\mathbf{\Gamma}}_{ab} \to \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{ab}\right) \qquad (M = N \to +\infty).$$

Les entiers $a, b \geq 0$ étant fixés (on supposera même $a > 0$ et $b > 0$ afin d'éviter les cas pathologiques), il s'agit donc de déterminer la limite

$$\lim_{N\to+\infty} \hat{\mathbf{\Gamma}}_{ab} = \lim_{N\to+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi\left(a+mN\right)}{N} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi\left(b+nN\right)}{N} \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left[\left(a+mN\right)\mathbf{e}_x + \left(b+nN\right)\mathbf{e}_y\right]. \quad (6.35)$$

On utilise pour cela le théorème de convergence dominée de Lebesgue, pour lequel il faut donc tout d'abord montrer que la série précédente est bornée par une série sommable, *indépendante* de N. La taille N de la grille étant amenée à tendre vers l'infini, on peut toujours supposer que a et b (fixés) sont tels que $a, b \leq N/2$.

Pour majorer le terme général de la série (6.35), on remarque tout d'abord (voir relation (6.7)) que les composantes de $\mathbf{\Gamma}_0\left(\mathbf{k}\right)$ sont bornées. Il suffit donc de majorer le produit de sinus cardinaux. Ainsi

$$\operatorname{sinc}^2 \frac{\pi\left(a+mN\right)}{N} \leq \frac{N^2}{\pi^2\left(a+mN\right)^2} \leq \begin{cases} \dfrac{1}{\pi^2 m^2} & \text{si } m > 0, \\ \dfrac{1}{\pi^2\left(\frac{1}{2}+m\right)^2} & \text{si } m < 0, \end{cases}$$

où l'on a utilisé le fait que $a < N/2$.

La majoration précédente est sommable, et indépendante de N : le théorème de convergence dominée de Lebesgue s'applique, et on peut permuter dans (6.35) la somme double et la limite. Il reste donc à calculer la limite de chacun des termes de la série (6.35). Tout d'abord

$$\lim_{N\to+\infty} \operatorname{sinc}^2 \frac{\pi\left(a+mN\right)}{N} = \begin{cases} 1 & \text{if } m = 0, \\ 0 & \text{if } m \neq 0, \end{cases}$$

tandis que la limite de $\hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{a+mN,b+nN}\right)$ s'obtient simplement

$$\lim_{N\to+\infty} \hat{\mathbf{\Gamma}}_0\left(\mathbf{k}_{a+mN,b+nN}\right) =$$

$$\lim_{N\to+\infty} \hat{\mathbf{\Gamma}}_0 \left(\frac{\left(a+mN\right)\mathbf{e}_x + \left(b+nN\right)\mathbf{e}_y}{\sqrt{\left(a+mN\right)^2 + \left(b+nN\right)^2}} \right) = \begin{cases} \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{k}_{ab}) & \text{si } m = 0 \text{ et } n = 0, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{e}_y) & \text{si } m = 0 \text{ et } n \neq 0, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(\mathbf{e}_x) & \text{si } m \neq 0 \text{ et } n = 0, \\ \hat{\mathbf{\Gamma}}_0(m\mathbf{e}_x + n\mathbf{e}_y) & \text{si } m \neq 0 \text{ et } n \neq 0, \end{cases}$$

et on obtient finalement le résultat annoncé.

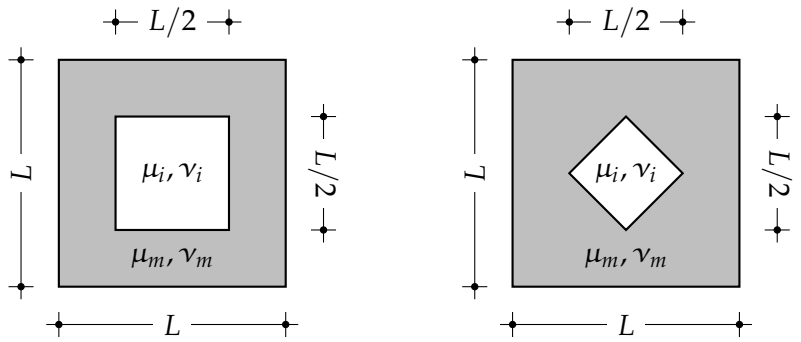


FIG. 6.1: Le problème de l'inclusion carrée (gauche) et en diamant (droite).

***

Le schéma numérique FFT-HS présenté au paragraphe 6.3 possède un certain nombre de propriétés qui le rendent supérieur au schéma original FFT-LS. Tout d'abord, le résultat obtenu est toujours une borne rigoureuse sur l'énergie élastique de la cellule de base. Ensuite, sous réserve d'un choix adéquat du milieu de référence, le schéma converge même lorsque le contraste entre phases est infini. Cela tient à ce que la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman est toujours définie positive ou négative, suivant le choix du milieu de référence (Willis, 1977), et le système linéaire résultant de sa discrétisation est donc inversible. Enfin, un critère énergétique existe pour déterminer les propriétés mécaniques équivalentes d'un pixel hétérogène.

Ces propriétés, établies théoriquement, doivent être testées numériquement. C'est l'objet du paragraphe suivant, dans lequel deux applications sont envisagées. Pour ces applications, des grilles carrées, discrétisées par des pixels carrés ont été envisagées ($W = H$, $M = N$). Les dimensions des grilles utilisées dans ce travail sont des puissances de 2. Dans ce cas, l'optimisation de la borne (6.29) a lieu dans des espaces *imbriqués* ; par conséquent, les bornes (6.29) obtenues pour des grilles $2^p \times 2^p$ sont des fonctions décroissantes (resp. croissantes) de p si le milieu de référence est plus raide (resp. plus souple) que les phases en présence.

6.4 Applications du nouveau schéma

6.4.1 Le problème de l'inclusion carrée : comparaison des schémas FFT-LS et FFT-HS

Dans ce paragraphe, on résout le problème de micromécanique (6.1a) – (6.1e) formulé sur une cellule de base carrée, de taille L et contenant une unique inclusion, également carrée, de taille $L/2$. Les côtés de l'inclusion sont ici parallèles à ceux de la cellule de base (voir figure 6.1, gauche). On note μ_m (resp. μ_i) le module de cisaillement de la matrice (resp. l'inclusion), et ν_m (resp. ν_i) son coefficient de Poisson. La cellule de base est soumise à une déformation macroscopique déviatorique

$$\mathbf{E} = E\left(\mathbf{e}_x \otimes \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_y \otimes \mathbf{e}_x\right) \qquad (E = 1), \tag{6.36}$$

et on cherche à estimer l'énergie élastique de la cellule de base. Le schéma FFT-LS est appliqué en choisissant le milieu de référence en accord avec Michel *et coll.* (2001), tandis que le milieu de référence est confondu avec la matrice ($\mathbf{C}_0 = \mathbf{C}_\mathrm{m}$) pour l'application du schéma FFT-HS. Suivant que l'inclusion est plus souple ou plus raide que la matrice, l'estimation de l'énergie élastique par le schéma FFT-HS sera alors une borne supérieure ou inférieure.

Des précautions doivent être prises dans l'application de ce schéma lorsque le milieu de référence est confondu avec l'une des phases. Le terme $\mathbf{C}_{\alpha\beta} - \mathbf{C}_0$ apparaissant dans l'équation (6.32) peut en effet devenir dans ce cas singulier. Comme dans la méthode des inclusions polarisées (où l'on ne polarise pas la matrice lorsqu'elle est choisie comme milieu de référence), on impose alors à la polarisation des pixels concernés d'être nulle

$$\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta} = \mathbf{0}, \text{ si } \mathbf{C}_{\alpha\beta} = \mathbf{C}_0,$$

une telle condition étant très facilement incorporée dans un algorithme de gradient conjugué.

Dans le premier calcul présenté ici, le contraste entre matrice et inclusion est fixé ($\mu_\mathrm{i}/\mu_\mathrm{m} = 0.1$) et on fait varier la taille $M = N$ de la grille. L'erreur relative sur l'estimation de l'énergie élastique est alors représentée en fonction de $M = N$ sur la figure 6.2, la valeur de référence étant établie par éléments finis.

Comme attendu, la courbe correspondant à la méthode FFT-HS est bien décroissante, et chaque estimation constitue bien une borne supérieure de la valeur « exacte » (calcul par éléments finis quadratiques à huit nœuds sur un maillage 128×128). Ce n'est pas le cas de la courbe correspondant à la méthode FFT-LS qui est initialement croissante ; de plus, pour la plus faible résolution considérée ici ($M = N = 8$), l'estimation de l'énergie élastique *n'est pas* une borne supérieure de la valeur « exacte ». Cela tient à ce que le champ de déformation discret n'est en toute rigueur pas cinématiquement admissible dans le schéma FFT-LS, du fait d'erreurs numériques de discrétisation ; ces erreurs sont absentes du schéma FFT-HS. On constate également que le schéma FFT-HS conduit à une meilleure estimation de l'énergie élastique que le schéma FFT-LS.

Dans un second calcul, on s'intéresse à la question des contrastes élevés entre phases. Michel *et coll.* (2001) ont montré que plus le contraste est élevé, plus le schéma FFT-LS converge lentement (pour finalement ne plus converger lorsque le contraste devient infini). Il a déjà été mentionné que de telles restrictions n'existent pas avec le schéma FFT-HS ; c'est ce que l'on souhaite vérifier dans ce calcul. Avant tout, il est nécessaire de définir un critère d'arrêt pour les schémas FFT-LS et FFT-HS. Les critères choisis sont similaires, afin d'assurer que la comparaison entre les deux schémas est équitable.

Ainsi, les itérations du schéma FFT-LS sont arrêtées lorsque la différence entre deux approximations successives du champ de déformation est suffisamment petite. Plus précisément, δ étant un nombre petit (fixé par l'utilisateur), le critère d'arrêt est

$$\frac{1}{MN} \sum_{\alpha=0}^{M-1} \sum_{\beta=0}^{N-1} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta}^{n+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta}^{n} \right) : \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta}^{n+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta}^{n} \right) \leq \delta \left(\mathbf{E} : \mathbf{E} \right).$$

Ce critère est semblable à celui proposé par Eyre et Milton (1999) ; il diffère du critère de Moulinec et Suquet (1994, 1998), basé sur la vérification de l'équilibre local.

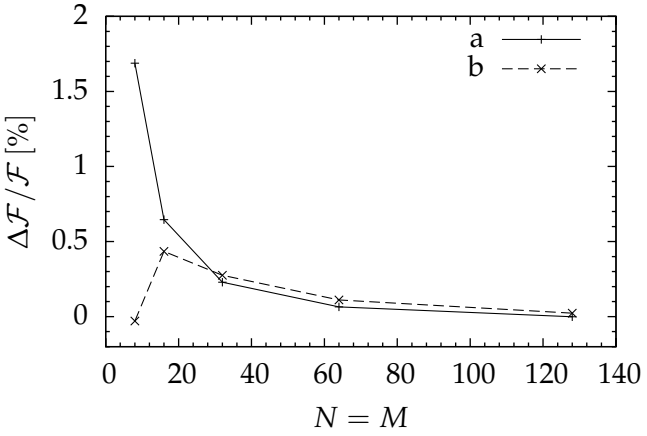


FIG. 6.2: Erreur relative sur l'estimation de l'énergie élastique macroscopique $\mathcal{F}$, en fonction de la résolution ($M = N$ est le nombre de pixels le long de chaque côté de la cellule de base), pour le problème de l'inclusion carrée. La valeur de référence ($\Delta\mathcal{F}/\mathcal{F} = 0$) est obtenue par éléments finis (quadrangles à huit nœuds) pour $M = N = 128$. Dans cette application, $\mu_\mathrm{m} = 1$, $\nu_\mathrm{m} = 0.3$, $\mu_\mathrm{i} = 0.1$, $\nu_\mathrm{i} = 0.2$. Le schéma `FFT-HS` (a) fournit toujours une borne supérieure, décroissante de la résolution, de cette énergie. Ce n'est pas le cas du schéma `FFT-LS` (b), au moins pour les résolutions les plus faibles. A résolution donnée, l'estimation donnée par `FFT-HS` est meilleure que celle obtenue par `FFT-LS`.

En ce qui concerne le schéma `FFT-HS`, le critère est plus contraignant (les tests présentés ici sont donc légèrement favorables au schéma `FFT-LS`), et comporte trois conditions

$$\frac{1}{MN}\sum_{\alpha=0}^{M-1}\sum_{\beta=0}^{N-1}\left(\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n+1}-\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n}\right):\left(\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n+1}-\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n}\right)\leq\frac{\delta}{MN}\sum_{\alpha=0}^{M-1}\sum_{\beta=0}^{N-1}\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n}:\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n},$$

$$\frac{1}{MN}\sum_{\alpha=0}^{M-1}\sum_{\beta=0}^{N-1}\boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}^{n+1}:\boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}^{n+1}\leq\delta\left(\mathbf{E}:\mathbf{E}\right),$$

$$\left|\mathcal{F}^{n+1}-\mathcal{F}^{n}\right|\leq\delta\mathcal{F}^{n},$$

où $\mathcal{F}^n$ désigne l'estimation de l'énergie élastique et $\boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}^n$ le résidu à l'itération n

$$\boldsymbol{\rho}_{\alpha\beta}^{n}=\left(\mathbf{C}_{\alpha\beta}-\mathbf{C}_{0}\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}_{\alpha\beta}^{n}+\boldsymbol{\eta}_{\alpha\beta}^{n}-\mathbf{E}.$$

Comme chaque itération des schémas `FFT-LS` et `FFT-HS` comporte le même nombre de transformées de Fourier discrètes, il est possible de comparer ces deux schémas sur la base du nombre total d'itérations nécessaires pour atteindre la convergence ; c'est l'objet de la figure 6.3, sur laquelle on a reporté ce nombre en fonction du contraste $\mu_\mathrm{i}/\mu_\mathrm{m}$.

Michel *et coll.* (2001) montrent que pour le schéma `FFT-LS`, le nombre d'itérations est asymptotiquement proportionnel à $\max\left(\mu_\mathrm{i}/\mu_\mathrm{m}, \mu_\mathrm{m}/\mu_\mathrm{i}\right)$, ce que confirme ce calcul. On constate sur la figure 6.3 que pour le schéma `FFT-HS`, le comportement asymptotique du nombre d'itérations est beaucoup plus favorable : il atteint très rapidement un plateau, de sorte que le nombre total d'itération est borné, quelle que soit la valeur du contraste.

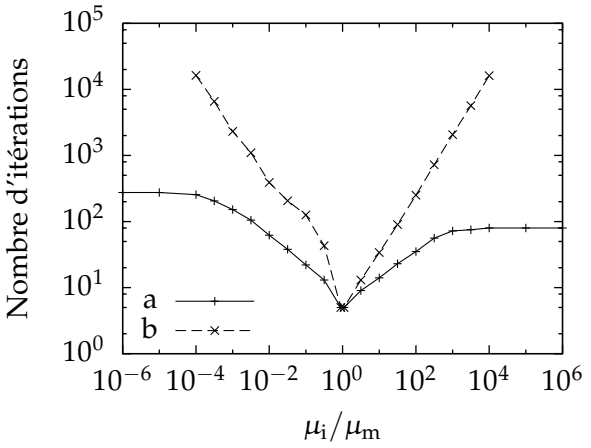


FIG. 6.3: Nombre d'itérations nécessaires pour atteindre la convergence dans le problème de l'inclusion carrée ($\mu_m = 1$, $\nu_m = 0.3$, μ_i variable, $\nu_i = 0.2$). Les calculs sont effectués sur une grille 128×128, et la valeur $\delta = 10^{-10}$ est utilisée pour les critères d'arrêt décrits dans le texte. Le schéma `FFT-HS` (a) converge toujours en un nombre borné d'itérations, tandis que le schéma `FFT-LS` (b) nécessite un nombre croissant (linéairement) d'itérations lorsque le contraste augmente.

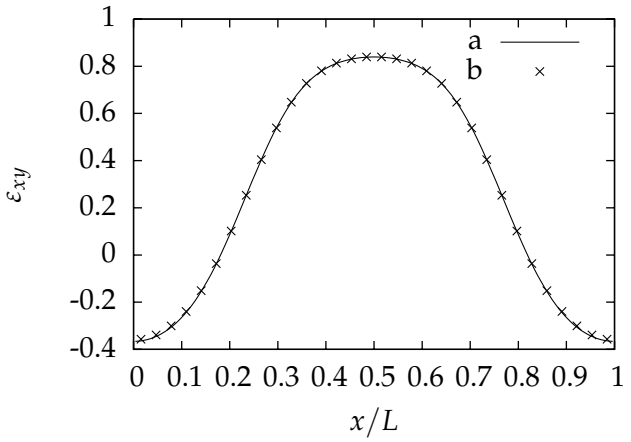


FIG. 6.4: Comparaison des déformations transverses ε_{xy} obtenues par éléments finis (a), et par le schéma `FFT-HS`, pour le problème de l'inclusion carrée. Dans cet exemple, l'inclusion est en fait un pore ($\mu_i = 0$, $\mu_m = 1$, $\nu_m = 0.3$). Le calcul aux éléments finis est effectué sur un maillage 128×128 (éléments quadratiques à huit nœuds), tandis que le calcul `FFT-HS` n'est effectué que sur une grille 32×32. Les déformations sont mesurées le long de la frontière inférieure de la cellule de base (voir figure 6.1).

Le gain apporté par ce nouveau schéma peut donc être très important (plusieurs ordres de grandeur pour des contrastes élevés).

Les calculs précédents illustrent les excellentes propriétés de convergence du schéma `FFT-HS`. Les courbes de la figure 6.4 montrent de plus que la relation (6.30) constitue une bonne estimation des déformations locales. Sur ce graphe, les déformations calculées par ce schéma ne peuvent en effet pas être distinguées des estimations obtenues par

éléments finis.

6.4.2 Le problème de l'inclusion en diamant : erreurs de discrétisation de la frontière

Dans le paragraphe 6.4.1, les interfaces étaient confondues avec les bords des pixels. Toute erreur liée à la discrétisation de l'interface matrice-inclusion avait ainsi volontairement été écartée. Ce n'est plus le cas du problème considéré ici (voir figure 6.1, droite), dans lequel les bords de l'inclusion (dont la diagonale vaut $L/2$) sont obliques, de sorte que certains pixels sont traversés par l'interface. Le schéma `FFT-LS` est alors mis en défaut, puisqu'il ne propose aucune règle pour la détermination des propriétés élastiques équivalentes d'un pixel hétérogène.

Cet obstacle est levé dans le schéma `FFT-HS`, où la relation (6.22) constitue la règle cherchée, dont on teste le bien fondé en estimant l'énergie élastique macroscopique du système (soumis à la déformation macroscopique (6.36)) par deux stratégies différentes

- stratégie 1 : la raideur équivalente des pixels hétérogènes est déterminée selon (6.22),
- stratégie 2 : tous les pixels hétérogènes sont arbitrairement affectés à la phase poreuse.

Dans les deux cas, l'énergie élastique est estimée par le schéma `FFT-HS`, et la matrice est choisie comme milieu de référence. Une solution de référence étant établie par éléments finis (éléments quadratiques à six nœuds), l'erreur relative sur l'énergie élastique est représentée dans chaque cas sur la figure 6.5 en fonction de la taille de la grille. Comme dans l'exemple précédent, les courbes obtenues devraient être décroissantes. Si cette propriété est bien vérifiée par la stratégie 1, il n'en va pas de même de la stratégie 2, pour laquelle la courbe est croissante au lieu d'être décroissante, et les valeurs obtenues sont des bornes inférieures au lieu d'être des bornes supérieures. Cet exemple montre que les propriétés élastiques des pixels hétérogènes doivent être déterminées soigneusement.

Pour finir, on remarque que, même lorsque la règle (6.22) est respectée, l'erreur relative sur l'énergie élastique est beaucoup plus importante dans cet exemple que dans l'exemple précédent (comparer les valeurs numériques des figures 6.2 et 6.5). Il a en fait été constaté sur cet exemple que le choix quelque peu arbitraire de la matrice comme milieu de référence n'était pas optimal. La figure 6.5 montre en effet qu'avec un milieu de référence différent ($\mu_0 = 17.5$, $\nu_0 = -1$), l'erreur est bien plus faible. Cette constatation conduit à considérer le problème de la détermination du milieu de référence optimal sous un nouvel angle. En effet, dans le schéma `FFT-LS`, le milieu de référence optimal est celui qui permet d'obtenir la convergence en un minimum d'itérations. Les exemples qui précèdent montrent que la convergence du schéma `FFT-HS` n'est pas aussi critique que celle du schéma `FFT-LS`, et on peut donc définir comme optimal le milieu de référence qui conduit à la meilleur borne sur l'estimation de l'énergie élastique.

***

Les développements de ce chapitre apportent un éclairage nouveau aux méthodes d'homogénéisation numérique par transformée de Fourier rapide, initialement développées par Moulinec et Suquet (1994, 1998). Ces méthodes, généralement beaucoup plus

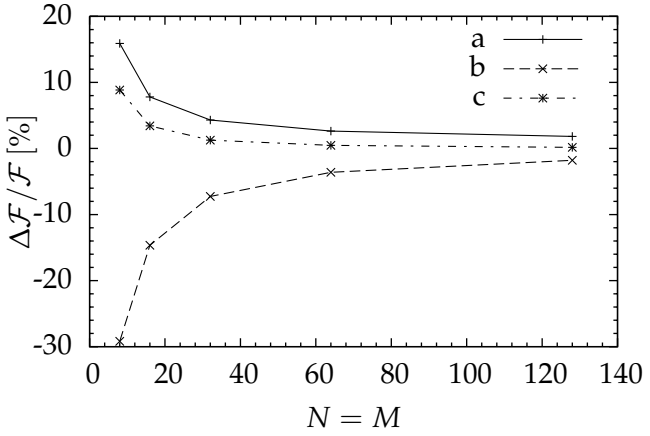


FIG. 6.5: Erreur relative sur l'estimation de l'énergie élastique macroscopique $\mathcal{F}$, en fonction de la résolution ($M = N$ est le nombre de pixels le long de chaque côté de la cellule de base), pour le problème de l'inclusion en diamant. La valeur de référence ($\Delta\mathcal{F}/\mathcal{F} = 0$) est obtenue par éléments finis (triangles à six nœuds tracés sur les sommets d'une grille régulière) pour $M = N = 128$. Dans cette application, $\mu_m = 1$, $\nu_m = 0.3$, $\mu_i = 0$. Le schéma `FFT-HS` (b) ne fournit pas une borne supérieure lorsque la (mauvaise) stratégie 2 est utilisée. En revanche, lorsque la règle (6.22) est utilisée (a), le comportement attendu est bien observé. Le choix d'un milieu de référence différent (c) de la matrice peut également améliorer la qualité de la borne.

rapides que les méthodes traditionnelles de mécanique numérique pour des matériaux fortement hétérogènes, gagnent en popularité du fait de la possibilité qu'elles offrent d'être couplées à des expériences de tomographie.

Sur la forme, le schéma `FFT-HS` proposé ici est très similaire au schéma original `FFT-LS`. En effet, dans les deux cas, un opérateur linéaire de grande taille doit être inversé de façon itérative. A chaque itération, l'approximation de la solution est mise à jour en lui appliquant cet opérateur partiellement dans l'espace réel et l'espace de Fourier. Ce va-et-vient entre deux représentations fonctionnelles des mêmes champs physiques constitue la véritable originalité de ces schémas ; le mérite en revient à Moulinec et Suquet.

Sur le fond, la méthode `FFT-HS` présente de meilleures propriétés que la méthode `FFT-LS`. Tout d'abord, l'opérateur linéaire à inverser est défini positif (ou négatif), ce qui offre une plus grande liberté de choix dans le solveur, tandis que l'utilisation de séries de Neumann (dont la convergence est lente) est imposée par la méthode `FFT-LS`. La convergence de l'algorithme est ainsi significativement accélérée, même pour des contrastes infinis (inaccessibles à la méthode `FFT-LS`). De plus, quelle que soit la résolution, le nouveau schéma fournit une borne rigoureuse sur l'énergie élastique. Enfin, les pixels hétérogènes peuvent être pris en compte de façon précise.

Les éléments de ce chapitre ne constituent que l'embryon de la méthode `FFT-HS`, pour laquelle un certain nombre de développements peuvent être envisagés.

Dans un premier temps, il convient d'implémenter `FFT-HS` pour l'élasticité tridimensionnelle. Le calcul de l'opérateur de Green périodisé dans $\mathbb{R}^3$ est un préalable nécessaire. Le calcul numérique de séries triples peut nécessiter des temps de calcul très importants, et une attention particulière sera donc accordée à la vitesse de convergence des méthodes

de sommation utilisées.

Ensuite, l'optimisation du milieu de référence devra faire l'objet d'une étude plus systématique. Le milieu de référence est optimal pour la méthode FFT-LS si l'algorithme converge en un minimum d'itérations. La situation est très différente pour la méthode FFT-HS, pour laquelle le milieu de référence est considéré comme optimal s'il conduit aux meilleures bornes possibles sur l'énergie élastique macroscopique. Comment déterminer les propriétés élastiques de ce milieu optimal ? Le système reste-t-il bien conditionné lorsque ces caractéristiques sont adoptées ?

Bien entendu, toutes les extensions du schéma FFT-LS initial peuvent être transférées au schéma FFT-HS. Ainsi, l'implémentation de la méthode multi-grilles de Eyre et Milton (1999) pourrait accroître encore la vitesse des calculs. De plus, la démarche proposée par Moulinec et Suquet (1994, 1998) permettra l'extension de FFT-HS au domaine non-linéaire.

Il faut signaler pour finir que le cas d'un milieu hétérogène contenant à la fois des inclusions rigides et des pores reste inaccessible à la méthode FFT-HS. En effet, il n'est alors pas possible de choisir un milieu de référence qui soit plus raide, ou plus souple que toutes les phases en présence.

Conclusions et perspectives

Au-delà de l'industrie du ciment, l'estimation des propriétés (mécaniques, transport) macroscopiques d'un milieu hétérogène à partir de la caractérisation de sa microstructure est un problème récurrent. Du point de vue de l'optimisation d'un matériau existant, disposer d'un outil de changement d'échelle est une perspective très séduisante, puisqu'il devient alors possible, sans avoir recours à l'expérience, d'étudier l'influence relative des divers paramètres de formulation à disposition. Dans cette optique, les schémas d'homogénéisation classiques sont particulièrement attractifs, car ils conduisent à des modèles dont la mise en œuvre est relativement simple (y compris dans le domaine non-linéaire), tout en permettant de rendre compte fidèlement d'un certain nombre de tendances.

Ces schémas d'homogénéisation présentent toutefois des limites, qui tiennent essentiellement au fait que les fractions volumiques des constituants des matériaux hétérogènes considérés sont les seules informations de microstructure à être prises en compte de façon quantitative[1]. Ainsi par exemple, les estimations des propriétés élastiques macroscopiques d'un milieu poreux ne dépendent que de la porosité totale, pas de la distribution de taille des pores. Fort peu souhaitable sur le plan théorique, cette faiblesse a-t-elle des conséquences pratiques ? Un des objectifs de ce travail était de tenter de répondre à cette question.

Dans ce but, une revue critique des schémas d'homogénéisation « avancés » est proposée au **chapitre 1**. Pour produire de tels schémas, il est naturel de tenter d'introduire les fonctions de corrélation à deux points. La discussion du chapitre 1 montre cependant qu'une telle tentative est vaine, et bien qu'il soit possible d'établir des bornes et estimations prenant en compte une information statistique à trois ou quatre points, l'évaluation des expressions obtenues devient rapidement complexe. C'est donc l'approche qualifiée de *géométrique*[2] qui doit être abandonnée, au profit d'une approche *mécanique*[3], dans laquelle le problème de micromécanique est résolu de façon approchée à l'aide d'un principe variationnel non-standard, basé sur la notion de polarisation : le principe de Hashin et Shtrikman (1962).

L'ambition initiale de ce travail était d'appliquer les méthodes ainsi développées aux C–S–H du ciment : ceux-ci sont donc brièvement présentés au chapitre 1. Des travaux

[1] Pour des phases anisotropes, l'élancement et l'orientation peuvent également être introduites dans le schéma d'homogénéisation.

[2] Au sens où la géométrie de la structure est décrite par des fonctionnelles statistiques, qui sont ensuite introduite dans des bornes et estimations.

[3] Au sens où le problème de micromécanique est résolu (de façon approchée) sur chaque réalisation du milieu hétérogène considéré, la distribution de propriétés mécaniques homogénéisées étant alors traitée statistiquement.

antérieurs ont montré que pour les C–S–H, l'échelle de longueur pertinente était submicrométrique ; leur microstructure est malheureusement très mal connue à ces échelles. Dès lors, une composante expérimentale s'ajoutait naturellement à ce travail : il s'agissait de tenter de caractériser cette microstructure, la quantification en résultant étant alors prise en compte dans l'évaluation des propriétés macroscopiques (à l'échelle du micron) des C–S–H.

Il était nécessaire d'adopter, avant que les résultats expérimentaux ne soient disponibles, une hypothèse de travail relative à la microstructure des C–S–H. Conformément aux théories couramment admises, la phase C–S–H a donc dans un premier temps été considérée comme un assemblage poreux d'objets élémentaires (« globules », « briquettes ») soudés les uns aux autres. Il s'agissait alors d'estimer ses propriétés élastiques macroscopiques par la méthode des inclusions polarisées, introduite à cet effet au **chapitre 2**. En traitant individuellement chaque inclusion, et donc en tenant compte de leur voisinage, celle-ci semble tout indiquée pour aborder le problème considéré. Contre toute attente, elle ne permet cependant pas, dans son développement actuel et dans le cadre de l'élasticité linéaire, de proposer des estimations se démarquant de celles de Hashin et Shtrikman. Pour améliorer ce résultat, il est possible de raffiner la méthode à l'aide de champs de polarisation polynomiaux par inclusion. Ceci n'est possible que du fait de la mise au point dans le cadre de ce travail de techniques de calcul analytiques permettant l'évaluation des tenseurs d'influence à tous ordres.

Il a très tôt été reconnu dans ce travail que l'élasticité linéaire, passage pourtant obligé pour atteindre le domaine non-linéaire, constituait un mauvais critère d'évaluation des méthodes développées ici. En élasticité linéaire, les propriétés mécaniques macroscopiques sont en effet assez peu sensibles aux détails de la microstructure. Un compromis[4] est trouvé au **chapitre 3**, où les techniques de polarisation, notamment la méthode des inclusions polarisées, sont étendues à la poroélasticité. Contrairement aux modules d'élasticité, les estimations des coefficients de couplage poroélastiques n'ont pas le statut de bornes ; le cadre variationnel dans lequel s'inscrit la méthode garantit néanmoins que son raffinement conduit à une amélioration des estimations. La méthode des inclusions polarisées est testée en poroélasticité plane, où elle se révèle capable, même dans sa version la plus simple, de distinguer deux microstructures de même porosité, mais dont les distributions de taille de pores diffèrent. Bien entendu, les résultats sont quantitativement moins bons que ceux obtenus par éléments finis, mais les temps de calculs sont également beaucoup plus avantageux (d'un facteur 100 environ). La méthode des inclusions polarisées rend donc possible, même en trois dimensions, des calculs statistiques exhaustifs ; notons à ce propos qu'une extrapolation dans la limite des grands volumes est toujours nécessaire. Un schéma d'extrapolation est proposé et validé expérimentalement aux chapitres 2 et 3 ; une justification heuristique en est également proposée.

La méthode des inclusions polarisées ainsi validée, il s'agissait alors de l'alimenter avec une microstructure représentative des C–S–H du ciment. La technique expérimentale utilisée est la diffusion des rayons X aux petits angles. A elle seule, cette technique ne suffit pas à caractériser la microstructure explorée, mais le spectre de diffusion peut être utilisé pour contraindre une reconstruction basée sur des hypothèses morphologiques supplémentaires. C'est l'objet des travaux du **chapitre 4**, dans lequel on montre

[4]Entre sensibilité à la microstructure d'une part, et simplicité du modèle mécanique d'autre part.

tout d'abord que l'allure très particulière du spectre de diffusion aux petits angles des pâtes de ciment n'est pas à ce jour expliquée de façon satisfaisante. Adoptant l'hypothèse globulaire pour les C–S–H, on tente de construire numériquement un assemblage de sphères dures réalisant le spectre algébrique mesuré expérimentalement. La résolution du problème direct (calcul du spectre de diffusion d'une microstructure donnée) constitue un préalable indispensable à cette approche inverse. La méthode numérique développée dans ce chapitre est originale ; comme ses concurrentes, elle présente des effets de bords (liés à la taille finie de la boîte de simulation). Ceux-ci sont quantifiés rigoureusement, et on montre qu'ils se traduisent par une convolution du spectre réel avec un noyau dont une expression analytique est fournie. Des indications relatives à la déconvolution du spectre obtenu numériquement sont données. Lors de l'implémentation de cette méthode numérique, une attention particulière a été accordée à l'optimisation du temps de calcul. Malgré tout, l'approche inverse initialement proposée reste inaccessible aux moyens informatiques actuels. En outre, sa mise en œuvre dans des situations très simplifiées a permis de mettre en évidence des difficultés supplémentaires (les structures générées étant hétérogènes). Fort heureusement, cette barrière matérielle ne s'est pas révélée rédhibitoire, puisque l'analyse directe de quelques cas particuliers a permis de montrer avec une quasi-certitude que ni le modèle globulaire, ni le modèle de Dijon n'étaient compatibles avec les spectres de diffusion expérimentaux. La méthode inverse initialement envisagée n'aurait donc pas convergé dans cette situation. C'est aussi la raison pour laquelle la méthode de polarisation a été limitée à une morphologie inclusionnaire, même si des extensions (plus représentatives des modèles classiques de ciment) sont possibles.

Les spectres de diffusion aux petits angles ont été complétés par des observations directes par microscopie X. Le microscope utilisé autorise la rotation partielle de l'échantillon dans le faisceau (tomographie), une reconstruction tridimensionnelle était donc envisageable, à une résolution jamais atteinte auparavant pour ce type de matériaux. Les résultats de ces observations sont présentés au **chapitre 5** de ce mémoire. Leur caractère novateur a nécessité la mise au point d'un cadre méthodologique adapté pour le traitement des images en transmission obtenues. La difficulté de ce traitement tient à la forte épaisseur de l'échantillon[5]. Dans ce chapitre, un inventaire des méthodes existantes pour l'alignement et la reconstruction tridimensionnelle est dressé, et les méthodes les mieux adaptées au cas traité sont identifiées ; des reconstructions tridimensionnelles sont alors proposées. Bien que la résolution désirée ne soit pas atteinte, des calculs effectués sur la reconstruction obtenue suggèrent que la phase C–S–H pourrait être continue, *tout en présentant d'importantes fluctuations locales de densité*, à l'origine du spectre de diffusion algébrique observé expérimentalement, dont l'interprétation par un modèle biphasique est de ce fait compromise. Notons que cette hypothèse est cohérente avec l'observation maintes fois renouvelée de la grande variabilité locale du rapport C/S des C–S–H (Richardson et Groves, 1993; Viehland *et coll.*, 1996; Richardson, 2004). Dans ce chapitre est également proposée une méthode originale de calcul du spectre de diffusion d'un échantillon à partir de ses images en transmission. Cette méthode permet ainsi de croiser deux techniques expérimentales apparemment bien différentes : la diffusion aux petits angles et la microscopie X.

[5]Qui, du point de vue de la caractérisation de la microstructure des C–S–H, constitue la force de cette expérience.

La nouvelle morphologie envisagée pour les C–S–H (phase continue dont la densité – donc les propriétés élastiques – fluctuent localement) sort du cadre de la méthode des inclusions polarisées. Toutefois, le même principe variationnel que celui utilisé aux chapitres 2 et 3 conduit au **chapitre 6** à une formulation originale[6] des méthodes d'homogénéisation par transformée de Fourier rapide. Sous réserve qu'une correspondance soit établie entre propriétés élastiques locales et niveau de gris, ces méthodes sont parfaitement adaptées à l'exploitation directe d'images tomographiques. Les propriétés de convergence de cette nouvelle formulation sont très supérieures à celles des méthodes antérieures. Elle résout en outre un certain nombre de problèmes pratiques, comme la détermination des caractéristiques mécaniques équivalentes de pixels (voxels) inhomogènes.

Les techniques de polarisation, basées sur le principe variationnel de Hashin et Shtrikman (1962) constituent, on l'aura compris, le fil conducteur de ce travail. Ce principe est particulièrement bien adapté au calcul (approché) des microstructures fortement hétérogènes, du fait de la souplesse qu'il offre quant au choix des champs-test (qui ne sont soumis à aucune condition). Cette adaptabilité en a même permis l'application dans le contexte des nanocomposites (où la difficulté vient de l'existence de contraintes de surface à l'interface matrice-inclusions), pour lesquels la possibilité d'exhiber des bornes à deux points avait pourtant été mise en cause. Les développements correspondants, qui s'inscrivent en marge du présent travail, tout en suivant la même logique, ont fait l'objet de deux publications (Brisard *et coll.*, 2010a,b).

Les méthodes d'homogénéisation proposées ici ne sont pas nouvelles dans leur principe ; leur formulation dans le cadre du principe de Hashin et Shtrikman leur confère toutefois un statut de borne, ainsi qu'une robustesse accrue (convergence des estimations avec le raffinement de la méthode). Elles peuvent remplacer avantageusement les méthodes dont elles s'inspirent.

***

Même si nous espérons avoir convaincu le lecteur que ces approches sont prometteuses, concédons que nous n'en avons pas exhibé d'application « éclatante » (et surtout, transverse à l'ensemble de ce travail). Des voies possibles pour développer les outils mis en place sont en revanche proposées ; les perspectives de ce travail se dessinent donc clairement.

En ce qui concerne la méthode des inclusions polarisées (**chapitres 2 et 3**), il s'agit d'implémenter les schémas `PIM1`, `PIM2`, `PIM3` et `PIM4`. Du fait de la multiplication des tenseurs d'influence mis en jeu, une attention particulière devra être accordée à la structure du code.

Pour ce qui est des développements relatifs à la diffusion des rayons X aux petits angles (**chapitre 4**), la méthode de déconvolution est perfectible. Ainsi, la régularisation par minimisation de la variation totale, découverte tardivement au travers de son application aux reconstructions tomographiques du chapitre 5, constitue une perspective intéressante. Par ailleurs, compte-tenu de l'échec essuyé lors du calcul inverse de la microstructure des C–S–H, une nouvelle réflexion relative à l'optimisation du calcul direct du spectre de diffusion est nécessaire.

[6] Faisant l'objet d'une publication (Brisard et Dormieux, 2010).

Avec le chapitre 6, le **chapitre 5** est sans doute le plus abouti sur le plan méthodologique, même si les performances du programme de reconstruction pourraient être améliorées en travaillant partiellement dans l'espace de Fourier (dans sa version actuelle, tous les calculs sont effectués dans l'espace réel). Si une accélération significative de la reconstruction était obtenue, on pourrait songer à améliorer l'alignement des projections, en utilisant la reconstruction à l'étape n comme référence pour l'alignement des projections à l'étape $n+1$. Il n'en reste pas moins que ces perspectives sont mineures au regard de la pierre d'achoppement constituée par la qualité des projections, qui détermine celle de la reconstruction et dépend du dispositif expérimental utilisé.

Finalement, la méthode d'homogénéisation par transformée de Fourier discrète présentée au **chapitre 6** n'est mise en œuvre qu'en élasticité plane ; son extension à l'élasticité tridimensionnelle ne pose aucune difficulté théorique, mais nécessite la mise au point de méthodes adaptées pour le calcul de l'opérateur de Green périodisé (série triple dont la convergence est lente).

C'est notre ambition que de suivre quelques unes des pistes évoquées ci-dessus.

Annexe A

Compléments d'algèbre tensorielle

Dans ce chapitre sont rassemblés quelques outils utiles pour l'implémentation pratique des méthodes présentées dans ce travail.

A.1 Représentation de Voigt

Dans un calcul numérique, la manipulation d'un tenseur d'ordre quatre comme un tableau à quatre dimensions est maladroite et lourde. Pour les tenseurs $\mathbf{T}$ d'ordre quatre opérant dans l'espace des tenseurs d'ordre deux symétriques, c'est-à-dire tels que

$$T_{ijkl} = T_{jikl} = T_{ijlk}, \tag{A.1}$$

il est possible d'adopter une représentation matricielle très commode, puisqu'à la double contraction « : » correspond alors un simple produit matriciel.

On commence par définir la représentation de Voigt d'un tenseur symétrique d'ordre deux $\mathbf{s}$, sous la forme d'un vecteur colonne dans lequel sont reportés les six coefficients indépendants de $\mathbf{s}$

$$\mathcal{V}[\mathbf{s}] = (s_{11}, s_{22}, s_{33}, s_{23}\sqrt{2}, s_{31}\sqrt{2}, s_{12})^T\sqrt{2},$$

où le coefficient $\sqrt{2}$ assure que le produit doublement contracté a une expression simple

$$\mathbf{s} : \mathbf{s}' = \mathcal{V}[\mathbf{s}]^T\mathcal{V}[\mathbf{s}'].$$

Un tenseur $\mathbf{T}$ présentant les symétries (A.1) comporte 36 coefficients indépendants, disposés dans la représentation de Voigt sous la forme d'une matrice 6×6

$$\mathcal{V}[\mathbf{T}] = \begin{bmatrix} T_{1111} & T_{1122} & T_{1133} & T_{1123}\sqrt{2} & T_{1131}\sqrt{2} & T_{1112}\sqrt{2} \\ T_{2211} & T_{2222} & T_{2233} & T_{2223}\sqrt{2} & T_{2231}\sqrt{2} & T_{2212}\sqrt{2} \\ T_{3311} & T_{3322} & T_{3333} & T_{3323}\sqrt{2} & T_{3331}\sqrt{2} & T_{3312}\sqrt{2} \\ T_{2311}\sqrt{2} & T_{2322}\sqrt{2} & T_{2333}\sqrt{2} & 2T_{2323} & 2T_{2331} & 2T_{2312} \\ T_{3111}\sqrt{2} & T_{3122}\sqrt{2} & T_{3133}\sqrt{2} & 2T_{3123} & 2T_{3131} & 2T_{3112} \\ T_{1211}\sqrt{2} & T_{1222}\sqrt{2} & T_{1233}\sqrt{2} & 2T_{1223} & 2T_{1231} & 2T_{1212}. \end{bmatrix}$$

Cette représentation assure les propriétés suivantes ($\mathbf{s}, \mathbf{s}'$ sont des tenseurs d'ordre deux, $\mathbf{T}, \mathbf{T}'$ des tenseurs d'ordre quatre)

$$\mathcal{V}[\mathbf{s} \otimes \mathbf{s}'] = \mathcal{V}[\mathbf{s}]\mathcal{V}[\mathbf{s}']^T, \qquad \mathcal{V}[\mathbf{T} : \mathbf{s}'] = \mathcal{V}[\mathbf{T}]\mathcal{V}[\mathbf{s}'],$$
$$\mathcal{V}[\mathbf{T} : \mathbf{T}'] = \mathcal{V}[\mathbf{T}]\mathcal{V}[\mathbf{T}'], \qquad \mathcal{V}[\mathbf{T}^{-1}] = \mathcal{V}[\mathbf{T}]^{-1},$$

qui permettent d'utiliser toute librairie classique de calcul matriciel. Dans ce qui suit, on identifiera un tenseur et sa représentation de Voigt : la notation $\mathcal{V}[\cdot]$ sera donc omise.

A.2 Base de Walpole

A.2.1 Définition

Lorsqu'un tenseur d'ordre quatre présentant les symétries (A.1) est isotrope transverse, il peut être décomposé de façon unique sur la base $(\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3, \mathbf{E}_4, \mathbf{F}, \mathbf{G})$ introduite par Walpole (1984). L'intérêt de travailler avec une telle base est que les règles de multiplication (et donc, d'inversion) sont très simples. Soit $\mathbf{n}$ un vecteur unitaire définissant la direction d'anisotropie. On définit tout d'abord les deux tenseurs de projection d'ordre deux

$$\mathbf{p} = \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}, \qquad \mathbf{q} = \mathbf{i} - \mathbf{p},$$

où $\mathbf{i}$ désigne le tenseur identité d'ordre deux. Les tenseurs $\mathbf{E}_1$ à $\mathbf{E}_4$ sont alors donnés par les expressions intrinsèques suivantes

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{p} \otimes \mathbf{p}, \qquad \mathbf{E}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}, \qquad \mathbf{E}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p} \otimes \mathbf{q}, \qquad \mathbf{E}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{q} \otimes \mathbf{p},$$

tandis que les composantes des tenseurs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}$ sont définies comme suit

$$F_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(q_{ik}q_{jl} + q_{jk}q_{il} - q_{ij}q_{kl}\right),$$
$$G_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(p_{ik}q_{jl} + p_{il}q_{jk} + p_{jk}q_{il} + p_{jl}q_{ik}\right).$$

A.2.2 Moyenne angulaire isotrope

On a fréquemment besoin de calculer la moyenne angulaire isotrope d'un tenseur isotrope transverse, $\mathbf{T}(\mathbf{n})$ (où $\mathbf{n}$ est la direction d'anisotropie). En d'autres termes, on souhaite calculer l'intégrale suivante

$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1} \mathbf{T}(\mathbf{n})\, \mathrm{d}^2\mathbf{n}.$$

Lorsque $\mathbf{T}$ est décomposé dans la base de Walpole

$$\mathbf{T} = a\mathbf{E}_1 + b\mathbf{E}_2 + c\mathbf{E}_3 + d\mathbf{E}_4 + f\mathbf{F} + g\mathbf{G},$$

la moyenne angulaire de $\mathbf{T}$ s'exprime comme une combinaison linéaire des moyennes angulaires des tenseurs de base, qui sont aisément calculées en utilisant les relations

$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}\, \mathrm{d}^2\mathbf{n} = \frac{1}{3}\mathbf{i}, \qquad \frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}\, \mathrm{d}^2\mathbf{n} = \frac{1}{3}\mathbf{J} + \frac{2}{15}\mathbf{K},$$

et on obtient tous calculs faits

$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{E}_1(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{1}{3}\mathbf{J}+\frac{2}{15}\mathbf{K},\qquad \frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{E}_4(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{J}-\frac{\sqrt{2}}{15}\mathbf{K},$$
$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{E}_2(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{2}{3}\mathbf{J}+\frac{1}{15}\mathbf{K},\qquad \frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{F}(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{2}{5}\mathbf{K},$$
$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{E}_3(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{\sqrt{2}}{3}\mathbf{J}-\frac{\sqrt{2}}{15}\mathbf{K},\qquad \frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\mathbf{G}(\mathbf{n})\,\mathrm{d}^2\mathbf{n}=\frac{2}{5}\mathbf{K}.$$

A.2.3 Représentation de Voigt

La direction d'anisotropie étant ici confondue avec la troisième direction $\mathbf{e}_3$ de la base, les tenseurs de la base de Walpole s'écrivent, en représentation de Voigt,

$$\mathbf{E}_1=\begin{bmatrix}0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\end{bmatrix},\qquad 2\mathbf{E}_2=\begin{bmatrix}1&1&0&0&0&0\\1&1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\end{bmatrix},$$
$$\sqrt{2}\mathbf{E}_3=\begin{bmatrix}0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\1&1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\end{bmatrix},\qquad \sqrt{2}\mathbf{E}_4=\begin{bmatrix}0&0&1&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\end{bmatrix},$$
$$2\mathbf{F}=\begin{bmatrix}1&-1&0&0&0&0\\-1&1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&2\end{bmatrix},\qquad \mathbf{G}=\begin{bmatrix}0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&0\end{bmatrix}.$$

Annexe B

L'opérateur de Green d'ordre quatre

On s'intéresse dans cette annexe au problème (1.9a) – (1.9d), dont la solution en déformation est donnée formellement (par définition) par l'opérateur de Green d'ordre quatre, dont on rappelle brièvement quelques propriétés. Il est nécessaire de distinguer les domaines bornés du milieu infini $\mathbb{R}^3$. Dans tous les cas, on traite ici des problèmes d'élasticité *homogènes*, le tenseur d'élasticité du milieu Ω étant noté $\mathbf{C}_0$.

B.1 Opérateur de Green dans un milieu borné

Dans ce paragraphe, le domaine Ω est borné. Tous les théorèmes classiques de l'élasticité linéaire (existence et unicité des solutions, théorèmes énergétiques, s'appliquent donc).

B.1.1 Définitions

B.1.1.1 L'opérateur de Green d'ordre deux

L'opérateur de Green d'ordre quatre n'est autre que la dérivée seconde (convenablement symétrisée) de l'opérateur de Green d'ordre deux, qu'il convient donc de définir. Pour cela, on considère le champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ à l'équilibre, lorsque le milieu Ω est soumis à une force ponctuelle $\mathbf{F}$ au point $\mathbf{y}$. $\mathbf{u}$ est donc par définition la solution du problème suivant

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})] + \delta(\mathbf{x}-\mathbf{y})\,\mathbf{F} = \mathbf{0} &\qquad (\mathbf{x} \in \Omega),\\
\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) &\qquad (\mathbf{x} \in \Omega),\\
\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} &\qquad (\mathbf{x} \in \partial\Omega),\\
2\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) = \partial_i u_j(\mathbf{x}) + \partial_j u_i(\mathbf{x}) &\qquad (\mathbf{x} \in \Omega),
\end{aligned}$$

dont la linéarité permet de mettre $\mathbf{u}$ sous la forme

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{G}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) \cdot \mathbf{F},$$

$\mathbf{G}_0$ est l'opérateur de Green à deux points, d'ordre deux, qui jouit des propriétés suivantes

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \mathbf{0} \qquad (\mathbf{x} \in \partial\Omega, \mathbf{y} \in \Omega), \tag{B.1a}$$

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \mathbf{G}_0(\mathbf{y},\mathbf{x}) \qquad (\mathbf{x},\mathbf{y} \in \Omega), \tag{B.1b}$$

(B.1a) résulte des conditions aux limites du problème élémentaire, tandis que (B.1b) n'est autre que le théorème de Maxwell-Betti.

Le champ de déplacement à l'équilibre dans le même solide, soumis maintenant à une densité volumique de force $\mathbf{f}(\mathbf{y})$, et dont le bord est encastré, a alors pour expression (par superposition des solutions élémentaires précédentes)

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{y}\in\Omega} \mathbf{G}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}.$$

B.1.1.2 L'opérateur de Green d'ordre quatre

On s'intéresse maintenant au champ de déformation à l'équilibre du solide Ω soumis à une précontrainte $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})$, et dont le bord est toujours encastré. On cherche donc à résoudre le problème suivant

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x}\in\Omega), && \text{(B.2a)}\\
\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) && (\mathbf{x}\in\Omega), && \text{(B.2b)}\\
\mathbf{u}(\mathbf{x}) &= \mathbf{0} && (\mathbf{x}\in\partial\Omega), && \text{(B.2c)}\\
2\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) &= \partial_i u_j(\mathbf{x}) + \partial_j u_i(\mathbf{x}) && (\mathbf{x}\in\Omega), && \text{(B.2d)}
\end{aligned}$$

qui se distingue de celui considéré au chapitre 1, (1.9a) – (1.9d) par les conditions aux limites en déplacements (comparer les équations (1.9c) et (B.2c)). En posant $\mathbf{f}(\mathbf{y}) = \operatorname{div}\boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})$, on se ramène au problème précédent, et le déplacement a donc pour expression

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{y}\in\Omega} \mathbf{G}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) \cdot \operatorname{div}\boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y},$$

soit, après intégration par parties et utilisation du théorème de Stokes

$$\begin{aligned}
u_i(\mathbf{x}) &= -\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \frac{\partial G_{0,ik}}{\partial y_l}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \, \tau_{kl}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}\\
&= -\frac{1}{2}\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \left[\frac{\partial G_{0,ik}}{\partial y_l}(\mathbf{x},\mathbf{y}) + \frac{\partial G_{0,il}}{\partial y_k}(\mathbf{x},\mathbf{y})\right] \tau_{kl}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y},
\end{aligned}$$

la dernière égalité résultant de la symétrie du tenseur de polarisation $\boldsymbol{\tau}$. La déformation découle immédiatement de ce qui précède

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) = -\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \Gamma_{0,ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \, \tau_{kl}(\mathbf{y}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{B.3}$$

où l'on voit apparaître un opérateur à deux points d'ordre quatre, de composantes $\Gamma_{0,ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ données par

$$4\Gamma_{0,ijkl}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{\partial^2 G_{0,ik}}{\partial x_j \partial y_l}(\mathbf{x},\mathbf{y}) + \frac{\partial^2 G_{0,il}}{\partial x_j \partial y_k}(\mathbf{x},\mathbf{y}) + \frac{\partial^2 G_{0,jk}}{\partial x_i \partial y_l}(\mathbf{x},\mathbf{y}) + \frac{\partial^2 G_{0,jl}}{\partial x_k \partial y_k}(\mathbf{x},\mathbf{y}).$$

En réalité, les dérivations précédentes doivent être effectuées avec prudence, du fait de l'existence de singularités des opérateurs étudiés lorsque $\mathbf{x} = \mathbf{y}$, et l'opérateur $\boldsymbol{\Gamma}_0$ ne sera pas défini de cette façon.

L'expression (B.3) restant correcte (moyennant une régularisation appropriée de l'intégrale), on définit l'opérateur de Green d'ordre quatre comme l'opérateur qui à un champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ associe le champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ solution du problème polarisé (B.2a) – (B.2d) par la relation

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = -\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y} = -(\boldsymbol{\Gamma} \circledast \boldsymbol{\tau})(\mathbf{x}).$$

B.1.2 Propriétés

Théorème de Maxwell-Betti son application conduit à

$$\boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{y},\mathbf{x}) = \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y})^T.$$

Moyenne sur Ω des déformations il résulte des conditions aux limites (B.2c) que celle-ci est nulle. Autrement dit, pour tout champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$

$$\overline{\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}} = \mathbf{0}.$$

Polarisation constante de même, lorsque la polarisation est constante sur Ω, la déformation locale est nulle. En d'autre termes, pour tout champ $\boldsymbol{\tau}$ constant dans Ω,

$$\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau} = \mathbf{0}.$$

« Carré » de l'opérateur de Green (Willis, 2001) soient $\boldsymbol{\tau}$ et $\boldsymbol{\tau}'$ deux champs de polarisation, et $(\mathbf{u},\boldsymbol{\varepsilon},\boldsymbol{\sigma})$ et $(\mathbf{u}',\boldsymbol{\varepsilon}',\boldsymbol{\sigma}')$ les solutions du problème (B.2a) – (B.2d) associées à ces deux champs. On a alors

$$\overline{(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}) : \mathbf{C}_0 : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}')} = \overline{\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}'} = \overline{(\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\tau}) : \boldsymbol{\varepsilon}'} = \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\varepsilon}'} - \overline{\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\varepsilon}'},$$

en utilisant le lemme de Hill (Dormieux *et coll.*, 2006) pour calculer le premier terme. Compte-tenu de ce que $\overline{\boldsymbol{\varepsilon}'} = \mathbf{0}$, et $\boldsymbol{\varepsilon}' = -\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}'$, on obtient finalement

$$\overline{(\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}) : \mathbf{C}_0 : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}')} = \overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau}')}, \tag{B.4}$$

cette relation étant vraie quels que soient les champs de polarisation $\boldsymbol{\tau}$ et $\boldsymbol{\tau}'$.

B.2 Opérateur de Green dans un milieu infini

B.2.1 Définitions

B.2.1.1 L'opérateur de Green d'ordre quatre

On suppose ici que le milieu est infini, mais que le champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$ a un support borné Ω. Le problème polarisé (B.2a) – (B.2d) est alors remplacé par

$$\begin{aligned}
\operatorname{div}[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x})] &= \mathbf{0} && (\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3), && \text{(B.5a)}\\
\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) && (\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3), && \text{(B.5b)}\\
\mathbf{u}(\mathbf{x}) &\to \mathbf{0} && (|\mathbf{x}|\to+\infty), && \text{(B.5c)}\\
2\varepsilon_{ij}(\mathbf{x}) &= \partial_i u_j(\mathbf{x}) + \partial_j u_i(\mathbf{x}) && (\mathbf{x}\in\mathbb{R}^3). && \text{(B.5d)}
\end{aligned}$$

De même que précédemment, l'opérateur de Green à deux points, d'ordre quatre, noté $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty$, est défini comme l'opérateur associant au champ de polarisation à support borné $\boldsymbol{\tau}$, le champ de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$, solution du problème polarisé (B.5a) – (B.5d), par la relation

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = -\int_{\mathbf{y}\in\Omega} \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y} = -\left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{x}). \tag{B.6}$$

Le domaine étant infini, l'opérateur de Green est invariant par translation (il ne dépend que de $\mathbf{x}-\mathbf{y}$). Aussi « $*$ » désigne dans l'expression précédente un véritable produit de convolution.

L'opérateur de Green est singulier à l'origine, et il est nécessaire d'introduire une régularisation pour donner un sens à l'intégrale (B.6). On peut en fait montrer (Torquato, 1997; Zaoui, 1998) que $\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ est la somme d'un terme singulier $\mathbf{P}_0\delta(\mathbf{x}-\mathbf{y})$, où $\mathbf{P}_0$ est le tenseur de Hill d'une inclusion sphérique plongée dans le milieu infini $\mathbf{C}_0$, et d'un terme régulier $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{x}-\mathbf{y})$, dont l'intégration s'entend au sens des valeurs principales

$$\left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{x}) = \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) + \lim_{\varepsilon\to 0}\int_{|\mathbf{y}-\mathbf{x}|\geq\varepsilon} \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}.$$

B.2.1.2 Expression analytique de la partie singulière

La partie singulière $\mathbf{P}_0$ de l'opérateur de Green d'ordre quatre n'est que le tenseur de Hill relatif à une inclusion sphérique, plongée dans le milieu infini de tenseur d'élasticité $\mathbf{C}_0$. Son expression est classique (voir par exemple Torquato, 1997; Dormieux *et coll.*, 2006)

$$\mathbf{P}_0 = \frac{1}{\mu_0(1-\nu_0)}\left(\frac{1-2\nu_0}{6}\mathbf{J} + \frac{4-5\nu}{15}\mathbf{K}\right).$$

B.2.1.3 Expressions analytiques de la partie régulière

Expressions en notation indicielle Les composantes de la partie régulière de $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty$ sont données par (Torquato, 1997, équation (2.31), où l'on prendra garde à la convention de signe qui diffère de celle adoptée ici)

$$\begin{aligned} &16\pi\mu_0(1-\nu_0)\, r^3 \tilde{\Gamma}_{0,ijkl}^\infty(\mathbf{r}) = -\delta_{ij}\delta_{kl} + (1-2\nu_0)\left(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}\right) \\ &+3\left(\delta_{ij}n_kn_l+\delta_{kl}n_in_j\right) + 3\nu_0\left(\delta_{ik}n_jn_l+\delta_{il}n_jn_k+\delta_{jk}n_in_l+\delta_{jl}n_in_k\right) - 15n_in_jn_kn_l, \end{aligned} \tag{B.7}$$

en posant $r = |\mathbf{r}|$, et $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$.

Décomposition dans la base de Walpole (1984) Il est commode pour certaines applications de décomposer le tenseur $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty$ dans la base de Walpole (1984) associée à $\mathbf{n} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$. On obtient sans difficulté l'expression compacte suivante

$$\begin{aligned} 8\pi\mu_0(1-\nu_0)\, r^3\tilde{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{r}) = -4(1-\nu_0)\mathbf{E}_1 - 2\nu_0\mathbf{E}_2 + \sqrt{2}\left(\mathbf{E}_3+\mathbf{E}_4\right) + (1-2\nu_0)\mathbf{F} \\ + (1+\nu_0)\mathbf{G}, \end{aligned}$$

la définition des tenseurs $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{E}_2$, $\mathbf{E}_3$, $\mathbf{E}_4$, $\mathbf{F}$, $\mathbf{G}$ étant rappelée au paragraphe A.2 de l'annexe A.

Représentation de Voigt Si on choisit la troisième direction $\mathbf{e}_3 = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$, alors la représentation de Voigt du tenseur $\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty$ est très simple

$$16\pi\mu_0 (1-\nu_0) r^3 \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} 1-4\nu_0 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1-4\nu_0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 2 & -8(1-\nu_0) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu_0) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu_0) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1-2\nu_0) \end{bmatrix}$$

B.2.2 Propriétés

On tente d'étendre au milieu infini les propriétés établies précédemment pour l'opérateur de Green dans un milieu borné. Les développements qui suivent ne sont sans doute pas originaux, mais sont peu rencontrés dans la littérature concernant l'opérateur de Green d'ordre quatre.

Comportement asymptotique de la déformation On rappelle que le support de la polarisation $\boldsymbol{\tau}$, noté Ω, est *borné*.L'origine étant ici placée au centre de gravité de Ω, on cherche un développement asymptotique de la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = -(\mathbf{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r})$ « loin » de Ω, c'est-à-dire pour $|\mathbf{r}| \gg L$, où L est une dimension caractéristique de Ω.

On constate tout d'abord que le point d'observation étant extérieur au support du champ de polarisation, la partie singulière de l'opérateur de Green n'est pas activée. De plus, la partie singulière est intégrable, et il n'est pas nécessaire de calculer la valeur principale

$$(\mathbf{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{s}\in\Omega} \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}-\mathbf{s}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{s}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{s}.$$

Comme $|\mathbf{s}| \ll |\mathbf{r}|$, on utilise un développement de Taylor de $\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty$ au point $\mathbf{r}$

$$\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}-\mathbf{s}) = \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) - s_i \partial_i \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) + \frac{s_i s_j}{2} \partial_{ij}^2 \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) + \cdots,$$

soit, en intégrant

$$(\mathbf{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r}) = |\Omega| \, \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) : \overline{\boldsymbol{\tau}} + \partial_{ij}^2 \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) : \int_{\mathbf{s}\in\Omega} \frac{s_i s_j}{2} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{s}) \, \mathrm{d}^3\mathbf{s} + \cdots,$$

où la disparition du terme linéaire tient au fait que l'origine est placée au centre de gravité. L'expression (B.7) montre que $\tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty$ se comporte en r^{-3} (où $r = |\mathbf{r}|$). Sa dérivée seconde se comporte donc en r^{-5}, et on obtient finalement le développement asymptotique cherché

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = -(\mathbf{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r}) = -|\Omega| \, \tilde{\mathbf{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{r}) : \overline{\boldsymbol{\tau}} + \mathcal{O}\left(r^{-5}\right) \qquad (r \to +\infty).$$

On constate notamment que si l'intégrale du champ de polarisation est nulle, alors le champ de déformation est intégrable. Par ailleurs, pour tout champ de polarisation $\boldsymbol{\tau}$

$$[\mathbf{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})](\mathbf{r}) = \mathcal{O}\left(r^{-5}\right) \qquad (r \to +\infty).$$

Intégrale des déformations On suppose dans un premier temps que la résultante de la polarisation est nulle. Posant alors $\boldsymbol{\varepsilon} = -\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}$, on a

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \mathcal{O}\left(r^{-5}\right) \qquad (r \to +\infty),$$

et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est intégrable.

Par définition de l'opérateur de Green d'ordre quatre, $\boldsymbol{\varepsilon}$ ainsi construit est géométriquement compatible ; autrement dit, il dérive d'un champ de déplacement $\mathbf{u}$, dont le comportement asymptotique est

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathcal{O}\left(r^{-4}\right) \qquad (r \to +\infty).$$

Le champ $\boldsymbol{\varepsilon}$ étant intégrable, on calcule son intégrale sur une sphère dont le rayon R tend vers l'infini

$$\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \lim_{R\to+\infty} \int_{|\mathbf{r}|\leq R} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r},$$

soit, en remplaçant $\boldsymbol{\varepsilon}$ par son expression en fonction de $\mathbf{u}$, et en appliquant la formule de Stokes

$$\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \lim_{R\to+\infty} \int_{|\mathbf{n}|=1} \left[u_i(R\mathbf{n})\,n_j + u_j(R\mathbf{n})\,n_i\right] R^2\,\mathrm{d}^2\mathbf{n},$$

et on constate que l'intégrale est en $\mathcal{O}(R^{-2})$: sa limite est nulle. On obtient donc finalement, lorsque $\overline{\boldsymbol{\tau}} = \mathbf{0}$,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = -\int_{\mathbb{R}^3} \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \mathbf{0},$$

ou plus généralement, pour $\boldsymbol{\tau}$ quelconque

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left[\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * (\boldsymbol{\tau} - \overline{\boldsymbol{\tau}})\right](\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \mathbf{0},$$

« Carré » de l'opérateur de Green comme précédemment, on considère deux champs de polarisation $\boldsymbol{\tau}$ et $\boldsymbol{\tau}'$, tous deux de support borné contenu dans Ω. On pose alors

$$\boldsymbol{\varepsilon} = -\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}, \qquad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\tau}, \qquad 2\varepsilon_{ij} = \partial_i u_j + \partial_j u_i, \tag{B.8}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = -\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}', \qquad \boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}' + \boldsymbol{\tau}', \qquad 2\varepsilon'_{ij} = \partial_i u'_j + \partial_j u'_i, \tag{B.9}$$

et on cherche à calculer l'intégrale

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}\right)(\mathbf{r}) : \mathbf{C}_0 : \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}'\right)(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r},$$

dont on constate tout d'abord qu'elle existe, puisque l'intégrande est en $\mathcal{O}(r^{-6})$. En utilisant (B.8) et (B.9), on met tout d'abord cette intégrale sous la forme

$$\int_{\mathbb{R}^3} \left[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r})\right] : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} - \int_{\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r},$$

la première intégrale étant absolument convergente puisque d'une part, $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})$ pour $\mathbf{r}$ extérieur à Ω, dont $\boldsymbol{\sigma} = \mathcal{O}(r^{-3})$, et d'autre par $\boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r}) = \mathcal{O}(r^{-3})$. Par ailleurs, le

support de la deuxième intégrale est Ω borné. La première intégrale est en fait nulle. En effet

$$\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r} = \lim_{R\to+\infty} \int_{|\mathbf{r}|\leq R} \sigma_{ij}(\mathbf{r})\, \partial_i u'_j(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r} \\ = \lim_{R\to+\infty} \int_{|\mathbf{r}|\leq R} \partial_i \left[\sigma_{ij}(\mathbf{r})\, u'_j(\mathbf{r})\right] \mathrm{d}^3\mathbf{r},$$

où l'on a exploité le fait que $\boldsymbol{\sigma}$ est auto-équilibré ($\partial_i \sigma_{ij} = 0$). On obtient donc

$$\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r} = \lim_{R\to+\infty} R^2 \int_{|\mathbf{n}|=1} \sigma_{ij}(R\mathbf{n})\, u'_j(R\mathbf{n})\, n_i\, \mathrm{d}^2\mathbf{n},$$

l'intégrande est en $\mathcal{O}(R^{-5})$, la limite précédente est donc nulle. En rassemblant les résultats précédents, on obtient donc finalement

$$\int_{\mathbb{R}^3} (\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau})(\mathbf{r}) : \mathbf{C}_0 : \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}'\right)(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r} = -\int_{\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\varepsilon}'(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r} \\ = \int_{\mathbb{R}^3} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}) : \left(\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty * \boldsymbol{\tau}'\right)(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}. \quad \text{(B.10)}$$

Annexe C

Un schéma de Mori-Tanaka à deux échelles

On s'intéresse dans cette annexe à l'homogénéisation d'un milieu dont les pores sont constitués de deux populations (1 et 2) dont les échelles caractéristiques de taille (a_1 et a_2, respectivement) sont séparées. En d'autres termes, L désigne la taille caractéristique du volume élémentaire de référence, on se place dans une situation pour laquelle

$$a_1 \ll a_2 \ll L.$$

La séparation des échelles est le seul cas où les schémas d'homogénéisation classiques permettent de prendre rigoureusement en compte un effet de taille. Ces schémas peuvent en effet alors être appliqués deux fois successivement

- à l'échelle mésoscopique (indice « m ») : homogénéisation de la matrice solide (phase 0) et du réseau poreux constitué des plus petits pores (phase 1)

$$\text{« m} = 0 + 1 \text{ »},$$

- à l'échelle macroscopique (indice « M ») : homogénéisation de la matrice poreuse ainsi obtenue (m) et du réseau poreux constitué des plus gros pores (phase 2)

$$\text{« M} = \text{m} + 2 = (0 + 1) + 2 \text{ »}.$$

Ce cas extrême est intéressant car il permet d'estimer numériquement l'effet sur les caractéristiques mécaniques macroscopiques de la polydispersité des pores. On pourra ainsi vérifier que l'effet à attendre sur les modules d'élasticité est assez faible, tandis qu'il peut atteindre 25 % pour les coefficients de Biot.

Dans ce chapitre, le schéma de Mori-Tanaka isotrope (Mori et Tanaka, 1973; Benveniste, 1987) est utilisé aux échelles méso- et macroscopique. On commence donc par rappeler les caractéristiques essentielles de ce schéma (paragraphe C.1). Les caractéristiques élastiques (paragraphe C.2) et poroélastiques (paragraphe C.3) du milieu à deux échelles sont ensuite déterminées.

C.1 Le schéma de Mori-Tanaka

Dans cette section, les propriétés essentielles du schéma de Mori et Tanaka (1973) sont rappelées en faisant référence à l'interprétation qui en est proposée par Benveniste (1987).

On note ici $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ (resp. $\boldsymbol{\varepsilon}_1$) la déformation moyenne dans la phase solide (resp. dans les pores) sous l'effet de la déformation macroscopique $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$. Le schéma de Mori et Tanaka (1973) est obtenu en considérant que la déformation moyenne $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ du réseau poreux est confondue avec celle que connaîtrait un unique pore sphérique, plongé dans une matrice solide homogène dont la déformation à l'infini est $\boldsymbol{\varepsilon}_0$

$$(\mathbf{I} - \mathbf{S}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}_1 = \boldsymbol{\varepsilon}_0, \tag{C.1}$$

où $\mathbf{S}_0 = \mathbf{C}_0 : \mathbf{P}_0$ désigne le tenseur d'Eshelby associé à une inclusion sphérique plongée dans la matrice solide ($\mathbf{C}_0$: raideur de la matrice solide, $\mathbf{P}_0$: tenseur de Hill associé à une inclusion sphérique plongée dans la matrice solide).

La déformation macroscopique $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$ étant par définition égale à la moyenne volumique des déformations, on obtient la condition de fermeture suivante

$$(1 - \varphi)\, \boldsymbol{\varepsilon}_0 + \varphi \boldsymbol{\varepsilon}_1 = \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M},$$

où φ désigne la porosité totale du milieu. L'élimination entre les deux dernières équations de la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ de la phase solide conduit à la règle de localisation des déformations dans les pores

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = [\mathbf{I} - (1 - \varphi)\, \mathbf{S}_0] : \boldsymbol{\varepsilon}_1. \tag{C.2}$$

Par ailleurs, la contrainte macroscopique $\boldsymbol{\Sigma}_\mathrm{M}$ est égale à la moyenne volumique des contraintes locales

$$\boldsymbol{\Sigma}_\mathrm{M} = (1 - \varphi)\, \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}_0 = \mathbf{C}_0 : (\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} - \varphi \boldsymbol{\varepsilon}_1)\,, \tag{C.3}$$

soit, en combinant avec (C.2), et en écrivant que contrainte et déformation macroscopiques sont liées par la raideur macroscopique $\mathbf{C}_\mathrm{M}$ ($\boldsymbol{\Sigma}_\mathrm{M} = \mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$)

$$\mathbf{C}_\mathrm{M} = \mathbf{C}_0 : \left\{ \mathbf{I} - \varphi \left[\mathbf{I} - (1 - \varphi)\, \mathbf{S}_0 \right]^{-1} \right\}, \tag{C.4}$$

la relation (C.1) permettant également d'écrire que

$$\mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = (1 - \varphi)\, \mathbf{C}_0 : (\mathbf{I} - \mathbf{S}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}_1. \tag{C.5}$$

Le coefficient de Biot est déterminé en calculant la variation ΔV_1 du volume V_1 des pores sous l'effet de la déformation macroscopique $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$. Tout d'abord, par définition du tenseur de déformation

$$\frac{\Delta V_1}{V_1} = \mathrm{tr}\, \boldsymbol{\varepsilon}_1 = \mathbf{i} : \left[\mathbf{I} - (1 - \varphi)\, \mathbf{S}_0 \right]^{-1} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M},$$

d'où l'on déduit, en notant V le volume total du volume élémentaire de référence

$$\frac{\Delta V_1}{V} = \varphi \frac{\Delta V_1}{V_1} = \varphi\, \mathbf{i} : \left[\mathbf{I} - (1 - \varphi)\, \mathbf{S}_0 \right]^{-1} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = \mathbf{B}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M},$$

en introduisant le tenseur (d'ordre deux) $\mathbf{B}_\mathrm{M}$ de Biot défini par la relation

$$\mathbf{B}_\mathrm{M} = \varphi\, \mathbf{i} : \left[\mathbf{I} - (1 - \varphi)\, \mathbf{S}_0 \right]^{-1},$$

dont la comparaison avec l'équation (C.4) montre que

$$\mathbf{B}_\mathrm{M} = \mathbf{i} : \left(\mathbf{I} - \mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} \right). \tag{C.6}$$

Lorsque la matrice solide et la distribution des pores sont isotropes, le milieu homogénéisé est lui-même isotrope, et les expressions classiques du tenseur d'Eshelby (Dormieux *et coll.*, 2006) conduisent à

$$\kappa_{\mathrm{M}} = \mathcal{K}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi, \kappa_0, \mu_0\right), \qquad \mu_{\mathrm{M}} = \mathcal{G}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi, \kappa_0, \mu_0\right),$$

où κ_0 (resp. μ_0) désigne le module de compression (resp. de cisaillement) de la matrice, et κ_{M} (resp. μ_{M}) le module de compression (resp. de cisaillement) homogénéisé. Les fonctions $\mathcal{K}_{\mathrm{MT}}$ et $\mathcal{G}_{\mathrm{MT}}$ sont par ailleurs données par

$$\mathcal{K}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi, \kappa_0, \mu_0\right) = \frac{2\left(1-\varphi\right)\left(d-1\right)\kappa_0\mu_0}{\varphi d\kappa_0 + 2\left(d-1\right)\mu_0}, \tag{C.7a}$$

$$\mathcal{G}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi, \kappa_0, \mu_0\right) = \frac{\left(1-\varphi\right)\left[d^2\kappa_0 + 2\left(d^2-d-2\right)\mu_0\right]\mu_0}{d\kappa_0\left(2\varphi+d\right) + 2\mu_0\left(2d\varphi + d^2 - d - 2\right)}, \tag{C.7b}$$

où d vaut 3 en élasticité tridimensionnelle, et 2 en déformations planes. La relation (C.6) s'écrit quant à elle

$$\mathbf{B}_{\mathrm{M}} = b_{\mathrm{M}}\,\mathbf{i}, \qquad b_{\mathrm{M}} = 1 - \frac{\kappa_{\mathrm{M}}}{\kappa_0}. \tag{C.8}$$

C.2 Caractéristiques élastiques du milieu poreux à deux échelles

Les caractéristiques macroscopiques d'un milieu poreux à deux échelles se déduisent aisément des relations (C.7a) et (C.7b). Dans ce qui suit, on note φ la porosité totale, et $\alpha\varphi$ la fraction volumique occupée par les petits pores de la phase 1. La fraction volumique occupée par les grands pores est alors égale à $\left(1-\alpha\right)\varphi$.

On effectue une première homogénéisation à l'échelle mésoscopique (indice « m ») des petits pores plongés dans la matrice solide

$$\kappa_{\mathrm{m}} = \mathcal{K}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi_{\mathrm{m}}, \kappa_0, \mu_0\right), \qquad \mu_{\mathrm{m}} = \mathcal{G}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi_{\mathrm{m}}, \kappa_0, \mu_0\right), \tag{C.9}$$

où φ_{m} est la porosité à l'échelle mésoscopique

$$\varphi_{\mathrm{m}} = \frac{\alpha\varphi}{1-\left(1-\alpha\right)\varphi}. \tag{C.10}$$

Les caractéristiques mécaniques macroscopiques sont alors obtenues en considérant que les gros pores sont plongés dans une matrice homogène, de module de compression κ_{m} et de cisaillement μ_{m}

$$\kappa_{\mathrm{M}} = \mathcal{K}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi_{\mathrm{M}}, \kappa_{\mathrm{m}}, \mu_{\mathrm{m}}\right), \qquad \mu_{\mathrm{M}} = \mathcal{G}_{\mathrm{MT}}\left(\varphi_{\mathrm{M}}, \kappa_{\mathrm{m}}, \mu_{\mathrm{m}}\right), \tag{C.11}$$

où $\varphi_M = \left(1-\alpha\right)\varphi$ est la fraction volumique occupée par les pores les plus gros.

Les relations (C.7a), (C.7b), (C.9), (C.10) et (C.11) définissent complètement les modules d'élasticité macroscopiques du milieu poreux à deux échelles considéré ici. L'analyse en est toutefois poursuivie ci-après, car elle conduit à des résultats analytiques intéressants.

Soient $\boldsymbol{\varepsilon}_0$, $\boldsymbol{\varepsilon}_1$, $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m}$ les déformations moyennes dans la phase solide, les petits pores, les gros pores et le milieu homogénéisé à l'échelle mésoscopique respectivement, sous l'effet de la déformation macroscopique $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$.

En écrivant d'une part (C.1) à l'échelle macroscopique, et d'autre part (C.2) à l'échelle mésoscopique, on obtient

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m} &= (\mathbf{I} - \mathbf{S}_\mathrm{m})\, \boldsymbol{\varepsilon}_2,\\ \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m} &= [\mathbf{I} - (1-\varphi_\mathrm{m})\, \mathbf{S}_0] : \boldsymbol{\varepsilon}_1,\end{aligned}$$

où $\mathbf{S}_\mathrm{m}$ désigne le tenseur d'Eshelby relatif à une inclusion sphérique, plongée dans le milieu homogénéisé m. On en déduit la relation suivante

$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 = (\mathbf{I} - \mathbf{S}_\mathrm{m})^{-1} : [\mathbf{I} - (1-\varphi_\mathrm{m})\, \mathbf{S}_0] : \boldsymbol{\varepsilon}_1,$$

qui lie la déformation dans les gros pores à la déformation dans les petits pores. Lorsque toutes les phases sont isotropes, la relation précédente s'écrit

$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 = [(1+\varphi_\mathrm{m}\eta)\, \mathbf{J} + (1+\varphi_\mathrm{m}\delta)\, \mathbf{K}] : \boldsymbol{\varepsilon}_1, \tag{C.12}$$

où

$$\eta = 5\frac{1+\nu_0}{7-5\nu_0}, \qquad \delta = \frac{10\,(1+\nu_0)\,(4-5\nu_0)\,\varphi_\mathrm{m} + 65\nu_0^2 - 98\nu_0 + 53}{2\,(1+\nu_0)\,(19-20\nu_0)\,\varphi_\mathrm{m} + (7-5\nu_0)^2},$$

en élasticité tridimensionnelle, et $\eta = \delta = 2$ en déformations planes. Dans les deux cas, on a $\eta, \delta > 0$; en d'autres termes, les gros pores se déforment plus que les petits pores.

On peut tirer de (C.12) une expression explicite des propriétés élastiques macroscopiques $\mathbf{C}_\mathrm{M}$ du milieu poreux à deux échelles. En effet, l'application à l'échelle mésoscopique de la relation (C.5), et à l'échelle macroscopique de la relation (C.3) conduit à

$$\mathbf{C}_\mathrm{m} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m} = (1-\varphi_\mathrm{m})\, \mathbf{C}_0 : (\mathbf{I} - \mathbf{S}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}_1, \tag{C.13a}$$

$$\mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = (1-\varphi_\mathrm{M})\, \mathbf{C}_\mathrm{m} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m}, \tag{C.13b}$$

d'où l'on déduit

$$\mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = (1-\varphi_\mathrm{M})\,(1-\varphi_\mathrm{m})\, \mathbf{C}_0 : (\mathbf{I} - \mathbf{S}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}_1 = (1-\varphi)\, \mathbf{C}_0 : (\mathbf{I} - \mathbf{S}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}_1,$$

soit

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \frac{1}{1-\varphi}\, (\mathbf{I} - \mathbf{S}_0)^{-1} : \mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}. \tag{C.14}$$

Par ailleurs

$$\mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = (1-\varphi)\, \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon}_0 = \mathbf{C}_0 : [\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} - \alpha\varphi\boldsymbol{\varepsilon}_1 - (1-\alpha)\, \varphi\boldsymbol{\varepsilon}_2]\,,$$

d'où, en insérant (C.12)

$$\mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} - \varphi\, \{[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m}\eta]\, \mathbf{J} + [1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m}\delta]\, \mathbf{K}\} : \boldsymbol{\varepsilon}_1,$$

puis (C.14)

$$\mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} = \mathbf{I} - \frac{\varphi}{1-\varphi} \left\{ \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \eta \right] \mathbf{J} + \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \delta \right] \mathbf{K} \right\} : \left(\mathbf{I} - \mathbf{S}_0 \right)^{-1} : \mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M},$$

soit finalement

$$\mathbf{C}_0^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} = \left\{ \mathbf{I} + \frac{\varphi}{1-\varphi} \left\{ \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \eta \right] \mathbf{J} + \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \delta \right] \mathbf{K} \right\} : \left(\mathbf{I} - \mathbf{S}_0 \right)^{-1} \right\}^{-1}.$$

La relation précédente s'écrit, en projections sphérique (le long de $\mathbf{J}$) et déviatorique (le long de $\mathbf{K}$)

$$\kappa_\mathrm{M} = \kappa_0 \left\{ 1 + \frac{3}{2} \frac{\varphi}{1-\varphi} \frac{1-\nu_0}{1-2\nu_0} \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \eta \right] \right\}^{-1},$$
$$\mu_\mathrm{M} = \mu_0 \left\{ 1 + 15 \frac{\varphi}{1-\varphi} \frac{1-\nu_0}{7-5\nu_0} \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \delta \right] \right\}^{-1},$$

en élasticité tridimensionnelle, et

$$\kappa_\mathrm{M} = \kappa_0 \left\{ 1 + 2 \frac{\varphi}{1-\varphi} \frac{1-\nu_0}{1-2\nu_0} \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \eta \right] \right\}^{-1},$$
$$\mu_\mathrm{M} = \mu_0 \left\{ 1 + 4 \frac{\varphi}{1-\varphi} \left(1 - \nu_0 \right) \left[1 + (1-\alpha)\, \varphi_\mathrm{m} \delta \right] \right\}^{-1},$$

en déformations planes.

C.3 Caractéristiques poro-élastiques du milieu poreux à deux échelles

On se restreint ici au seul calcul des coefficients de Biot b_1 et b_2, relatifs aux petits et gros pores respectivement. On a tout d'abord évidemment, d'après (C.8)

$$b_2 = 1 - \frac{\kappa_\mathrm{M}}{\kappa_\mathrm{m}}.$$

Pour calculer b_1, on estime la variation ΔV_1 du volume occupé par les petits pores, sous l'effet de la déformation macroscopique $\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}$ (on notera respectivement V, V_0, V_1 et V_2 le volume total, le volume occupé par le solide, le volume occupé par les petits pores et le volume occupé par les gros pores). On a tout d'abord, en introduisant le coefficient de Biot mésoscopique b_m

$$\frac{\Delta V_1}{V_0 + V_1} = b_\mathrm{m} \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m}, \qquad\qquad b_\mathrm{m} = 1 - \frac{\kappa_\mathrm{m}}{\kappa_0},$$

par ailleurs, d'après (C.13b)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{m} = \frac{1}{1-\varphi_\mathrm{M}} \mathbf{C}_\mathrm{m}^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M},$$

soit

$$\frac{\Delta V_1}{V_0+V_1} = \frac{b_\mathrm{m}}{1-\varphi_\mathrm{M}}\,\mathbf{i} : \mathbf{C}_\mathrm{m}^{-1} : \mathbf{C}_\mathrm{M} : \boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M} = \frac{b_\mathrm{m}}{1-\varphi_\mathrm{M}}\frac{\kappa_\mathrm{M}}{\kappa_\mathrm{m}}\,\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M},$$

or

$$\varphi_\mathrm{M} = \frac{V_2}{V} = \frac{V-V_0-V_1}{V} = 1 - \frac{V_0+V_1}{V},$$

d'où l'on déduit finalement

$$\frac{\Delta V_1}{V} = b_\mathrm{m}\frac{\kappa_\mathrm{M}}{\kappa_\mathrm{m}}\,\mathrm{tr}\,\boldsymbol{\varepsilon}_\mathrm{M}, \qquad \text{soit} \qquad b_1 = \frac{\kappa_\mathrm{M}}{\kappa_\mathrm{m}} b_\mathrm{m} = \frac{\kappa_\mathrm{M}}{\kappa_\mathrm{m}}\left(1-\frac{\kappa_\mathrm{m}}{\kappa_0}\right),$$

et on vérifie bien ainsi que $b_1 + b_2 = 1 - \kappa_\mathrm{M}/\kappa_0$.

Annexe D

Compléments sur la méthode des inclusions polarisées

D.1 Méthodes des inclusions polarisés d'ordre supérieur

D.1.1 Polarisation affine par inclusion – la méthode `PIM1`

D.1.1.1 Equations générales aux polarisations

Dans la méthode `PIM1`, on adopte un champ de polarisation de la forme (2.32), où les paramètres libres sont les valeurs moyennes $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ de la polarisation dans chaque inclusion, les composantes de son gradient $\nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha$, ainsi que la polarisation de la matrice $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}$. Les équations satisfaites par ces inconnues sont obtenues en insérant (2.32) dans la fonctionnelle $\mathcal{H}$ (1.14) de Hashin et Shtrikman, qui est ensuite optimisée.

Dans ce qui suit, chaque terme de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ est évalué séparément, en constatant tout d'abord que la moyenne volumique $\overline{\boldsymbol{\tau}}$ du champ de polarisation est simplement donnée par (les inclusions étant rapportées à leur centre de gravité)

$$\overline{\boldsymbol{\tau}} = f_\mathrm{m} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha, \tag{D.1}$$

tandis que

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} &= f_\mathrm{m} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} : (\mathbf{C}_\mathrm{m} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} \\ &+ \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \left[\boldsymbol{\tau}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + I_{kl,\alpha} \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\alpha \right], \end{aligned} \tag{D.2}$$

où l'on a fait apparaître l'inertie réduite $I_{kl,\alpha}$ de l'inclusion α, définie par la relation (2.34) (noter la normalisation de $I_{kl,\alpha}$ par le volume de l'inclusion $|\Omega_\alpha|$). Il reste finalement à calculer le terme $\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})}$, en remarquant que

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \overline{(\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : [\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast (\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m})]},$$

soit, tous calculs faits

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{N} \left[(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) + \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{k,\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \right.$$
$$\left. + (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : \mathbf{A}'_{l,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta + \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{kl,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta \right],$$

où $\mathbf{A}_{\alpha\beta}$ est défini par (2.3), et

$$\mathbf{A}_{k,\alpha\beta} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} (x_k - x_{k,\alpha})\, \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)\, \chi_\beta(\mathbf{y} - \mathbf{x}_\beta)\, \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{D.3a}$$

$$\mathbf{A}'_{l,\alpha\beta} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} (y_l - x_{l,\beta})\, \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)\, \chi_\beta(\mathbf{y} - \mathbf{x}_\beta)\, \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}, \tag{D.3b}$$

$$\mathbf{A}_{kl,\alpha\beta} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega} (x_k - x_{k,\alpha})\, (y_l - x_{l,\beta})\, \chi_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)\, \chi_\beta(\mathbf{y} - \mathbf{x}_\beta)\, \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})\, \mathrm{d}^3\mathbf{x}\, \mathrm{d}^3\mathbf{y}. \tag{D.3c}$$

avec la propriété évidente

$$\mathbf{A}'_{l,\alpha\beta} = \mathbf{A}^T_{l,\beta\alpha}, \quad \text{et} \quad \mathbf{A}^T_{kl,\alpha\beta} = \mathbf{A}_{lk,\beta\alpha},$$

soit

$$(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : \mathbf{A}'_{l,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta = \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta : \mathbf{A}_{l,\beta\alpha} : (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}),$$

et finalement

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : (\boldsymbol{\Gamma}_0 \circledast \boldsymbol{\tau})} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \left[(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) + 2\nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{k,\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \right.$$
$$\left. + \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{kl,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta \right]. \tag{D.4}$$

Rassemblant (D.1), (D.2) et (D.4), on obtient finalement l'expression suivante de la fonctionnelle d'Hashin et Shtrikman (1962), qui est maintenant une fonction des $4N + 1$ tenseurs $\boldsymbol{\tau}_\alpha$, $\nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta$ et $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}$

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{\tau}_\alpha, \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta, \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) = f_\mathrm{m} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{E} - \frac{1}{2} f_\mathrm{m} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} : (\mathbf{C}_\mathrm{m} - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \left[\boldsymbol{\tau}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha + I_{kl,\alpha} \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\alpha \right]$$
$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{N} \left[(\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) : \mathbf{A}_{\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) + 2\nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{k,\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) \right.$$
$$\left. + \nabla_k \boldsymbol{\tau}_\alpha : \mathbf{A}_{kl,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta \right]. \tag{D.5}$$

L'optimisation de cette fonctionnelle conduit alors aux conditions de stationnarité suivantes, qui remplacent les équations (2.6a) et (2.6b)

$$f_{\mathrm{m}}\left(\mathbf{C}_{\mathrm{m}}-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}-\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}_{\alpha\beta}:\left(\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right)-\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}^T_{l,\beta\alpha}:\nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta=f_{\mathrm{m}}\mathbf{E}, \quad \text{(D.6a)}$$

$$f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\boldsymbol{\tau}_\alpha+\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}_{\alpha\beta}:\left(\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right)+\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}^T_{l,\beta\alpha}:\nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta=f_\alpha\mathbf{E}, \quad \text{(D.6b)}$$

$$f_\alpha I_{kl,\alpha}\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\nabla_l\boldsymbol{\tau}_\alpha+\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}_{k,\alpha\beta}:\left(\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right)+\sum_{\beta=1}^{N}\mathbf{A}_{kl,\alpha\beta}:\nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta=\mathbf{0}, \quad \text{(D.6c)}$$

la valeur de $\mathcal{H}$ étant donnée par $\mathcal{H}=\overline{\boldsymbol{\tau}}:\mathbf{E}/2$ lorsque ces conditions sont remplies.

Les définitions (D.3a) et (D.3c) font intervenir l'opérateur de Green $\boldsymbol{\Gamma}_0$ *exact* du domaine Ω. Cet opérateur n'étant généralement pas connu, on se place dans l'approximation (1.32). On a alors

$$\mathbf{A}_{k,\alpha\beta}=f_\alpha f_\beta\left|\Omega\right|\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha), \qquad \mathbf{A}_{kl,\alpha\beta}=f_\alpha f_\beta\left|\Omega\right|\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}\left(\mathbf{x}_\beta-\mathbf{x}_\alpha\right), \quad \text{(D.7)}$$

les tenseurs $\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}$ et $\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}$ étant définis par (2.35a) et (2.35b) respectivement. Pour démontrer les relations (D.7), il suffit de calculer le terme $\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}\right)}$ en introduisant l'aproximation (1.32)

$$\begin{aligned}
\overline{\boldsymbol{\tau}:\left(\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\boldsymbol{\tau}\right)} &= \overline{\left(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right):\left[\boldsymbol{\Gamma}_0\circledast\left(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right)\right]}\\
&\simeq \overline{\left(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right):\left[\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty}*\left(\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right)\right]}-\overline{\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}}:\mathbf{P}_\Omega:\overline{\boldsymbol{\tau}-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}}\\
&= \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}\frac{1}{|\Omega|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega}\left\{\chi_\alpha\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\alpha\right)\left[\boldsymbol{\tau}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}+\left(x_k-x_{k,\alpha}\right)\nabla_k\boldsymbol{\tau}_\alpha\right]\right\}\\
&\quad :\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty}\left(\mathbf{x}-\mathbf{y}\right):\left\{\chi_\beta\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}_\beta\right)\left[\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}+\left(x_l-x_{l,\beta}\right)\nabla_l\boldsymbol{\tau}_\beta\right]\right\}\mathrm{d}^3\,\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{y}\\
&\quad -\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}f_\alpha f_\beta\left(\boldsymbol{\tau}_\alpha-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right):\mathbf{P}_\Omega:\left(\boldsymbol{\tau}_\beta-\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{m}}\right).
\end{aligned}$$

En développant l'expression précédente, et en identifiant avec (D.4), on obtient bien les relations (D.7) annoncées. Les expressions analytiques des tenseurs $\mathbf{T}_{k,\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right)$ et $\mathbf{T}_{kl,\alpha\beta}\left(\mathbf{r}\right)$ ont été établies pour des inclusions sphériques (élasticité tridimensionnelle) et circulaires (déformations planes) ; elles sont rassemblées aux paragraphes D.2 et D.3. L'assemblage et la résolution numérique du système linéaire (D.6a), (D.6b), (D.6c) ne pose alors aucune difficulté.

D.1.1.2 Estimation des déformations

Il a déjà été mentionné au paragraphe 2.1.1.3 qu'une estimation naturelle des déformations locales était donnée par la relation (2.8). En insérant l'expression générale (2.32) du champ de polarisation dans la méthode `PIM1`, on obtient alors (2.37). L'objet de ce paragraphe est de montrer que cette relation conduit à des expression très simples de la déformation moyenne, et du gradient de déformation dans l'inclusion.

D'une part, la déformation moyenne est donnée par (2.9), la démonstration étant très semblable à celle du paragraphe (2.1.1.3). D'autre part, si la déformation locale est affine dans l'inclusion α, c'est-à-dire

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha + (x_k - x_{k,\alpha})\,\nabla_k \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha,$$

alors on a

$$\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} (x_k - x_{k,\alpha})\,\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\mathbf{x} = |\Omega_\alpha|\, I_{kl,\alpha} \nabla_l \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha.$$

Ainsi, dans le cas général où $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x})$ n'est pas affine, l'intégrale précédente peut être utilisée pour définir une estimation du gradient des déformations au sein de l'inclusion. Or, lorsque $\boldsymbol{\varepsilon}$ est donné par (2.37), cette intégrale s'écrit

$$\begin{aligned}
|\Omega_\alpha|\, I_{kl,\alpha} \nabla_l \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = & \int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} (x_k - x_{k,\alpha}) \\
& \left\{ \mathbf{E} - \sum_{\beta=1}^{N} \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\beta} \boldsymbol{\Gamma}_0(\mathbf{x},\mathbf{y}) : [\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m} + (y_l - x_{l,\beta}) \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta]\,\mathrm{d}^3\mathbf{y} \right\} \mathrm{d}^3\mathbf{x}, \\
= & -|\Omega| \sum_{\beta=1}^{N} \left[\mathbf{A}_{k,\alpha\beta} : (\boldsymbol{\tau}_\beta - \boldsymbol{\tau}_\mathrm{m}) + \mathbf{A}_{kl,\alpha\beta} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\beta \right], \\
= & f_\alpha\, |\Omega|\, I_{kl,\alpha} \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0 \right)^{-1} : \nabla_l \boldsymbol{\tau}_\alpha,
\end{aligned}$$

en utilisant (D.6c). Le tenseur d'inertie $I_{kl,\alpha}$ étant symétrique, défini positif (donc inversible), on en déduit l'estimation (2.38) du gradient de déformation dans l'inclusion α, qui est conforme à l'intuition.

D.1.2 Polarisation quadratique par morceaux – Un exemple

On s'intéresse ici à la résolution par la méthode des inclusions polarisées du problème de la figure 2.1, le champ de polarisation, quadratique par inclusion, étant maintenant donné par la relation (2.39). Il s'agit donc d'évaluer la fonctionnelle de Hashin et Shtrikman (1.14) pour ce champ de polarisation, chaque terme étant traité séparément. On obtient successivement

$$\frac{1}{2f_\mathrm{i}} \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\,} = \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{a^2}{8} \left(\nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \right), \tag{D.8}$$

puis

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2f_\mathrm{i}} \overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} = & \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{a^2}{4} \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \left(\nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \right) \\
& + \frac{a^2}{4} \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \nabla_1 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{a^4}{32} \nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \\
& + \frac{a^4}{48} \nabla_{11}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \frac{a^4}{32} \nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \left(\mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}\right)^{-1} : \nabla_{22}^2 \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}
\end{aligned} \tag{D.9}$$

tandis que le terme faisant intervenir l'opérateur de Green est décomposé en deux

$$\overline{\boldsymbol{\tau} : \left(\boldsymbol{\Gamma}_\mathrm{m} \circledast \boldsymbol{\tau}\right)} = 2f_\mathrm{i} \left(\mathcal{P} + v\mathcal{T} \right) - \overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{P} : \overline{\boldsymbol{\tau}},$$

avec $v = |\Omega_1| = |\Omega_2|$, et

$$\begin{aligned}\mathcal{P} &= \frac{1}{2v}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_1} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{m}}^{\infty}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x} + \\ &\quad \frac{1}{2v}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_2} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{m}}^{\infty}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}, \\ \mathcal{T} &= \frac{1}{v^2}\int_{\mathbf{x}\in\Omega_1}\int_{\mathbf{y}\in\Omega_2} \boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{m}}^{\infty}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}.\end{aligned}$$

D'une part

$$\begin{aligned}\mathcal{P} = {}& \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{0000} : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{2000} : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{0200} : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{1010} : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} \\ & + \tfrac{1}{4}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{2020} : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{2002} : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{4}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{P}^{0202} : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}}, \quad \text{(D.10)}\end{aligned}$$

où l'on a introduit les tenseurs de Hill généralisés

$$\mathbf{P}^{p_1p_2q_1q_2} = \frac{1}{v}\int_{|\mathbf{x}|\le a}\int_{|\mathbf{y}|\le a} x_1^{p_1}x_2^{p_2}y_1^{q_1}y_2^{q_2}\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty}(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x},$$

dont les expressions pour des disques sont précisées au paragraphe D.2.1.1. On remarque notamment

$$\mathbf{P}^{2000} = \mathbf{P}^{0200} = \frac{a^2}{4}\mathbf{P}.$$

D'autre part

$$\begin{aligned}\mathcal{T} = \frac{1}{v^2}\int_{|\mathbf{x}|\le a}\int_{|\mathbf{y}|\le a} & \left(\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + x_1\nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \frac{x_1^2}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \frac{x_2^2}{2}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}}\right) : \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r}) \\ & : \left(\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} - y_1\nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \frac{{y_1}^2}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \frac{{y_2}^2}{2}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}}\right)\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x},\end{aligned}$$

soit, en développant

$$\begin{aligned}\mathcal{T} = {}& \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} - \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0010}(\mathbf{r}) : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0020}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0002}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} \\ & + \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{1000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} - \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{1010}(\mathbf{r}) : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{1020}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} \\ & + \tfrac{1}{2}\nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{1002}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{2000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} - \tfrac{1}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{2010}(\mathbf{r}) : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} \\ & + \tfrac{1}{4}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{2020}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{4}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{2002}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{2}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0200}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} \\ & - \tfrac{1}{2}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0210}(\mathbf{r}) : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{4}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0220}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} + \tfrac{1}{4}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}} : \mathbf{T}^{0202}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_{\mathrm{i}},\end{aligned}$$

où l'on a posé

$$\mathbf{T}^{p_1p_2q_1q_2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v^2}\int_{|\mathbf{x}|\le a}\int_{|\mathbf{y}|\le a} x_1^{p_1}x_2^{p_2}y_1^{q_1}y_2^{q_2}\boldsymbol{\Gamma}_0^{\infty}(\mathbf{y}-\mathbf{x}+\mathbf{r})\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}\,\mathrm{d}^2\mathbf{y},$$

avec les propriétés immédiates

$$\mathbf{T}^{q_1q_2p_1p_2}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{p_1p_2q_1q_2}(-\mathbf{r}), \qquad \mathbf{T}^{p_1p_2q_1q_2}(-\mathbf{r}) = (-1)^{p_1+p_2+q_1+q_2}\,\mathbf{T}^{p_1p_2q_1q_2}(\mathbf{r}),$$

cette dernière résultant de la symétrie centrale des inclusions circulaires. Les notations précédentes diffèrent légèrement des notations (2.14), (2.35a) et (2.35b) ; on a néanmoins

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{0000}(\mathbf{r}), & \mathbf{T}_{1,12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{1000}(\mathbf{r}), & \mathbf{T}_{2,12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{0100}(\mathbf{r}), \\
\mathbf{T}_{11,12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{1010}(\mathbf{r}), & \mathbf{T}_{12,12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{1001}(\mathbf{r}), & \mathbf{T}_{22,12}(\mathbf{r}) &= \mathbf{T}^{0101}(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

et $\mathcal{T}$ se simplifie finalement

$$\begin{aligned}
\mathcal{T} = {} & \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{0000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + 2\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{1000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{2000}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \\
& + \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{0200}(\mathbf{r}) : \boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} - \nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{1010}(\mathbf{r}) : \nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{1020}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \\
& + \nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{1002}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \tfrac{1}{4}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{2020}(\mathbf{r}) : \nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} + \tfrac{1}{2}\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{2002}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} \\
& + \tfrac{1}{4}\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i} : \mathbf{T}^{0202}(\mathbf{r}) : \nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}.
\end{aligned} \tag{D.11}$$

En rassemblant les résultats (D.8), (D.9), (D.10) et (D.11), on obtient l'expression cherchée de la fonctionnelle $\mathcal{H}$ de Hashin et Shtrikman, qu'il est commode d'écrire sous forme matricielle (en notation de Voigt). Ainsi, en notant $\mathbb{X}$ le vecteur-colonne formé en juxtaposant les représentations de Voigt des quatre tenseurs inconnus $\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla_1\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\nabla_{11}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$ et $\nabla_{22}^2\boldsymbol{\tau}_\mathrm{i}$, $\mathcal{H}$ se met sous la forme (D.3c), en posant (chaque bloc des matrices ci-après correspond à la représentation de Voigt du tenseur)

$$\mathbb{E} = \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{0} \\ \frac{a^2}{8}\mathbf{E} \\ \frac{a^2}{8}\mathbf{E} \end{bmatrix}, \quad \mathbb{T} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}^{0000} & \mathbf{T}^{1000} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{2000} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{0200} \\ \mathbf{T}^{1000} & -\mathbf{T}^{1010} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{1020} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{1002} \\ \frac{1}{2}\mathbf{T}^{2000} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{1020} & \frac{1}{4}\mathbf{T}^{2020} & \frac{1}{4}\mathbf{T}^{2002} \\ \frac{1}{2}\mathbf{T}^{0200} & \frac{1}{2}\mathbf{T}^{1002} & \frac{1}{4}\mathbf{T}^{2002} & \frac{1}{4}\mathbf{T}^{0202} \end{bmatrix}, \quad \mathbb{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \frac{a^2}{8}\mathbf{P} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^4}{64}\mathbf{P} & \frac{a^4}{64}\mathbf{P} \\ \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^4}{64}\mathbf{P} & \frac{a^4}{64}\mathbf{P} \end{bmatrix}, \tag{D.12}$$

et (en notant provisoirement $\Delta\mathbf{C} = \mathbf{C}_\mathrm{i} - \mathbf{C}_\mathrm{m}$)

$$\mathbb{L} = \begin{bmatrix} \Delta\mathbf{C}^{-1} + \mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^2}{8}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \frac{a^2}{8}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{a^2}{8}\mathbf{P} \\ \mathbf{0} & \frac{a^2}{4}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \mathbf{P}^{1010} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \frac{a^2}{8}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^4}{32}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{1}{4}\mathbf{P}^{2020} & \frac{a^4}{96}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{1}{4}\mathbf{P}^{2002} \\ \frac{a^2}{8}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{a^2}{8}\mathbf{P} & \mathbf{0} & \frac{a^4}{96}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{1}{4}\mathbf{P}^{2002} & \frac{a^4}{32}\Delta\mathbf{C}^{-1} + \frac{1}{4}\mathbf{P}^{0202} \end{bmatrix}. \tag{D.13}$$

D.2 Tenseurs d'influence en élasticité bidimensionnelle

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats de quelques calculs de tenseurs d'influence, en élasticité bidimensionnelle (déformations planes). Les méthodes utilisées pour conduire ces calculs sont décrites au paragraphe 2.4.3.

D.2.1 Inclusions circulaires

D.2.1.1 Calcul des tenseurs de Hill généralisés

Ω_α désignant le domaine occupé par l'inclusion circulaire, de rayon a_α et centrée à l'origine, on souhaite calculer dans ce paragraphe les tenseurs de la forme

$$\mathbf{P}_\alpha^{p_1p_2q_1q_2} = \frac{1}{|\Omega_\alpha|}\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} x_1^{p_1}x_2^{p_2}y_1^{q_1}y_2^{q_2}\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x},$$

où p_1, p_2, q_1, q_2 sont des entiers. On remarque que $\mathbf{P}_\alpha^{0000}$ est confondu avec le tenseur de hill $\mathbf{P}_0$ du disque.

Examinons tout d'abord le cas où $p_1+p_2+q_1+q_2=1$ on a immédiatement

$$\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} x_k\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k\int_{\mathbf{y}\in\Omega_\alpha}\boldsymbol{\Gamma}_0^\infty(\mathbf{y}-\mathbf{x})\,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}$$
$$= \left(\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}\right)\mathbf{P}_0 = \mathbf{0},$$

en appliquant le théorème d'Eshelby (1957) et en tenant compte de ce que l'origine est placée au centre de gravité de l'inclusion. On en déduit donc immédiatement

$$\mathbf{P}_\alpha^{1000} = \mathbf{P}_\alpha^{0100} = \mathbf{P}_\alpha^{0010} = \mathbf{P}_\alpha^{0001} = \mathbf{0},$$

ainsi que

$$\mathbf{T}_{k,\alpha}(\mathbf{0}) = \mathbf{0},$$

ces derniers tenseurs étant définis par (2.35a).

Examinons ensuite le cas où $p_1+p_2=1$ **et** $q_1+q_2=1$ qui correspond au calcul des tenseurs $\mathbf{T}_{kl}(\mathbf{0})$ définis par (2.35b). Afin d'éliminer la singularité en $\mathbf{x}=\mathbf{y}$, on intègre en coordonnées polaires centrées au point $\mathbf{x}$, en posant

$$\mathbf{y} = \mathbf{x}+s\mathbf{n},\quad \mathbf{x} = r\left(\cos\theta\mathbf{e}_1+\sin\theta\mathbf{e}_2\right),\quad \mathbf{n} = \cos\left(\theta+\varphi\right)\mathbf{e}_1+\sin\left(\theta+\varphi\right)\mathbf{e}_2. \quad \text{(D.14)}$$

Lorsque le point courant $\mathbf{x}\in\Omega_\alpha$ est fixé, l'ensemble des points parcourus par $s\mathbf{n}$ est tel que $0\leq s\leq S(r,\varphi)$, où $0\leq\varphi\leq 2\pi$ et $S(r,\varphi)$ est la racine positive de l'équation $|\mathbf{x}+S\mathbf{n}| = a$, soit

$$S(r,\varphi) = -r\cos\varphi+\sqrt{a^2-r^2\sin^2\varphi}.$$

et des considérations de parité/périodicité permettent de montrer simplement que

$$\int_0^{2\pi} S(r,\varphi)\cos\varphi\,\mathrm{d}\,\varphi = -\pi r, \qquad \int_0^{2\pi} S(r,\varphi)\sin\varphi\,\mathrm{d}\,\varphi = 0, \quad \text{(D.15)}$$

ainsi que

$$\int_0^{2\pi} S(r,\varphi)\cos 3\varphi\,\mathrm{d}\,\varphi = \int_0^{2\pi} S(r,\varphi)\sin 3\varphi\,\mathrm{d}\,\varphi = 0, \quad \text{(D.16)}$$

et finalement

$$\int_0^{2\pi} S(r,\varphi)^2 \,\mathrm{d}\,\varphi = 2\pi a^2, \qquad \int_0^{2\pi} S(r,\varphi)^2 \cos 2\varphi \,\mathrm{d}\,\varphi = \pi r^2,$$
$$\int_0^{2\pi} S(r,\varphi)^2 \sin 2\varphi \,\mathrm{d}\,\varphi = 0. \quad \text{(D.17)}$$

En vue d'appliquer le changement de variables (D.14), on fait apparaitre $y_l - x_l$ dans l'expression (2.35b),

$$\mathbf{T}_{kl,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|^2} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} x_k (y_l - x_k) \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x} + \frac{1}{|\Omega_\alpha|^2} \int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k x_l \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x}.$$

Dans le premier terme, seule la partie régulière $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty$ de l'opérateur de Green intervient, tandis que le théorème d'Eshelby (1957) s'applique au second terme

$$\mathbf{T}_{kl,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|^2} \int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} x_k (y_l - x_k) \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\mathbf{x} + \frac{\delta_{kl}}{4\pi}\mathbf{P}_0,$$

soit, en effectuant le changement de variables (D.14)

$$\mathbf{T}_{kl,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|^2} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\theta \int_0^a \mathrm{d}\,r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi \int_0^{S(r,\varphi)} r s^2 x_k n_l \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (s\mathbf{n}) \,\mathrm{d}\,s + \frac{\delta_{kl}}{4\pi}\mathbf{P}_0,$$

comme $\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(s\mathbf{n}) = s^{-2}\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty(\mathbf{n})$, l'intégration en s est immédiate

$$\mathbf{T}_{kl,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{|\Omega_\alpha|^2} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\theta \int_0^a \mathrm{d}\,r \int_0^{2\pi} r S(r,\varphi)\, x_k n_l \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n}) \,\mathrm{d}\,\varphi + \frac{\delta_{kl}}{4\pi}\mathbf{P}_0.$$

En remplaçant $\mathbf{n}$ par son expression (D.14), on peut facilement intégrer en θ. On vérifie alors que le résultat ne contient que des termes linéaires en $\cos\varphi$ et $\sin\varphi$. L'intégration en φ est donc immédiate grâce aux relations (D.15) et on obtient finalement à l'aide d'un logiciel de calcul symbolique (notation de Voigt)

$$\mathbf{T}_{11,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{64\pi\mu_0(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 7-12\nu_0 & -1 & 0 \\ -1 & 3-4\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 6-8\nu_0 \end{bmatrix},$$
$$\mathbf{T}_{12,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{\sqrt{2}(1-2\nu_0)}{64\pi\mu_0(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix},$$
$$\mathbf{T}_{22,\alpha}(\mathbf{0}) = \frac{1}{64\pi\mu_0(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 3-4\nu_0 & -1 & 0 \\ -1 & 7-12\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 6-8\nu_0 \end{bmatrix},$$

ainsi que

$$\mathbf{P}_\alpha^{1010} = \pi a_\alpha^2 \mathbf{T}_{11}(\mathbf{0}), \quad \mathbf{P}_\alpha^{1001} = \pi a_\alpha^2 \mathbf{T}_{12}(\mathbf{0}), \quad \mathbf{P}_\alpha^{0110} = \pi a_\alpha^2 \mathbf{T}_{12}(\mathbf{0}), \quad \mathbf{P}_\alpha^{0101} = \pi a_\alpha^2 \mathbf{T}_{22}(\mathbf{0}).$$

Examinons finalement le cas où $p_1 + p_2 = 2$**,** $q_1 + q_2 = 2$**,** $p_1 \neq 1$**,** $q_1 \neq 1$ on doit alors calculer des tenseurs de la forme

$$\int_{\mathbf{x},\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} x_k^2 {y_l}^2 \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\,\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\,\mathbf{x}.$$

En utilisant la même méthode que précédemment pour traiter la singularité en $\mathbf{x} = \mathbf{y}$, on a tout d'abord

$$\begin{aligned}\int x_k^2 {y_l}^2 \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\,\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\,\mathbf{x} &= \int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k^2 \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} (y_l - x_l)^2 \,\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\,\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\,\mathbf{x} \\ &\quad + 2\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k^2 x_l \int_{\mathbf{y}\in\Omega_\alpha} (y_l - x_l) \,\tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\,\mathbf{y}\,\mathrm{d}^2\,\mathbf{x} + \left(\int_{\mathbf{x}\in\Omega_\alpha} x_k^2 x_l^2\right) \mathbf{P}_0,\end{aligned}$$

soit, en effectuant le changement de variables (D.14), et en intégrant par rapport à s

$$\begin{aligned}\int x_k^2 {y_l}^2 \boldsymbol{\Gamma}_0^\infty (\mathbf{y}-\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^2\,\mathbf{x}\,\mathrm{d}^2\,\mathbf{y} &= \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\theta \int_0^a \mathrm{d}\,r \int_0^{2\pi} rS\,(r,\varphi)^2\, x_k^2 n_l^2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi \\ &\quad + 2\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\theta \int_0^a \mathrm{d}\,r \int_0^{2\pi} rS\,(r,\varphi)\, x_k^2 x_l n_l \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi + \left(\int x_k^2 x_l^2\right) \mathbf{P}_0.\end{aligned}$$

Dans la première intégrale, on intègre d'abord par rapport à θ. On montre que le résultat ne contient que des termes constants et linéaires en $\cos 2\varphi$ et $\sin 2\varphi$, et les relations (D.17) s'appliquent. Tous calculs faits

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\int rS^2 x_1^2 n_1^2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 32\nu_0 - 17 & 1 & 0 \\ 1 & 15 - 32\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \\ \frac{1}{2}\int rS^2 x_1^2 n_2^2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 9 - 16\nu_0 & -1 & 0 \\ -1 & 16\nu_0 - 7 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}, \\ \frac{1}{2}\int rS^2 x_2^2 n_2^2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 15 - 32\nu_0 & 1 & 0 \\ 1 & 32\nu_0 - 17 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}.\end{aligned}$$

La seconde intégrale se calcule de la même façon que précédemment. On intègre là encore par rapport à θ, et on observe que le résultat ne contient que des termes linéaires en $\cos\varphi$, $\sin\varphi$, $\cos 3\varphi$, $\sin 3\varphi$, dont l'intégrale est obtenue par les relations (D.15), et (D.16)

$$\begin{aligned}2\int rSx_1^3 n_1 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6\,(1-2\nu_0)}{32\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ 2\int rSx_1^2 x_2 n_2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6\,(1-2\nu_0)}{96\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ 2\int rSx_2^3 n_2 \tilde{\boldsymbol{\Gamma}}_0^\infty (\mathbf{n})\,\mathrm{d}\,\varphi\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\theta &= \frac{\pi a_\alpha^6\,(1-2\nu_0)}{32\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},\end{aligned}$$

soit finalement, en rassemblant les résultats précédents

$$\mathbf{P}_\alpha^{2020} = \frac{a_\alpha^4}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 37-64\nu_0 & -5 & 0 \\ -5 & 21-32\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 38-48\nu \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{P}_\alpha^{2002} = \frac{a_\alpha^4}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 11-16\nu_0 & -3 & 0 \\ -3 & 11-16\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 10-16\nu \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{P}_\alpha^{0202} = \frac{a_\alpha^4}{768\mu_0\,(1-\nu_0)} \begin{bmatrix} 21-32\nu_0 & -5 & 0 \\ -5 & 37-64\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 38-48\nu \end{bmatrix}.$$

D.2.1.2 Tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes

Lorsque les deux inclusions circulaires sont disjointes, la méthode générale décrite au paragraphe 2.4.3.1 s'applique. Les résultats présentés ici ont été obtenus à l'aide d'un programme utilisant le logiciel `Maxima`[1]. Outre les valeurs de p_1, p_2, q_1 et q_2, l'utilisateur peut spécifier le nombre de termes du développement en série des tenseurs d'influence cherchés. Pour tous les tenseurs rassemblés ici, le calcul des dix premiers termes montre qu'un nombre limité d'entre eux sont non-nuls. On admettra donc dans ce qui suit que tous les termes d'ordre supérieur sont nuls (c'est rigoureusement vrai pour $p_1 = p_2 = q_1 = q_2 = 0$), et que les expressions proposées sont exactes.

Les tenseurs sont donnés en représentation de Voigt, et exprimés dans la base $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ de la figure 2.1 : le vecteur $\mathbf{e}_1$ est porté par la ligne des centres des deux inclusions, et est orienté de l'inclusion Ω_1 vers l'inclusion Ω_2 (les deux inclusions ont des rayons distincs, notés a_1 et a_2). Il est commode d'introduire les matrices suivantes

$$\mathbb{D} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \mathbb{H} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}, \qquad \mathbb{G} = \begin{bmatrix} 4\nu_0-3 & 1 & 0 \\ 1 & 1-4\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix},$$

$$\mathbb{M} = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 3-2\nu_0 \\ 0 & 0 & -1-2\nu_0 \\ 3-2\nu_0 & -1-2\nu_0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \mathbb{N} = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

que l'on prendra garde à *ne pas considérer comme des tenseurs* (les tenseurs $\mathbf{T}_{12}^{p_1p_2q_1q_2}$ ne sont en effet pas des tenseurs intrinsèques). Avec ces notations, on obtient les résultats suivants

$$8\pi\mu_0\,(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{0000} = \frac{1}{r^2}\mathbb{G} + \frac{3}{2}\frac{a_1^2+a_2^2}{r^4}\mathbb{H},$$

$$8\pi\mu_0\,(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{1000} = \frac{1}{2}\frac{a_1^2}{r^3}\mathbb{G} + \frac{1}{2}\frac{a_1^2\left(2a_1^2+3a_2^2\right)}{r^5}\mathbb{H},$$

$$8\pi\mu_0\,(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{0100} = \frac{1}{2}\frac{a_1^2}{r^3}\mathbb{M} + \frac{1}{2}\frac{a_1^2\left(2a_1^2+3a_2^2\right)}{r^5}\mathbb{N},$$

$$8\pi\mu_0\,(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{1010} = -\frac{3}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^4}\mathbb{G} - \frac{5}{4}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^6}\mathbb{H},$$

[1] `Maxima`, a Computer Algebra System. `http://maxima.sourceforge.net`

$$
\begin{aligned}
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{1001} &= -\frac{3}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^4}\mathbb{M}-\frac{5}{4}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^6}\mathbb{N},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{0101} &= \frac{3}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^4}\mathbb{G}+\left[-\frac{3}{4}\frac{a_1^2a_2^2}{r^4}+\frac{5}{4}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^6}\right]\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{2000} &= \frac{1}{4}\frac{a_1^2}{r^2}\mathbb{G}-\frac{1}{2}(1-2\nu_0)\frac{a_1^4}{r^4}\mathbb{D}+\left[\frac{3}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^4}+\frac{5}{8}\frac{a_1^4\left(a_1^2+2a_2^2\right)}{r^6}\right]\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{0200} &= \frac{1}{4}\frac{a_1^2}{r^2}\mathbb{G}+\frac{1}{2}(1-2\nu_0)\frac{a_1^4}{r^4}\mathbb{D}+\left[\frac{1}{8}\frac{a_1^2\left(8a_1^2+3a_2^2\right)}{r^4}-\frac{5}{8}\frac{a_1^4\left(a_1^2+2a_2^2\right)}{r^6}\right]\mathbb{H}\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{1020} &= \frac{1}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^3}\mathbb{G}-\frac{1}{2}(1-2\nu_0)\frac{a_1^2a_2^4}{r^5}\mathbb{D}+\left[\frac{1}{4}\frac{a_1^4a_2^2}{r^5}+\frac{5}{16}\frac{a_1^2a_2^4\left(4a_1^2+3a_2^2\right)}{r^7}\right]\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{1002} &= \frac{1}{8}\frac{a_1^2a_2^2}{r^3}\mathbb{G}+\frac{1}{2}(1-2\nu_0)\frac{a_1^2a_2^4}{r^5}\mathbb{D}+\left[\frac{1}{4}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+4a_2^2\right)}{r^5}\right.\\
&\quad\left.-\frac{5}{16}\frac{a_1^2a_2^4\left(4a_1^2+3a_2^2\right)}{r^7}\right]\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{2020} &= \left(\frac{1}{16}\frac{a_1^2a_2^2}{r^2}+\frac{5}{24}\frac{a_1^4a_2^4}{r^6}\right)\mathbb{G}-\frac{1}{8}(1-2\nu_0)\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^4}\mathbb{D}\\
&\quad+\left[\frac{5}{96}\frac{a_1^2a_2^2\left(3a_1^4+8a_1^2a_2^2+3a_2^4\right)}{r^6}+\frac{35}{32}\frac{a_1^4a_2^4\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^8}\right]\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{2002} &= \left(\frac{1}{16}\frac{a_1^2a_2^2}{r^2}-\frac{5}{24}\frac{a_1^4a_2^4}{r^6}\right)\mathbb{G}-\frac{1}{8}(1-2\nu_0)\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2-a_2^2\right)}{r^4}\mathbb{D}\\
&\quad+\left(\frac{1}{4}\frac{a_1^2a_2^4}{r^4}+\frac{5}{96}\frac{a_1^2a_2^2\left(3a_1^4+8a_1^2a_2^2-3a_2^4\right)}{r^6}-\frac{35}{32}\frac{a_1^4a_2^4\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^8}\right)\mathbb{H},\\
8\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{0202} &= \left(\frac{1}{16}\frac{a_1^2a_2^2}{r^2}+\frac{5}{24}\frac{a_1^4a_2^4}{r^6}\right)\mathbb{G}+\frac{1}{8}(1-2\nu_0)\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^4}\mathbb{D}\\
&\quad+\left[\frac{1}{4}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^4}-\frac{5}{32}\frac{a_1^2a_2^2\left(a_1^4+8a_1^2a_2^2+a_2^4\right)}{r^6}\right.\\
&\quad\left.+\frac{35}{32}\frac{a_1^4a_2^4\left(a_1^2+a_2^2\right)}{r^8}\right]\mathbb{H}.
\end{aligned}
$$

D.2.2 Inclusions de forme quelconque, soumises à une polarisation constante

En conservant les mêmes notations que précédemment, on s'intéresse maintenant au cas où les inclusions ont une forme quelconque. La méthode présentée en 2.4.3 s'applique encore, en introduisant les intégrales $I_\alpha^{p_1p_2}$ définies par (2.45). Lorsque la polarisation est constante sur chaque inclusion, la méthode `PIM0` nécessite le calcul du tenseur $\mathbf{T}_{12}^{0000}$ seulement. Au paragraphe 2.4.3.1, il a été montré que le terme en r^{-3} de ce tenseur était nul. Il est facile, à l'aide d'un logiciel de calcul formel, de déterminer l'expression du

terme suivant du développement en série. On trouve, tous calculs faits

$$8\pi\mu_0\left(1-\nu_0\right)\mathbf{T}_{12}^{0000}\left(\mathbf{r}\right)=\left(\frac{1}{r^2}+3\frac{I_1^{20}-I_1^{02}+I_2^{20}-I_2^{02}}{r^4}\right)\mathbb{G}+6\frac{I_1^{02}+I_2^{02}}{r^4}\mathbb{H}+6\frac{I_1^{11}+I_2^{11}}{r^4}\mathbb{M}+\mathcal{O}\left(r^{-5}\right),$$

qui coïncide bien avec l'expression précédemment établie dans le cas d'une inclusion sphérique.

D.3 Tenseurs d'influence en élasticité tridimensionnelle

Les calculs présentés au paragraphe D.2 sont effectués une nouvelle fois, en élasticité tridimensionnelle. Les calculs étant en tous points semblables, les résultats en sont fournis sans commentaire. Contrairement au paragraphe précédent, où une polarisation quadratique par inclusion avait été envisagée, dans le présent paragraphe, seuls les tenseurs nécessaires à la mise en place de la méthode `PIM1` sont fournis.

D.3.1 Inclusions sphériques

D.3.1.1 Tenseurs de Hill généralisés

D.3.1.2 Tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes

Les tenseurs sont exprimés dans la base de la figure 2.8, où l'axe des centres correspond à la direction 3–3. Comme précédemment, on introduit les matrices auxiliaires suivantes, qui ne doivent pas être considérées comme des tenseurs

$$\mathbb{G}_1=\begin{bmatrix}1-6\nu_0 & -1 & 3 & 0 & 0 & 0\\ -1 & 1-2\nu_0 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 3 & 1 & -8\left(1-\nu_0\right) & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -1+3\nu_0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5+\nu_0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\left(1-2\nu_0\right)\end{bmatrix},$$

$$\mathbb{G}_2=\begin{bmatrix}1-2\nu_0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0\\ -1 & 1-6\nu_0 & 3 & 0 & 0 & 0\\ 1 & 3 & -8\left(1-\nu_0\right) & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 5+\nu_0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1+3\nu_0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\left(1-2\nu_0\right)\end{bmatrix},$$

$$\mathbb{H}_1=\begin{bmatrix}5 & 1 & -6 & 0 & 0 & 0\\ 1 & 1 & -2 & 0 & 0 & 0\\ -6 & -2 & 8 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & -12 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\end{bmatrix},\qquad \mathbb{H}_2=\begin{bmatrix}1 & 1 & -2 & 0 & 0 & 0\\ 1 & 5 & -6 & 0 & 0 & 0\\ -2 & -6 & 8 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & -12 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\end{bmatrix},$$

$$\mathbb{M}_1 = \sqrt{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -1-2\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4-2\nu_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}\nu_0 \\ -1-2\nu_0 & -1 & 4-2\nu_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}\nu_0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbb{M}_{12} = \sqrt{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1+2\nu_0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1+2\nu_0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}(5-\nu_0) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}(5-\nu_0) & 0 & 0 \\ 1+2\nu_0 & 1+2\nu_0 & -4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbb{N}_1 = \sqrt{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 3 & 1 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbb{N}_{12} = \sqrt{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

On obtient alors, en suivant la méthode du paragraphe 2.4.3.1

$$\begin{aligned}
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{000000} &= \frac{1}{2}\frac{1}{r^3}(\mathbb{G}_1+\mathbb{G}_2) + \frac{3}{10}\frac{a_1^2+a_2^2}{r^5}(\mathbb{H}_1+\mathbb{H}_2), \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{100000} &= \frac{3}{5}\frac{a_1^2}{r^4}\mathbb{M}_1 + \frac{3}{35}\frac{a_1^2(5a_1^2+7a_2^2)}{r^6}\mathbb{N}_1, \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{001000} &= \frac{3}{10}\frac{a_1^2}{r^4}(\mathbb{G}_1+\mathbb{G}_2) + \frac{3}{70}\frac{a_1^2(5a_1^2+7a_2^2)}{r^6}(\mathbb{H}_1+\mathbb{H}_2), \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{100100} &= \frac{6}{25}\frac{a_1^2a_2^2}{r^5}\mathbb{G}_1 + \left(-\frac{3}{25}\frac{a_1^2a_2^2}{r^5} + \frac{9}{35}\frac{a_1^2a_2^2(a_1^2+a_2^2)}{r^7}\right)\mathbb{H}_1, \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{100010} &= -\frac{3}{25}\frac{a_1^2a_2^2}{r^5}\mathbb{M}_{12} + \frac{9}{35}\frac{a_1^2a_2^2(a_1^2+a_2^2)}{r^7}\mathbb{N}_{12}, \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{100001} &= -\frac{12}{25}\frac{a_1^2a_2^2}{r^5}\mathbb{M}_1 - \frac{18}{35}\frac{a_1^2a_2^2(a_1^2+a_2^2)}{r^7}\mathbb{N}_1, \\
16\pi\mu_0(1-\nu_0)\,\mathbf{T}_{12}^{001001} &= -\frac{6}{25}\frac{a_1^2a_2^2}{r^5}(\mathbb{G}_1+\mathbb{G}_2) - \frac{9}{35}\frac{a_1^2a_2^2(a_1^2+a_2^2)}{r^7}(\mathbb{H}_1+\mathbb{H}_2),
\end{aligned}$$

les autres tenseurs nécessaires à la mise en place de la méthode `PIM1` ($\mathbf{T}_{12}^{010000}$, $\mathbf{T}_{12}^{010010}$ et $\mathbf{T}_{12}^{010001}$) s'obtenant en permutant les lignes et colonnes 1 et 2 d'une part, 4 et 5 d'autre part.

D.3.2 Inclusions de forme quelconque, soumises à une polarisation constante

Comme au paragraphe D.2.2, on peut aisément calculer les deux premiers termes du tenseur d'interaction (pour la méthode `PIM0`) de deux inclusions de forme quelconque, la base étant choisie telle que le rayon-vecteur joignant leurs deux centres de gravité soit $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_3$. On trouve alors, tous calculs faits

$$\begin{aligned}
16\pi\mu_0\left(1-\nu_0\right)\mathbf{T}_{12}^{0000}\left(\mathbf{r}\right) = &\left[\frac{1}{2r^3}+3\frac{I_1^{002}-I_1^{200}+I_2^{002}-I_2^{200}}{r^5}\right]\mathbb{G}_1+\frac{3}{2}\frac{I_1^{200}+I_2^{200}}{r^5}\mathbb{H}_1\\
&+\left[\frac{1}{2r^3}+3\frac{I_1^{002}-I_1^{020}+I_2^{002}-I_2^{020}}{r^5}\right]\mathbb{G}_2+\frac{3}{2}\frac{I_1^{020}+I_2^{020}}{r^5}\mathbb{H}_2+3\frac{I_1^{110}+I_2^{110}}{r^5}\mathbb{M}_{12}\\
&+12\frac{I_1^{101}+I_2^{101}}{r^5}\mathbb{M}_1+12\frac{I_1^{011}+I_2^{011}}{r^5}\mathbb{M}_2+\mathcal{O}\left(r^{-6}\right).
\end{aligned}$$

Annexe E

Compléments sur l'homogénéisation des milieux précontraints

E.1 Propriétés des coefficients de couplage déformation macroscopique–précontraintes

L'objet de ce paragraphe est de démontrer les propriétés (3.8), énoncées au chapitre 3.

E.1.1 Comparaison des tenseurs $\mathbf{B}_\alpha$ et $\mathbf{B}'_\alpha$

Le théorème de Levin (Pichler et Dormieux, 2008) permet d'exprimer directement la précontrainte macroscopique en fonction du champ de précontrainte microscopique local $\boldsymbol{\varpi}$. On obtient alors

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \overline{\boldsymbol{\varpi} : \mathbf{A}},$$

soit, compte-tenu de l'expression (3.1) de la précontrainte $\boldsymbol{\varpi}(\mathbf{x})$

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \overline{\chi_\alpha \mathbf{A}},$$

où l'on reconnaît l'expression du tenseur $\mathbf{B}'_\alpha$ défini par (3.7)

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbf{C}^{\text{hom}} : \mathbf{E} + \sum_{\alpha=1}^{P} \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \mathbf{B}'_\alpha.$$

La comparaison de la relation précédente avec la loi de comportement (3.4) permet alors de conclure que $\mathbf{B}'_\alpha = \mathbf{B}_\alpha^T$.

E.1.2 Une expression alternative de $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$

Considérons deux tenseurs symétriques quelconques $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ et $\boldsymbol{\varpi}_\beta$. Les champs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_\beta$, définis par (voir également (3.3))

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_\alpha(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \qquad \boldsymbol{\varepsilon}_\beta(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_\beta(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varpi}_\beta, \tag{E.1}$$

sont géométriquement compatibles, de moyenne nulle (ils correspondent en effet à la solution du problème (3.2a)–(3.2d) dans lequel $\mathbf{E} = \mathbf{0}$). Soit $\boldsymbol{\sigma}_\alpha$ le tenseur de contrainte associé à la déformation $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$

$$\boldsymbol{\sigma}_\alpha(\mathbf{x}) = \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha(\mathbf{x}) + \chi_\alpha(\mathbf{x})\,\boldsymbol{\varpi}_\alpha, \tag{E.2}$$

dont la divergence est nulle. On peut donc appliquer le lemme de Hill aux champs $\boldsymbol{\sigma}_\alpha$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_\beta$

$$\overline{\boldsymbol{\sigma}_\alpha : \boldsymbol{\varepsilon}_\beta} = \overline{\boldsymbol{\sigma}_\alpha} : \overline{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta} = 0,$$

soit, en insérant (E.1) et (E.2), puis (3.7)

$$0 = \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \left(\overline{\mathbf{A}_\alpha^T : \mathbf{C} : \mathbf{A}_\beta} + \overline{\chi_\alpha \mathbf{A}_\beta}\right) : \boldsymbol{\varpi}_\beta = \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \left(\overline{\mathbf{A}_\alpha^T : \mathbf{C} : \mathbf{A}_\beta} - \mathbf{D}_{\alpha\beta}\right) : \boldsymbol{\varpi}_\beta.$$

Cette relation étant vraie quels que soient les tenseurs de précontrainte $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ et $\boldsymbol{\varpi}_\beta$, on obtient l'expression alternative suivante pour les modules de Biot

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta} = \overline{\mathbf{A}_\alpha^T : \mathbf{C} : \mathbf{A}_\beta}, \tag{E.3}$$

dont on déduit en particulier que $\mathbf{D}_{\beta\alpha} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}^T$.

E.1.3 Une relation d'orthogonalité

Soient $\mathbf{E}$ et $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ deux tenseurs symétriques quelconques. Les champs de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$, définis par

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{A} : \mathbf{E}, \qquad\qquad \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = \mathbf{A}_\alpha : \boldsymbol{\varpi}_\alpha,$$

sont géométriquement compatibles, de moyenne égale respectivement à $\mathbf{E}$ et $\mathbf{0}$. On associe à $\boldsymbol{\varepsilon}$ le champ de contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ (de divergence nulle), par

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}),$$

et on applique le lemme de Hill aux champs $\boldsymbol{\sigma}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha$

$$0 = \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha} = \overline{\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha} = \mathbf{E} : \overline{\mathbf{A}^T : \mathbf{C} : \mathbf{A}_\alpha} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha.$$

Cette égalité étant vraie quelles que soient les valeurs des tenseurs $\mathbf{E}$ et $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$, on obtient la relation d'orthogonalité

$$\overline{\mathbf{A}^T : \mathbf{C} : \mathbf{A}_\alpha} = 0. \tag{E.4}$$

E.2 Bornes de Hashin et Shtrikman dans un milieu précontraint

E.2.1 Calcul des estimations

Dans ce paragraphe, le calcul permettant d'aboutir aux bornes (3.26) est détaillé. Il s'agit d'optimiser par rapport à $\boldsymbol{\tau}_1, \ldots, \boldsymbol{\tau}_P$ le second membre de l'inégalité (3.25). Les conditions de stationnarité sont

$$\mathbf{L}_\alpha^{-1} : \boldsymbol{\tau}_\alpha = \mathbf{E} + (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}, \tag{E.5}$$

en posant

$$\mathbf{L}_\alpha = \left[\mathbf{P}_0 + (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1}\right]^{-1}. \tag{E.6}$$

L'inversion de (E.5) est immédiate, et conduit aux expressions suivantes des polarisations optimales $\boldsymbol{\tau}_1^{\text{hs}}, \ldots, \boldsymbol{\tau}_P^{\text{hs}}$

$$\overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}} = \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{E} + \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} \tag{E.7a}$$

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{hs}} = \mathbf{L}_\alpha : \left[\mathbf{E} + (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right], \tag{E.7b}$$

avec

$$\mathbf{Q} = \left(\mathbf{I} - \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{P}_0\right)^{-1}, \tag{E.8a}$$

$$\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} = \mathbf{Q} : \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{L}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \tag{E.8b}$$

La borne optimale sur l'énergie potentielle macroscopique du milieu précontraint est alors obtenue en insérant les expressions (E.7a) et (E.7b) dans l'inégalité générale (3.25). Puisque $\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{hs}}$ correspond à l'optimum de la forme quadratique du membre de droite dans (3.25), il suffit de calculer la moitié du terme linéaire ($ax^2 + bx + c$ vaut $bx^*/2 + c$ en $x^* = -b/2a$). En d'autres termes, on doit évaluer la borne

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \mathbf{C}_0 : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\overline{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : (\boldsymbol{\tau}_\alpha - \boldsymbol{\varpi}_\alpha), \tag{E.9}$$

chacun des deux derniers termes étant calculés séparément. On a tout d'abord

$$\overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}} : \mathbf{E} = \mathbf{E} : \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{E} + \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{E}, \tag{E.10}$$

ensuite,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{hs}} - \boldsymbol{\varpi}_\alpha &= \mathbf{L}_\alpha : \left(\mathbf{E} + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right) + \left[\mathbf{L}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} - \mathbf{I}\right] : \boldsymbol{\varpi}_\alpha \\
&= \mathbf{L}_\alpha : \left(\mathbf{E} + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right) + \mathbf{L}_\alpha : \left[(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} - \mathbf{L}_\alpha^{-1}\right] : \boldsymbol{\varpi}_\alpha \\
&= \mathbf{L}_\alpha : \left(\mathbf{E} + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right) + \mathbf{L}_\alpha : \left[(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} - \mathbf{P}_0 - (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1}\right] : \boldsymbol{\varpi}_\alpha \\
&= \mathbf{L}_\alpha : \left(\mathbf{E} + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right) - \mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\varpi}_\alpha,
\end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \left(\boldsymbol{\tau}_\alpha^{\text{hs}} - \boldsymbol{\varpi}_\alpha\right) &= \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{Q}^{-1} : \left(\mathbf{E} + \mathbf{P}_0 : \overline{\boldsymbol{\tau}}^{\text{hs}}\right) \\
&\quad - \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\varpi}_\alpha
\end{aligned} \tag{E.11}$$

et finalement, en insérant (E.10) et (E.11) dans (E.9)

$$\begin{aligned}
\langle E_{\text{pot}} \rangle \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \left(\mathbf{C}_0 + \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}}\right) : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{Q}^{-1} : \left(\mathbf{I} + \mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}}\right) : \mathbf{E} \\
+ \frac{1}{2}\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{Q}^{-1} : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : (\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0)^{-1} : \mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\varpi}_\alpha.
\end{aligned} \tag{E.12}$$

L'expression précédente se simplifie en remarquant que, puisque le milieu hétérogène est supposé statistiquement isotrope, le tenseur $\mathbf{Q}$ se décompose sur les tenseurs $\mathbf{J}$ et $\mathbf{K}$; il en va de même (par construction) du tenseur de Hill $\mathbf{P}_0$ de la sphère plongée dans le milieu de référence, et ces deux tenseurs commutent donc ($\mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} = \mathbf{Q} : \mathbf{P}_0$). En remarquant que

$$\begin{aligned}\mathbf{I} + \mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} &= \mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} : \left(\overline{\mathbf{L}}^{-1} : \mathbf{Q}^{-1} : {\mathbf{P}_0}^{-1} + \mathbf{I}\right) \\ &= \mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} : \left[\overline{\mathbf{L}}^{-1} : \left(\mathbf{I} - \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{P}_0\right) : {\mathbf{P}_0}^{-1} + \mathbf{I}\right] \\ &= \mathbf{P}_0 : \mathbf{Q} : {\mathbf{P}_0}^{-1} = \mathbf{Q},\end{aligned}$$

on voit qu'on peut réduire (E.12)

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle \leq \frac{1}{2}\mathbf{E} : \left(\mathbf{C}_0 + \mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}}\right) : \mathbf{E} + \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{E} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} : \mathbf{Q}^{-1} : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \boldsymbol{\varpi}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \mathbf{L}_\alpha : \mathbf{P}_0 : \boldsymbol{\varpi}_\alpha, \quad \text{(E.13)}$$

et $\boldsymbol{\Pi}^{\text{hs}}$ apparaît comme l'estimation (au sens de Hashin et Shtrikman) de la précontrainte macroscopique due aux précontraintes locales $\boldsymbol{\varpi}_\alpha$ (celle-ci étant donnée par le terme linéaire en $\mathbf{E}$ dans l'expression de E_{pot}).

En utilisant l'expression (E.8b) de la précontrainte macroscopique $\boldsymbol{\varpi}^{\text{hs}}$, on met alors l'inégalité (E.13) sous la forme cherchée (3.26).

E.2.2 Propriétés des estimations

E.2.2.1 Comparaison avec l'expression (3.16) de Willis (1977)

Il est facile de vérifier que l'expression (3.27a) coïncide avec celle proposée par Willis (1977). A cet effet, on remarque tout d'abord que

$$\mathbf{Q} : \overline{\mathbf{L}} = \left(\mathbf{I} - \overline{\mathbf{L}} : \mathbf{P}_0\right)^{-1} : \overline{\mathbf{L}} = \overline{\mathbf{L}} : \left(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0 : \overline{\mathbf{L}}\right)^{-1},$$

de sorte que

$$\mathbf{C}^{\text{hs}} = \mathbf{C}_0 + \overline{\mathbf{L}} : \left(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0 : \overline{\mathbf{L}}\right)^{-1} = \left[\mathbf{C}_0 : \left(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0 : \overline{\mathbf{L}}\right) + \overline{\mathbf{L}}\right] : \left(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0 : \overline{\mathbf{L}}\right)^{-1}.$$

D'une part

$$\begin{aligned}\mathbf{C}_0 : \left(\mathbf{I} - \mathbf{P}_0 : \overline{\mathbf{L}}\right) + \overline{\mathbf{L}} &= \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \left[\mathbf{C}_0 + \left(\mathbf{I} - \mathbf{C}_0 : \mathbf{P}_0\right) : \mathbf{L}_\alpha\right] \\ &= \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \left(\mathbf{C}_0 : \mathbf{L}_\alpha^{-1} + \mathbf{I} - \mathbf{C}_0 : \mathbf{P}_0\right) : \mathbf{L}_\alpha \\ &= \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \left[\mathbf{C}_0 : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} + \mathbf{I}\right] : \mathbf{L}_\alpha \\ &= \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1} : \mathbf{L}_\alpha \\ &= \sum_{\alpha=1}^{P} f_\alpha \mathbf{C}_\alpha : \left[\mathbf{I} + \mathbf{P}_0 : \left(\mathbf{C}_\alpha - \mathbf{C}_0\right)^{-1}\right],\end{aligned}$$

d'autre part

$$\begin{aligned}\mathbf{I}-\mathbf{P}_0:\overline{\mathbf{L}}&=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\left(\mathbf{I}-\mathbf{P}_0:\mathbf{L}_\alpha\right)=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\left(\mathbf{L}_\alpha^{-1}-\mathbf{P}_0\right):\mathbf{L}_\alpha\\&=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\mathbf{L}_\alpha=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\left[\mathbf{I}+\mathbf{P}_0:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)\right]^{-1},\end{aligned}$$

soit

$$\mathbf{C}^{\mathrm{hs}}=\left\{\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{C}_\alpha:\left[\mathbf{I}+\mathbf{P}_0:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}\right]\right\}:\left\{\sum_{\beta=1}^{P}f_\beta\left[\mathbf{I}+\mathbf{P}_0:\left(\mathbf{C}_\beta-\mathbf{C}_0\right)\right]^{-1}\right\}^{-1},$$

qui coïncide bien avec l'expression proposée par Willis (1977, équation (3.16)).

E.2.2.2 Propriétés des estimations des coefficients de Biot

On montre ici que les estimations des coefficients données par l'expression (3.27b) satisfont les propriétés (3.10) et (3.11). Cela tient à ce que

$$\mathbf{Q}=\left[\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}\right]^{-1},\tag{E.14}$$

puisque

$$\begin{aligned}\mathbf{I}-\overline{\mathbf{L}}:\mathbf{P}_0=\mathbf{I}-\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\mathbf{P}_0=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\left(\mathbf{I}-\mathbf{L}_\alpha:\mathbf{P}_0\right)=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{L}_\alpha^{-1}-\mathbf{P}_0\right)\\=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1},\end{aligned}$$

on en déduit d'une part

$$\sum_{\alpha=1}^{P}\mathbf{B}_\alpha=\mathbf{Q}:\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}=\mathbf{Q}:\mathbf{Q}^{-1}=\mathbf{I},$$

et d'autre part

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha=1}^{P}\mathbf{B}_\alpha^{\mathrm{hs}}:\mathbf{C}_\alpha&=\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{Q}:\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0+\mathbf{C}_0\right)\\&=\mathbf{Q}:\overline{\mathbf{L}}+\mathbf{Q}:\left[\sum_{\alpha=1}^{P}f_\alpha\mathbf{L}_\alpha:\left(\mathbf{C}_\alpha-\mathbf{C}_0\right)^{-1}\right]:\mathbf{C}_0\\&=\mathbf{Q}:\overline{\mathbf{L}}+\mathbf{Q}:\mathbf{Q}^{-1}:\mathbf{C}_0=\mathbf{C}^{\mathrm{hs}}.\end{aligned}$$

Annexe F

Compléments sur la diffusion aux petits angles

F.1 Pour comprendre la diffusion aux petits angles

F.1.1 Rayonnement dipolaire

On considère une distribution de charges ρ en mouvement dans un domaine Ω fixe (indépendant du temps), d'extension finie. On désigne par a la dimension caractéristique de ce domaine, et on suppose nulle la charge totale du système

$$\int_{\mathbf{x}\in\Omega} \rho\left(\mathbf{x},t\right) \mathrm{d}^3\,\mathbf{x} = 0. \tag{F.1}$$

Quitte à augmenter la taille du domaine Ω, on peut supposer qu'à chaque instant, la densité électronique ρ et le courant de charge $\mathbf{j} = \rho\mathbf{u}$ ($\mathbf{u}$: vitesse locale, eulérienne) sont nuls à la frontière de Ω

$$\rho\left(\mathbf{x},t\right) = 0, \qquad \mathbf{j}\left(\mathbf{x},t\right) = 0 \qquad\qquad (\mathbf{x}\in\partial\Omega). \tag{F.2}$$

On souhaite calculer le rayonnement électromagnétique à grande distance créé par cette distribution de charges en mouvement. En d'autres termes, on cherche les champs électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ et magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$ en un point d'observation $\mathbf{r}$ tel que $|\mathbf{r}-\mathbf{s}| \gg a$ pour tout $\mathbf{s}\in\Omega$ (voir figure F.1).

A cet effet, on calcule dans un premier temps le potentiel-vecteur $\mathbf{A}$ et le potentiel scalaire V définis par les relations suivantes :

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} V - \partial_t\mathbf{A}, \qquad \mathbf{B} = \operatorname{rot}\mathbf{A}, \tag{F.3}$$

et dont l'expression est donnée par la solution des potentiels retardés Landau et Lifchitz (1994) :

$$V\left(\mathbf{r},t\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_{\mathbf{s}\in\Omega} \frac{\rho\left(\mathbf{s},t-\left|\mathbf{r}-\mathbf{s}\right|/c\right)}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{s}\right|}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{s}, \tag{F.4a}$$

$$\mathbf{A}\left(\mathbf{r},t\right) = \frac{\mu_0}{4\pi}\int_{\mathbf{s}\in\Omega} \frac{\mathbf{j}\left(\mathbf{s},t-\left|\mathbf{r}-\mathbf{s}\right|/c\right)}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{s}\right|}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{s}, \tag{F.4b}$$

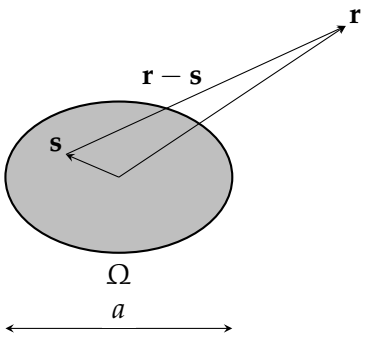


FIG. F.1: Géométrie de la distribution de charges.

où $|\mathbf{r}-\mathbf{s}|$ est la distance du point d'observation $\mathbf{r}$ au point courant $\mathbf{s} \in \Omega$. Dans les expressions précédentes, la densité électronique et le courant de charges sont évalués en des instants qui dépendent du point d'intégration $\mathbf{s}$, et le domaine d'intégration n'est donc en général pas connu ; la difficulté est contournée ici en supposant que le domaine Ω est fixe, les intégrations portant alors toujours sur le même domaine borné. Les rayons-vecteurs étant comptés relativement à une origine O « proche » du système de charges Ω, on a pour un point d'observation « éloigné » de ce système,

$$|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{s}| \qquad \text{donc} \qquad |\mathbf{r}-\mathbf{s}| \simeq r - \mathbf{s}\cdot\mathbf{n}, \tag{F.5}$$

où $r = |\mathbf{r}|$, et $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Un développement limité de l'équation (F.4a) conduit alors directement à

$$4\pi\varepsilon_0 r V(\mathbf{r},t) \simeq \frac{1}{r}\mathbf{n}\cdot\int_{\mathbf{s}\in\Omega}\rho\left(\mathbf{s},t'\right)\mathbf{s}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{s} + \frac{1}{c}\mathbf{n}\cdot\int_{\mathbf{s}\in\Omega}\partial_t\rho\left(\mathbf{s},t'\right)\mathbf{s}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{s}, \tag{F.6}$$

où l'on a posé $t' = t - r/c$. Dans la relation ci-dessus, l'hypothèse (F.1) a été prise en compte. Soit $\mathbf{p}$ le moment dipolaire de la distribution de charges, défini par

$$\mathbf{p}(t) = \int_{\mathbf{x}\in\Omega}\rho(\mathbf{x},t)\,\mathbf{x}\,\mathrm{d}\,\mathbf{3}x. \tag{F.7}$$

On remarque d'une part que la valeur de $\mathbf{p}$ est indépendante du choix de l'origine (puisque la charge totale du système est nulle), et d'autre part, que la conservation de la charge permet d'exprimer simplement la dérivée par rapport au temps de l'intégrale précédente (prise sur un volume fixe)

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = \int_{\mathbf{x}\in\Omega}\rho(\mathbf{x},t)\,\mathbf{u}(\mathbf{x},t)\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{x} = \int_{\mathbf{x}\in\Omega}\mathbf{j}(\mathbf{x},t)\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{x}.$$

En exploitant l'hypothèse (F.2), on montre également que

$$\int_{\mathbf{x}\in\Omega}\partial_t\rho(\mathbf{x},t)\,\mathbf{x}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{x} = \dot{\mathbf{p}}(t). \tag{F.8}$$

En introduisant (F.7) et (F.8) dans (F.6), on obtient alors l'expression suivante du potentiel scalaire

$$V(\mathbf{r},t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c r}\mathbf{n}\cdot\left[\dot{\mathbf{p}}(t-r/c) + \frac{c}{r}\mathbf{p}(t-r/c)\right].$$

L'expression du potentiel-vecteur $\mathbf{A}$ est obtenue de la même façon, en remarquant qu'il suffit de conserver le terme constant dans le développement limité de l'intégrande de (F.4b). On obtient alors

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \frac{\mu_0}{4\pi r}\dot{\mathbf{p}}\left(t - r/c\right).$$

Les expressions du champ électromagnétique $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ à grande distance sont alors obtenues à l'aide des relations (F.3). L'expression générale, complexe, se simplifie dans la zone dite de *rayonnement*, correspondant à l'approximation $r \gg c\tau$, où τ est un temps caractéristique de variation de la distribution des charges. Dans ce cas

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{r},t\right) = \frac{\mu_0}{4\pi r}\left\{\left[\ddot{\mathbf{p}}\left(t - r/c\right)\cdot\mathbf{n}\right]\mathbf{n} - \ddot{\mathbf{p}}\left(t - r/c\right)\right\}, \tag{F.9a}$$

$$\mathbf{B}\left(\mathbf{r},t\right) = \frac{\mu_0}{4\pi cr}\ddot{\mathbf{p}}\left(t - r/c\right)\wedge\mathbf{n}. \tag{F.9b}$$

On constate que $\mathbf{n}\wedge\mathbf{E} = c\mathbf{B}$, ce qui montre que le champ électromagnétique rayonné a localement une structure plane.

F.1.2 Diffusion d'une onde progressive, plane et monochromatique

F.1.2.1 Diffusion par un atome

L'illumination d'un système de charges par une onde électromagnétique met celles-ci en mouvement. Comme le montre la section précédente, il en résulte une émission de rayonnement, on parle de *diffusion de l'onde incidente* (Landau et Lifchitz, 1994).

On considère dans ce qui suit un atome, constitué d'un noyau centré en $\mathbf{r}_0$, de masse M et de charge $+Ze$ (Z : numéro atomique), et de Z électrons, de masse m et de charge $-e$, occupant les positions $\mathbf{r}_\alpha$, $\alpha = 1,\ldots,Z$. Ce système est illuminé par une onde électromagnétique progressive, plane et monochromatique de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, et de pulsation ω

$$\mathbf{E}_\mathrm{i}\left(\mathbf{x},t\right) = \mathbf{E}_\mathrm{i}\exp\imath\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t\right), \qquad \mathbf{B}_\mathrm{i}\left(\mathbf{x},t\right) = \mathbf{B}_\mathrm{i}\exp\imath\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t\right),$$

avec les relations :

$$\mathbf{B}_\mathrm{i} = \frac{1}{\omega}\mathbf{k}\wedge\mathbf{E}_\mathrm{i}, \qquad \mathbf{E}_\mathrm{i} = -\frac{c^2}{\omega}\mathbf{k}\wedge\mathbf{B}_\mathrm{i}. \tag{F.10}$$

Du fait de la présence de ce champ, le noyau subit la force électromagnétique

$$Ze\mathbf{E}_\mathrm{i}\left[\mathbf{r}_0\left(t\right),t\right] + Ze\dot{\mathbf{r}}_0\left(t\right)\wedge\mathbf{B}_\mathrm{i}\left[\mathbf{r}_0\left(t\right),t\right].$$

Considérant que les oscillations du noyau sont lentes et de faible amplitude, on peut admettre que dans l'expression précédente, la force de Lorentz est négligeable, et que le champ électrique est évalué en un point $\mathbf{r}_0$ fixe (position moyenne du noyau), de sorte que la force exercée par le champ électromagnétique incident sur le noyau s'écrit

$$Ze\mathbf{E}_\mathrm{i}\exp\imath\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right).$$

De même, la force exercée par le champ électromagnétique incident sur l'électron α a pour expression

$$-e\mathbf{E}_\mathrm{i}\exp\imath\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right),$$

où l'on a considéré que chaque électron oscillait faiblement autour du noyau. Si l'on néglige l'interaction entre chaque particule et le champ électromagnétique engendré par le mouvement des autres particules, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit alors

$$M\ddot{\mathbf{r}}_0 = Ze\mathbf{E}_\mathrm{i} \exp \imath \left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right),$$
$$m\ddot{\mathbf{r}}_\alpha = -e\mathbf{E}_\mathrm{i} \exp \imath \left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right).$$

Le moment dipolaire (F.7) de cet atome s'écrit par ailleurs

$$\mathbf{p} = Ze\mathbf{r}_0 - \sum_{\alpha=1}^{Z} e\mathbf{r}_\alpha,$$

et on déduit de ce qui précède que

$$\ddot{\mathbf{p}} = \left(\frac{Z^2e^2}{M} + \frac{Ze^2}{m}\right) \exp \imath \left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right) \simeq \frac{Ze^2}{m} \exp \imath \left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega t\right),$$

où l'on a tenu compte de ce que la masse m des électrons est très faible devant celle du noyau.

L'expression de l'onde électromagnétique diffusée $\mathbf{E}_\mathrm{d}$, $\mathbf{B}_\mathrm{d}$ se déduit alors immédiatement des relations (F.9a) et (F.9b). Celle-ci peut être simplifiée si l'on s'intéresse seulement aux faibles angles de diffusion, c'est-à-dire aux directions d'observation $\mathbf{n}$ proches de celle de l'onde incidente, auquel cas : $\mathbf{n} \simeq \mathbf{k}/k$, et $\ddot{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{n} = 0$ (puisque $\mathbf{E}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{k} = 0$). Il vient alors

$$\mathbf{E}_\mathrm{d} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|} \mathbf{E}_\mathrm{i} \exp \imath \left[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0 - \omega\left(t - |\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|/c\right)\right], \qquad \mathbf{B}_\mathrm{d} = \frac{1}{c}\mathbf{n}\wedge\mathbf{E}_\mathrm{d}.$$

Si l'atome est centré en un point $\mathbf{r}_0$ proche de l'origine, et si le champ diffusé est observé loin de l'origine, l'approximation (F.5) s'applique à nouveau, et

$$\mathbf{E}_\mathrm{d} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \frac{\exp \imath \left(kr - \omega t\right)}{r} \mathbf{E}_\mathrm{i} \exp \imath \left(\mathbf{k} - k\mathbf{n}\right)\cdot\mathbf{r}_0,$$

soit, en posant $\mathbf{q} = k\mathbf{n} - \mathbf{k}$, et en exploitant les relations (F.10),

$$\mathbf{E}_\mathrm{d} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \frac{\exp \imath \left(kr - \omega t\right)}{r} \mathbf{E}_\mathrm{i} \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0\right), \tag{F.11a}$$

$$\mathbf{B}_\mathrm{d} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} \frac{\exp \imath \left(kr - \omega t\right)}{r} \mathbf{B}_\mathrm{i} \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0\right). \tag{F.11b}$$

Chaque électron de l'atome émet donc une onde sphérique, proportionnelle à l'onde incidente, avec un déphasage $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0$.

F.1.2.2 Diffusion par un solide

Les résultats établis dans le paragraphe précédent se généralisent sans peine au cas d'un solide constitué de N atomes $\alpha = 1, \ldots, N$, centrés en $\mathbf{r}_\alpha$, et de numéro atomique Z_α.

En effet, si le solide est d'extension faible, et proche de l'origine, on aura de nouveau $\mathbf{r}_\alpha \ll \mathbf{r}$ pour tout point d'observation suffisamment éloigné. L'onde diffusée par les N atomes se déduit alors par sommation des expressions (F.11a) et (F.11b)

$$\mathbf{E}_\mathrm{d} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{\exp \imath\,(kr-\omega t)}{r}\mathbf{E}_\mathrm{i}\sum_{\alpha=1}^{N} Z_\alpha \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha\right),$$
$$\mathbf{B}_\mathrm{d} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{\exp \imath\,(kr-\omega t)}{r}\mathbf{B}_\mathrm{i}\sum_{\alpha=1}^{N} Z_\alpha \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha\right).$$

Il faut toutefois noter que la sommation précédente suppose négligeable toute interaction entre un atome et le champ électromagnétique diffusé par un autre atome ; en d'autres termes, tout phénomène de *multidiffusion* est écarté ici.

En diffusion des rayons X aux petits angles, seule est mesurée l'intensité I de l'onde diffusée. Cette intensité correspond au flux de l'énergie électromagnétique, dont la densité est $\frac{\varepsilon_0}{2}\mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0}\mathbf{B}^2$. On voit donc que la nature *vectorielle* de l'onde électromagnétique n'intervient pas, et il est commode de considérer que l'amplitude de cette onde électromagnétique est caractérisée par un scalaire A, son intensité étant alors donnée par le carré du module de A

$$I = |A|^2 = A^* A.$$

Compte-tenu de ce qui précède, l'expression de l'amplitude de l'onde diffusée est alors

$$A_\mathrm{d} = -\frac{e^2 A_\mathrm{i}}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{\exp \imath\,(kr-\omega t)}{r}\sum_{\alpha=1}^{N} Z_\alpha \exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_\alpha\right).$$

En introduisant la densité électronique ρ (nombre d'électrons par unité de volume)

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^{N}\delta\left(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha\right),$$

on obtient

$$A_\mathrm{d} = -\frac{e^2 A_\mathrm{i}}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{\exp \imath\,(kr-\omega t)}{r}\int_{\mathbf{x}\in\Omega}\rho(\mathbf{x})\exp\left(-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}\right)\mathrm{d}^3 x, \tag{F.12}$$

où Ω désigne le domaine occupé par le solide. Le préfacteur de l'intégrale dépend du point d'observation. Toutefois, dans une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles, le détecteur est d'extension faible ; ainsi, r peut être considéré comme constant, égal à la distance entre l'objet et le détecteur. En un point donné de l'écran, l'amplitude de l'onde diffusée ne dépend donc que de $\mathbf{q} = k\mathbf{n} - \mathbf{k}$, où $\mathbf{n}$ est la direction du rayon reliant l'objet au point d'observation.

F.2 Moyenne angulaire du spectre de calcul

Le spectre de calcul $\tilde{I}(\mathbf{q})$ étant déterminé selon la procédure du paragraphe 4.3.2, des relations sont établies dans ce paragraphe entre les moyennes angulaires (isotropes, isotropes transverses) des spectres de calcul $\tilde{I}(\mathbf{q})$ et réel $I(\mathbf{q})$.

F.2.1 Moyenne isotrope – fenêtre sphérique

Dans ce paragraphe, l'intégrale (4.27) est évaluée. On remarque que dans cette expression, l'intégrale angulaire (en $\mathbf{n}$) ne fait intervenir que la forme de la fenêtre $\mathcal{W}$. Introduisant l'expression de la transformée de Fourier de γ_{w}, cette intégrale s'écrit

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\hat{\gamma}_{\mathrm{w}}\left(q\mathbf{n}-\mathbf{p}\right)\mathrm{d}^2\,\mathbf{n} &= \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3}\gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right)\exp\left(\imath\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\int_{|\mathbf{n}|=1}\exp\left(-\imath q\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}\right)\mathrm{d}^2\,\mathbf{n}\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{r}\\ &= \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3}\gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right)\exp\left(\imath\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\operatorname{sinc}qr\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{r},\end{aligned}$$

où l'on a noté $r=|\mathbf{r}|$, et utilisé la relation (F.19). La fenêtre $\mathcal{W}$ étant *sphérique*, la fonction $\gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right)$ ne dépend que de r. Posant $\mathbf{n}=\mathbf{r}/r$, on obtient alors

$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1}\hat{\gamma}_{\mathrm{w}}\left(q\mathbf{n}-\mathbf{p}\right)\mathrm{d}^2\,\mathbf{n}=\int_0^{+\infty}4\pi r^2\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)\operatorname{sinc}pr\operatorname{sinc}qr\,\mathrm{d}\,r,$$

(en utilisant une nouvelle fois (F.19)). La moyenne isotrope du spectre $\tilde{I}\left(\mathbf{q}\right)$ s'écrit donc, pour une fenêtre sphérique

$$\tilde{I}\left(q\right)=\frac{1}{\left(2\pi\right)^3}\int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3}I\left(\mathbf{p}\right)\int_0^{+\infty}4\pi r^2\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)\operatorname{sinc}pr\operatorname{sinc}qr\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}^3\,\mathbf{p}.$$

L'intégrale en $\mathbf{p}$ est à son tour calculée en coordonnées sphériques, et on voit apparaître à droite la moyenne isotrope du spectre de diffusion réel

$$\tilde{I}\left(q\right)=\frac{1}{\left(2\pi\right)^3}\int_0^{+\infty}4\pi p^2 I\left(p\right)\int_0^{+\infty}4\pi r^2\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)\operatorname{sinc}pr\operatorname{sinc}qr\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,p,$$

cette relation étant vraie que le milieu soit isotrope ou non. Toutes simplifications faites, on obtient

$$q\tilde{I}\left(q\right)=\int_0^{+\infty}K\left(q,p;R\right)pI\left(p\right)\mathrm{d}\,p,$$

où l'opérateur $K\left(q,p;R\right)$ a pour expression

$$K\left(q,p;R\right)=\frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)\sin pr\sin qr\,\mathrm{d}\,r. \tag{F.13}$$

Pour une fenêtre sphérique, $\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)$ est nulle lorsque $r\geq 2R$. Lorsque $r\leq 2R$, l'expression de γ_{w} (Torquato, 2002, équation (3.51))

$$\gamma_{\mathrm{w}}\left(r\right)=1-\frac{3}{4}\frac{r}{R}+\frac{1}{16}\left(\frac{r}{R}\right)^3\qquad\left(r\leq 2R\right),$$

est introduite dans (F.13)

$$K\left(q,p;R\right)=\frac{2R}{\pi}\int_0^2\left(1-\frac{3}{4}x+\frac{1}{16}x^3\right)\sin\left(pRx\right)\sin\left(qRx\right)\mathrm{d}\,x,$$

et des manipulations algébriques simples conduisent finalement aux expressions (4.28) et (4.29).

F.2.2 Intégration sur une sphère

Etant donné une fonction $f(\mathbf{r})$, on souhaite estimer numériquement sa moyenne isotrope

$$f(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{|\mathbf{n}|=1} f(r\mathbf{n}) \, \mathrm{d}^2 \mathbf{n}.$$

A cet effet, on utilise un schéma d'intégration simple du type

$$f(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^{n} \varpi_i f(r\mathbf{n}_i),$$

où les $\mathbf{n}_i$ sont des points choisis sur la sphère unité, et ϖ_i correspond à l'angle solide affecté à ce point. Ce schéma généralise à la sphère unité l'intégration par la méthode des rectangles sur le segment unité.

Afin que le schéma précédent soit le plus efficace possible, il faut que les points $\mathbf{n}_i$ soient distribués le plus uniformément possible sur la sphère unité. Bien qu'à ce jour, le problème de la répartition homogène d'un nombre donné de points sur une sphère ne soit pas résolu, il en existe des solutions approchées, simples et efficaces (voir par exemple Saff et Kuijlaars, 1997).

A cette première exigence vient toutefois s'ajouter la nécessité d'affecter à chacun des points $\mathbf{n}_i$ obtenus un poids ϖ_i, correspondant à l'angle solide de la zone entourant $\mathbf{n}_i$. Pour un nuage de points $\mathbf{n}_i$ quelconque, ce problème géométrique est complexe si l'on veut s'assurer que toute la sphère soit effectivement couverte, sans qu'aucune zone de la sphère ne soit comptée plusieurs fois. L'introduction d'un diagramme de Voronoï sur la sphère permettrait sans doute de résoudre le problème dans sa plus grande généralité.

Ce n'est toutefois pas la démarche adoptée dans le présent travail, puisque les subdivisions successives de l'icosaèdre (Baumgardner et Frederickson, 1985) répondent de façon simple aux deux exigences précédentes. L'icosaèdre définit un maillage de la sphère unité par vingt triangles curvilignes, soit vingt points d'intégration $\mathbf{n}_i$ associés chacun à l'un de ces triangles par la relation

$$\mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}}{|\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}|},$$

où $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ désignent les sommets du triangle. Le poids ϖ_i correspondant est l'angle solide couvert par ce triangle, donné par la formule de l'Huilier

$$\varpi_i = \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \sqrt{\tan \frac{p}{2} \tan \frac{p-a}{2} \tan \frac{p-b}{2} \tan \frac{p-c}{2}}$$

où a (resp. b, c) désigne l'angle entre les vecteurs $\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ (resp. $\mathbf{c}$ et $\mathbf{a}$, $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$), et $p = (a+b+c)/2$.

Le maillage à vingt faces précédent peut être raffiné en un maillage à quatre-vingts faces en remplaçant chaque triangle curviligne par quatre triangles curvilignes construits sur les sommets et les milieux des arêtes. Le nouveau maillage ainsi obtenu présente l'intérêt d'être quasi-uniforme (voir figure F.2). De plus, la sphère étant explicitement maillée, on sait exactement quel poids affecter à chaque point d'intégration.

On peut itérer la subdivision précédente, en prenant toutefois garde au fait que le nombre de points d'intégrations sur la sphère unité croît très vite (20, 80, 320, ...).

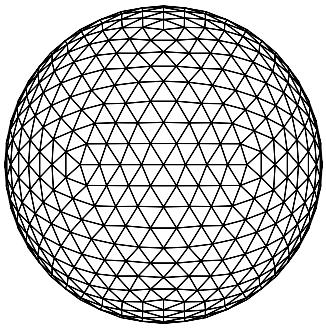


FIG. F.2: Exemple de maillage de la sphère obtenu par subdivisions successives de l'icosaèdre. Sur cet exemple, 3 subdivisions ont été effectuées (il y a donc 1280 mailles).

F.2.3 Moyenne isotrope transverse – fenêtre cylindrique

L'objet du présent paragraphe est de prouver la relation (4.31). Le calcul est en tous points semblable à celui du paragraphe F.2.1 ; la relation (F.18) sera utilisée à plusieurs reprises. On commence par introduire l'expression générale (4.26) dans la définition (4.30) de la moyenne isotrope transverse du spectre de calcul

$$\tilde{I}\left(q_r, q_z\right) = \frac{1}{\left(2\pi\right)^3} \int_{\mathbf{p}\in\mathbb{R}^3} I\left(\mathbf{p}\right) \frac{1}{2\pi} \int_{0\leq\theta\leq 2\pi} \hat{\gamma}_{\mathrm{w}}\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z - \mathbf{p}\right) \mathrm{d}\,\theta\, \mathrm{d}^3\,\mathbf{p}. \quad \text{(F.14)}$$

L'intégrale en θ étant isolée, on y susbtitue l'expression de la transformée de Fourier $\hat{\gamma}_{\mathrm{w}}$ en fonction de γ_{w}

$$\frac{1}{2\pi} \int_{0\leq\theta\leq 2\pi} \hat{\gamma}_{\mathrm{w}}\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z - \mathbf{p}\right) \mathrm{d}\,\theta = \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right) \exp\left(\imath \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right) \frac{1}{2\pi} \int_{0\leq\theta\leq 2\pi} \exp\left[-\imath\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z\right)\cdot\mathbf{r}\right] \mathrm{d}\,\theta\, \mathrm{d}^3\,\mathbf{r},$$

soit, en utilisant (F.18)

$$\frac{1}{2\pi} \int_{0\leq\theta\leq 2\pi} \hat{\gamma}_{\mathrm{w}}\left(q_r \cos\theta \mathbf{e}_x + q_r \sin\theta \mathbf{e}_y + q_z \mathbf{e}_z - \mathbf{p}\right) \mathrm{d}\,\theta = \int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right) \mathrm{J}_0\left(q_r r\right) \exp\left[-\imath\left(q_z z - \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\right] \mathrm{d}^3\,\mathbf{r}.$$

La fenêtre glissante $\mathcal{W}$ étant cylindrique, la fonction γ_{w} ne dépend que de r et z (pas de l'angle polaire), et l'expression précédente se simplifie

$$\int_{\mathbf{r}\in\mathbb{R}^3} \gamma_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{r}\right) \mathrm{J}_0\left(q_r r\right) \exp\left[-\imath\left(q_z z - \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right)\right] \mathrm{d}^3\,\mathbf{r} = \int_{z\in\mathbb{R}} \int_{r\geq 0} 2\pi r \gamma_{\mathrm{w}}\left(r, z\right) \mathrm{J}_0\left(p_r r\right) \mathrm{J}_0\left(q_r r\right) \exp\left[-\imath\left(q_z - p_z\right) z\right] \mathrm{d}\,r\, \mathrm{d}\,z,$$

où (F.18) a à nouveau été utilisée. En insérant l'expression précédente dans (F.14), et en calculant l'intégrale en $\mathbf{p}$ en coordonnées cylindriques, on obtient alors

$$\tilde{I}\left(q_r, q_z\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{p_z\in\mathbb{R}} \int_{p_r\geq 0} p_r I\left(p_r, p_z\right) \int_{z\in\mathbb{R}} \int_{r\geq 0} r \gamma_{\mathrm{w}}\left(r, z\right) \mathrm{J}_0\left(p_r r\right) \mathrm{J}_0\left(q_r r\right) \exp\left[-\imath\left(q_z - p_z\right) z\right] \mathrm{d}\,r\, \mathrm{d}\,z\, \mathrm{d}\,p_r\, \mathrm{d}\,p_z. \quad \text{(F.15)}$$

La fonction γ_w est nulle pour $r > 2R$ ou $|z| > H$; par ailleurs, lorsque $r \leq 2R$ et $|z| \leq H$ (Torquato, 2002, équation (3.50))

$$\gamma_w(r,z) = \left(1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{asin} x - \frac{2}{\pi}x\sqrt{1-x^2}\right)\left(1 - \frac{|z|}{H}\right), \qquad x = \frac{r}{2R},$$

dont la substitution dans (F.15) conduit finalement à l'expression (4.31).

F.3 Facteur de forme d'une particule partiellement incluse dans une fenêtre sphérique

Dans ce paragraphe sont exposées les méthodes numériques mises en jeu pour estimer le facteur de forme d'une particule partiellement incluse dans la fenêtre sphérique $\mathcal{W}$. Il s'agit de l'intégrale apparaissant dans l'expression (4.40), dans laquelle on peut, sans perte de généralité, supposer la fenêtre sphérique $\mathcal{W}$ centrée à l'origine. En d'autres termes, on cherche à calculer l'intégrale

$$F(\mathbf{k},\mathbf{x}) = \int_{|\mathbf{x}'|\leq R} \chi(\mathbf{x}'-\mathbf{x}) \exp\left(-\imath\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}'\right) \mathrm{d}^3\mathbf{x}', \tag{F.16}$$

où $\mathbf{x}$ est le centre de la particule considérée, χ sa fonction indicatrice, et R le rayon de la fenêtre sphérique. Remarquons que la notation précédente (F) est abusive, l'intégrale (F.16) n'étant pas à proprement parler un facteur de forme. En effet, le facteur de forme défini par (4.10) est normalisé par le volume de la particule, l'intégrale (F.16) devrait donc être normalisée par le volume de l'intersection de la particule et la fenêtre $\mathcal{W}$. L'observation de la formule (4.40) montre toutefois qu'une telle normalisation n'est pas nécessaire (et inefficace numériquement). Elle ne sera donc pas appliquée ici.

F.3.1 Particule sphérique

On considère dans un premier temps le cas d'une particule sphérique, de rayon a, centrée à une distance r de l'origine. On suppose que la particule rencontre la frontière de fenêtre $\mathcal{W}$, c'est–à–dire

$$R - a \leq r \leq R + a.$$

Dans le cas contraire, le calcul se ramène trivialement à celui de l'expression (F.20). On choisit un système d'axes $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ tel que

$$\mathbf{x} = r\mathbf{e}_z, \quad \text{et} \quad \mathbf{k} = k_\perp \mathbf{e}_x + k_z \mathbf{e}_z.$$

En coordonnées cylindriques ρ, θ, ζ ($\mathbf{x}' = \rho\cos\theta\mathbf{e}_x + \rho\sin\theta\mathbf{e}_y + \zeta\mathbf{e}_z$) l'équation de l'intersection de la particule et de la fenêtre s'écrit $\rho \leq \rho_{\max}(\zeta)$, avec

$$\rho_{\max}(\zeta)^2 = \begin{cases} a^2 - (\zeta - r)^2 & \text{si} \quad r - a \leq \zeta \leq \zeta^*, \\ R^2 - \zeta^2 & \text{si} \quad \zeta^* \leq \zeta \leq R, \end{cases}$$

où l'on a introduit

$$\zeta^* = \frac{R^2 + r^2 - a^2}{2r}.$$

comme $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}' = k_\perp \cos\theta + k_z\zeta$, (F.16) devient

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \int_{r-a}^{R} \exp(-\imath k_z \zeta) \int_0^{\rho_{\max}(\zeta)} \rho \int_0^{2\pi} \exp(-\imath k_\perp \rho \cos\theta) \,\mathrm{d}\,\theta \,\mathrm{d}\,\rho \,\mathrm{d}\,\zeta,$$

et, en introduisant (F.18)

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}, \mathbf{x}) &= 2\pi \int_{r-a}^{R} \exp(-\imath k_z \zeta) \int_0^{\rho_{\max}(\zeta)} \rho \,\mathrm{J}_0(k_\perp \rho) \,\mathrm{d}\,\rho \,\mathrm{d}\,\zeta \\ &= \frac{2\pi}{k_\perp^2} \int_{r-a}^{R} \exp(-\imath k_z \zeta) \int_0^{k_\perp \rho_{\max}(\zeta)} u \,\mathrm{J}_0(u) \,\mathrm{d}\,u \,\mathrm{d}\,\zeta. \end{aligned}$$

L'intégrale en u fait apparaître la fonction de bessel J_1 de première espèce, d'ordre un (Gradshteyn et Ryzhik, 2007, 5.52), de sorte que

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \frac{2\pi}{k_\perp^2} \int_{r-a}^{R} k_\perp \rho_{\max}(\zeta) \,\mathrm{J}_1[k_\perp \rho_{\max}(\zeta)] \exp(-\imath k_z \zeta) \,\mathrm{d}\,\zeta.$$

Il s'agit donc de calculer numériquement une intégrale unidimensionnelle. Afin de tenir compte d'une part du changement d'expression pour $\rho_{\max}(\zeta)$ en $\zeta = \zeta^*$, et d'autre part du caractère oscillant de l'intégrande, l'intervalle d'intégration $[r-a; R]$ est décomposé en sous–intervalles, dont les bornes sont prises parmi ζ^*, ainsi que les ζ_n tels que $\zeta_n k_z = n\pi/2$. Sur chacun des sous–intervalles, un schéma de Gauss-Legendre est utilisé, l'expérience montrant qu'en général, entre dix et quinze points de Gauss suffisent.

Notons finalement que pour ne pas pénaliser le calcul, des formules approchées sont utilisées pour calculer J_1 (Abramowitz et Stegun, 1964, 9.4.4 et 9.4.6).

F.3.2 Particule ellipsoïdale, présentant une symétrie de révolution

Lorsque la particule est ellipsoïdale, le calcul de l'intégrale (F.16) devient très lourd, même si on se restreint à des particules présentant une symétrie de révolution. A défaut de pouvoir mettre au point une méthode plus astucieuse, il a été procédé à une discrétisation complète (méthode des rectangles multidimensionnelle) de l'intégrale.

Il faut toutefois noter qu'un changement de repère approprié permet de réduire à deux (au lieu de trois) la dimension du domaine d'intégration. On peut en effet toujours se ramener au cas où le vecteur de base $\mathbf{e}_z$ est porté par l'axe de révolution de l'ellipsoïde, auquel cas son équation s'écrit, en notant x, y et z les coordonnées du centre de l'ellipsoïde, et x', y', z' les coordonnées du point courant

$$\frac{(x'-x)^2}{a^2} + \frac{(y'-y)^2}{a^2} + \frac{(z'-z)^2}{c^2} \leq 1,$$

où a (resp. c) désigne le rayon équatorial (resp. polaire). Compte-tenu de la symétrie de révolution de l'ellipsoïde considéré, on peut choisir le premier vecteur de base $\mathbf{e}_x$ de façon à ce que le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ soit contenu dans le plan xz

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_z \mathbf{e}_z.$$

En introduisant les résultats précédents dans l'expression générale (F.16), on voit que l'intégration en y' est triviale

$$F(\mathbf{k},\mathbf{x}) = \int_{(x',z')\in\mathcal{D}} (Y_{\max} - Y_{\min}) \exp\left[-\imath\left(k_x x' + k_z z'\right)\right] \mathrm{d}\, x\, \mathrm{d}\, z, \tag{F.17}$$

où $\mathcal{D}$ est un domaine plan, défini par

$$\mathcal{D} = \left\{ \left(x', z'\right) \in \mathbb{R}^2, x'^2 + z'^2 \leq R^2 \quad \text{et} \quad \frac{\left(x'-x\right)^2}{a^2} + \frac{\left(z'-z\right)^2}{c^2} \leq 1 \right\},$$

$Y_{\min}$ et $Y_{\max}$ étant par ailleurs donnés par les expressions suivantes

$$Y_{\min} = \max\left\{ -\left(R^2 - x'^2 - z'^2\right)^{1/2}, y - \left[a^2 - \left(x'-x\right)^2 - \frac{a^2}{c^2}\left(z'-z\right)^2\right]^{1/2} \right\},$$
$$Y_{\max} = \min\left\{ \left(R^2 - x'^2 - z'^2\right)^{1/2}, y + \left[a^2 - \left(x'-x\right)^2 - \frac{a^2}{c^2}\left(z'-z\right)^2\right]^{1/2} \right\}.$$

L'intégrale (F.17) est alors calculée par la méthode des rectangles, en adoptant au besoin une discrétisation différente selon les axes xx et zz. Le calcul peut être considérablement accéléré si l'on remarque qu'il n'est pas nécessaire d'évaluer l'exponentielle complexe de l'intégrande (F.17) en chaque point de la grille. En effet, les relations suivantes (Press *et coll.*, 1992, 5.5) permettent de remplacer le calcul – pour des angles régulièrement espacés – des fonctions cosinus et d'un sinus d'angles par des additions et multiplications

$$\cos(\theta+\delta) = \cos\theta - (\alpha\cos\theta + \beta\sin\theta),$$
$$\sin(\theta+\delta) = \sin\theta - (\alpha\sin\theta - \beta\cos\theta),$$

où l'on prendra garde toutefois à effectuer les opérations dans l'ordre indiqué par les parenthèses (afin de limiter les erreurs d'arrondi). Les coefficients α et β résultent d'un calcul préalable

$$\alpha = 2\sin^2\frac{\delta}{2}, \qquad \beta = \sin\delta.$$

F.4 Quelques intégrales utiles

F.4.1 Moyennes angulaires isotropes dans le plan et dans l'espace

Lorsqu'on calcule les moyennes angulaires isotropes des spectres de diffusion, on voit fréquemment apparaître les deux intégrales suivantes, dont les valeurs sont données sans démonstration.

Calcul dans le plan (Abramowitz et Stegun, 1964, 9.1.18) soit z un réel quelconque

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp(\imath z\cos\theta)\,\mathrm{d}\,\theta = \mathrm{J}_0(z), \tag{F.18}$$

où J_0 désigne la fonction de Bessel de première espèce, et d'ordre zéro.

Calcul dans l'espace $\mathbf{z}$ désignant maintenant un vecteur de norme $z = |\mathbf{z}|$

$$\frac{1}{4\pi}\int_{|\mathbf{n}|=1} \exp\left(-\imath\mathbf{z}\cdot\mathbf{n}\right) \mathrm{d}^2\,\mathbf{n} = \operatorname{sinc} z, \tag{F.19}$$

où sinc désigne le sinus cardinal

$$\operatorname{sinc} z = \frac{\sin z}{z}.$$

F.4.2 Expression du facteur de forme de quelques particules

Dans ce paragraphe, sont regroupées les expressions analytiques des facteurs de forme de quelques particules. Le facteur de forme est défini par la relation (4.10), et l'origine est placée au centre de gravité de la particule considérée.

Sphères de rayon a

$$F\left(\mathbf{q}\right) = F\left(q\right) = 3\frac{\sin qa - qa\cos qa}{\left(qa\right)^3}, \tag{F.20}$$

où $q = |\mathbf{q}|$.

Ellipsoïdes de rayons a, b et c, selon les axes $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$

$$F\left(\mathbf{q}\right) = 3\frac{\sin\xi - \xi\cos\xi}{\xi^3},$$

où l'on a posé

$$\xi = \sqrt{\left(aq_x\right)^2 + \left(bq_y\right)^2 + \left(cq_z\right)^2}.$$

Cylindres de rayon a, hauteur h et axe $\mathbf{e}_z$

$$F\left(\mathbf{q}\right) = F\left(q_r, q_z\right) = 2\frac{\mathrm{J}_1\left(q_r a\right)}{q_r a}\operatorname{sinc}\frac{q_z h}{2},$$

où J_1 désigne la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre un, et q_r la composante radiale du vecteur $\mathbf{q}$

$$q_r = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}.$$

Annexe G

Compléments sur les méthodes d'alignement et reconstruction

G.1 Alignement par corrélation d'images

L'objet de ce paragraphe est d'établir mathématiquement les résultats conduisant à la méthode d'alignement par corrélation d'images, présentée de façon heuristique au paragraphe 5.4.3. Une fois de plus, le point de départ est la formule de projection (5.18), dans laquelle on opère le changement de variables

$$z = [X - U(\theta)] \sin\theta - Z \sin\theta, \qquad \text{soit} \qquad Z = \frac{z}{\cos\theta} - [X - U(\theta)] \tan\theta,$$

qui conduit à

$$R(X, Y, \theta) = \frac{1}{\cos\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \left[\frac{X - U(\theta)}{\cos\theta} - z \tan\theta, Y - V(\theta), z \right] \mathrm{d}\, z.$$

La relation précédente suggère d'appliquer à chaque image R_i une affinité d'axe X, compensant le raccourcissement apparent dû à la rotation. On introduit donc l'image auxiliaire $\tilde{R}_i$ (*cosine stretching*)

$$\tilde{R}_i(X, Y) = R_i(X \cos\theta_i, Y) = \frac{1}{\cos\theta_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(X - \tilde{U}_i - z \tan\theta_i, Y - V_i, z)\, \mathrm{d}\, z,$$

où l'on a posé $\tilde{U}_i = U_i / \cos\theta_i$. On définit alors les corrélations $\tilde{C}_{ij}$

$$\tilde{C}_{ij}(X, Y) = \int_{\mathbb{R}^2} \tilde{R}_i(X', Y') \tilde{R}_j(X' + X, Y' + Y)\, \mathrm{d}\, X'\, \mathrm{d}\, Y',$$

et la « masse » $\tilde{m}_{ij}$ de l'image $\tilde{C}_{ij}$

$$\tilde{m}_{ij} = \int_{\mathbb{R}^2} \tilde{C}_{ij}(X, Y)\, \mathrm{d}\, X\, \mathrm{d}\, Y,$$

ainsi que les coordonnées $(\tilde{U}_{ij}, \tilde{V}_{ij})$ du barycentre de cette image

$$\tilde{U}_{ij} = \frac{1}{\tilde{m}_{ij}} \int_{\mathbb{R}^2} X \tilde{C}_{ij}(X, Y)\, \mathrm{d}\, X\, \mathrm{d}\, Y, \qquad \tilde{V}_{ij} = \frac{1}{\tilde{m}_{ij}} \int_{\mathbb{R}^2} Y \tilde{C}_{ij}(X, Y)\, \mathrm{d}\, X\, \mathrm{d}\, Y.$$

En substituant la définition de $\tilde{R}$, et en effectuant le changement de variables (de jacobien unité) suivant

$$\begin{aligned} x_i &= X - \tilde{U}_i - z_i \tan\theta_i, & y_i &= Y - V_i, \\ x_j &= X + X' - \tilde{U}_j - z_j \tan\theta_j, & y_j &= Y + Y' - V_j, \end{aligned}$$

on obtient pour la masse $\tilde{m}_{ij}$

$$\tilde{m}_{ij} = \frac{1}{\cos\theta_i \cos\theta_j} \int_{\mathbb{R}^6} \mu(x_i, y_i, z_i)\mu(x_j, y_j, z_j)\,\mathrm{d}\,x_i\,\mathrm{d}\,y_i\,\mathrm{d}\,z_i\,\mathrm{d}\,x_j\,\mathrm{d}\,y_j\,\mathrm{d}\,z_j,$$

l'abscisse $\tilde{U}_{ij}$

$$\tilde{U}_{ij} = \frac{1}{\tilde{m}_{ij}\cos\theta_i \cos\theta_j} \int_{\mathbb{R}^6} \left(x_j - x_i + \tilde{U}_j - \tilde{U}_i + z_j \tan\theta_j - z_i \tan\theta_i\right) \mu(x_i, y_i, z_i) \\ \mu(x_j, y_j, z_j)\,\mathrm{d}\,x_i\,\mathrm{d}\,y_i\,\mathrm{d}\,z_i\,\mathrm{d}\,x_j\,\mathrm{d}\,y_j\,\mathrm{d}\,z_j,$$

et l'ordonnée $\tilde{V}_{ij}$

$$\tilde{V}_{ij} = \frac{1}{\tilde{m}_{ij}\cos\theta_i \cos\theta_j} \int_{\mathbb{R}^6} \left(y_j - y_i + V_j - V_i\right) \mu(x_i, y_i, z_i) \\ \mu(x_j, y_j, z_j)\,\mathrm{d}\,x_i\,\mathrm{d}\,y_i\,\mathrm{d}\,z_i\,\mathrm{d}\,x_j\,\mathrm{d}\,y_j\,\mathrm{d}\,z_j.$$

On voit apparaître dans les intégrales ci-dessus la masse ($m = \int \mu$) de l'objet, ainsi que les coordonnées (dans son repère propre) de son barycentre ($m\overline{x} = \int \mu x$, $m\overline{y} = \int \mu y$, $m\overline{z} = \int \mu z$), de sorte que

$$\tilde{m}_{ij} = \frac{m^2}{\cos\theta_i \cos\theta_j}, \qquad \tilde{U}_{ij} = \tilde{U}_j - \tilde{U}_i + \overline{z}\left(\tan\theta_j - \tan\theta_i\right), \qquad \tilde{V}_{ij} = V_j - V_i.$$

Si l'image i est déjà alignée, (c'est-à-dire que U_i et V_i sont connus), alors l'image j peut elle-même être alignée, en calculant les coordonnées du barycentre de l'image de corrélation $\tilde{C}_{ij}$. Ainsi, en choisissant arbitrairement (on en a toujours le droit) comme référence l'une des images, soit i,, on aligne les autres images de proche en proche : $i-1$ et $i+1$ avec i, $i-2$ avec $i-1$ et $i+2$ avec $i+1$, ...

G.2 Méthodes algébriques de reconstruction

L'objet du présent paragraphe est de préciser la façon dont la matrice A de projection, introduite au paragraphe 5.5.1.2 est calculée. On pourra également se reporter à (Kak et Slaney, 1988, chapitre 7). Compte-tenu de la possibilité de reconstruire chaque tranche $Y = \text{Cte}$ indépendamment, le raisonnement est présenté en deux dimensions. On cherche ici une reconstruction du sinogramme sous la forme d'une fonction $(x, z) \mapsto \mu(x, z)$ constante par morceaux.

Plus précisément le domaine Ω occupé par la reconstruction est décomposé en $N_x \times N_z$ voxels carrés, de même taille que les pixels du détecteur (de sorte que, pour $\theta = 0°$ ou $\theta = 90°$, chaque rangée de voxels de la reconstruction correspond à exactement

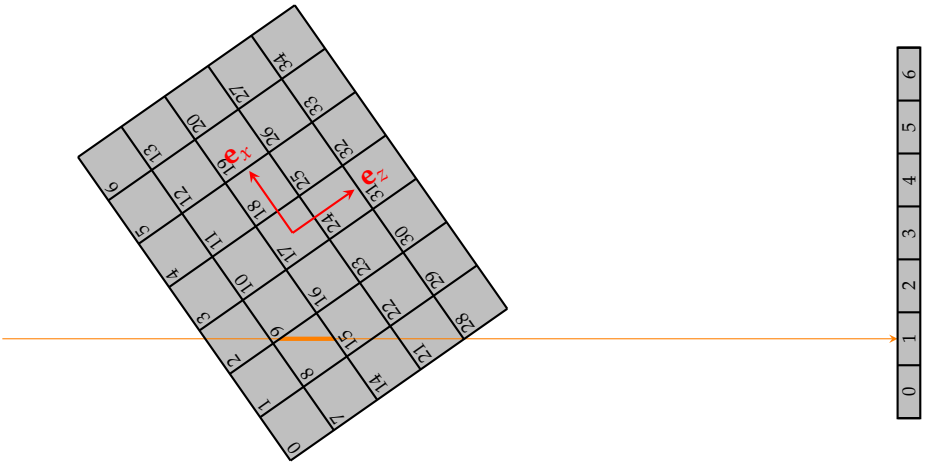


FIG. G.1: Principe des méthodes algébriques de reconstruction. L'objet est ici discrétisé en 35 voxels, et on admet que l'intensité détectée par le pixel 1 correspond à un unique rayon. La contribution du voxel 8 est alors proportionnelle à la longueur de la corde représentée en trait épais.

un pixel du détecteur). Les voxels de la reconstruction étant numérotés linéairement $\Omega_1, \ldots, \Omega_{N_x \times N_z}$ (voir figure G.1), on note $\mu_1, \ldots, \mu_{N_x \times N_z}$ les valeurs correspondantes (inconnues) de l'absorption linéaire. Ces valeurs constituent le vecteur-colonne x, tandis que le vecteur-colonne b représente le sinogramme. Plus précisément, la valeur détectée par le i–ème pixel pour la j–ième projection (d'angle θ_j) est notée $b_{N_x j+i}$.

On souhaite établir le lien entre les vecteurs x et b. Dans les raisonnements ci-après, le nombre total de projections n'intervient pas, on se retreindra donc au cas d'une unique projection, d'angle θ.

Les reconstructions proposées dans ce travail ont été obtenues en admettant que la valeur détectée par le i–ème pixel du détecteur correspondait à un unique rayon, passant par le centre de ce pixel (voir figure G.1). En d'autres termes

$$b_i = R\left(\tfrac{1}{2}\left(2i + 1 - N_x\right)\Delta X, \theta\right), \qquad i = 0, \ldots, N_x - 1,$$

où R désigne la projection de l'objet, définie par (5.9), M est le nombre total de projections et ΔX la largeur des pixels du détecteur. En tenant compte du fait que $(x, z) \mapsto \mu(x, z)$ est constante sur chaque voxel Ω_j, la relation (5.9) s'écrit

$$b_i = \sum_{j=1}^{N_x N_z} \mu_j \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_j \left(X_i \cos\theta - Z \sin\theta, Y, X \sin\theta + Z \cos\theta\right) \mathrm{d}\, Z,$$

où X_i est l'abscisse (dans le repère global) du i–ème pixel du détecteur

$$X_i = \frac{1}{2}\left(2i + 1 - N_x\right)\Delta X,$$

et χ_j la fonction indicatrice (dans le repère local lié à l'objet) du j–ième voxel Ω_j. La relation précédente peut donc comme annoncé se mettre sous la forme linéaire $Ax = b$, avec

$$A_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_j \left(X_i \cos\theta - Z \sin\theta, Y, X \sin\theta + Z \cos\theta\right) \mathrm{d}\, Z, \tag{G.1}$$

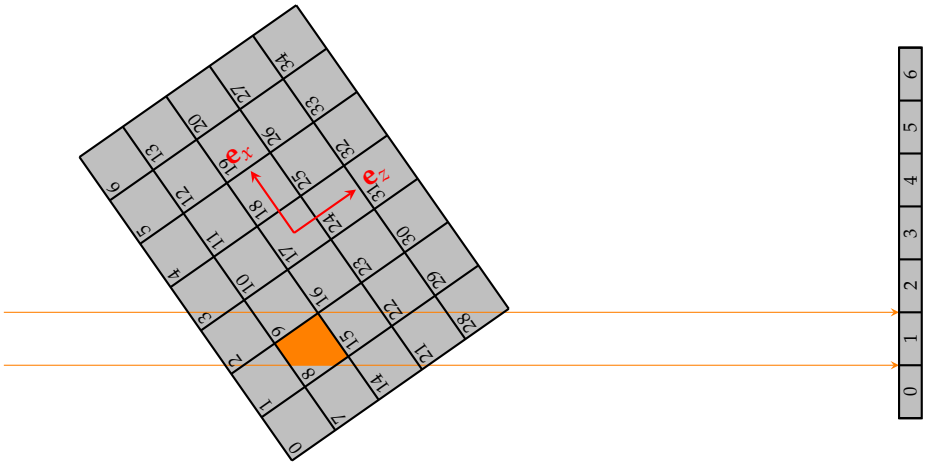


FIG. G.2: La valeur détectée par le pixel 1 correspond en réalité à un *flux*, calculé sur toute sa largeur. La relation entre x et b est alors non-linéaire. La largeur du rayon peut être prise en compte de façon approchée en donnant à A_{ij} non plus la valeur de la corde de la figure G.1, mais celle de l'aire colorée en orange.

cette dernière intégrale correspondant à la longueur de l'intersection du rayon courant (passant par le centre du i–ième pixel du détecteur) avec le j–ième voxel (voir figure G.1).

En pratique, la matrice A est de taille $N_x N_z \times N_x M$, mais la figure G.1 montre qu'un nombre important de ses coefficients sont nuls. Seuls les coefficients non-nuls sont donc stockés, d'une façon qui permette de calculer aisément les produits Ax et $A^T y$ (ces deux opérations étant nécessairs pour l'appliquation de la méthode du gradient conjugué).

Notons pour finir que l'expression (G.1) de la matrice A ne constitue qu'une approximation de l'opérateur de projection. En effet, la valeur détectée par chaque pixel correspond à un *flux* total sur la largeur de ce pixel (voir figure G.2). On doit ainsi sommer les intensités (et non leur logarithme), soit, en utilisant l'équation (5.8)

$$\exp b_i = \frac{1}{\Delta X} \int_{X_1-\Delta X/2}^{X_i+\Delta X/2} \exp - \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\left(X\cos\theta - Z\sin\theta, X\sin\theta + Z\cos\theta\right) \mathrm{d}\, Z\, \mathrm{d}\, Y,$$

la relation entre les b_i et les μ_j devenant alors non-linéaire. Certains auteurs (Kak et Slaney, 1988) proposent de prendre en compte la largeur finie du rayon en donnant à A_{ij} la valeur de la surface d'intersection entre ce rayon et le j–ième voxel (en orange sur la figure G.2). Cette méthode n'est justifiée que si l'on somme le logarithme de l'intensité détectée, ce qui n'est pas le cas ici.

Bibliographie

M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, New York, ninth Dover printing, tenth GPO printing édition, 1964.

A. J. ALLEN, Time-resolved phenomena in cements, clays and porous rocks. *Journal of Applied Crystallography*, 24(Part 5):624–634, 1991.

A. J. ALLEN, R. C. OBERTHUR, D. PEARSON, P. SCHOFIELD et C. R. WILDING, Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cement systems. *Philosophical Magazine B*, 56(3):263–288, 1987.

A. J. ALLEN, J. J. THOMAS et H. M. JENNINGS, Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nature Materials*, 6(4):311–316, 2007.

A. J. ALLEN, C. G. WINDSOR, V. RAINEY, D. PEARSON, D. D. DOUBLE et N. M. ALFORD, A small-angle neutron scattering study of cement porosities. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 15(9):1817–1834, 1982.

A. J. ALLEN et R. A. LIVINGSTON, Relationship between differences in silica fume additives and fine-scale microstructural evolution in cement based materials. *Advanced Cement Based Materials*, 8(3-4):118–131, 1998.

A. J. ALLEN et J. J. THOMAS, Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering. *Cement and Concrete Research*, 37(3):319–324, 2007. Cementitious Materials as model porous media : Nanostructure and Transport processes - July 2005, Centro Monte Verita, Switzerland.

M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY, *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1987.

S. R. ANNAPRAGADA, D. SUN et S. V. GARIMELLA, Prediction of effective thermomechanical properties of particulate composites. *Computational Materials Science*, 40 (2):255–266, 2007.

D. ATTWOOD, *Soft X–rays and extreme ultraviolet radiation. Principle and applications*. Cambridge University Press, 2007.

D. ATTWOOD, Microscopy : Nanotomography comes of age. *Nature*, 442:642–643, 2006.

H. D. BALE et P. W. SCHMIDT, Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. *Physical Review Letters*, 53(6):596–599, 1984.

R. BARRETT, M. BERRY, T. F. CHAN, J. DEMMEL, J. DONATO, J. DONGARRA, V. EIJKHOUT, R. POZO, C. ROMINE et H. V. der VORST, *Templates for the Solution of Linear Systems : Building Blocks for Iterative Methods*. SIAM, 2 édition, 1994.

J. R. BAUMGARDNER et P. O. FREDERICKSON, Icosahedral discretization of the two-sphere. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 22(6):1107–1115, 1985.

R. J. BAXTER, Method of solution of the Percus-Yevick, hypernetted-chain, or similar equations. *Physical Review*, 154(1):170–174, 1967.

R. E. BEDDOE et K. LANG, Effect of moisture on fractal dimension and specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering. *Cement and Concrete Research*, 24(4):605–612, 1994.

B. BENEDIKT, M. LEWIS et P. RANGASWAMY, On elastic interactions between spherical inclusions by the equivalent inclusion method. *Computational Materials Science*, 37 (3):380–392, 2006.

A. BENSOUSSAN, J. L. LIONS et G. PAPANICOLAOU, *Asymptotic analysis for periodic structures*, vol. 5 de *Studies in mathematics and its applications*. North-Holland, 1978.

Y. BENVENISTE, A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6(2):147–157, 1987.

J. G. BERRYMAN, Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques. *Journal of Applied Physics*, 57(7):2374–2384, 1985.

M. BERTERO et P. BOCCACCI, *From cells to proteins : imaging nature across dimensions*, chap. Image deconvolution, p. 349–370. NATO Security through Science Series. Springer Netherlands, 2005.

M. BERVEILLER, O. FASSIFEHRI et A. HIHI, The problem of two plastic and heterogeneous inclusions in an anisotropic medium. *International Journal of Engineering Science*, 25 (6):691–709, 1987.

N. BILGER, F. AUSLENDER, M. BORNERT, H. MOULINEC et A. ZAOUI, Bounds and estimates for the effective yield surface of porous media with a uniform or a nonuniform distribution of voids. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 26(5):810 – 836, 2007.

Y. G. BIRAUD, Les méthodes de déconvolution et leurs limitations fondamentales. *Revue de physique appliquée*, 11:203–214, 1976.

S. BRANDT, J. HEIKKONEN et P. ENGELHARDT, Automatic alignment of transmission electron microscope tilt series without fiducial markers. *Journal of Structural Biology*, 136(3):201–213, 2001a.

S. BRANDT, J. HEIKKONEN et P. ENGELHARDT, Multiphase method for automatic alignment of transmission electron microscope images using markers. *Journal of Structural Biology*, 133(1):10–22, 2001b.

S. S. BRANDT, Markerless alignment in electron tomography. *In* Frank (2005), chap. 6, p. 187–215.

S. BRISARD et L. DORMIEUX, FFT-based methods for the mechanics of composites : A general variational framework. *Computational Materials Science*, 49(3):663–671, 2010.

S. BRISARD, L. DORMIEUX et D. KONDO, Hashin-shtrikman bounds on the bulk modulus of a nanocomposite with spherical inclusions and interface effects. *Computational Materials Science*, 48(3):589–596, 2010a.

S. BRISARD, L. DORMIEUX et D. KONDO, Hashin-shtrikman bounds on the shear modulus of a nanocomposite with spherical inclusions and interface effects. *Computational Materials Science*, (article in press, corrected proof), 2010b.

H. J. H. BROUWERS, The work of Powers and Brownyard revisited : Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1697–1716, 2004.

V. A. BURYACHENKO, Multiparticle effective field and related methods in micromechanics of composite materials. *Applied Mechanics Review*, 54(1):1–47, 2001.

E. CANDES, J. ROMBERG et T. TAO, Robust uncertainty principles : exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information. *Information Theory, IEEE Transactions on*, 52(2):489–509, 2006.

D. CASTAÑO-DÍEZ, A. AL-AMOUDI, A.-M. GLYNN, A. SEYBERT et A. S. FRANGAKIS, Reprint of "fiducial-less alignment of cryo-sections" [j. struct. biol. 159 (2007) 413-423]. *Journal of Structural Biology*, 161(3):249–259, 2008.

A. CHAMBOLLE et P.-L. LIONS, Image recovery via total variation minimization and related problems. *Numerische Mathematik*, 76(2):167–188, 1997.

T. F. CHAN, G. H. GOLUB et P. MULET, A nonlinear primal-dual method for total variation-based image restoration. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 20(6):1964–1977, 1999.

C. CHANTLER, Theoretical form-factor, attenuation and scattering tabulation for $Z = 1 - 92$ from $E = 1 - 10\,\text{eV}$ to $E = 0.4 - 1.0\,\text{MeV}$. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1):71–591, 1995.

C. CHANTLER, Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray ($Z = 30 - 36$, $Z = 60 - 89$, $E = 0.1\,\text{keV} - 10\,\text{keV}$), addressing convergence issues of earlier work. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29 (4):597–1048, 2000.

W. CHAO, B. D. HARTENECK, J. A. LIDDLE, E. H. ANDERSON et D. T. ATTWOOD, Soft X-ray microscopy at a spatial resolution better than 15nm. *Nature*, 435:1210–1213, 2005.

G. CHARTIER, *Introduction to Optics*. Springer, 2005.

X. CHATEAU et L. DORMIEUX, Micromechanics of saturated and unsaturated porous media. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 26 (8):831–844, 2002.

X.-D. CHEN, J.-H. YONG, J.-C. PAUL et J. SUN, Intersection testing between an ellipsoid and an algebraic surface. *Computer-Aided Design and Computer Graphics, 2007 10th IEEE International Conference on*, p. 43–46, 2007.

R. M. CHRISTENSEN, Two theoretical elasticity micromechanics models. *Journal of Elasticity*, 50:15–25, 1998.

R. M. CHRISTENSEN et K. H. LO, Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27(4):315–330, 1979.

O. COUSSY, *Mechanics and Physics of Porous Solids*. Wiley, 2010.

O. COUSSY et S. BRISARD, Prediction of drying shrinkage beyond the pore isodeformation. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 4(2):263–279, 2009.

M. E. DAVISON, The ill-conditioned nature of the limited angle tomography problem. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 43(2):428–448, 1983.

P. DEBYE, J. H. R. ANDERSON et H. BRUMBERGER, Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application. *Journal of Applied Physics*, 28 (6):679–683, 1957.

S. DIAMOND, The microstructure of cement paste and concrete–a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, 26(8):919–933, 2004.

A. DONEV, F. H. STILLINGER et S. TORQUATO, Unexpected density fluctuations in jammed disordered sphere packings. *Physical Review Letters*, 95(9):090604, 2005a.

A. DONEV, S. TORQUATO et F. H. STILLINGER, Neighbor list collision-driven molecular dynamics simulation for nonspherical hard particles. I. Algorithmic details. *Journal of Computational Physics*, 202(2):737–764, 2005b.

A. DONEV, S. TORQUATO et F. H. STILLINGER, Neighbor list collision-driven molecular dynamics simulation for nonspherical hard particles. : II. Applications to ellipses and ellipsoids. *Journal of Computational Physics*, 202(2):765–793, 2005c.

L. DORMIEUX, A. MOLINARI et D. KONDO, Micromechanical approach to the behavior of poroelastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(10):2203–2231, 2002.

L. DORMIEUX, D. KONDO et F.-J. ULM, *Microporomechanics*. Wiley, 2006.

W. J. DRUGAN et J. R. WILLIS, A micromechanics-based nonlocal constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(4):497–524, 1996.

L. F. DRUMMY, Y. C. WANG, R. SCHOENMAKERS, K. MAY, M. JACKSON, H. KOERNER, B. L. FARMER, B. MAURYAMA et R. A. VAIA, Morphology of layered silicate– (nanoclay–) polymer nanocomposites by electron tomography and small-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, 41(6):2135–2143, 2008.

F. W. DYSON, The potentials of ellipsoids of variable densities. *Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics*, 25:259–288, 1891.

A. ERKO, M. IDIR, T. KRIST et A. G. MICHETTE, éditeurs. *Modern developments in X-ray and neutron optics*, vol. 137 de *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, 2008.

J. D. ESHELBY, The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 241(1226):376–396, 1957.

D. ESPINAT, Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 45:775–820, 1990.

D. J. EYRE et G. W. MILTON, A fast numerical scheme for computing the response of composites using grid refinement. *European Physical Journal-Applied Physics*, 6(1):41–47, 1999.

N. M. FERRERS, On the potentials of ellipsoids, ellipsoidal shells, elliptic laminae, and elliptic rings of variable densities. *Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics*, 14:1–22, 1877.

C. FOND, S. GÉHANT et R. SCHIRRER, Effects of mechanical interactions on the hydrostatic stress in randomly distributed rubber particles in an amorphous polymer matrix. *Polymer*, 43(3):909–919, 2002.

C. FOND, A. RICCARDI, R. SCHIRRER et F. MONTHEILLET, Mechanical interaction between spherical inhomogeneities : an assessment of a method based on the equivalent inclusion. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 20(1):59–75, 2001.

J. FRANK, éditeur. *Electron tomography*. Springer, 2 édition, 2005.

T. FRELTOFT, J. K. KJEMS et S. K. SINHA, Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 33(1):269–275, 1986.

D. FRENKEL, R. J. VOS, C. G. de KRUIF et A. VRIJ, Structure factors of polydisperse systems of hard spheres : A comparison of Monte Carlo simulations and Percus–Yevick theory. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4625–4630, 1986.

E. GALLUCCI, P. MATHUR et K. SCRIVENER, Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement and Concrete Research*, 40(1):4–13, 2010.

S. GARRAULT, E. FINOT, E. LESNIEWSKA et A. NONAT, Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, 38(4):435–442, 2005.

S. GARRAULT, T. BEHR et A. NONAT, Formation of the C-S-H layer during early hydration of tricalcium silicate grains with different sizes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):270–275, 2006.

S. GARRAULT-GAUFFINET, *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques, 1998.

C. GEUZAINE et J.-F. REMACLE, Gmsh : A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 79(11):1309–1331, 2009.

G. T. GILBERT, Positive definite matrices and Sylvester's criterion. *The American Mathematical Monthly*, 98(1):44–46, 1991.

P. GILBERT, Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. *Journal of Theoretical Biology*, 36(1):105–117, 1972.

R. GORDON, Tutorial on ART (algebraic reconstruction technique). *IEEE Transactions on Nuclear Science*, NS21(3):78–93, 1974.

R. GORDON, R. BENDER et G. T. HERMAN, Algebraic reconstruction techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography. *Journal of Theoretical Biology*, 29(3):471–481, 1970.

I. S. GRADSHTEYN et I. M. RYZHIK, *Table of integrals, series, and products*. Academic Press, 7 édition, 2007.

R. GUCKENBERGER, Determination of a common origin in the micrographs of tilt series in three-dimensional electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 9(1–2):167–173, 1982.

A. A. GUSEV, Representative volume element size for elastic composites : A numerical study. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(9):1449–1459, 1997.

P. GUTTMANN, B. NIEMANN, J. THIEME, D. HAMBACH, G. SCHNEIDER, U. WIESEMANN, D. RUDOLPH et G. SCHMAHL, Instrumentation advances with the new x-ray microscopes at bessy ii. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467–468(Part 2):849–852, 2001.

P. GUTTMANN, X. ZENG, M. FESER, S. HEIM, W. YUN et G. SCHNEIDER, Ellipsoidal capillary as condenser for the bessy full-field x-ray microscope. *Journal of Physics : Conference Series*, 186(1):012064, 2009.

W. S. HADDAD, I. MCNULTY, J. E. TREBES, E. H. ANDERSON, R. A. LEVESQUE et Y. L., Ultrahigh-resolution X-ray tomography. *Science*, 266(5188):1213–1215, 1994.

M. HAN, *Electrical properties of rocks – Application for the determination of brine saturation*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.

P. C. HANSEN, The truncated SVD as a method for regularization. *BIT*, 27(4):534–553, 1987.

P. C. HANSEN, Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve. *SIAM Review*, 34(4):561–580, 1992.

P. C. HANSEN, Deconvolution and regularization with Toeplitz matrices. *Numerical Algorithms*, 29(4):323–378, 2002.

P. C. HANSEN et D. P. O'LEARY, The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 14(6):1487–1503, 1993.

R. J. HANSON, A numerical method for solving fredholm integral equations of the first kind using singular values. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 8(3):616–622, 1971.

C. HARRIS et M. STEPHENS, A combined corner and edge detector. *In* C. J. TAYLOR, éditeur, *Proceedings of the 4th Alvey vision conference*, p. 147–151. The University of Sheffield Printing Unit, 1988.

F. HARRIS, On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform. *Proceedings of the IEEE*, 66(1):51–83, 1978.

Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN, On some variational principles in anisotropic and non-homogeneous elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10(4):335–342, 1962.

Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN, A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11 (2):127–140, 1963.

A. HASMY, E. ANGLARET, M. FORET, J. PELOUS et R. JULLIEN, Small-angle neutron-scattering investigation of long-range correlations in silica aerogels : Simulations and experiments. *Physical Review B*, 50(9):6006–6016, 1994.

A. HASMY, E. ANGLARET et R. JULLIEN, Local reactivity limited aggregation. *Physical Review E*, 54(4):4454–4457, 1996.

H. G. HAUBRUGE, X. A. GALLEZ, B. NYSTEN et A. M. JONAS, Image analysis of transmission electron micrographs of semicrystalline polymers : a comparison with X-ray scattering results. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4):1019–1025, 2003.

S. HEIM, P. GUTTMANN, S. REHBEIN, S. WERNER et G. SCHNEIDER, Energy-tunable full-field X-ray microscopy : Cryo-tomography and nano-spectroscopy with the new BESSY TXM. *Journal of Physics : Conference Series*, 186(1):012041, 2009.

A. HEINEMANN, H. HERMANN et F. HÄUSSLER, SANS analysis of fractal microstructures in hydrating cement paste. *Physica B : Condensed Matter*, 276–278:892–893, 2000.

G. T. HERMAN et R. DAVIDI, Image reconstruction from a small number of projections. *Inverse Problems*, 24(4):045011, 2008.

W. HOPPE, Zur elektronenmikroskopisch dreidimensionalen Rekonstruktion eines Objektes. *Naturwissenschaften*, 61(12):534–536, 1974.

Y. F. HOUST, *Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1992.

M. HOWELLS, C. JACOBSEN et T. WARWICK, Principles and applications of zone plate X-ray microscopes. *In* P. W. HAWKES et J. C. H. SPENCE, éditeurs, *Science of Microscopy*, chap. 13, p. 835–926. Springer, 2007.

A. J. HURD, D. W. SCHAEFER, D. M. SMITH, S. B. ROSS, A. LE MÉHAUTÉ et S. SPOONER, Surface areas of fractally rough particles studied by scattering. *Physical Review B*, 39 (13):9742–9745, 1989.

M. IDIART, F. WILLOT, Y.-P. PELLEGRINI et P. P. CASTAÑEDA, Infinite-contrast periodic composites with strongly nonlinear behavior : Effective-medium theory versus full-field simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 46(18-19):3365–3382, 2009.

H. M. JENNINGS, Refinements to colloid model of C–S–H in cement : CM–II. *Cement and Concrete Research*, 38(3):275–289, 2008.

H. M. JENNINGS, A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1):101–116, 2000.

H. M. JENNINGS, J. J. THOMAS, J. S. GEVRENOV, G. CONSTANTINIDES et F.-J. ULM, A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37(3):329–336, 2007. Cementitious Materials as model porous media : Nanostructure and Transport processes - July 2005, Centro Monte Verita, Switzerland.

A. C. KAK et M. SLANEY, *Principles of computerized tomographic imaging*. IEEE Press, 1988.

T. KANIT, S. FOREST, I. GALLIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN, Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40(13–14):3647–3679, 2003.

J. KAPUR, P. SAHOO et A. WONG, A new method for gray-level picture thresholding using the entropy of the histogram. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 29 (3):273–285, 1985.

S. KARI, H. BERGER, R. RODRIGUEZ-RAMOS et U. GABBERT, Computational evaluation of effective material properties of composites reinforced by randomly distributed spherical particles. *Composite Structures*, 77(2):223–231, 2007.

D. KILCOYNE, H. ADE, D. ATTWOOD, A. HITCHCOCK, P. MCKEAN, G. MITCHELL, P. MONTEIRO, T. TYLISZCZAK et T. WARWICK, A new scanning transmission X-ray microscope at the ALS for operation up to 2500 eV. *AIP Conference Proceedings*, 1234 (1):465–468, 2010.

S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT et M. P. VECCHI, Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598):671–680, 1983.

J. KIRZ, C. JACOBSEN et M. HOWELLS, Soft X-ray microscopes and their biological applications. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 28(1):33–130, 1995.

K. O. KJELLSEN et H. JUSTNES, Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate–a comparison to Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, 26(8):947–956, 2004.

J. K. KJEMS, T. FRELTOFT, D. RICHTER et S. K. SINHA, Neutron scattering from fractals. *Physica B+C*, 136(1–3):285–290, 1986. Neutron Scattering, Proceedings of the International Conference on Neutron Scattering.

J. K. KJEMS et P. SCHOFIELD, Neutron and X-ray studies of interfaces. *In* R. PYNN et A. SKJELTORP, éditeurs, *Scaling phenomena in disordered systems*, vol. B133 de *NATO ASI series*, p. 141–149. 1985.

A. W. KNAPP, *Basic real analysis*. Cornerstones. Birkhäuser, 2005.

J. J. KOENDERINK, The structure of images. *Biological Cybernetics*, 50(5):363–370, 1984.

W. KREHER, Residual stresses and stored elastic energy of composites and polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 38(1):115–128, 1990.

J. R. KREMER, D. N. MASTRONARDE et J. R. MCINTOSH, Computer visualization of three-dimensional image data using IMOD. *Journal of Structural Biology*, 116(1):71–76, 1996.

E. KRÖNER, Bounds for effective elastic moduli of disordered materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25(2):137–155, 1977.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Physique théorique. Théorie des champs*. Ellipses, 1994.

P. LEVITZ, Off-lattice reconstruction of porous media : critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77:71–106, 1998.

P. LEVITZ, G. EHRET, S. K. SINHA et J. M. DRAKE, Porous vycor glass : The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 95(8):6151–6161, 1991.

Y. LIU, N. NISHIMURA et Y. OTANI, Large-scale modeling of carbon-nanotube composites by a fast multipole boundary element method. *Computational Materials Science*, 34 (2):173–187, 2005.

Y. LIU, P. A. PENCZEK, B. F. MCEWEN et J. FRANK, A marker-free alignment method for electron tomography. *Ultramicroscopy*, 58(3–4):393–402, 1995.

D. G. LUENBERGER, *Linear and nonlinear programming*. Kluwer Academic Publishers, 3 édition, 2003.

R. MAGGION, S. BONNAMY, P. LEVITZ et H. VANDAMME, A scaling model of the microstructural evolution in C3S/C-S-H pastes. *In* H. M. JENNINGS, J. KROPP et K. SCRIVENER, éditeurs, *The modelling of microstructure and its potential for studying transport properties and durability*, p. 137–155. Springer, 1995.

J. E. MARTIN et A. J. HURD, Scattering from fractals. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2):61–78, 1987.

D. N. MASTRONARDE, Fiducial marker and hybrid alignment methods for single- and double-axis tomography. *In* Frank (2005), chap. 5, p. 163–185.

J. C. MICHEL, H. MOULINEC et P. SUQUET, A computational scheme for linear and non-linear composites with arbitrary phase contrast. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 52(1–2):139–160, 2001.

C. A. MILLER et S. TORQUATO, Effective conductivity of hard-sphere dispersions. *Journal of Applied Physics*, 68(11):5486–5493, 1990.

G. W. MILTON, Bounds on the electromagnetic, elastic, and other properties of two-component composites. *Physical Review Letters*, 46(8):542–545, 1981.

G. W. MILTON, Bounds on the elastic and transport properties of two-component composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 30(3):177–191, 1982.

G. W. MILTON et N. PHAN-THIEN, New bounds on effective elastic moduli of two-component materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 380(1779):305–331, 1982.

G. W. MILTON et R. V. KOHN, Variational bounds on the effective moduli of anisotropic composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 36(6):597–629, 1988.

N. E. MOE et M. D. EDIGER, Calculation of the coherent dynamic structure factor of polyisoprene from molecular dynamics simulations. *Physical Review E*, 59(1):623–630, 1999.

L. MOISAN, Periodic plus smooth image decomposition. 2009.

A. MOLINARI et M. el MOUDEN, The problem of elastic inclusions at finite concentration. *International Journal of Solids and Structures*, 33(20–22):3131–3150, 1996.

T. MORI et K. TANAKA, Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5):571–574, 1973.

Z. A. MOSCHOVIDIS et T. MURA, Two-ellipsoidal inhomogeneities by the equivalent inclusion method. *Journal of Applied Mechanics*, p. 847–852, 1975.

H. MOULINEC et P. SUQUET, A fast numerical method for computing the linear and nonlinear properties of composites. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences série II*, 318:1417–1423, 1994.

H. MOULINEC et P. SUQUET, A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 157(1–2):69–94, 1998.

P. MOUNANGA, A. KHELIDJ, A. LOUKILI et V. BAROGHEL-BOUNY, Predicting $Ca(OH)_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2):255–265, 2004.

T. MURA, *Micromechanics of defects in solids*. Martinus Nijhoff Publishers, 2 édition, 1987.

S. NEMAT-NASSER, T. IWAKUMA et M. HEJAZI, On composites with periodic structure. *Mechanics of Materials*, 1(3):239–267, 1982.

J. NOCEDAL et S. J. WRIGHT, *Numerical optimization*. Springer Series in Operations Research and Financial Engineering. Springer, 2 édition, 2006.

C. C. PAIGE et M. A. SAUNDERS, LSQR : An algorithm for sparse linear equations and sparse least squares. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 8(1):43–71, 1982.

S. F. PARKER et P. B. TOOKE, The effect of apodisation and finite resolution on Fourier transform infrared and Raman spectra. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(13):2245–2252, 1997. Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy - VII.

D. PEARSON et A. J. ALLEN, A study of ultrafine porosity in hydrated cements using small-angle neutron-scattering. *Journal of Materials Science*, 20(1):303–315, 1985.

R. J. M. PELLENQ, A. KUSHIMA, R. SHAHSAVARI, K. J. VAN VLIET, M. J. BUEHLER, S. YIP et F.-J. ULM, A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(38):16102–16107, 2009.

V. PENSÉE et Q.-C. HE, Generalized self-consistent estimation of the apparent isotropic elastic moduli and minimum representative volume element size of heterogeneous media. *International Journal of Solids and Structures*, 44(7–8):2225–2243, 2007.

J. K. PERCUS et G. J. YEVICK, Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1):1–13, 1958.

J. W. PERRAM et M. S. WERTHEIM, Statistical mechanics of hard ellipsoids. I. overlap algorithm and the contact function. *Journal of Computational Physics*, 58(3):409–416, 1985.

P. PFEIFER et P. W. SCHMIDT, Pfeifer and Schmidt reply. *Physical Review Letters*, 60 (13):1345, 1988.

D. C. PHAM et S. TORQUATO, Strong-contrast expansions and approximations for the effective conductivity of isotropic multiphase composites. *Journal of Applied Physics*, 94 (10):6591–6602, 2003.

E. L. PICCOLOMINI et F. ZAMA, The conjugate gradient regularization method in computed tomography problems. *Applied Mathematics and Computation*, 102(1):87–99, 1999.

B. PICHLER et L. DORMIEUX, Consistency of homogenization schemes in linear poroelasticity. *Comptes Rendus Mécanique*, 336(8):636–642, 2008.

P. PONTE CASTAÑEDA et J. R. WILLIS, The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(12):1919–1951, 1995.

G. POROD, General theory. *In* O. GLATTER et O. KRATKY, éditeurs, *Small-angle X-ray scattering*, chap. 2, p. 17–51. Academic Press, 1982.

L. POTHUAUD, P. PORION, E. LESPESSAILLES, C. L. BENHAMOU et P. LEVITZ, A new method for three-dimensional skeleton graph analysis of porous media : application to trabecular bone microarchitecture. *Journal of Microscopy*, 199(2):149–161, 2000.

T. C. POWERS et T. L. BROWNYARD, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal Proceedings of the American Concrete Institute*, 43(9):101–132, 1946.

W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY, *Numerical recipes in C, second edition*. Cambridge University Press, 1992.

M. RADERMACHER, Weighted back-projection methods. *In* Frank (2005), chap. 8, p. 245–273.

S. I. RANGANATHAN et M. OSTOJA-STARZEWSKI, Scaling function, anisotropy and the size of RVE in elastic random polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(9):2773–2791, 2008.

S. REHBEIN, S. HEIM, P. GUTTMANN, S. WERNER et G. SCHNEIDER, Ultrahigh-resolution soft-X-ray microscopy with zone plates in high orders of diffraction. *Physical Review Letters*, 103(11):110801, 2009.

S. REHBEIN, P. GUTTMANN, S. WERNER et G. SCHNEIDER, Development of chemical-mechanical polished high-resolution zone plates. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6):1789–1793, 2007.

C. RENKEN et B. MCEWEN, Markerless alignment : bridging the gap between theory and practice. *Microscopy and Microanalysis*, 9(suppl. 2):1170–1171, 2003.

I. G. RICHARDSON, The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8):1131–1147, 1999.

I. G. RICHARDSON, The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22(2):97–113, 2000.

I. G. RICHARDSON, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1733–1777, 2004.

I. G. RICHARDSON, The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38 (2):137–158, 2008.

I. G. RICHARDSON et G. W. GROVES, Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 22(6):1001–1010, 1992.

I. G. RICHARDSON et G. W. GROVES, Microstructure and microanalysis of hardened ordinary portland cement pastes. *Journal of Materials Science*, 28(1):265–277, 1993.

M. D. RINTOUL et S. TORQUATO, Reconstruction of the structure of dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2):467–476, 1997.

A. P. ROBERTS et E. J. GARBOCZI, Computation of the linear elastic properties of random porous materials with a wide variety of microstructure. *Proceedings of the Royal Society of London Series A–Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 458(2021):1033–1054, 2002.

A. P. ROBERTS et M. TEUBNER, Transport properties of heterogeneous materials derived from gaussian random fields : Bounds and simulation. *Physical Review E*, 51(5):4141–4154, 1995.

G. J. RODIN et Y.-L. HWANG, On the problem of linear elasticity for an infinite region containing a finite number of non-intersecting spherical inhomogeneities. *International Journal of Solids and Structures*, 27(2):145–159, 1991.

M. G. ROZMAN et M. UTZ, Efficient reconstruction of multiphase morphologies from correlation functions. *Phys. Rev. E*, 63(6):066701, 2001.

L. I. RUDIN, S. OSHER et E. FATEMI, Nonlinear total variation based noise removal algorithms. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 60(1–4):259–268, 1992.

K. SAB et B. NEDJAR, Periodization of random media and representative volume element size for linear composites. *Comptes Rendus Mécanique*, 333(2):187–195, 2005.

P. C. SABATIER, Past and future of inverse problems. *Journal of Mathematical Physics*, 41 (6):4082–4124, 2000.

E. B. SAFF et A. B. J. KUIJLAARS, Distributing many points on a sphere. *The Mathematical Intelligencer*, 19(1):5–11, 1997.

J. J. SALACUSE, A. R. DENTON et P. A. EGELSTAFF, Finite-size effects in molecular dynamics simulations : Static structure factor and compressibility. I. Theoretical method. *Physical Review E*, 53(3):2382–2389, 1996a.

J. J. SALACUSE, A. R. DENTON, P. A. EGELSTAFF, M. TAU et L. REATTO, Finite-size effects in molecular dynamics simulations : Static structure factor and compressibility. II. Application to a model krypton fluid. *Physical Review E*, 53(3):2390–2401, 1996b.

J. SALENÇON, *Mécanique des milieux continus*. Editions de l'Ecole Polytechnique, 2002.

J. SANAHUJA, *Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application au plâtre et à la pâte de ciment*. Thèse de doctorat, Ecole des Ponts ParisTech, 2008.

J. SANAHUJA, L. DORMIEUX et G. CHANVILLARD, Modelling elasticity of a hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37(10):1427–1439, 2007.

E. SANCHEZ-PALENCIA, Comportements local et macroscopique d'un type de milieux physiques hétérogènes. *International Journal of Engineering Science*, 12(4):331–351, 1974.

E. SANCHEZ-PALENCIA, *Non-homogeneous media and vibration theory*, vol. 127 de *Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag, 1980.

R. J. SANTOS, Preconditioning conjugate gradient with symmetric algebraic reconstruction technique (ART) in computerized tomography. *Applied Numerical Mathematics*, 47 (2):255–263, 2003.

F. SCHÄFERS, The BESSY raytrace program RAY. *In* Erko *et coll.* (2008), chap. 2, p. 9–41.

G. SCHMAHL, D. RUDOLPH et B. NIEMANN, High-resolution X-ray microscopy with zone plate microscopes. *Journal de Physique Colloques*, 45(C2):77–81, 1984.

G. SCHMAHL, D. RUDOLPH, B. NIEMANN et O. CHRIST, Zone-plate X-ray microscopy. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 13(03):297–315, 1980.

P. W. SCHMIDT, Use of scattering to determine the fractal dimension. *In* D. AVNIR, éditeur, *The fractal approach to heterogeneous chemistry*, p. 67–79. John Wiley and Sons Ltd, 1989.

C. G. SCHROER et B. LENGELER, X-ray optics. *In* F. TRÄGER, éditeur, *Springer Handbook of Lasers and Optics*, chap. 18, p. 1153–1164. Springer, 2007.

K. L. SCRIVENER, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26(8):935–945, 2004. Scanning electron microscopy of cements and concretes.

A. K. SEN, F. LADO et S. TORQUATO, Bulk properties of composite media. II. Evaluation of bounds on the shear modulus of suspensions of impenetrable spheres. *Journal of Applied Physics*, 62(10):4135–4141, 1987.

E. Y. SIDKY et X. PAN, Image reconstruction in circular cone-beam computed tomography by constrained, total-variation minimization. *Physics in Medicine and Biology*, 53(17): 4777–4807, 2008.

D. A. SILVA et P. J. M. MONTEIRO, Analysis of C_3A hydration using soft X-rays transmission microscopy : Effect of EVA copolymer. *Cement and Concrete Research*, 35 (10):2026–2032, 2005a.

D. A. SILVA et P. J. M. MONTEIRO, Hydration evolution of $C_3S - EVA$ composites analyzed by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, 35(2):351–357, 2005b.

L. B. SKINNER, S. R. CHAE, C. J. BENMORE, H. R. WENK et P. J. M. MONTEIRO, Nanostructure of calcium silicate hydrates in cements. *Physical Review Letters*, 104(19):195502, 2010.

C. SORZANO, C. MESSAOUDI, M. EIBAUER, J. BILBAO-CASTRO, R. HEGERL, S. NICKELL, S. MARCO et J. CARAZO, Marker-free image registration of electron tomography tilt-series. *BMC Bioinformatics*, 10(1):124–134, 2009.

P. SUQUET, A simplified method for the prediction of homogenized elastic properties of composites with a periodic structure. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences série II*, 311(7):769–774, 1990.

P. SUQUET, Effective properties of nonlinear composites. *In* P. SUQUET, éditeur, *Continuum Micromechanics*, num. 377 de CISM courses and lectures, p. 197–264. Springer-WienNewYork, 1997.

D. SUTTON, P. WANROOIJ, T. HANLEY, R. BURFORD, E. HEELEY et R. KNOTT, A morphological study of linear and branched poly(ethylene terephthalate) using transmission electron microscopy and small-angle X-ray scattering. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, 44(6):1153–1171, 2005.

D. R. S. TALBOT et J. R. WILLIS, Variational principles for inhomogeneous nonlinear media. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 35(1):39–54, 1985.

V. TARIEL, *Image analysis of cement paste : relation to diffusion transport*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2009.

H. F. W. TAYLOR, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 2 édition, 1997.

P. D. TENNIS et H. M. JENNINGS, A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6):855–863, 2000.

J. THIEME, G. SCHNEIDER et C. KNÖCHEL, X-ray tomography of a microhabitat of bacteria and other soil colloids with sub-100 nm resolution. *Micron*, 34(6–7):339–344, 2003.

J. J. THOMAS, H. M. JENNINGS et A. J. ALLEN, The surface area of cement paste as measured by neutron scattering : evidence for two C-S-H morphologies. *Cement and Concrete Research*, 28(6):897–905, 1998a.

J. J. THOMAS, J. J. CHEN, A. J. ALLEN et H. M. JENNINGS, Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 34(12):2297–2307, 2004.

J. J. THOMAS, H. M. JENNINGS et A. J. ALLEN, Determination of the neutron scattering contrast of hydrated Portland cement paste using H2O/D2O exchange. *Advanced Cement Based Materials*, 7(3–4):119–122, 1998b.

J. F. THOVERT, I. C. KIM, S. TORQUATO et A. ACRIVOS, Bounds on the effective properties of polydispersed suspensions of spheres : An evaluation of two relevant morphological parameters. *Journal of Applied Physics*, 67(10):6088–6098, 1990.

M. TOMŠIČ, G. FRITZ-POPOVSKI, L. VLČEK et A. JAMNIKA, Calculating small-angle X-ray scattering intensities from Monte Carlo results : Exploring different approaches on the example of primary alcohols. *Acta Chimica Slovenica*, 54(3):484–491, 2007a.

M. TOMŠIČ, A. JAMNIK, G. FRITZ-POPOVSKI, O. GLATTER et L. VLČEK, Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol : Comparing Monte Carlo simulations with experimental SAXS data. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(7):1738–1751, 2007b.

S. TORQUATO, Effective stiffness tensor of composite media–I. Exact series expansions. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(9):1421–1448, 1997.

S. TORQUATO, Effective stiffness tensor of composite media : II. Applications to isotropic dispersions. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(8):1411–1440, 1998.

S. TORQUATO, *Random heterogeneous materials : microstructure and macroscopic properties*. Springer-Verlag, 2002.

S. TORQUATO et F. LADO, Effective properties of two-phase disordered composite media : II. Evaluation of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres. *Physical Review B*, 33(9):6428–6435, 1986.

S. TORQUATO, F. LADO et P. A. SMITH, Bulk properties of two-phase disordered media. IV. Mechanical properties of suspensions of penetrable spheres at nondilute concentrations. *The Journal of Chemical Physics*, 86(11):6388–6392, 1987.

S. TORQUATO et G. STELL, Microstructure of two-phase random media. I. the n-point probability functions. *The Journal of Chemical Physics*, 77(4):2071–2077, 1982.

S. TORQUATO, T. M. TRUSKETT et P. G. DEBENEDETTI, Is random close packing of spheres well defined ? *Physical Review Letters*, 84(10):2064–2067, 2000.

S. TORQUATO et F. H. STILLINGER, Local density fluctuations, hyperuniformity, and order metrics. *Physical Review E*, 68(4):041113, 2003.

C. TOULEMONDE, R. MASSON et J. EL GHARIB, Modeling the effective elastic behavior of composites : a mixed finite element and homogenisation approach. *Comptes Rendus Mécanique*, 336(3):275–282, 2008.

J. M. VARAH, On the numerical solution of ill-conditioned linear systems with applications to ill-posed problems. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 10(2):257–267, 1973.

L. VERLET, Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98, 1967.

L. VERLET et J.-J. WEIS, Equilibrium theory of simple liquids. *Physical Review A*, 5 (2):939–952, 1972.

D. VIEHLAND, J.-F. LI, L.-J. YUAN et Z. XU, Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste : Short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7):1731–1744, 1996.

J. VIEILLARD-BARON, Phase transitions of the classical hard-ellipse system. *Journal of Chemical Physics*, 56(10):4729–4744, 1972.

V. VINOGRADOV et G. W. MILTON, An accelerated FFT algorithm for thermoelastic and non-linear composites. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 76 (11):1678–1695, 2008.

C. R. VOGEL et M. E. OMAN, Iterative methods for total variation denoising. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 17(1):227–238, 1996.

C. VOGEL et M. OMAN, Fast, robust total variation-based reconstruction of noisy, blurred images. *Image Processing, IEEE Transactions on*, 7(6):813–824, 1998.

C. R. VOGEL, *Computational Methods for Inverse Problems*. Frontiers in Applied Mathematics. SIAM, 2002.

L. J. WALPOLE, Fourth-rank tensors of the thirty-two crystal classes : multiplication tables. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 391(1800):149–179, 1984.

W. WANG, J. WANG et M.-S. KIM, An algebraic condition for the separation of two ellipsoids. *Computer Aided Geometric Design*, 18(6):531–539, 2001.

D. WEISS, G. SCHNEIDER, B. NIEMANN, P. GUTTMANN, D. RUDOLPH et G. SCHMAHL, Computed tomography of cryogenic biological specimens based on X-ray microscopic images. *Ultramicroscopy*, 84(3-4):185–197, 2000.

P. WELCH, The use of fast fourier transform for the estimation of power spectra : a method based on time averaging over short, modified periodograms. *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics*, 15(2):70–73, 1967. ISSN 0018-9278.

M. S. WERTHEIM, Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 10(8):321–323, 1963.

J. R. WILLIS, Bounds and self-consistent estimates for the overall properties of anisotropic composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25(3):185–202, 1977.

J. R. WILLIS, Lectures on mechanics of random media. *In* D. JEULIN et M. OSTOJA-STARZEWSKI, éditeurs, *Mechanics of random and multiscale microstructures*, num. 430 de CISM courses and lectures, p. 221–267. Springer, 2001.

F. WILLOT et Y.-P. PELLEGRINI, Fast fourier transform computations and build-up of plastic deformation in 2d, elastic-perfectly plastic, pixelwise disordered porous media. *In* D. JEULIN et S. FOREST, éditeurs, *Continuum models and discrete systems CMDS 11*, p. 443–450. Presses Mines ParisTech, 2008.

F. WILLOT, *Contribution à l'étude théorique de la localisation plastique dans les poreux*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2007.

D. WINSLOW, J. M. BUKOWSKI et J. F. YOUNG, The fractal arrangement of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(1):147–156, 1995.

D. N. WINSLOW, The fractal nature of the surface of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 15(5):817–824, 1985.

P.-Z. WONG, Scattering by inhomogeneous systems with rough internal surfaces : Porous solids and random-field ising systems. *Physical Review B*, 32(11):7417–7424, 1985.

P.-Z. WONG et A. J. BRAY, Porod scattering from fractal surfaces. *Physical Review Letters*, 60(13):1344, 1988.

P.-Z. WONG et Q. Z. CAO, Correlation-function and structure factor for a mass fractal bounded by a surface fractal. *Physical Review B*, 45(14):7627–7632, 1992.

J. YANG, Y. ZHANG et W. YIN, A fast TVL1-L2 minimization algorithm for signal reconstruction from partial fourier data. Rap. tech. TR08–27, Rice University, Computational & Applied Mathematics, 2008.

J. YANG, Y. ZHANG et W. YIN, A fast alternating direction method for TVL1-L2 signal reconstruction from partial fourier data. *IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing*, 4(2):288–297, 2010.

C. L. Y. YEONG et S. TORQUATO, Reconstructing random media. *Physical Review E*, 57 (1):495–506, 1998.

A. ZAOUI, *Matériaux hétérogènes et composites*. Ecole Polytechnique, 1998.

R. ZELLER et P. H. DEDERICHS, Elastic constants of polycrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 55(2):831–842, 1973.

Table des matières

Analyse morphologique et homogénéisation numérique Application à la pâte de ciment . . . iii
Morphological analysis and numerical homogenization Application to cement paste . . . v

Remerciements **vii**

Sommaire **ix**

Avant-propos **xi**

Avant-propos **xi**

1 Introduction **1**
1.1 La pâte de ciment, un matériau multi-échelles . . . 1
1.1.1 Les acteurs de l'hydratation du ciment . . . 2
1.1.2 Observation directe (bidimensionnelle) de pâtes de ciment . . . 3
1.1.2.1 Observation à basse résolution : la microscopie électronique à balayage . . . 3
1.1.2.2 Observation à haute résolution : la microscopie électronique à transmission . . . 4
1.1.3 Le modèle de Powers et Brownyard . . . 7
1.1.4 Modélisation du C–S–H . . . 9
1.1.4.1 Nanostructure . . . 9
1.1.4.2 Le modèle globulaire . . . 10
1.1.4.3 Le modèle de Dijon . . . 10
1.1.4.4 Un commentaire concernant les échelles de longueur relatives à ces modèles . . . 11
1.2 Homogénéisation en élasticité linéaire . . . 11
1.2.1 Notations . . . 11
1.2.2 Le problème de micromécanique . . . 12
1.2.3 Schémas classiques d'homogénéisation . . . 13
1.2.4 Limite des approches classiques . . . 14
1.3 Méthodes de polarisation en élasticité linéaire – Estimations et bornes à deux points . . . 17
1.3.1 Vers la notion de polarisation – L'équation de Lippmann-Schwinger 17
1.3.2 Le principe variationnel de Hashin et Shtrikman . . . 18
1.3.3 Polarisation constante par morceaux . . . 20

1.3.3.1 Equations générales 20
1.3.3.2 Résolution du système aux polarisations 21
1.3.4 Raisonnement « en moyenne » et bornes de Hashin et Shtrikman 22
1.3.5 Deux résultats supplémentaires concernant les méthodes de polarisation 23
1.3.5.1 Une approximation de l'opérateur de Green d'ordre quatre 23
1.3.5.2 Le rôle du cisaillement local 27
1.4 Bornes et estimations d'ordre supérieur 29
1.4.1 Bornes à trois points 29
1.4.2 Estimations à n points 31
1.5 Démarche adoptée 32
1.5.1 Problématique 32
1.5.2 Stratégie retenue pour les calculs d'homogénéisation 33
1.5.3 Organisation du mémoire 34

2 La méthode des inclusions polarisées 37
2.1 Présentation de la méthode 39
2.1.1 Formulation du problème d'optimisation 39
2.1.1.1 Equations générales 39
2.1.1.2 Résolution du système 40
2.1.1.3 Estimations par la méthode des inclusions polarisées . . . 41
2.1.2 Lien avec d'autres méthodes 41
2.1.3 Implémentation pratique 44
2.1.3.1 Choix du milieu de référence 44
2.1.3.2 Calcul des tenseurs d'influence 44
2.1.3.3 Inversion du système linéaire 46
2.2 Deux inclusions – Validation par éléments finis 46
2.2.1 Calculs en élasticité bidimensionnelle 47
2.2.2 Calculs en élasticité tridimensionnelle 50
2.3 N inclusions – Calculs statistiques 53
2.3.1 Position du problème 53
2.3.2 Calculs pour une taille donnée du domaine 54
2.3.3 Vers la limite des grands volumes 55
2.3.4 Synthèse des résultats obtenus 59
2.3.4.1 Inclusions sphériques concentrées à 30 % 60
2.3.4.2 Inclusions sphériques concentrées à 50 % 60
2.3.5 Remarques concernant l'approximation de l'opérateur de Green d'ordre 4 60
2.4 Extensions de la méthode des inclusions polarisées 62
2.4.1 Champs de polarisation affines par inclusion (méthode `PIM1`) . . 63
2.4.1.1 Formulation générale 63
2.4.1.2 Estimations de la déformation moyenne – Calculs analytiques 65
2.4.1.3 Estimations de la déformation locale – Calculs numériques 65
2.4.2 Champs de polarisation quadratiques par inclusion (méthode `PIM2`) 70
2.4.3 Calcul des tenseurs d'influence 73

2.4.3.1 Calcul des tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes . . . 75
2.4.3.2 Calcul des tenseurs de Hill généralisés . . . 76

3 Méthodes de polarisation en poroélasticité 79
3.1 Homogénéisation d'un milieu précontraint . . . 81
3.1.1 Lois de comportement macroscopiques . . . 81
3.1.2 Densité d'énergie potentielle macroscopique . . . 83
3.1.3 Isotropie statistique . . . 84
3.1.4 Le cas particulier des milieux poreux . . . 84
3.1.4.1 Lois de comportement macroscopiques . . . 84
3.1.4.2 L'hypothèse d'isodéformation des pores . . . 86
3.1.4.3 Séchage d'un matériau poreux . . . 86
3.2 Polarisation des milieux élastiques précontraints . . . 88
3.2.1 Extension aux milieux précontraints du principe variationnel de Hashin et Shtrikman . . . 88
3.2.2 Bornes de type Hashin et Shtrikman . . . 90
3.2.3 Expression des bornes de Hashin et Shtrikman lorsque toutes les phases sont localement isotropes . . . 91
3.2.4 Interprétation des bornes . . . 92
3.3 Calculs par éléments finis . . . 93
3.3.1 Présentation du problème . . . 93
3.3.2 Détermination de la taille du domaine . . . 95
3.3.3 Effet de la distribution de taille des pores sur les coefficients de Biot 97
3.4 Calculs par la méthode des inclusions polarisées . . . 99
3.4.1 Généralisation aux milieux précontraints de la méthode des inclusions polarisées . . . 99
3.4.1.1 Equations générales . . . 99
3.4.1.2 Propriétés des estimations au sens de la méthode des inclusions polarisées . . . 100
3.4.1.3 Implémentation pratique dans le cas d'un milieu poreux isotrope . . . 101
3.4.2 Application aux configurations calculées par éléments finis . . . 102

4 Diffusion des rayons X aux petits angles 105
4.1 Présentation théorique . . . 106
4.1.1 Principe de l'expérience . . . 106
4.1.2 Expression du spectre de diffusion . . . 107
4.1.2.1 Cas général . . . 107
4.1.2.2 Cas d'un milieu statistiquement isotrope . . . 108
4.1.3 Diffusion aux petits angles dans un milieu biphasique . . . 108
4.1.3.1 Expression générale du spectre de diffusion . . . 108
4.1.3.2 Régime de Porod . . . 109
4.1.3.3 Fractal de masse . . . 110
4.1.3.4 Fractal de surface . . . 110
4.1.4 Diffusion aux petits angles dans un milieu granulaire . . . 110
4.1.4.1 Formule de Guinier . . . 112

4.2 Diffusion aux petits angles dans les pâtes de ciment 113
4.2.1 Etude bibliographique critique 113
4.2.1.1 Que « voit-on » par diffusion aux petits angles ? 113
4.2.1.2 C–S–H basse densité, C–S–H haute densité 115
4.2.1.3 Les « globules » de C–S–H 116
4.2.1.4 Caractère fractal de la phase basse densité 117
4.2.1.5 Que retenir des expériences de diffusion aux petits angles ? 121
4.2.2 Expériences menées à Soleil 121
4.3 Calcul du spectre de diffusion 123
4.3.1 Position du problème 123
4.3.1.1 Cahier des charges 124
4.3.1.2 Calculs de référence 125
4.3.1.3 Revue bibliographique des méthodes existantes 125
4.3.2 Calcul du spectre convolué 129
4.3.2.1 Approche intuitive 129
4.3.2.2 Formulation mathématique 130
4.3.2.3 Calcul du spectre de diffusion isotrope — fenêtre sphérique 135
4.3.2.4 Calcul du spectre de diffusion isotrope transverse — fenêtre cylindrique 136
4.3.2.5 Convergence pour une fenêtre infiniment grande 137
4.3.2.6 Taille maximale de la fenêtre 137
4.3.2.7 Lien avec la méthode des périodogrammes 138
4.3.3 Déconvolution du spectre 138
4.3.3.1 Position du problème 138
4.3.3.2 Déconvolution par la méthode des moindres carrés . . . 139
4.3.3.3 Déconvolution sous la forme d'une fonction affine par morceaux 140
4.3.3.4 Déconvolution sous la forme d'une fonction quadratique par morceaux 144
4.3.3.5 Conclusion et perspectives pour la déconvolution du spectre de diffusion 145
4.3.4 Implémentation pratique 146
4.3.4.1 Calcul des moyennes angulaires 146
4.3.4.2 Milieux granulaires 146
4.3.4.3 Distributions monodisperses de sphères 147
4.3.4.4 Distributions polydisperses de sphères 150
4.3.4.5 Distribution d'ellipsoïdes 150
4.3.4.6 Spectre de diffusion d'une image tridimensionnelle d'un milieu désordonné 150
4.4 Diffusion aux petits angles et microstructure des C–S–H 151
4.4.1 La théorie globulaire 151
4.4.2 Le modèle de Dijon 154
4.4.3 Vers une reconstruction des C–S–H ? 156

5 Observation directe de pâtes de ciment par microscopie X 163
5.1 La microscopie X 165
5.1.1 Absorption des rayons X par la matière 165

5.1.2 Lentilles à zones de Fresnel . . . 166
5.1.3 Microscopes à rayons X . . . 168
5.1.3.1 Microscopes à balayage . . . 168
5.1.3.2 Microscopes à plein champ . . . 169
5.1.4 Microscopie X à Bessy II, onduleur U41 . . . 169
5.1.4.1 Imagerie en transmission . . . 169
5.1.4.2 Nanotomographie avec le microscope U41/TXM . . . 172
5.1.5 Transmission dans un microscope X . . . 173
5.2 Présentation des expériences menées à Bessy II . . . 175
5.2.1 Préparation des échantillons . . . 175
5.2.2 Séries d'images étudiées dans ce chapitre . . . 176
5.2.2.1 Description de la série 20090530–04 . . . 176
5.2.2.2 Description de la série 20091107–08 . . . 176
5.2.3 Normalisation des images . . . 176
5.3 Calcul du spectre de diffusion à partir d'images en transmission . . . 180
5.3.1 Principe de la méthode . . . 181
5.3.1.1 Analyse d'une unique image en transmission . . . 182
5.3.1.2 Analyse d'une série tomographique . . . 182
5.3.2 Implémentation pratique et validation . . . 183
5.3.3 Applications . . . 188
5.3.3.1 Discussion . . . 192
5.3.4 Vers une analyse tridimensionnelle des séries tomographiques . . . 193
5.4 Alignement des images en transmission . . . 194
5.4.1 Position du problème . . . 194
5.4.2 Résultats généraux . . . 196
5.4.2.1 Absence d'unicité de la solution . . . 196
5.4.2.2 Mouvements du barycentre de l'échantillon . . . 198
5.4.3 Méthodes d'alignement globales . . . 198
5.4.3.1 Alignement par corrélation d'images . . . 199
5.4.3.2 Alignement à l'aide du barycentre de l'image . . . 200
5.4.3.3 Méthode de la ligne commune . . . 200
5.4.4 Alignement des séries 20090530–04 et 20091107–08 . . . 201
5.5 Reconstruction tridimensionnelle . . . 203
5.5.1 Reconstruction d'une tomographie complète . . . 205
5.5.1.1 Méthodes analytiques . . . 206
5.5.1.2 Méthodes algébriques . . . 206
5.5.2 Reconstruction d'une tomographie limitée . . . 207
5.5.2.1 Nécessité d'une régularisation . . . 207
5.5.2.2 Régularisation par minimisation de la variation totale . . . 210
5.5.2.3 Choix du paramètre de régularisation . . . 213
5.5.3 Reconstruction des séries 20090530–04 et 20091107–08 . . . 214
5.5.3.1 Estimation du niveau de bruit . . . 215
5.5.3.2 Détermination du paramètre de régularisation μ . . . 215
5.5.3.3 Reconstruction par la méthode `RecPF` . . . 220
5.5.3.4 Visualisation 3d des reconstructions . . . 221
5.6 Exploitation quantitative des reconstructions . . . 223
5.6.1 Position du problème . . . 223

5.6.2 Calcul du spectre de diffusion aux petits angles d'une reconstruction en niveaux de gris . . . 224
5.6.3 Application aux séries 20090530–04 et 20091107–08 . . . 225
5.6.4 Conséquences pour la microstructure du C–S–H . . . 226

6 Homogénéisation numérique par transformée de Fourier rapide 231
6.1 Homogénéisation en élasticité périodique . . . 233
6.1.1 Le problème de micromécanique . . . 233
6.1.2 Polarisation en élasticité périodique . . . 234
6.2 Analyse du schéma `FFT-LS` de Moulinec et Suquet . . . 235
6.2.1 Conventions concernant la transformée de Fourier discrète . . . 235
6.2.2 Principe . . . 236
6.2.3 Mise en œuvre pratique . . . 237
6.3 Une alternative au schéma `FFT-LS` : le schéma `FFT-HS` . . . 239
6.3.1 Principe . . . 239
6.3.2 Mise en œuvre pratique . . . 242
6.3.3 Compléments sur l'opérateur de Green périodisé . . . 244
6.3.3.1 Calcul numérique . . . 244
6.3.3.2 Comportement asymptotique de l'opérateur de Green périodisé aux fortes résolutions . . . 246
6.4 Applications du nouveau schéma . . . 248
6.4.1 Le problème de l'inclusion carrée : comparaison des schémas `FFT-LS` et `FFT-HS` . . . 248
6.4.2 Le problème de l'inclusion en diamant : erreurs de discrétisation de la frontière . . . 250

Conclusions et perspectives 255

A Compléments d'algèbre tensorielle 261
A.1 Représentation de Voigt . . . 261
A.2 Base de Walpole . . . 262
A.2.1 Définition . . . 262
A.2.2 Moyenne angulaire isotrope . . . 262
A.2.3 Représentation de Voigt . . . 263

B L'opérateur de Green d'ordre quatre 265
B.1 Opérateur de Green dans un milieu borné . . . 265
B.1.1 Définitions . . . 265
B.1.1.1 L'opérateur de Green d'ordre deux . . . 265
B.1.1.2 L'opérateur de Green d'ordre quatre . . . 266
B.1.2 Propriétés . . . 267
B.2 Opérateur de Green dans un milieu infini . . . 267
B.2.1 Définitions . . . 267
B.2.1.1 L'opérateur de Green d'ordre quatre . . . 267
B.2.1.2 Expression analytique de la partie singulière . . . 268
B.2.1.3 Expressions analytiques de la partie régulière . . . 268
B.2.2 Propriétés . . . 269

C Un schéma de Mori-Tanaka à deux échelles **273**
C.1 Le schéma de Mori-Tanaka 273
C.2 Caractéristiques élastiques du milieu poreux à deux échelles 275
C.3 Caractéristiques poro-élastiques du milieu poreux à deux échelles 277

D Compléments sur la méthode des inclusions polarisées **279**
D.1 Méthodes des inclusions polarisés d'ordre supérieur 279
D.1.1 Polarisation affine par inclusion – la méthode `PIM1` 279
D.1.1.1 Equations générales aux polarisations 279
D.1.1.2 Estimation des déformations 281
D.1.2 Polarisation quadratique par morceaux – Un exemple 282
D.2 Tenseurs d'influence en élasticité bidimensionnelle 284
D.2.1 Inclusions circulaires 284
D.2.1.1 Calcul des tenseurs de Hill généralisés 284
D.2.1.2 Tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes . . . 287
D.2.2 Inclusions de forme quelconque, soumises à une polarisation constante 289
D.3 Tenseurs d'influence en élasticité tridimensionnelle 289
D.3.1 Inclusions sphériques 290
D.3.1.1 Tenseurs de Hill généralisés 290
D.3.1.2 Tenseurs d'influence de deux inclusions distinctes . . . 290
D.3.2 Inclusions de forme quelconque, soumises à une polarisation constante 291

E Compléments sur l'homogénéisation des milieux précontraints **293**
E.1 Propriétés des coefficients de couplage 293
E.1.1 Comparaison des tenseurs $\mathbf{B}_\alpha$ et $\mathbf{B}'_\alpha$ 293
E.1.2 Une expression alternative de $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ 293
E.1.3 Une relation d'orthogonalité 294
E.2 Bornes de Hashin et Shtrikman dans un milieu précontraint 294
E.2.1 Calcul des estimations 294
E.2.2 Propriétés des estimations 296
E.2.2.1 Comparaison avec l'expression (3.16) de Willis (1977) . 296
E.2.2.2 Propriétés des estimations des coefficients de Biot . . . 297

F Compléments sur la diffusion aux petits angles **299**
F.1 Pour comprendre la diffusion aux petits angles 299
F.1.1 Rayonnement dipolaire 299
F.1.2 Diffusion d'une onde progressive, plane et monochromatique . . . 301
F.1.2.1 Diffusion par un atome 301
F.1.2.2 Diffusion par un solide 302
F.2 Moyenne angulaire du spectre de calcul 303
F.2.1 Moyenne isotrope – fenêtre sphérique 304
F.2.2 Intégration sur une sphère 305
F.2.3 Moyenne isotrope transverse – fenêtre cylindrique 306
F.3 Facteur de forme d'une particule partiellement incluse dans une fenêtre sphérique 307

F.3.1 Particule sphérique 307
F.3.2 Particule ellipsoïdale, présentant une symétrie de révolution . . . 308
F.4 Quelques intégrales utiles 309
F.4.1 Moyennes angulaires isotropes dans le plan et dans l'espace . . . 309
F.4.2 Expression du facteur de forme de quelques particules 310

G Compléments sur les méthodes d'alignement et reconstruction 311
G.1 Alignement par corrélation d'images 311
G.2 Méthodes algébriques de reconstruction 312

Bibliographie 315

Table des matières 333