



**HAL**  
open science

## Influence de la chimie sur les propriétés multi-échelles du gonflement d'une bentonite compactée

Luc Massat

► **To cite this version:**

Luc Massat. Influence de la chimie sur les propriétés multi-échelles du gonflement d'une bentonite compactée. Autre. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0085 . tel-01754663

**HAL Id: tel-01754663**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754663v1>**

Submitted on 30 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



# UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale EMMA – Énergie Mécanique et Matériaux  
Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée

## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Science des matériaux

Spécialité : Mécanique des matériaux

Par

**Luc MASSAT**

### **Influence de la chimie sur les propriétés multi-échelles du gonflement d'une bentonite compactée**

Soutenue publiquement le 28 juin 2016 devant la commission d'examen :

|                       |  |                       |
|-----------------------|--|-----------------------|
| Pierre DELAGE         | Professeur à l'École des Ponts ParisTech | Rapporteur            |
| Muzahim AL-MUKHTAR    | Professeur à l'université d'Orléans      | Rapporteur            |
| Maria Victoria VILLAR | Ingénieur de recherche (CIEMAT)          | Examineur             |
| Jacques DESRUES       | Directeur de recherche (CNRS)            | Examineur             |
| Stéphane GABOREAU     | Ingénieur de recherche (BRGM)            | Examineur             |
| Manuel PELLETIER      | Ingénieur de recherche (CNRS)            | Examineur             |
| Olivier CUISINIER     | Maître de conférences à l'ENSG           | Directeur de thèse    |
| Farimah MASROURI      | Professeur à l'ENSG                      | Co-directeur de thèse |
| Francis CLARET        | Ingénieur de recherche (BRGM)            | Membre invité         |
| Isabelle BIHANNIC     | Ingénieur de recherche (CNRS)            | Membre invité         |



***Petit à petit, on va loin.***

*(proverbe péruvien)*



## Remerciements

Ce travail de thèse a été rendu possible par une collaboration pluridisciplinaire entre le Laboratoire d’Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et le Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC).

Ainsi, je tiens à remercier les différents initiateurs du projet qui m’ont accompagné, chacun à leur manière, au cours de ces trois dernières années. En tout premier lieu, mes remerciements s’adressent à Olivier Cuisinier, maître de conférences à l’ENSG et Stéphane Gaboreau, ingénieur de recherches au BRGM, pour m’avoir confié ce projet et aidé à plus ou moins longue distance dans son avancement quotidien. Les remarques et conseils dont vous m’avez fait part lors de nos discussions m’ont permis d’avancer scientifiquement et humainement. Je remercie également Manuel Pelletier, ingénieur de recherche CNRS au LIEC, pour son enthousiasme et sa précieuse aide concernant les expérimentations d’adsorption de gaz, Isabelle Bihannic, ingénieur de recherche CNRS au LIEC, pour ses remarques avisées lors de nos différentes discussions, Farimah Masrouri, professeur à l’ENSG, pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir, Francis Claret, ingénieur de recherche au BRGM, pour son aide dans la supervision du projet et l’accueil toujours bienveillant qui m’était réservé lors de mes passages occasionnels à Orléans.

J’associe également mes remerciements à l’ensemble des membres du jury qui a bien voulu apporter son regard extérieur et expert sur ce travail, Pierre Delage, professeur à l’Ecole des Ponts ParisTech, et Muzahim Al-Mukhtar, professeur à l’université d’Orléans, tous deux rapporteurs de ce manuscrit de thèse, Maria Victoria Villar, ingénieur de recherche au CIEMAT et examinateur, ainsi que Jacques Desrues, directeur de recherche CNRS au laboratoire 3SR et président du jury.

Ce travail n’aurait pas été possible sans l’aide des personnes côtoyées dans les laboratoires. Je remercie les équipes techniques du LEMTA et plus particulièrement Franck Demeurie, Jean-Yves Morel, Mathieu Weber, Jamel Ouhajjou pour leur rigueur et leur professionnalisme qui m’ont grandement aidé dans la mise en place des dispositifs expérimentaux. Je remercie aussi Christophe Morlot pour son aide avec le tomographe de Georessources, ainsi que Renaud Gley lors de mes passages au LIEC. Je remercie également Olivier Lançon et Terence Emery Mackaya pour leur contribution à ce travail de recherche. Mes remerciements vont aussi vers





les secrétaires du LEMTA, Mélanie Coureau, Edith Lang, Fatiha Boumendjel, Sarah Feuillatre et Irène Léonard. Mes remerciements s'adressent également aux personnes rencontrées dans les différents laboratoires : Zemenu, Hossein, Wadoud, Cédric, Hamza, Ahmed, Zayad, Saeid, Victor, Nidal, Noémie, Kansoune et les autres. Vous rencontrer m'a permis d'avoir des discussions scientifiques et variées, plus ou moins passionnées et, même parfois, de partir au bout du monde sans bouger de la cafet du labo tout en remettant un peu en perspective ce qui pouvait se passer en France et en Europe par rapport au reste du monde.

Enfin, j'associe ce travail à ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix et pourra ainsi partager et apprécier ma thèse.



## Résumé

La production de déchets nucléaires durant les dernières décennies amène à réfléchir à des lieux de stockage et d'enfouissement. Une solution à l'étude en France est le stockage en couches géologiques peu perméables. Dans ce cadre, l'utilisation de bentonite caractérisée par une faible perméabilité et une capacité de rétention élevée est envisagée au niveau de zones de scellement (alvéoles de stockage des colis de déchets par exemple).

Dans cette étude, le comportement hydromécanique d'une bentonite compactée est étudié au cours de leur saturation. Plus spécifiquement, une étude multi-échelles du gonflement d'une smectite purifiée en milieu confiné est proposée par une analyse de la pression de gonflement et de la porosité à différentes échelles (inter-agrégats, inter-particulaires, interfoliaire). Un dispositif spécifique, œdo-tomomètre, est conçu pour assurer le suivi couplé de la pression de gonflement en corrélation avec l'évolution de la porosité inter-agrégats identifiable par microtomographie de rayon X (taille  $> 5 \mu\text{m}$ ). Une analyse post-mortem par microscopie électronique à balayage d'éprouvettes à la texture préservée par une imprégnation en résine permet d'observer la porosité inter-agrégats avec une meilleure résolution. D'autres analyses menées par adsorption de gaz, et accessoirement par microscopie électronique en transmission, sur des éprouvettes à des stades spécifiques du gonflement assurent une caractérisation de la porosité à plus petite échelle. Différents types de fluides sont utilisés pour hydrater les éprouvettes afin de contrôler les composantes cristalline et osmotique du gonflement (solutions de NaCl à différentes forces ioniques et solution de MMA).

Les résultats obtenus montrent qu'au cours du processus d'hydratation, la pression de gonflement augmente et la taille des pores inter-agrégats diminue. Lors d'une hydratation par une solution aqueuse de NaCl, le profil de gonflement est caractérisé par l'existence d'un pic, d'un creux et d'un plateau de stabilisation corrélée à une diminution graduelle de la taille de la porosité inter-agrégats selon la hauteur de l'éprouvette. Le fait que le NaCl implique à la fois gonflements cristallin et osmotique, est bien observé par adsorption de gaz sur l'évolution de la texture des agrégats dont les particules constitutives se séparent. Dans le cas d'une hydratation par le MMA qui n'induit que du gonflement cristallin, la pression de gonflement atteint directement un plateau et, la diminution en taille de la porosité inter-agrégats et le fractionnement des particules au sein des agrégats sont plus limitées. Ainsi, un couplage entre l'évolution de la pression de gonflement et la réorganisation de la porosité inter-agrégats est mis en évidence, couplage lui-même dépendant des processus d'hydratation induits à l'échelle interfoliaire.



## Abstract

Storage and burial disposals have to be planned and designed to store nuclear wastes produced in the past few decades. An acceptable solution chosen in France is the storage in geological layers of low permeability. In this context, bentonites characterized by its low permeability and high retention capacities will be used at sealing areas (for instance, deposition holes containing the waste canisters).

The purpose of this study is focused on the hydromechanical behaviour of a compacted bentonite under wetting. More precisely, a multi-scale investigation of the swelling behaviour of a purified bentonite under constrained conditions is carried out by a monitoring of the swelling pressure and the porosity evolution at various scales (inter-aggregate, inter-particle, interlayer). A specific oedometer, oedo-tomometer, has been designed to monitor both the swelling pressure and the inter-aggregate porosity evolution deduced from microfocus X-ray computed tomography measurements (size higher than 5  $\mu\text{m}$ ). The investigation of inter-aggregate porosity was followed by a post-mortem analysis of specimens whose texture was preserved by an impregnating resin. Further investigations of the porosity at lower scale were conducted at various stages of the swelling process by gas adsorption mainly and transmission electron microscopy. Various fluids were used for specimen hydration to control either crystalline swelling or osmotic swelling (NaCl solutions at different ionic strengths and MMA solution).

The results show the influence of hydration on specimens with an increase of the swelling pressure and a decrease of the inter-aggregate pore size during hydration. When the hydration is performed with NaCl aqueous solution, the swelling pressure is non monotonous with two maxima, one reached soon after hydration starts, the other after a longer period of time. This evolution is associated to a decrease of the inter-aggregate pore size in a gradual manner on the vertical axis of the specimen. The gas adsorption results indicate a splitting of the aggregates in particles of lower size consecutive to both crystalline and osmotic swelling. In case of MMA hydration, only crystalline swelling occurs, a stable value of swelling pressure is directly reached and the decrease of inter-aggregate pore size and the splitting of aggregates in smaller particles are of a lower extent. Therefore, a coupling between swelling pressure and textural reorganisation at inter-aggregate pore scale is highlighted. This coupling is also based on hydration process at interlayer scale.



## Publications

1. **Massat, L.**, Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Pelletier, M., Masrouri, F., Gaboreau, S., Swelling pressure development and inter-aggregate porosity evolution upon hydration of a compacted swelling clay. *Applied Clay Science* (article in press).
2. Yigzaw, Z.G., Cuisinier, O., **Massat, L.**, Masrouri, F., 2016. Role of different suction components on swelling behavior of compacted bentonites. *Applied Clay Science* 120, 81-90.
3. **Massat, L.**, Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Masrouri, F., Pelletier, M., Gaboreau, S., Compréhension des propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux argileux gonflants compactés par l'étude multi-échelles de la microstructure, RST 2014.
4. **Massat, L.**, Cuisinier, O., Gaboreau, S., Masrouri, F., Pelletier, M., Bihannic, I., Claret, F., Multi-scale investigation of the swelling clay material properties, ECSMGE 2015.
5. **Massat, L.**, Cuisinier, O., Gaboreau, S., Masrouri, F., Pelletier, M., Bihannic, I., Claret, F., Multi-scale investigation of the swelling clay material properties, Poster presented at the clay conference 2015.
6. **Massat, L.**, Cuisinier, O., Bihannic, I., Claret, F., Masrouri, F., Pelletier, M., Gaboreau, S., Etude macro, méso et microscopique du comportement mécanique des argiles gonflantes sous sollicitation chémo-mécanique, Workshop NEEDS MIPOR 2014.
7. **Massat, L.**, Bihannic, I., Claret, F., Cuisinier, O., Gaboreau, S., Masrouri, F., Pelletier, M., Caractérisation multi-échelle du comportement mécanique des argiles gonflantes sous sollicitation chimique, Workshop NEEDS 2014.





## Sommaire

|   |       |
|---|-------|
| <i>PETIT A PETIT, ON VA LOIN</i> .....  | I     |
| <b>REMERCIEMENTS</b> .....  | III   |
| <b>RESUME</b> .....   | VII   |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | IX    |
| <b>PUBLICATIONS</b> .....   | XI    |
| <b>SOMMAIRE</b> .....   | XIII  |
| <b>TABLE DES FIGURES</b> .....  | XVII  |
| <b>TABLE DES TABLEAUX</b> .....   | XXV   |
| <b>LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS</b> .....                                     | XXVII |
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....  | 1     |
| CONTEXTE .....  | 1     |
| PROBLEMATIQUE, OBJECTIFS DE LA THESE .....  | 2     |
| PLAN .....  | 2     |
| <b>CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....  | 5     |
| 1.1 LES ARGILES GONFLANTES, DES MATERIAUX MULTI-EHELLES.....                            | 6     |
| 1.1.1 <i>Propriétés des feuillets de montmorillonite</i> .....                          | 6     |
| 1.1.2 <i>Interactions entre feuillets</i> .....   | 7     |
| 1.2 LE GONFLEMENT DES ARGILES DE TYPE MONTMORILLONITE A L'ECHELLE DE LA PARTICULE ..... | 12    |
| 1.2.1 <i>Le gonflement cristallin</i> .....   | 13    |
| 1.2.2 <i>Le gonflement osmotique</i> .....  | 15    |
| 1.3 LE GONFLEMENT DES ARGILES DE TYPE MONTMORILLONITE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE .....   | 20    |
| 1.3.1 <i>Méthodes de mesure du gonflement macroscopique</i> .....                       | 20    |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| 1.3.2  | <i>Influence du chemin d'hydratation sur le gonflement</i> .....  | 22         |
| 1.3.3  | <i>Influence de la masse volumique sèche initiale sur le gonflement</i> .....                                       | 24         |
| 1.3.4  | <i>Influence de la teneur en smectite sur le gonflement</i> .....   | 26         |
| 1.3.5  | <i>Influence de la force ionique et des conditions acido-basiques sur le gonflement</i> .....                       | 28         |
| 1.3.6  | <i>Influence du cation interfoliaire sur le gonflement</i> .....  | 30         |
| 1.3.7  | <i>Relation entre pression de gonflement et évolution de la microstructure des argiles compactées</i>               | 31         |
| 1.3.8  | <i>Conclusion</i> .....   | 37         |
| 1.4  | <b>MODELISATION DU GONFLEMENT ET DE L'ÉVOLUTION DE PROPRIÉTÉS DU MATÉRIAU AU COURS DE L'HYDRATATION</b> .....       | 37         |
| 1.4.1  | <i>Prédiction de la pression de gonflement à partir de la théorie de la double couche diffuse</i> .....             | 38         |
| 1.4.2  | <i>Prédiction de l'évolution de la macroporosité à partir du comportement hydromécanique : le modèle BExM</i> ..... | 44         |
| 1.5  | <b>CONCLUSION</b> .....   | 51         |
| 1.5.1  | <i>Mise en perspective dans le cadre de cette étude</i> .....   | 51         |
| 1.5.2  | <i>Stratégie mise en œuvre</i> .....  | 53         |
| <b>CHAPITRE 2 CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU D'ÉTUDE</b> .....  |   | <b>57</b>  |
| 2.1  | <b>KUNIPIA-G, UNE ARGILE GONFLANTE JAPONAISE</b> .....  | 57         |
| 2.1.1  | <i>Analyse des propriétés structurales et minéralogiques</i> .....  | 59         |
| 2.1.2  | <i>Analyses chimiques</i> .....   | 64         |
| 2.1.3  | <i>Analyse texturale par adsorption de gaz</i> .....  | 67         |
| 2.1.4  | <i>Analyse des propriétés macroscopiques à l'aide d'œdomètres conventionnels</i> .....                              | 78         |
| 2.2  | <b>CONCLUSION</b> .....   | 85         |
| <b>CHAPITRE 3 CONCEPTION D'UN NOUVEAU DISPOSITIF DE MESURES COUPLÉES DU GONFLEMENT : ŒDO-TOMOMETRE</b> <b>87</b> |   |            |
| 3.1  | <b>DESCRIPTION DE L'ŒDO-TOMOMETRE ET DES MÉTHODES D'ANALYSES ASSOCIÉES</b> .....                                    | 87         |
| 3.1.1  | <i>Présentation de l'œdo-tomomètre</i> .....  | 88         |
| 3.1.2  | <i>Suivi de la porosité par microtomographie de rayons X</i> .....  | 95         |
| 3.1.3  | <i>Caractérisation de la porosité par microscopie électronique</i> .....  | 102        |
| 3.1.4  | <i>Suivi de la porosité par adsorption de gaz</i> .....   | 110        |
| 3.2  | <b>VALIDATION DES MESURES DE PRESSION DE GONFLEMENT DE L'ŒDO-TOMOMETRE</b> .....                                    | 111        |
| 3.2.1  | <i>Conditions expérimentales</i> .....  | 111        |
| 3.2.2  | <i>Comparaison entre l'œdo-tomomètre et des œdomètres conventionnels</i> .....                                      | 113        |
| 3.2.3  | <i>Évaluation de l'influence des tomographies intermédiaires</i> .....  | 118        |
| 3.3  | <b>CONCLUSION</b> .....   | 120        |
| <b>CHAPITRE 4 COUPLAGE ENTRE GONFLEMENT MACROSCOPIQUE ET POROSITÉ INTER-AGREGATS</b> .....                       |   | <b>121</b> |
| 4.1  | <b>MODALITÉS EXPÉRIMENTALES</b> .....   | 122        |
| 4.1.1  | <i>Tomographies intermédiaires</i> .....  | 122        |

|                   |   |            |
|-------------------|---|------------|
| 4.1.2             | <i>Solutions hydratantes</i> .....  | 123        |
| 4.2               | ÉVOLUTION DE LA PRESSION DE GONFLEMENT EN CORRELATION AVEC L'ÉVOLUTION DYNAMIQUE DE LA POROSITÉ INTER-AGREGATS SUIVIE PAR $\mu$ CT .....        | 123        |
| 4.2.1             | <i>État initial sec (<math>t_0</math>)</i> .....  | 123        |
| 4.2.2             | <i>États intermédiaires (<math>t_1, t_2, t_3, t_4</math>) et final (<math>t_5</math>)</i> .....   | 126        |
| 4.2.3             | <i>Influence des propriétés du fluide sur le gonflement</i> .....   | 133        |
| 4.2.4             | <i>Conclusion : limite de résolution en <math>\mu</math>CT</i> .....  | 140        |
| 4.3               | OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES AU MEB DE LA POROSITÉ INTER-AGREGATS .....   | 141        |
| 4.3.1             | <i>Analyse qualitative</i> .....  | 141        |
| 4.3.2             | <i>Analyse quantitative</i> .....   | 145        |
| 4.3.3             | <i>Conclusion</i> .....   | 146        |
| 4.4               | COMPARAISON ENTRE LES OBSERVATIONS FAITES PAR $\mu$ CT ET AU MEB DE LA POROSITÉ INTER-AGREGATS.....   | 147        |
| 4.5               | CONCLUSION .....  | 148        |
| <b>CHAPITRE 5</b> | <b>COUPLAGE ENTRE GONFLEMENT MACROSCOPIQUE ET POROSITÉS INTER-PARTICULAIRES/INTERFOLIAIRES</b> .....  | <b>149</b> |
| 5.1               | MODALITÉS EXPÉRIMENTALES .....  | 149        |
| 5.1.1             | <i>Adsorption de gaz</i> .....  | 149        |
| 5.1.2             | <i>Microscopie en transmission</i> .....  | 153        |
| 5.2               | ÉVOLUTION DES POROSITÉS INTER-PARTICULAIRES ET INTERFOLIAIRE PAR ANALYSE D'ADSORPTION DE GAZ EN CORRELATION AVEC LA PRESSION DE GONFLEMENT..... | 153        |
| 5.2.1             | <i>État initial sec</i> .....   | 153        |
| 5.2.2             | <i>États finaux hydratés</i> .....  | 155        |
| 5.2.3             | <i>États intermédiaires</i> .....   | 158        |
| 5.2.4             | <i>Résultats complémentaires et bilan</i> .....   | 159        |
| 5.2.5             | <i>Discussion de la validité des mesures concernant la préparation des échantillons</i> .....   | 163        |
| 5.3               | OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES AU MET DE LA POROSITÉ INTER-PARTICULAIRES .....  | 164        |
| 5.3.1             | <i>Analyse qualitative</i> .....  | 165        |
| 5.3.2             | <i>Analyse quantitative</i> .....   | 168        |
| 5.4               | COMPARAISON ENTRE LES OBSERVATIONS FAITES PAR ADSORPTION DE GAZ ET AU MET .....   | 168        |
| 5.4.1             | <i>Validité des mesures</i> .....   | 168        |
| 5.4.2             | <i>Évolution texturale des agrégats au cours de l'hydratation</i> .....   | 170        |
| 5.5               | CONCLUSION .....  | 171        |
| <b>CHAPITRE 6</b> | <b>SYNTHÈSE DES RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....   | <b>173</b> |
| 6.1               | BILAN DES RESULTATS OBTENUS AUX DIFFÉRENTES ÉCHELLES D'OBSERVATION .....  | 173        |
| 6.2               | MÉCANISMES RESPONSABLES DE LA REORGANISATION TEXTURALE.....   | 176        |
| 6.3               | LIEN ENTRE REORGANISATION DE LA TEXTURE ET ÉVOLUTION DE LA PRESSION DE GONFLEMENT .....   | 179        |
| 6.3.1             | <i>Réorganisation texturale et type de profil de gonflement</i> .....   | 179        |

|   |            |
|---|------------|
| 6.3.2 Réorganisation texturale et cinétique du gonflement ..... | 180        |
| 6.4 CONCLUSION .....  | 185        |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>                | <b>187</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>                                      | <b>191</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>  | <b>207</b> |
| ANNEXE 1 .....  | 207        |
| ANNEXE 2 .....  | 211        |
| <i>État initial</i> .....                                       | 212        |
| <i>État final hydraté</i> .....                                 | 213        |
| ÉTATS INTERMÉDIAIRES .....                                      | 216        |
| ANNEXE 3 ARTICLE PUBLIE DANS APPLIED CLAY SCIENCE .....         | 221        |

## Table des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1.1 Schéma d'un feuillet de smectite (Ferrage, 2004).....  | 6  |
| Figure 1.2 Localisation des phénomènes de protonation au niveau des feuillets d'une montmorillonite (Gajo et Loret, 2007).....  | 9  |
| Figure 1.3 Evolutions des interactions entre feuillets/particules de montmorillonite en suspension en fonction des conditions physico-chimiques du milieu dans une solution de NaCl (Santamarina et al., 2002).<br>.....  | 10 |
| Figure 1.4 Observation microscopique de montmorillonite Wyoming (a,b) au MEB avec visualisation des pores inter-agrégats et des agrégats, et au MET avec distinction des feuillets constituant les particules (Tessier et al., 1992).....   | 11 |
| Figure 1.5 Organisation d'une smectite de l'échelle du feuillet à l'échelle de l'échantillon (d'après Aylmore and Quirk (1959), Yong and Mohamed (1992), Vasseur et al. (1995), Yong (1999b)).....  | 12 |
| Figure 1.6 Représentation des états d'hydratation d'une smectite avec localisation du cation interfoliaire et de sa sphère d'hydratation dans le plan médian (1W) et en coordinance octaédrique (2W) et de l'état déshydraté (0W) (d'après Ferrage (2004)).....   | 13 |
| Figure 1.7 Evolution de l'espacement basal de (a) bentonites sodiques et de (b) bentonites calciques ou magnésiennes à partir de mesures DRX en atmosphère à humidité contrôlée. Les lignes verticales indiquent les limites des états d'hydratation : 0W (9,6-10,1 Å), 1W (12,3-12,7 Å), 2W (15,0-15,8 Å). Les lignes en pointillé indiquent la tendance entre les différents états d'hydratation (d'après Likos et Wayllace (2010)).<br>..... | 15 |
| Figure 1.8 Transition entre le gonflement cristallin (espacement interfoliaire < 20 Å) et le gonflement osmotique (espacement interfoliaire > 40 Å) d'une montmorillonite sodique (Norrish, 1954).....  | 16 |
| Figure 1.9 Évolution du potentiel électrique face à une surface chargée négativement : (a) diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique de la solution et (b) diminution linéaire du potentiel dans la couche de Stern puis diminution exponentielle avant d'atteindre le potentiel de la solution porale .....   | 17 |
| Figure 1.10 Influence de la concentration sur l'espacement interfoliaire (a) de montmorillonites Wyoming Na (Norrish, 1954) et (b) d'une Kunipia-F (Suzuki et al., 2005).<br>.....  | 18 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 1.11 Évolution du nombre de feuillets en fonction de la pression partielle du milieu de bentonites compactées FoCa et MX80 et d'une montmorillonite sodique du Wyoming en volume libre (Cases et al., 1992 ; Saiyouri et al., 2004).  | 19 |
| Figure 1.12 Différence de taille des particules entre (a) une montmorillonite Na constituée de feuillets isolés et (b) une montmorillonite Ca avec des particules formées de plusieurs feuillets (image au cryo-MET de suspension de montmorillonite dans de l'eau distillée) (Segad et al., 2012a).   | 19 |
| Figure 1.13 Schéma d'un dispositif d'essai de gonflement à volume constant avec injection de la solution par la face inférieure de l'échantillon (Komine et Ogata, 2003).  | 22 |
| Figure 1.14 Évolution de la pression de gonflement en fonction du temps d'une éprouvette de bentonite MX80 de masse volumique sèche initiale 1,75 Mg/m <sup>3</sup> (Pusch, 1982).   | 23 |
| Figure 1.15 Evolution de la pression de gonflement à volume constant en fonction du temps et de l'humidité relative (Likos et Wayllace, 2010).   | 23 |
| Figure 1.16 Chemin de contrainte lors de l'hydratation à volume constant d'une bentonite FEBEX à différentes masses volumiques sèches initiales (Lloret et al., 2003).   | 24 |
| Figure 1.17 Évolution de la pression de gonflement en fonction (a) de la masse volumique sèche initiale et (b) de la masse volumique sèche initiale en smectite pour différentes bentonites (Komine et Ogata, 2003 ; Imbert et Villar, 2006 ; Karnland et al., 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Likos et Wayllace, 2010 ; Villar et al., 2012). | 25 |
| Figure 1.18 Influence de la masse volumique sèche d'une bentonite FoCa sur (a) les valeurs au pic et stabilisée et sur (b) le temps de stabilisation de la pression de gonflement, tous d'autant plus élevés que la densité augmente (Imbert et Villar, 2006).   | 26 |
| Figure 1.19 Augmentation de pression de gonflement avec l'augmentation de masse volumique sèche et la teneur en bentonite d'un mélange bentonite/sable (Komine et Ogata, 2003).  | 27 |
| Figure 1.20 Influence de la force ionique sur la pression de gonflement à différentes densités d'échantillons de MX80 (WyR1), respectivement MX80 homoionisée Na (WyNa) ou Ca (WyCa) hydratés par une solution NaCl, respectivement NaCl, CaCl <sub>2</sub> (Karnland et al., 2006).   | 29 |
| Figure 1.21 Pression de gonflement d'une bentonite MX80 saturée initialement durant 5 jours par de l'eau déionisée puis successivement par des solutions NaCl et NaOH à 0.1, 0.3 ou 1,0 mol/L (Karnland et al., 2007).   | 30 |
| Figure 1.22 Effet du degré de compaction (masse volumique sèche) sur la taille et la quantité de pores inter-agrégats (Lloret et al., 2003).   | 33 |
| Figure 1.23 Effet du degré de compaction sur l'anisotropie de l'échantillon avec une orientation préférentielle des particules perpendiculairement à l'axe de compaction (gauche : plan perpendiculaire, droite : plan parallèle) (Sato et Suzuki, 2003).  | 33 |
| Figure 1.24 Évolution de la porosité par porosimétrie par intrusion au mercure au cours de l'hydratation d'une éprouvette de MX80 de masse volumique sèche initiale de 1,4 Mg/m <sup>3</sup> et à une teneur en eau de 12,5% (Delage et al., 2006).  | 34 |
| Figure 1.25 Évolution de la porosité inter-agrégats de bentonite chinoise GMZ entre (a) un état sec et (b) un état hydraté (Ye et al., 2009).  | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 1.26 Évolution de la géométrie des particules au cours de l'hydratation d'une éprouvette de Kunipia-F : diminution du périmètre entre (a) état sec et (b) état hydraté (Tomioka et al., 2010).....  | 36 |
| Figure 1.27 Structure en nid d'abeille occupant l'espace inter-agrégats suite à l'hydratation avant compaction d'une argile MX80 à masse volumique sèche 1,5 Mg/m <sup>3</sup> (Keller et al., 2014).....  | 36 |
| Figure 1.28 Schéma représentant dans le modèle de Liu l'espacement h entre 2 particules constituées d'un nombre n <sub>s</sub> de feuillets d'épaisseur δ <sub>s</sub> espacés d'une distance fixe d <sub>m</sub> (Liu, 2013).....   | 39 |
| Figure 1.29 Représentation schématique montrant (a) l'évolution de l'espacement h entre deux particules en fonction de l'indice des vides en montmorillonite de la bentonite e <sub>m</sub> et de l'évolution de la pression de gonflement en fonction de l'espacement h (Liu, 2013). ....                                   | 42 |
| Figure 1.30 Comparaison de l'évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche initiale de bentonite MX80 purifiée entre données expérimentales et modélisées pour (a) WyNa et WyCa et (b) WyK et WyMg (Liu, 2013).....   | 43 |
| Figure 1.31 Mise en évidence de la localisation de la microstructure et de la macrostructure dans les échantillons compactés de l'étude de Gens et al. (2011) (a) par porosimétrie par intrusion au mercure (MIP) et (b) par microtomographie X. ....  | 45 |
| Figure 1.32 Définition du gonflement et du retrait microstructural dans le plan (p, s) (Gens et al., 2011) ...   | 47 |
| Figure 1.33 (a) Localisation des surfaces de charges du modèle BExM et (b) schéma des fonctions d'interaction entre micro- et macrostructure en fonction de ratio p/p <sub>0</sub> (correspondant à l'état de la macrostructure), adapté de Alonso et al. (1999). ....   | 48 |
| Figure 1.34 Evolution de la surface de charge LC en fonction de l'état de la macrostructure (Sánchez et al., 2005).....  | 49 |
| Figure 1.35 Comparaison (a) entre évolution de la pression de gonflement obtenue expérimentalement et calculée par le modèle et (b) entre évolution de la pression de gonflement calculé et de la micro- et macroporosité. (c) Évolution de la fonction d'interaction f <sub>D</sub> dans l'étude de Gens et al. (2011)..... | 51 |
| Figure 1.36 Profil non-monotone de gonflement avec localisation des états caractéristiques auxquels ont pu être réalisés les tomographies intermédiaires notamment .....   | 55 |
| Figure 2.1 Kunipia-G : matériau initial constitué d'amas d'agréats de taille variable ayant servi à la procédure de caractérisation du matériau.....   | 58 |
| Figure 2.2 Diffractogramme d'un échantillon de Kunipia-G non orienté réalisé à 303 K et 50% d'humidité relative.....   | 60 |
| Figure 2.3 Evolution de l'espacement interfoliaire en fonction des conditions de préparation des lames orientées de Kunipia-G : diffractogrammes en condition normales, séchage, hydratation à l'éthylène-glycol (mesures effectuées à 303 K et 50% d'humidité relative).....  | 61 |
| Figure 2.4 Spectre IR en transmission de la Kunipia-G en condition ambiante. ....  | 63 |
| Figure 2.5 (a,b,c) Observations au MEB d'amas d'agréats de Kunipia-G avec (b) zoom indiquant quelques traces d'impuretés.....  | 65 |
| Figure 2.6 Représentation des isothermes selon la méthode du t-plot.....   | 71 |
| Figure 2.7 Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-G réalisée à 77 K.....  | 74 |
| Figure 2.8 Distribution en taille de pores de la Kunipia-G déduite de l'isotherme à l'azote de la Figure 2.7.....  | 75 |
| Figure 2.9 Isotherme de sorption à l'eau de la Kunipia-G obtenu à 303 K.....   | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 2.10 Isotherme dérivée expérimentale de l'adsorption à l'argon (77 K) de la Kunipia-G et les isothermes théoriques associées à des surfaces élémentaires (les paramètres de fit sont présentés dans le Tableau 2.4. ....   | 77  |
| Figure 2.11 (a) Schéma de principe et (b) photographie du dispositif de l'œdomètre A.....   | 80  |
| Figure 2.12 (a) Schéma de principe et (b) photo de l'œdomètre B.....  | 81  |
| Figure 2.13 Conductivité hydraulique de la Kunipia-G mesurée à l'aide de l'œdomètre B en comparaison à des données de la bibliographie sur une bentonite MX80 (Karnland et al., 2008) et une montmorillonite pure (Pusch, 1992). ....   | 81  |
| Figure 2.14 Évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche initiale de la Kunipia-G obtenue grâce aux œdomètres A et B en comparaison avec des résultats de matériaux gonflants (MX80, FEBEX, Kunipia-F) recensés dans la bibliographie (Suzuki et al., 1992 ; Villar et al., 2012).....  | 82  |
| Figure 2.15 Évolution à différentes masses volumiques sèches initiales (a) de la pression de gonflement au cours du temps et (b) de la pression de gonflement normalisée d'éprouvettes hydratées dans la cellule œdométrique A.....   | 84  |
| Figure 3.1 Représentation de la nouvelle cellule œdométrique à volume constant (œdo-tomomètre) : (a) schéma de l'ensemble, (b) cellule avec piston supérieur vissé dans le tomographe, (c) cellule sous le bâti œdométrique avec le piston supérieur dévissé. ....  | 91  |
| Figure 3.2 (a) Schéma de l'œdomètre d'imprégnation dimensionnée pour une éprouvette de 10 mm de hauteur et 10 mm de diamètre et (b) photographie de comparaison avec l'œdo-tomomètre.....   | 93  |
| Figure 3.3 Compactage sous presse aux masses volumiques désirées par atteindre une hauteur d'éprouvette de 10 mm déduite à partir de la mesure après rebond de la hauteur des pistons au-dessus du corps de cellule pour l'œdo-tomomètre et au-dessus de l'entonnoir pour l'œdomètre A. ....  | 94  |
| Figure 3.4 (a) Principe de l'acquisition dans un tomographe de laboratoire de dernière génération (General Electric). (b) Principe de la reconstruction : le coefficient d'atténuation linéique $\mu$ étant connu en chaque pixel $m$ de la projection d'angle $p$ , l'intégration de l'équation (3.1) pour l'ensemble des angles d'acquisition permet de calculer $\mu$ en chaque pixel de l'objet (Thiery et Gerstenmayer, 2002)..... | 96  |
| Figure 3.5 Étapes nécessaires à l'obtention d'un volume issu de l'acquisition d'un objet par microtomographie de rayons X.....  | 97  |
| Figure 3.6 (a) Coupe verticale (YZ) d'un échantillon à l'état initial sec et visualisation de la binarisation entre Kunipia-G et porosité inter-agrégats supérieure à 5 $\mu\text{m}$ (b) dans une zone du plan (YZ) et (c) dans le plan (XY).....  | 100 |
| Figure 3.7 Différentes étapes de traitement aboutissant à la binarisation des VOI reconstruits (modification contraste et brillance, application d'un filtre flou gaussien et d'un filtre améliorant la netteté) : visualisation des traitements sur les images et sur l'évolution d'un profil en niveaux de gris (profil correspondant à la ligne rouge sur les images). ....  | 101 |
| Figure 3.8 Histogramme et dérivée de l'histogramme de l'image considérée dans la Figure 3.6 après les différentes étapes de traitement d'image et avant binarisation. ....  | 101 |
| Figure 3.9 Localisation des régions d'intérêt (ROI) dans le sous-volume VOI pour le calcul de la distribution en taille de pore effectué avec le logiciel iMorph. ....  | 102 |



|  |     |
|--|-----|
| Figure 3.10 Étapes intermédiaires de préparation de l'échantillon initialement tomographié pour les investigations à l'échelle de la nano-FIB et du MET.....   | 103 |
| Figure 3.11 Zone de réémission de rayonnements d'un échantillon excité par un faisceau incident d'électrons. ....  | 104 |
| Figure 3.12 Visualisation de dessus de l'interaction entre MMA et cation interfoliaire avant et après polymérisation (Blumstein et al., 1970).....   | 106 |
| Figure 3.13 Etapes de préparation des échantillons observés au MET.....  | 106 |
| Figure 3.14 Étapes de traitement d'images et de binarisation des images MEB pour discriminer la matrice argileuse de la porosité inter-agrégats observable (profil de niveau de gris au niveau de la ligne pointillée rouge sur les images).....   | 109 |
| Figure 3.15 Comparaison de la validité des mesures de pression de gonflement de l'œdo-tomomètre avec les mesures des œdomètres A et B d'éprouvettes de masse volumique sèche initiale de $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ (courbe bleue, verte et noire), puis analyse de l'influence de la procédure de tomographies intermédiaires (courbe noire et orange, cf. paragraphe 3.2.3). (a) Courbes de la pression de gonflement en fonction du temps et (b) de la pression de gonflement normalisé par rapport au temps normalisé..... | 114 |
| Figure 3.16 Valeurs de pression de gonflement obtenues avec l'œdo-tomomètre pour des éprouvettes d'une masse volumique sèche initiale de $1,4 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ en comparaison aux valeurs obtenues avec les œdomètres A et B. ....   | 115 |
| Figure 3.17 Effet de la surface d'hydratation en contact avec l'échantillon sur la pression de gonflement (Harjupatana et al., 2015).....  | 117 |
| Figure 3.18 Évolution de la pression de gonflement normalisée d'éprouvettes de masse volumique sèche de $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratées par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ou $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ avec réalisation ou non de tomographies intermédiaires grâce à l'utilisation de l'œdo-tomomètre.....   | 119 |
| Figure 4.1 Profil de gonflement à volume constant d'une éprouvette avec localisation des instants des tomographies intermédiaires effectuées ( $t_0$ à $t_5$ ).....  | 122 |
| Figure 4.2 Diffractogramme de la Kunipia-G conditionnée en capillaire en conditions normales et hydratés avec du MMA.....  | 123 |
| Figure 4.3 État (a) qualitatif et (b) quantitatif de la porosité inter-agrégats à l'état initial $t_0$ des éprouvettes hydratées par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ , $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ et MMA. (c) Image seuillée (éprouvette hydratée par du MMA) indiquant un aplatissement des pores (pixels noirs) perpendiculairement à l'axe de compaction.....  | 124 |
| Figure 4.4 Comparaison de l'état initial sec compacté de trois éprouvettes de Kunipia-G, MX80 et bentonite-G de masse volumique $1,40 \text{ Mg/m}^3$ .....  | 126 |
| Figure 4.5 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ dans l'œdo-tomomètre. ....   | 127 |
| Figure 4.6 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par $\mu\text{CT}$ à différents stades représentatifs du gonflement d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux aux différents stades intermédiaires.....  | 129 |
| Figure 4.7 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ dans l'œdo-tomomètre. ....   | 130 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 4.8 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par $\mu$ CT à différents stades représentatifs du gonflement d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux aux différents stades intermédiaires. ....                  | 131 |
| Figure 4.9 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ dans l'œdo-tomomètre. ....  | 132 |
| Figure 4.10 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par $\mu$ CT à l'état initial et à l'état final d'une éprouvette de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratée par du MMA : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux. ....  | 133 |
| Figure 4.11 Évolution de pression de gonflement (a) non normalisée et (b) normalisée d'éprouvettes compactées de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratées par des solutions aqueuses ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ et $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ ) et par du MMA. ....   | 135 |
| Figure 4.12 Récapitulatif de l'évolution de la porosité inter-agrégats observée par $\mu$ CT à différents stades représentatifs du gonflement (indication de la porosité moyenne totale segmenté aux différents stades) d'éprouvettes de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratées par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ , $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ et du MMA. ....                           | 138 |
| Figure 4.13 Évolution des profils verticaux de porosité inter-agrégats d'éprouvettes de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratées par (a) $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ et (b) $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ et (c) comparaison des profils entre l'état initial sec et les états finaux des éprouvettes hydratés en solution aqueuse ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ) et par du MMA. .... | 139 |
| Figure 4.14 Représentation schématique permettant de relier le système initial réel observé par $\mu$ CT à l'image tomographiée puis binarisée des éprouvettes à l'état initial ou après hydratation par du MMA ou du $\text{NaCl}$ . ....  | 141 |
| Figure 4.15 Observation MEB en électrons rétrodiffusés (LL-BSE) en champs large (images a, b et c) et rapproché (images a', b' et c') d'une éprouvette de Kunipia-G dans son état final suite à une hydratation par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ . ....   | 143 |
| Figure 4.16 Images de la Figure 4.15 après traitement d'images d'après la procédure décrite dans le paragraphe 3.1.3. ....  | 144 |
| Figure 4.17 Observation MEB en électrons secondaires (SE) en champs large (images a, b et c) et rapproché (images a', b' et c') d'une éprouvette de Kunipia-G dans son état final suite à une hydratation par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ . ....   | 145 |
| Figure 4.18 Distribution en taille de pores inter-agrégats des images MEB considérées sur la Figure 4.15. ....  | 146 |
| Figure 4.19 Comparaison de la distribution en taille de pores déduite des investigations par $\mu$ CT ou au MEB d'éprouvettes de masse volumique $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ hydratées par $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ou par du MMA. ....  | 148 |
| Figure 5.1 Localisation des quatre stades de gonflement de réalisation des mesures d'adsorption de gaz. ....  | 150 |
| Figure 5.2 Éprouvettes à différents stades de gonflement lors du démantèlement de l'œdo-tomomètre (absence des pierres poreuses à chaque extrémité de l'éprouvette au stade du pic). ....   | 151 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 5.3 Comparaison de l'état de gonflement ((a) pression de gonflement et (b) porosité inter-agrégats) des éprouvettes arrêtées au stade du pic et du creux par rapport à l'éprouvette de référence étudiée dans le Chapitre 4.....  | 152 |
| Figure 5.4 Isotherme d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) de l'état initial compacté en comparaison avec celui de la Kunipia-G à l'état broyé.....   | 154 |
| Figure 5.5 Isotherme d'adsorption/désorption à l'eau (303 K) de l'état final <sub>1</sub> hydraté par NaCl 10 <sup>-4</sup> M en comparaison avec celui de l'état initial compacté.....  | 155 |
| Figure 5.6 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) de l'état final <sub>1</sub> et de l'état final <sub>2</sub> hydratés par NaCl 10 <sup>-4</sup> M et de l'état final <sub>MMA</sub> hydraté par du MMA en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de la Kunipia-G à l'état broyé..... | 156 |
| Figure 5.7 Isotherme d'adsorption/désorption à l'eau (303 K) de l'état final <sub>1</sub> hydraté par NaCl 10 <sup>-4</sup> M et de l'état final <sub>MMA</sub> hydraté par du MMA en comparaison avec celui de l'état initial compacté.....   | 157 |
| Figure 5.8 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) au niveau de l'état intermédiaire pic lors de l'hydratation par NaCl 10 <sup>-4</sup> M en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de l'état final <sub>1</sub> hydraté.....  | 158 |
| Figure 5.9 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) au niveau de l'état intermédiaire creux lors de l'hydratation par NaCl 10 <sup>-4</sup> M en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de l'état final <sub>1</sub> hydraté.....  | 159 |
| Figure 5.10 Évolution de la surface spécifique totale et hors micropore déduite des isothermes à l'azote aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.....  | 160 |
| Figure 5.11 Comparaison entre les surfaces spécifiques calculées par adsorption à l'azote et par adsorption basse pression à l'argon aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.....  | 161 |
| Figure 5.12 Nombre de feuillets par particule déduit à partir des isothermes basse pression à l'argon aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.....   | 163 |
| Figure 5.13 Comparaison des isothermes à l'azote pour des échantillons ayant subi deux températures différentes lors de la lyophilisation et un mode de séchage différent (étuve à 105 °C).....  | 164 |
| Figure 5.14 Localisation de la zone d'investigation de la lame au niveau de laquelle les images a, b, c, d, e, f des Figure 5.15 et Figure 5.16 ont été acquises.....  | 165 |
| Figure 5.15 Vue d'ensemble de l'état de la texture au niveau d'une zone de la lame MET avec localisation de clichés acquis avec une meilleure résolution (clichés b, c, d et e).....   | 166 |
| Figure 5.16 État de la texture à l'échelle particulière par observation au MET. Annotations : IA = porosité inter-agrégats, IP = porosité inter-particulaires, 1 à 10 = numéro des particules mesurées (épaisseur et extension latérale si possible).....  | 167 |
| Figure 5.17 Comparaison de nombre de feuillets par particules déduit par adsorption de gaz basse pression à l'argon et par observation au MET aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.....   | 169 |
| Figure 5.18 (a et b) Comparaison de l'extension latérales des particules entre les mesures déduites par adsorption de gaz basse pression à l'argon et par observation au MET aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.....  | 170 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 6.1 Schéma récapitulatif de l'évolution du gonflement aux différentes échelles d'observation investiguées. ....  | 175 |
| Figure 6.2 (a) Détermination de la pression de gonflement, de la pression cristalline $P_{CCS}$ , de la pression osmotique $P_{DDL}$ et de la pression de van der Waals $P_{vdW}$ avec le modèle de Liu, les paramètres sont adapté à la Kunipia-G lors d'une hydratation par NaCl $10^{-4}$ M. (b) Comparaison de la pression de gonflement mesurée expérimentalement avec la composante osmotique du gonflement calculée grâce au modèle de Liu lors d'hydratation par NaCl $10^{-4}$ M, NaCl $10^{-1}$ M et MMA..... | 178 |
| Figure 6.3 Comparaison de l'évolution de la pression de gonflement normalisée de matériaux bentonitiques à différentes masses volumiques sèches (Kunipia-G (cette étude), bentonite-G (Yigzaw et al., 2016), montmorillonite (Harjupatana, 2014 ; Harjupatana et al., 2015), FoCa (Gens et al., 2011)). ....  | 181 |
| Figure 6.4 Comparaison entre la pression de gonflement et la progression d'un front reflétant l'état textural des éprouvettes étudiées (front textural dans le cas de la Kunipia-G et front d'hydratation avec la montmorillonite (Harjupatana et al., 2015)). ....   | 183 |
| Figure 6.5 Diminution de la porosité inter-agrégats au cours du gonflement à différentes hauteurs de l'échantillon entre des données expérimentales (Kunipia-G) et des données modélisées (FoCa) par Gens et al. (2011). ....   | 185 |

## Table des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1.1 Classification des phyllosilicates (x :charge par demi-maille du feuillet soit par unité $O_{10}(OH)_2$ , IV : tétraédrique, VI : octaédrique), adapté de Bailey (1988) et Besson et al. (1990).....              | 7   |
| Tableau 1.2 Évolution du nombre de feuillet par particule à l'état sec en fonction du cation interfoliaire et de l'état initial de compaction de l'échantillon.....   | 8   |
| Tableau 1.3 Évolution du nombre de feuillets par particule d'une montmorillonite Wyoming en fonction du cation interfoliaire après immersion dans l'eau (Bérend et al., 1995) et en sous-saturation (Cases et al., 1997)..... | 18  |
| Tableau 1.4 Teneur en phase gonflante et interstratification éventuelle des argiles employées par les études de la Figure 1.17.....   | 27  |
| Tableau 1.5 Propriétés physique de l'eau et du méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C (Blumstein, 1965 ; Siitari-Kauppi, 2002 ; Prêt, 2003 ; Prêt et al., 2004 ; Yurekli et al., 2007).....                                    | 54  |
| Tableau 1.6 Récapitulatif des essais de gonflement réalisés pour le suivi multi-échelles du gonflement. ....  | 56  |
| Tableau 2.1 Bandes d'adsorption IR identifiées à partir du spectre IR en transmission de la Kunipia-G. ....   | 63  |
| Tableau 2.2 Éléments majeurs et mineurs de la Kunipia-G déduit par spectrométrie de fluorescence des rayons X. ....   | 67  |
| Tableau 2.3 Élément en trace de la Kunipia-G déduit par spectrométrie de fluorescence des rayons X.....   | 67  |
| Tableau 2.4 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 2.10. ....   | 78  |
| Tableau 2.5 Comparaison des valeurs caractéristiques calculées à partir des isothermes à l'eau et à l'azote entre le Kunipia-G et la Na-SWy2 (Le Forestier et al., 2010).....   | 78  |
| Tableau 2.6 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) de la Figure 2.15.....  | 84  |
| Tableau 2.7 Principales caractéristiques physico-chimiques de la Kunipia-G.....   | 85  |
| Tableau 3.1 Comparaison des propriétés de différentes techniques d'observations mises en place dans cette étude. ....   | 102 |
| Tableau 3.2 Récapitulatif des essais de validation de l'œdo-tomomètre effectués. ....   | 113 |
| Tableau 3.3 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes (Figure 3.15) permettant la comparaison entre les dispositifs œdométriques classiques et la cellule tomographique....                 | 115 |

|  |     |
|--|-----|
| Tableau 3.4 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes (Figure 3.18) permettant d'analyser l'effet des tomographies intermédiaires sur leur cinétique. ....   | 119 |
| Tableau 4.1 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) selon le profil vertical des éprouvettes hydratées par NaCl $10^{-4}$ M, NaCl $10^{-1}$ M et MMA. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm). .... | 125 |
| Tableau 4.2 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) à partir des tomographies intermédiaires de l'éprouvette hydratée par NaCl $10^{-4}$ M. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm). ....           | 128 |
| Tableau 4.3 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) à partir des tomographies intermédiaires de l'éprouvette hydratée par NaCl $10^{-1}$ M. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'échantillon (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm). ....          | 132 |
| Tableau 4.4 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) entre l'état initial et l'état final de l'éprouvette hydratée par du MMA. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm). ....                         | 133 |
| Tableau 4.5 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes de la Figure 4.11 concernant l'effet de la nature des fluides hydratant sur la pression de gonflement. ....  | 135 |
| Tableau 4.6 Évolution de la porosité inter-agrégats moyenne (%) aux différents instants des acquisitions tomographiques des mêmes éprouvettes présentées dans les Figure 4.12 et Figure 4.13. ....   | 139 |
| Tableau 4.7 Rayon moyen des pores inter-agrégats déduit du calcul de la PSD sur les images MEB présentées sur la Figure 4.15. ....   | 146 |
| Tableau 5.1 Paramètres déduits de la décomposition de l'isotherme dérivée à l'argon. ....  | 162 |
| Tableau 5.2 Dimensions et autres paramètres quantitatifs des particules mesurées sur les images MET b, d et f. ....  | 168 |
| Tableau 6.1 Valeurs de pression de gonflement et des différentes composantes calculées à partir du modèle de Liu en comparaison à la pression de gonflement mesurée expérimentalement. ....  | 178 |

## Liste des symboles et des abréviations

| <b>Symbole</b> | <b>Signification</b>   |
|----------------|--|
| a              | Constante utilisée dans le calcul du coefficient linéaire d'adsorption                     |
| b              | Constante utilisée dans le calcul du coefficient linéaire d'adsorption                     |
| c              | concentration ionique d'une solution   |
| d              | Distance interréticulaire  |
| d(001)         | Espacement interfoliaire   |
| $d_i$          | Distance entre deux feuillets d'une particule avec le cation interfoliaire i               |
| $d_m$          | Distance moyenne entre deux feuillets d'une particule                                      |
| $e_I$          | Indice des vides fixant la limite entre gonflement du domaine 1 et gonflement du domaine 2 |
| $e_{II}$       | Indice des vides fixant la limite entre gonflement du domaine 2 et gonflement du domaine 3 |
| $e_m$          | Indice des vides microstructural   |
| $e_M$          | Indice des vides macrostructural   |
| $e_{mont}$     | Indice des vides en montmorillonite de la bentonite  |
| $e_r$          | Indice des vides résiduel équivalent à l'indice des vides à l'état anhydre                 |
| $f_D$          | Fonction d'interaction lors d'une diminution de succion                                    |
| $f_I$          | Fonction d'interaction lors d'une augmentation de succion                                  |
| h              | Espacement entre deux particules équivalent à l'épaisseur de la double couche diffuse      |
| i              | Gradient hydraulique   |
| k              | Constante déterminée à partir d'une isotherme d'adsorption                                 |
| l              | Constante déterminée à partir d'une isotherme d'adsorption                                 |
| l              | Longueur d'une particule   |
| n              | Nombre entier correspondant à l'ordre d'incidence  |
| ns             | Nombre de feuillets par particules   |

|           |  |
|-----------|--|
| $p$       | Contrainte nette   |
| $p_0$     | Contrainte nette de pression de préconsolidation   |
| $p_0^*$   | Contrainte de préconsolidation à l'état saturé   |
| $p_{atm}$ | Pression atmosphérique   |
| $p_c$     | Contrainte de référence  |
| $p_m$     | Contrainte nette microstructurale  |
| $r_k$     | Rayon d'ouverture d'un pore  |
| $s$       | Surface de la section de la molécule de gaz employée pour l'adsorption                   |
| $s_m$     | Succion microstructurale   |
| $s_M$     | Succion macrostructurale   |
| $t$       | Épaisseur statistique de la couche de gaz adsorbée                                       |
| $u_a$     | Pression interstitielle de la phase gazeuse  |
| $u_w$     | Pression interstitielle de l'eau   |
| $v_m$     | Volume molaire de la molécule de gaz employée pour l'adsorption                          |
| $x$       | Distance par rapport à la surface d'un feuillet  |
| $y$       | Distance parcourue par le faisceau de rayon X  |
| $y^m$     | potentiel à mi-distance entre deux feuillets   |
| $A_h$     | Constante de Hamaker   |
| $C$       | Constante qui reflète l'envergure de l'énergie d'interaction entre adsorbant et adsorbat |
| $CEC$     | Capacité d'échange cationique  |
| $C_i$     | concentration en solution d'un électrolyte $i$   |
| $D_p$     | Épaisseur d'une particule  |
| $E$       | Énergie de la source de rayon X  |
| $EXC_i$   | Capacité d'échange cationique du cation interfoliaire $i$                                |
| $F$       | Constante de Faraday (=96485,3 C/mol)  |
| $I_0$     | Intensité incidente  |
| $I_y$     | Intensité transmise  |
| $N$       | Constante d'Avogadro   |
| $P/P_0$   | Pression relative du milieu  |
| $P_{ccs}$ | Pression cristalline ou interfoliaire  |
| $P_{DDL}$ | Pression osmotique ou de double couche diffuse   |
| $P_g$     | Pression de gonflement   |
| $P_{vdW}$ | Pression de van der Waals  |
| $R$       | Constante des gaz parfaits (=8,3145 J/mol.K)   |
| $R_i$     | Rayon ionique moyen à l'état anhydre du cation interfoliaire $i$                         |
| $R_{ion}$ | Rayon ionique moyen à l'état anhydre   |



|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| $S_b$                           | Surface basale  |
| $S_{BET}$                       | Surface spécifique calculé par la méthode BET   |
| $S_l$                           | Surface latérale  |
| $S_{t-plot}$                    | Surface spécifique calculé par la méthode de calcul t-plot  |
| $T$                             | Température   |
| $V_{ads}$                       | Volume de gaz adsorbé   |
| $V_I$                           | Volume molaire de l'azote   |
| $V_m$                           | Volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche  |
| $X$                             | Rayon d'ouverture réelle d'un pore  |
| $X_i$                           | Contribution relative des différents sites $i$  |
| $Z$                             | Numéro atomique   |
| $\phi$                          | Porosité totale   |
| $\beta$                         | Angle de contact de l'interface solide-liquide  |
| $\gamma_{IV}$                   | Tension superficielle de l'azote liquide  |
| $\Delta h$                      | Distance entre les faces supérieure et inférieure de l'éprouvette                                     |
| $\Delta P$                      | Différentiel de pression entre les faces supérieure et inférieure de l'éprouvette                     |
| $\Delta h/h$                    | Potentiel de gonflement   |
| $\delta s$                      | Epaisseur d'un feuillet   |
| $\epsilon_0$                    | Permittivité du vide  |
| $\epsilon_v^e$                  | Déformation élastique volumique totale  |
| $\epsilon_{vm}^e$               | Déformation élastique volumique microstructurale  |
| $\epsilon_{vM}^e$               | Déformation élastique volumique macrostructurale  |
| $\epsilon_{vM}^p$               | Déformation plastique volumique de la macrostructure  |
| $\epsilon_{vM(LC)}^p$           | Déformation plastique volumique de la macrostructure au niveau de la surface de charge<br>LC          |
| $\epsilon_{vM}^p \text{ total}$ | Déformation plastique volumique totale de la macrostructure   |
| $\epsilon_r$                    | Constante diélectrique du milieu  |
| $\theta$                        | Angle d'incidence   |
| $\theta_{it}$                   | Isotherme d'adsorption sur le site énergétique de la surface  |
| $\theta_t$                      | Isotherme d'adsorption totale   |
| $\kappa$                        | Longueur réciproque de Debye  |
| $\kappa_m$                      | Indice de compressibilité élastique microstructural   |
| $\kappa_M$                      | Indice de compressibilité élastique macrostructural par rapport à la variation de<br>contrainte nette |
| $\kappa_s$                      | Indice de compression élastique par rapport à la variation de succion                                 |
| $\lambda$                       | Longueur d'onde du rayon incident   |

|              |   |
|--------------|---|
| $\lambda(0)$ | Paramètre caractéristique de la compressibilité du sol à l'état saturé                          |
| $\lambda(s)$ | Paramètre caractéristique de la compressibilité du sol à l'état saturé lorsque la succion varie |
| $\mu$        | Coefficient linéaire d'adsorption   |
| $v$          | Valence moyenne des cations échangeables  |
| $v_i$        | Valence du cation interfoliaire $i$   |
| $\rho$       | Masse volumique   |
| $\rho_d$     | Masse volumique sèche   |
| $\rho_s$     | Masse volumique des particules  |
| $\sigma$     | Contrainte totale   |
| $\sigma'$    | Contrainte effective  |
| $\sigma^*$   | Contrainte nette  |
| $\chi$       | Paramètre scalaire dans l'équation de Bishop de contrainte effective                            |
| $\psi$       | Potentiel électrique  |
| $\psi_0$     | Potentiel de surface  |

### **Abréviation Signification**

|          |  |
|----------|--|
| $\mu$ CT | Microtomographie de rayons X ( <i>Microfocus X-ray computed tomography</i> )                                 |
| 0W       | Espacement interfoliaire à l'état sec  |
| 1W       | Espacement interfoliaire hydraté équivalent à l'épaisseur d'1 couche de molécules d'eau                      |
| 2W       | Espacement interfoliaire hydraté équivalent à l'épaisseur de 2 couches de molécules d'eau                    |
| 3W       | Espacement interfoliaire hydraté équivalent à l'épaisseur de 3 couches de molécules d'eau                    |
| AFNOR    | Association Française de NORmalisation   |
| ASTM     | American Society for Testing and Material  |
| BBM      | Modèle élastoplastique de Barcelone pour les sols non saturés ( <i>Barcelona Basic Model</i> )               |
| BET      | Brunauer, Emmett et Teller   |
| BExM     | Modèle élastoplastique de Barcelone pour les sols gonflants non saturés ( <i>Barcelona Expansive Model</i> ) |
| BJH      | Barrett, Joyner et Halenda   |
| BSE      | Electron rétrodiffusé ( <i>Back-scattered electron</i> )   |
| CCD      | <i>Charge-coupled device</i>   |
| DDL      | Double couche diffuse ( <i>Double diffuse layer</i> )  |
| DIS      | Méthode de calcul par sommation des isohermes dérivées ( <i>Derivative isotherm summation</i> )              |
| DRX      | Diffraction de rayons X  |
| EDS      | Analyse dispersive en énergie ( <i>Energie dispersive X-ray spectroscopy</i> )                               |
| EsB      | <i>Energy selective back-scattered</i>   |

|         |  |
|---------|--|
| FIB     | Faisceau d'ions focalisés ( <i>Focused ion beam</i> )  |
| HR      | Humidité relative  |
| ICP-AES | Spectrométrie par torche à plasma ( <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> ) |
| LC      | <i>Loading collapse</i>  |
| LL-BSE  | <i>Low loss back-scattered electron</i>  |
| MEB     | Microscopie électronique à balayage  |
| MET     | Microscopie électronique en transmission   |
| MIP     | Porosimétrie par intrusion de mercure ( <i>Mercury Intrusion porosimetry</i> )                       |
| MMA     | Méthacrylate de méthyle  |
| NL      | Neutral Loading  |
| PEEK    | <i>Polyether ether ketone</i>  |
| PSD     | Distribution en taille de pore ( <i>Pore size distribution</i> )                                     |
| ROI     | Région d'intérêt ( <i>Region of interest</i> )   |
| SD      | Suction decrease   |
| SE      | Electron secondaire ( <i>Secondary electron</i> )  |
| SI      | Suction increase   |
| THM     | Thermo-hydrromécanique   |
| TOT     | Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre   |
| VOI     | Sous-volume ( <i>Volume of interest</i> )  |
| XRF     | Spectrométrie de fluorescence des rayons X ( <i>X-ray fluorescence</i> )                             |



## Introduction générale

### Contexte

Les matériaux argileux contenant des smectites présentent, lorsqu'ils sont hydratés, la capacité à gonfler associée à une très faible perméabilité et des capacités de rétention élevées. Ces propriétés les rendent très intéressants dans les applications de stockage de déchets (toxiques ou radioactifs) et de séquestration (CO<sub>2</sub>, gaz et pétrole), pour lesquelles les matériaux argileux servent de barrière contre les transferts de fluide (eau, gaz), et des polluants qu'ils contiennent, entre leur lieu de stockage et la biosphère. En France depuis plusieurs années, un concept de stockage dans la couche argileuse du Callovo-Oxfordien est à l'étude pour les déchets radioactifs de Moyenne ou Haute Activité et à Vie Longue (MAVL ou HAVL) (Andra, 2009). Dans ce cadre, un laboratoire de recherche souterrain a été construit dans les couches d'argilites du Callovo-Oxfordien à proximité de la commune de Bure à l'Est du bassin parisien. De plus, quel que soit le type de formation géologique hôte envisagé pour le stockage (par exemple, mines de sel en Allemagne, formations granitiques au Japon et au Canada, formations argileuses en Belgique, en France et en Suisse), les concepts prévus intègrent un système dit multi-barrières, avec l'utilisation de bouchons bentonitiques et de massifs d'appui cimentaires afin d'assurer le scellement des alvéoles et/ou galeries de stockage.

Différents procédés de préparation des bentonites au niveau des alvéoles de stockage sont envisagés sous forme de briques compactées (Pusch, 1982 ; Gattermann et al., 2001) ou de mélange poudre/pellets compactées (Van Geet et al., 2005 ; Gens et al., 2011) par exemple. Lors du processus de resaturation par l'eau du massif encaissant, le potentiel de gonflement élevé de ce type de matériau permet un auto-colmatage des interstices et l'atteinte d'un état

textural plus homogène ayant une faible porosité et une faible perméabilité. Néanmoins, les conditions initiales de préparation des barrières bentonitiques (masse volumique sèche, homogénéité, tailles des particules) sous forme de brique ou de mélange (Gattermann et al., 2001 ; Van Geet et al., 2005), la teneur en eau (Perdrial et Warr, 2011) et la composition des solutions (force ionique, valence des cations) des formations hôtes vont avoir un impact sur les propriétés mécaniques et sur les réorganisations microstructurales de ces barrières ouvragées au cours de la resaturation. Par exemple, au niveau des jointures des briques ou dans les zones moins denses des mélanges poudre/pellets, la formation de gels est possible ce qui modifie les propriétés des bentonites.

### **Problématique, objectifs de la thèse**

Le processus de réhydratation et son impact sur les caractéristiques d'un matériau argileux gonflant en milieu contraint restent des phénomènes essentiels à comprendre et à caractériser. Néanmoins, ces processus restent encore mal appréhendés au sens où peu d'expériences de mécanique sont réalisées en lien avec un suivi dynamique microstructural.

L'objectif des travaux présentés est donc de parvenir à coupler explicitement une quantification des changements observés de la microstructure à un suivi du comportement hydromécanique macroscopique lors de la réhydratation d'éprouvettes compactées. Dans ce cadre, l'influence du type de fluide utilisé lors de la réhydratation est également évaluée. Par ailleurs, la stratégie expérimentale mise en œuvre a également pour objectif de réaliser les mesures sur un nombre restreint d'éprouvettes pour limiter les artefacts inhérents à la préparation des échantillons.

Pour y parvenir, un suivi multi-échelle simultané du processus de gonflement est mis en place en associant la pression de gonflement macroscopique à un paramètre clés décrivant la microtexture. Il s'agit de la porosité dont l'état peut être décrit de l'échelle de la particule argileuse jusqu'à l'échelle des agrégats (association de particules). Le suivi dynamique de la porosité à l'échelle des agrégats a ainsi été rendu possible grâce à la mise en œuvre d'une méthode expérimentale non destructive, la microtomographie de rayons X. À l'état final, une caractérisation complémentaire de la porosité à plus petite échelle a été entreprise par des techniques classiques de microscopie et par adsorption de gaz.

### **Plan**

Ce mémoire est divisé en six chapitres distincts :

- le premier chapitre fait l'objet d'une synthèse bibliographique pour définir comment le gonflement à volume constant se caractérise à différentes échelles d'observation et établir quels sont les facteurs qui l'influencent. Une dernière partie concerne les approches modélisatrices du gonflement à volume constant. Ce chapitre se conclut par la stratégie expérimentale mise en œuvre dans cette étude permettant un suivi multi-échelles du gonflement à volume constant ;
- le deuxième chapitre concerne la caractérisation détaillée du matériau utilisé au cours de l'étude. Elle comprend des analyses minéralogiques, chimiques, texturales, macroscopiques qui confirment le caractère gonflant du matériau d'étude qui est une smectite japonaise purifiée (Kunipia-G) ;
- le chapitre 3 présente les techniques expérimentales utilisées pour parvenir au suivi multi-échelles du gonflement (cellules œdométriques, microtomographie de rayons X, adsorption de gaz, microscopie). Dans ce cadre, une cellule œdométrique spécifiquement développée, œdo-tomomètre, est présentée. Elle permet le suivi simultané de plusieurs paramètres caractéristiques du gonflement sur une même éprouvette ce qui limite les artefacts de préparation liés à chaque technique expérimentale. Enfin, l'œdo-tomomètre fait l'objet d'une étape de validation de son fonctionnement en comparaison avec des données étalons obtenues avec des dispositifs œdométriques classiques ;
- le chapitre 4 correspond à la première série de résultats concernant le suivi du gonflement à l'échelle macroscopique en corrélation avec l'évolution de la porosité inter-agrégat caractérisée par microtomographie de rayon X principalement, mais aussi par microscopie électronique à balayage ;
- le chapitre 5 comprend les résultats sur l'évolution de la porosité à plus petite échelle par adsorption de gaz et en complément par microscopie électronique en transmission ;
- le dernier chapitre fait dans un premier temps la synthèse des résultats obtenus aux différentes échelles d'observation puis ceux-ci sont discutés pour identifier les processus responsables des évolutions observées.





## Chapitre 1 Synthèse bibliographique

L'utilisation de certaines argiles pour la réalisation d'ouvrages de confinement comme les barrières ouvragées autour des colis de déchets radioactifs de haute activité est envisagée en raison de leurs capacités de gonflement et de rétention lorsqu'elles sont hydratées. Ainsi, les argiles de type 2:1 ou TOT gonflent lorsqu'elles sont soumises à une source d'hydratation en adsorbant de l'eau à leur surface ce qui engendre un élargissement de l'espace interfoliaire. En fonction des conditions de milieu, libres ou confinées, le gonflement se manifeste de différentes manières à l'échelle macroscopique : soit par une expansion volumique sans confinement, soit par le développement d'une pression de gonflement en conditions confinées. En mécanique des sols, une manière d'évaluer le gonflement est de quantifier soit le potentiel de gonflement, mesure du rapport  $\Delta h/h$ , autrement dit la déformation de l'éprouvette lors de son humidification (avec  $\Delta h$ , la variation de hauteur de l'éprouvette et  $h$ , sa hauteur initiale) ; soit la pression de gonflement  $P_g$ , une façon de l'évaluer est de mesurer la pression exercée à volume constant par l'échantillon lors de son humidification. L'objectif de cette partie est d'introduire les différents mécanismes qui conduisent au développement de ces caractéristiques de gonflement lorsqu'une argile de ce type est hydratée. L'accent sera mis sur l'interaction entre les différents niveaux d'échelle d'observation.

Les caractéristiques générales des argiles gonflantes de type montmorillonite qui en font des matériaux spécifiques par rapport à d'autres types d'argiles sont tout d'abord introduites. Ces premières notions permettent ensuite de définir ce qui caractérise leur gonflement à différentes échelles, notamment en milieu confiné, et enfin de voir comment ce gonflement est appréhendé par certains modèles de comportement.

## 1.1 Les argiles gonflantes, des matériaux multi-échelles

D'un point de vue minéralogique, une argile est définie comme un phyllosilicate, par opposition à la définition d'un ingénieur en génie civil qui prend en compte uniquement la granulométrie et où toute particule inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est alors considérée comme une argile. Dans la suite de ce travail, la définition minéralogique des argiles a été retenue.

### 1.1.1 Propriétés des feuillets de montmorillonite

Comme le rappellent Bergaya et Lagaly (2013), les smectites sont des phyllosilicates 2:1 ou TOT, autrement dit un assemblage constitué de deux couches atomiques tétraédriques (T) et d'une couche atomique octaédrique (O). Cette dernière est insérée entre deux couches T, l'ensemble formant un feuillet qui présente une charge totale négative comprise entre 0,2 et 0,6 (Figure 1.1). L'origine du déficit de charge provient soit d'une substitution tétraédrique,  $\text{Si}^{4+}$  remplacé le plus souvent par  $\text{Al}^{3+}$ , soit d'une substitution octaédrique,  $\text{Al}^{3+}$  remplacé par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^+$ . De plus, dans la couche octaédrique, la nature de la charge détermine si le feuillet est trioctaédrique si tous les octaèdres de cette couche sont occupés par des cations (trivalents surtout,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), ou dioctaédrique si deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations (divalents notamment,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

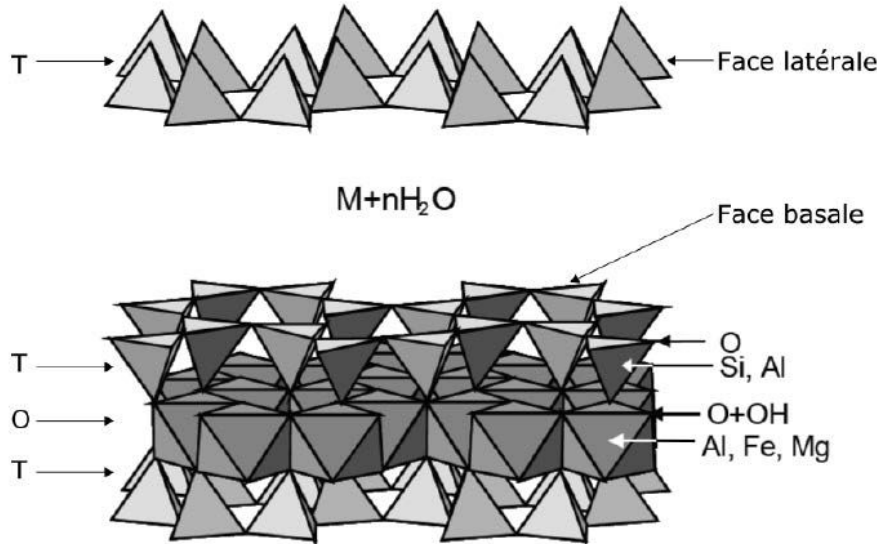
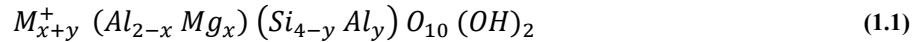


Figure 1.1 Schéma d'un feuillet de smectite (Ferrage, 2004).

La classification des smectites est déterminée par la nature de la couche octaédrique, la localisation du déficit de charge au niveau du feuillet ainsi que la quantité de ce déficit. Ainsi, une montmorillonite est dioctaédrique avec un déficit de charge localisé dans la couche octaédrique ce qui les différencie des smectites de type beidellite également dioctaédriques

mais avec un déficit de charge tétraédrique (Bailey, 1988 ; Sato et al., 1992b). La formule suivante peut être admise comme formule générique des montmorillonites :



avec  $x+y$ , la charge interfoliaire et  $M^+$ , le cation interfoliaire

Le Tableau 1.1 récapitule les éléments caractéristiques permettant de classer la montmorillonite au sein des phyllosilicates.

**Tableau 1.1 Classification des phyllosilicates (x :charge par demi-maille du feuillet soit par unité  $O_{10}(OH)_2$ , IV : tétraédrique, VI : octaédrique), adapté de Bailey (1988) et Besson et al. (1990).**

| Groupe                       | Type de feuillet | Nature de l'espace interfoliaire | Nature de la couche octaédrique                      | Charge (x) | Localisation de la charge | Exemples  |
|------------------------------|------------------|----------------------------------|--|------------|---------------------------|---|
| 1- Kaolin<br>Serpentine      | 1:1              | Vide ou H <sub>2</sub> O         | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~0         |                           | Kaolinite, dickite, nacrite<br>Chrysolite, antigorite, lizardite, amesite |
| 2- Pyrophyllite<br>Talc      | 2:1              | Vide ou H <sub>2</sub> O         | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~0         |                           | Pyrophyllite<br>Talc, willemseite   |
| 3- Mica                      | 2:1              | Cations anhydres                 | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~1         | IV<br>IV                  | Muscovite, illite, paragonite<br>Phlogopite, biotite, lépidolite          |
| Mica dur                     | 2:1              |                                  | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~2         | IV<br>IV                  | Margarite<br>Clintonite, anandite   |
| 4- Chlorite                  | 2:1              | Feuillet hydroxyde               | Dioctaédrique<br>Di-trioctaédrique<br>Trioctaédrique | Variables  | IV ou feuillet hydroxyde  | Donbassite<br>Cookeite, sudoite<br>Clinochlore, chamosite, nimite         |
| 5- Smectite                  | 2:1              | Cations échangeables hydratés    | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~0,2-0,6   | IV ou VI<br>IV ou VI      | <b>Montmorillonite, beidellite</b><br>Saponite, hectorite, sauconite      |
| Vermiculite                  | 2:1              |                                  | Dioctaédrique<br>Trioctaédrique                      | ~0,6-0,9   | IV ou VI<br>IV ou VI      | Vermiculite dioctaédrique<br>Vermiculite trioctaédrique                   |
| 6- Palygorskite<br>Sepiolite | 2:1<br>rubans    |                                  |  | Variable   |                           | Palygorskite<br>Sepiolite   |

### 1.1.2 Interactions entre feuillets

#### *Charge permanente et implications*

Les substitutions isomorphiques (substitutions cationiques dans les couches octaédrique et tétraédrique) décrites dans le paragraphe précédent engendrent un déficit de charges positives de l'ordre de 0,2 à 0,6 par unité  $O_{10}(OH)_2$  (Bailey, 1988 ; Sato et al., 1992b), par conséquent les feuillets ont une tendance mutuelle à se repousser. La présence de cations dans l'espace interfoliaire, parfois au niveau des cavités hexagonales des tétraèdres, compense cette charge négative ce qui aboutit à un empilement des feuillets sous forme de particule (Aylmore et Quirk, 1962). Par conséquent, à l'état sec, un feuillet fait 9.6 Å d'épaisseur (comprenant le cation interfoliaire) et une largeur au moins 10 à 100 fois supérieure allant de 0,1 à 1 µm

(Mills et Zwarich, 1973 ; van Olphen, 1977 ; Santamarina et al., 2002 ; Tournassat et al., 2003 ; Cadene et al., 2005 ; Michot et al., 2013). Une particule a une épaisseur correspondant à l'empilement de plusieurs feuillets qui dépend de la nature du cation interfoliaire, de la méthode de préparation (échantillons homoioniques), des conditions de séchage et de l'état de compaction. Par exemple, les différences entre les résultats (Tableau 1.2), concernant les montmorillonites Wyoming homoioniques sous forme de poudre (Bérend et al., 1995 ; Cases et al., 1997) et les bentonites FoCa et MX80 sous forme d'éprouvettes (Saiyouri et al., 2004) peuvent s'expliquer par les raisons invoquées précédemment, notamment l'état de compaction. Néanmoins, l'amplitude des variations est à relativiser, notamment entre les résultats des échantillons sous forme de poudre et les éprouvettes car la méthode de mesure mise en œuvre est différente (adsorption de gaz et DRX respectivement). L'état de compaction est également un facteur qui peut entrer en compte dans les différences de valeurs observées. Dans le cas des échantillons de Saiyouri et al. (2004), la question se pose de savoir si, à l'état initial sec compacté, le nombre de feuillets constituant les particules ne correspond pas au nombre de feuillets constituant un agrégat (ensemble de particules), la compaction ayant simplement rapproché les particules faisant un nombre constant de feuillets (30 feuillets d'après les valeurs déduites par Bérend et al. (1995) et Cases et al. (1997)).

**Tableau 1.2 Évolution du nombre de feuillet par particule à l'état sec en fonction du cation interfoliaire et de l'état initial de compaction de l'échantillon.**

|  | <b>Montmorillonite Wyoming</b>      |                 |                |                     | <b>FoCa</b>            | <b>MX80</b>  |
|--|-------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------------|--|
| <b>Masse volumique sèche initiale (Mg/m<sup>3</sup>)</b> | Poudre                              |                 |                |                     | 1,9                    | 1,5  |
| <b>Cation interfoliaire</b>                              | Li <sup>+</sup>                     | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup>    | Ca <sup>2+</sup>       | Na <sup>+</sup> (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) |
| <b>Nombre de feuillet par particule</b>                  | 41                                  | 33              | 25             | 26                  | 99                     | 350  |
| <b>Méthode de mesure</b>                                 | Adsorption de gaz (N <sub>2</sub> ) |                 |                |                     | DRX                    |  |
| <b>Source</b>  | Bérend et al. (1995)                |                 |                | Cases et al. (1997) | Saiyouri et al. (2004) |  |

### ***Charge induite et implications***

La charge d'origine structurale n'est pas influencée par les conditions physico-chimiques du milieu, ce qui est le cas de la charge localisée sur les faces latérales des feuillets. L'origine de cette charge provient des groupes HO<sup>-</sup> aux limites latérales des octaèdres (Figure 1.2). Ces groupements sont chargés soit positivement en milieu acide, soit négativement en milieu basique (Van Olphen, 1951 ; Santamarina et al., 2002 ; Gajo et Loret, 2007), étant

généralement admis que le point de charge nulle est proche de pH 7 (Brandenburg et Lagaly, 1988 ; Lagaly, 1989 ; Cadene et al., 2005). A noter que lorsque les conditions de pH sont extrêmes (pH<4 ou pH>11), les particules se dissolvent.

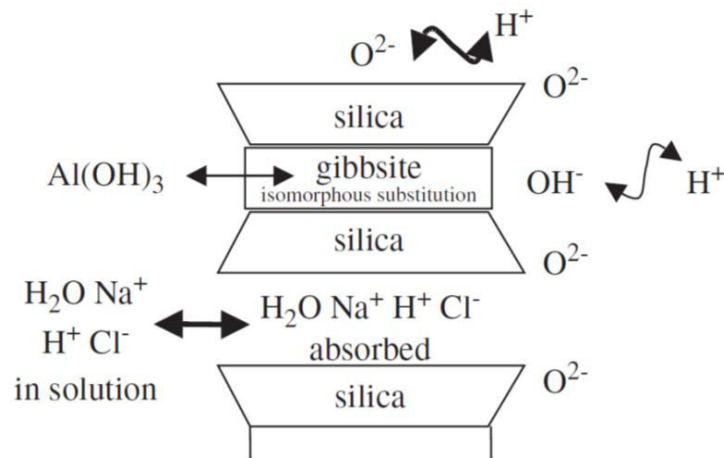


Figure 1.2 Localisation des phénomènes de protonation au niveau des feuillets d'une montmorillonite (Gajo et Loret, 2007).

Par conséquent et contrairement à l'état sec, les feuillets argileux hydratés, en fonction des conditions physico-chimiques (pH, force ionique), établissent en suspension une configuration correspondant à un état stabilisé de moindre énergie. Les différents types d'interaction entre feuillets de montmorillonites ou un ensemble de feuillets (particule) sont les suivantes (van Olphen, 1964 ; van Olphen, 1977) : face basale/face basale, face latérale/face latérale, et face basale/face latérale.

Pour déterminer quel type d'interactions est prépondérant en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (pH et/ou force ionique), différents auteurs (Van Olphen, 1951 ; Quirk et Schofield, 1955 ; van Olphen, 1964 ; Quirk, 1968 ; Rand et al., 1980 ; Brandenburg et Lagaly, 1988 ; Lagaly, 1989 ; Chen et al., 1990 ; Michot et al., 2013) ont étudié les propriétés des montmorillonites en analysant la rhéologie (par exemple, Van Olphen (1951), Brandenburg and Lagaly (1988)), la perméabilité (par exemple, Quirk and Schofield (1955)) ou la turbidité combinée à des images de microscopie en transmission des rayons X (par exemple, Michot et al. (2013)).

Ainsi, la force ionique induit un effet de répulsion ou d'attraction entre interaction face basale/face basale : à faible force ionique, un effet de répulsion entre feuillets intervient alors que pour des forces ioniques élevées ( $>10^{-1}$  M), l'interaction entre feuillets devient attractive (Van Olphen, 1951 ; Norrish, 1954 ; van Olphen, 1964). Concernant les interactions face basale/face latérale associée à une structure dite en château de carte (Hofmann et Hausdorf, 1945 ; Lagaly, 1989), il est considéré par certains auteurs qu'elles peuvent avoir lieu lorsque le

pH est compris entre 4 et 11 (Rand et al., 1980) ou qu'il est inférieur à 4 (Brandenburg et Lagaly, 1988) ; tandis que pour d'autres auteurs, elles sont largement instables quelles que soient les conditions physico-chimiques du milieu (Chen et al., 1990 ; Jönsson et al., 2008 ; Michot et al., 2013).

Les différentes interactions entre feuillets/particules mentionnées ci-dessus peuvent être résumés par la Figure 1.3 proposée par Santamarina et al (2002). L'interaction entre feuillets est représentée en fonction des deux paramètres l'influençant, le pH et la force ionique.

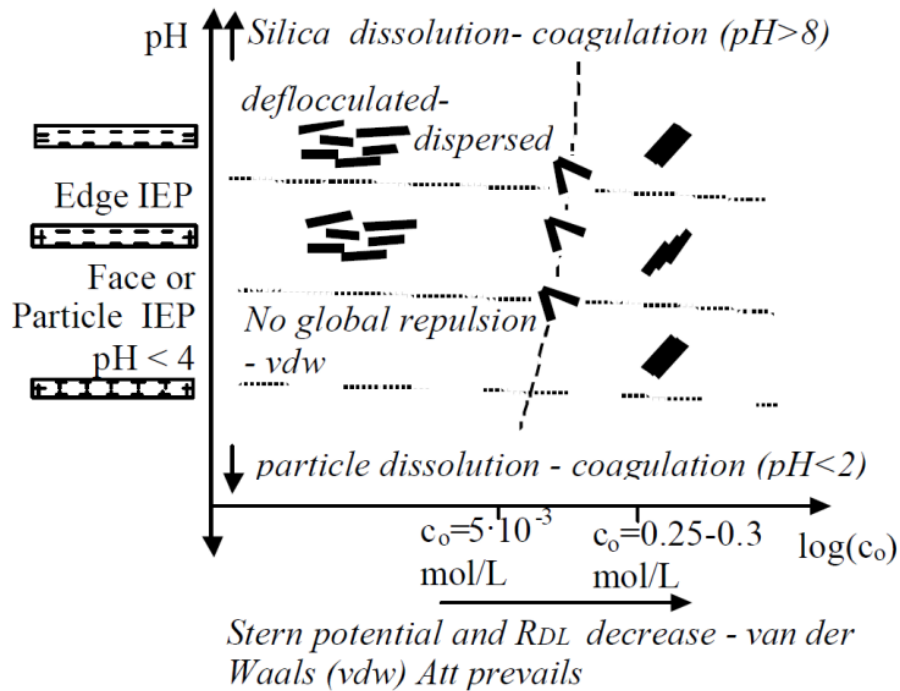


Figure 1.3 Evolutions des interactions entre feuillets/particules de montmorillonite en suspension en fonction des conditions physico-chimiques du milieu dans une solution de NaCl (Santamarina et al., 2002).

### Structure multi-échelles

Au-delà, des études physico-chimiques, des études texturales par microscopie électronique à balayage ou en transmission (MEB, MET) ou par adsorption de gaz ont été menées sur les argiles. Les techniques d'études utilisées peuvent d'ailleurs induire des artéfacts de préparation sur la texture des échantillons. Ceux-ci sont détaillés dans le Chapitre 3 (paragraphe 3.1.3 et 3.1.4). Les différentes études ont ainsi révélé une structure multi-échelles des argiles permettant de caractériser la présence de différents éléments structuraux, chacun présentant une distribution porale :

- la porosité interfoliaire définie comme l'espace entre feuillets d'une particule ;
- la porosité inter-particulaires qui est l'espace entre particules au sein des agrégats ;
- la porosité inter-agrégats qui correspond à l'espace entre les agrégats.

Des observations microscopiques au MEB ou au MET sur différents types d'argiles (smectite, illite, kaolinite) permettent de distinguer les différents types de porosités susmentionnés (Gillott, 1979 ; Delage et Lefebvre, 1984 ; Touret et al., 1990 ; Tessier et al., 1992 ; Di Maio et Fenellif, 1994 ; Vasseur et al., 1995 ; Di Maio, 1996 ; Djéran-Maigre et al., 1998 ; Tessier et al., 1998 ; Kaufhold et al., 2013). La résolution atteinte au MEB permet de distinguer la présence de pores au sein d'amas d'agrégats (pores inter-agrégats). L'observation au MET améliorant la résolution, il est alors possible d'observer l'empilement de quelques feuillets constituant les particules permettant de localiser l'espace interfoliaire et les pores inter-particulaires.

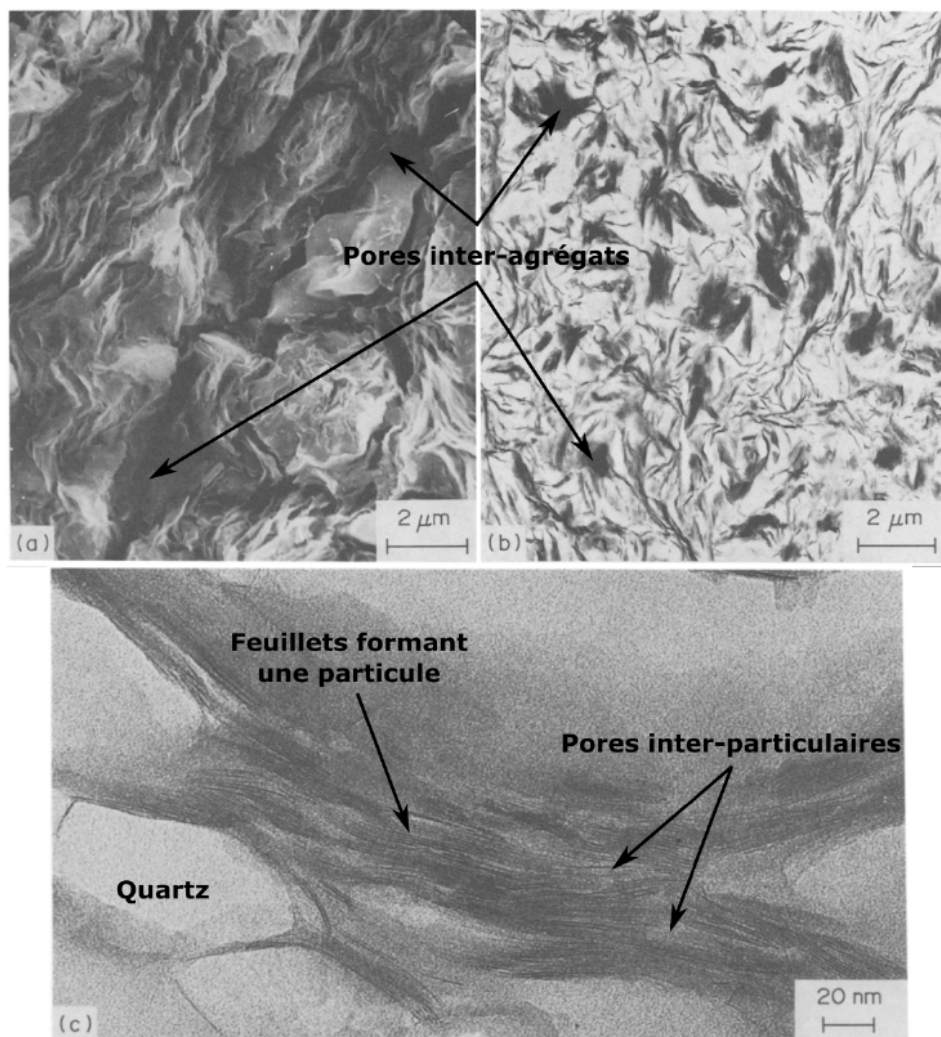


Figure 1.4 Observation microscopique de montmorillonite Wyoming (a,b) au MEB avec visualisation des pores inter-agrégats et des agrégats, et au MET avec distinction des feuillets constituant les particules (Tessier et al., 1992).

L'adsorption de gaz (azote, argon) permet également d'évaluer la porosité des argiles (Villiéras et al., 1997a ; Bardot et al., 1998 ; Michot et al., 1998). Dans le domaine de la physisorption, différentes classes standards de porosité sont définies par rapport à la molécule d'azote (Sing et al., 1985 ; Rouquerol et al., 1994) : les micropores ( $\varnothing < 2$  nm), les mésopores

( $\phi$  compris entre 2-50 nm) et les macropores ( $\phi > 50$  nm). Appliqué à notre système argileux défini avec ses pores inter-agrégats, inter-particulaires et intra-particulaires (Figure 1.5), il est possible de définir des équivalences. Il est admis que la microporosité correspond à la porosité aux extrémités latérales d'un empilement turbo-statique de feuillets, la mésoporosité à la porosité inter-particulaires et la macroporosité à la porosité inter-agrégats (Neaman et al., 2003 ; Michot et Villieras, 2006 ; Kaufhold et al., 2010).

En conclusion, les argiles et, a fortiori, les smectites sont des matériaux multi-échelles constitués d'un assemblage de différentes structures (Figure 1.5) : les couches atomiques constituant un feuillet, les feuillets formant une particule, les particules se rassemblant sous forme d'agréats (par exemple, Aylmore and Quirk (1959), Gillott (1979), Touret et al. (1990), Yong and Mohamed (1992), Vasseur et al. (1995), Yong (1999b), Suzuki et al. (2005)). Les parties suivantes cherchent à retranscrire de la façon la plus exhaustive possible les données de la bibliographie sur l'effet de l'hydratation aux différentes échelles et les réorganisations induites de la structure et de la porosité associée, en comparant si possible l'effet de paramètres communs (humidité relative, nature du cation interfoliaire par exemple).

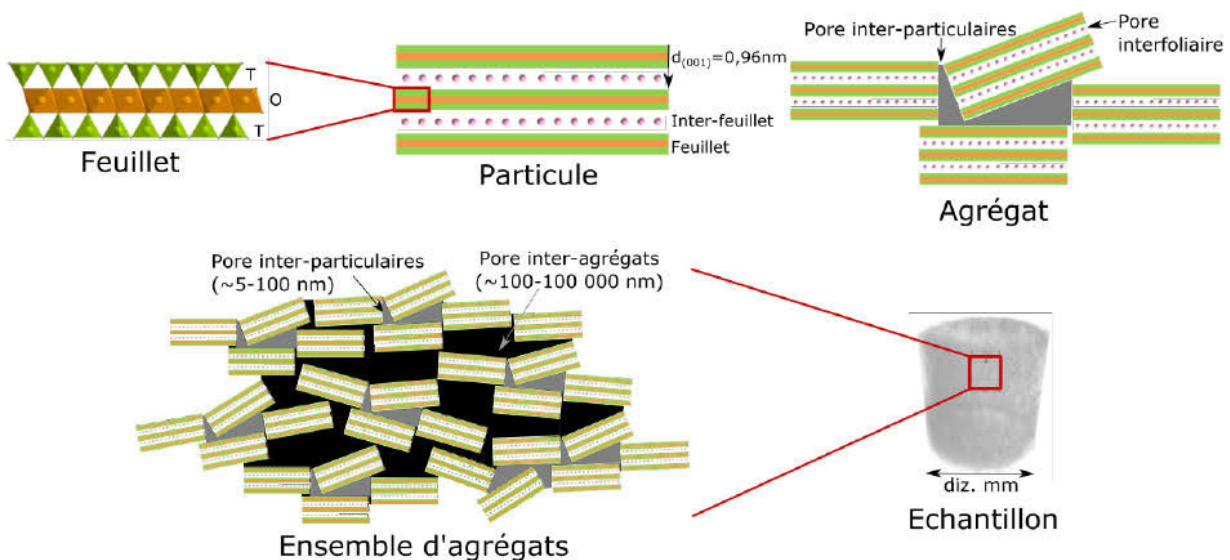


Figure 1.5 Organisation d'une smectite de l'échelle du feuillet à l'échelle de l'échantillon (d'après Aylmore and Quirk (1959), Yong and Mohamed (1992), Vasseur et al. (1995), Yong (1999b)).

## 1.2 Le gonflement des argiles de type montmorillonite à l'échelle de la particule

Le gonflement d'une montmorillonite prend son origine à l'échelle du feuillet. Ainsi, deux processus majeurs de gonflement sont évoqués dans la bibliographie pour décrire l'effet d'un contact entre smectite et eau/soluté (Norrish, 1954 ; Madsen et Müller-Vonmoos, 1989 ; Laird et al., 1995 ; Laird, 1996 ; Luckham et Rossi, 1999 ; Laird, 2006) : le gonflement cristallin



puis le gonflement osmotique, progressivement activé au fur et à mesure de l'hydratation depuis un état totalement sec.

### 1.2.1 Le gonflement cristallin

#### *Définition*

À l'état initial sec, les cations interfoliaires sont situés sur les surfaces basales au niveau des cavités hexagonales des tétraèdres. L'hydratation provoque alors une augmentation de l'espacement interfoliaire  $d(001)$  allant de la face basale supérieure d'un feuillet à celle d'un autre feuillet en fonction de l'état de saturation, du type de cation et de la charge du feuillet (quantité et localisation). Des études expérimentales ont permis de mesurer l'évolution de l'espacement interfoliaire par diffraction de rayons X (DRX) lorsque l'humidité relative du milieu augmente, ceci afin d'en déduire le nombre équivalent de couches de molécules d'eau insérées entre deux feuillets. À l'état sec l'espacement interfoliaire est d'environ 9,6 Å (feuillet 0W), 13,5 Å pour une couche de molécules d'eau (feuillet monocouche, 1W), 15,0 Å pour 2 couches (feuillet bicouche, 2W) et 18,0-18,5 Å pour 3 couches (3W) (Figure 1.6) (Nagelschmidt, 1936 ; Bradley et al., 1937 ; Norrish, 1954 ; Harward et Brindley, 1965 ; Madsen et Müller-Vonmoos, 1989 ; Cases et al., 1992 ; Sato et al., 1992b ; Bérend et al., 1995 ; Laird, 1996 ; Cases et al., 1997 ; Bihannic, 1998 ; Bihannic et al., 2001 ; Ferrage, 2004 ; Laird, 2006 ; Villar, 2007 ; Likos et Wayllace, 2010). Cette variation discrète de l'espacement interfoliaire jusqu'à 20 Å définit le gonflement cristallin.

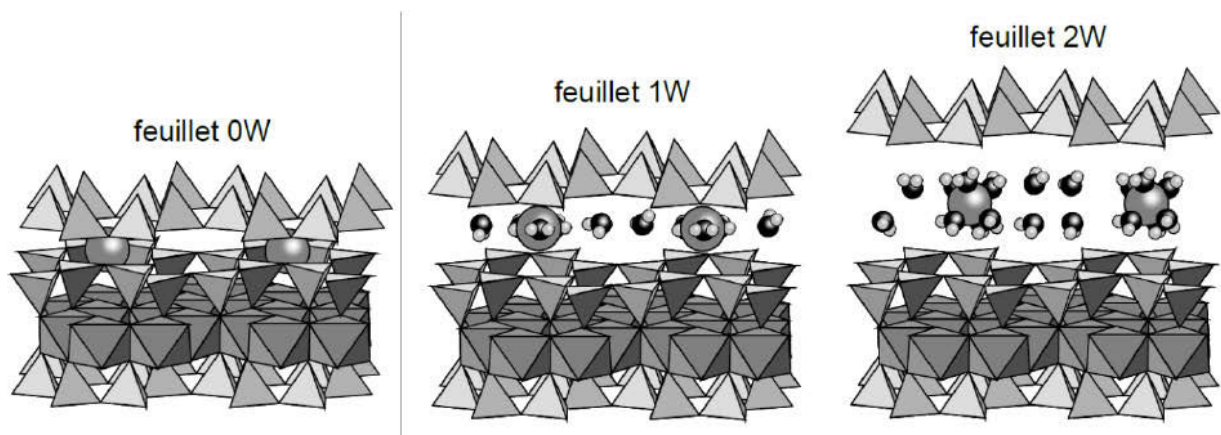


Figure 1.6 Représentation des états d'hydratation d'une smectite avec localisation du cation interfoliaire et de sa sphère d'hydratation dans le plan médian (1W) et en coordination octaédrique (2W) et de l'état déshydraté (0W) (d'après Ferrage (2004)).

#### *Forces d'interaction mises en jeu*

Plusieurs auteurs ont contribué à montrer que le gonflement cristallin correspond à un équilibre entre plusieurs forces attractives et répulsives (Norrish, 1954 ; Pons et al., 1982 ;

Laird et al., 1995 ; Laird, 1996 ; Laird, 2006). Le potentiel attractif est représenté par l'attraction électrostatique dipôle-dipôle entre les cations interfoliaires et les faces basales des feuillets (globalement chargées négativement du fait des substitutions isomorphiques), et les interactions de van der Waals entre feuillets adjacents. Le potentiel répulsif est constitué par l'énergie d'hydratation des cations interfoliaires et dans une moindre mesure celles des surfaces chargées négativement des feuillets. L'insertion d'une sphère d'hydratation autour des cations a lieu lorsque l'énergie d'hydratation des cations est supérieure aux forces attractives (Norrish, 1954 ; Yong, 1999b ; Laird, 2006).

À partir de considérations thermodynamiques (Sposito, 1972), certains auteurs, tels Agus et Schanz (2008) et Liu (2013), proposent une loi (équation (1.2)) tenant compte des forces d'attraction entre cations interfoliaires et feuillets chargés négativement, des interactions de van der Waals entre feuillets, des forces répulsives résultant de l'hydratation des cations et des surfaces chargées des feuillets. Cette loi de décroissance de la pression cristalline correspond à la diminution des forces d'hydratation au fur et à mesure du processus d'hydratation des cations/feuillets (Laird et al., 1995). Cette loi est déterminée à partir de courbe de rétention ou d'isothermes de sorption d'eau car l'état d'hydratation d'un sol dans ces conditions représente un cas idéal (Liu, 2013).

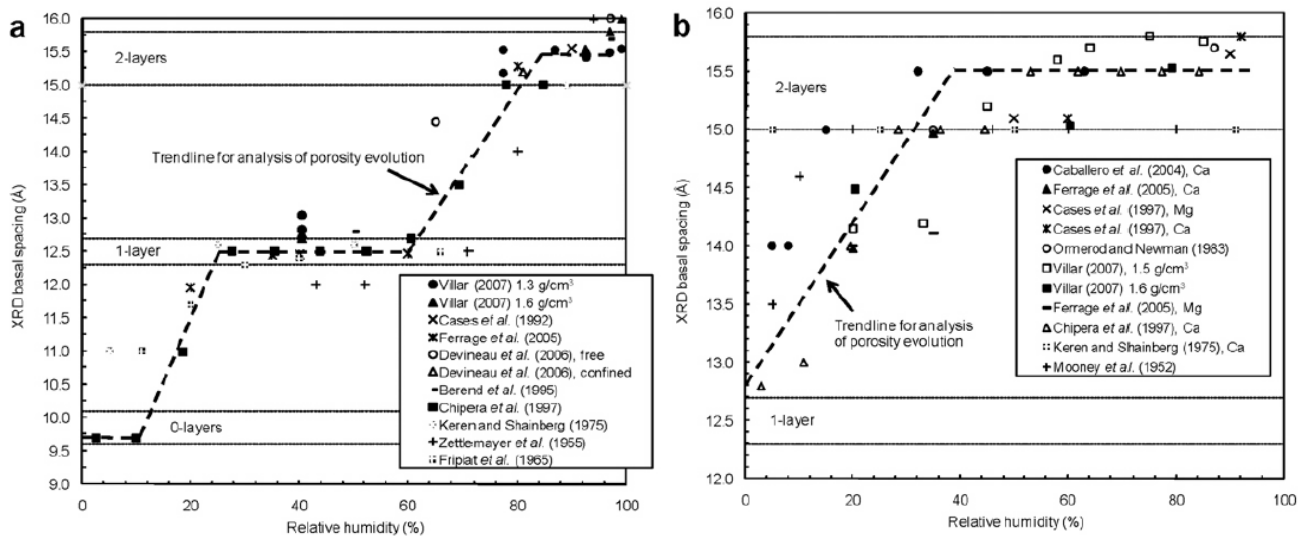
$$P_{CSS} = k \exp\left(\frac{-h}{l}\right) \quad (1.2)$$

avec  $h$ , l'espacement entre deux particules et,  $k$  et  $l$ , deux constantes déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption de la bentonite considérée.

### ***Influence du cation interfoliaire***

Dans le cas de smectites sodiques (Figure 1.7a), les transitions de 0W, à 1W, puis 2W et 3W ont lieu lorsque l'humidité relative du milieu augmente de 0% à 90% (Zettlemoyer et al., 1955 ; Fripiat et al., 1965 ; Keren et Shainberg, 1975 ; Cases et al., 1992 ; Bérend et al., 1995 ; Laird et al., 1995 ; Chipera et al., 1998 ; Ferrage et al., 2005a ; Devineau et al., 2006 ; Villar, 2007). La transition 0-1W s'effectue autour de 10-30% d'humidité relative (HR) tandis que la transition 1-2W a lieu autour de 60-80% d'humidité relative. Quant aux smectites calcique, magnésienne ou calco-magnésienne (Figure 1.7b), elles sont toujours hydratées avec un état 1W et à partir de 30% d'humidité relative un état stable 2W devient prépondérant (Mooney et al., 1952 ; Keren et Shainberg, 1975 ; Ormerod et Newman, 1983 ; Cases et al., 1997 ; Chipera

et al., 1998 ; Caballero et al., 2004 ; Ferrage et al., 2005b ; Ferrage et al., 2007 ; Villar, 2007). Dans le cas de smectite potassique, l'espacement interfoliaire augmente linéairement de 0W à 1W de 0% à 80% d'humidité relative (Harward et Brindley, 1965 ; Ferrage et al., 2005a).



**Figure 1.7** Evolution de l'espacement basal de (a) bentonites sodiques et de (b) bentonites calciques ou magnésiennes à partir de mesures DRX en atmosphère à humidité contrôlée. Les lignes verticales indiquent les limites des états d'hydratation : 0W (9,6-10,1 Å), 1W (12,3-12,7 Å), 2W (15,0-15,8 Å). Les lignes en pointillé indiquent la tendance entre les différents états d'hydratation (d'après Likos et Wayllace (2010)).

Ainsi, les gammes de transition d'humidité relative varient entre ions monovalents et divalents (Likos et Wayllace, 2010). Ces différences d'état d'hydratation sont en relation directe avec l'affinité des cations à l'eau (Norrish, 1954 ; Keren et Shainberg, 1975 ; Pons et al., 1982 ; Ferrage et al., 2005a). Cette affinité peut être définie par le potentiel ionique du cation considéré qui correspond au rapport entre valence et rayon ionique. Il vaut 0,7 ; 1,0 ; 2,0 et 2,8 pour  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  respectivement. Ainsi, plus le potentiel ionique augmente, plus le cation s'hydrate facilement, ce qui explique que les smectites calciques et magnésiennes s'hydratent à plus faible humidité relative que les smectites sodiques.

### 1.2.2 Le gonflement osmotique

#### Définition

Au-delà de 20 Å et d'un gonflement cristallin équivalent à 3-4W, le gonflement se mettant en place en solution diluée est qualifié de gonflement osmotique (Norrish, 1954). L'espacement interfoliaire devient d'ailleurs directement supérieur à 40 Å et progresse ensuite linéairement avec l'augmentation de la teneur en eau (Figure 1.8). Il correspond à la mise en place de forces osmotiques répulsives lorsque le système se rapproche de la saturation, celles-ci agissant à plus grandes distances que les forces intervenant dans le gonflement cristallin.

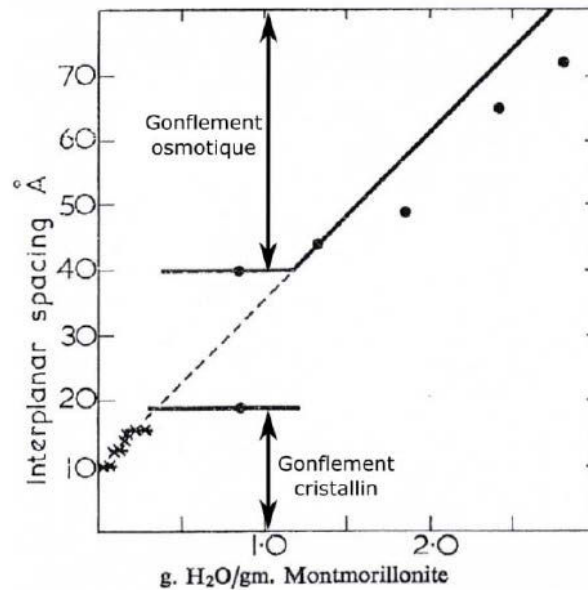


Figure 1.8 Transition entre le gonflement cristallin (espacement interfoliaire  $< 20 \text{ \AA}$ ) et le gonflement osmotique (espacement interfoliaire  $> 40 \text{ \AA}$ ) d'une montmorillonite sodique (Norrish, 1954).

### ***Théorie de la double couche diffuse***

Lorsque l'espacement interfoliaire augmente pour entrer dans le domaine du gonflement osmotique, les cations diffusent de la surface négative des particules vers la solution porale où la concentration ionique est moins élevée formant une double couche diffuse (double diffuse layer, DDL). La mise en place de cette DDL a été formalisée par Gouy (1910) et Chapman (1913). La répartition théorique des contre-ions (cations ici) par rapport à la distance  $x$  de la surface du feuillet est prédite à partir d'une loi de décroissance exponentielle du potentiel électrique  $\psi$  :

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (1.3)$$

avec  $\psi_0$ , le potentiel de surface (V) et  $\kappa^{-1}$ , l'épaisseur de la double couche diffuse (m).

La relation (1.4), correspondant à l'épaisseur de la double couche diffuse  $\kappa^{-1}$ , peut être admise, elle n'est valable que pour certaines distances de la surface chargée et de faibles valeurs de potentiel (Luckham et Rossi, 1999) :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r RT}{F^2 \sum_{i=n} C_i v_i^2}} \quad (1.4)$$

avec  $\epsilon_r$ , la constante diélectrique du milieu (F/m) ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $R=8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) ;  $T$ , la température (K) ;  $F$ , la constante de Faraday ( $F=96485,3 \text{ C/mol}$ ) ;  $C_i$ , la concentration de l'électrolyte  $i$  de la solution ( $\text{mol/m}^3$ ) et  $v_i$ , la valence de l'électrolyte  $i$ .

De l'équation (1.4), il en est déduit que lorsque la concentration en électrolyte et/ou la valence des cations augmentent, l'épaisseur de la double couche diminue (Figure 1.9a) ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux présentés dans le prochain sous-paragraphe. Néanmoins, la théorie de Gouy-Chapman surestimant la concentration ionique pour des potentiels élevés, Stern (1924) introduit à la surface du feuillet une couche de cations d'épaisseur fixe, équivalente au diamètre d'un cation hydraté avec sa sphère d'hydratation en excluant les anions. Ceci diminue linéairement le potentiel électrique qui reprend ensuite sa décroissance exponentielle après la couche dite de Stern (Figure 1.9b). Cette diminution linéaire du potentiel est équivalente à la quantité de charges neutralisées par la couche de Stern.

De plus, lorsque deux nuages diffus de cations entrent en contact, une force répulsive d'origine osmotique s'établit. La pression de gonflement résultante correspond à l'addition des pressions osmotiques répulsives ( $P_{DDL}$ ) et des pressions électrostatiques attractives de van der Waals ( $P_{vdW}$ ). Elles peuvent être formalisées par les équations suivantes basées sur les théories de Gouy-Chapman et DLVO (Komine et Ogata, 1994, 1996, 2003 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Liu, 2013) :

$$P_{DDL} = 2cRT(\cosh(y^m) - 1) \quad (1.5)$$

avec  $c$ , la concentration ionique et  $y^m$ , le potentiel à mi-distance entre deux feuillets ;

$$P_{vdW} = \frac{A_h}{6\pi} \left( \frac{1}{h^3} - \frac{1}{(h + D_p)^3} + \frac{1}{(h + 2D_p)^3} \right) \quad (1.6)$$

avec  $A_h$ , la constante de Hamaker ;  $h$ , l'épaisseur de la double couche diffuse et  $D_p$ , l'épaisseur d'une particule.

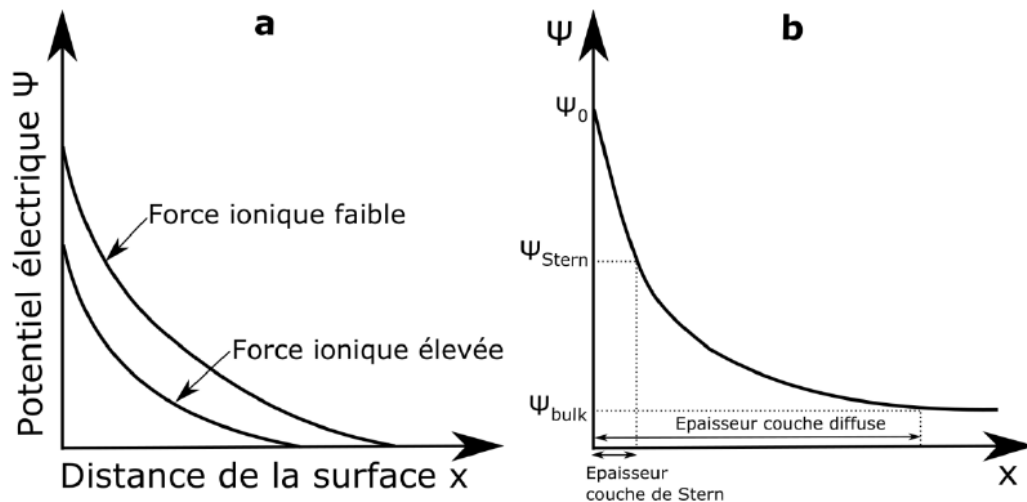


Figure 1.9 Évolution du potentiel électrique face à une surface chargée négativement : (a) diminution de l'épaisseur de la couche diffuse avec l'augmentation de la force ionique de la solution et (b) diminution linéaire du potentiel dans la couche de Stern puis diminution exponentielle avant d'atteindre le potentiel de la solution poreuse.

### ***Influence de la force ionique***

Le phénomène de gonflement osmotique est dépendant de la concentration, cet aspect a été évoqué dans le paragraphe précédent. Le gonflement osmotique ne se développe qu'en milieu peu concentré en soluté (Figure 1.10). Lorsque la force ionique devient importante ( $>10^{-1}M$ ), l'interaction entre feuillets devient attractive se limitant à un espacement interfoliaire équivalent à  $\sim 2W$  (Van Olphen, 1951 ; Norrish, 1954 ; Quirk et Schofield, 1955 ; van Olphen, 1964 ; Slade et al., 1991 ; Zhang et al., 1995 ; Suzuki et al., 2005).

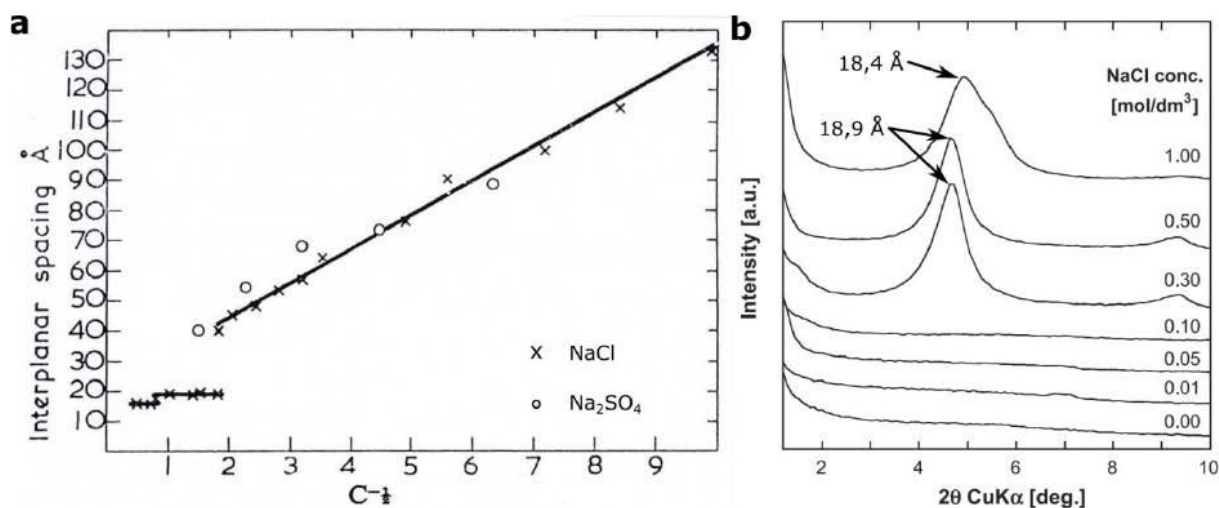


Figure 1.10 Influence de la concentration sur l'espacement interfoliaire (a) de montmorillonites Wyoming Na (Norrish, 1954) et (b) d'une Kunipia-F (Suzuki et al., 2005).

### ***Influence du cation interfoliaire sur la morphologie des particules et relation avec le développement de forces osmotiques***

À l'état sec, les particules sont constituées d'un nombre initial de feuillets (plusieurs dizaines (Tableau 1.1)) et celui-ci diminue lorsque l'humidité relative du milieu/échantillon augmente (Figure 1.11 et Tableau 1.3) (Norrish, 1954 ; Cases et al., 1992 ; Bérend et al., 1995 ; Cases et al., 1997 ; Saiyouri et al., 2004 ; Perdrial et Warr, 2011). À saturation en milieu dilué ou proche de la saturation en atmosphère contrôlée ( $0,9 < P/P_0 < 1$ ), la nature du cation intervient puisque les particules possédant des ions divalents, Mg ou Ca, ou monovalents, K, sont constituées d'un nombre de feuillets plus important que celles possédant des ions monovalents comme Na et Li (Tableau 1.3 et Figure 1.12) (Quirk, 1968 ; Pons et al., 1982 ; Schramm et Kwak, 1982 ; Cases et al., 1992 ; Bérend et al., 1995 ; Cases et al., 1997 ; Segad et al., 2012a ; Segad et al., 2012b).

Tableau 1.3 Évolution du nombre de feuillets par particule d'une montmorillonite Wyoming en fonction du cation interfoliaire après immersion dans l'eau (Bérend et al., 1995) et en sous-saturation (Cases et al., 1997).

| Cation interfoliaire              | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|
| Nombre de feuillets par particule | 9               | 8               | 18             | 18               | 8-10             |

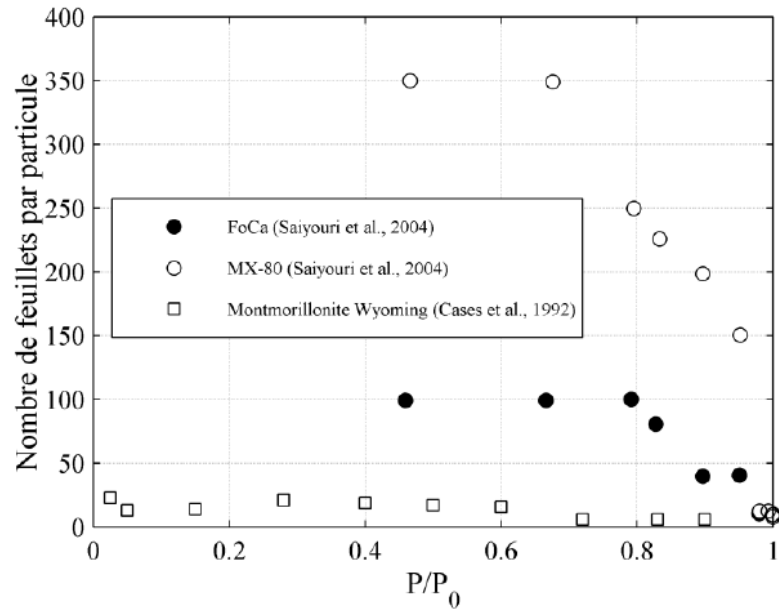


Figure 1.11 Évolution du nombre de feuillets en fonction de la pression partielle du milieu de bentonites compactées FoCa et MX80 et d'une montmorillonite sodique du Wyoming en volume libre (Cases et al., 1992 ; Saiyouri et al., 2004).

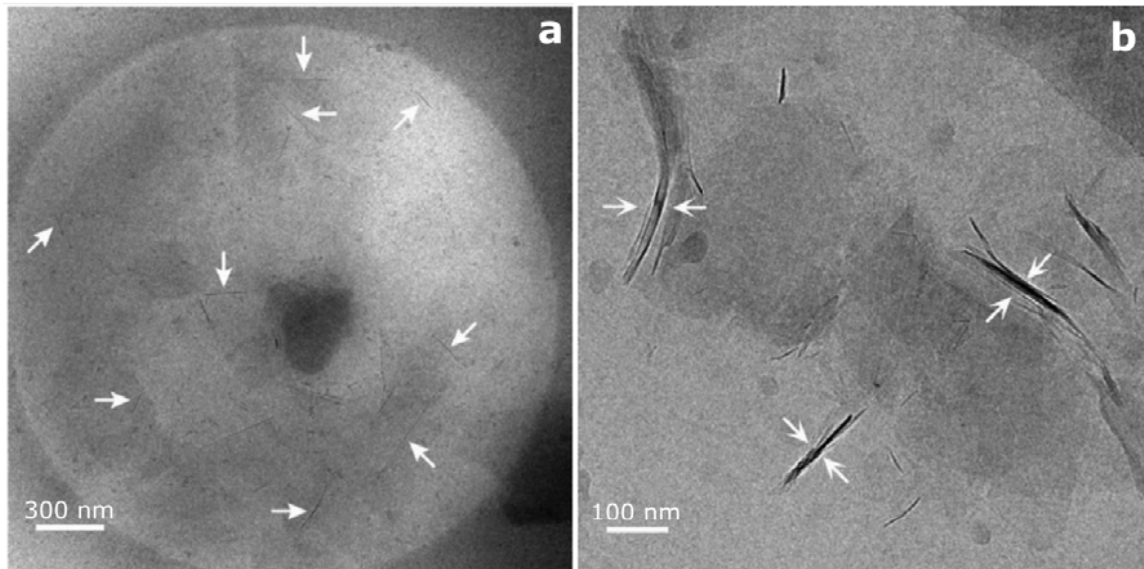


Figure 1.12 Différence de taille des particules entre (a) une montmorillonite Na constituée de feuillets isolés et (b) une montmorillonite Ca avec des particules formées de plusieurs feuillets (image au cryo-MET de suspension de montmorillonite dans de l'eau distillée) (Segad et al., 2012a).

Cette différence dans l'évolution de nombre de feuillets par particule s'expliquerait par le développement de forces osmotiques localisées dans le domaine intra-particulaire (espace interfoliaire) et/ou dans le domaine inter-particulaires en fonction de la nature du cation interfoliaire. Ainsi, dans le cas des smectites sodiques, il y a développement de phénomènes osmotiques entre feuillets des particules et non seulement entre particules (Norrish, 1954 ; Suzuki et al., 2005 ; Holmboe et al., 2012), contrairement aux smectites calciques où il n'y a pas de phénomènes osmotiques intra-particulaires observés (Cases et al., 1997 ; Holmboe et

al., 2012). Par contre, ceux-ci interviennent tout de même dans le domaine inter-particulaires avec les smectites calciques (Blackmore et Miller, 1961 ; Quirk, 1968 ; Madsen et Müller-Vonmoos, 1989 ; Segad et al., 2010 ; Liu, 2013). Ceci a pour conséquence une subdivision des particules en particules plus petites (Laird, 2006) allant même jusqu'à une subdivision en particules constituées de 1 à 2 feuillets seulement dans le cas d'un système dilué (Yong, 1999a). Ainsi, Young (1999b) établit même que le phénomène de gonflement osmotique en milieu dilué ( $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ ) s'établit dès trois couches d'eau interfoliaire alors qu'il est habituellement défini au-delà de 40 Å par Norrish (1954).

Ce paragraphe s'est attaché à l'étude de l'interaction entre feuillets argileux de type montmorillonite ainsi qu'aux paramètres l'influençant (humidité relative du milieu, cation interfoliaire ou force ionique en milieu dilué). Les argiles étant des minéraux multi-échelles, il s'agit maintenant d'étudier le gonflement macroscopique des argiles en milieu contraint spécifiquement.

### **1.3 Le gonflement des argiles de type montmorillonite à l'échelle macroscopique**

L'hydratation engendre un gonflement macroscopique quantifiable soit par le potentiel de gonflement (volume libre), soit par la pression de gonflement (volume contraint).

L'objectif de ce paragraphe consiste plus particulièrement à étudier l'effet de l'hydratation sur l'évolution du gonflement à volume constant (pression de gonflement), à identifier les paramètres pouvant l'influencer (humidité relative du milieu, masse volumique sèche initiale, cation interfoliaire, etc.) et à s'intéresser aux réorganisations de la microstructure induites. En préambule, un récapitulatif est établi sur les différentes manières de déterminer le gonflement macroscopique (potentiel de gonflement, pression de gonflement).

#### **1.3.1 Méthodes de mesure du gonflement macroscopique**

Différents types d'essais œdométriques peuvent être mis en œuvre en mécanique des sols afin de caractériser le comportement d'un sol lors de son humidification. Ces essais œdométriques sont des essais standardisés définis par des normes AFNOR (Association Française de NORMALISATION), ou ASTM (American Society for Testing and Material) par exemple. L'étude de divers paramètres a lieu sur des échantillons de taille centimétrique. Trois méthodes standardisées présentées ci-dessous permettent de déterminer le comportement macroscopique (AFNOR, 1995 ; ASTM, 2014).



### ***Méthode à gonflement libre***

Initialement l'éprouvette de sol soumise au chargement du piston est humidifiée. Le potentiel de gonflement correspond au rapport de la déformation verticale maximale sur la hauteur initiale. Ensuite, l'essai est poursuivi par paliers successifs de chargement afin de ramener l'éprouvette à sa taille initiale : la pression verticale nécessaire correspond à la pression de gonflement du sol.

### ***Méthode sous charge constante***

Quatre éprouvettes au moins sont soumises à un chargement vertical initial différent, puis humidifiées afin de déterminer le potentiel de gonflement. Une interpolation linéaire à partir de la courbe du potentiel de gonflement en fonction du chargement vertical permet de définir la charge verticale appliquée pour laquelle la déformation de l'éprouvette est nulle, la valeur définie correspond à la pression de gonflement.

### ***Méthode à volume constant***

Il s'agit de maintenir constant le volume d'une éprouvette durant l'humidification. Pour cela, diverses méthodes peuvent être appliquées.

Une première consiste à maintenir le volume constant au cours de l'humidification en adaptant la charge verticale pour bloquer toute déformation de l'éprouvette. Le chargement total ainsi appliqué permet de déterminer la pression de gonflement du sol (Tang et al., 2011 ; Villar et al., 2012).

Une autre procédure consiste à bloquer le déplacement du piston de la cellule dans un bâti et à placer un capteur de force entre les deux afin que la force exercée par le sol lors de l'humidification se reporte dessus (Figure 1.13). L'évolution de la pression de gonflement peut alors être suivie au cours du temps (Oscarson et al., 1990 ; Komine et Ogata, 2003 ; Imbert et Villar, 2006 ; Karnland et al., 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Harjupatana et al., 2015). Plus précisément, il s'agit d'une cellule œdométrique de diamètre et hauteur variables à la base de laquelle le fluide circule.

Dans les paragraphes suivants, l'influence de divers paramètres sur le gonflement est étudiée et ceci concerne principalement le gonflement à volume constant puisqu'il s'insère plus particulièrement dans le contexte de l'étude visant à mieux comprendre le comportement des argiles en milieu confiné.

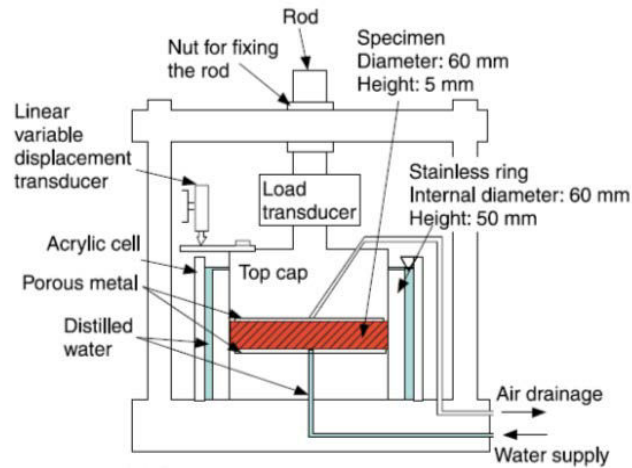


Figure 1.13 Schéma d'un dispositif d'essai de gonflement à volume constant avec injection de la solution par la face inférieure de l'échantillon (Komine et Ogata, 2003).

### 1.3.2 Influence du chemin d'hydratation sur le gonflement

Une argile ayant une faible teneur en eau peut être hydratée de deux manières différentes :

- une hydratation directe par une phase liquide sans contrôle des états de saturation intermédiaires jusqu'à la saturation totale de l'éprouvette ;
- une hydratation progressive par phase vapeur permettant un contrôle des états intermédiaires de saturation de l'éprouvette jusqu'à son éventuelle saturation totale. L'équilibre en phase vapeur consiste à faire varier l'humidité relative/la succion du milieu grâce à des solutions salines par exemple.

#### *Hydratation en phase liquide*

Lors de l'hydratation d'une argile gonflante par une phase liquide (solution aqueuse), un profil caractéristique de pression de gonflement en fonction du temps (Figure 1.14) est observé pour des argiles suffisamment compactées (cf. paragraphe 1.3.3). La pression de gonflement augmente très rapidement après le début de l'hydratation jusqu'à un premier pic avant de chuter légèrement (quelques pour cents), pour ensuite augmenter à nouveau jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation (Pusch, 1982, 1987 ; Imbert et Villar, 2006 ; Herbert et al., 2008 ; Villar et Lloret, 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Gens et al., 2011 ; Nishimura et al., 2012 ; Ye et al., 2013 ; Harjupatana et al., 2015). Ces observations sont valables quand l'éprouvette a une faible teneur en eau initiale, lorsque celle-ci augmente alors le caractère non monotone du développement de la pression de gonflement peut disparaître (Komine et Ogata, 1994).

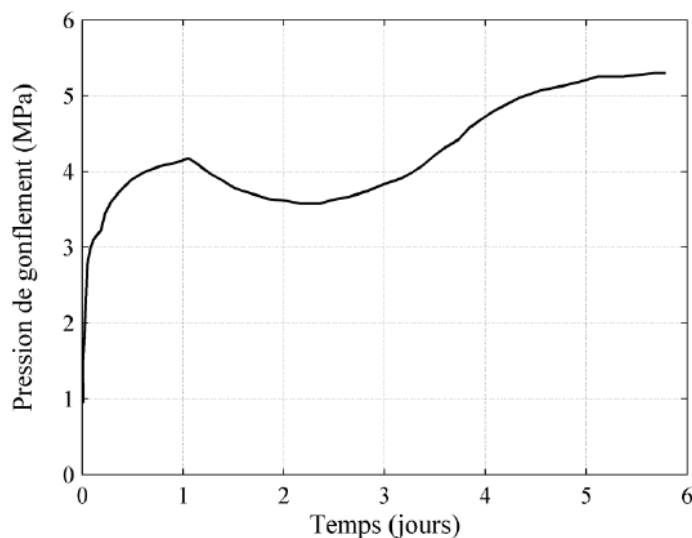


Figure 1.14 Évolution de la pression de gonflement en fonction du temps d'une éprouvette de bentonite MX80 de masse volumique sèche initiale  $1,75 \text{ Mg/m}^3$  (Pusch, 1982).

### *Hydratation en phase vapeur*

#### *Evolution en fonction du temps*

Contrairement à la cinétique de gonflement décrite lors d'une hydratation en phase liquide, lors de l'hydratation progressive en phase vapeur, la pression de gonflement (Figure 1.15) augmente de façon monotone jusqu'à atteindre une valeur stable (Likos et Wayllace, 2010 ; Tang et al., 2011 ; Wang et al., 2014). Le temps nécessaire pour atteindre la valeur stabilisée est également plus long que lors de l'hydratation directe par une solution. Par ailleurs, l'hydratation progressive en phase vapeur par paliers d'hydratation successifs conduit à une pression de gonflement au moins égale à celle induite suite à une hydratation directe ; le nombre et la valeur des paliers de succion influent peu sur la valeur à succion nulle (saturation totale) (Tang et al., 2011).

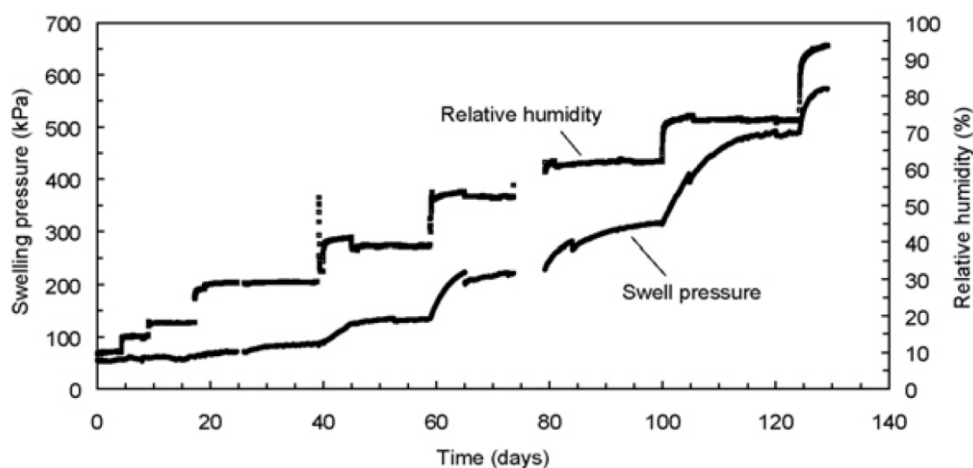


Figure 1.15 Evolution de la pression de gonflement à volume constant en fonction du temps et de l'humidité relative (Likos et Wayllace, 2010).

### Évolution en fonction de la succion

En représentant l'état de contrainte stabilisé en fonction de la succion (Figure 1.16), un comportement non linéaire est observé lorsque la succion (équivalent à l'humidité relative) diminue avec une augmentation de la pression de gonflement suivie d'une diminution (Alonso et al., 1999), puis éventuellement une nouvelle augmentation est possible (Lloret et al., 2003 ; Villar et Lloret, 2008). D'un point de vue mécanique, à partir d'une certaine succion la pression de gonflement atteint un pic car la résistance des agrégats/particules diminue (Pusch, 1982, 1987).

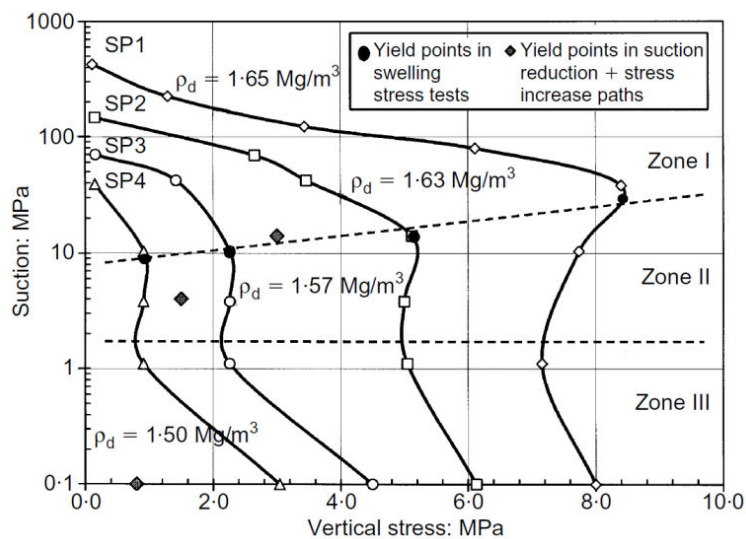


Figure 1.16 Chemin de contrainte lors de l'hydratation à volume constant d'une bentonite FEBEX à différentes masses volumiques sèches initiales (Lloret et al., 2003).

### Evolution de la pression de gonflement et transferts liquide/vapeur

La cinétique de la pression de gonflement en fonction du temps d'une éprouvette hydratée en phase liquide et en phase vapeur varie (monotonie ou non) (cf. paragraphe 1.3.2). Dans le cas de l'hydratation initiale en phase liquide, il y est suggéré dans la bibliographie que l'éprouvette est soumise à deux phases d'hydratation séparées par un front (Pusch et Yong, 2003 ; Cui et al., 2008 ; Ye et al., 2009 ; Wang et al., 2013) : un transfert d'eau liquide dans la partie inférieure et un transfert en phase vapeur dans la partie supérieure au-dessus du front d'hydratation. Ceci pourrait alors expliquer le profil non-monotone de la pression de gonflement en relation avec l'évolution de la texture de l'éprouvette en-dessous et au-dessus du front d'hydratation.

### 1.3.3 Influence de la masse volumique sèche initiale sur le gonflement

Quel que soit le chemin d'hydratation (Figure 1.16, Figure 1.17 et Figure 1.18), la masse volumique sèche joue un rôle déterminant sur la pression de gonflement dont la valeur

stabilisée est d'autant plus élevée que la masse volumique sèche est grande (Oscarson et al., 1990 ; Suzuki et al., 1992 ; Komine et Ogata, 1996, 2003 ; Lloret et al., 2003 ; Hoffmann et al., 2007 ; Lloret et Villar, 2007 ; Karnland et al., 2008 ; Villar et Lloret, 2008 ; Likos et Wayllace, 2010 ; Gens et al., 2011 ; Villar et al., 2012 ; Kaufhold et al., 2015).

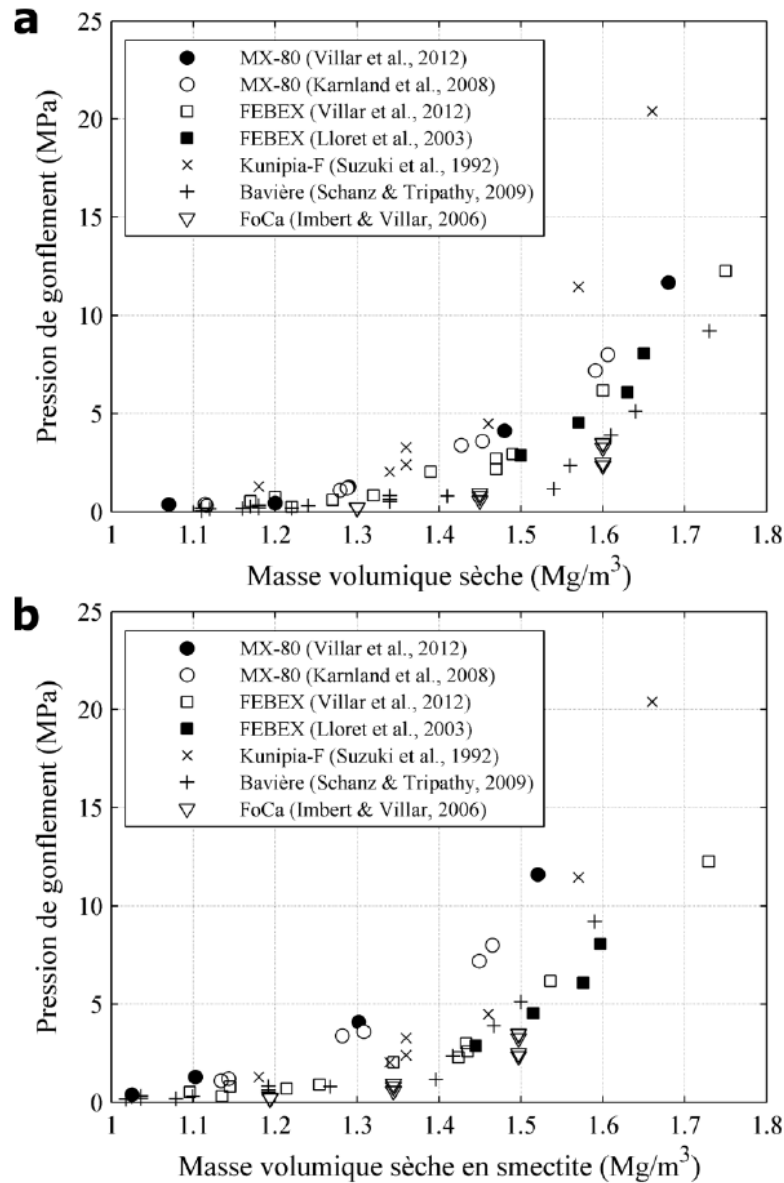


Figure 1.17 Évolution de la pression de gonflement en fonction (a) de la masse volumique sèche initiale et (b) de la masse volumique sèche initiale en smectite pour différentes bentonites (Komine et Ogata, 2003 ; Imbert et Villar, 2006 ; Karnland et al., 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Likos et Wayllace, 2010 ; Villar et al., 2012).

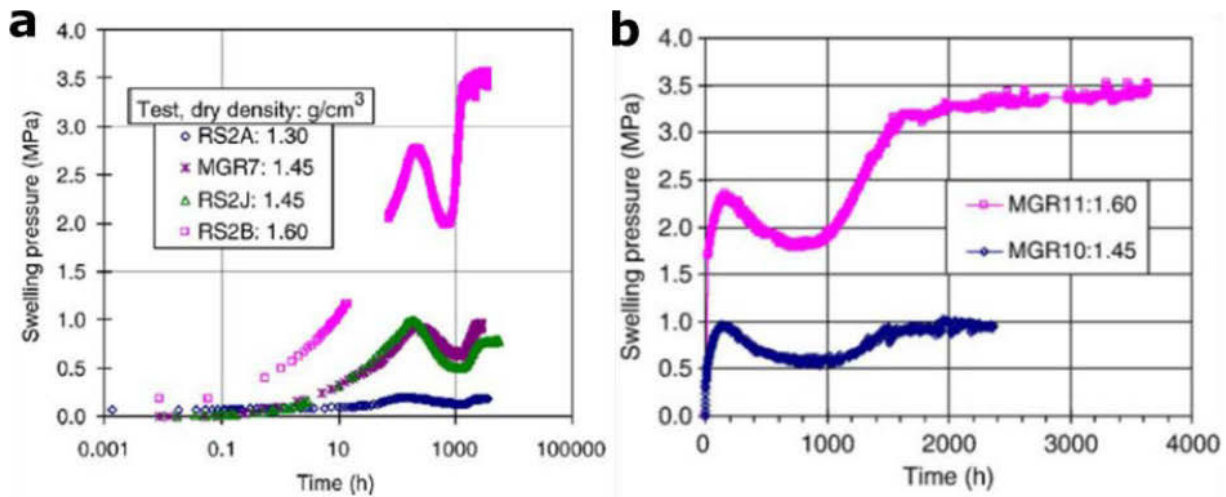


Figure 1.18 Influence de la masse volumique sèche d'une bentonite FoCa sur (a) les valeurs au pic et stabilisée et sur (b) le temps de stabilisation de la pression de gonflement, tous d'autant plus élevés que la densité augmente (Imbert et Villar, 2006).

Lorsque l'éprouvette est hydratée directement en phase liquide (Figure 1.18a), l'intensité du pic de pression de gonflement et la diminution pour atteindre le creux sont d'autant plus importantes que la masse volumique sèche initiale est élevée (Imbert et Villar, 2006 ; Schanz et Tripathy, 2009). De plus, lorsque la masse volumique augmente, la stabilisation de la pression de gonflement en fin d'essai est d'autant plus longue (Figure 1.18b). En effet, le temps nécessaire pour arriver à la stabilisation du gonflement est d'autant plus longue que les éprouvettes sont denses car leur conductivité hydraulique est d'autant plus faible et donc l'adsorption d'eau plus lente (Villar et al., 2012). Par ailleurs, le profil de gonflement non-monotone n'est pas observé systématiquement. Schanz and Tripathy (2009) ont montré, sur des échantillons de bentonite de Bavière, qu'à faible masse volumique ( $< 1,2 \text{ Mg/m}^3$ ) un profil monotone de pression de gonflement est enregistré et qu'il devient non-monotone à masses volumiques plus élevées ( $> 1,3 \text{ Mg/m}^3$ ). Pusch (1987) évoque également qu'à masse volumique élevée ( $> 2,0 \text{ Mg/m}^3$ ) le comportement non-monotone peut disparaître.

### 1.3.4 Influence de la teneur en smectite sur le gonflement

Il est observé dans le cas de mélange bentonite/sable que la teneur en bentonite influe sur le gonflement (Nayak et Christensen, 1971 ; Komine et Ogata, 2003 ; Karnland et al., 2008). Dans l'étude de Komine and Ogata (2003), la proportion en bentonite d'un même type de mélange bentonite/sable a une influence sur la pression de gonflement à une masse volumique donnée, elle augmente d'autant plus que la teneur en bentonite est élevée (Figure 1.19).

À partir des résultats présentés dans la Figure 1.17a et de la teneur en smectite des bentonites considérées (Tableau 1.4), il est possible de conclure que la proportion en smectite pourrait

influencer la pression de gonflement des différentes bentonites considérées. Néanmoins, en exprimant la pression de gonflement non pas en fonction de la masse volumique sèche des bentonites mais en fonction de la masse sèche en smectite (Figure 1.17b), cette ambiguïté peut être levée. Ainsi, à une masse volumique sèche donnée, des différences de pressions de gonflement sont toujours observables. Ceci indique qu'un autre facteur que la teneur en smectite de la bentonite intervient dans la valeur de la pression de gonflement (cf. paragraphe 1.3.6 sur l'effet du cation interfoliaire).

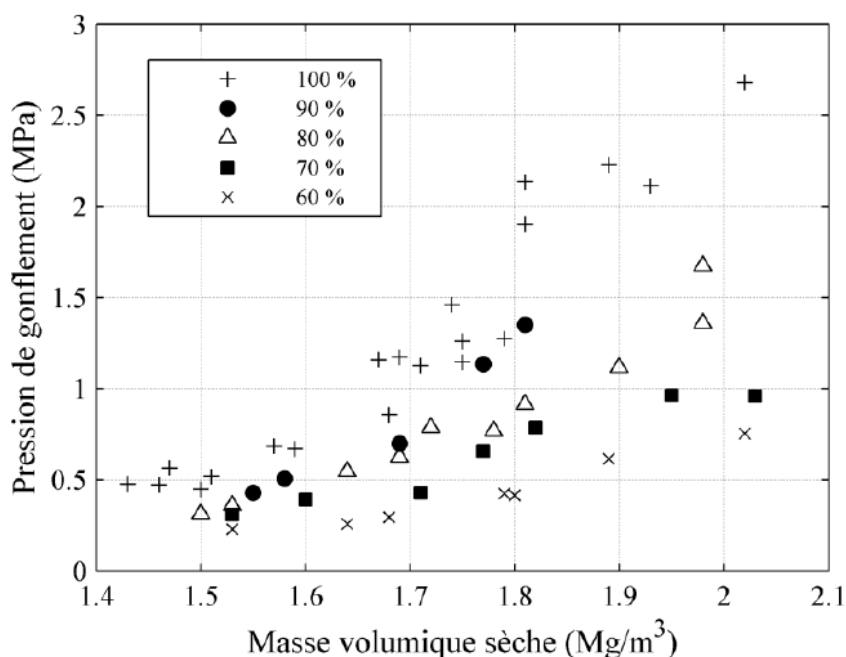


Figure 1.19 Augmentation de pression de gonflement avec l'augmentation de masse volumique sèche et la teneur en bentonite d'un mélange bentonite/sable (Komine et Ogata, 2003).

Tableau 1.4 Teneur en phase gonflante et interstratification éventuelle des argiles employées par les études de la Figure 1.17.

| Type d'échantillon   | Teneur en argile (smectite) (%) | Interstratification fraction argileuse (%) | Ion interfoliaire majoritaire (minoritaire) | Références                 |
|----------------------|---------------------------------|--|---|----------------------------|
| MX80                 | 83                              | 7-8 (illite)                               | Na (Ca, Mg)                                 | Karnland et al. (2008)     |
| FEBEX                | 93                              | 10-15 (illite)                             | Ca, Mg, Na                                  | Villar et al. (2012)       |
| Bentonite de Bavière | 80                              | -  | Ca, Mg (Na)                                 | Schanz and Tripathy (2009) |
| Kunipia-F            | 99                              | 0  | Na  | Sato and Suzuki (2003)     |
| FoCa                 | 85                              | 50 (kaolinite)                             | Ca  | Saiyouri et al. (2004)     |

### **1.3.5 Influence de la force ionique et des conditions acido-basiques sur le gonflement**

#### ***Influence de la force ionique***

La diminution de la force ionique se traduit par une augmentation de la teneur en eau des argiles gonflantes (Aylmore et Quirk, 1962 ; Tessier et al., 1992) ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par une tendance à la hausse du gonflement (pression ou potentiel de gonflement) (Warkentin et Schofield, 1962 ; Pusch, 1982 ; Di Maio et Fenellif, 1994 ; Di Maio, 1996 ; Studds et al., 1998 ; Komine et Ogata, 2003 ; Musso et al., 2003 ; Di Maio et al., 2004 ; Karnland et al., 2006 ; Karnland et al., 2007 ; Lloret et Villar, 2007 ; Herbert et al., 2008 ; Komine et al., 2009).

Dans une étude sur différentes bentonites Karnland et al. (2006) mettent en évidence cet effet de la concentration en soluté sur différents matériaux gonflants. (Figure 1.20). Cette étude montre, en plus de la diminution de la pression de gonflement à volume constant avec l'augmentation de la force ionique, que l'influence de la force ionique est observée quel que soit le cation interfoliaire Na ou Ca. Komine et al. (2009) sont arrivés au même type de conclusions dans une étude similaire sur différentes bentonites en indiquant également que lorsque la masse volumique augmente, alors l'espace entre feuillets argileux diminue ce qui a pour conséquence de diminuer l'effet de la force ionique. De plus, la variation du gonflement due à la modification de la force ionique avec des solutions de type NaCl ou CaCl<sub>2</sub>, est un phénomène réversible en appliquant à nouveau la force ionique initiale (Musso et al., 2003 ; Karnland et al., 2007). Ceci met donc en évidence que l'évolution de la pression de gonflement est due à une différence de potentiel osmotique entre solution et échantillon.



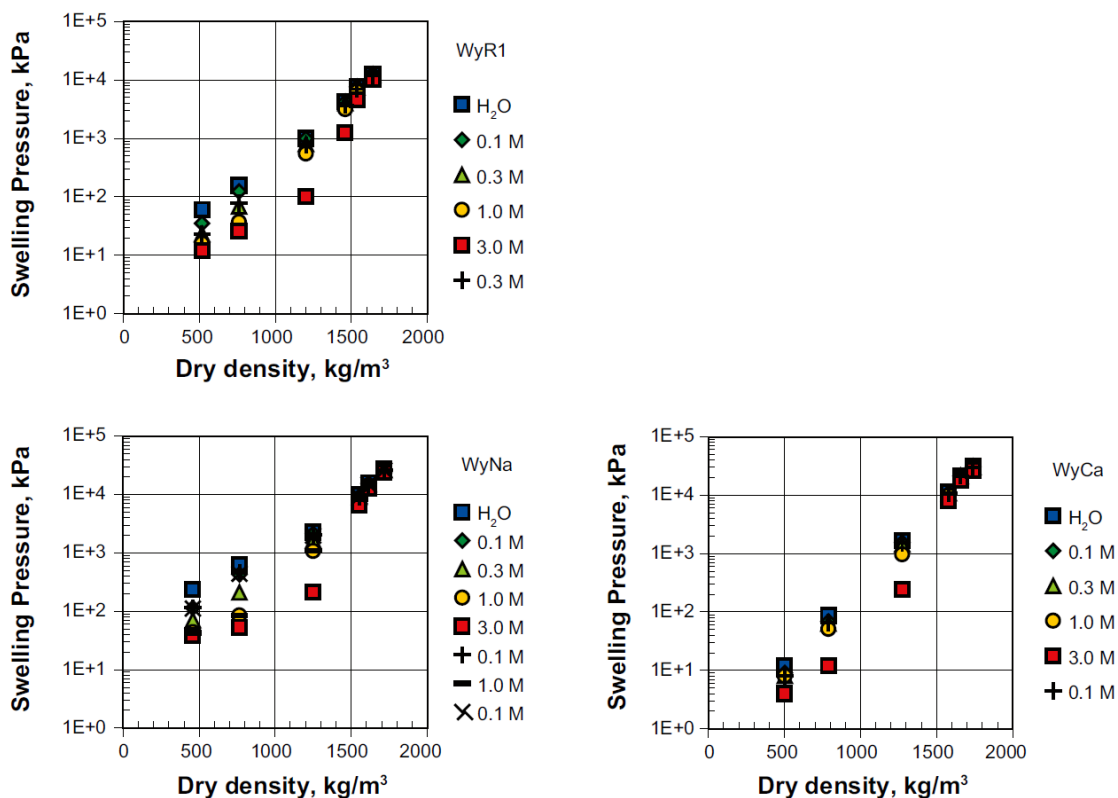


Figure 1.20 Influence de la force ionique sur la pression de gonflement à différentes densités d'échantillons de MX80 (WyR1), respectivement MX80 homoionisée Na (WyNa) ou Ca (WyCa) hydratés par une solution NaCl, respectivement NaCl, CaCl<sub>2</sub> (Karnland et al., 2006).

### *Influence des conditions acido-basiques*

La modification des conditions acido-basiques du milieu peut faire varier le gonflement de façon plus ou moins importante (Gajo et Loret, 2007 ; Karnland et al., 2007). Dans leur étude, Karnland et al. (2007) montrent que l'influence des conditions de pH sur le gonflement à volume constant d'échantillons de bentonite MX80 est d'autant plus importante que la force ionique en NaOH est élevée (conditions ultrabasiques) (Figure 1.21). La diminution du gonflement observée n'est pas due à une variation de la force ionique du milieu, comme préalablement à l'ajout de NaOH, une solution de NaCl de même force ionique a été mise en contact avec les échantillons, il n'y a donc pas de modification de potentiel osmotique du milieu. Cette diminution est donc bien la conséquence de l'augmentation du pH du milieu ayant pour effet la dissolution de minéraux gonflants de la bentonite MX80 et plus spécifiquement ceux de montmorillonite avec un début de processus de beidellitisation comme mentionné par les auteurs de l'étude.

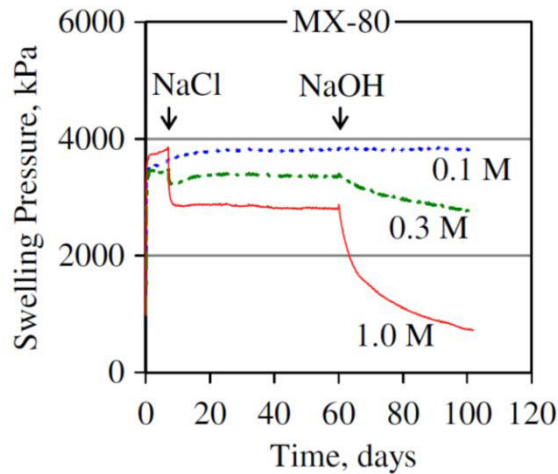


Figure 1.21 Pression de gonflement d'une bentonite MX80 saturée initialement durant 5 jours par de l'eau déionisée puis successivement par des solutions NaCl et NaOH à 0.1, 0.3 ou 1,0 mol/L (Karnland et al., 2007).

On retiendra de cette comparaison entre l'effet des conditions acido-basiques et l'effet de la force ionique que la variation de la pression de gonflement dans ces deux situations n'a pas la même origine. Tandis que les facteurs acido-basiques modifient la chimie des minéraux argileux, la modification de la force ionique d'une solution (sans modification du cation interfoliaire) implique des variations réversibles de la pression de gonflement dues à des phénomènes osmotiques (équilibre entre la solution porale et l'électrolyte). Ainsi, l'objet du prochain paragraphe est d'évaluer comment le cation interfoliaire influence la pression de gonflement à l'échelle macroscopique.

### 1.3.6 Influence du cation interfoliaire sur le gonflement

#### *Nature du cation et gonflement*

Les résultats issus de la bibliographie représentés sur la Figure 1.17a ont été exprimés en fonction de la masse volumique sèche initiale en smectite (Figure 1.17b). Ceci permet de s'affranchir de la proportion variable en matériau gonflant des bentonites considérées et donc de mieux évaluer l'effet de la nature du cation interfoliaire sur la pression de gonflement. Deux types de comportement peuvent être déterminés avec une pression de gonflement stabilisée plus importante pour les bentonites sodiques, à savoir la bentonite MX80 et la Kunipia-F, par rapport aux bentonites contenant majoritairement des cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  comme c'est le cas des bentonites de Bavière, FEBEX ou FoCa. Ces résultats montrent donc bien l'influence du cation interfoliaire sur la pression de gonflement comme cela a pu être mis en évidence dans d'autres études (par exemple, Montes-H et al. (2003), Karnland et al. (2006), Karnland et al. (2007) et Lloret and Villar (2007)).

Ces différences de gonflement en fonction du cation interfoliaire peuvent s'expliquer par le fait que les forces d'interactions attractives et répulsives n'entrent pas en jeu de la même manière en fonction du cation interfoliaire. Concernant le gonflement des bentonites sodiques et calco-magnésiennes, l'affinité des cations à l'eau, facteur prédominant dans les premiers stades du gonflement (cf. paragraphe 1.2.1), n'est plus la seule force d'interaction à intervenir à saturation (Likos et Wayllace, 2010). D'un côté, dans le cas des ions monovalents, les forces osmotiques deviennent prépondérantes par rapport aux forces d'interaction attractives (feuillelet/cation et feuillelet/feuillelet). D'un autre, avec les systèmes polyvalents, l'importance des forces attractives limite l'expansion de l'espace interfoliaire. Ceci explique donc qu'à saturation le gonflement macroscopique des bentonites sodiques soit plus important que celui des bentonites calco-magnésiennes comme le développement de forces osmotiques augmente les capacités de rétention. Dans le cas des cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ , le faible gonflement macroscopique observé s'expliquerait par la géométrie des cations qui s'inséreraient de façon irréversible dans les cavités des feuillets argileux verrouillant de ce fait le gonflement (Harward et Brindley, 1965 ; Montes-H et al., 2003).

#### ***Phénomène d'échange ionique***

Les expériences menées par Karnland et al. (2011) et Komine et al. (2009) par exemple ont montré que  $\text{Ca}^{2+}$  avait une affinité pour la montmorillonite plus élevée que  $\text{Na}^+$  comme les phénomènes d'échange ionique étaient possibles pour remplacer  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  mais que l'inverse n'était pas vrai. Les interprétations susmentionnées concernant l'influence des cations sur les phénomènes d'interaction entre feuillets et cations sont les mêmes qui permettent d'expliquer les phénomènes d'échange ionique et la plus grande affinité des cations divalents par rapport aux cations monovalents pour la montmorillonite.

#### **1.3.7 Relation entre pression de gonflement et évolution de la microstructure des argiles compactées**

Avant de s'intéresser au lien entre l'évolution de la pression de gonflement d'une éprouvette et celle de sa microstructure, le paragraphe ci-dessous décrit la microstructure initiale d'une smectite compactée à l'état sec. Cet état initial sec correspond généralement à celui des échantillons dont les résultats sont présentés dans les paragraphes précédents.

#### ***Microstructure initiale d'une éprouvette***

La microstructure initiale d'une éprouvette comprend différents types de porosités (interfoliaire, inter-particulaires, inter-agrégats). Notamment, la porosimétrie par intrusion de

mercure (MIP) révèle la présence de deux classes de pores prépondérantes sur différents types d'éprouvettes d'argile que ce soit des bentonites (Dixon et al., 1999 ; Lloret et al., 2003 ; Romero et al., 2005 ; Delage et al., 2006 ; Hoffmann et al., 2007 ; Lloret et Villar, 2007 ; Romero et Simms, 2008 ; Gens et al., 2011), des illites (Dixon et al., 1999), des kaolinites (Vasseur et al., 1995) ou des argilites broyées et recompactées du Callovo-Oxfordien (Cuisinier et al., 2008 ; Mohajerani et al., 2011 ; Tang et al., 2011). La première classe de pores a une dimension de l'ordre de  $\sim 5-100$  nm et est associée à la porosité inter-particulaire, la seconde est de l'ordre de  $\sim 0,1-100$   $\mu\text{m}$  et correspond à la porosité inter-agrégats (Figure 1.22). A noter que la porosité interfoliaire ( $\sim 0,2$  nm) n'est pas sondée par cette technique d'investigation.

Les différents types de pores sont plus ou moins sensibles à la teneur en eau initiale et au degré de compaction. En considérant un échantillon à l'état sec, on peut alors évaluer l'effet du degré de compaction sur les différentes échelles de porosité par DRX, adsorption de gaz ou MIP selon la classe des pores. L'espace interfoliaire à l'état sec n'est pas affecté par la compaction avec une distance entre deux feuillets consécutifs de  $9,6 \text{ \AA}$ , éventuellement le nombre de feuillets par particules augmente à taux de compaction plus important (cf. paragraphe 1.1.2 en comparant les échantillons compactés et sous forme de poudre du Tableau 1.2). Selon les auteurs, la porosité inter-particulaire peut être altérée pour les plus grandes énergies de compaction (par exemple, Neaman et al. (2003), Kaufhold et al. (2013)) ou non (par exemple, Delage and Lefebvre (1984), Vasseur et al. (1995), Sauzéat et al. (2001), Hoffmann et al. (2007)). La macroporosité est la classe de porosité la plus sensible à la compaction avec une diminution sensible en taille et en proportion lorsque le degré de compaction augmente (Figure 1.22) (par exemple, Vasseur et al. (1995), Lloret et al. (2003), Delage et al. (2006), Hoffmann et al. (2007), Kaufhold et al. (2013)).

En outre, la compaction a également un impact sur l'anisotropie des pores inter-agrégats leur aplatissement et une orientation préférentielle des agrégats dans la direction perpendiculaire à l'axe de compaction (Figure 1.23) (par exemple, Delage and Lefebvre (1984), Vasseur et al. (1995), Djéran-Maigre et al. (1998), Sato and Suzuki (2003)).

En conclusion, l'état initial de la microstructure des éprouvettes considérées est caractérisé par la présence d'une quantité de pores inter-agrégats anisotropes plus ou moins importante en fonction de la masse volumique sèche. C'est à partir de cet état que les essais de gonflement à volume constant sont réalisés.

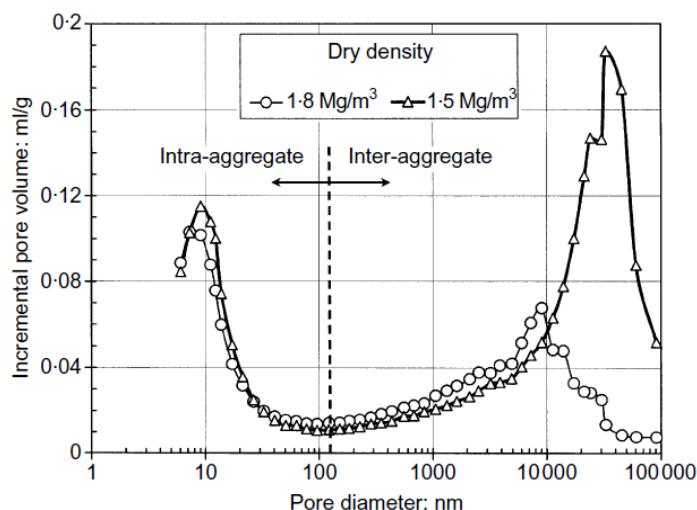


Figure 1.22 Effet du degré de compaction (masse volumique sèche) sur la taille et la quantité de pores inter-agrégats (Lloret et al., 2003).

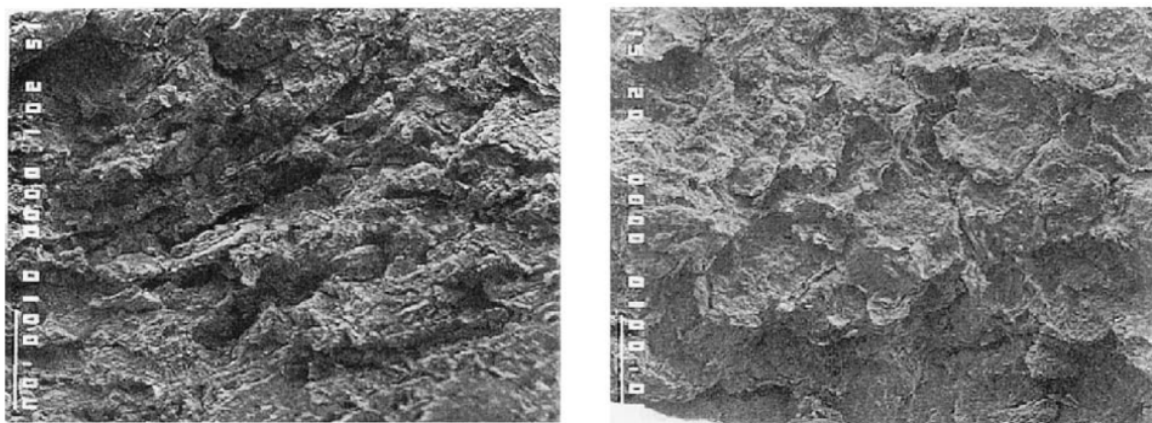


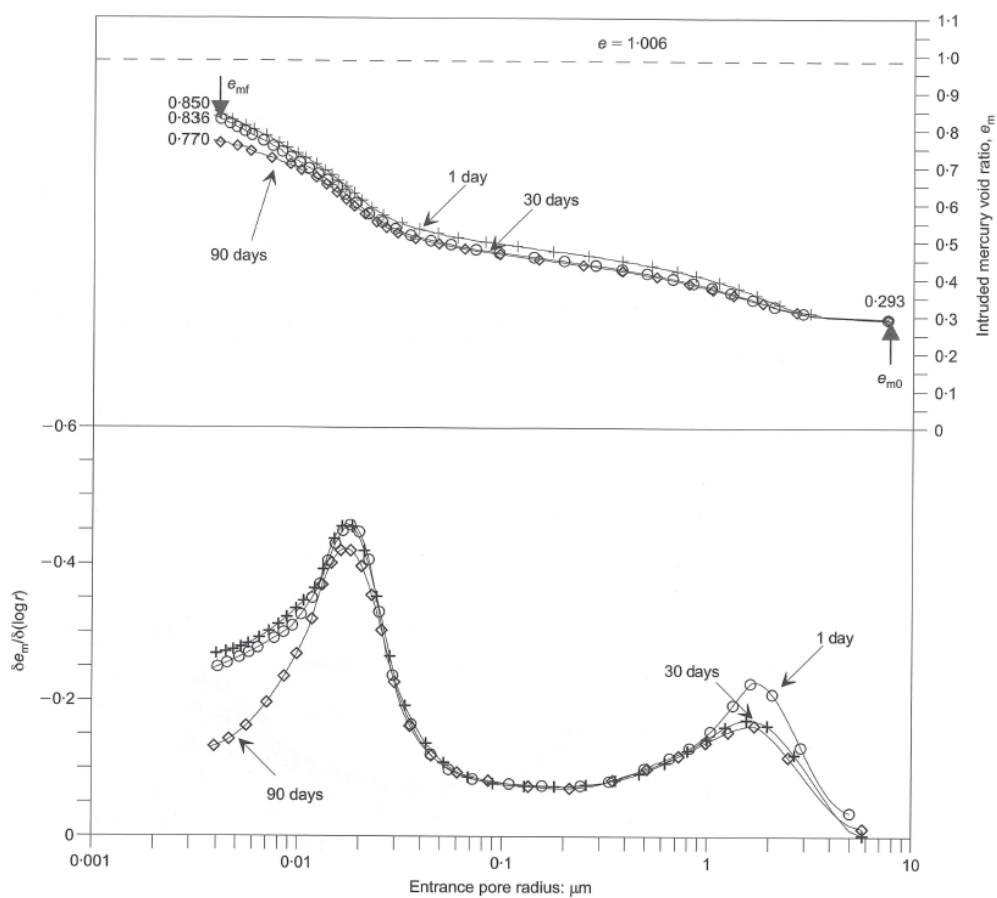
Figure 1.23 Effet du degré de compaction sur l'anisotropie de l'échantillon avec une orientation préférentielle des particules perpendiculairement à l'axe de compaction (gauche : plan perpendiculaire, droite : plan parallèle) (Sato et Suzuki, 2003).

### ***Lien entre évolution de la pression de gonflement et de la porosité inter-agrégats***

Des observations faites par microtomographie de rayons X sur un mélange de granulés compactés et de poudre d'argile FoCa contraint à volume constant ont montré qu'au cours du processus d'hydratation en phase liquide, le milieu s'homogénéise avec une diminution de la masse volumique des granulés qui remplissent la porosité présente au sein de la poudre du mélange (Van Geet et al., 2005 ; Gens et al., 2011). Ainsi, dans cet exemple particulier où il existe un gradient de densité entre granulés et poudre, l'hydratation de l'ensemble du mélange aboutit au remplissage de la porosité distinguable par tomographie, à savoir la porosité inter-agrégats.

Plus spécifiquement, sur des échantillons compactés à volume constant (sans mélange granulés/poudre), des résultats expérimentaux, obtenus post-mortem par MIP (Figure 1.24) ou microscopie (MEB) (Figure 1.25) montrent pour les premiers une diminution du diamètre

et/ou de la proportion de pores inter-agrégats et pour les seconds une modification de la forme des particules venant remplir la porosité inter-agrégats (Pusch, 1987 ; Delage et al., 2006 ; Cui et al., 2008 ; Ye et al., 2009 ; Tang et al., 2011 ; Wang et al., 2013 ; Keller et al., 2014). Cette évolution de la porosité inter-agrégats est interprétée comme étant consécutive au gonflement des agrégats/particules (Pusch, 1982 ; Cui et al., 2002 ; Delage et al., 2006 ; Cui et al., 2008 ; Ye et al., 2009 ; Wang et al., 2013). Ceci est notamment perceptible sur la courbe de porosimétrie au mercure par une diminution en volume des pores inter-particulaires dû au gonflement des particules et donc à une augmentation de l'espacement interfoliaire lorsque l'état de saturation augmente (Figure 1.24) (Delage et al., 2006 ; Wang et al., 2013).



**Figure 1.24** Évolution de la porosité par porosimétrie par intrusion au mercure au cours de l'hydratation d'une éprouvette de MX80 de masse volumique sèche initiale de  $1,4 \text{ Mg/m}^3$  et à une teneur en eau de 12,5% (Delage et al., 2006).

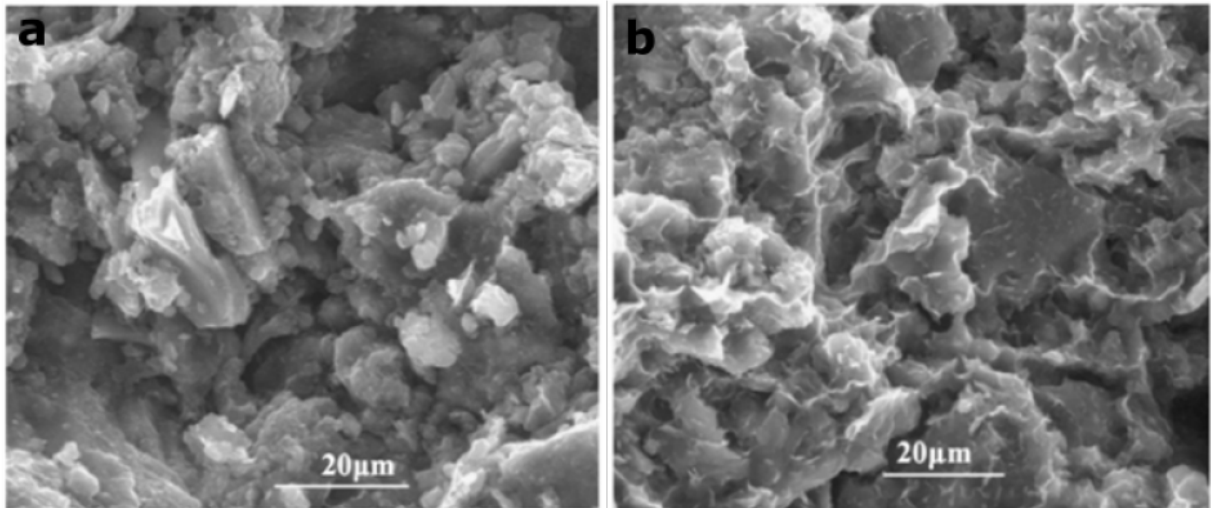


Figure 1.25 Évolution de la porosité inter-agrégats de bentonite chinoise GMZ entre (a) un état sec et (b) un état hydraté (Ye et al., 2009).

D'autres études menées par tomographie X sur des éprouvettes très peu compactées ( $\sim 1,0 \text{ Mg/m}^3$ ) (Kozaki et al., 2001 ; Tomioka et al., 2010) suggèrent également que le remplissage de la porosité inter-agrégats observé est dû au gonflement des agrégats au cours du processus d'hydratation (Figure 1.26). Ces études laissent penser que le processus d'hydratation n'affecte pas uniformément l'ensemble des agrégats qui gonflent dans leur partie périphérique tandis que le centre semble rester plus proche de leur état initial. Ce gonflement en périphérie des agrégats correspondrait à la formation de gels comblant la porosité inter-agrégats ce qui aboutit à l'homogénéisation de l'éprouvette à l'échelle d'observation de la tomographie X ( $\mu\text{m}$ ). L'évocation de la formation de gels par Kozaki et al. (2001) et Tomioka et al. (2010) n'est pas forcément systématique et pourrait être due aux conditions expérimentales spécifiques à ces études (échantillons peu compactés d'une smectite sodique, Kunipia-F homoionisée Na). Par exemple, des investigations menées par nano-FIB sur des échantillons compactés de MX80 préalablement hydratés (Figure 1.27) ont montré que les pores inter-agrégats sont remplis d'un matériau ayant une structure en nid d'abeille (Keller et al., 2014). Le matériau constituant ces structures est de plus faible densité que le matériau environnant, sans pour autant pouvoir être qualifié de gel de par sa structure plus organisée ayant une meilleure tenue mécanique. Il forme des sortes de paroi d'environ 10 nm d'épaisseur ce qui correspond à l'empilement basal de plusieurs feuillettes ( $<10$ ).

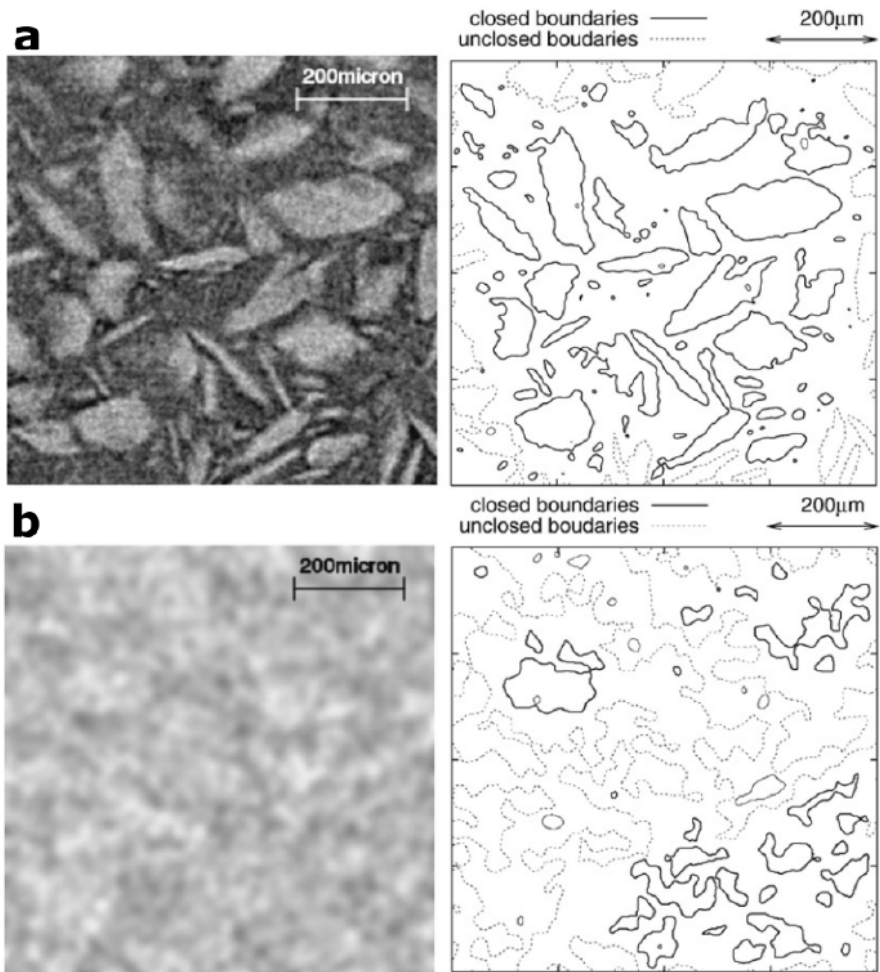


Figure 1.26 Évolution de la géométrie des particules au cours de l'hydratation d'une éprouvette de Kunipia-F : diminution du périmètre entre (a) état sec et (b) état hydraté (Tomioka et al., 2010).

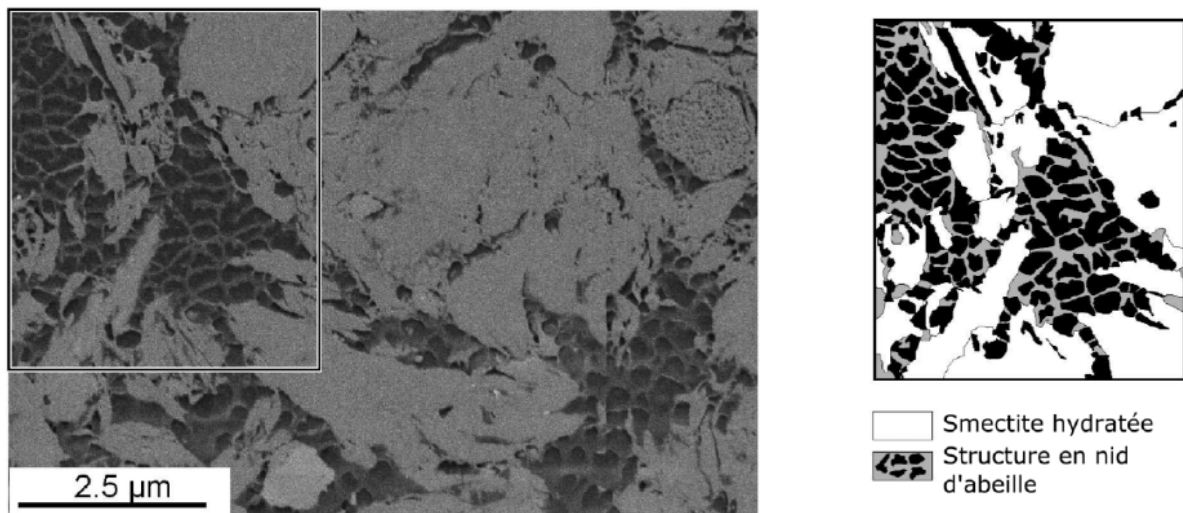


Figure 1.27 Structure en nid d'abeille occupant l'espace inter-agrégats suite à l'hydratation avant compaction d'une argile MX80 à masse volumique sèche  $1,5 \text{ Mg/m}^3$  (Keller et al., 2014).

L'évolution de la porosité inter-agrégats permet également d'interpréter l'évolution de la conductivité hydraulique déduite de mesures d'humidité relative au cours de l'hydratation à volume constant d'échantillons de bentonite chinoise GMZ (Ye et al., 2009) ou d'échantillons



issus d'un mélange MX80/sable (Wang et al., 2013) ou Kunigel-V1/sable (Cui et al., 2008). Initialement, les transferts d'eau dans l'échantillon sont gouvernés par le réseau des pores les plus larges, la diminution en taille et proportion des pores inter-agrégats implique alors une diminution de la conductivité hydraulique qui atteint un minimum. À partir de là, la conductivité hydraulique augmente à nouveau pour atteindre sa valeur finale à saturation (Ye et al., 2009 ; Wang et al., 2013). Ceci est observé car la conductivité hydraulique devient guidée soit par le gradient de succion (Ye et al., 2009), soit par l'apparition de pores inter-agrégats connectés de plus petite taille que ceux présents à l'état initial (Wang et al., 2013).

### 1.3.8 Conclusion

Divers paramètres influent de façon plus ou moins importante sur le gonflement des argiles gonflantes à l'échelle macroscopique : des paramètres physiques tels que le degré de saturation, la masse volumique sèche, la proportion en smectite, ou des paramètres chimiques tels que la force ionique, le pH de la solution porale ou la nature du cation interfoliaire. Finalement l'évolution observée de ces paramètres à l'échelle macroscopique trouve des explications dans l'évolution de paramètres aux échelles microscopiques. C'est justement la description à différentes échelles d'un système étudié qui permet à certains modèles de prédire le comportement du matériau en s'appuyant sur des lois physiques représentant le système à certaines échelles. L'intérêt d'utilisation des modèles est ensuite de pouvoir se confronter aux résultats expérimentaux, afin d'évaluer si les descriptions physiques utilisées prédisent de façon satisfaisante le système.

## 1.4 Modélisation du gonflement et de l'évolution de propriétés du matériau au cours de l'hydratation

Le gonflement des argiles dites gonflantes est un phénomène multi-échelle ayant pour origine l'hydratation des feuillets de smectite. En milieu confiné, ceci implique le développement d'une pression de gonflement entre les feuillets qui peut être mesurée à l'échelle macroscopique sur un échantillon compacté et qui est dépendante de divers paramètres. En outre, le gonflement interfoliaire induit des réorganisations particulières aboutissant à une diminution en volume de pores inter-agrégats pouvant apporter des indices sur le développement non monotone de la pression de gonflement. Ces observations sont prises en considération et deux types d'approches complémentaires sont utilisés pour évaluer la pression de gonflement d'un sol gonflant : une approche basée sur la détermination de la pression de gonflement à l'échelle des feuillets qui permet d'évaluer la pression de gonflement stabilisée à

l'échelle macroscopique, une autre basée sur le comportement thermo-hydrromécanique (THM) de divers niveaux de structures en cours de saturation qui permet ainsi d'estimer la réorganisation de la structure en cours d'humidification et le développement associé de la pression de gonflement. Deux modèles employés dans la bibliographie et correspondant à ces deux types d'approches sont présentés dans ce paragraphe.

#### **1.4.1 Prédiction de la pression de gonflement à partir de la théorie de la double couche diffuse**

La pression de gonflement à saturation peut être prédite par trois types majeurs d'approches : (i) les modèles empiriques (Low et Margheim, 1979), (ii) thermodynamiques (Sposito, 1972 ; Kahr et al., 1990 ; Agus et Schanz, 2008) et enfin (iii) ceux fondés sur la théorie de la double couche diffuse (DDL) (Bolt, 1956 ; Blackmore et Warkentin, 1960 ; Blackmore et Miller, 1961 ; Warkentin et Schofield, 1962 ; Sridharan et Jayadeva, 1982 ; Kjellander et Marcelja, 1986 ; Yong et Mohamed, 1992 ; Komine et Ogata, 1996, 2003 ; Liu et Neretnieks, 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Liu, 2013 ; Schanz et al., 2013). Enfin, il existe une dernière approche semi-empirique ; par exemple le modèle proposé par Nayak and Christensen (1971) est basé sur la théorie DDL mais intègre également des constantes empiriques.

Dans le contexte des argiles compactées, différents auteurs (Sridharan et Jayadeva, 1982 ; Komine et Ogata, 1996, 2003 ; Liu et Neretnieks, 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Liu, 2013 ; Schanz et al., 2013) ont utilisé la théorie de la DDL développée par Gouy-Chapman afin de définir la répartition des ions vis-à-vis de la surface chargée d'un feuillet argileux. Précédemment (paragraphe 1.2.2), cette théorie a été introduite à l'échelle du feuillet. Les éléments qui permettent d'évaluer la pression de gonflement macroscopique en fonction notamment de la masse volumique sèche sont présentés ci-après. Le modèle de Liu (Liu et Neretnieks, 2008 ; Liu, 2013) est plus particulièrement décrit ici, car contrairement à d'autres (Komine et Ogata, 1996, 2003 ; Komine et al., 2009 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Schanz et al., 2013), il ne prend pas compte un milieu homogène correspondant à l'empilement de feuillets tous équidistants les uns des autres (cf. évolution du nombre de feuillets par particule dans le paragraphe 1.2.2). Ainsi, un espacement différent est considéré d'une part, entre les feuillets des particules, et d'autre part, entre les particules elles-mêmes (Figure 1.28), les proportions relatives entre les deux étant fonction du cation interfoliaire. Par conséquent, en plus de la pression de double couche, la pression cristalline est également prise en compte pour de faibles espacements interfoliaires (masse volumique sèche élevée).

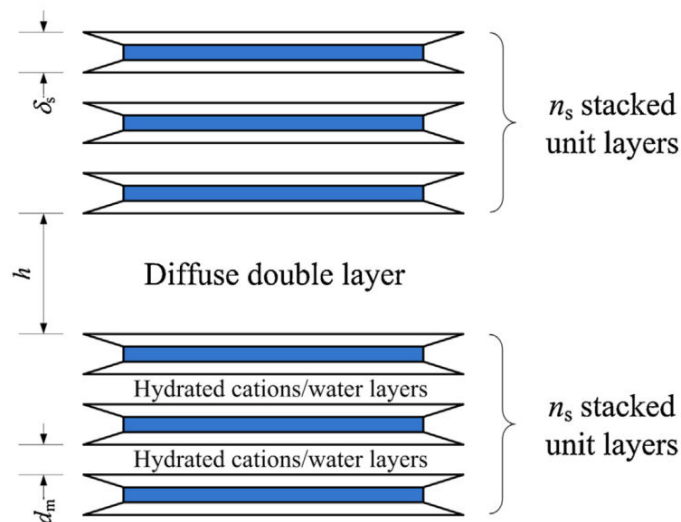


Figure 1.28 Schéma représentant dans le modèle de Liu l'espace  $h$  entre 2 particules constituées d'un nombre  $n_s$  de feuillets d'épaisseur  $\delta_s$ , espacés d'une distance fixe  $d_m$  (Liu, 2013).

### Formulation mathématique du modèle

#### Pressions cristalline $P_{CSS}$

Le modèle de Liu ne tient pas seulement compte des forces attractives et répulsives telles que les forces de van der Waals  $P_{vdW}$  (équation (1.6)) ou les forces électrostatiques de double couche  $P_{DDL}$  naissant du recouvrement entre deux doubles couches (équation (1.5)), il prend aussi en compte l'ensemble des forces d'interaction avant le développement de la DDL qui est défini par la pression cristalline  $P_{CSS}$  (équation (1.2)). Dans cette situation (cf. paragraphe 1.2), la DDL développée n'intervient donc pas dans l'élargissement de l'espace interfoliaire qui progresse donc surtout suite à l'augmentation de la teneur en eau due aux forces d'hydratation (Yong et Mohamed, 1992). En tenant compte de considérations thermodynamiques (Sposito, 1972), cette loi est définie à partir d'isothermes de sorption d'eau car représentant bien la phase d'hydratation des feuillets pour de faibles distances interfoliaires (Liu, 2013).

#### Pression de double couche diffuse $P_{DDL}$

Pour déterminer la pression de double couche ( $P_{DDL}$ ), l'enjeu consiste à décrire l'évolution du potentiel électrique entre deux feuillets chargés et plus particulièrement le potentiel à mi-distance entre deux feuillets ( $y^m$  dans l'équation (1.5)) (Kruyt et al., 1952). La solution analytique exacte étant complexe à calculer, certaines approximations sont envisagées. Ainsi, le modèle développé par Liu est fondé sur une approche qui considère que la charge de la DDL reste constante ce qui permet la prise en compte de l'augmentation du potentiel de surface lorsque deux feuillets sont proches. Finalement, le potentiel  $y^m$  dépend de la longueur réciproque de Debye  $\kappa$  (équation (1.7)) qui fournit une estimation de l'épaisseur de la double couche :

$$\kappa = \left( \frac{2cv^2F^2}{\varepsilon_0\varepsilon_rRT} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

avec  $c$ , la concentration ionique de la solution porale ;  $v$ , la valence moyenne des cations échangeables ;  $F$ , la constante de Faraday ;  $\varepsilon_0$ , la permittivité du vide ;  $\varepsilon_r$ , la constante diélectrique de la solution porale ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ;  $T$ , la température.

La valence moyenne  $v$  est pondérée car généralement les smectites constituant les bentonites naturelles sont composées d'un mélange de plusieurs cations, il en est de même pour la distance fixe  $d_m$  entre deux feuillets d'une même particule (Figure 1.28) ou le rayon ionique à l'état anhydre  $R_{ion}$ .  $v$  (équation (1.8)),  $d_m$  (équation (1.9)) et  $R_{ion}$  (équation (1.10)) sont définies par :

$$v = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i v_i \quad (1.8)$$

$$d_m = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i d_i \quad (1.9)$$

$$R_{ion} = \frac{1}{CEC} \sum_i EXC_i R_i \quad (1.10)$$

avec CEC, la capacité d'échange cationique de la bentonite considérée ;  $EXC_i$  (respectivement  $v_i$ ,  $d_i$  et  $R_i$ ), la capacité d'échange cationique du cation interfoliaire  $i$  (respectivement valence, distance fixe entre feuillet et le rayon ionique).

#### *Prise en compte de la densité*

Dans le modèle de Liu, la pression de gonflement est définie en fonction de la masse volumique sèche en smectite qui contraint l'espacement  $h$  entre deux particules constitués d'un nombre  $n_s$  de feuillets espacés d'une distance fixes  $d_m$  (Figure 1.28). En effet, contrairement aux autres modèles de la bibliographie, il n'est pas considéré que l'espace entre tous les feuillets soit uniforme.

En fonction de trois valeurs seuils de densité  $e_r$ ,  $e_I$  et  $e_{II}$ , trois définitions d'espacement  $h$  (Figure 1.29a) et de pression de gonflement résultant des forces d'interaction décrites ci-dessus (Figure 1.29b) sont définies :

- domaine 1, où la masse volumique sèche en montmorillonite est élevée (faible indice des vides  $e_{mont}$  avec  $e_{mont} \geq e_r$  l'indice des vides résiduel) et où seule la pression cristalline  $P_{CSS}$  peut se développer compte tenu du trop faible espacement  $h$  entre

particules. Ainsi, la pression de gonflement (équation (1.11)) et l'espacement  $h_1$  (équation (1.12)) valent :

$$P_1 = P_{CSS} \quad (1.11)$$

$$h_1 = \delta_s e_{mont} \quad (1.12)$$

avec  $\delta_s$ , l'épaisseur d'un feuillet et  $e_{mont}$ , l'indice des vides en montmorillonite de la bentonite ;

L'indice des vides résiduels  $e_r$  (équation (1.13)) correspond à l'indice des vides à l'état anhydre lorsque les feuillets sont simplement séparés par la distance équivalant au diamètre  $2R_{ion}$  des cations interfoliaires non-hydratés.

$$e_r = \frac{2R_{ion}}{\delta_s} \quad (1.13)$$

- domaine 2, domaine de masses volumiques sèches en montmorillonite intermédiaires (indices des vides  $e_m$  compris entre  $e_I$  et  $e_{II}$ ) où la pression de gonflement (équation (1.14)) est la résultante de la pression cristalline  $P_{CSS}$ , de la pression de double couche diffuse  $P_{DDL}$  et de forces attractives de van der Waals comme l'espacement  $h_2$  est plus élevé (équation (1.15)) :

$$P_2 = P_{CSS} + P_{DDL} - P_{vdW} \quad (1.14)$$

$$h_2 = \frac{\delta_s (n_s - 1)}{2 (e_{II} - e_I)} (e_{mont} - e_I)^2 + \delta_s e_{mont} \quad (1.15)$$

- domaine 3, où la masse volumique sèche en montmorillonite est faible (indice des vides  $e_m$  élevé avec  $e_m \geq e_{II}$ ) et où la pression cristalline  $P_{CSS}$  n'entre plus en compte dans la résultante de la pression de gonflement comme l'espacement  $h$  entre particules devient trop élevé et vaut donc :

$$P_3 = P_{DDL} - P_{vdW} \quad (1.16)$$

$$h_3 = n_s \delta_s e_{mont} - (n_s - 1) d_m \quad (1.17)$$

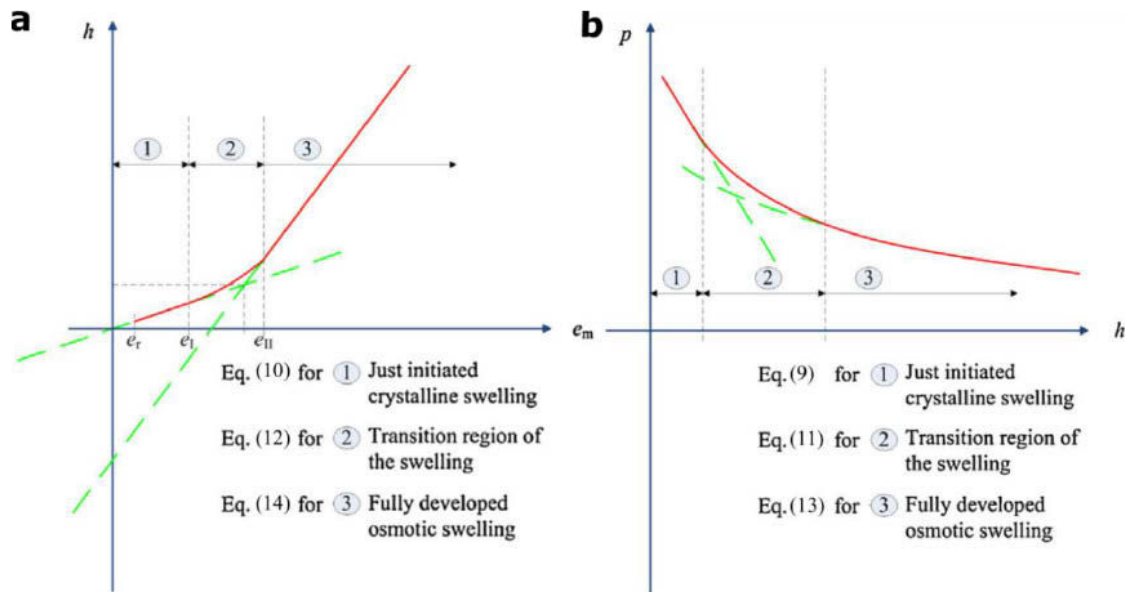


Figure 1.29 Représentation schématique montrant (a) l'évolution de l'espace  $h$  entre deux particules en fonction de l'indice des vides en montmorillonite de la bentonite  $e_m$  et de l'évolution de la pression de gonflement en fonction de l'espace  $h$  (Liu, 2013).

Les valeurs de  $e_l$  et  $e_{II}$  permettant de délimiter les domaines 1, 2 et 3, sont définies telle que :

$$e_l + e_{II} = \frac{2 d_m}{\delta_s} \quad (1.18)$$

De plus,  $e_{II}$  ne prend pas de valeur supérieure à 2 et  $e_l$  est toujours compris entre  $e_r$  et  $e_{II}$ . En prenant  $e_l = e_r$ , alors le domaine 1 où la pression de gonflement ne correspond qu'au gonflement cristallin (équation (1.11)), n'est plus pris en compte et seuls les domaines 2 et 3 sont considérés.

### Performances et limites du modèle

Le modèle a été appliqué par (Liu, 2013) à partir de résultats expérimentaux issus de la bibliographie (Karnland et al., 2005 ; Karnland et al., 2006) sur une bentonite purifiée du Wyoming (MX80) contenant donc 100% de montmorillonite sous différentes formes homoioniques (Na, Ca, K, Mg). Ainsi (Figure 1.30), à plus faibles masses volumiques sèches, là où le gonflement osmotique est majoritaire dans la définition du modèle, la pression de gonflement est supérieure pour les bentonites monovalentes par rapport aux bentonites divalentes. Au contraire, lorsque la masse volumique sèche augmente, dans la zone de transition définie par le modèle de Liu, la pression de gonflement des bentonites divalentes devient supérieure à celles des bentonites monovalentes. Cette approche permet donc une prédiction satisfaisante de la pression de gonflement stabilisée sur une gamme étendue de masses volumiques sèches initiales, un comportement gonflant semblable entre les bentonites monovalentes (Na, K) et les bentonites divalentes (Ca, Mg).

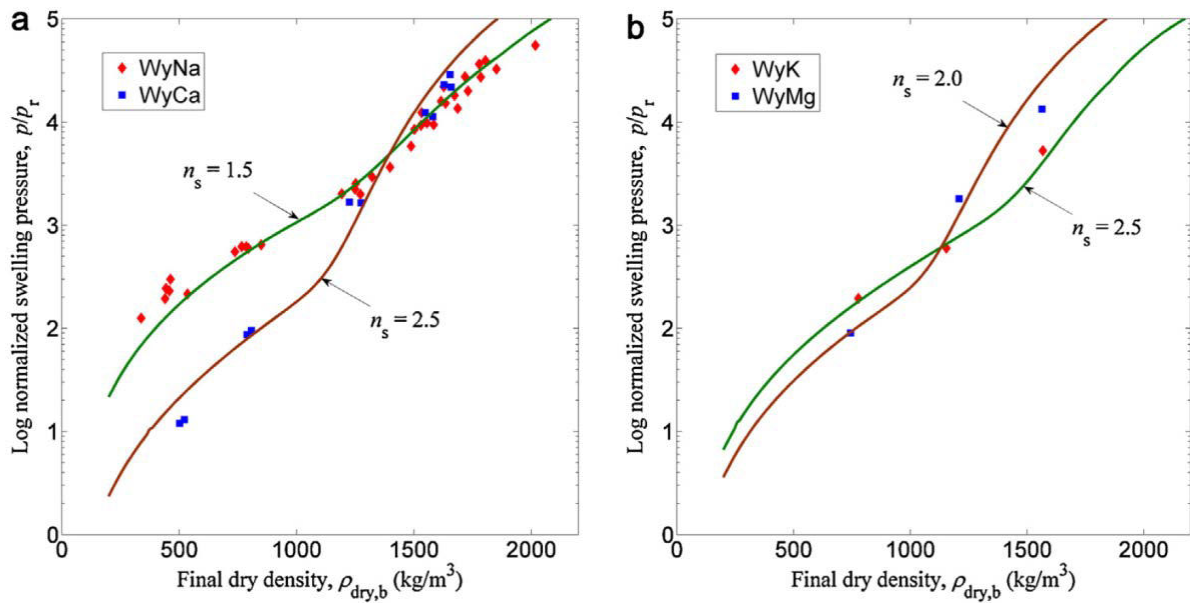


Figure 1.30 Comparaison de l'évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche initiale de bentonite MX80 purifiée entre données expérimentales et modélisées pour (a) WyNa et WyCa et (b) WyK et WyMg (Liu, 2013).

Pour tenir compte de l'influence du cation interfoliaire, un des paramètres du modèle est ajusté, à savoir le nombre de feuillets par particule  $n_s$ . Ainsi, le nombre de feuillet est de 1,5 pour Na (respectivement 2,5 ; 2,0 ; 2,5 pour Ca, Mg, K). Ces hypothèses faites sont en accord avec des résultats expérimentaux montrant que l'interaction entre feuillets varie en fonction du cation. Notamment, il est communément admis qu'à l'état hydraté le nombre de feuillets par particules est plus faible avec les ions  $\text{Na}^+$  par rapport à  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  (cf. Tableau 1.3 et paragraphe 1.2.2). Néanmoins, les valeurs du modèle sont largement inférieures à celles trouvées expérimentalement. À noter que ces résultats expérimentaux ont tous été obtenus sur des échantillons en gonflement libre et parfois en sous-saturation.

Le nombre de feuillets est aussi dépendant d'autres facteurs, notamment de la valeur donnée à l'épaisseur du feuillet  $\delta_s$  qui vaut 9,6 Å dans le modèle. Celle-ci semble un peu élevée puisque cette valeur correspond normalement à l'ensemble formé à l'état sec par un feuillet et son cation interfoliaire, la valeur du feuillet seul tel que défini dans le modèle étant plus proche de 8,0 Å. Cette valeur intervient dans le calcul de différents paramètres tels que  $d_i$ ,  $e_r$ ,  $d_m$ , etc. Diminuer l'épaisseur du feuillet dans le modèle oblige à augmenter le nombre de feuillets par particule pour correspondre aux données.

Un autre point qui peut être discuté est la constance du nombre de feuillets par particule quelle que soit la masse volumique sèche, même si le modèle en tient compte dans l'espacement  $h$  entre les particules. En effet, certaines études concluent que lorsque la masse volumique sèche initiale augmente alors l'espacement interfoliaire hydraté a tendance à diminuer (Kozaki et al.,

1998 ; Holmboe et al., 2012), tandis que d'autres notent plutôt une relative constance de celui-ci quel que soit la masse volumique sèche (Villar, 2007 ; Villar et al., 2012).

En conclusion, ce modèle est sensible à divers paramètres (nombre de feuillets par particule, épaisseur du feuillet) qui correspondent à des facteurs déterminant du gonflement. Parfois, il semble que les valeurs utilisées pour certains paramètres ne soient pas forcément proches des valeurs expérimentales.

D'autres modèles ont une approche phénoménologique différente basée sur la continuité des différentes échelles de structure du sol et non seulement une approche microstructurale à partir de la description de la DDL au niveau des feuillets (Fredlund et Rahardjo, 1993). Autrement dit, le modèle de Liu bien que tenant compte de l'importance relative du gonflement cristallin/osmotique, ne prend pas en considération la réorganisation explicite des différents niveaux de porosité.

#### **1.4.2 Prédiction de l'évolution de la macroporosité à partir du comportement hydromécanique : le modèle BExM**

Le comportement hydromécanique des sols gonflants en condition non-saturée repose sur les concepts établis pour les sols non-gonflants. Les modèles sont basés :

- soit sur une approche en contrainte effective selon la formule proposée par Bishop et Blight (1963) comme c'est, par exemple, le cas des modèles de Loret et Khalili (2002) et de Sheng et al. (2004) :

$$\sigma' = (\sigma - u_a) + \chi (u_a - u_w) \quad (1.19)$$

avec  $\sigma$ , la contrainte totale ;  $u_a$ , la pression interstitielle de la phase gazeuse,  $u_w$ , la pression interstitielle de l'eau et  $\chi$  qui varie entre 0 pour un sol sec et 1 pour un sol saturé.

- soit sur une approche en contrainte nette comme pour le modèle de Matyas et Radhakrishna (1968) ou le modèle de Barcelone (BBM, Barcelona Basic Model) (Alonso et al., 1990) :

$$\sigma^* = \sigma - u_a \quad (1.20)$$

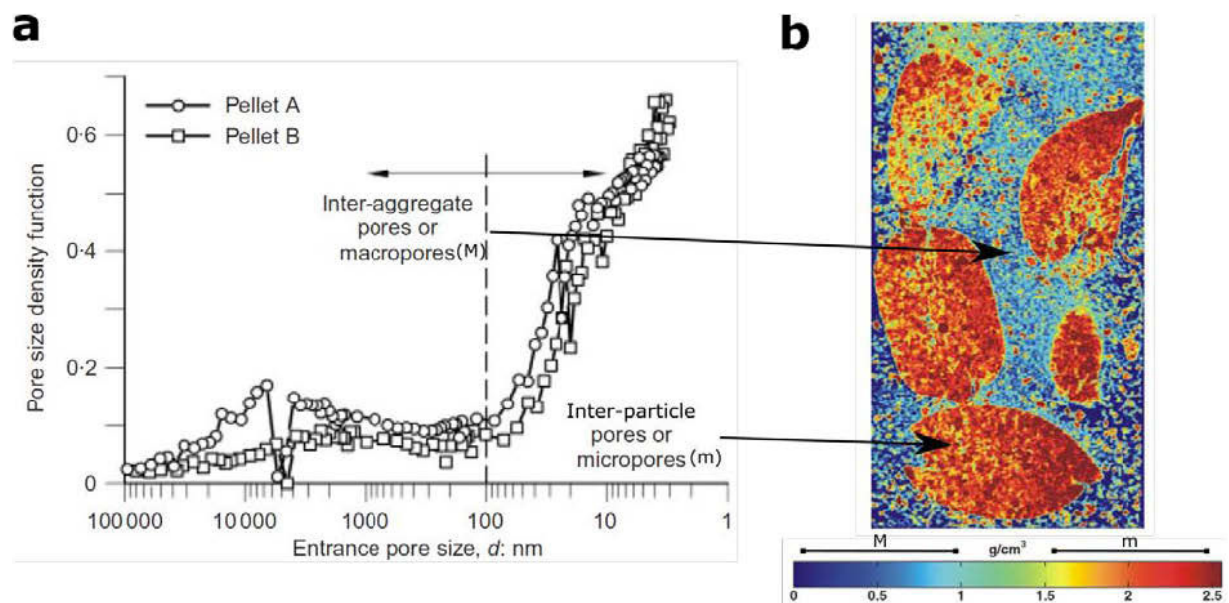
Dans le cas de notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement au modèle de Barcelone pour les sols gonflants BExM (Gens et Alonso, 1992 ; Alonso et al., 1999 ; Sánchez et al., 2005 ; Gens et al., 2011) qui est basé sur le modèle BBM. Ce choix est effectué comme ce modèle est spécifiquement dédié à la modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés, notamment le comportement au gonflement en corrélation avec l'évolution de la microstructure, ce qui fait l'objet de cette étude. Pour décrire le



comportement de ces milieux, Alonso et al. (1990) ont basé leur modèle sur deux variables de contraintes indépendantes, la contrainte nette et la succion. En effet, une seule variable ne permet pas de décrire le comportement du sol avec, notamment, lors de la désaturation, une diminution de la compressibilité, une augmentation de la pression de préconsolidation et une augmentation de la pression de cisaillement. En contrepartie, la mise en œuvre de ce modèle requiert la détermination expérimentale d'un grand nombre de paramètres. Suite à la présentation des équations constitutives du modèle BExM, les résultats issus de l'étude de Gens et al. (2011) basés sur ce modèle sont commentés tels que l'évolution de la pression de gonflement à volume constant ou l'évolution de la macroporosité.

### **Formulation mathématique du modèle**

Le modèle BExM est basé sur le fait que le matériau d'étude (mélange poudre/granulés) est constitué d'une double porosité lié à sa structure (Figure 1.31a), l'échelle interfoliaire n'est donc pas intégrée explicitement. La macrostructure fait référence aux agrégats et la porosité de plus grande taille entre les agrégats, autrement dit aux pores inter-agrégats définis dans la partie 1.1 (Figure 1.31b). Ils sont majoritairement présents dans la poudre de l'échantillon considéré. La microstructure correspond, quant à elle, aux particules argileuses et aux pores inter-particulaires.



**Figure 1.31** Mise en évidence de la localisation de la microstructure et de la macrostructure dans les échantillons compactés de l'étude de Gens et al. (2011) (a) par porosimétrie par intrusion au mercure (MIP) et (b) par microtomographie X.

Dans la suite de ce paragraphe et concernant ce modèle, l'indice M fait référence à la macrostructure, m à la microstructure. D'après les définitions précédentes, on en déduit que l'indice des vides total  $e$  est la somme de l'indice des vides microstructural  $e_m$  représentant les

pores inter-particulaires et de l'indice des vides macrostructural  $e_M$  correspondant aux pores inter-agrégats :

$$e = e_m + e_M \quad (1.21)$$

Le modèle fait l'hypothèse que les déformations de la microstructure sont purement élastiques et volumiques et également que la microstructure reste saturée quelle que soit la valeur de succion. Par conséquent, le concept de contrainte nette s'applique à la microstructure (équation (1.22)) et sa déformation élastique dépend donc de la contrainte nette microstructurale (équation (1.23)) tels que :

$$p_m = p + s_m \quad (1.22)$$

$$d\varepsilon_{vm}^e = \frac{\kappa_m}{1 + e_m} dp_m \quad (1.23)$$

avec  $p_m$ , la contrainte nette microstructurale ;  $p$ , la contrainte nette ;  $s_m$ , la succion microstructurale ; et  $\kappa_m$ , l'indice de compressibilité élastique microstructural.

Par rapport à cette définition, trois évolutions réversibles de la microstructure sont possibles (Figure 1.32) :

- pas de déformation observée, soit  $p + s_m$  constant. Ceci correspond à la ligne NL (neutral line) ;
- un gonflement microstructural tel que  $p_m < 0$  ;
- un retrait microstructural tel que  $p_m > 0$ .

Concernant la déformation élastique volumique macrostructurale, elle est donnée par la relation suivante :

$$d\varepsilon_{vM}^e = -\frac{\kappa_M}{1 + e_M} \frac{dp}{p} - \frac{\kappa_s}{1 + e_M} \frac{dp}{s_M + p_{atm}} \quad (1.24)$$

avec  $\kappa_M$ , l'indice de compressibilité élastique macrostructural par rapport à la variation de contrainte nette ;  $\kappa_s$ , l'indice de compression élastique par rapport à la variation de succion ;  $s_M$ , la succion macrostructurale et  $p_{atm}$ , la pression atmosphérique.

La déformation élastique totale est alors la somme des déformations élastiques dans les domaines microstructural et macrostructural :

$$d\varepsilon_v^e = d\varepsilon_{vm}^e + d\varepsilon_{vM}^e \quad (1.25)$$

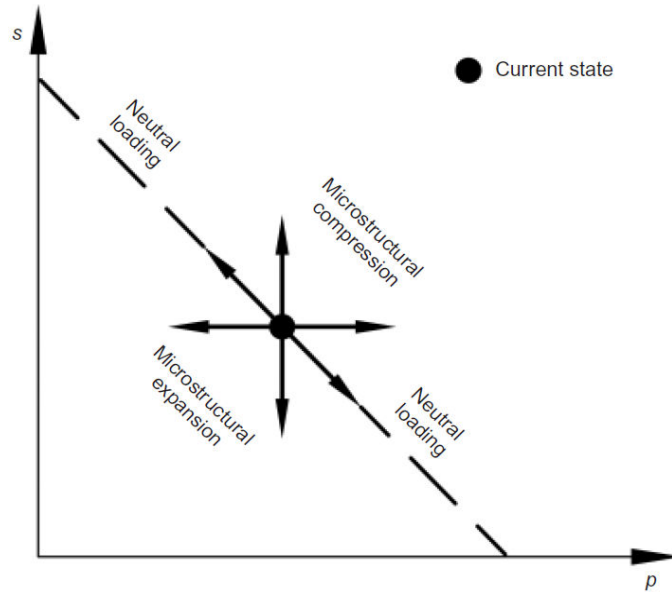


Figure 1.32 Définition du gonflement et du retrait microstructural dans le plan (p, s) (Gens et al., 2011)

Les limites du domaine élastique sont données dans ce modèle par trois surfaces de charges : LC (loading collapse), SD (suction decrease) et SI (suction increase).

La surface de charge LC correspond à la variation de la contrainte nette de pression de préconsolidation  $p_0$  en fonction de la succion ( $p_0$  correspondant dans un essai œdométrique à volume constant à la pression de gonflement au niveau du plateau à une succion donnée) :

$$p_0 = p_c \left( \frac{p_0^*}{p_c} \right)^{\frac{(\lambda(0) - \kappa_M)}{(\lambda(s) - \kappa_M)}} \quad (1.26)$$

avec  $p_c$ , contrainte de référence ;  $p_0^*$ , la contrainte de préconsolidation à l'état saturé (pression de gonflement au plateau à succion nulle) ;  $\lambda(0)$  et  $\lambda(s)$ , deux paramètres caractéristiques de la compressibilité du sol à l'état saturé et lorsque la succion varie.

La définition des surfaces de charges SD (suction decrease) et SI (suction increase) découlent de l'hypothèse faite par le modèle qu'au-delà d'une certaine déformation élastique de la microstructure induite par une variation de la contrainte nette microstructurale, les déformations plastiques macrostructurales apparaissent lorsque le gonflement (retrait) microstructural atteint un certain seuil, définissant la surface de charge SD (SI) (Figure 1.33a). Ces deux lignes sont parallèles à la ligne NL et elles modifient la surface de charge LC provoquant son rétrécissement lorsque la succion diminue, l'augmentation de la succion ayant un effet inverse.

Le comportement de la macrostructure n'affecte pas le comportement de la microstructure qui dépend seulement de la contrainte nette et de la succion. A l'opposé, la déformation élastique

de la microstructure peut induire une déformation plastique de la macrostructure, les deux étant liées par une fonction d'interaction ( $f_D$  dans le cas d'une diminution de la succion,  $f_I$  lorsqu'elle augmente) (Figure 1.33b) :

$$d\varepsilon_{vM}^p = f_D d\varepsilon_{vm}^e \quad \text{lorsque SD est activée} \quad (1.27)$$

$$d\varepsilon_{vM}^p = f_I d\varepsilon_{vm}^e \quad \text{lorsque SI est activée} \quad (1.28)$$

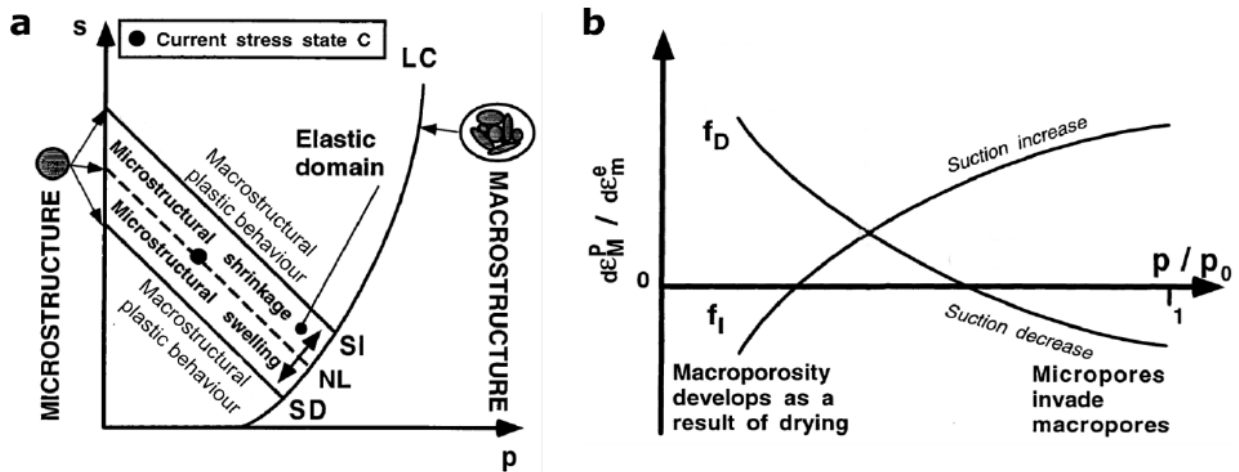


Figure 1.33 (a) Localisation des surfaces de charges du modèle BExM et (b) schéma des fonctions d'interaction entre micro- et macrostructure en fonction de ratio  $p/p_0$  (correspondant à l'état de la macrostructure), adapté de Alonso et al. (1999).

Les fonctions d'interaction dépendent du ratio  $p/p_0$  ( $p$ , contrainte nette actuelle;  $p_0$ , pression de préconsolidation sur la LC à la succion correspondant à celle de  $p$ ) qui tient compte de l'état de la macrostructure modifiant la position de la surface de charge LC (Figure 1.34). En effet, à teneur en eau identique, un échantillon plus dense aura toujours une pression de préconsolidation plus élevée qu'un échantillon moins dense. Lorsque le ratio  $p/p_0$  est faible, ceci indique un état compact de la macrostructure impliquant que toute modification de la microstructure a un effet significatif sur l'arrangement des agrégats et donc de la macrostructure. Au contraire, lorsque ce ratio devient plus élevé, l'état de l'échantillon est proche de la surface de charge LC et les effets des déformations microstructurales sur la macrostructure sont plus faibles voire négatifs.

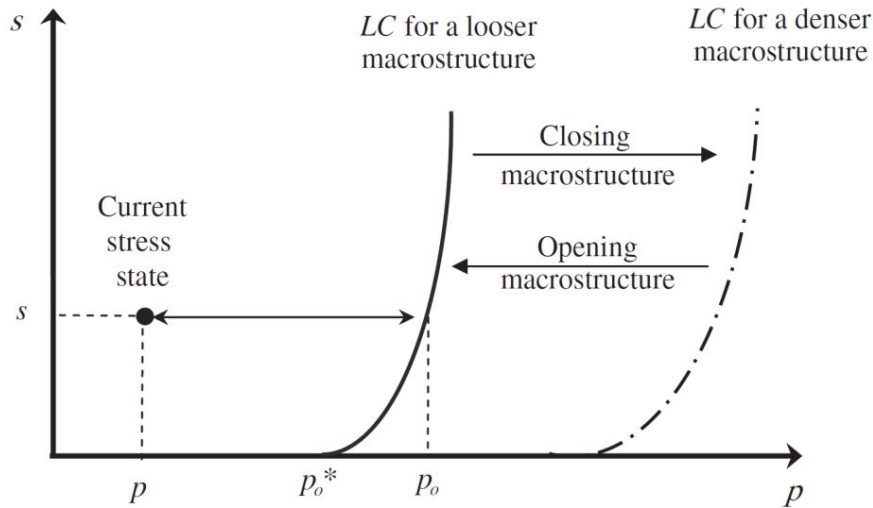


Figure 1.34 Evolution de la surface de charge LC en fonction de l'état de la macrostructure (Sánchez et al., 2005).

Finalement, la déformation plastique totale de la macrostructure équivaut à celle induite par la déformation élastique de la microstructure mais aussi celle due à l'interaction avec la surface de charge LC :

$$\varepsilon_{vM}^p \text{ total} = \varepsilon_{vM}^p + \varepsilon_{vM(LC)}^p \quad (1.29)$$

À ces équations décrivant le comportement mécanique du matériau, il faut ajouter des équations de transfert de masse, d'écoulement de fluide afin de tenir compte des équilibres hydriques entre micro- et macrostructure.

### **Performances et limites des modèles**

Gens et al. (2011) ont étudié le gonflement d'éprouvettes à volume constant. Dans cet exemple, des éprouvettes compactées d'argiles FoCa ont été hydratées par leur base inférieure, seuls les résultats concernant l'éprouvette de masse volumique sèche initiale de  $1,45 \text{ Mg/m}^3$  étant présentés par la suite. L'état initial de l'échantillon est donc connu, notamment la répartition volumique entre la micro- et macrostructure déduite à partir de porosimétrie au mercure. L'état de la porosité a également été étudié en fin d'essai. De plus, l'ensemble des paramètres expérimentaux nécessaires à l'application du modèle avec ce matériau a été déterminé à partir de différents essais œdométriques. Enfin, comme les conditions de l'essai sont à volume constant, seule la fonction d'interaction  $f_D$  a été considérée dans l'implémentation du modèle.

Une comparaison entre la pression de gonflement suivie expérimentalement et celle calculée à partir du modèle montre une bonne corrélation entre les deux (Figure 1.35a). À ce stade de comparaison, ceci indique donc que les hypothèses sur lesquelles le modèle se base sont satisfaisantes pour décrire le comportement macroscopique du sol.

L'évolution de la porosité peut également être discutée. Les résultats présentés ont été simulés à la fois dans la micro- et macrostructure et à trois hauteurs différentes de l'éprouvette dans la partie inférieure ( $y = 0,000$  m), au milieu ( $y = 0,050$  m) et dans la partie supérieure ( $y = 0,0975$  m). Ainsi, la microporosité et la macroporosité ont une évolution inverse (Figure 1.35b). Au cours du gonflement, la macroporosité diminue tandis que la microporosité augmente. La différence de cinétique par rapport au temps au niveau des trois sections considérées (bas, milieu, haut) s'explique par le temps de remontée du front d'hydratation. Les variations de porosité sont ainsi retardées en s'éloignant de la surface d'hydratation de l'échantillon. De plus, la diminution significative de la macroporosité est corrélée avec l'apparition du pic de gonflement. Ces évolutions des porosités micro- et macrostructurale semblent en accord avec le fait que l'augmentation de la microporosité est due au gonflement à l'échelle des feuillets impliquant la réorganisation des agrégats et donc le remplissage de la macrostructure. Cette homogénéisation de l'échantillon est un phénomène observé à l'échelle de la macrostructure, il a été suivi expérimentalement par suivi de tomographie de rayons X sur une éprouvette FoCa correspondant au mélange poudre/granulés (Van Geet et al., 2005). Cette évolution de la micro- et macrostructure est également acceptée dans d'autres études expérimentales introduites préalablement (Cui et al., 2002 ; Delage et al., 2006 ; Cui et al., 2008 ; Wang et al., 2013 ; Ye et al., 2013).

Ces évolutions de la micro- et macrostructure observées sont bien corrélées avec des résultats expérimentaux mais elles sont à mettre en regard avec le modèle tel qu'il est défini. En effet, comme la succion diminue du fait de l'hydratation, la microstructure gonfle par définition. D'autre part, comme l'évolution de la macrostructure est corrélée à l'évolution de la microstructure par la fonction d'interaction  $f_D$  (équation (1.27)), examinons comment elle a été définie dans l'étude de Gens et al. (2011) :

$$f_D = f_{D0} + f_{Di} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)^{N_s} \quad (1.30)$$

avec,  $f_{D0} = -2.0$  ;  $f_{Di} = 1$  et  $N_s = 2$ , les valeurs employées par Gens et al. (2011) pour ces trois paramètres.

Par conséquent,  $f_D$  varie de -1 à l'état initial à -2 en fin d'essai (Figure 1.35c). La diminution de la macrostructure est donc prévue par le modèle et se renforce même au cours de l'hydratation comme le gonflement microstructural provoque une diminution deux fois plus importante de la macroporosité en fin d'essai. Ceci explique donc que la diminution de la

macroporosité intervienne plus significativement à partir du pic de gonflement et que la diminution se poursuive ensuite jusqu'au creux du profil de pression de gonflement. La définition de cette fonction d'interaction  $f_D$  est primordiale pour assurer le caractère prédictif correct du modèle, cependant les valeurs choisies pour définir cette fonction semblent empiriques ce qui représente une des limites du modèle.

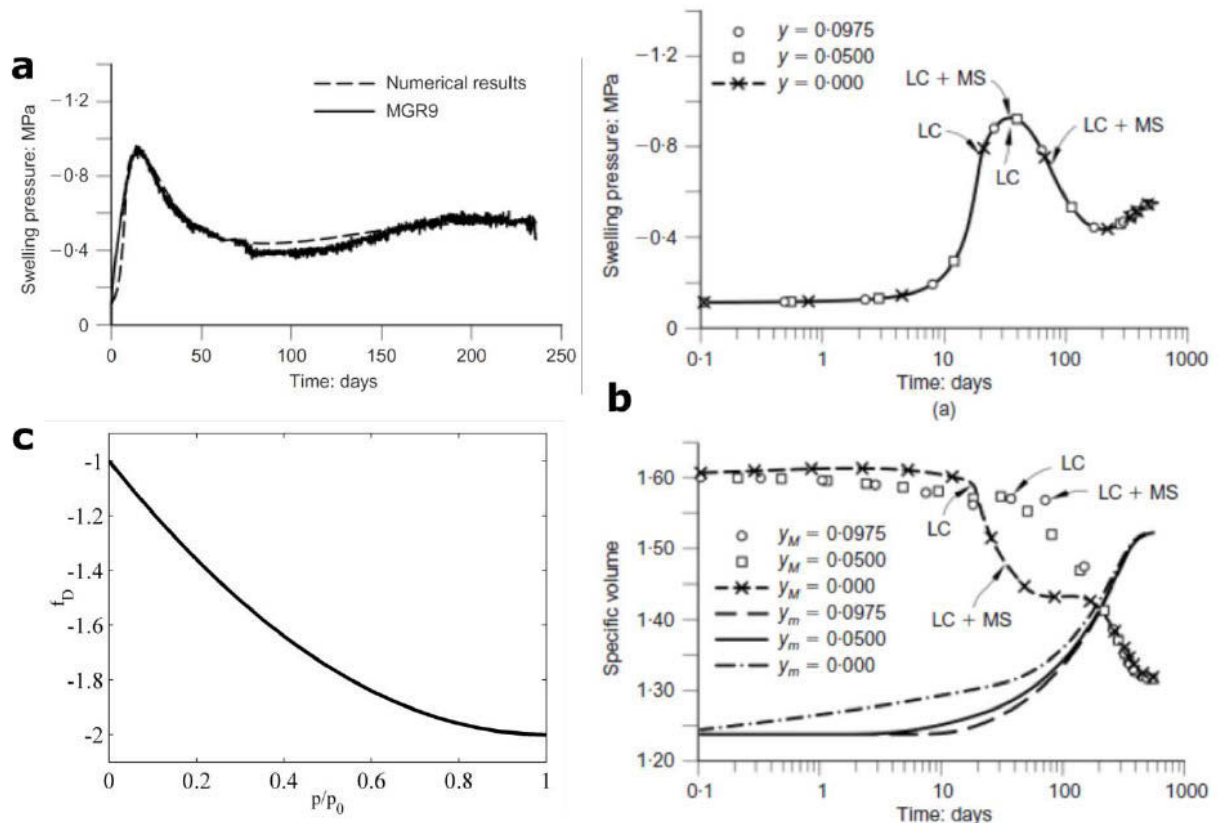


Figure 1.35 Comparaison (a) entre évolution de la pression de gonflement obtenue expérimentalement et calculée par le modèle et (b) entre évolution de la pression de gonflement calculé et de la micro- et macroporosité. (c) Évolution de la fonction d'interaction  $f_D$  dans l'étude de Gens et al. (2011).

## 1.5 Conclusion

### 1.5.1 Mise en perspective dans le cadre de cette étude

Dans cette étude bibliographique, qui s'insère dans le cadre plus spécifique de l'utilisation de bentonite compactée lors du stockage de déchets, la problématique du gonflement des argiles en milieux confinés est étudiée afin d'appréhender l'évolution de ces matériaux lors de leur resaturation.

Les aspects du gonflement ont été abordés de façon expérimentale à différentes échelles d'observation qui correspondent à des états caractéristiques de la texture des argiles : feuillet argileux, agrégat, échantillon. Les différentes descriptions ont mis en évidence l'aspect couplé du gonflement à ces différentes échelles de par la nature active des feuillets argileux.

L'existence de la charge structurale au niveau des feuillets est responsable des propriétés d'interactions entre feuillets et cations interfoliaires. À la fois la nature de la charge et du cation modifie les propriétés d'adsorption de l'eau ce qui fait varier la pression de gonflement induite. A l'échelle des agrégats, il est plus largement supposé qu'observé que le gonflement consécutif à l'adsorption d'eau au niveau des feuillets provoque une diminution en taille et proportion des pores inter-agrégats à cause de la réorganisation des agrégats/particules. Enfin, à l'échelle macroscopique, ces phénomènes d'hydratation se manifestent par une pression de gonflement non monotome atteignant un état stabilisé à saturation. Comme c'est le cas à l'échelle du feuillet, la pression de gonflement varie en fonction de divers paramètres et notamment de la nature du cation interfoliaire. Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont pu être obtenus à partir de l'étude de différents échantillons ou après de nombreuses étapes intermédiaires de préparation des échantillons qui ont pu introduire des artéfacts préalablement aux mesures.

À partir des résultats expérimentaux, des hypothèses ont été émises afin de modéliser le comportement des bentonites compactées. Par exemple, la pression de gonflement stabilisée est prédite à partir d'un modèle basé sur l'existence de forces cristallines et osmotiques lors du gonflement et le comportement hydromécanique est modélisé à partir d'éprouvettes ayant deux échelles de structure. Ces hypothèses sont parfois simplificatrices mais permettent néanmoins une prédiction satisfaisante du comportement du sol.

Par conséquent, l'étude proposée dans le cadre de ce travail, dont la stratégie mise en place est détaillée plus précisément dans le paragraphe 1.5.2, vise à suivre l'évolution multi-échelles d'un matériau gonflant (cf. Chapitre 2) au cours de son hydratation en limitant au maximum les artéfacts engendrés par des mesures à différentes échelles d'observation. Pour cela, un nouveau dispositif expérimental dédié est conçu et fait l'objet d'une étape nécessaire de validation (cf. Chapitre 3). Les chapitres suivants concernent à proprement parlé la compréhension multi-échelle du gonflement des argiles compactées (cf. Chapitre 4 et Chapitre 5). Lors de la discussion (cf. Chapitre 6), les modèles présentés précédemment sont utilisés afin de confronter les résultats expérimentaux à ceux prédits par les modèles pour mieux comprendre les mécanismes du gonflement en milieu confiné.



## 1.5.2 Stratégie mise en œuvre

### *Objectifs et moyens*

Pour parvenir à l'étude multi-échelle du gonflement en limitant à la fois le nombre d'échantillons analysés et les artéfacts de préparation, un nouveau dispositif expérimental est conçu (œdo-tomomètre). Il permet :

- la mesure de la pression de gonflement macroscopique ;
- la caractérisation dynamique de la porosité inter-agrégats par microtomographie de rayons X ( $\mu$ CT, *microfocus X-ray computed tomography*), puis en fin d'essai par investigations microscopiques au MEB ;
- la caractérisation de la porosité inter-particulaires et de la texture des agrégats par adsorption de gaz et investigations microscopiques au MET sur des échantillons après démantèlement.

### *Conditions expérimentales*

Les paramètres pouvant faire varier la pression de gonflement et/ou sa cinétique non monotone sont notamment la masse volumique sèche initiale et les propriétés des fluides utilisés pour hydrater les éprouvettes (cf. paragraphe 1.3.3 et 1.3.5).

#### *Masse volumique sèche initiale des éprouvettes*

L'ensemble des essais est réalisé à une masse volumique sèche de  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ . Il s'agit d'une valeur intermédiaire assurant à la fois un profil de gonflement non monotone et une pression de gonflement suffisamment élevée pour être sensible à ses variations. À partir de cette masse volumique, la porosité théorique totale  $\phi$  d'un échantillon compacté de Kunipia-G vaut 48% d'après l'équation (1.31).

$$\phi = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (1.31)$$

avec  $\rho_d$ , la masse volumique sèche ( $\text{Mg/m}^3$ ) et  $\rho_s$ , la masse volumique des particules ( $\text{Mg/m}^3$ ) qui vaut  $2,71 \text{ Mg/m}^3$  dans le cas de la Kunipia-G.

#### *Choix des solutions utilisées lors de l'hydratation*

Différents types de solution faisant varier les composantes cristallines et osmotiques du gonflement sont employés pour évaluer leur influence sur la pression de gonflement et la réorganisation de la porosité à différentes échelles.

Une solution de NaCl à deux forces ioniques différentes ( $10^{-1}$  et  $10^{-4}$  M) est utilisée pour hydrater les éprouvettes. L'hydratation avec NaCl est réalisée pour évaluer l'effet couplé des forces cristalline et osmotique sur le gonflement. Dans cette étude, en considérant des éprouvettes à une masse volumique de  $1,4 \text{ Mg/m}^3$ , il est attendu à volume constant que l'espacement interfoliaire soit équivalent à un état 2W ou 3W (Holmboe et al., 2012 ; Villar et al., 2012). En outre, la force ionique est censée influencer sur la composante osmotique du gonflement.

Une solution de méthacrylate de méthyle (MMA) est également utilisée pour ses propriétés proches de celles de l'eau (cf. Tableau 1.5 et paragraphe 3.1.3). De par leur polarité notamment, les molécules de MMA engendrent l'hydratation de l'espace interfoliaire (Blumstein et al., 1970 ; Tabtiang et al., 2000) provoquant le développement d'une pression de gonflement en milieu contraint (Pusch, 1999). Dans le cas des smectites, deux molécules de MMA s'insèrent dans l'espace interfoliaire conduisant à un espacement interfoliaire  $d_{001}$  de  $17,2 \text{ \AA}$  (Blumstein, 1965 ; Prêt, 2003). Ceci équivaut à un état compris entre 2W et 3W lorsque l'hydratation a lieu avec une solution aqueuse. D'ailleurs, il en est conclu que le MMA ne provoque pas le développement de force osmotique puisque dans des conditions d'hydratation similaires en solution aqueuse (NaCl  $10^{-3}$  M) et en volume libre, l'espacement interfoliaire mesuré par DRX équivaut à  $21 \text{ \AA}$  (Norrish, 1954 ; Holmboe et al., 2012) ce qui correspond à un état 4W à la limite du développement du gonflement osmotique voire défini comme tel par Yong (1999b). Par conséquent, avec une hydratation avec le MMA, la pression de gonflement et l'évolution de la porosité sont donc uniquement contrôlées par la composante cristalline du gonflement comme la composante osmotique n'est pas activée.

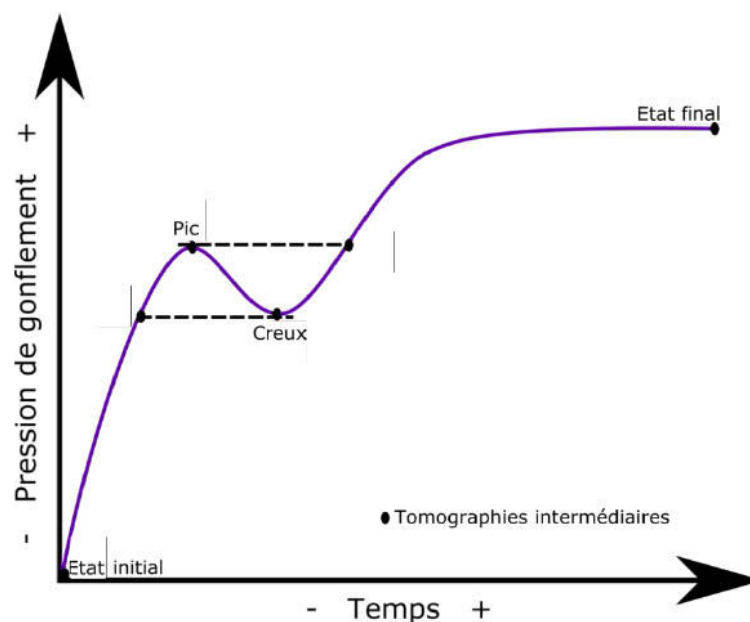
**Tableau 1.5 Propriétés physique de l'eau et du méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C (Blumstein, 1965 ; Siitari-Kauppi, 2002 ; Prêt, 2003 ; Prêt et al., 2004 ; Yurekli et al., 2007)**

|   | <b>Eau</b>         | <b>Méthacrylate de méthyle (MMA)</b> |
|---|--------------------|--------------------------------------|
| <b>Moment dipolaire (D)</b>               | 1,85               | 1,7                                  |
| <b>Epaisseur (Å)</b>                      | 2,65               | 3,8                                  |
| <b>Viscosité (mPa.s)</b>                  | 1,002              | 0,584                                |
| <b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 0,998              | 0,94                                 |
| <b>Constante diélectrique (F/m)</b>       | 80                 | 6,32                                 |
| <b>Tension de surface (N/m)</b>           | $72 \cdot 10^{-3}$ | $28 \cdot 10^{-3}$                   |

### ***Récapitulatifs des essais de suivi de la pression de gonflement et de la porosité à différentes échelles***

La procédure de mesures a été mise en place de la façon suivante sur différents éprouvettes d'une même masse volumique de  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratés sous un gradient hydraulique de 500 :

1. étape  $P_g$  : la pression de gonflement ( $P_g$ ) est déterminée à partir d'essais de gonflement dans l'œdo-tomomètre sans réaliser de tomographies intermédiaires dans un premier temps ce qui permet d'identifier les temps approximatifs correspondant aux instants théoriques de réalisation des tomographies intermédiaires ;
2. étape tomo : la pression de gonflement est suivie avec l'œdo-tomomètre en réalisant les tomographies intermédiaires pour investiguer dynamiquement l'évolution de la porosité inter-agrégats (Figure 1.36). Les éprouvettes dans leur état final, après réalisation d'une tomographie, sont démantelées et lyophilisées avant analyse de la texture des agrégats (porosité inter-particulaires) par adsorption de gaz ;
3. étape imprégnation : des essais de gonflement sont effectués dans des cellules d'imprégnation similaires à l'œdo-tomomètre en vue de l'observation à l'état final imprégné de la porosité inter-agrégats au MEB et de la texture des agrégats au MET ;
4. étape pic et creux : des essais sont effectués en arrêtant le processus de gonflement à des instants intermédiaires du processus de gonflement (pic et creux, Figure 1.36) avec réalisation de tomographies de ces états finaux avant d'analyser l'état de la texture par adsorption de gaz après lyophilisation préalable des éprouvettes.



**Figure 1.36 Profil non-monotone de gonflement avec localisation des états caractéristiques auxquels ont pu être réalisés les tomographies intermédiaires notamment.**

Les étapes 1 et 2 sont réalisées avec l'ensemble des solutions NaCl  $10^{-4}$  M, NaCl  $10^{-1}$  M et MMA (dans ce dernier cas les étapes 1 et 2 ont pu être effectuées d'un seul coup). Les étapes 3 et 4 sont seulement réalisées dans le cas des éprouvettes hydratées avec NaCl  $10^{-4}$  M.

Le Tableau 1.6 récapitule l'ensemble des essais effectués avec les paramètres suivis pour chacun d'eux.

**Tableau 1.6 Récapitulatif des essais de gonflement réalisés pour le suivi multi-échelles du gonflement.**

| Echantillon  | Solution         | Pression de gonflement | Edo-tomomètre                         |   | Cellule d'imprégnation        |                                     |
|--------------|------------------|------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------------|
|              |                  |                        | Porosité inter-agrégats (tomographie) | Porosités inter-particulaires (adsorption de gaz) | Porosité inter-agrégats (MEB) | Porosités inter-particulaires (MET) |
| Pg           |                  | ✓                      |                                       |   |                               |                                     |
| Tomo         | NaCl $10^{-4}$ M | ✓                      | ✓                                     | ✓   |                               |                                     |
| Imprégnation |                  |                        |                                       |   | ✓                             | ✓                                   |
| Pic          |                  | ✓                      | ✓                                     | ✓   |                               |                                     |
| Creux        |                  | ✓                      | ✓                                     | ✓   |                               |                                     |
| Pg           | NaCl             | ✓                      |                                       |   |                               |                                     |
| Tomo         | $10^{-1}$ M      | ✓                      | ✓                                     |   |                               |                                     |
| Pg/Tomo      | MMA              | ✓                      | ✓                                     | ✓   |                               |                                     |

Cette stratégie expérimentale du suivi multi-échelle du gonflement est effectuée sur un matériau gonflant décrit dans le Chapitre 2, la conception du dispositif expérimental adapté à l'étude et l'étape de validation de son fonctionnement est elle décrite dans le Chapitre 3. Les chapitres suivants (Chapitre 4, Chapitre 5 et Chapitre 6) concernent l'étude multi-échelles du gonflement à proprement parlé.

## Chapitre 2      Caractérisation du matériau d'étude

Le but de cette étude étant de comprendre l'évolution multi-échelles d'un matériau argileux lors de son gonflement, la compréhension de son évolution est facilitée en choisissant un matériau le plus pur possible, typiquement une smectite. Cette approche doit faciliter par la suite les interprétations des résultats expérimentaux et des résultats prédits par les modèles présentés dans le paragraphe 1.4. Ainsi, il est possible de s'affranchir d'une inter-stratification avec des feuillets non-gonflants comme, par exemple, avec la bentonite FEBEX comprenant des feuillets d'illite (Tableau 1.4). Pour des raisons similaires, les essais sont également réalisés sur des échantillons homoioniques, sodiques dans le cas de cette étude.

Dans ce paragraphe, la caractérisation du matériau est introduite avec une description succincte des techniques expérimentales employées, hormis pour la technique d'adsorption de gaz et les dispositifs œdométriques conventionnels plus spécifiquement décrits car utilisés dans l'étude multi-échelles du gonflement.

### 2.1 Kunipia-G, une argile gonflante japonaise

Le matériau employé dans le cadre de cette étude est une smectite commercialisée par Kunimine Industries issue de la purification de la bentonite naturelle Kunigel-V1. Le choix de la Kunipia grade G, dénommée Kunipia-G par la suite, est fait car la bentonite naturelle contient plus de 50% de minéraux accessoires (calcédoine, quartz, plagioclase, calcite, dolomite, analcime et pyrite) (Sato et Suzuki, 2003) dont la dissolution pourrait modifier la pression de gonflement (cf. paragraphe 1.3.5). Ce choix est également effectué car contrairement à d'autres matériaux de même type, il est constitué de plaquettes (Figure 2.1) qui créent une porosité inter-agrégats assez importante identifiable par  $\mu$ CT sur les éprouvettes dans leur état initial sec (cf. paragraphes 4.2.1). Cet aspect en plaquette est très probablement

dû aux étapes de purification du matériau et plus particulièrement à une étape finale de lyophilisation.



**Figure 2.1 Kunipia-G : matériau initial constitué d'amas d'agrégats de taille variable ayant servi à la procédure de caractérisation du matériau.**

Une phase initiale de caractérisation est réalisée pour s'assurer qu'il s'agissait bien d'une smectite homoionique de type montmorillonite, autrement dit ayant les caractéristiques suivantes : feuillet de type TOT dioctaédrique, CEC élevée, faible charge ( $\sim 0,2-0,6$ ) d'origine octaédrique. C'est ce dernier critère qui différencie une montmorillonite où la charge des feuillets est d'origine octaédrique, d'une beidellite avec la charge d'origine tétraédrique. Pour vérifier ces critères ainsi que la pureté du matériau, différentes techniques classiques de caractérisation sont mises en œuvre : analyses par diffraction de rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR), mesure de la CEC, analyse dispersive en énergie au MEB (EDS, *Energy dispersive X-ray spectrometry*), spectroscopie de fluorescence des rayons X, adsorption de gaz. À noter, qu'une fois le matériau reçu, un stock initial de Kunipia-G est initialement broyé avec un mixeur de laboratoire selon la même procédure (même durée et

même intensité du broyage). L'ensemble du lot constitué est ensuite quarté et c'est à partir de ce lot que la procédure de caractérisation et l'ensemble des expériences sont réalisés.

### 2.1.1 Analyse des propriétés structurales et minéralogiques

#### *Diffraction des rayons X*

##### *Principe*

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau. La DRX est basée sur le principe de diffusion des rayons par la matière par les éléments chargés la constituant (principalement les électrons). Dans les solides cristallins, où les éléments diffusants sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé est prépondérante dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. Ceci correspond au phénomène de diffraction.

Les conditions relatives à l'existence d'interférences constructives sont exprimées par la loi de Bragg qui permet de déterminer les équidistances interréticulaire  $d$  caractéristiques de la nature du réseau cristallin de l'objet analysé :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du rayon incident ;  $\theta$ , l'angle d'incidence et  $n$ , nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

##### *Conditions expérimentales*

Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8 (Bruker) muni d'une anticathode de cobalt ( $\lambda=1,7789 \text{ \AA}$ ). La limite de détection de l'appareil est en moyenne de quelques % en masse du solide étudié. L'analyse sur poudre non orientée d'un échantillon de Kunipia-G permet de déterminer l'ensemble des phases cristallines le constituant par comparaison avec les références cristallines répertoriées par Brown et al. (1980). Après une étape de purification par sédimentation pour ne conserver que la fraction argileuse, de nouvelles lames non orientées permettent de déduire la nature di- ou tri-octaédrique de la phase argileuse par analyse de la raie (060). De même, l'analyse de la raie (001) sur poudres orientées purifiées dans des conditions de milieu contrôlées permet notamment de lever une indétermination sur une éventuelle interstratification de la phase argileuse. Les conditions de préparation imposées aux échantillons sous forme de lames orientées sont les suivantes : condition ambiante (HR 50%), séchage à 500 °C, hydratation à l'éthylène glycol.

### Résultats

Le diffractogramme d'un échantillon non orienté de Kunipia-G (Figure 2.2) permet d'identifier grâce aux différentes harmoniques, la présence d'une phase cristalline correspondant à de la smectite. Par ailleurs, un diffractogramme enregistré avec la bande (060) possède une raie à 1,49 Å ce qui indique que la Kunipia-G est une smectite dioctaédrique (non présenté) (Moore et Reynolds, 1997).

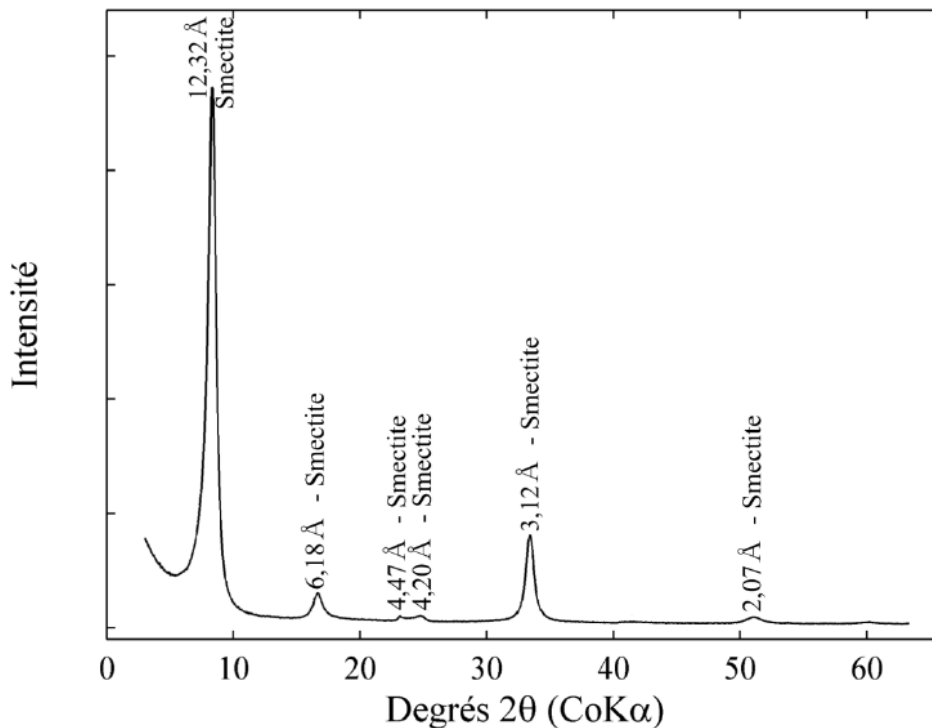


Figure 2.2 Diffractogramme d'un échantillon de Kunipia-G non orienté réalisé à 303 K et 50% d'humidité relative.

La réalisation de DRX sur lames orientées (échantillon en condition ambiante (HR 50%), échantillon hydraté à l'éthylène-glycol, échantillon séché (550°C)) apporte les informations suivantes (Figure 2.9) :

- l'espacement interfoliaire mesuré sur la lame à HR 50% (12,47 Å) est compatible avec la présence majoritaire du sodium comme cation interfoliaire (Keren et Shainberg, 1975 ; Ormerod et Newman, 1983 ; Cases et al., 1992 ; Bérend et al., 1995 ; Laird et al., 1995 ; Cases et al., 1997 ; Ferrage et al., 2005a ; Devineau et al., 2006 ; Villar, 2007) ;
- la cohérence des réflexions (001) des lames orientées dans les différentes conditions d'hydratation (12,47 Å en condition ambiante, 16,87 Å pour l'hydratation à l'éthylène glycol et 9,58 Å lors du séchage) révèle l'absence d'interstratification illite/smectite de la fraction argileuse de la Kunipia-G.



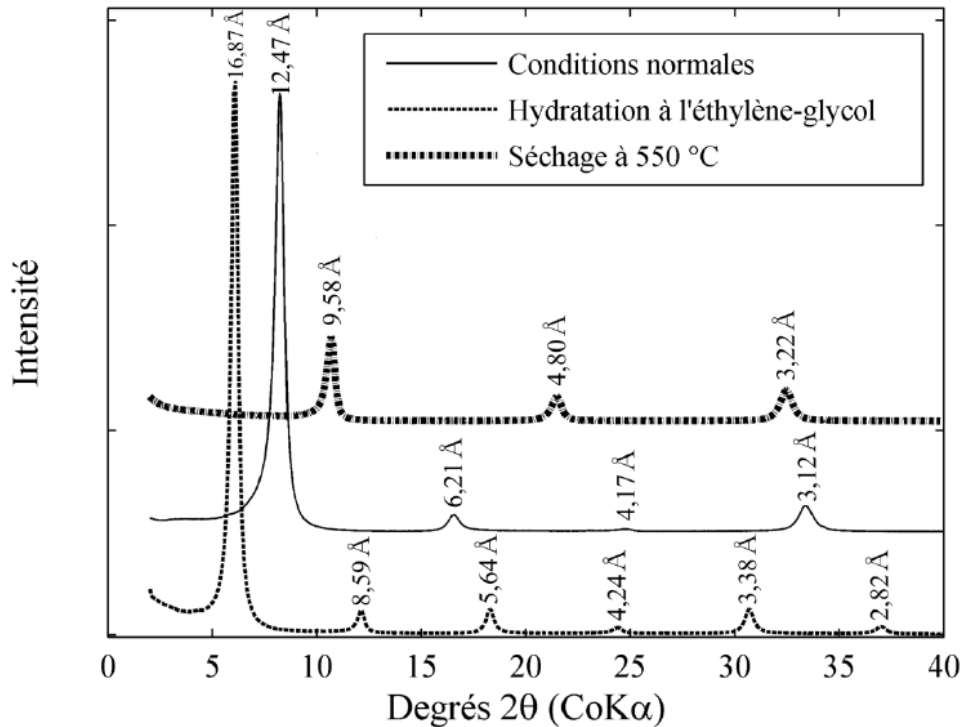


Figure 2.3 Evolution de l'espaceur interfoliaire en fonction des conditions de préparation des lames orientées de Kunipia-G : diffractogrammes en condition normales, séchage, hydratation à l'éthylène-glycol (mesures effectuées à 303 K et 50% d'humidité relative).

À ce stade d'analyse par DRX, on en déduit que la Kunipia-G est un matériau pur avec notamment une phase smectitique ayant du sodium pour cation interfoliaire et sans interstratification avec de l'illite. Par conséquent, l'hydratation de la phase argileuse provoquera un gonflement structural homogène de l'ensemble de la phase argileuse composée uniquement de smectite.

### ***Spectroscopie infrarouge***

#### *Principe et conditions expérimentales*

La spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur l'adsorption d'un rayonnement IR par le matériau permettant la détection de vibrations de liaisons atomiques caractéristiques. Les vibrations (bandes d'absorption) observées sont de deux types : les vibrations d'élongation (notées  $\gamma$ ) et les vibrations de déformation (notées  $\delta$ ). Ces vibrations correspondent à des variations de longueurs des liaisons pour les premières et d'angle des liaisons pour les secondes. Elles sont dues à une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire. Les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires. L'analyse spectroscopique consiste à observer les quantités de rayonnement

absorbées par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde ce qui permet d'identifier la présence de liaisons atomiques caractéristiques de phases minérales.

Les spectres sont réalisés en mode transmission avec un spectromètre IR à transformée de Fourier IFS55 (Bruker). Il s'agit ici de vérifier la pureté minéralogique de l'échantillon, et de confirmer l'absence de molécules organiques adsorbées. L'échantillon de Kunipia-G à analyser est dilué dans du bromure de potassium, homogénéisé, puis pastillé à 500 MPa. Le taux de dilution massique de l'argile dans le KBr est de 1% afin de ne pas saturer le détecteur dans le domaine des bandes Si-O, ce qui peut entraîner des modifications de bandes préjudiciables à l'analyse. Le spectre est enregistré par un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré) dans le moyen IR (entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre obtenu à partir de 200 accumulations, a une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les attributions de bandes sont effectuées à partir d'ouvrages de référence : Farmer (1974) et Van der Marel and Beutelspacher (1976).

### *Résultats*

Le spectre IR en transmission de la Kunipia-G obtenu (Figure 2.4) présente des composantes caractéristiques (Tableau 2.1) de trois phases cristallines (montmorillonite, quartz, carbonates). Par ailleurs, la vibration d'élongation des hydroxyles de structure à 3627  $\text{cm}^{-1}$  du groupement AlAl-OH, accompagnée de la vibration de déformation à 913  $\text{cm}^{-1}$  sont classiquement celles attendues pour une montmorillonite. Les bandes de vibration à 885  $\text{cm}^{-1}$  et 842  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent la présence d'environnements octaédriques de type AlFe-OH, et AlMg-OH tandis que les bandes à 1040  $\text{cm}^{-1}$  et 1013  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations associées aux environnements tétraédriques de type Si-O. L'échantillon est hydraté comme le montre l'intensité des bandes relatives à l'eau physisorbée (3445  $\text{cm}^{-1}$  pour la bande d'élongation et 1639  $\text{cm}^{-1}$  pour la bande de déformation). L'intensité très faible des bandes comprises entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  confirme qu'il n'y a pas de matière organique présente de manière significative sur le matériau.

Ces résultats de spectroscopie IR confirment ceux déduits de l'analyse DRX à savoir la grande pureté de la phase argileuse avec quelques traces d'impuretés (carbonates). Ils concluent également à la nature montmorillonitique de la phase argileuse (allure générale du spectre correspond à celle obtenue pour une montmorillonite).

Tableau 2.1 Bandes d'adsorption IR identifiées à partir du spectre IR en transmission de la Kunipia-G.

| Position en $\text{cm}^{-1}$ | Attribution                                  |
|------------------------------|--|
| 3627                         | Elongation AlAl-OH de la couche octaédrique  |
| 3445                         | Elongation $\text{H}_2\text{O}$              |
| 2921                         | Elongation CH                                |
| 2851                         | Elongation CH                                |
| 1639                         | Déformation $\text{H}_2\text{O}$             |
| 1423                         | Elongation $\text{CO}_3^{2-}$ de la calcite  |
| 1040                         | Elongation Si-O de la couche tétraédrique    |
| 1013                         | Elongation Si-O de la couche tétraédrique    |
| 913                          | Déformation AlAl-OH de la couche octaédrique |
| 885                          | Déformation AlFe-OH de la couche octaédrique |
| 842                          | Déformation AlMg-OH de la couche octaédrique |
| 795                          | Trace de quartz                              |

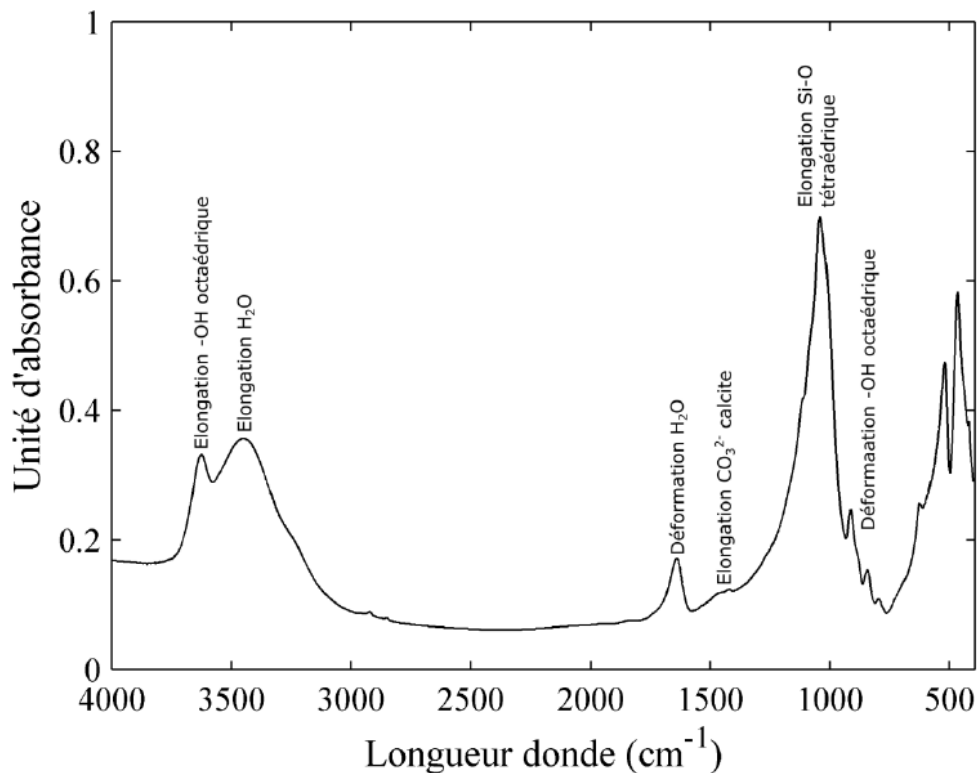


Figure 2.4 Spectre IR en transmission de la Kunipia-G en condition ambiante.

### 2.1.2 Analyses chimiques

#### **Capacité d'échange cationique**

##### *Principe et méthode de mesure*

La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations échangeables fixés à la surface d'un matériau. Dans le cas d'une montmorillonite, ces surfaces correspondent à l'espace interfoliaire et aux bordures échangeables (contribution minoritaire). La CEC s'exprime en milliéquivalents pour 100g de matière sèche.

Dans cette étude, la CEC est déterminée par la méthode d'échange au chlorure de cobaltihexamine (Orsini et Rémy, 1976). L'ion  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$  en excès engendre l'échange des ions échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) qui se retrouvent en solution. La concentration des ions échangés en solution est ensuite déterminée par spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES, *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*).

##### *Résultats*

La CEC de la Kunipia-G est égale à 115 mequiv/100g (valeur typique des matériaux de type smectite) avec la répartition suivante des différents cations interfoliaires (Na 91%, Ca 8%, K 1%). La valeur de la CEC calculée à partir de l'analyse chimique des ions en solution est légèrement plus élevée (138 mequiv/100g) ce qui indique une petite quantité de phase soluble pouvant correspondre à la phase carbonaté identifiée par spectroscopie IR. Par ailleurs, ces résultats confirment ce qui avait été supposé en DRX à savoir que le cation interfoliaire principal est le sodium. Par conséquent, le comportement de la Kunipia-G en plus d'être homogène d'un point de vue structural car uniquement composée de feuillets gonflant de smectite, sera homogène par rapport à l'hydratation du cation interfoliaire majoritairement sodique.

#### **Analyse EDS au MEB**

##### *Principe et conditions expérimentales*

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est mise en œuvre afin d'obtenir des images de la Kunipia-G, permettant de s'assurer de sa pureté et de son homogénéité. L'acquisition d'images en électrons secondaires est associée à l'analyse des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon. Le spectre d'énergie réémise par la matière est analysé par un détecteur EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). Ce spectre d'émission est caractéristique de la composition chimique du matériau et son analyse permet finalement

de déterminer la concentration massique des éléments chimiques. Il est ensuite possible de remonter à une formule chimique de la phase cristalline analysée.

L'équipement employé est un MEB à effet de champ Hitachi S-4800 équipé d'une diode EDS SiLi (silicium lithium) refroidie à l'azote liquide, de marque NORAN, avec un système d'analyses sans standard de marque SAMx. L'échantillon analysé est préparé en déposant de la poudre de Kunipia-G à l'état sec sur un support puis en effectuant une métallisation avant observation.

### Résultats

L'observation au MEB montre une certaine uniformité dans la taille et forme d'amas d'agrégats de la Kunipia-G à l'état sec. Visuellement très peu d'impuretés sont visibles et par analyses EDS elles peuvent être associées à de la barytine et du plomb.

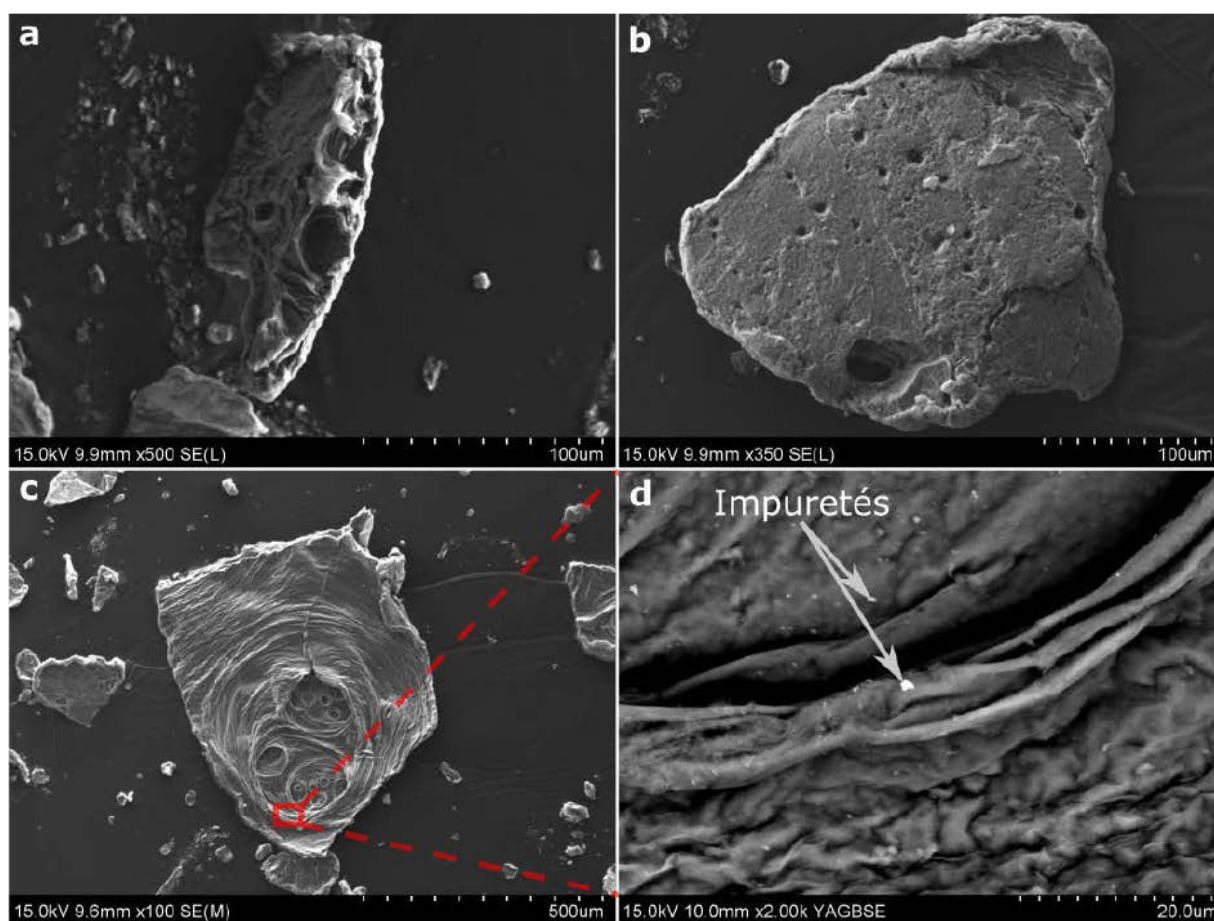


Figure 2.5 (a,b,c) Observations au MEB d'amas d'agrégats de Kunipia-G avec (b) zoom indiquant quelques traces d'impuretés.

## ***Spectrométrie de fluorescence des rayons X***

### *Principe et conditions expérimentales*

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF, *X-ray fluorescence*) est une technique d'analyse chimique basée comme précédemment sur la propriété physique de la matière à émettre un rayonnement secondaire de rayons X (fluorescence de rayons X). Contrairement à l'analyse EDS au MEB où la matière est excitée par un faisceau d'électrons, ici le faisceau incident est un faisceau de rayons X qui permet d'analyser la composition chimique et d'aboutir aux formules chimiques des phases cristallines constituant l'échantillon et non d'une zone de quelques  $\mu\text{m}$ .

Les analyses sont conduites avec un spectromètre séquentiel Philips PW2400.

### *Résultats*

La forte proportion en oxydes de silice, d'aluminium et de magnésium (Tableau 2.2) est cohérente avec le fait que la Kunipia-G est majoritairement constituée d'une phase argileuse de montmorillonite (~95%). Par ailleurs, la présence d'éléments en traces tels que Ba, Pb, Sr (Tableau 2.3) correspond à certaines des impuretés identifiées par analyse EDS au MEB (barytine, plomb).

À partir des pourcentages d'oxyde obtenus par XRF, il est possible de proposer une formule chimique de la smectite constituant la Kunipia-G par la méthode des moindres carrées sous contrainte. Il est considéré dans ce calcul que les ions Na, Ca et K font partie des cations interfoliaires d'après la répartition des ions mesurée lors de la détermination de la CEC et que la smectite est de type montmorillonite d'après les données de la bibliographie. La formule déduite est  $\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.04}(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Al}_{1.51}\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{0.12})\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ . Cette formule est similaire à celles obtenues dans d'autres études pour des Kunipia de grade P ou F (Fukushima, 1984 ; Sato et al., 1992a ; Wilson et al., 2004 ; Sato, 2008) confirmant que l'on peut considérer la Kunipia-G comme une montmorillonite.

Tableau 2.2 Éléments majeurs et mineurs de la Kunipia-G déduit par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

| SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | MgO<br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | Na <sub>2</sub> O<br>(%) | TiO <sub>2</sub><br>(%) | CaO<br>(%) | Perte<br>au feu à<br>1000°C<br>(%) | Total<br>(%) |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|------------------------------------|--------------|
| 56,2                    | 19,4                                  | 2,33                                  | 3,2        | 0,15                    | 3                        | 0,15                    | 0,6        | 14,5                               | 99,53        |

Tableau 2.3 Élément en trace de la Kunipia-G déduit par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

| As<br>(ppm) | B<br>(ppm) | Ba<br>(ppm) | Cd<br>(ppm) | Ce<br>(ppm) | Co<br>(ppm) | Cr<br>(ppm) | La<br>(ppm) | Pb<br>(ppm) | Sr<br>(ppm) | Y<br>(ppm) | Zn<br>(ppm) | Zr<br>(ppm) |
|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| 23          | 18         | 329         | 3           | 50          | 5           | 23          | 24          | 89          | 130         | 23         | 25          | 109         |

### 2.1.3 Analyse texturale par adsorption de gaz

#### *Objectifs*

L'étude texturale a pour but de décrire l'organisation d'un objet tridimensionnel tel que les bentonites (cf. paragraphe 1.1) et donc la Kunipia-G. Grâce à des descripteurs texturaux (surfaces spécifiques, distribution en taille de pore, volume poral, etc.), il est possible d'accéder à un aperçu de l'agencement entre phase solide et porosité. Dans le domaine de la physisorption, des échelles de porosité sont définies de façon standard par rapport à l'azote, avec la microporosité, la mésoporosité et la macroporosité, avec une taille comprise entre 0,8-2 nm, 2-50 nm et au-delà respectivement (Sing et al., 1985).

#### *Principe*

La méthode d'adsorption de gaz repose sur l'acquisition des isothermes de sorption. Par définition, les isothermes de sorption sont une mesure de la quantité de gaz adsorbé ou désorbé en fonction de la variation de pression relative de ce gaz à une température donnée. En fonction des propriétés à déterminer, différentes méthodes d'adsorption de gaz sont mises en œuvre pour mesurer les isothermes :

- la volumétrie point par point à l'azote à 77 K permettant d'estimer la surface spécifique à l'azote, et d'identifier si le matériau à caractériser présente de la micro- et de la mésoporosité. Plus précisément, les molécules d'adsorbats (molécules sondes) sont introduites progressivement et occupent prioritairement les sites les plus énergétiques comme par exemple les micropores. Lorsque la pression de l'adsorbat

augmente, les sites moins énergétiques sont occupés et l'ensemble des particules est alors entouré statistiquement d'une monocouche d'adsorbat. La détermination de cette étape permet de calculer la surface spécifique. Pour des pressions d'équilibre supérieures, plusieurs couches d'adsorbats recouvrent les particules et enfin, s'ils existent, il peut y avoir condensation capillaire et remplissage des mésopores ;

- la gravimétrie de sorption à l'eau à 303 K, pour connaître les propriétés de sorption à l'eau. Dans le cas des argiles gonflantes, la molécule d'eau provoque une modification de la texture des particules par hydratation des cations interfoliaires, contrairement aux sondes inertes comme l'azote et l'argon. Ainsi, dans le cas des argiles de types smectites, il est possible de discerner le type de cation interfoliaire et la nature de la charge par rapport à la forme des isothermes.
- les volumétries continues basses pressions à l'azote et à l'argon à 77 K sont réalisées en complément des techniques classiques de caractérisation de la texture des matériaux par adsorption de gaz. Il est possible d'obtenir des informations sur l'hétérogénéité énergétique superficielle des solides. L'hétérogénéité superficielle des solides peut avoir plusieurs origines : elle peut être d'ordre texturale (ex. la microporosité), d'ordre structurale (ex. face basale/face latérale) ou d'ordre chimique (ex. sites chargés). L'adsorption de molécules de gaz (azote ou argon) dans le domaine des très faibles pressions relatives permet d'obtenir des informations sur l'hétérogénéité superficielle des solides. En effet, les toutes premières molécules de gaz vont s'adsorber d'abord sur les sites pour lesquelles elles ont le plus d'affinité, puis les suivantes, sur des sites pour lesquelles les affinités sont décroissantes. La réalisation d'isothermes aux très faibles pressions relatives et avec une grande quantité de points expérimentaux permet de travailler sur les isothermes dérivées, et d'obtenir une véritable "empreinte" énergétique superficielle du solide pour un gaz donné.

L'utilisation de différentes molécules sondes permet de révéler différentes propriétés des sites d'adsorption. Ainsi l'argon est utilisé pour ses propriétés peu polaires, donnant accès aux informations géométriques, tandis que l'azote donne en plus des informations sur la présence de sites polaires.

### ***Conditions expérimentales***

Avant la réalisation des isothermes de sorption, les échantillons sont dégazés sous vide secondaire à 0,0001 Pa à une température de 383 K. En fonction de la masse d'échantillon disponible, soit les isothermes peuvent être conduites à l'azote, à l'argon et à l'eau séparément



sur 3 prises d'essais différentes, soit par manque d'échantillon les isothermes sont réalisées sur le même échantillon en réalisant d'abord les isothermes d'adsorption d'azote et/ou argon, puis en terminant systématiquement par la gravimétrie de sorption à l'eau.

#### *Volumétrie point par point d'azote à 77 K*

La volumétrie point par point se déroule à la température de l'azote liquide (77 K) en condition d'équilibre. Autrement dit, l'azote est injecté par palier successif et la quantité adsorbée par l'échantillon est déduite entre la pression initiale du palier et la pression d'équilibre atteinte après un temps suffisamment long (dizaines de minutes). Le dispositif employé est un appareil de marque APOILO Instruments, de type Belsorb-mini II.

#### *Volumétries continues basses pressions à l'argon et à l'azote à 77 K*

Les volumétries continues basses pressions à l'azote et à l'argon sont effectuées avec le dispositif mis au point par Michot et al. (1990). Ce dispositif de mesure permet l'acquisition d'isothermes expérimentales en haute résolution qui permettent d'appliquer la méthode de calcul Derivative Isotherm Summation (DIS) (Villieras et al., 1992 ; Villieras et al., 1997a). En effet, ce traitement nécessite la détermination d'un très grand nombre de point dans le domaine de l'établissement de la monocouche ( $P/P_0 < 0,15$ ), 50 à 200 points par unité  $\ln(P)$ , soit environ 2500 points expérimentaux alors qu'avec les dispositifs de volumétrie continue seuls 30 points expérimentaux sont mesurés (Cases et al., 2000). Dans la pratique, les mesures sont effectuées en conditions de quasi-équilibre par l'introduction d'un flux faible constant et continu de gaz par une microfuite. Les mesures de pression sont ensuite enregistrées régulièrement pour considérer une situation de quasi équilibre. Pour cela, trois capteurs de pression différentiels de marque MKS (0-10 Pa, 0-10<sup>3</sup> Pa et 0-10<sup>5</sup> Pa) de sensibilité élevée sont utilisés.

#### *Gravimétrie de sorption à l'eau à 303 K*

Avec la gravimétrie de sorption d'eau, la quantité adsorbée en fonction de la pression est obtenue par la mesure de la masse adsorbée mesurée grâce à une microbalance symétrique de haute précision (sensibilité +/-1 µg) en condition de quasi-équilibre (MTB 10-8 de marque SETARAM). La pression de vapeur d'eau est obtenue par introduction par une microvanne avec microfuite constante et continue dans l'enceinte contenant l'échantillon. Les mesures sont effectuées à une température de 303 K en enregistrant à la fois les variations de pression relative du milieu et de masse de l'échantillon. Plus de détails sur ce dispositif expérimental

sont fournis dans les descriptions de Bérend et al. (1995), Cases et al. (1992), Cases et al. (1997) et Le Forestier et al. (2010).

### ***Détermination des paramètres caractéristiques de la texture***

À partir de l'étude des isothermes, divers paramètres reposant sur différentes théories peuvent être calculés afin de rendre compte d'une part de la surface spécifique du matériau, exprimée en m<sup>2</sup>/g, et d'autre part de la porosité du matériau accessible à la sonde utilisée.

#### *Traitements des données d'adsorption de gaz obtenues en volumétrie point par point*

La méthode BET (Brunauer et al., 1938) permet le calcul de la surface spécifique des matériaux étudiés à partir de la connaissance de la quantité de gaz adsorbé à la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,25$  habituellement). Il s'agit d'une généralisation de la théorie de Langmuir avec prise en compte de l'adsorption de plusieurs couches de molécules de gaz sur la surface. Le calcul de la surface est déduit à partir des calculs suivants appliqués aux domaines de formation de la monocouche (faibles valeurs de pression relative) :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} \left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.2)$$

avec,  $V_{ads}$  (cm<sup>3</sup>/g), le volume de gaz adsorbé à  $P/P_0$  ;  $V_m$  (cm<sup>3</sup>/g), le volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche de gaz et  $C$ , une constante qui reflète l'envergure de l'énergie d'interaction entre adsorbant et adsorbé (sonde).

$V_{ads}$  et  $P/P_0$  sont les paramètres déterminés lors de la mesure de l'isotherme,  $V_m$  et  $C$  sont donc déduits par régression linéaire. Finalement, la surface spécifique  $S_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) est calculée en tenant compte des caractéristiques physiques du gaz utilisé pour réaliser l'adsorption :

$$S_{BET} = \frac{V_m N s}{v_m} \quad (2.3)$$

avec,  $N$  (mol<sup>-1</sup>), la constante d'Avogadro ;  $s$  (m<sup>2</sup>), la surface de la section de la molécule de gaz employée pour l'adsorption et  $v_m$  (m<sup>3</sup>/mol), son volume molaire.

La méthode du t-plot (de Boer et al., 1966) permet de détecter et d'estimer le volume de gaz adsorbé dans la microporosité. Cette méthode consiste à comparer l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence d'un matériau non microporeux de nature voisine de l'échantillon. Cette comparaison est effectuée en traçant le volume adsorbé  $V_{ads}$  expérimental en fonction de la quantité théorique de gaz adsorbé sur l'échantillon de référence, exprimée en épaisseur

statistique t de la couche adsorbée. Dans le cadre de cette étude, les valeurs de référence de de Boer et al. (1966) seront utilisées.

Si l'échantillon est non poreux (Figure 2.6), la courbe est une droite passant par l'origine dont le coefficient directeur correspond à la surface totale de l'échantillon (autre méthode de détermination de la surface spécifique). Si le solide analysé est microporeux, la courbe comprend deux segments de droite : un premier passant par l'origine et dont le coefficient directeur est proportionnel à la surface totale de l'échantillon, elle est normalement proche de celle déterminée par la méthode BET ; le second segment de droite est décalé de l'origine d'une valeur égale au volume microporeux et le coefficient directeur permet d'obtenir la surface hors micropore. À l'azote, la valeur de la surface spécifique  $S_{t-plot}$  vaut :

$$S_{t-plot} = \frac{15,47 V_{ads}}{t} \quad (2.4)$$

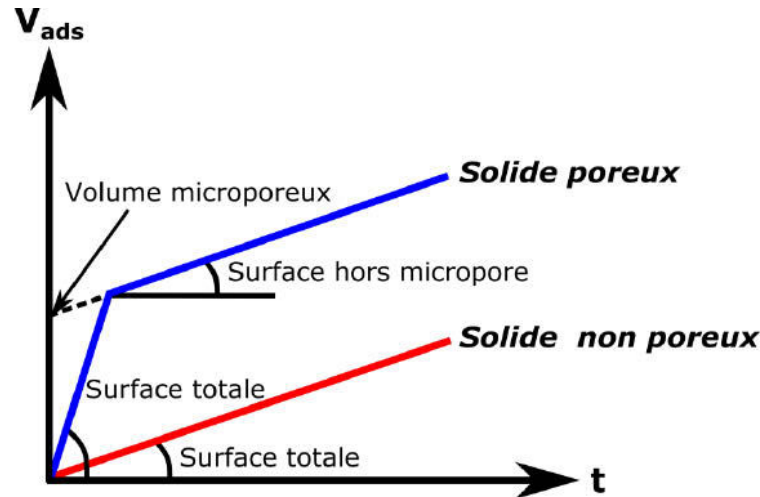


Figure 2.6 Représentation des isothermes selon la méthode du t-plot.

L'estimation du volume mésoporeux est effectuée à partir du traitement BJH (Barrett et al., 1951), basée sur la loi de Kelvin (Gregg et Sing, 1982). La distribution volumique des mésopores est classiquement calculée à partir de la branche de désorption pour les pressions relatives comprises entre 0,98 et 0,2.

La pression relative  $P/P_0$  de désorption d'un capillaire infini est liée à son ouverture  $r_k$  selon la loi de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma_{lv}V_l \cos(\beta)}{RT r_k} \quad (2.5)$$

avec  $\gamma_{lv}$  la tension superficielle de l'azote liquide (8,85 mN/m),  $V_l$  le volume molaire de l'azote liquide,  $\beta$  l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur (considéré ici comme nul),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin.

Lorsque la désorption se produit, il reste à la surface du pore un film d'épaisseur  $t(P/P_0)$ . Ainsi, selon la géométrie du pore, l'ouverture réelle sera la suivante :

- pore à parois parallèles :

$$X(P/P_0) = r_k(P/P_0) + 2t(P/P_0) \quad (2.6)$$

- pores à parois cylindriques :

$$X(P/P_0) = 2[r_k(P/P_0) + t(P/P_0)] \quad (2.7)$$

La distribution volumique des pores est calculée en cascade en partant de la plus forte pression relative (0,98) vers la plus faible pression relative selon la méthode proposée par Barrett et al. (1951).

Lorsqu'il existe une porosité bloquée liée à la présence de goulets d'étranglements, tous les pores d'ouverture supérieure à celle du goulet et situés en aval de celui-ci se vident à la pression de Kelvin du goulet. Ainsi, le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption donne des informations sur le diamètre des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores, même si la méthode ne s'applique en théorie qu'à la branche de désorption de l'isotherme.

L'ensemble de ces traitements est appliqué pour les isothermes à l'azote (section surfacique  $0,163 \text{ nm}^2$ ). Pour les isothermes à l'eau (section surfacique  $0,106$  ou  $0,148 \text{ nm}^2$ ), seul le traitement BET est effectué. Cependant, comme la molécule d'eau provoque une modification de la texture des particules par hydratation interfoliaire, la surface BET est calculée à la fois en adsorption et en désorption. En effet, dans le cas d'une montmorillonite sodique (Bérend et al., 1995 ; Le Forestier et al., 2010) pour les valeurs de  $P/P_0$  inférieures à 0,2 en adsorption, il est possible de considérer que seule la surface externe des particules est hydratée. La surface obtenue à l'eau est alors équivalente à celle déterminée par adsorption d'azote ou d'argon. En désorption, et pour un domaine de pression relative comprise entre 0,4 et 0,2 ; l'hypothèse peut être faite que tous les feuilletts sont hydratés et que l'ensemble des surfaces est accessible aux molécules d'eau (externes et interfoliaires), permettant ainsi une estimation de la surface totale de la montmorillonite Kunipia-G.

*Traitement des données d'adsorption de gaz obtenues en volumétries continues basses pressions à l'azote et à l'argon*

L'acquisition d'isothermes d'adsorption en volumétries basses pressions a nécessité le développement d'une méthode de traitement spécifique : la méthode DIS qui permet d'analyser les hétérogénéités de surface et notamment dans le cas des minéraux argileux d'en déduire des facteurs de forme des particules (ratio surface face basale/ surface face latérale) (Villieras et al., 1992 ; Villieras et al., 1997a ; Villieras et al., 1997b) et dont la l'application à divers échantillons de talc, kaolinite, illite, silice lamellaire, saponite, smectite a démontré sa pertinence (Eypert-Blaison et al., 2002 ; Michot et Villieras, 2002 ; Villieras et al., 2002 ; Tournassat et al., 2003 ; Sayed Hassan et al., 2005 ; Sayed Hassan et al., 2006). Il s'agit de décomposer l'isotherme expérimentale représentant une surface hétérogène en la contribution d'un faible nombre d'isothermes théoriques (BET et Langmuir) sur des domaines homogènes (par exemple, « surface » des micropores, surfaces des faces basales et surface des faces latérales des particules). D'un point de vue mathématique, ceci peut s'écrire de la manière suivante :

$$\theta_t = \sum_i X_i \theta_{it} \quad (2.8)$$

avec,  $\theta_t$ , l'isotherme d'adsorption total ;  $\theta_{it}$ , les isothermes d'adsorption sur les différents sites énergétiques  $i$  de la surface et  $X_i$ , la contribution relative des différents sites  $i$ .

La méthode DIS est appliquée sur la dérivée de l'isotherme d'adsorption par rapport à l'axe des abscisses exprimées en  $\ln(P/P_0)$  correspondant à l'échelle énergétique (en  $-kT$ ). Cette représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différents domaines de l'isotherme expérimentale en faisant apparaître des domaines d'adsorption et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions. En pratique, la méthode DIS s'applique en superposant la dérivée de l'isotherme expérimentale à celle issue de la somme de plusieurs isothermes dérivées théoriques. Ceci permet d'obtenir les paramètres caractéristiques des différentes isothermes théoriques : la position du pic  $\ln(P/P_0)$  qui est proportionnel à l'énergie d'adsorption; un paramètre  $\omega$  d'interaction apparente gaz-gaz qui est fonction de l'énergie réelle d'interaction gaz-gaz et de la dispersion des énergies d'interaction solide/gaz ; et la quantité adsorbée sur chaque site (volume à la monocouche pouvant être converti en surface spécifique).

Ce traitement de données est appliqué aux isothermes basses pressions mesurées à l'azote (section surfacique :  $0,163 \text{ nm}^2$ ) et à l'argon (section surfacique :  $0,138 \text{ nm}^2$ ).

*Résultats de l'adsorption/désorption à l'azote*

Les caractéristiques de l'isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-G (Figure 2.7) sont mises en évidence par la forme de l'isotherme (type H4) et notamment la boucle d'hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption qui indique la condensation de l'azote dans la mésoporosité (Sing et al., 1985). Plus précisément, à faible pression relative ( $P/P_0 < 0,42$ ), la formation d'une monocouche de gaz débute par le remplissage de la microporosité puis de l'ensemble des surfaces des particules, ensuite s'ensuit la formation de plusieurs couches de gaz. Au-delà de  $P/P_0 > 0,42$ , le remplissage de la mésoporosité se met en place. Normalement pour de tels matériaux, la boucle d'hystérèse est censée se refermer lors de la désorption. Ce n'est pas complètement le cas de la Kunipia-G ce qui peut avoir deux causes possibles : une erreur de mesure (les erreurs sont cumulatives au fur et à mesure de l'expérience) ou bien une modification de la texture du matériau lors de la réalisation de l'isotherme.

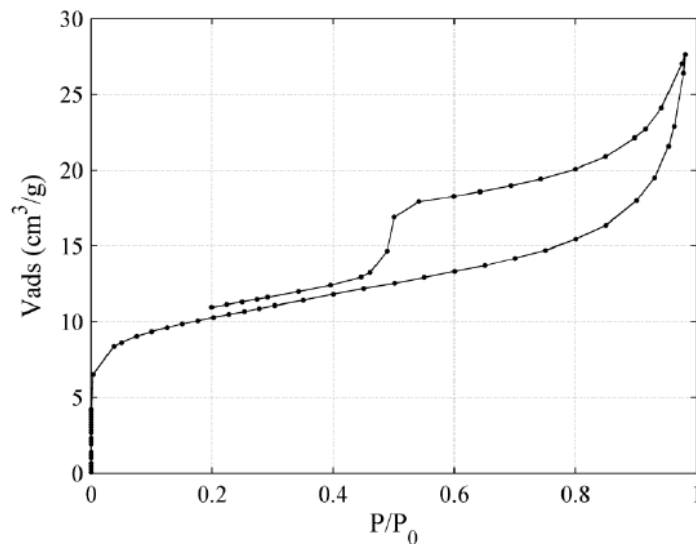


Figure 2.7 Isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-G réalisée à 77 K.

À partir de la méthode BET (Brunauer et al., 1938), la surface spécifique calculée vaut  $36,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , proche de la valeur obtenue avec la Kunipia-F (Kozaki et al., 1999). La constante C vaut 1802 ce qui est élevé et suggère la présence de la microporosité. La surface spécifique hors micropore déduite à partir de la méthode du t-plot vaut  $20,1 \text{ m}^2/\text{g}$  (de Boer et al., 1966). Pour mieux caractériser la mésoporosité, les distributions en taille de pore en adsorption et en désorption (Figure 2.8) sont déduites de l'application de la méthode BJH (Barrett et al., 1951). Les deux distributions présentent une forme similaire avec une répartition homogène et régulière de la taille des pores. Le pic observé sur la distribution de l'ouverture des pores à partir de la branche de désorption, centré à 2 nm, provient du formalisme mis en œuvre, et de la limite d'application de la méthode BJH. En fait, il reste du gaz adsorbé dans la porosité de

l'échantillon qui est « artificiellement » évacué lors de la dernière étape d'itération du modèle. Cette allure montre qu'une partie de la mésoporosité a son accès limité par des pores de plus petite taille, c'est à dire ici les micropores détectés par la méthode du t-plot.

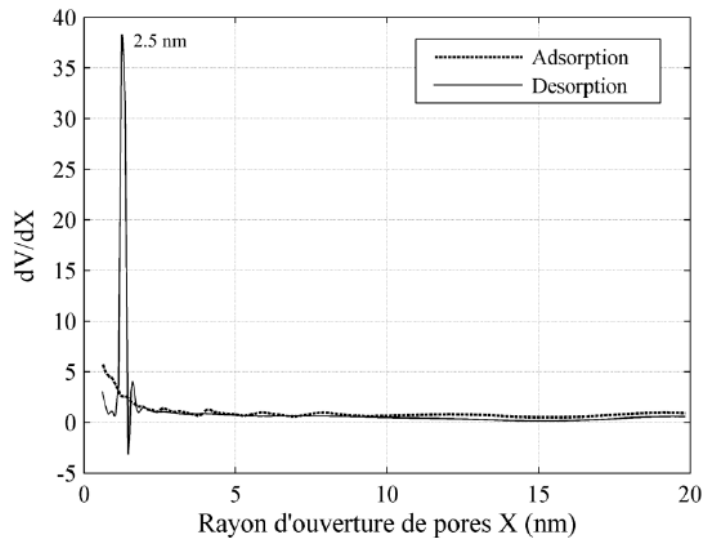


Figure 2.8 Distribution en taille de pores de la Kunipia-G déduite de l'isotherme à l'azote de la Figure 2.7.

Finalement, on peut en conclure que l'isotherme de sorption à l'azote de la Kunipia-G a de par l'ensemble de ses caractéristiques (type d'isotherme, surface spécifique, distribution en taille de pore de la mésoporosité, etc.), les propriétés classiques des matériaux argileux possédant à la fois micro- et mésoporosités comme cela a pu être mis en évidence dans l'étude de matériaux de type smectite montmorillonite (Michot et al., 2002 ; Neaman et al., 2003 ; Marrocchi et al., 2005 ; Le Forestier et al., 2010).

#### Résultats de la gravimétrie d'adsorption/désorption d'eau

L'isotherme de sorption à l'eau a une forme caractéristique des matériaux gonflants de type montmorillonite sodique (Cases et al., 1992 ; Bérend et al., 1995 ; Le Forestier et al., 2010). Plus précisément, la forme de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau (Figure 2.9) est interprétée de la manière suivante :

- pour les  $P/P_0$  compris entre 0 et 0,2 l'adsorption des molécules d'eau a lieu seulement sur les surfaces externes des particules. Le décalage de la première marche jusqu'à 0,2 laisse supposer le caractère sodique de la smectite ;
- au-delà de 0,25 les molécules d'eau adsorbées hydratent les cations présents dans l'espace interfoliaire avec l'insertion successive de 1, puis 2 et 3 épaisseurs de couche d'eau (1W, 2W, 3W) expliquant les ruptures de pente de l'isotherme typique d'un matériau gonflant de type smectite. Par ailleurs, les faibles pentes lorsque  $P/P_0 < 0,95$

indiquent une faible charge certainement localisée dans les couches octaédriques, en comparaison de ce qui peut être observé avec des argiles plus chargées, ou avec des déficits de charge en position tétraédrique (Michot et Villieras, 2002). Cette dernière observation est cohérente avec le fait que la Kunipia-G est une montmorillonite ;

- en désorption, on retrouve les mêmes étapes avec un décalage en  $P/P_0$  qui est classiquement obtenu sur ce type d'argile.

En appliquant le formalisme BET, sur le début de la branche d'adsorption de l'isotherme, il est possible d'estimer une surface spécifique à l'eau qui serait caractéristique de la surface externe des particules d'argile. Cette surface spécifique en adsorption est de l'ordre de 80-112  $m^2/g$ , valeur de même ordre de grandeur que pour un matériau comparable (montmorillonite Wyoming Swy2) (Le Forestier et al., 2010). En désorption, en faisant l'hypothèse que toutes les surfaces interfoliaires sont hydratées, la surface spécifique totale peut être estimée égale à 524-660  $m^2/g$ . Cette valeur est également en accord avec celle déterminée pour la Kunipia-F à partir d'une mesure à l'éthylène glycol (Kozaki et al., 1999).

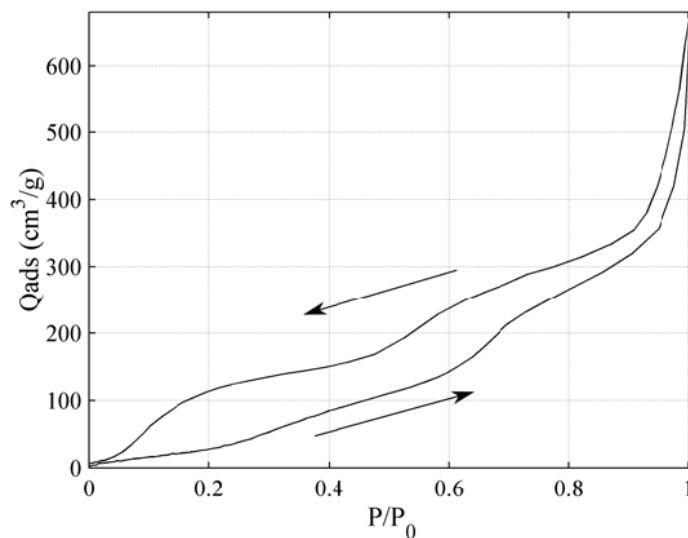


Figure 2.9 Isotherme de sorption à l'eau de la Kunipia-G obtenu à 303 K.

#### *Apports de l'adsorption de gaz basse pression*

La Kunipia-G est caractérisée par adsorptions d'argon et d'azote basse pression. L'allure générale des isothermes dérivées obtenues pour ces deux sondes est celle classiquement enregistrée pour des phyllosilicates lamellaires (Villieras et al., 1992 ; Villieras et al., 1997a ; Villieras et al., 1997b ; Bardot et al., 1998 ; Tournassat et al., 2003 ; Sayed Hassan et al., 2005 ; Sayed Hassan et al., 2006 ; Perronnet et al., 2007). À partir de la décomposition de l'isotherme basse pression obtenue à l'argon (Figure 2.10), et en accord avec les attributions faites dans la bibliographie, il est possible de distinguer 4 grands domaines : le domaine haute énergie correspond à la microporosité de la Kunipia ; le second domaine avec un maxima vers



$-7 \ln(P/P_0)$  est celui attribué à l'adsorption sur les faces latérales. Le second pic vers  $-4,5 \ln(P/P_0)$  correspond à l'adsorption de l'argon sur les surfaces basales des particules argileuses. Enfin, pour les valeurs inférieures à  $-3 \ln(P/P_0)$ , le signal enregistré est dû aux contributions de l'adsorption multicouche des différents domaines précédents. Pour recomposer l'isotherme dérivée expérimentale, 6 isothermes dérivées locales sont utilisées, leurs paramètres et leur attribution étant reportées dans le Tableau 2.4.

La somme des surfaces spécifiques à l'argon des différents domaines ainsi mis en évidence est de  $39,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est similaire de ce qui est obtenu à l'azote par volumétrie point par point à  $77\text{K}$ , avec  $36,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . À partir de cette décomposition, il est possible d'une part d'estimer le ratio surface latérale sur surface basale, désigné par la suite par le terme lamellarité, et de proposer une longueur et une épaisseur des particules en considérant un modèle simple de parallélépipède de base carrée (Tournassat et al., 2003). La longueur  $l$  et l'épaisseur  $e$  d'une particule sont calculés de la façon suivante :

$$l = \frac{4}{\rho_s S_l} \quad (2.9)$$

$$e = \frac{2}{\rho_s S_b} \quad (2.10)$$

avec  $\rho_s$ , la masse volumique des particules ;  $S_l$ , la surface latérale et  $S_b$ , la surface basale.

Dans le cas de la Kunipia-G, la lamellarité des particules est de 0,5, et la longueur estimée est de 124 nm, pour une épaisseur de 31 nm. En considérant une épaisseur de feuillet de 0,96 nm à l'état anhydre, les particules sont donc constituées d'environ 32 feuillets.

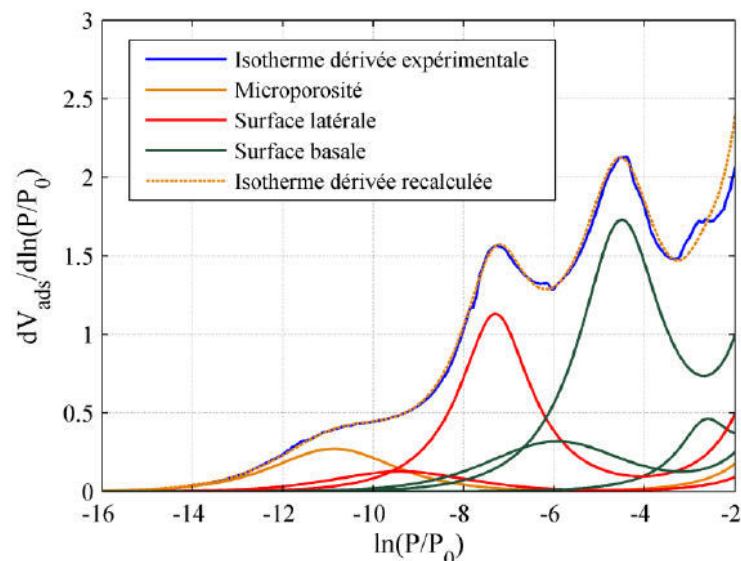


Figure 2.10 Isotherme dérivée expérimentale de l'adsorption à l'argon (77 K) de la Kunipia-G et les isothermes théoriques associées à des surfaces élémentaires (les paramètres de fit sont présentés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 2.10.

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -10,9                 | 1,8.10 <sup>-5</sup> | 0,98  | 0,4           | 3,6                                    | Microporosité  |
| <b>Domaine 2</b> | -9,4                  | 8,2.10 <sup>-5</sup> | 0,51  | 0             | 1,9                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 3</b> | -7,3                  | 6,7.10 <sup>-4</sup> | 2,7   | 1,6           | 10                                     | Surf. latérale |
| <b>Domaine 4</b> | -5,9                  | 2,7.10 <sup>-3</sup> | 1,26  | 0             | 4,7                                    | Surf. basale   |
| <b>Domaine 5</b> | -4,5                  | 1,1.10 <sup>-2</sup> | 4,45  | 1,3           | 16,5                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 6</b> | -2,6                  | 7,4.10 <sup>-2</sup> | 0,76  | 1,7           | 2,8                                    | Surf. basale   |

### Conclusions de l'analyse texturale par adsorption de gaz

L'ensemble des conclusions déduites à partir de l'adsorption de gaz révèle que la Kunipia-G est un matériau gonflant ayant les mêmes caractéristiques que celles d'une smectite montmorillonite sodique. Ceci s'observe particulièrement en comparant les valeurs calculées à partir des différents formalismes entre la Kunipia-G et une montmorillonite Wyoming sodique (Na-SWy2) étudiée par Le Forestier et al. (2010). L'ensemble des valeurs calculées entre ces deux matériaux (Tableau 2.5) est proche (hormis la constance C).

Tableau 2.5 Comparaison des valeurs caractéristiques calculées à partir des isothermes à l'eau et à l'azote entre le Kunipia-G et la Na-SWy2 (Le Forestier et al., 2010).

|                  | Eau   |  | Azote |  |                               |
|------------------|---|--|-------|--|-------------------------------|
|                  | S <sub>BET</sub> (tot) (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup> | S <sub>BET</sub> (tot) (m <sup>2</sup> /g) | C     | S <sub>t-plot</sub> (hors $\mu$ pores) (m <sup>2</sup> /g) | Rayon d'entrée des pores (nm) |
| <b>Kunipia-G</b> | 112   | 36,5                                       | 1802  | 20,1   | 2,5                           |
| <b>Na-SWy2</b>   | 106   | 45,4                                       | 685   | 20,6   | 2,4                           |

## 2.1.4 Analyse des propriétés macroscopique à l'aide d'œdomètres conventionnels

### Objectifs

Différentes procédures permettent de mesurer le gonflement à l'échelle macroscopique d'un matériau gonflant (cf. paragraphe 1.3.1). Cependant l'étude se focalisant sur le devenir des échantillons en milieu confiné, le gonflement est suivi plus particulièrement à travers l'évolution de la pression de gonflement grâce à des œdomètres à volume constant standards. Ceci permet d'obtenir les courbes étalons du gonflement macroscopique de la Kunipia-G (pression de gonflement stabilisée en fonction de la masse volumique sèche et pression de

<sup>1</sup> Calcul de la surface BET à l'eau en adsorption avec une valeur de section surfacique de 0.148 nm<sup>2</sup>.

gonflement en fonction du temps) servant à la validation des mesures de pression de gonflement obtenues avec l'œdo-tomomètre (cf. paragraphe 3.2).

### ***Conditions expérimentales***

Dans cette étude, deux types d'œdomètre conventionnel à volume constant sont employés afin de déterminer le comportement gonflant de la Kunipia-G (pression de gonflement en fonction du temps et en fonction de la masse volumique). Ces deux œdomètres ont un même type de fonctionnement où la pression de gonflement est suivie au cours du temps grâce à un capteur de force relié à une centrale d'acquisition. Ils diffèrent par le diamètre des éprouvettes et le mode d'injection de la solution hydratante. Une fois l'éprouvette compactée à la masse volumique désirée, l'essai de gonflement débute lorsque la solution hydratante est mise en contact avec la base inférieure de l'éprouvette à travers une pierre poreuse. La pierre poreuse est un acier fritté et sa porosité élevée (~40%) assure une circulation facilitée du fluide.

#### *Œdomètre A*

Avec l'œdomètre A (Figure 2.11), l'éprouvette est directement en contact avec le capteur de force qui est inséré dans le capuchon de la cellule en acier inox. L'éprouvette est préparée par compactage statique directement dans la cellule à la masse volumique désirée dans la cellule de 34 mm de diamètre. Le volume est maintenu constant en vissant le capuchon au corps de la cellule. En fonction de la masse volumique de l'éprouvette, des capteurs de force de différentes gammes de mesure sont utilisés : 2 MPa, 5 MPa ou 10 MPa. La circulation de la solution hydratante à la base de l'éprouvette est assurée par une pompe péristaltique. Le volume de fluide en contact avec l'éprouvette est donc régulièrement renouvelé. La pression exercée par l'éprouvette est enregistrée en continu dès que l'hydratation de l'éprouvette débute.

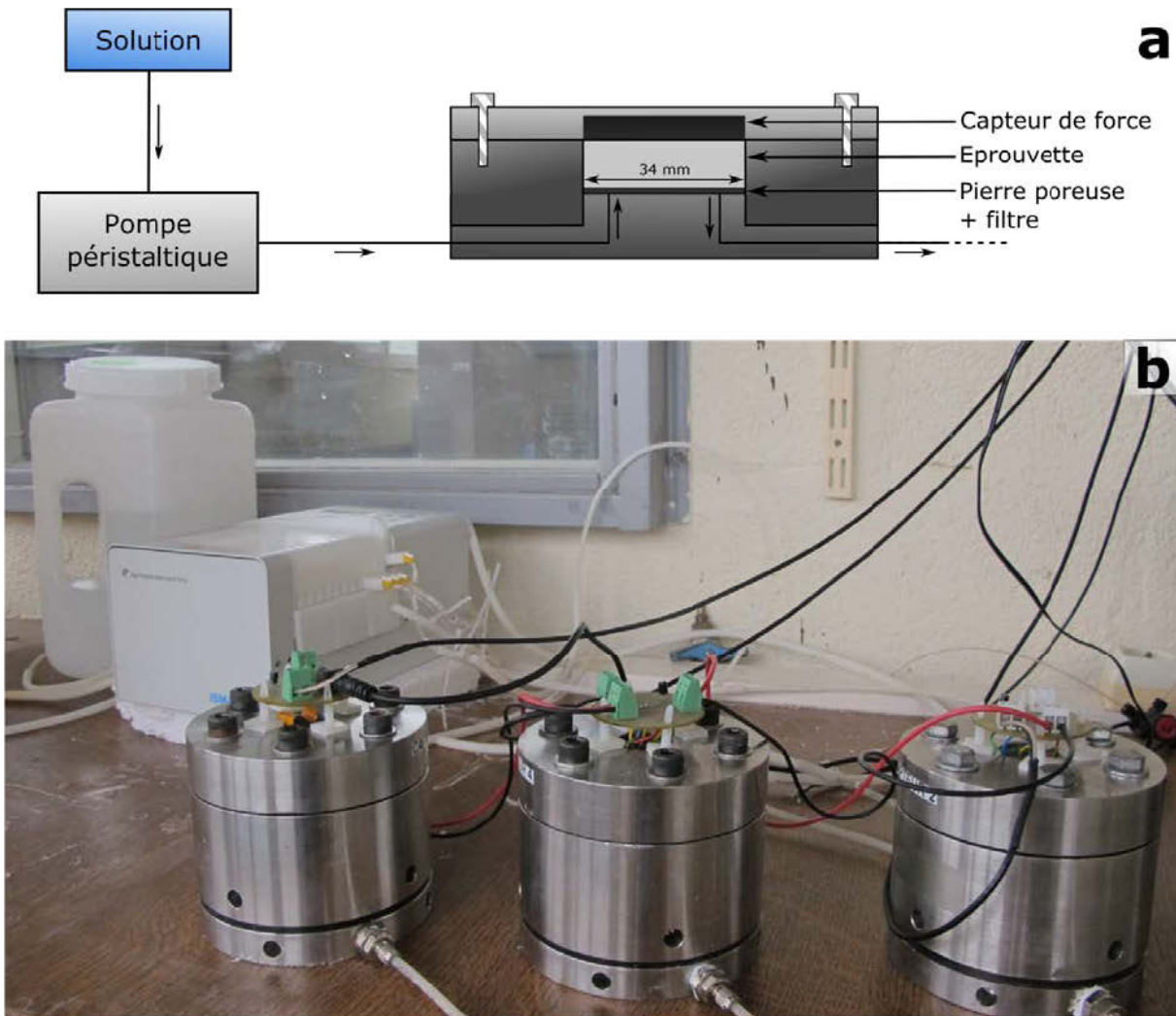


Figure 2.11 (a) Schéma de principe et (b) photographie du dispositif de l'œdomètre A.

### Œdomètre B

L'œdomètre B est un dispositif semblable à ceux utilisés par Oscarson et al. (1990) ou Komine and Ogata (2003) par exemple. L'éprouvette est préparée par compactage statique directement dans la cellule à la densité désirée dans la cellule de 50 mm de diamètre. Le volume de l'éprouvette est maintenu constant en insérant la cellule dans un bâti (Figure 2.12). La pression de gonflement est enregistrée grâce à un capteur de force (capacité de 35 MPa) situé entre le bâti et le piston placé au niveau de la face supérieure de l'échantillon. La solution, injectée grâce à un injecteur volume-pression, circule dans un premier temps (quelques heures) au niveau de la base inférieure de l'éprouvette afin de saturer la pierre poreuse, puis la solution est injectée uni-directionnellement sous une pression de 0,05 MPa. Connaissant le volume injecté, la conductivité hydraulique  $k$  (m/s) des éprouvettes a pu être déterminée à partir du volume entrant.

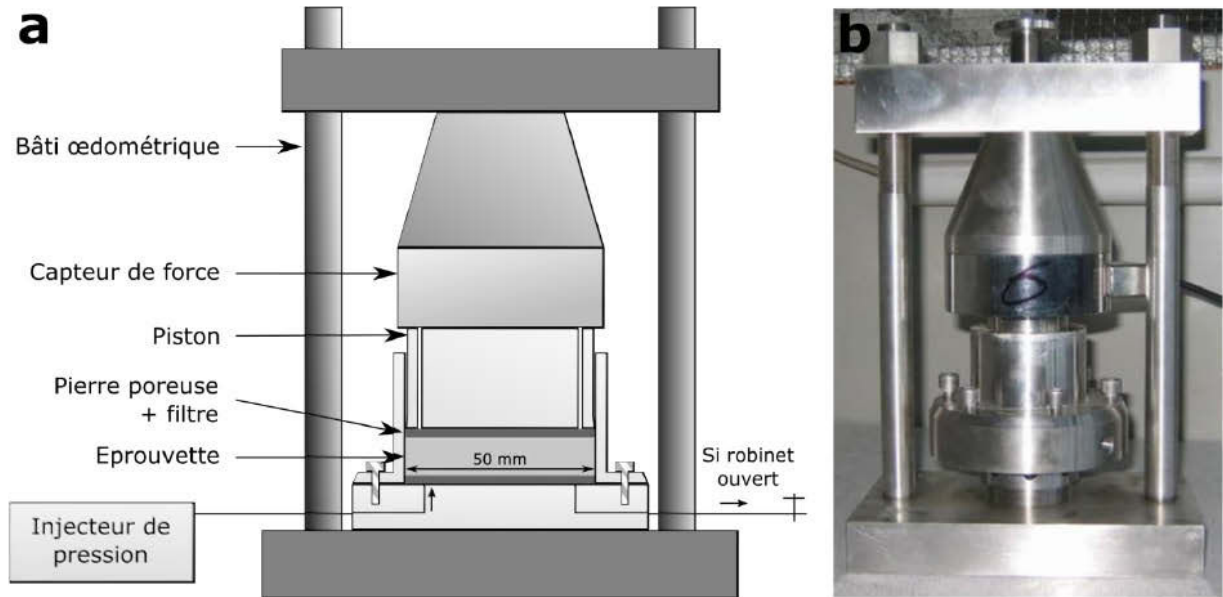


Figure 2.12 (a) Schéma de principe et (b) photo de l'œdomètre B.

### Résultats

Préalablement, à l'utilisation des œdomètres A et B, le potentiel de gonflement (cf. définition paragraphe 1.3.1) est évalué dans des cellules œdométriques classiques ( $\varnothing = 70$  mm) et vaut 590% (moyenne à partir de 2 essais). Ceci est caractéristique d'un matériau gonflant de type smectite.

La conductivité hydraulique de la Kunipia-G évaluée à l'aide de l'œdomètre B pour deux éprouvettes d'une masse volumique égale à  $1,40 \pm 0,02$  Mg/m<sup>3</sup> vaut en moyenne  $1,08 \cdot 10^{-12}$  m/s ce qui est comparable aux données de la bibliographie pour ce type de matériau.

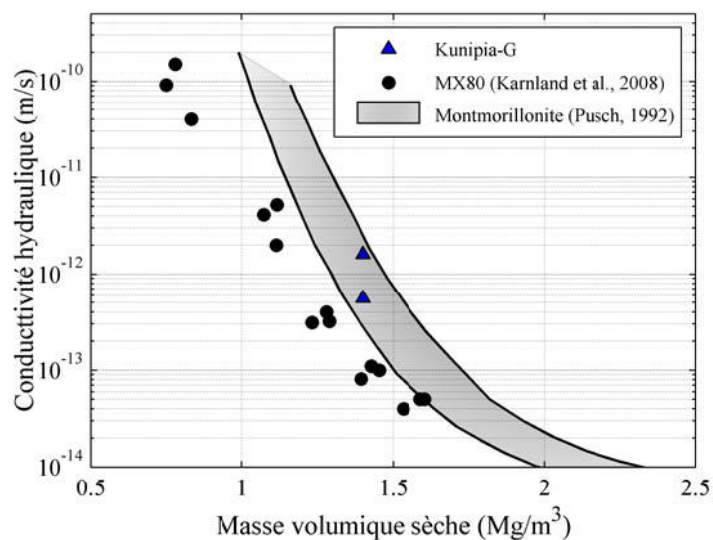


Figure 2.13 Conductivité hydraulique de la Kunipia-G mesurée à l'aide de l'œdomètre B en comparaison à des données de la bibliographie sur une bentonite MX80 (Karnland et al., 2008) et une montmorillonite pure (Pusch, 1992).

Deux types de données étalons sont formalisés à partir des mesures de pression de gonflement avec les œdomètres A et B : d'une part, l'évolution de la pression de gonflement stabilisée en fonction de la masse volumique sèche des échantillons compactés ; d'autre part, l'évolution de la pression de gonflement en fonction du temps et de la masse volumique sèche des échantillons compactés.

### Évolution en fonction de la densité

Les résultats obtenus (Figure 2.14) montrent que la pression de gonflement de la Kunipia-G est d'autant plus élevée que la masse volumique sèche est grande et ce quel que soit l'œdomètre utilisé et donc le diamètre des échantillons (34 ou 50 mm). Ils (Figure 2.14 et Figure 2.15) sont en concordance avec les résultats de la bibliographie pour des matériaux gonflants de même type, MX80, FEBEX, FoCa, Kunipia-F par exemple (comparaison effectuée avec une partie des données bibliographiques présentée sur la Figure 1.17 et dont la composition des matériaux est détaillée dans le Tableau 1.4) (Oscarson et al., 1990 ; Suzuki et al., 1992 ; Komine et Ogata, 1996, 2003 ; Lloret et al., 2003 ; Imbert et Villar, 2006 ; Hoffmann et al., 2007 ; Lloret et Villar, 2007 ; Karnland et al., 2008 ; Villar et Lloret, 2008 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Likos et Wayllace, 2010 ; Gens et al., 2011 ; Villar et al., 2012 ; Kaufhold et al., 2015).

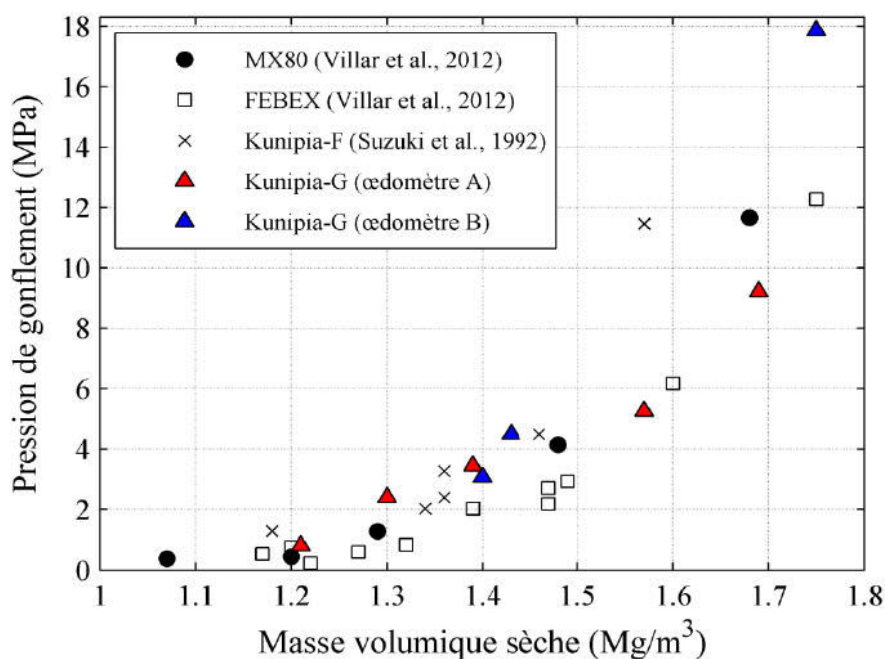


Figure 2.14 Évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche initiale de la Kunipia-G obtenue grâce aux œdomètres A et B en comparaison avec des résultats de matériaux gonflants (MX80, FEBEX, Kunipia-F) recensés dans la bibliographie (Suzuki et al., 1992 ; Villar et al., 2012).

*Évolution en fonction du temps*

L'évolution au cours du temps de la pression de gonflement à volume constant (Figure 2.15a et Tableau 2.6) est caractérisée, lorsque l'hydratation débute, par une première augmentation de la pression de gonflement jusqu'à atteindre un premier maximum (pic), ensuite elle diminue jusqu'à un creux avant d'augmenter à nouveau jusqu'à une valeur stabilisée (plateau). En outre, pour la masse volumique sèche la plus faible ( $1,20 \text{ Mg/m}^3$ ), la chute de pression de gonflement après le creux est à peine sensible alors qu'elle est beaucoup plus importante à masse volumique sèche plus élevée ( $1,40 \text{ Mg/m}^3$ ). Ceci indique que la masse volumique sèche initiale influe sur la valeur du pic de gonflement et sur l'intensité de la chute de pression pour atteindre le creux qui sont d'autant plus élevées que la masse volumique sèche est grande.

Pour s'affranchir de ces variations dues à la masse volumique sèche et ainsi faciliter la comparaison entre les différents essais, une normalisation des axes est effectuée en normalisant l'axe horizontal par le temps nécessaire pour atteindre le plateau de gonflement et l'axe vertical par la pression de gonflement stabilisée. Il est alors observé que la masse volumique sèche a également un effet sur l'occurrence du pic qui survient d'autant plus tôt que la masse volumique sèche de l'échantillon est faible (Figure 2.15b et Tableau 2.6).

En conclusion, ces profils de gonflement non monotones en fonction du temps et la masse volumique sèche de la Kunipia-G hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  sont tout à fait semblables à ceux décrits dans la bibliographie (Pusch, 1982, 1987 ; Komine et Ogata, 2003 ; Imbert et Villar, 2006 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Gens et al., 2011 ; Nishimura et al., 2012 ; Harjupatana et al., 2015).

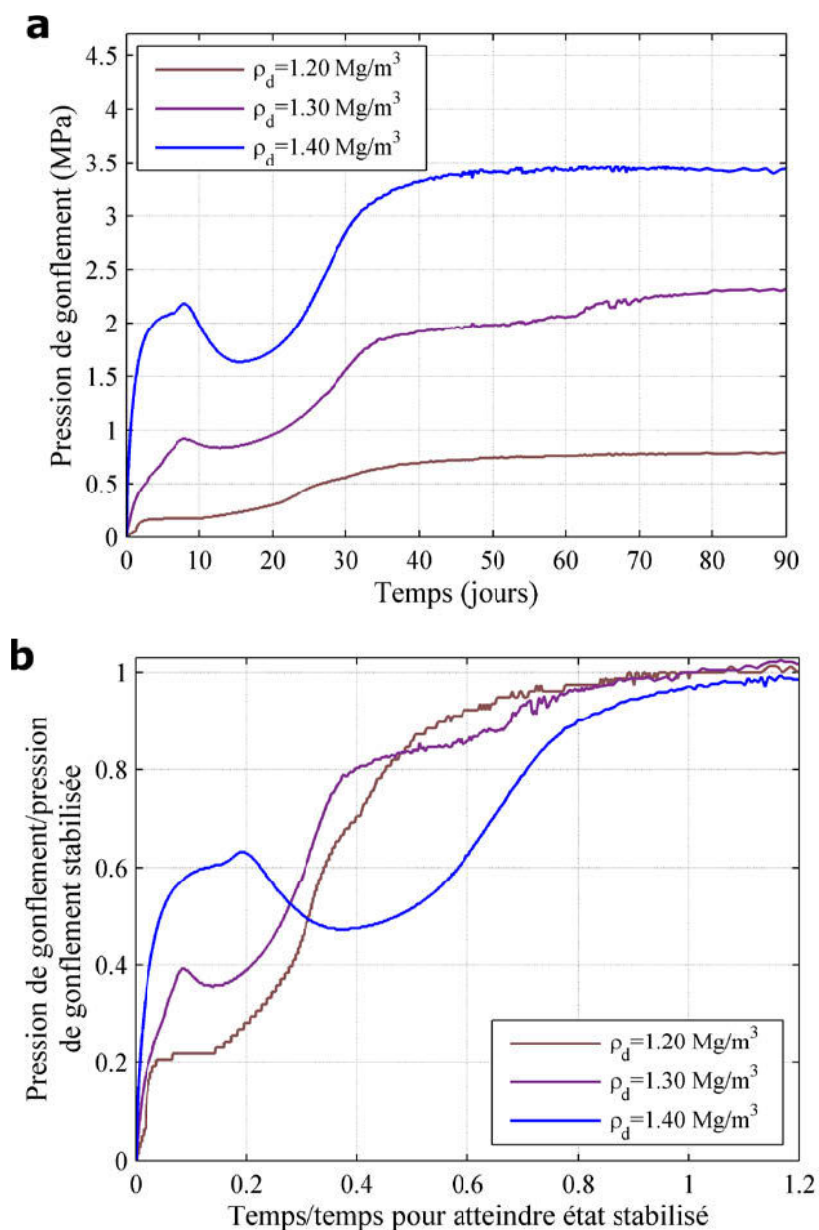


Figure 2.15 Évolution à différentes masses volumiques sèches initiales (a) de la pression de gonflement au cours du temps et (b) de la pression de gonflement normalisée d'éprouvettes hydratées dans la cellule œdométrique A.

Tableau 2.6 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) de la Figure 2.15.

| Masse volumique sèche initiale | Temps |             | Pression de gonflement |              | Temps normalisé |      |
|--------------------------------|-------|-------------|------------------------|--------------|-----------------|------|
|                                | Pic   | Etat stable | Pic                    | Etat stable  | Pic             | Pic  |
| $\text{Mg/m}^3$                | $j$   | $j$         | $\text{MPa}$           | $\text{MPa}$ | -               | -    |
| 1,20                           | 2,8   | 73,6        | 0,16                   | 0,78         | 0,04            | 0,21 |
| 1,30                           | 8,1   | 92,0        | 0,92                   | 2,34         | 0,09            | 0,39 |
| 1,40                           | 8,0   | 40,5        | 2,18                   | 3,45         | 0,20            | 0,63 |



### Conclusion

Ces résultats, en plus de fournir les valeurs étalons auxquelles les résultats obtenus avec l'œdo-tomomètre peuvent être comparés, permettent également de mieux caractériser le comportement macroscopique de la Kunipia-G.

## 2.2 Conclusion

Finalement, l'ensemble des analyses menées lors de cette étude de caractérisation de la Kunipia-G confirme qu'il s'agit bien d'un matériau gonflant de type montmorillonite sodique. Il ne comporte que très peu d'impuretés minéralogiques, et aucune pollution organique significative. Son comportement vis-à-vis de l'hydratation est classiquement celui observé pour des matériaux de nature similaire.

D'après les résultats déduits de cette caractérisation, la Kunipia-G aura donc un comportement homogène, car elle est non interstratifiée et peut être considérée comme homoionique. Ceci facilite donc les interprétations faites sur la compréhension des mécanismes du gonflement lors des essais entrepris par la suite grâce au dispositif conçu pour le suivi multi-échelles du gonflement, dispositif qui fait l'objet du chapitre suivant.

Tableau 2.7 Principales caractéristiques physico-chimiques de la Kunipia-G

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| <b>Type</b>  | Smectite sodique               |
| <b>Teneur en smectite</b>  | 95%                            |
| <b>Phases accessoires</b>  | 1-2% carbonates<br>2-3% quartz |
| <b>Masse volumique des particules (Mg/m<sup>3</sup>)<sup>1</sup></b> | 2,71                           |
| <b>CEC (mequiv/100g)</b>   | 115,0                          |
| <b>Cations échangeables<sup>2</sup></b>                              | 91% Na, 8% Ca, 1% K            |
| <b>Potentiel de gonflement</b>                                       | 590%                           |

<sup>1</sup> Détermination par pycnométrie à l'hélium

<sup>2</sup> Détermination par la méthode d'échange au chlorure de cobaltihéxamine



## **Chapitre 3      Conception d'un nouveau dispositif de mesures couplées du gonflement : œdo-tomomètre**

Cette partie présente les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette étude pour atteindre l'objectif d'investiguer sur une même éprouvette l'évolution des caractéristiques mécaniques ainsi que la texture des agrégats/particules et de la porosité au cours de l'hydratation. L'originalité de l'étude reposant sur le développement d'une cellule œdométrique couplée, une attention particulière est portée à la description de ce nouveau dispositif expérimental. Les spécificités et contraintes induites par les différentes techniques d'investigation ont été prises en compte pour y adapter le nouveau dispositif, par exemple la conservation de l'état textural en limitant au maximum les artéfacts lors des étapes intermédiaires de préparation des échantillons pour passer du suivi de la pression de gonflement aux observations microscopiques. In fine, ce dispositif vise à discerner les mécanismes impliqués aux différentes échelles dans l'évolution du matériau d'étude en cours de saturation. Dans un premier temps, le dispositif développé, ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre pour la caractérisation multi-échelles du matériau sont introduits successivement. Dans un second temps, la procédure de validation du fonctionnement de l'œdo-tomomètre est présentée.

### **3.1 Description de l'œdo-tomomètre et des méthodes d'analyses associées**

Différentes méthodes expérimentales permettent le suivi du gonflement à différentes échelles (essai œdométrique à volume constant, suivi des porosités par microtomographie de rayons X, MEB, MET et adsorption de gaz). Cependant, elles sont généralement mises en œuvre séparément dans différentes études ou éventuellement successivement dans une même étude avec le problème de la préservation de la texture de l'échantillon lors de l'observation de la

microstructure. Par exemple, la majorité des cellules œdométriques classiques (cf. paragraphes 1.3.1 et 2.1.4) est adaptée à un suivi macroscopique (pression et potentiel de gonflement) d'échantillons pluri-centimétriques sans permettre de suivi simultané de la microstructure. A contrario, certains dispositifs contraignant l'échantillon à volume constant ont été développés pour réaliser un suivi de divers paramètres à l'échelle de la microstructure (évolution de la porosité inter-agrégats) mais sans permettre un suivi simultané de la pression de gonflement (Kozaki et al., 2001 ; Van Geet et al., 2005 ; Tomioka et al., 2010). Le dispositif expérimental présenté ci-après, œdo-tomomètre vise justement à permettre sur une même éprouvette un suivi couplé du gonflement en milieu confiné, à savoir de la pression de gonflement à l'échelle macroscopique et de l'évolution de la porosité inter-agrégats par microtomographie. Des mesures complémentaires par microscopie électronique et adsorption de gaz sont également réalisées pour caractériser la porosité aux plus petites échelles.

### 3.1.1 Présentation de l'œdo-tomomètre

#### *Cahier des charges*

La cellule œdométrique développée est destinée à assurer un suivi à la fois de la pression de gonflement à volume constant, de la porosité inter-agrégats par  $\mu$ CT et à permettre la préservation optimale de la texture de l'éprouvette pour l'observation post-mortem des porosités inter- et intra-particulaire au MEB et au MET. Ces trois suivis différents impliquent donc un dimensionnement spécifique de la cellule tenant compte des contraintes induites par chacun d'eux :

1. pour le suivi macroscopique, la cellule doit assurer un suivi au cours du temps de la pression de gonflement à volume constant, être résistante mécaniquement (absence de déformation) à la pression de gonflement exercée (dizaine de MPa), être adaptée pour injecter une solution ;
2. pour le suivi de la porosité inter-agrégats, la cellule doit être adaptée aux conditions d'utilisation du tomographe (faible poids <1,3kg, transparence aux rayons X, espace limité). Par ailleurs, d'après diverses études sur différentes bentonites (MX80, FEBEX), la porosité inter-agrégats étant de l'ordre du  $\mu$ m (Lloret et al., 2003 ; Delage et al., 2006), la résolution des images doit être de cet ordre de grandeur ;
3. pour le suivi de la porosité inter- et intra-particulaire, le matériau utilisé pour la fabrication de la cellule doit être compatible avec le fluide utilisé lors de l'imprégnation (MMA) alors que l'éprouvette est encore confinée.

Par ailleurs, le suivi de la pression de gonflement et celui de la porosité inter-agrégats par  $\mu$ CT n'étant pas effectués par les mêmes dispositifs, le déplacement ponctuel de la cellule au cours du gonflement entre le bâti œdométrique maintenant la cellule à volume constant et le tomographe est une étape nécessaire à prendre en compte dans la procédure d'utilisation de la cellule au cours d'un essai de gonflement.

En dernier lieu, des analyses texturales par adsorption de gaz sont conduites sur des échantillons non imprégnés dans leur état final pour étudier à nouveau les porosités inter-particulaires et interfoliaire afin de les comparer aux résultats acquis au MET. Cette étape n'induit pas de contrainte particulière par rapport au dimensionnement du nouveau dispositif œdométrique.

### ***Conception et procédure d'utilisation***

#### *Conception*

Un des premiers enjeux du développement de la cellule est le choix du matériau la constituant. Il doit être à la fois léger, résistant mécaniquement, transparent aux rayons X et compatible avec les fluides employés (MMA notamment). Le matériau ayant l'ensemble de ces caractéristiques et sur lequel notre choix s'est porté est le PEEK (*polyether ether ketone*), c'est d'ailleurs un matériau qui est privilégié pour des suivis tomographiques d'échantillons contraints dans diverses études (Van Geet et al., 2005 ; Harjupatana et al., 2015). Dans notre cas, le PEEK employé est le TECAPEEK CF 30 pour sa résistance renforcée par l'ajout de 30% de fibre en carbone (module de Young : 18,5 GPa, module élastique : 215 MPa).

Un autre point à prendre en compte est la résolution des images de l'ordre du  $\mu$ m. Habituellement, le diamètre des éprouvettes dans un œdomètre classique est pluricentimétrique (par ex., œdomètres A ou B : 34 ou 50 mm, cf. paragraphe 2.1.4) ce qui ne permet pas d'atteindre la résolution souhaitée. Le diamètre des éprouvettes est donc diminué à 10 mm et l'épaisseur de la paroi de l'œdo-tomomètre à 3 mm pour atteindre une résolution satisfaisante (5  $\mu$ m), tout en veillant à ce que la pression de gonflement ne soit pas modifiée. La réduction du diamètre de l'œdo-tomomètre afin de répondre à la limite de résolution fait que les dimensions de l'éprouvette ne répondent plus aux critères des normes AFNOR (1995) et ASTM (2002), des mesures de validation ont dû être faites et font l'objet d'une discussion dans le paragraphe 3.2.2.

La cellule est constituée d'un corps de cellule et de deux pistons avec un canal d'injection de solution en leur sein. Les pistons se vissent à chaque extrémité du corps de cellule afin de

maintenir l'éprouvette insérée entre deux pierres poreuses à volume constant (Figure 3.1a). Deux autres aspects ont également contraint le dimensionnement de la cellule : le diamètre et la hauteur de l'échantillon ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) et son positionnement dans le tomographe. Pour assurer une résolution de  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , la cellule doit être placée à proximité immédiate (quelques mm) du tube de rayon X faisant lui-même  $140 \text{ mm}$  de diamètre ce qui explique l'élanement de la cellule et la faible épaisseur ( $3 \text{ mm}$ ) du corps de cellule (Figure 3.1b). Enfin, pour prendre en compte le déplacement indispensable de la cellule pour la réalisation des tomographies, des robinets en PEEK sont placés au niveau des pistons afin de stopper l'injection de fluide effectuée sous pression au niveau du piston inférieur via un injecteur volume-pression. Ceci assure un réservoir ce qui permet de poursuivre l'hydratation du matériau, tout de même très lente étant donné sa faible perméabilité ( $1,08 \cdot 10^{-12} \text{ m/s}$ ). De plus, l'ensemble de la connectique entre les robinets et la cellule, ainsi que les joints toriques assurant l'étanchéité sont en PEEK (compatibilité avec les solutions injectées et les pressions d'injection).

#### *Procédure d'utilisation*

Une fois l'éprouvette compactée au centre de la cellule et les pistons vissés, la cellule est mise sous vide à l'aide d'une pompe à vide durant approximativement  $12 \text{ h}$  pour éviter un problème de circulation du fluide au moment de l'injection (blocage du fluide par des bulles d'air). Ensuite, la cellule est placée sous un bâti œdométrique muni d'un capteur de force (capacité de  $6,3 \text{ MPa}$ ). Le contact entre la cellule et le capteur de force est assuré en appliquant une légère force initiale ( $15 \text{ N}$ ) pour éviter une déformation de l'éprouvette provoquée par un soulèvement du piston supérieur lors de son dévissage avant le début de l'essai. Lorsque l'hydratation est lancée, la pression de gonflement est alors suivie au cours du temps par contact entre le piston supérieur statique dévissé et le capteur de force (Figure 3.1c). Par ailleurs, un fonctionnement dynamique de la presse est paramétré en maintenant stable un paramètre consigne, la déformation. Le but étant de maintenir le volume constant, la déformation, suivie par un capteur de déplacement, doit être nulle. La position du bâti est donc ajustée automatiquement en conséquence.

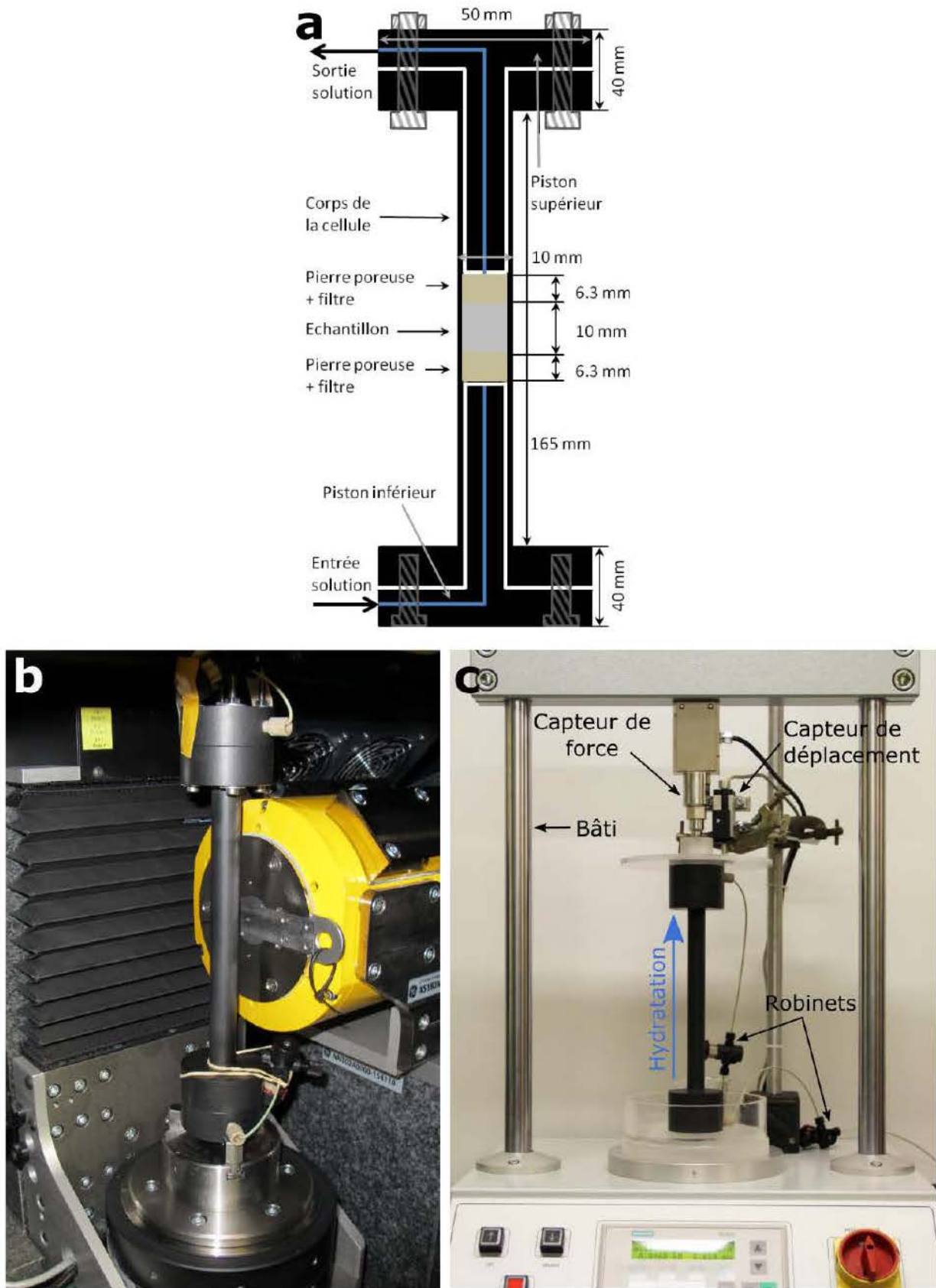


Figure 3.1 Représentation de la nouvelle cellule œdométrique à volume constant (œdo-tomomètre) : (a) schéma de l'ensemble, (b) cellule avec piston supérieur vissé dans le tomographe, (c) cellule sous le bâti œdométrique avec le piston supérieur dévissé.

Pour réaliser des tomographies intermédiaires à des stades définis du gonflement, le suivi de la pression de gonflement et l'injection sont provisoirement arrêtés et rétablis selon la procédure suivante.

1. Le fonctionnement dynamique de la presse est stoppé et la valeur indiquée par le capteur de force notée (*valeur 1*).
2. Les robinets des pistons inférieurs et supérieurs sont fermés, comme celui de l'injecteur.
3. Le piston supérieur est revissé au corps de la cellule et la valeur mesurée par le capteur de force est à nouveau notée (*valeur 2*).
4. La position du bâti peut alors être modifiée pour permettre d'enlever la cellule pour réaliser l'acquisition tomographique.
5. Suite à cela et afin de poursuivre le suivi de la pression de gonflement et l'injection, la cellule est repositionnée à la même place sous le bâti.
6. La connexion avec l'injecteur volume-pression est rétablie, les robinets de la cellule restent fermés alors que celui au niveau de l'injecteur est rouvert.
7. La position du bâti est modifiée pour mesurer la *valeur 2* au niveau du capteur de force.
8. Le piston supérieur est dévissé et si besoin la position de bâti est à nouveau modifiée afin que la force mesurée par le capteur de force soit légèrement inférieure à la *valeur 1* (~10 N) correspondant au gonflement avant de réaliser l'acquisition tomographique. Généralement la position du bâti est quasi identique avant et après le déplacement de la cellule.
9. Le fonctionnement dynamique de la presse est relancé ainsi que l'injection sous pression par ouverte du robinet du piston inférieur, celui du piston supérieur est également rouvert juste après. L'essai reprend alors son cours dans les mêmes conditions qu'avant le déplacement de la cellule.

L'impact de ce protocole expérimental permettant le maintien du volume constant de l'éprouvette lors de l'acquisition tomographique et la poursuite de l'essai de gonflement fait l'objet d'une étape d'évaluation (cf. paragraphe 3.2.3).

### ***Œdomètre modifié pour l'imprégnation***

Des œdomètres complémentaires sont créés pour réaliser spécifiquement la phase d'imprégnation dans les mêmes conditions que dans l'œdo-tomomètre, l'œdomètre devant être détruit après l'imprégnation et la polymérisation.



L'œdomètre d'imprégnation est dimensionné pour assurer le volume constant d'une éprouvette de 10 mm de hauteur et 10 mm de diamètre et son imprégnation. Cependant, par rapport à l'œdo-tomomètre, il a été possible de s'affranchir de certains points, comme le suivi de la pression de gonflement et l'acquisition tomographique. Ceci a donc permis de miniaturiser cette cellule œdométrique (Figure 3.2).

Comme avec l'œdo-tomomètre, une fois l'éprouvette compactée dans la cellule, elle est préalablement mise sous vide durant 12h afin d'éviter un potentiel blocage de la circulation de la solution par des bulles d'air au début de l'injection, puis hydratée dans les mêmes conditions que les éprouvettes dans l'œdo-tomomètre. Ces dernières au lieu d'être imprégnées dans leur état final étaient démantelées pour analyser les porosités inter- et intra- particulaire par adsorption de gaz.

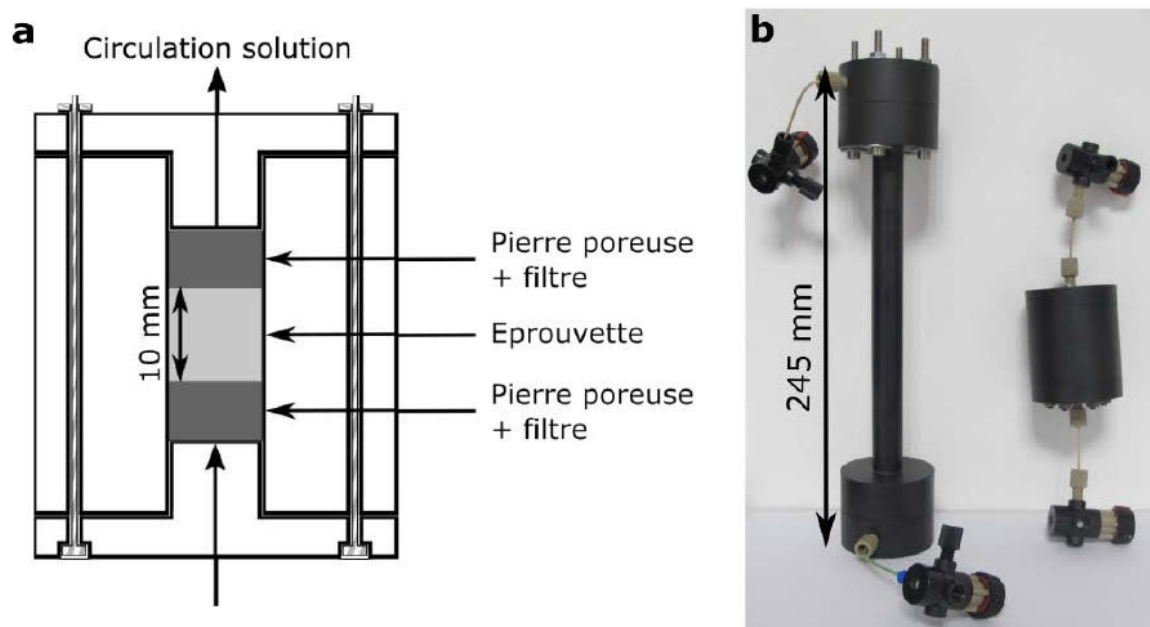


Figure 3.2 (a) Schéma de l'œdomètre d'imprégnation dimensionnée pour une éprouvette de 10 mm de hauteur et 10 mm de diamètre et (b) photographie de comparaison avec l'œdo-tomomètre.

### ***Procédure de compactage***

Quel que soit l'œdomètre utilisé pour réaliser les essais, conventionnels ou œdo-tomomètre, une même procédure de compactage des éprouvettes est mise en place. Ainsi, les éprouvettes sont toutes compactées aux masses volumiques sèches désirées grâce à une presse (vitesse de progression 1,14 mm/s) à partir du stock de Kunipia-G sec, passé dans une étuve à 105°C avant essai. Le contact de la Kunipia-G à l'air ambiant est limité au maximum pour éviter que la Kunipia-G ne se réhydrate en réalisant le compactage aussi rapidement que possible.

En outre, une fois le compactage effectué, la cellule est scellée le plus rapidement possible afin de limiter au maximum le rebond de l'éprouvette par rapport à sa hauteur de compactage.

Avec l'ensemble des dispositifs œdométriques employés, un rebond de 0,15 mm ou éventuellement un sur-compactage du même ordre de grandeur sont possibles ce qui entraîne une variation de la masse volumique sèche de  $\pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  par rapport à la valeur théorique souhaitée.

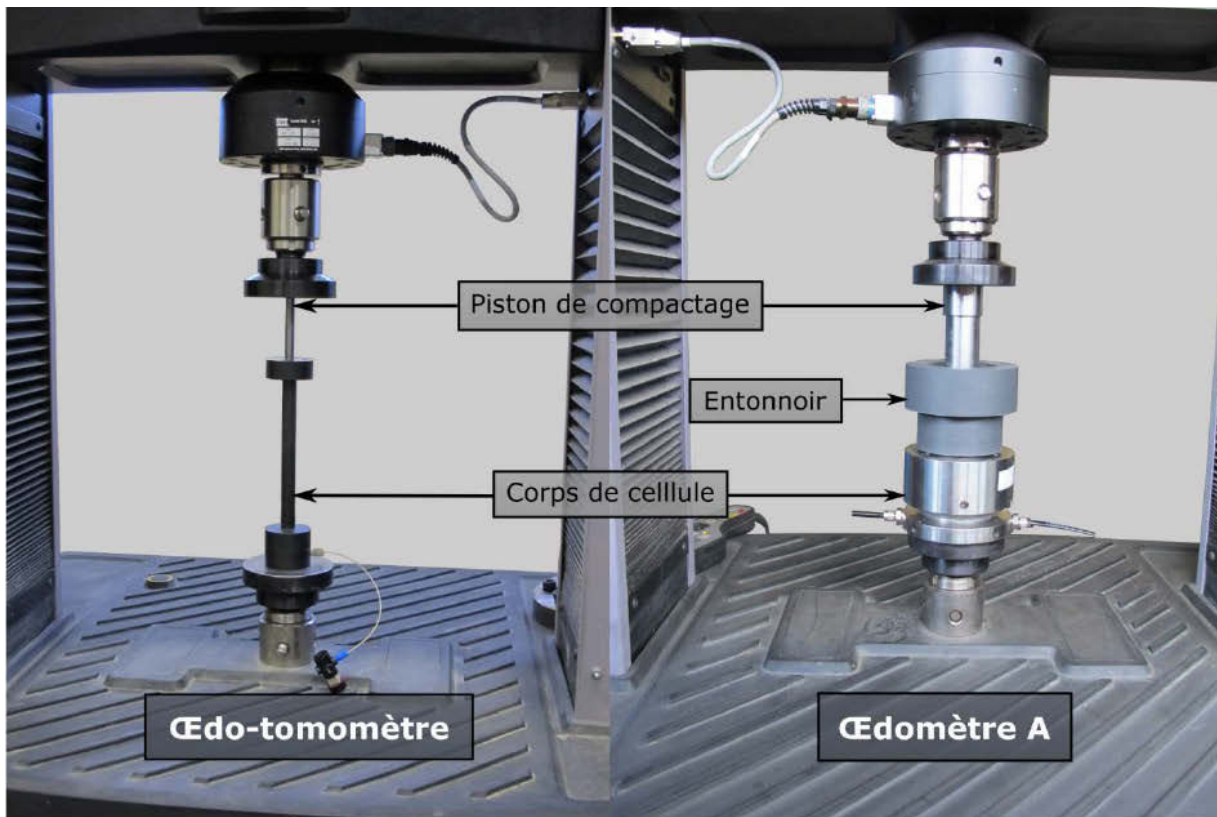


Figure 3.3 Compactage sous presse aux masses volumiques désirées par atteindre une hauteur d'éprouvette de 10 mm déduite à partir de la mesure après rebond de la hauteur des pistons au-dessus du corps de cellule pour l'œdo-tomomètre et au-dessus de l'entonnoir pour l'œdomètre A.

En résumé, le dispositif expérimental mis en place à travers l'œdo-tomomètre et l'œdomètre d'imprégnation permet :

- la mesure de la pression de gonflement macroscopique ;
- le suivi de la porosité inter-agrégats par microtomographie de rayons X ;
- l'analyse de la porosité inter-agrégats par investigations microscopiques au MEB ;
- la réalisation d'investigations microscopiques au MET pour connaître les porosités inter-particulaires et interfoliaire ;
- la conduite d'analyses texturales par adsorption de gaz pour étudier à nouveau les porosités inter-particulaires et interfoliaire.

L'ensemble de ces mesures est réalisé sur un nombre limité d'échantillons (un dans l'œdo-tomomètre et un dans l'œdomètre d'imprégnation) subissant les mêmes conditions limites (volume constant, conditions d'injection). Dans les prochains paragraphes sont décrites les

méthodes expérimentales (techniques d'imagerie (microtomographie, MEB, MET), analyses texturales (adsorption de gaz)) et leurs conditions de mise en œuvre qui permettent la caractérisation multi-échelles du gonflement lors de l'utilisation de l'œdo-tomomètre.

### 3.1.2 Suivi de la porosité par microtomographie de rayons X

#### **Objectifs**

La microtomographie de rayons X ( $\mu$ CT, *microfocus X-ray computed tomography*) présente l'avantage d'être une technique non destructive d'investigation permettant la mesure de paramètres volumiques d'un objet. De ce fait, le suivi d'un processus évolutif est possible et c'est la raison pour laquelle la  $\mu$ CT est déjà employée dans l'étude des sols et échantillons d'argiles lors du processus de saturation, pour déterminer la masse volumique (Van Geet et al., 2005), la teneur en eau (Heijs et al., 1995 ; Porter et Wildenschild, 2010 ; Harjupatana et al., 2015), la porosité (Heijs et al., 1995 ; Tippkötter et al., 2009 ; Keller et al., 2013), la morphologie des agrégats (Kozaki et al., 2001 ; Tomioka et al., 2010), la déformation (Desrues et al., 1996 ; Lenoir et al., 2004 ; Viggiani et al., 2004). Dans cette étude, la  $\mu$ CT est utilisée afin d'observer l'évolution de la porosité identifiable à l'échelle de la  $\mu$ CT (porosité inter-agrégats) lors de l'hydratation d'un échantillon de Kunipia-G à volume constant.

#### **Principe**

Cette technique repose sur le principe d'absorption des rayons X par la matière. Lorsqu'un faisceau de rayons X caractérisé par son intensité (flux de photons) et son énergie (spectre d'émission) traverse un matériau homogène, alors il devient lui-même une source secondaire d'électrons et de rayons X. Ainsi, une partie du faisceau incident est absorbée ou réfléchi par l'objet traversé et dans le cas d'un faisceau monochromatique (une seule longueur d'onde), l'intensité du rayonnement décroît avec la distance parcourue  $y$  au sein de l'objet selon la loi de Beer-Lambert (équation (3.1)). Néanmoins, même dans le cas d'un faisceau polychromatique, cette loi s'applique.

$$I_y = I_0 e^{-\mu y} \quad (3.1)$$

avec,  $I_y$ , l'intensité transmise ;  $I_0$ , l'intensité incidente et  $\mu$ , le coefficient linéaire d'absorption (ou d'atténuation linéique).

En pratique, la  $\mu$ CT consiste à réaliser un grand nombre de radioscopies 2D pour de petites variations d'angle de l'échantillon placé sur une platine rotative entre la source de rayonnement et le détecteur qui permet de mesurer l'intensité du rayonnement X transmis suite

à la traversée de l'échantillon (Figure 3.4a). Par reconstruction mathématique (rétroprojection filtré, méthodes itératives), il est ensuite possible de calculer la valeur locale du coefficient d'atténuation linéique  $\mu$  en chaque point de l'échantillon (Figure 3.4b). Finalement, une section quelconque de l'objet peut être visualisée, le contraste d'absorbance étant retranscrit en niveaux de gris sur les images reconstruites. À partir de la valeur du coefficient d'atténuation linéique  $\mu$ , il est possible d'en déduire la masse volumique  $\rho$ , les deux paramètres étant liés par la relation suivante (Vinegar et Wellington, 1987 ; Wildenschild et al., 2002 ; Van Geet et al., 2005) :

$$\mu = \rho \left( a + b \frac{Z^{3,8}}{E^{3,2}} \right) \quad (3.2)$$

avec, a et b, deux paramètres dépendants de l'appareil utilisé ; Z, le numéro atomique et E, l'énergie de la source de rayons X.

Une étape préalable de calibration est cependant nécessaire pour déterminer les paramètres a et b ; notamment dans le cas d'argiles compactées, l'étape de calibration n'est valable que si les calibrations du matériau aux états sec et hydraté à différentes masses volumiques déterminées sont proches (Van Geet et al., 2005).

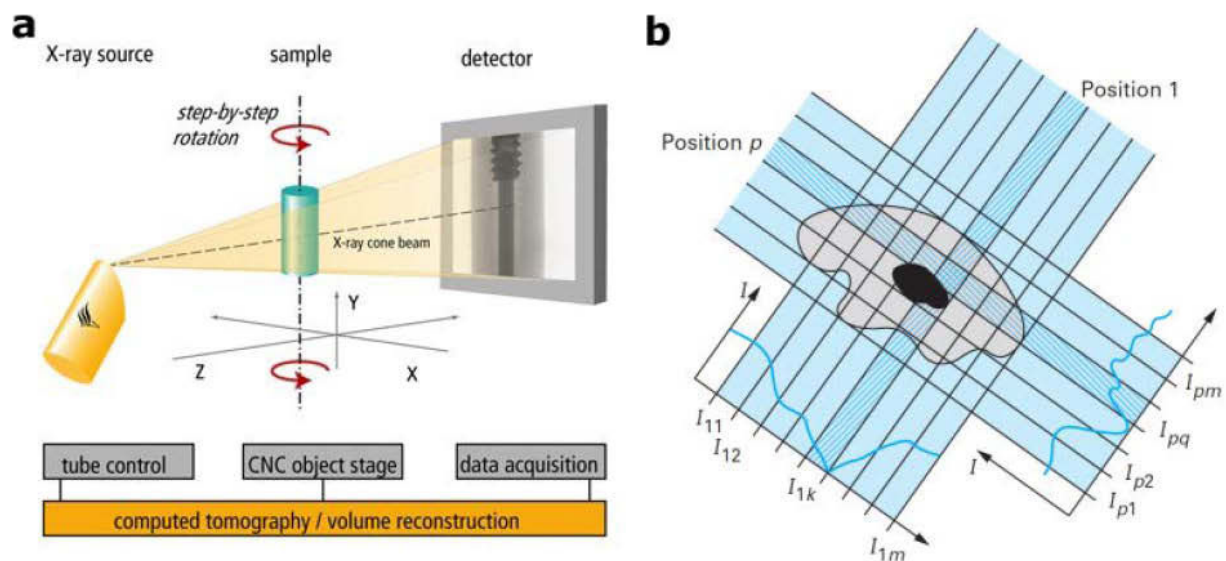


Figure 3.4 (a) Principe de l'acquisition dans un tomographe de laboratoire de dernière génération (General Electric). (b) Principe de la reconstruction : le coefficient d'atténuation linéique  $\mu$  étant connu en chaque pixel m de la projection d'angle p, l'intégration de l'équation (3.1) pour l'ensemble des angles d'acquisition permet de calculer  $\mu$  en chaque pixel de l'objet (Thiery et Gerstenmayer, 2002).

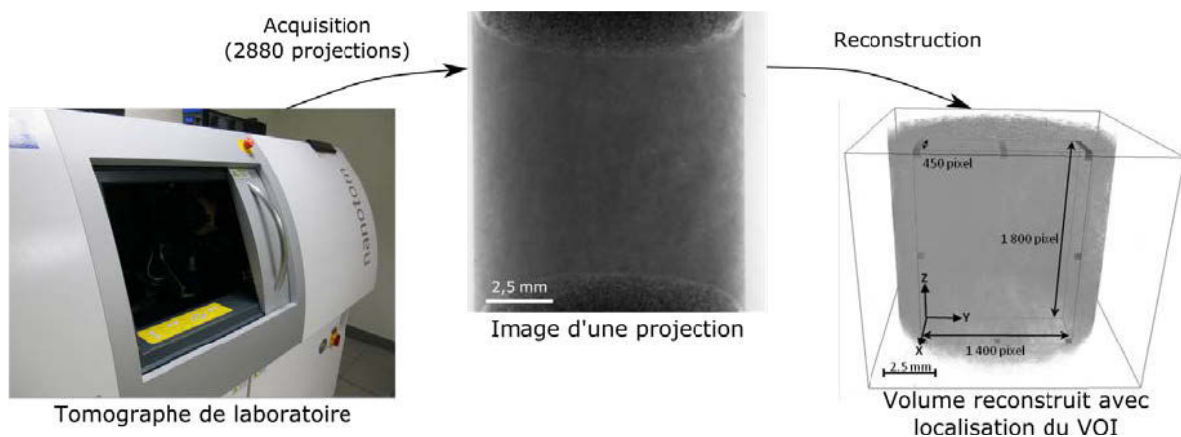
Avec les appareils de laboratoire de dernière génération, le faisceau de rayons X est transmis au niveau d'un capteur plan constitué d'un système optique (scintillateur, photocathode, lentille, etc.) et d'un capteur CCD (*charge-coupled device*). Le premier convertit le signal de

rayons X en lumière visible, le second la lumière visible en image numérique. L'avantage fourni par ces capteurs est une visualisation instantanée de l'objet observé.

La définition du volume reconstruit est fonction de la résolution spatiale et de la sensibilité du contraste. La résolution spatiale correspond en partie au grandissement géométrique de l'objet, qui dépend de la taille de l'objet, de la taille du capteur CCD, et de la distance entre la source de rayon X, l'objet et le capteur CCD. La nature de la source de rayons X et la sensibilité du capteur CCD et du système optique le précédant entrent en compte lorsqu'une meilleure résolution spatiale est souhaitée (diminution de la taille des voxels du volume). En effet, il faut que le signal de rayons X perçu au niveau du capteur soit suffisamment représentatif des propriétés de l'objet. Le problème de la sensibilité au contraste est notamment rencontré avec les objets de petite taille car ils absorbent moins de rayonnement du faisceau incident que les objets plus grands. Une manière d'ajuster le contraste est d'augmenter l'intensité des rayons X incidents ou le temps d'exposition pour acquérir un scan. De plus, en cas de pixels défectueux sur le capteur, des défauts de mesures de l'intensité du faisceau transmis entraînent la formation d'artéfact sur le volume reconstruit (« ring artefact »), ceux-ci peuvent être atténués par traitement d'images des projections avant reconstruction.

### ***Conditions expérimentales d'acquisition et reconstruction du volume***

Une fois l'acquisition des données effectuée (obtention des projections), une étape de reconstruction est nécessaire pour aboutir à la visualisation des données mesurées en chaque point de l'objet (Figure 3.5).



**Figure 3.5** Étapes nécessaires à l'obtention d'un volume issu de l'acquisition d'un objet par microtomographie de rayons X.

L'acquisition des données tomographiques est réalisée par le tomographe de laboratoire Phoenix nanotom s<sup>®</sup> et ses logiciels associés (Datos|x pour les étapes concernant l'acquisition et Datos|rec pour la reconstruction du volume à partir des projections). Ce tomographe est

constitué d'un tube de rayon X d'une capacité de 180 kV / 20 W émettant un faisceau conique, et d'un capteur CCD d'une taille de 2292 x 2304 pixel<sup>2</sup> et d'une sensibilité de 12 bits. Avant de procéder aux acquisitions, une même étape préalable de préchauffage et calibration du tomographe est effectuée. Les acquisitions sont ensuite mises en œuvre sur des échantillons compactés de Kunipia-G de taille identique (10 mm de hauteur et 10 mm de diamètre) dans les mêmes conditions de réglages de l'appareil : 2880 projections effectuées pour couvrir les 360° de chaque échantillon (pas d'angle de 0,125°), réglages de la source de rayons X suivants, 80 kV et 75 μA, projection issue de la moyenne de 4 mesures lors d'un temps d'exposition de 750 ms, et résolution spatiale de 5 μm/voxel due à un même positionnement de l'échantillon entre la source de rayons X et le capteur CCD. Avec ces conditions de réglages, le temps d'acquisition de l'ensemble des 2880 projections est d'environ un peu plus de 3 heures 30 minutes.

Suite à l'étape d'acquisition, la reconstruction d'un volume 8 bit (256 niveaux de gris) est entreprise à partir des projections sans application d'un filtre d'images. Pour chaque échantillon, un sous-volume ( $VOI_{\text{tomog}}$ , *volume of interest*) de mêmes dimensions (450 x 1400 x 1800 pixel<sup>3</sup>) et au même emplacement est extrait entre le bord et le milieu de l'échantillon, ceci afin de limiter la taille des données à traiter et de s'affranchir d'effets de bord (beam hardening) (Figure 3.5). Chaque VOI fait donc 9 mm de hauteur (1800 pixels) ce qui exclut les 0,5 mm des faces inférieures et supérieures des échantillons là où les images peuvent présenter des effets d'ombrage à cause du faisceau conique polychromatique de rayons X.

### ***Analyse texturale des images : quantification de la porosité inter-agrégats***

Chaque voxel du volume reconstruit représente une valeur relative du coefficient d'atténuation linéique de l'échantillon comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc). Plus l'atténuation est importante et plus la valeur affectée au voxel est grande. Aucune calibration n'a été effectuée afin de pouvoir relier directement la valeur du coefficient d'atténuation linéique à la masse volumique des différents constituants de l'objet (équation (3.2)). Cependant, en se focalisant uniquement sur l'état initial sec, deux phases sont à distinguer à l'échelle de la tomographie : la phase solide correspondant à la Kunipia-G et la phase porale remplie d'air (pore de taille supérieure à 5 μm). La masse volumique de la Kunipia-G (2,71 Mg/m<sup>3</sup>) étant supérieure à celle de l'air (1,205.10<sup>-3</sup> Mg/m<sup>3</sup>), tout comme le poids atomique moyen, d'après l'équation (3.2) la Kunipia-G a donc un coefficient d'atténuation linéique supérieur à celui des pores et donc des valeurs de niveaux de gris supérieures.

L'enjeu consiste ensuite à binariser (seuiller) de façon systématique les  $VOI_{\text{tomo}}$  (Figure 3.6) à chaque étape d'acquisition au cours du processus de saturation d'un même échantillon pour quantifier l'évolution de la porosité inter-agrégats remplie d'air de taille supérieure à  $5 \mu\text{m}$ . Une même procédure de traitement d'image est donc appliquée uniformément à l'ensemble du volume des  $VOI_{\text{tomo}}$  à l'aide du logiciel ImageJ afin d'optimiser la segmentation des pores (Figure 3.7). La première étape du traitement consiste à modifier le contraste et la brillance afin d'étaler l'histogramme sur 256 niveaux de gris, puis à appliquer un filtre de type flou gaussien d'un rayon de 2 pixels pour diminuer le bruit. Enfin, l'acutance (transition) entre Kunipia-G et pores inter-agrégats est améliorée en appliquant un filtre pondéré local qui améliore la netteté sans modifier la position géométrique entre les populations à délimiter (Sheppard et al., 2004). Finalement, la valeur seuil de transition entre la Kunipia-G et les pores inter-agrégats d'une taille supérieure à  $5 \mu\text{m}$  est déterminée. L'histogramme en niveaux de gris présente une distribution uniforme de type gaussienne sans distinction évidente des deux populations (Figure 3.8). La détermination d'une valeur seuil séparant ces deux populations a lieu en identifiant le changement de concavité de l'histogramme (Vincent et Soille, 1991 ; Prêt et al., 2010a ; Prêt et al., 2010b). La 1<sup>ère</sup> annulation de la dérivée seconde de l'histogramme avec changement de signe (1<sup>er</sup> changement de pente de la dérivée) correspond à la valeur optimale de délimitation entre les pores inter-agrégats et la Kunipia-G (Figure 3.8).

Une fois l'ensemble du VOI binarisé, il est alors possible de calculer la valeur de la porosité inter-agrégats d'une taille supérieure à  $5 \mu\text{m}$  en représentant son évolution selon le profil Z. Une analyse de la morphologie des pores est également réalisée en calculant la distribution en taille de pore (PSD, *Pore Size Distribution*) à l'aide du logiciel iMorph (Brun et al., 2008 ; Vicente et al., 2013 ; Bossa et al., 2015 ; Gaboreau et al., 2016) en subdivisant le VOI en cinq régions d'intérêt (ROI, *Region Of Interest*) de 1,8 mm de hauteur (Figure 3.9). Un calcul de distribution en taille de pore continue est effectué (Münch et Holzer, 2008 ; Vicente et al., 2012). Pour chaque pore, une matrice des distances de chaque pixel du pore par rapport à ses limites avec la matrice est calculée. Finalement, chaque élément de cette matrice correspond au rayon maximum du cercle (image 2D) ou de la sphère (volume 3D) incluse dans les limites du pore et c'est donc à partir de celle-ci que la distribution en taille de pore est déduite.

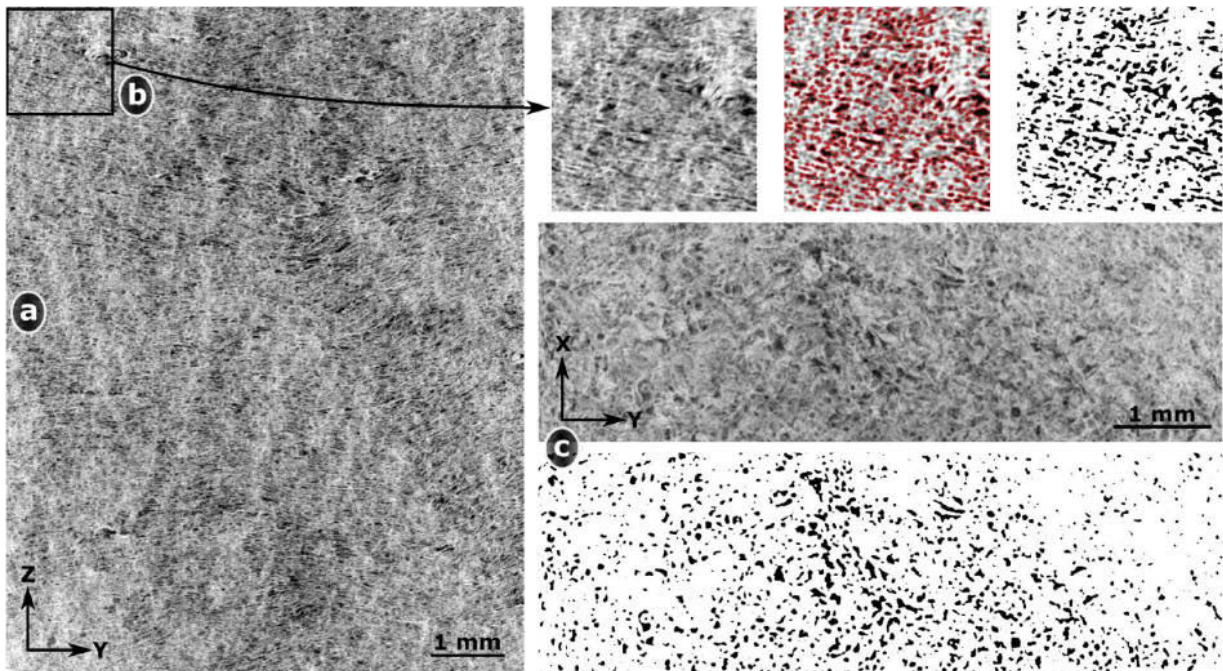


Figure 3.6 (a) Coupe verticale (YZ) d'un échantillon à l'état initial sec et visualisation de la binarisation entre Kunipia-G et porosité inter-agrégats supérieure à  $5 \mu\text{m}$  (b) dans une zone du plan (YZ) et (c) dans le plan (XY).



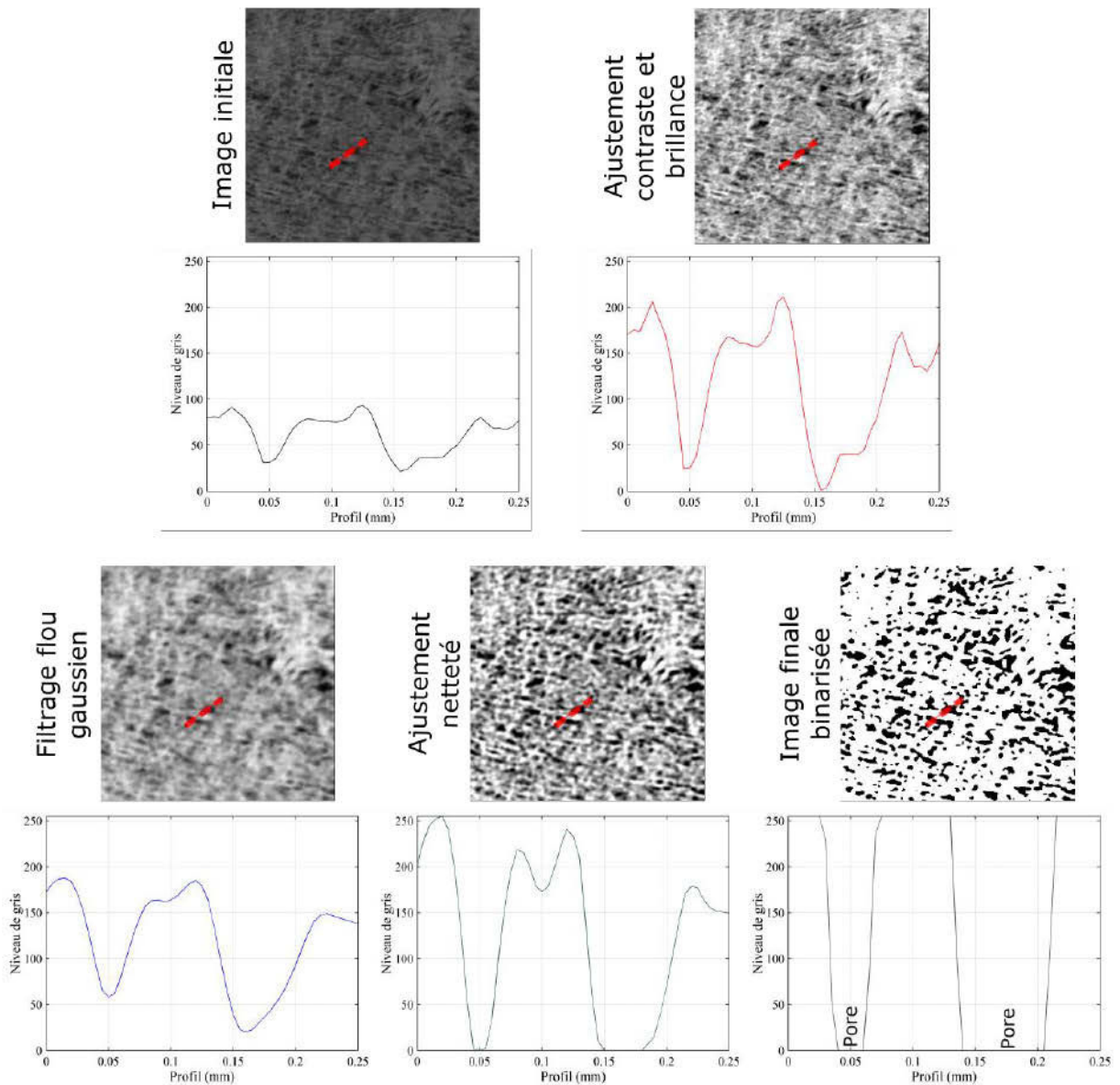


Figure 3.7 Différentes étapes de traitement aboutissant à la binarisation des VOI reconstruits (modification contraste et brillance, application d'un filtre flou gaussien et d'un filtre améliorant la netteté) : visualisation des traitements sur les images et sur l'évolution d'un profil en niveaux de gris (profil correspondant à la ligne rouge sur les images).

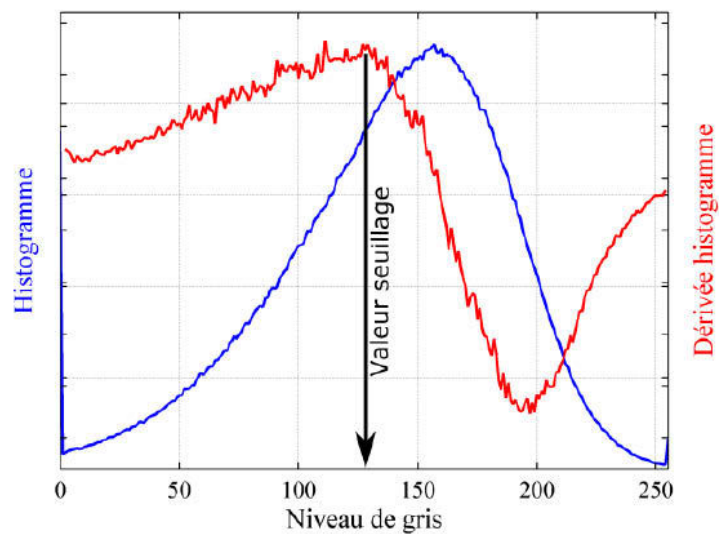


Figure 3.8 Histogramme et dérivée de l'histogramme de l'image considérée dans la Figure 3.6 après les différentes étapes de traitement d'image et avant binarisation.

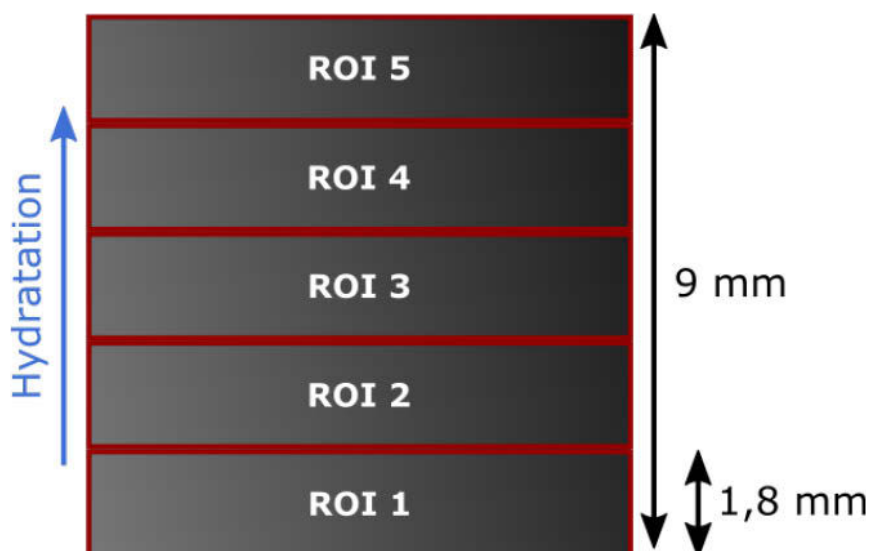


Figure 3.9 Localisation des régions d'intérêt (ROI) dans le sous-volume VOI pour le calcul de la distribution en taille de pore effectué avec le logiciel iMorph.

### 3.1.3 Caractérisation de la porosité par microscopie électronique

#### Objectifs

Comme avec la tomographie, le but des observations en microscopie à balayage et en microscopie en transmission est de caractériser la porosité à des échelles équivalentes ou plus petites grâce à une amélioration de la résolution des images acquises (Tableau 3.1). Ainsi, ces deux techniques permettent d'atteindre différentes tailles de pores en accédant à la porosité inter-agrégats pour la première technique et la porosité inter-particulaires pour la seconde.

Contrairement à la tomographie, ces techniques d'observation nécessitent une préparation préalable de l'échantillon (Figure 3.10). Cette étape doit permettre de figer la texture de l'échantillon et dans cette étude, elle a fait l'objet d'une attention spécifique.

Tableau 3.1 Comparaison des propriétés de différentes techniques d'observations mises en place dans cette étude.

|  | $\mu$ CT       | MEB                 | MET           |
|--|----------------|---------------------|---------------|
| Meilleure résolution atteinte ( $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ) | 5              | 0,02-0,005          | 0,001-0,0001  |
| Rayon minimum des pores observés ( $\mu\text{m}$ )           | $\geq 2,5$     | $\geq 0,0025$       | $\geq 0,0001$ |
| Porosité observée  | Inter-agrégats | Inter-particulaires |               |

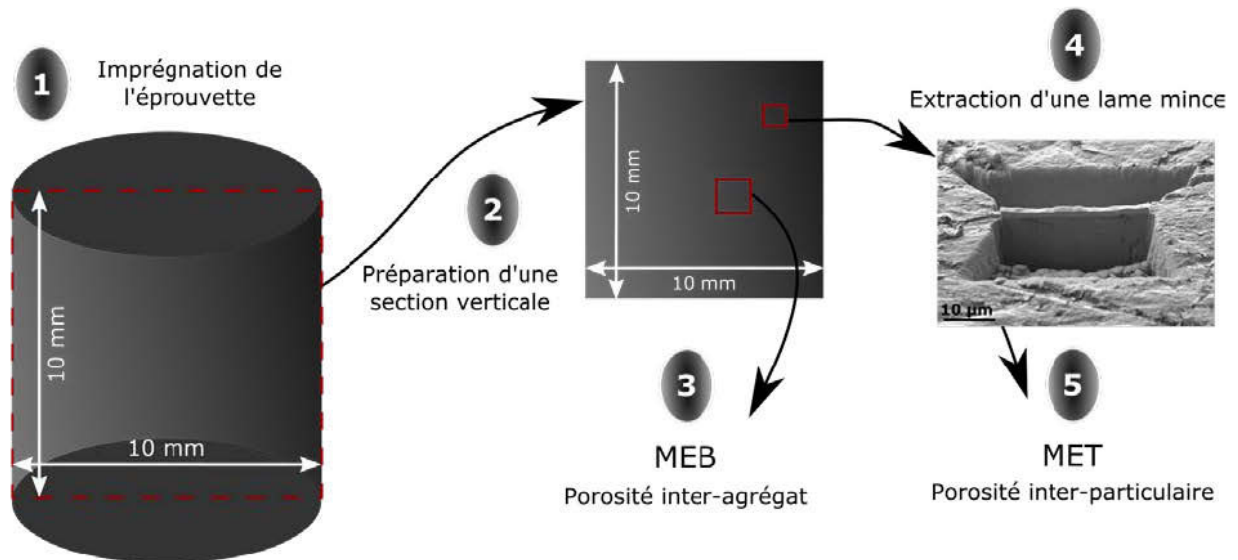


Figure 3.10 Étapes intermédiaires de préparation de l'échantillon initialement tomographié pour les investigations à l'échelle de la nano-FIB et du MET.

## Principe

### MEB

En microscopie électronique à balayage différents types d'images sont obtenus en fonction de la nature des électrons réémis par l'échantillon (Figure 3.11) :

- des images correspondant aux contrastes topographiques à partir de l'émission d'électrons secondaires (SE, *Secondary Electron*) qui sont des électrons émis superficiellement ;
- des images représentant le contraste chimique des échantillons. Elles sont obtenues à partir des électrons rétrodiffusés (BSE, *Back-Scattered Electron*) qui sont des électrons de haute énergie réémis à partir d'une zone/volume plus important de l'échantillon que les électrons secondaires et dont le signal dépend du numéro atomique des éléments imagés ;
- des images aux contrastes chimiques à partir d'électrons rétrodiffusés filtrés en énergie par un détecteur EsB (*Energy selective Back-scattered*) pour ne conserver que ceux ayant une faible perte d'énergie par rapport au faisceau d'électrons incidents (Jacksch, 2008 ; Garitagoitia Cid et al., 2015). Pour cette raison, il est possible de travailler avec un faisceau d'électrons incidents de faible énergie (1-2 keV) ce qui n'est pas possible avec l'émission d'électrons rétrodiffusés classiques de haute énergie (20 keV) pénétrant l'échantillon plus profondément. Ces électrons, LL-BSE (*Low Loss Back-scattered Electron*) sont donc émis superficiellement et correspondent à un signal de contraste chimique de surface.

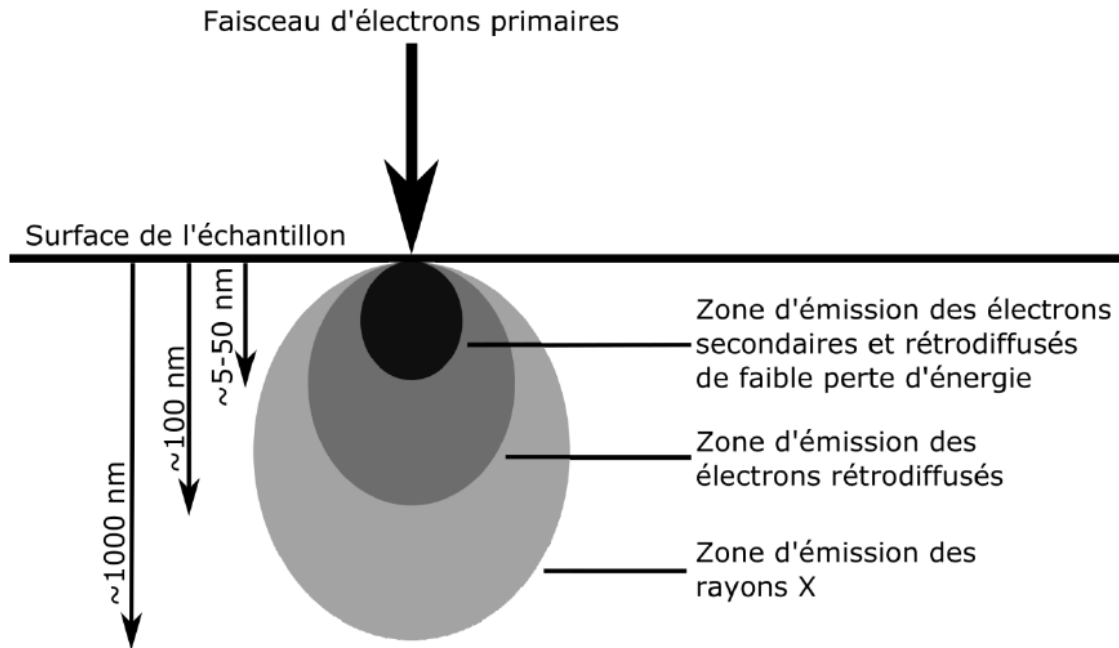


Figure 3.11 Zone de réémission de rayonnements d'un échantillon excité par un faisceau incident d'électrons.

### *MET*

Par définition, la microscopie en transmission correspond à la transmission d'un faisceau incident possible de par la faible épaisseur des échantillons. Cette technique est utilisée car la résolution atteinte est meilleure qu'au MEB. L'enjeu est donc de préparer des échantillons suffisamment fins avec une texture préservée pour observer les objets souhaités (agrégats et porosité inter-particulaires).

### **Conditions expérimentales**

#### *Préparation des échantillons*

La préservation de la texture des échantillons argileux est primordiale. Cependant, comme les échantillons sont hydratés, les étapes de préparation peuvent engendrer des artefacts. Par exemple, la congélation avant lyophilisation peut provoquer la formation de cristaux de glace qui peuvent modifier la texture. Par conséquent, des techniques de lyophilisation moins agressives ont pu être mises en œuvre dans certaines études comme la congélation sous haute pression durant un temps court (quelques minutes) empêchant la formation de cristaux de glace (Holzer et al., 2010 ; Keller et al., 2011a ; Keller et al., 2011b ; Keller et al., 2013 ; Keller et al., 2014). Dans ce travail, afin d'éviter l'étape de lyophilisation des éprouvettes qui aurait par ailleurs nécessité un démantèlement des cellules œdométriques libérant la contrainte de confinement de l'échantillon et l'exposant à la dessiccation, une procédure d'imprégnation, alors que l'échantillon était toujours à volume contraint, a été privilégiée. Le but de cette imprégnation étant de se rapprocher le plus possible de la texture d'un état saturé en eau une

fois la résine polymérisée. Le polymère doit aussi avoir des propriétés physiques similaires à celle de l'eau pour induire le même type d'interactions avec les argiles et imprégner les couches interfoliaires.

Le MMA déjà utilisé pour imprégner des matériaux argileux préalablement à des observations microscopiques (MEB, MET) a été préférée à l'utilisation de résines époxy (Tessier, 1984 ; Tessier et al., 1992 ; Vasseur et al., 1995 ; Djéran-Maigre et al., 1998). En effet, ce choix est effectué car de par la grande taille des polymères constituant les résines époxy, l'ensemble de l'échantillon n'est pas forcément imprégné et le temps nécessaire à durcissement est généralement faible par rapport à celui nécessaire pour saturer des échantillons très peu perméables (Prêt et al., 2004). Le MMA est un monomère employé pour la préparation d'échantillons argileux pour des observations microscopiques, MET (Pusch, 1999 ; Pusch et Schomburg, 1999 ; Gaboreau et al., 2016), par autoradiographies (Sammartino et al., 2002 ; Prêt, 2003 ; Prêt et al., 2004 ; Sardini et al., 2009 ; Prêt et al., 2010b ; Gaboreau et al., 2011 ; Gaboreau et al., 2012) ou microsonde de Castaing (Prêt et al., 2010b) et qui a révélé une bonne préservation de la texture des échantillons. Le MMA a des propriétés semblables à celles de l'eau (Tableau 1.5), notamment sa polarité explique que cette molécule entraîne l'hydratation des espaces interfoliaires des particules argileuses (Blumstein et al., 1970 ; Tabtiang et al., 2000). Par exemple, l'espacement interfoliaire de smectites sodiques hydratées avec du MMA (17,2 Å) indique qu'il correspond à l'intercalation de deux couches de MMA d'après l'épaisseur de cette molécule (Blumstein, 1965 ; Prêt, 2003). L'interaction entre la molécule de MMA et la smectite ou le cation interfoliaire a lieu via des liaisons hydrogènes entre les hydrogènes du MMA et les oxygènes de la surface des feuillets et via des interactions dipôle-ion entre le cation interfoliaire et le groupement ester du MMA (Figure 3.12) (Blumstein, 1965 ; Blumstein et al., 1970). Dans ce travail, la polymérisation est initiée thermiquement par l'ajout d'un initiateur thermique à la solution de MMA, le peroxyde de benzoyle (1% en masse de la solution) qui supplée à la polymérisation par rayonnement gamma (Sammartino et al., 2002 ; Prêt, 2003 ; Prêt et al., 2004 ; Gaboreau et al., 2012 ; Gaboreau et al., 2016). Par ailleurs, les échantillons hydratés en solution aqueuse ont subi un échange préalable avec du méthanol car l'eau et le MMA ne sont pas miscibles. L'échange a lieu de la manière suivante : 50/50 solution aqueuse/méthanol, 100% méthanol, 50/50 méthanol/MMA, 100% MMA.

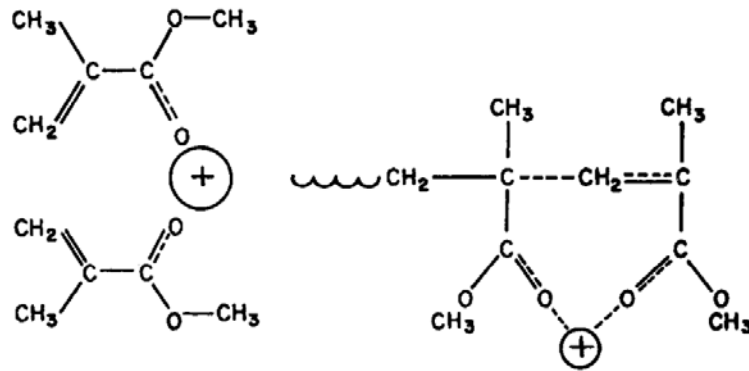


Figure 3.12 Visualisation de dessus de l'interaction entre MMA et cation interfoliaire avant et après polymérisation (Blumstein et al., 1970).

Une fois les échantillons polymérisés (Figure 3.10), ils sont extraits de leur cellule œdométrique à volume constant, enrobés dans une résine époxy (pour faciliter les manipulations ultérieures), puis, après séchage de celle-ci, coupés en deux verticalement à l'aide d'une scie à fil diamanté. Enfin, la surface des échantillons qui est soumise aux observations au MEB a été mécaniquement polie à sec à l'aide de drap de polissage puis polie coniquement (appareil Leica EM TIC 3X). Les observations au MEB sont effectuées dans un premier temps par une acquisition en mosaïque sur l'ensemble de la section puis sur des zones plus restreintes à plus fort grossissement. C'est également à partir des observations aux MEB que des zones d'intérêts localisées sont identifiées pour les observations au MET. Pour cette dernière technique, la préparation des lames observées est effectuée grâce à l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (FIB, *Focused Ion Beam*) permettant d'excaver une zone de part et d'autre de la lame, puis de la découper pour la fixer sur un support avant de l'observer (Figure 3.13).

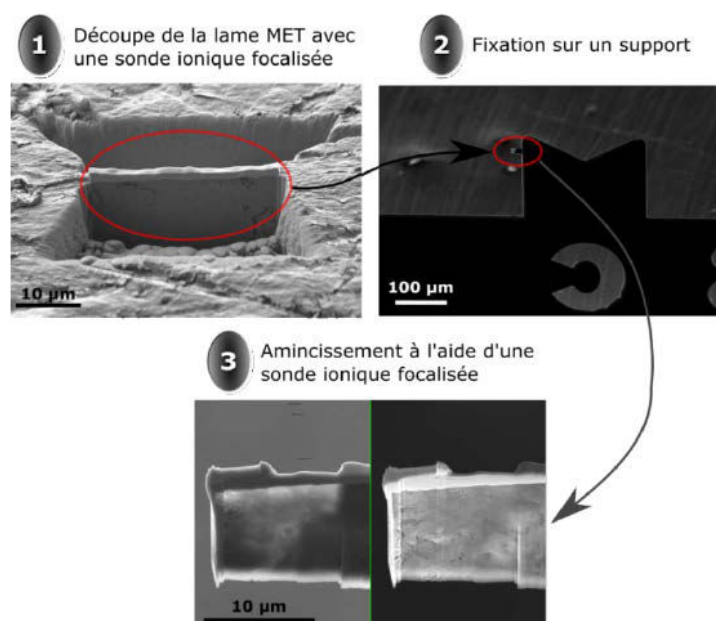


Figure 3.13 Étapes de préparation des échantillons observés au MET.

### *Conditions d'acquisition*

Les acquisitions au MEB sont réalisées avec un microscope MEB-FEG Zeiss Ultra 55 adéquat pour l'acquisition d'images de très haute résolution encodées en 8 bit. Elles sont effectuées simultanément en électrons secondaires via un détecteur Inlens et en électrons LL-BSE via un détecteur EsB comme la configuration de la colonne du microscope le permet. Les images (2048 x 1375 pixel<sup>2</sup>) sont acquises dans une zone restreinte de l'éprouvette (Figure 3.10) avec une tension d'accélération du faisceau incident d'électrons de 1,00 kV à une distance de 1,1 mm dont les images les plus résolues ont une définition de 5 nm/pix.

Les lames TEM ont été réalisées avec un MEB-FIB Zeiss Neon40EsB. Les images TEM (4008 x 2272 pixel<sup>2</sup>) encodées en 8 bit sont acquises à partir d'une lame ayant une épaisseur comprise entre 50 et 100 nm. Ces images sont enregistrées par un microscope Philips CM20 sous un faisceau d'électrons de 200 kV et une résolution de point de 0,14 nm.

### ***Analyse texturale des images acquises***

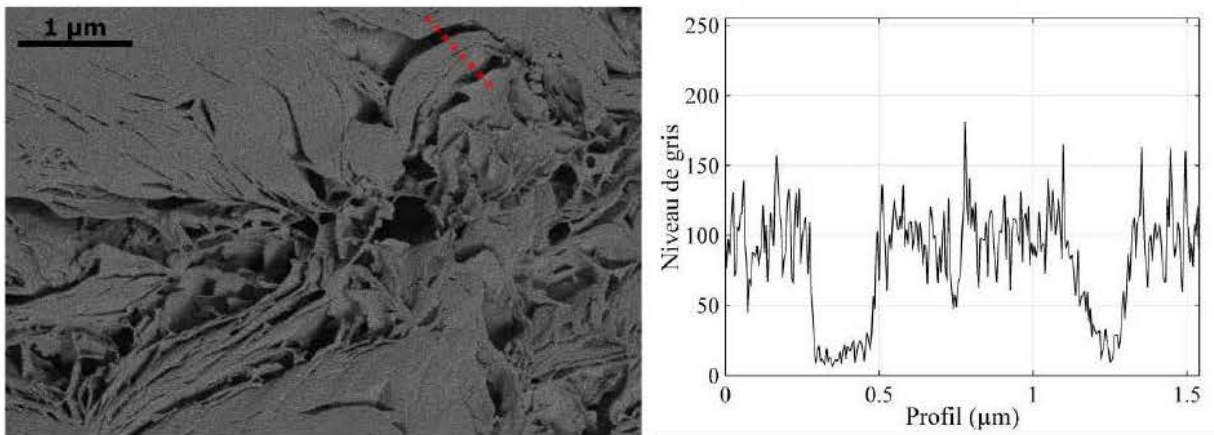
#### *Quantification de la porosité inter-agrégats à partir des images MEB*

Comme pour la tomographie, la même méthode de traitements d'images et de binarisation est effectuée sur les images MEB afin de quantifier la porosité inter-agrégats, en calculant notamment la proportion et la distribution en taille de pore (cf. paragraphe 3.1.2). Ce travail est réalisé sur les images acquises en électrons LL-BSE, les images obtenues en électrons secondaires étant utilisées à des fins illustratives car l'information de contraste topographique contenue dans ce type d'image ne permet pas d'identifier la limite entre matrice argileuse et pore. La Figure 3.14 présente les résultats de ces étapes de traitement et de binarisation sur un échantillon hydraté puis imprégnée au MMA.

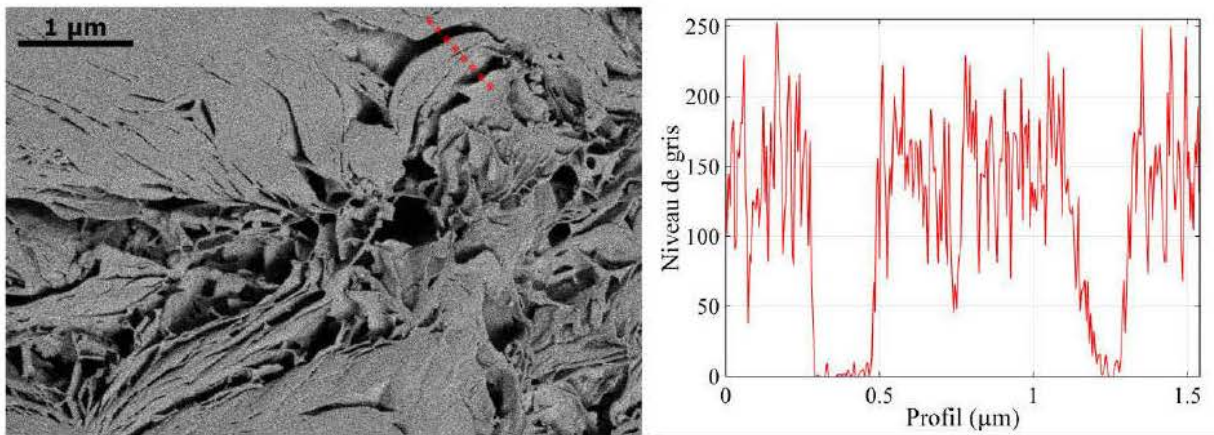
#### *Analyse qualitative de la texture des agrégats et quantification de la taille des particules à partir des images MET*

Sur les images MET, la texture des agrégats est observée de façon qualitative (organisation des particules au sein des agrégats) puis une analyse des dimensions de certaines particules est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ.

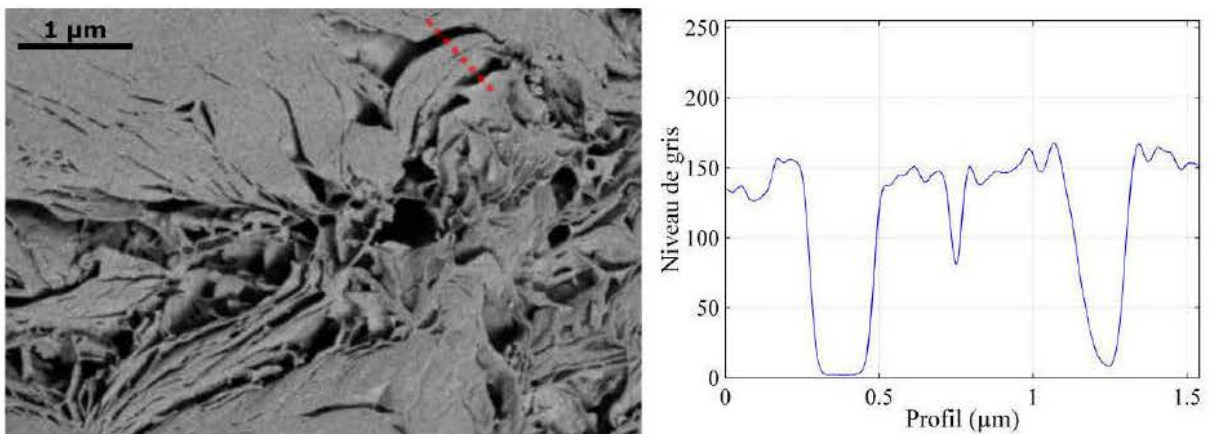
### Image initiale en électrons BSE



### Ajustement de la brillance et du contraste

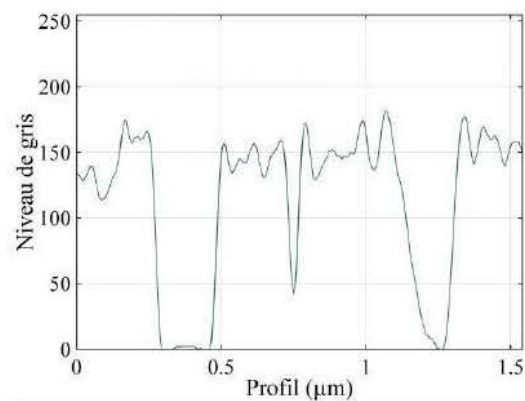
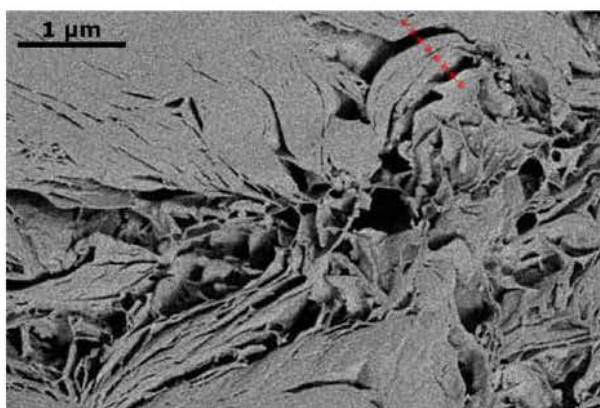


### Filtrage flou gaussien

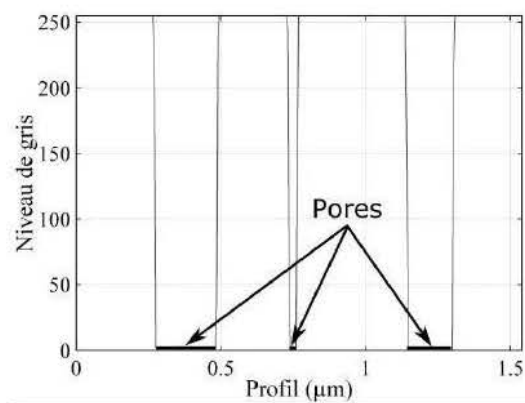
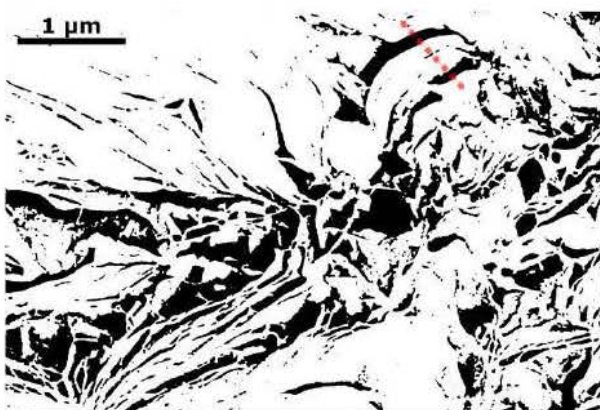




### Ajustement de la netteté



### Image finale binarisée



Comparaison entre contours des pores de l'image binarisée et les pores observés sur l'image initiale

Image topographique obtenue en électrons secondaires

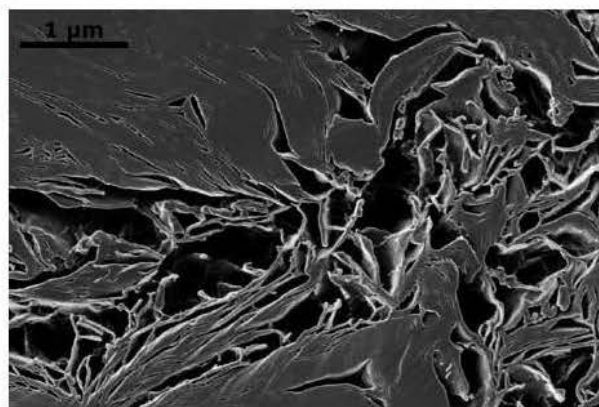
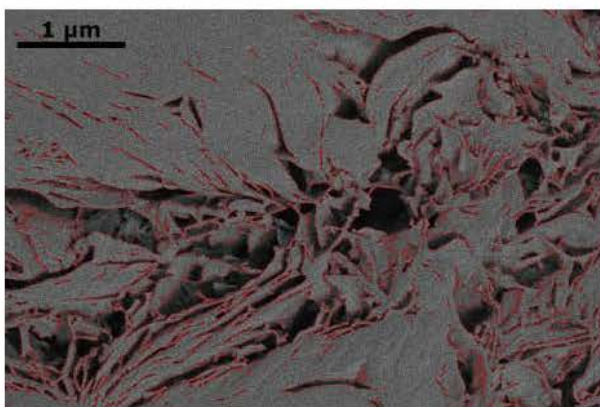


Figure 3.14 Étapes de traitement d'images et de binarisation des images MEB pour discriminer la matrice argileuse de la porosité inter-agrégats observable (profil de niveau de gris au niveau de la ligne pointillée rouge sur les images).

### **3.1.4 Suivi de la porosité par adsorption de gaz**

#### ***Objectifs***

Des adsorptions de gaz (azote, argon, eau) sont effectuées sur des échantillons à différents stades de saturation afin d'étudier l'évolution possible de leur texture (surface spécifique, propriétés d'hydratation, porosité accessible à l'azote). Ces techniques renseignent sur l'organisation texturale à des échelles similaires à celles investiguées au MEB et au MET. Dans le domaine de la physisorption, des échelles de porosité sont définies de façon standard par rapport à l'azote, avec la microporosité, la mésoporosité et la macroporosité, avec une taille comprise entre 0,8-2 nm, 2-50 nm et au-delà respectivement (Sing et al., 1985). Appliqué à notre système argileux défini avec ses pores inter-agrégats, inter-particulaires et intra-particulaire (Figure 1.5), on peut considérer qu'il y a équivalence entre microporosité et porosité intra-particulaire et entre mésoporosité et porosité inter-particulaires.

#### ***Principe***

Le principe des techniques d'adsorption de gaz sont décrites dans le paragraphe 2.1.3 où elles ont été mises en œuvre lors de la caractérisation de la Kunipia-G.

#### ***Conditions expérimentales***

L'analyse texturale de la Kunipia-G a été effectuée par volumétrie d'adsorption/désorption d'azote à 77 K, par gravimétrie d'adsorption/désorption d'eau à 303 K, et par volumétrie basse pression continue à l'azote et à l'argon à 77 K.

Ce sont des techniques de mesures indirectes qui nécessitent une préparation des échantillons, contrairement à la technique employée d'imprégnation au MMA qui permet de préserver la texture des échantillons en conditions contraintes, ici les échantillons doivent être démantelés (libération de la contrainte), congelés à la température de l'azote liquide (77 K) avant d'être lyophilisés puis stockés sous atmosphère contrôlée (azote). Ces différentes étapes pourraient induire des artéfacts de préparation (formation de porosité inter-agrégats lors du déconfinement ou déformation de la porosité lors de la congélation). Cet aspect est donc pris en compte lors de l'interprétation des résultats, car il peut expliquer des différences de résultats pour des échantillons ayant subi le même cycle de saturation sous contrainte.

L'ensemble des méthodes mises en œuvre avec l'œdo-tomomètre développé permet un suivi multi-échelles du gonflement (pression de gonflement et porosité inter-agrégats, inter-particulaires et intra-particulaire). Pour s'assurer du bon fonctionnement de la cellule tomographique et notamment des mesures de pression de gonflement, des essais avec des

œdomètres conventionnels sont effectués afin de pouvoir confronter les résultats. Ensuite, l'influence sur la pression de gonflement des tomographies intermédiaires pour le suivi couplé du gonflement est également évaluée.

## **3.2 Validation des mesures de pression de gonflement de l'œdo-tomomètre**

### **3.2.1 Conditions expérimentales**

Afin de faciliter la comparaison des résultats, les paramètres qui peuvent être communs lors des essais réalisés avec les différentes cellules œdométriques le sont. En effet, certains paramètres identifiés dans la bibliographie (cf. Annexe 1) influent sur la pression de gonflement (hauteur de l'éprouvette, pression d'injection, température, masse volumique sèche, force ionique de la solution).

#### ***Hauteur de l'éprouvette***

L'ensemble des éprouvettes compactées dans les différentes cellules œdométriques a une même hauteur de 10 mm et un diamètre variable en fonction de l'œdomètre utilisé. Ceci permet donc d'évaluer l'effet de la réduction du diamètre des éprouvettes de l'œdo-tomomètre par rapport aux œdomètres conventionnels A et B sur la pression de gonflement.

#### ***Pression d'injection (ou gradient hydraulique)***

Pour à la fois limiter l'influence du gradient hydraulique (Dixon et al., 1992 ; Karnland et al., 2008) et pouvoir appliquer la loi de Darcy (Olsen, 1962 ; Pusch, 1982 ; Dixon et al., 1992), un gradient hydraulique de 500 est appliqué avec les œdomètres disposant d'un système d'injection (œdomètre B et œdo-tomomètre), autrement dit ceci revient à injecter le fluide à une pression d'injection de 0,05 MPa comme les éprouvettes font 10 mm de hauteur d'après l'équation suivante :

$$i = \frac{\Delta P}{\Delta h} \quad (3.3)$$

avec  $i$ , le gradient hydraulique (sans unité) ;  $\Delta P$ , le différentiel de pression entre les faces supérieure et inférieure de l'éprouvette (mCE) et  $\Delta h$ , la distance entre les faces supérieure et inférieure de l'éprouvette (m).

La comparaison avec l'œdomètre A permet d'en déduire un éventuel effet du gradient hydraulique non nul et plus largement des conditions d'injection sur la pression de gonflement.

### ***Température de réalisation des essais***

La température n'est pas un facteur prépondérant dans la compréhension de notre étude, son influence n'est donc pas étudiée et les différents essais sont réalisés à une même température de  $20 \pm 1,5$  °C dans des salles climatisées.

### ***Masse volumique sèche initiale des échantillons***

Les données étalons (pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche et en fonction du temps à masse volumique donnée) ont été obtenues avec les œdomètres conventionnels A et B à partir d'essais à différentes masses volumiques sèches (cf. paragraphe 2.1.4). Avec l'œdo-tomomètre, le travail de comparaison avec les cellules conventionnelles est effectué à une masse volumique sèche initiale de  $1,40 \pm 0,02$  Mg/m<sup>3</sup> qui est également celle choisie pour le suivi multi-échelles (cf. paragraphe 1.5.2).

### ***Force ionique de la solution hydratante***

La force ionique et la nature du cation de la solution utilisée pour hydrater les échantillons influencent la pression de gonflement à volume constant (cf. paragraphes 1.3.5 et 1.3.6).

Pour comparer la validité des mesures de pression de gonflement obtenues avec l'œdo-tomomètre, une seule et même solution de NaCl  $10^{-4}$  M est employée pour les essais réalisés en comparaison avec les cellules classiques. Par ailleurs, comme le matériau d'étude est considéré comme sodique, il y a donc équilibre avec cette solution et absence d'échange ionique. Ceci permet également de comparer plus facilement nos résultats à ceux de la bibliographie généralement obtenus par hydratation avec de l'eau distillée.

Pour évaluer l'effet des tomographies intermédiaires, des essais sont également réalisés avec la cellule tomographique à une force ionique plus élevée (NaCl  $10^{-1}$  M).

### ***Récapitulatif des essais de vérification***

Le Tableau 3.2 résume l'ensemble des caractéristiques des essais réalisés pour vérifier le bon fonctionnement de l'œdo-tomomètre en comparaison avec les œdomètres A et B mais aussi l'influence des tomographies intermédiaires. Par ailleurs, la vérification du fonctionnement de l'œdo-tomomètre vaut pour celui d'imprégnation qui est utilisé avec des éprouvettes strictement de mêmes dimensions et dans des conditions similaires.

Tableau 3.2 Récapitulatif des essais de validation de l'œdo-tomomètre effectués.

| Masse volumique sèche initiale ( $\pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ )                | Solution hydratante | Force ionique (M) | Gradient hydraulique | Tomographie intermédiaire |
|---|---------------------|-------------------|----------------------|---------------------------|
| <b>œdo-tomomètre (<math>\phi = 10 \text{ mm}, H = 10 \text{ mm}</math>)</b> |                     |                   |                      |                           |
| 1,40  | NaCl                | $10^{-4}$         | 500                  | ✓                         |
| 1,40  |                     |                   |                      |                           |
| 1,40  | NaCl                | $10^{-1}$         | 500                  | ✓                         |
| 1,40  |                     |                   |                      |                           |
| <b>œdomètre A (<math>\phi = 34 \text{ mm}, H = 10 \text{ mm}</math>)</b>    |                     |                   |                      |                           |
| 1,20  | NaCl                | $10^{-4}$         | 0                    |                           |
| 1,30  |                     |                   |                      |                           |
| 1,40  |                     |                   |                      |                           |
| 1,60  |                     |                   |                      |                           |
| 1,70  |                     |                   |                      |                           |
| <b>œdomètre B (<math>\phi = 50 \text{ mm}, H = 10 \text{ mm}</math>)</b>    |                     |                   |                      |                           |
| 1,40  | NaCl                | $10^{-4}$         | 500                  |                           |
| 1,43  |                     |                   |                      |                           |
| 1,75  |                     |                   |                      |                           |

### 3.2.2 Comparaison entre l'œdo-tomomètre et des œdomètres conventionnels

#### Résultats

Le profil au cours du temps de la pression de gonflement obtenu avec l'œdo-tomomètre (courbe noire sur la Figure 3.15a) est caractérisé par une augmentation brève de la pression qui atteint un pic avant de diminuer de façon limitée jusqu'à un creux, puis avec une nouvelle augmentation qui permet d'atteindre une valeur stabilisée. À partir du profil normalisé (Figure 3.15b), le pic est atteint au bout de 26% du temps total nécessaire pour atteindre une valeur stabilisée de pression de gonflement et sa valeur correspond à 71% de la pression finale (Figure 3.15b et Tableau 3.3).

En se comparant aux profils non normalisés et aux valeurs stabilisées du gonflement obtenu avec les œdomètres conventionnels (courbes noire, bleu et verte sur la Figure 3.15a et Figure 3.16), deux types de variations sont observés : une différence dans les valeurs absolues de pression de gonflement (valeurs au pic comprises entre 1,89 et 2,18 MPa et au plateau comprises entre 2,68 et 3,45 MPa, diminution après le pic plus ou moins importante) ; une différence dans la cinétique du gonflement (pic survenant à 8 ou 11 jours et plateau au bout de 38,8 à 48 jours). Pour s'affranchir de ces variations et faciliter la comparaison entre les différents dispositifs, les profils sont normalisés (Figure 3.15b). On s'aperçoit alors que le pic de gonflement de l'ensemble des œdomètres se produit à environ 23,0% du temps nécessaire

pour atteindre l'état stabilisé et que la valeur du gonflement correspond à environ 66,3% de la pression de gonflement finale. Ainsi, le profil obtenu avec la cellule tomographique est proche du profil moyen avec une occurrence du pic semblable et des différentiels de contrainte similaires entre le pic, le creux et le plateau.

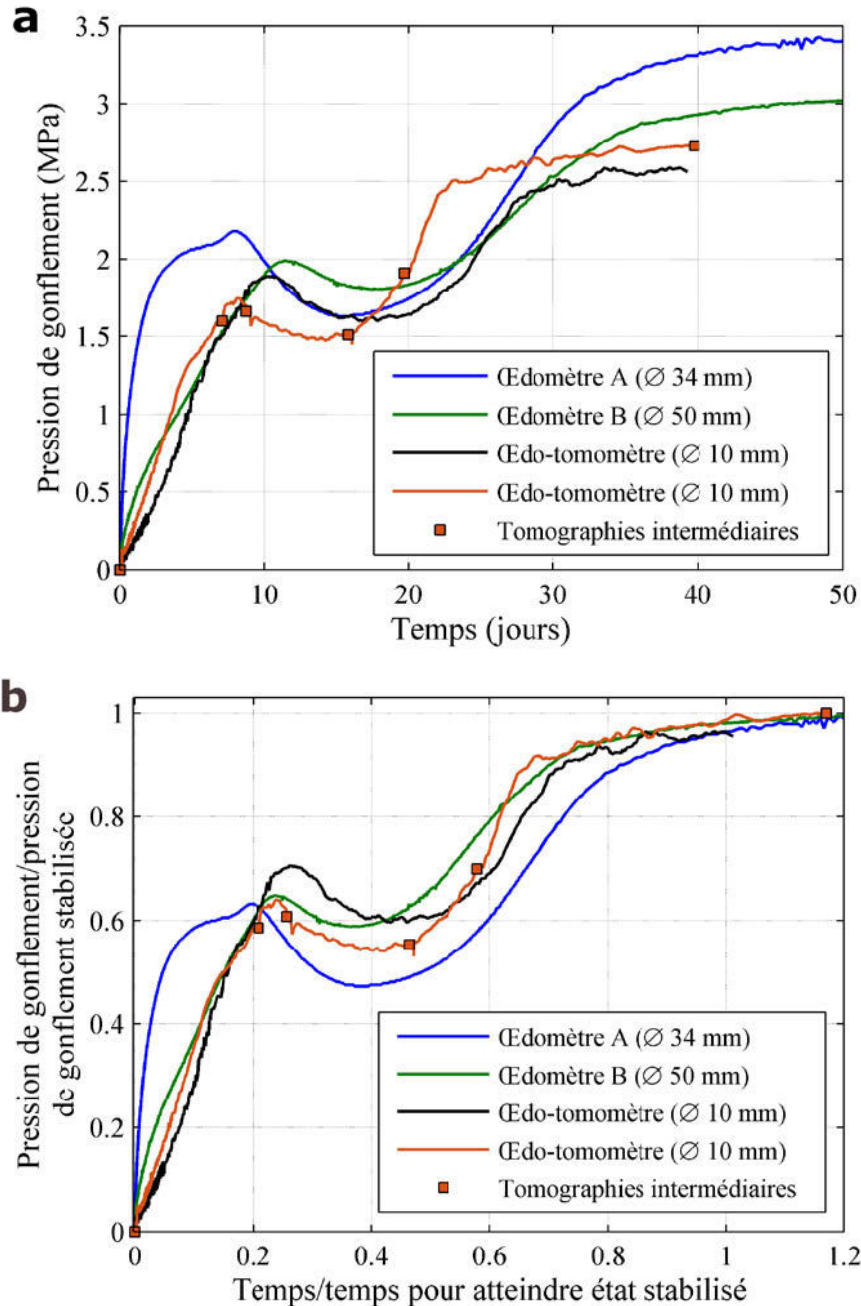


Figure 3.15 Comparaison de la validité des mesures de pression de gonflement de l'œdo-tomomètre avec les mesures des œdomètres A et B d'éprouvettes de masse volumique sèche initiale de  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  (courbe bleue, verte et noire), puis analyse de l'influence de la procédure de tomographies intermédiaires (courbe noire et orange, cf. paragraphe 3.2.3). (a) Courbes de la pression de gonflement en fonction du temps et (b) de la pression de gonflement normalisé par rapport au temps normalisé.

Tableau 3.3 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes (Figure 3.15) permettant la comparaison entre les dispositifs œdométriques classiques et la cellule tomographique.

|                                | Temps |             | Pression de gonflement |             | Temps normalisé | Pression de gonflement normalisée |
|--------------------------------|-------|-------------|------------------------|-------------|-----------------|-----------------------------------|
|                                | Pic   | Etat stable | Pic                    | Etat stable | Pic             | Pic                               |
|                                | $j$   | $j$         | MPa                    | MPa         | -               | -                                 |
| <b>œdomètre A (ø 34 mm)</b>    | 8,0   | 40,5        | 2,18                   | 3,45        | 0,20            | 0,63                              |
| <b>œdomètre B (ø 50 mm)</b>    | 11,0  | 48,0        | 1,99                   | 3,07        | 0,23            | 0,65                              |
| <b>œdo-tomomètre (ø 10 mm)</b> | 10,2  | 38,8        | 1,89                   | 2,68        | 0,26            | 0,71                              |

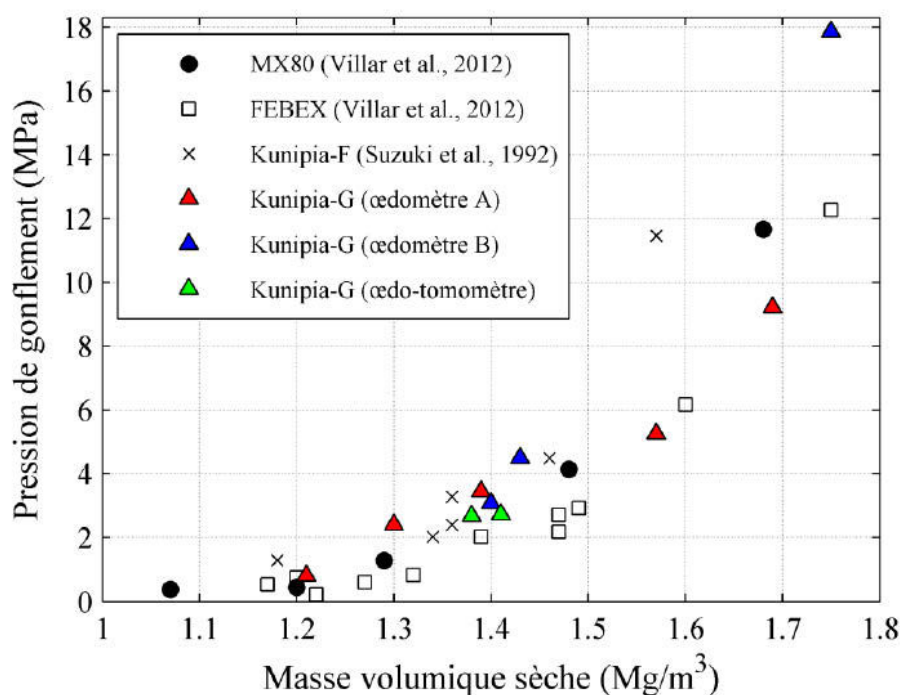


Figure 3.16 Valeurs de pression de gonflement obtenues avec l'œdo-tomomètre pour des éprouvettes d'une masse volumique sèche initiale de  $1,4 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  en comparaison aux valeurs obtenues avec les œdomètres A et B.

### Interprétations de la validité des mesures

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer les différences observées sur la Figure 3.15 et la Figure 3.16 entre les mesures faites avec l'œdo-tomomètre et celles avec les cellules conventionnelles pour des échantillons de masses volumiques similaires ( $1,40 \text{ Mg/m}^3$ ) :

1. les conditions d'injection du fluide ;
2. une incertitude sur la masse volumique sèche des échantillons ( $\pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$ ) qui provient essentiellement d'une variation de leur hauteur dans les différents œdomètres estimée à  $\pm 0,15 \text{ mm}$  par rapport à la hauteur théorique de  $10 \text{ mm}$  ;
3. le diamètre des échantillons ( $10 \text{ mm}$  pour la cellule tomographique,  $34 \text{ mm}$  pour l'œdomètre A,  $50 \text{ mm}$  pour le B) qui est directement relié à la surface latérale des éprouvettes. Cette surface pourrait induire plus ou moins de frottement avec les parois de l'œdomètre.

Concernant la première hypothèse, les conditions d'injection sont légèrement différentes entre les dispositifs œdométriques. Le fluide est en contact avec l'ensemble de la surface avec les éprouvettes de l'œdo-tomomètre et de l'œdomètre B (mise sous vide et gradient hydraulique non nul pour le premier dispositif et gradient hydraulique non nul pour le second), tandis qu'elle serait plus réduite dans le cas des éprouvettes de l'œdomètre A (gradient hydraulique nul avec simple circulation de la solution à la base de l'échantillon). Ceci permettrait d'expliquer la modification de la cinétique dans le temps (plus de temps nécessaire pour atteindre le plateau lorsque la surface d'hydratation est réduite par rapport à la section totale de l'échantillon) et la diminution de la pression de gonflement après le pic (ampleur de la diminution plus importante lorsque la surface d'hydratation est réduite). Harjupatana et al. (2015) sont arrivés à ce type d'observations en réduisant la taille de la surface d'hydratation ( $\varnothing = 15$  ou  $6 \text{ mm}$ ) au niveau d'un échantillon de  $17 \text{ mm}$  de diamètre (Figure 3.17). Par ailleurs, le gradient hydraulique ne semble pas avoir d'impact significatif sur la pression de gonflement contrairement à ce qui est évoqué de son effet dans l'Annexe 1 (augmentation lorsque le gradient hydraulique augmente). En effet, la pression de gonflement est même légèrement inférieure avec les éprouvettes de l'œdo-tomomètre et de l'œdomètre B où le gradient hydraulique est non nul (Figure 3.15a).



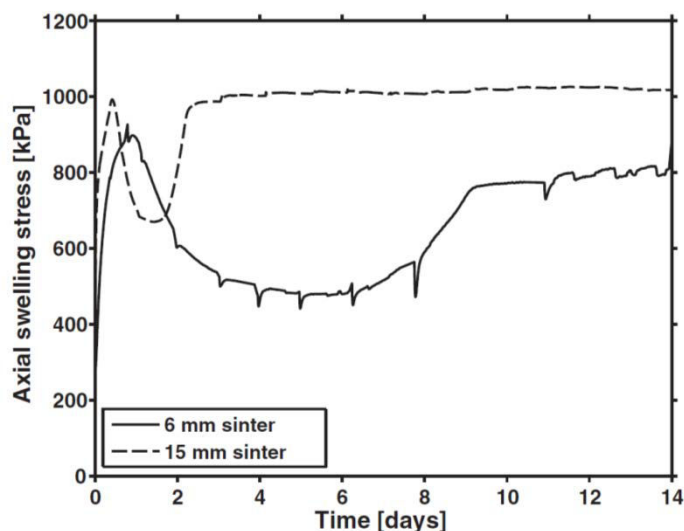


Figure 3.17 Effet de la surface d'hydratation en contact avec l'échantillon sur la pression de gonflement (Harjupatana et al., 2015).

Les effets potentiels de la deuxième hypothèse sont une modification dans l'occurrence du pic et du plateau (cf. effet de la hauteur des échantillons, Annexe 1) et une variation de leurs intensités (cf. effet de la masse volumique, Figure 2.15 et paragraphe 1.3.3). De légères modifications de la hauteur des éprouvettes de l'ordre de  $\pm 0,15$  mm dues au rebond étant plausibles entre le moment où l'œdomètre est compacté sous la presse et le moment où sa taille est maintenue constante par les dispositifs œdométriques quelques minutes, cela serait donc une des raisons expliquant les différences observées. La variation de hauteurs des éprouvettes est d'ailleurs plus certaine avec les œdomètres A et B qu'avec l'œdo-tomomètre qui est dimensionnée spécifiquement pour un éprouvette compactée de 10 mm de hauteur et verrouillée plus rapidement que les œdomètres classiques après le compactage.

Le diamètre des éprouvettes peut influencer sur l'intensité des frottements latéraux qui sont en théorie d'autant plus fort que le diamètre est petit. Dans le cas de l'œdo-tomomètre, le diamètre aurait un léger effet sur la pression de gonflement finale comme elle est sensiblement plus faible (Figure 3.15, Figure 3.16 et Tableau 3.3). Par contre, avec les œdomètres classiques A et B, la pression de gonflement finale est semblable pour ces deux dispositifs œdométriques à masse volumique sèche similaire et l'allure de la courbe de pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche est cohérente avec les résultats issus de la bibliographie. Dans leur étude, Komine et al. (2009) travaillant avec des éprouvettes de différents diamètres pluri-centimétriques ont également conclu que le diamètre modifiait peu la pression de gonflement stabilisée.

### **Conclusion**

Les légères variations observées sur la pression de gonflement entre l'œdo-tomomètre et les œdomètres classiques ont pour origine combinée un effet des conditions d'injection du fluide sur la surface d'hydratation de l'éprouvette, des faibles variations de la taille des éprouvettes lors de leur préparation ( $\pm 0,15$  mm) et des frottements latéraux qui influent d'autant plus que le diamètre de l'éprouvette est faible. Toutefois, compte tenu des faibles variations observées entre les différents dispositifs et de la cohérence des résultats obtenus entre ces essais et ceux de la bibliographie, l'œdo-tomomètre est considéré comme valide pour assurer le suivi de la pression de gonflement, au même titre que les œdomètres classiques A et B.

### **3.2.3 Évaluation de l'influence des tomographies intermédiaires**

La procédure détaillée mise en place lors des tomographies intermédiaires est décrite dans le paragraphe 3.1.1. Elle consiste à retirer l'œdo-tomomètre du bâti en vissant le piston supérieur mobile pour assurer le volume constant de l'éprouvette et à déconnecter momentanément le piston inférieur du système d'injection.

Le profil de gonflement de l'échantillon hydraté par  $\text{NaCl } 10^{-4}$  M avec tomographies intermédiaires reste très proche de celui observé sans tomographie intermédiaire avec pic, creux et plateau de stabilisation (Figure 3.15a). De légères variations sont identifiables dans l'occurrence du pic et du plateau et dans leur valeur absolue de pression de gonflement. Néanmoins, le profil normalisé (Figure 3.15b et Tableau 3.4) montre qu'à la fois la cinétique du gonflement (occurrence du pic à 23% du temps nécessaire pour atteindre le plateau) et le chemin de contraintes subi par l'éprouvette (pression au pic équivalant à 64% de la pression stabilisée) sont similaires avec le profil de pression de gonflement sans tomographie intermédiaire et par conséquent avec ceux des éprouvettes dans les œdomètres A et B.

Le même type d'observations concernant l'effet des tomographies intermédiaires peut être fait en comparant les essais précédents réalisés avec l'œdo-tomomètre et des échantillons hydratés avec  $\text{NaCl } 10^{-4}$  M à ceux réalisés avec des échantillons hydratés par  $\text{NaCl } 10^{-1}$  M (Figure 3.18 et Tableau 3.4). Il y a le même type de profil avec pic, creux et plateau de stabilisation, la légère modification de la cinétique de l'essai à  $\text{NaCl } 10^{-1}$  M avec tomographies intermédiaires étant associée à un problème d'injection au cours du test sans que cela ait modifié l'allure globale de la courbe par rapport à l'essai sans tomographie intermédiaire (points caractéristiques du pic et du plateau en concordance pour les essais avec et sans tomographie intermédiaire).

Finalement, la procédure mise en œuvre pour effectuer les tomographies intermédiaires au cours du processus de gonflement à volume constant permet d'obtenir une évolution des éprouvettes similaire avec ou sans tomographie. Par conséquent, le dispositif proposé est représentatif d'une cellule œdométrique dite conventionnelle en assurant le suivi de la pression de gonflement à volume constant tout en permettant un monitoring de la porosité inter-agrégats par  $\mu$ CT.

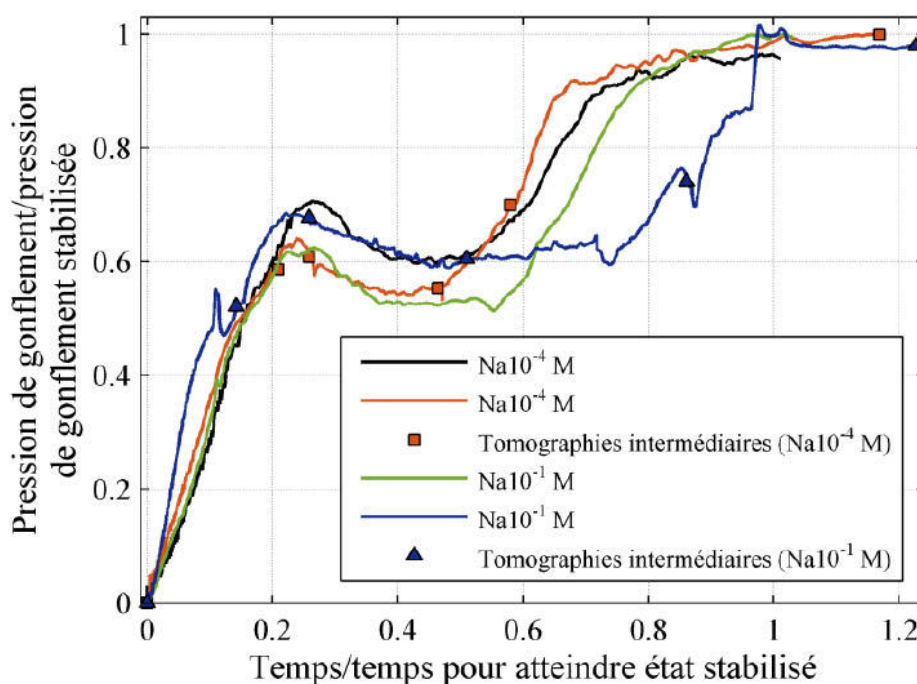


Figure 3.18 Évolution de la pression de gonflement normalisée d'éprouvettes de masse volumique sèche de  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  ou  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  avec réalisation ou non de tomographies intermédiaires grâce à l'utilisation de l'œdo-tomomètre.

Tableau 3.4 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes (Figure 3.18) permettant d'analyser l'effet des tomographies intermédiaires sur leur cinétique.

|                                |  | Temps                            |             | Pression de gonflement |             | Pression de gonflement normalisée |      |      |
|--------------------------------|--|----------------------------------|-------------|------------------------|-------------|-----------------------------------|------|------|
|                                |  | Pic                              | Etat stable | Pic                    | Etat stable | Pic                               | Pic  |      |
|                                |  |                                  |             |                        |             |                                   |      | $j$  |
| <b>Œdomètre B (ø 50 mm)</b>    |  | 11,0                             | 48,0        | 1,99                   | 3,07        | 0,23                              | 0,65 |      |
| <b>Œdo-tomomètre (ø 10 mm)</b> | <b>NaCl <math>10^{-4} \text{ M}</math></b> | Sans tomographies intermédiaires | 10,2        | 38,8                   | 1,89        | 2,68                              | 0,26 | 0,71 |
|                                |  | Tomographies intermédiaires      | 8,1         | 34,0                   | 1,75        | 2,73                              | 0,24 | 0,64 |
|                                | <b>NaCl <math>10^{-1} \text{ M}</math></b> | Sans tomographies intermédiaires | 11,2        | 45,0                   | 1,19        | 1,91                              | 0,25 | 0,62 |
|                                |  | Tomographies intermédiaires      | 6,4         | 27,7                   | 1,34        | 1,96                              | 0,23 | 0,68 |

### **3.3 Conclusion**

Ces étapes de vérifications du fonctionnement de l'œdo-tomomètre ont été nécessaires pour s'assurer qu'il n'y avait pas de rupture dans la continuité du processus de gonflement à volume constant avec ce nouveau dispositif. Les différents essais de comparaison effectués ont montré que les éprouvettes préparées dans cette cellule sont représentatifs du processus de gonflement que subi une éprouvette dans un dispositif œdométrique standard en réalisant ou non des tomographies intermédiaires pour le suivi de la porosité inter-agrégats. En conséquence, il reste donc à analyser et interpréter les résultats issus des tomographies ce qui fait l'objet d'une partie du Chapitre 4. Ces résultats sont d'ailleurs un autre moyen de s'assurer que le processus de gonflement n'est pas modifié par les tomographies intermédiaires.

## Chapitre 4      **Couplage entre gonflement macroscopique et porosité inter-agrégats**

L'évolution de la pression de gonflement est associée au suivi de la porosité inter-agrégats de deux manières différentes :

- par observations de l'ensemble du volume de l'éprouvette par  $\mu$ CT à différents instants du processus de gonflement à volume constant. Ceci permet de quantifier l'évolution de la porosité et la distribution en taille des pores. La résolution des images étant de  $5 \mu\text{m}/\text{pix}$ , le rayon minimal des pores détecté est de  $2,5 \mu\text{m}$  ;
- par observation au MEB de l'éprouvette dans son état final suite à son imprégnation. La résolution des images étant meilleure, entre  $0,036$  et  $0,005 \mu\text{m}$ , il est donc possible de détecter, s'ils existent, des pores inter-agrégats de taille inférieure à  $5 \mu\text{m}$ .

Ce chapitre se concentre tout d'abord sur les résultats obtenus avec la cellule tomographique : évolutions de la pression de gonflement et de la proportion de pores inter-agrégats supérieurs à  $5 \mu\text{m}$  à différents instants du gonflement. Comme les éprouvettes d'une masse volumique sèche de  $1,40 \text{ Mg}/\text{m}^3$  sont hydratées par différentes solutions ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ , MMA), il est donc possible d'en déduire un éventuel effet des propriétés du fluide sur les évolutions observées (pression de gonflement, porosité inter-agrégats). Ensuite, les résultats d'une éprouvette imprégnée et observée au MEB sont présentés pour le cas d'une hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ . La confrontation des résultats obtenus par  $\mu$ CT et au MEB permet d'affiner les observations faites par  $\mu$ CT.

## 4.1 Modalités expérimentales

### 4.1.1 Tomographies intermédiaires

Les instants des tomographies intermédiaires sont définis pour correspondre à des états caractéristiques du profil de gonflement (Figure 4.1). Le temps initial  $t_0$  permet de connaître l'état de référence du matériau avant hydratation. Deux couples de point  $t_1/t_3$  ainsi que  $t_2/t_4$  ont été acquis, chacun correspondant à une même pression de gonflement. Le temps  $t_5$  correspond à l'état final une fois la pression de gonflement stabilisée.

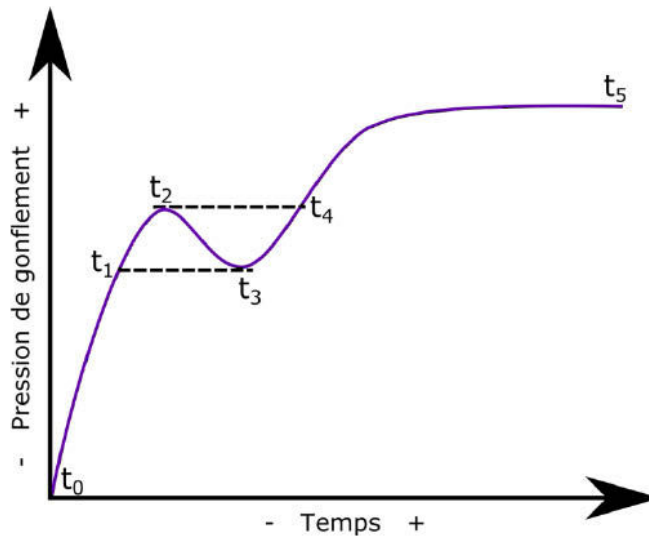


Figure 4.1 Profil de gonflement à volume constant d'une éprouvette avec localisation des instants des tomographies intermédiaires effectuées ( $t_0$  à  $t_5$ ).

À partir des VOI issus des éprouvettes tomographiées (cf. paragraphe 3.1.2), deux types d'analyse des images observées sont proposés : une analyse qualitative décrivant l'évolution de la texture observable à l'échelle de la  $\mu$ CT, puis une analyse quantitative des pores inter-agrégats d'une taille supérieure à  $5 \mu\text{m}$  après seuillage du volume (cf. description de la méthode de seuillage dans le paragraphe 3.1.2). Plus précisément, la proportion des pores inter-agrégats segmentés est calculée selon un profil vertical aux différents stades du gonflement. En outre, le rayon moyen des pores est déduit du calcul de la distribution en taille de pores selon le profil vertical en le subdivisant en cinq ROI de  $1,8 \text{ mm}$  de hauteur (ROI1 correspondant au bas de l'éprouvette au niveau de la surface d'hydratation et ROI5 au haut, cf. Figure 3.9). La binarisation du volume pour aboutir à cette quantification est décrite dans le paragraphe 3.1.2, elle permet de distinguer au fur et à mesure du gonflement les deux phases (Kunipia-G en cours d'hydratation vs. pore inter-agrégats encore rempli d'air) lorsque le contraste entre les deux est suffisant à l'échelle de la tomographie (résolution de  $5 \mu\text{m}/\text{vox}$ ).

### 4.1.2 Solutions hydratantes

Comme décrit dans le paragraphe 1.5.2 concernant la stratégie mise en œuvre pour assurer le suivi multi-échelles du gonflement, différents types de solutions sont utilisés pour évaluer leur influence sur la pression de gonflement et la réorganisation de la porosité à différentes échelles en variant les composantes cristallines et osmotiques du gonflement.

Avec les solutions de NaCl à deux forces ioniques différentes ( $10^{-1}$  et  $10^{-4}$  M) un espace interfoliaire équivalent à un état 2W ou 3W est attendu en travaillant avec des éprouvettes à une masse volumique de  $1,4 \text{ Mg/m}^3$  (Holmboe et al., 2012 ; Villar et al., 2012). Avec le MMA l'espace interfoliaire attendu correspond à un état équivalent compris entre 2W et 3W lorsque l'hydratation a lieu avec une solution aqueuse. En effet, l'espacement interfoliaire  $d_{001}$  mesuré par DRX sur un échantillon de Kunipia-G conditionné en capillaire vaut  $17,1 \text{ \AA}$  (Figure 4.2).

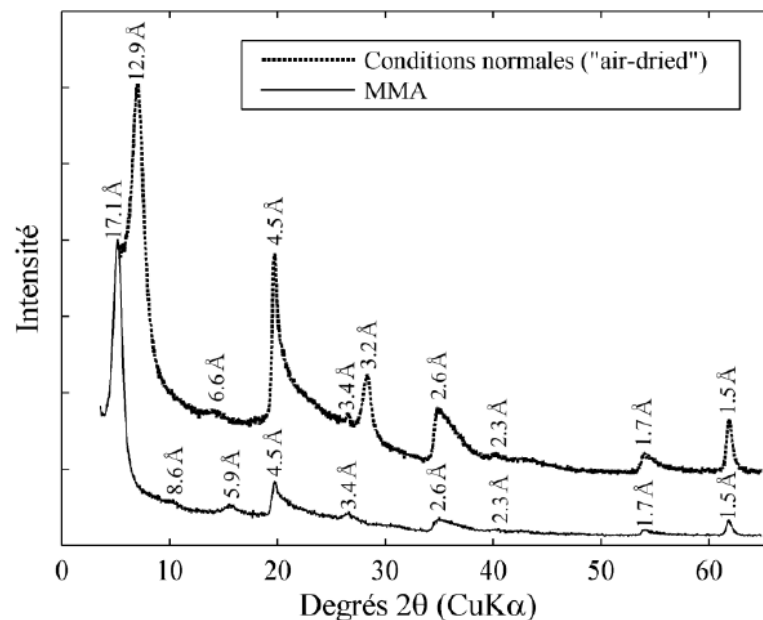


Figure 4.2 Diffractogramme de la Kunipia-G conditionnée en capillaire en conditions normales et hydratés avec du MMA.

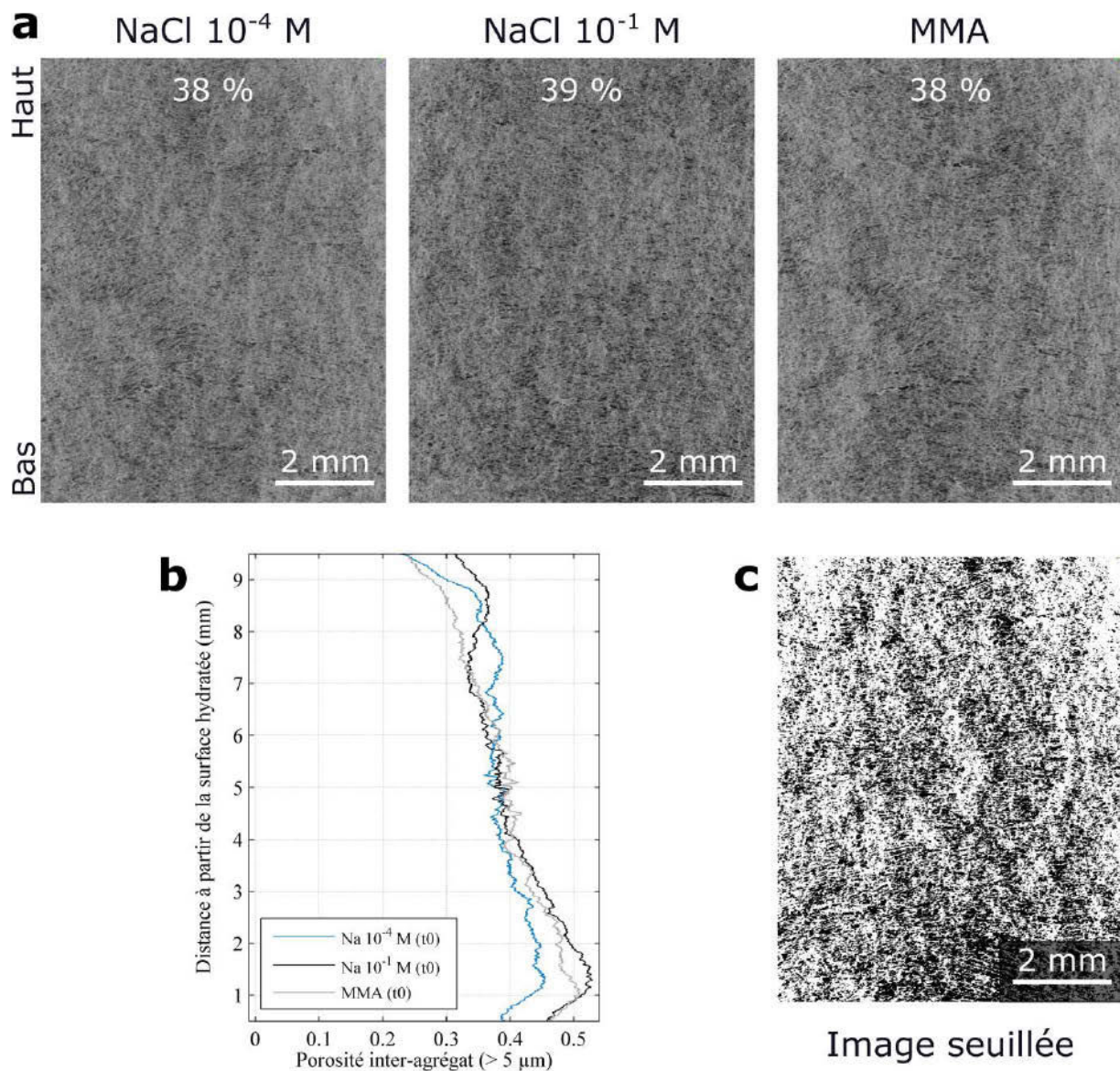
## 4.2 Évolution de la pression de gonflement en corrélation avec l'évolution dynamique de la porosité inter-agrégats suivie par $\mu$ CT

### 4.2.1 État initial sec ( $t_0$ )

L'état initial sec  $t_0$  correspond à l'état des éprouvettes après compaction dans l'œdomètre et mise sous vide (cf. paragraphe 3.1.1).

**Analyse qualitative**

Sur l'état initial commun à l'ensemble des éprouvettes avant hydratation (Figure 4.3a), une structure composée de zones plus ou moins sombres correspondant aux pores inter-agrégats de dimensions supérieures à  $5\ \mu\text{m}$  et à la matrice solide (Kunipia-G) est distinguable. Les zones les plus sombres de forme ellipsoïdale, correspondent aux pores, tandis que les zones plus claires correspondent à la phase solide de Kunipia-G (cf. paragraphe 3.1.2 pour l'assignation des deux phases). En outre, un allongement des pores dans la direction perpendiculaire à l'axe de compaction est observé (Figure 4.3c). Cette anisotropie est un effet déjà référencé dans d'autres études sur des matériaux argileux (Delage et Lefebvre, 1984 ; Vasseur et al., 1995 ; Djéran-Maigre et al., 1998 ; Sato et Suzuki, 2003).



**Figure 4.3** État (a) qualitatif et (b) quantitatif de la porosité inter-agrégats à l'état initial  $t_0$  des éprouvettes hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4}\ \text{M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1}\ \text{M}$  et MMA. (c) Image seuillée (éprouvette hydratée par du MMA) indiquant un aplatissement des pores (pixels noirs) perpendiculairement à l'axe de compaction.



### **Analyse quantitative**

À l'état initial sec ( $t_0$ ) (Figure 4.3a), la porosité inter-agrégats d'une taille supérieure à  $5 \mu\text{m}$  représente entre 38% et 39% du volume total de l'éprouvette par rapport au 48% de porosité totale calculée d'après l'équation (1.31). Le long du profil vertical (Figure 4.3b), la porosité présente un léger gradient entre le bas ( $\sim 45\text{-}55\%$ ) et le haut de l'éprouvette ( $\sim 30\text{-}37\%$ ). Ce gradient est aussi déduit à partir de l'analyse morphologique des pores (Tableau 4.1) dont le rayon moyen diminue du bas ( $> 17 \mu\text{m}$ ) vers le haut ( $< 15 \mu\text{m}$ ) des éprouvettes. Par ailleurs, aux deux extrémités, l'éprouvette est même sur-compactée. Ces deux effets observés sur l'ensemble des éprouvettes de cette étude sont attribués à la procédure de compaction, effets qui ont déjà été reportés dans la bibliographie (Tisot, 1974 ; Winter et Clarke, 2002 ; Eslami, 2014).

**Tableau 4.1** Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) selon le profil vertical des éprouvettes hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  et MMA. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm).

| Éprouvette                     | ROI1<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI2<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI3<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI4<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI5<br>( $\mu\text{m}$ ) | Moyenne<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <b>Na <math>10^{-4}</math></b> | 17,2                      | 16,0                      | 14,8                      | 15,0                      | 14,9                      | 15,6                         |
| <b>Na <math>10^{-1}</math></b> | 17,6                      | 15,3                      | 13,8                      | 13,4                      | 13,6                      | 14,7                         |
| <b>MMA</b>                     | 18,7                      | 15,7                      | 14,7                      | 14,3                      | 14,0                      | 15,5                         |

### **Comparaison avec d'autres matériaux de type montmorillonite**

Une comparaison de l'état initial du matériau observé dans les mêmes conditions par  $\mu$ CT ( $5\mu\text{m}/\text{vox}$ ) est effectuée pour des éprouvettes d'une masse volumique de  $1,40 \text{ Mg}/\text{m}^3$  avec la Kunipia-G et deux autres matériaux de type montmorillonite (MX80 purifiée et bentonite de Géorgie dénommée bentonite-G). La MX80 utilisée contient 99% de montmorillonite, la bentonite-G au moins 90% (Devineau et al., 2005). Ces teneurs en montmorillonite sont comparables à celle de la Kunipia-G notamment pour la MX80. Par contre, la texture initiale est différente, la MX80 et la bentonite-G ont une texture proche de celle d'une poudre fine tandis que la Kunipia-G est constituée de grosses plaquettes (cf. paragraphe 2.1). D'ailleurs, il est établi que la bentonite-G contient 84% de particules d'une taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$ .

Que ce soit avec la MX80 ou la bentonite-G, les images obtenues montrent une texture uniforme à l'échelle de la  $\mu$ CT ( $5 \mu\text{m}/\text{vox}$ ), sans identification de pores comme cela est observé avec la Kunipia-G (Figure 4.4). Dans le cas de la bentonite-G, les impuretés la constituant sont visibles (quartz, calcite). Le système « Kunipia-G » observé dans cette étude est spécifique car il présente un état contrasté à l'état initial sec avec présence de nombreux

pores inter-agrégats distinguables avec une résolution de  $5 \mu\text{m}/\text{vox}$ . Ceci est très probablement dû à la texture initiale sous forme de plaquette de la Kunipia-G (Figure 2.1). Par conséquent, les effets attendus de l'hydratation sont une modification des contrastes de niveaux de gris entre pores et solides qui n'aurait pu être possible en partant d'un système constitué de MX80 ou de bentonite-G. En effet, ces deux derniers sont déjà uniformes (niveau de gris moyen homogène) à l'état initial à l'échelle de la  $\mu\text{CT}$ , les pores inter-agrégats ayant des dimensions inférieures à la résolution atteinte ( $5 \mu\text{m}/\text{vox}$ ).

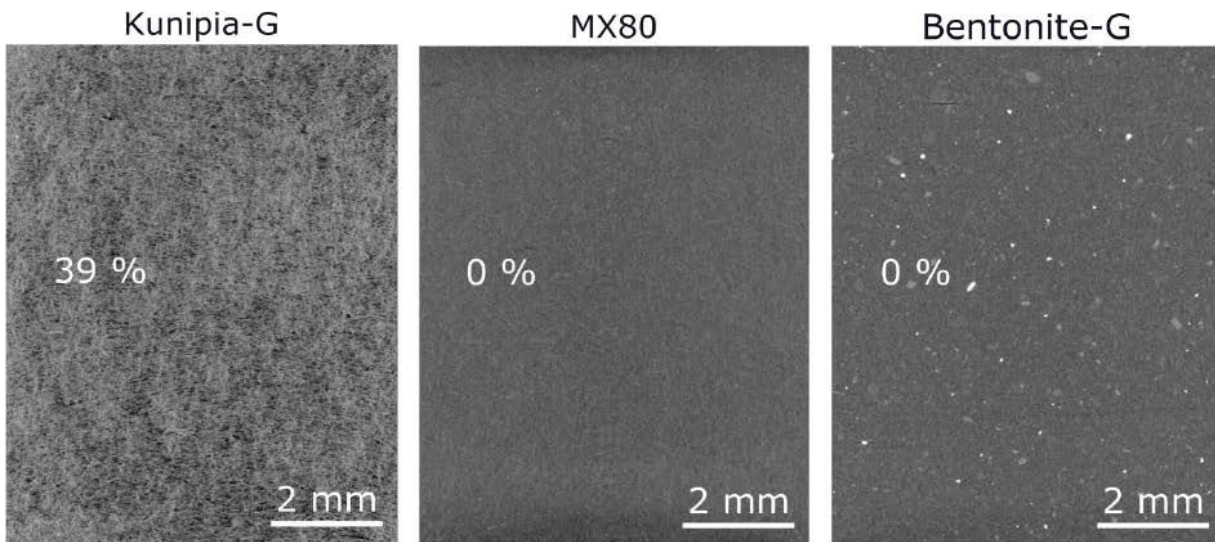


Figure 4.4 Comparaison de l'état initial sec compacté de trois éprouvettes de Kunipia-G, MX80 et bentonite-G de masse volumique  $1,40 \text{ Mg}/\text{m}^3$ .

#### 4.2.2 États intermédiaires ( $t_1$ , $t_2$ , $t_3$ , $t_4$ ) et final ( $t_5$ )

##### *Résultats avec $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$*

Au cours de l'hydratation, lorsque la solution de  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  est injectée au niveau de la section inférieure de l'éprouvette, un profil non monotone de pression de gonflement est enregistré (Figure 4.5).

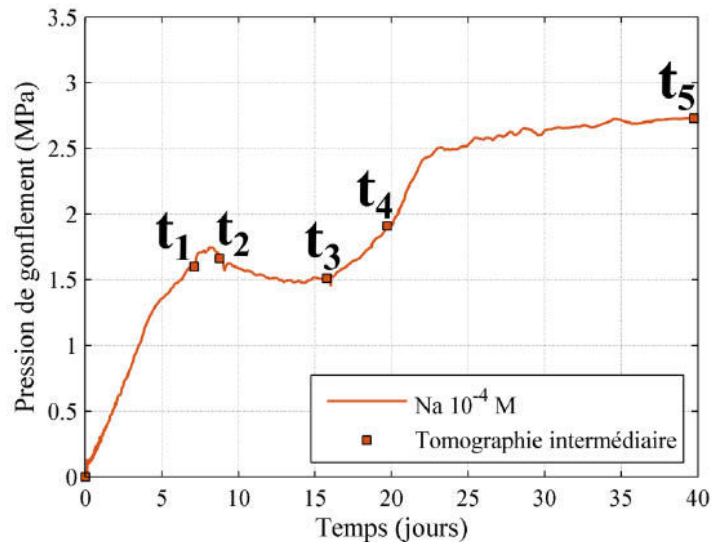


Figure 4.5 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  dans l'œdo-tomomètre.

Au début du processus d'hydratation de l'éprouvette, l'augmentation de la pression de gonflement est associée à une diminution du contraste de niveaux de gris entre les pores inter-agrégats et la Kunipia-G rendant la texture plus homogène et ne permettant plus de distinguer clairement les deux phases (Figure 4.6a). Dans l'état  $t_1$ , lorsque la pression de gonflement augmente significativement avant le pic, l'éprouvette est séparée en deux zones : la partie inférieure (1/3 de la hauteur totale de l'éprouvette) où la texture est homogène et la partie supérieure où il est encore possible de distinguer des pores inter-agrégats, même si la dimension des pores semble avoir sensiblement diminuée. Au niveau du creux ( $t_3$ ), la quasi-totalité de l'éprouvette est homogène avec quelques pores inter-agrégats présents à l'extrémité supérieure. Ensuite, la pression de gonflement augmente à nouveau ( $t_4$ ) jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation ( $t_5$ ) où une complète homogénéisation de la texture a lieu sans distinction de pores inter-agrégats. Ainsi, la réalisation des différentes tomographies intermédiaires permet d'observer la remontée d'un front au-dessous duquel la texture hydratée observable à l'échelle de la  $\mu$ CT est plus homogène tandis que la texture de la zone sus-jacente laisse penser que l'hydratation des amas d'agréats a simplement débuté.

L'évolution de la porosité inter-agrégats est également traitée d'un point de vue quantitatif suite à la binarisation des images en déduisant le profil vertical de porosité aux différents stades du gonflement (Figure 4.6b). De  $t_0$  à  $t_2$ , la diminution de la porosité inter-agrégats n'est pas uniforme dans l'ensemble de l'éprouvette avec une très forte diminution dans la partie proche de la section hydratée (de 45% à l'état sec à seulement quelques pourcents dès l'état hydraté  $t_1$ ), tandis que, dans la partie supérieure au-delà de 6 mm de la section hydratée, la

diminution est moins prononcée et plus uniforme (diminution de moitié par rapport à l'état initial). Entre ces deux zones, un gradient est observé. En moyenne, quand le pic de gonflement ( $t_2$ ) est atteint, une réduction de plus de 75% de la porosité inter-agrégats est calculée en comparaison à l'état initial. Au niveau du creux de gonflement ( $t_3$ ), la porosité inter-agrégats ne représente plus que quelques pourcents (3%), le gradient vertical de porosité de l'éprouvette n'est plus discernable. Au-delà du creux de gonflement ( $t_3$ ) et jusqu'à l'état final ( $t_5$ ), aucune modification majeure du profil de porosité inter-agrégats n'a lieu, mis à part une homogénéisation du profil vertical aboutissant à ne plus discerner aucun pore inter-agrégats de taille supérieure à 5  $\mu\text{m}$  sur toute la hauteur de l'éprouvette.

À partir de l'analyse morphologique (Tableau 4.2), la réduction de la porosité avec un gradient entre le haut et le bas de l'éprouvette est associée à une diminution en taille de pore plus prononcée dans la partie inférieure de l'éprouvette (ROI1 : 8,0  $\mu\text{m}$ ) que dans la partie supérieure (ROI5 : 11,9  $\mu\text{m}$ ) à  $t_1$  mais également à  $t_2$ . A partir de  $t_3$  et encore plus à  $t_4$ , la taille moyenne des pores est uniforme sur toute la hauteur de l'éprouvette ( $\sim 7,5$   $\mu\text{m}$ ) pour les pores résiduels encore détectés dans cet état intermédiaire.

**Tableau 4.2** Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) à partir des tomographies intermédiaires de l'éprouvette hydratée par NaCl  $10^{-4}$  M. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm).

| Étape intermédiaire | ROI1<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI2<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI3<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI4<br>( $\mu\text{m}$ ) | ROI5<br>( $\mu\text{m}$ ) | Moyenne<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <b>t0</b>           | 17,2                      | 16,0                      | 14,8                      | 15,0                      | 14,9                      | 15,6                         |
| <b>t1</b>           | 8,0                       | 9,6                       | 10,9                      | 11,8                      | 11,9                      | 10,4                         |
| <b>t2</b>           | 8,2                       | 9,4                       | 10,7                      | 11,7                      | 11,7                      | 10,3                         |
| <b>t3</b>           | 7,9                       | 7,8                       | 7,8                       | 8,1                       | 8,2                       | 8,0                          |
| <b>t4</b>           | 7,6                       | 7,7                       | 7,5                       | 7,5                       | 7,4                       | 7,5                          |
| <b>t5</b>           | 0                         | 0                         | 0                         | 0                         | 0                         | 0                            |

4.2 Évolution de la pression de gonflement en corrélation avec l'évolution dynamique de la porosité inter-agrégats suivie par  $\mu$ CT

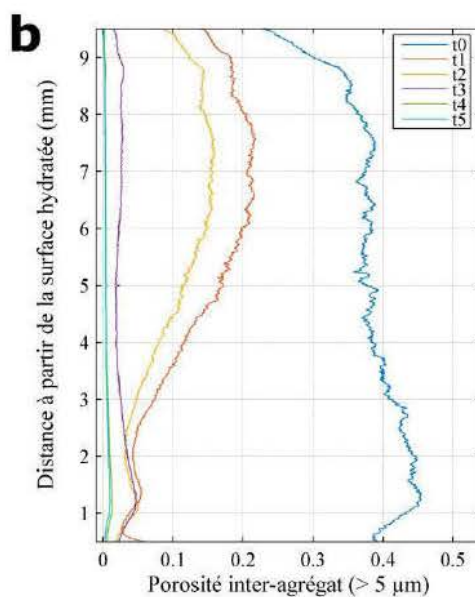
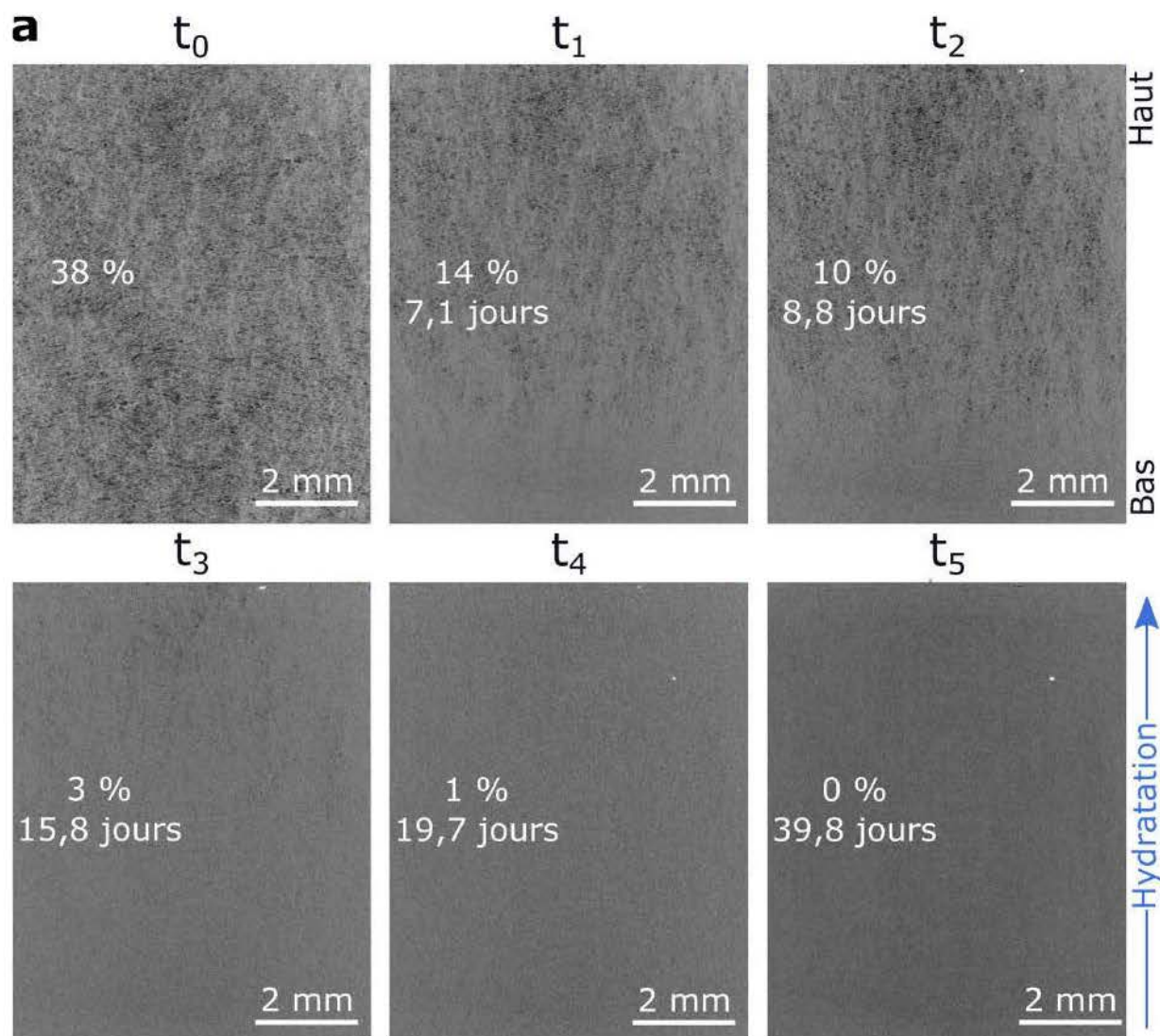


Figure 4.6 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par  $\mu$ CT à différents stades représentatifs du gonflement d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux aux différents stades intermédiaires.

**Résultats avec NaCl  $10^{-1}$  M**

L'éprouvette hydratée par NaCl  $10^{-1}$  M au niveau de sa section inférieure est caractérisée par un profil non monotone de la pression de gonflement (Figure 4.7). D'un point de vue qualitatif (Figure 4.8a) et quantitatif (Figure 4.8b et Tableau 4.3), l'évolution de la porosité inter-agrégats est caractérisée par une diminution de la porosité inter-agrégats en proportion et en taille au cours de l'hydratation. L'évolution de la porosité est très marquée jusqu'au creux de gonflement où il ne reste que quelques pores dans la partie supérieure de l'éprouvette ( $\sim 4$  mm du haut). Avant cela, et notamment jusqu'à l'atteinte du pic de gonflement, un front apparaît. En-dessous de celui-ci, les pores inter-agrégats à l'échelle de la  $\mu$ CT ne sont plus identifiables, tandis qu'au-dessus les pores diminuent en taille et en proportion mais sont toujours identifiables. Après le creux de gonflement, la pression de gonflement augmente à nouveau et la texture de l'éprouvette devient homogène à l'échelle de la  $\mu$ CT (absence de pores distinguables).

Ainsi, tout comme pour l'éprouvette hydratée par NaCl  $10^{-4}$  M, celle hydratée par NaCl  $10^{-1}$  M connaît des évolutions similaires que ce soit au niveau de la pression de gonflement caractérisée par un profil non monotone, que de l'évolution de la porosité inter-agrégats avec une diminution en proportion et en taille des pores inter-agrégats au cours du gonflement.

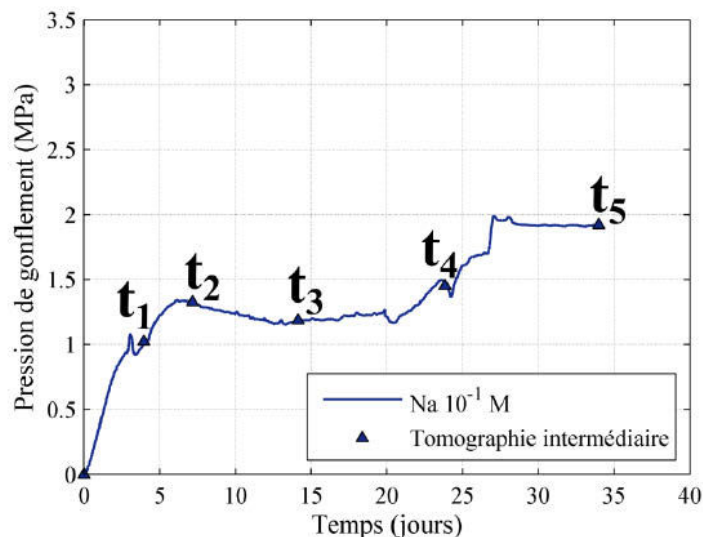


Figure 4.7 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02$  Mg/m<sup>3</sup> hydratée par NaCl  $10^{-1}$  M dans l'œdo-tomomètre.

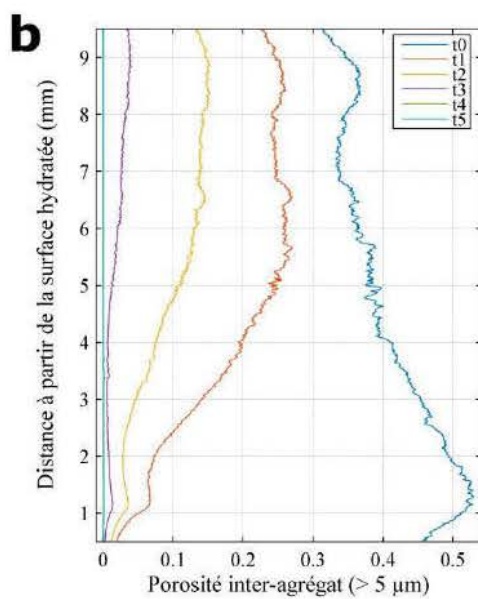
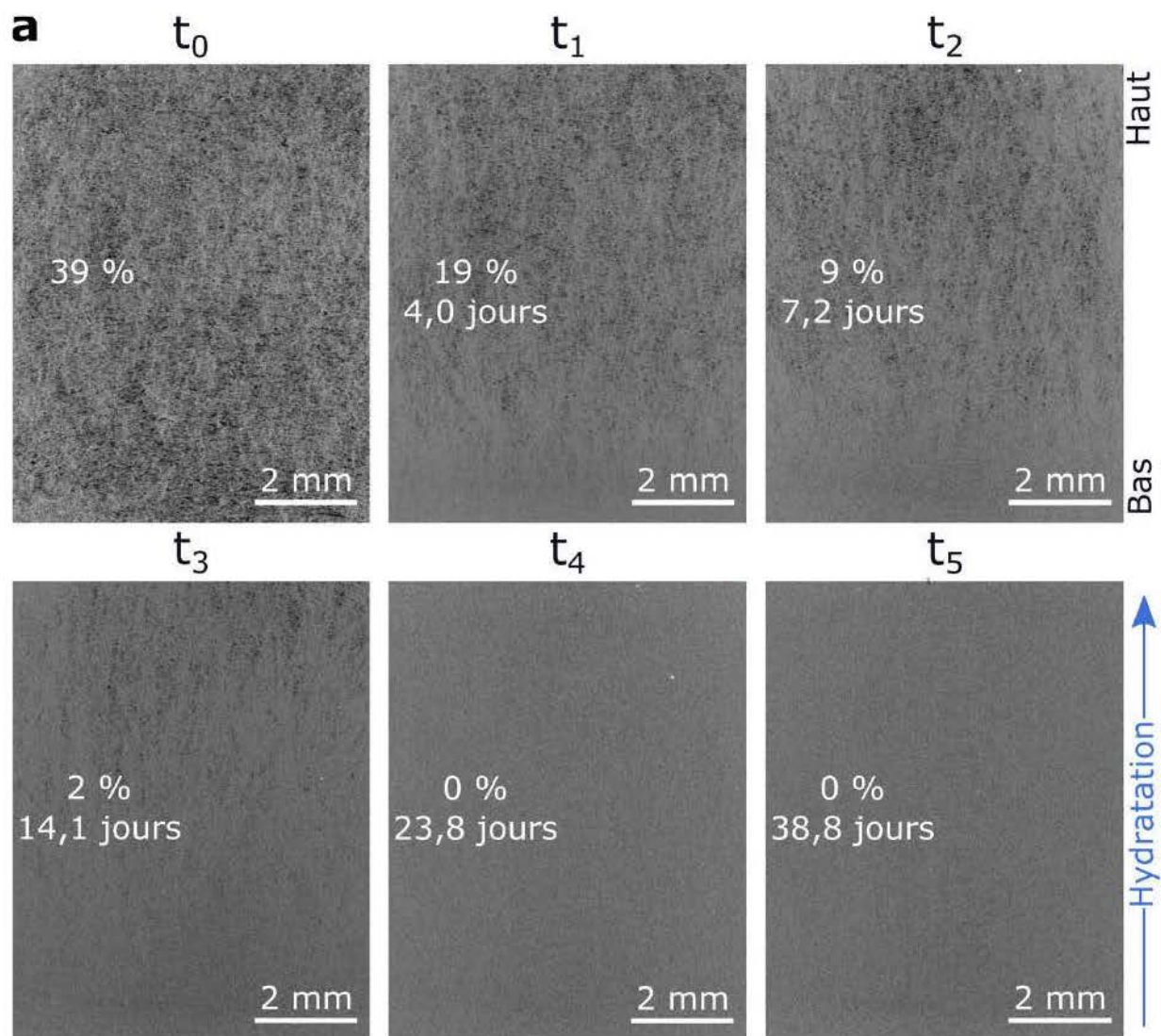


Figure 4.8 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par  $\mu$ CT à différents stades représentatifs du gonflement d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux aux différents stades intermédiaires.

Tableau 4.3 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ ) à partir des tomographies intermédiaires de l'éprouvette hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ . Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'échantillon (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm).

| Étape intermédiaire | ROI1 ( $\mu\text{m}$ ) | ROI2 ( $\mu\text{m}$ ) | ROI3 ( $\mu\text{m}$ ) | ROI4 ( $\mu\text{m}$ ) | ROI5 ( $\mu\text{m}$ ) | Moyenne ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| t0                  | 17,6                   | 15,3                   | 13,8                   | 13,4                   | 13,6                   | 14,7                      |
| t1                  | 8,4                    | 10,6                   | 11,7                   | 12,1                   | 12,0                   | 11,0                      |
| t2                  | 7,8                    | 8,9                    | 9,7                    | 10,1                   | 10,3                   | 9,4                       |
| t3                  | 7,6                    | 8,0                    | 8,4                    | 8,9                    | 9,2                    | 8,4                       |
| t4                  | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | 0                         |
| t5                  | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | 0                      | 0                         |

### Résultats avec le MMA

Avec l'éprouvette hydratée par le MMA, la pression de gonflement augmente très rapidement dès que le MMA est injecté pour atteindre une valeur stabilisée. Ceci explique que l'essai soit arrêté au bout de 18 jours. Les variations observées autour de la valeur moyenne stabilisée de 3,15 MPa sont attribuées aux légères variations de la température des essais ( $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

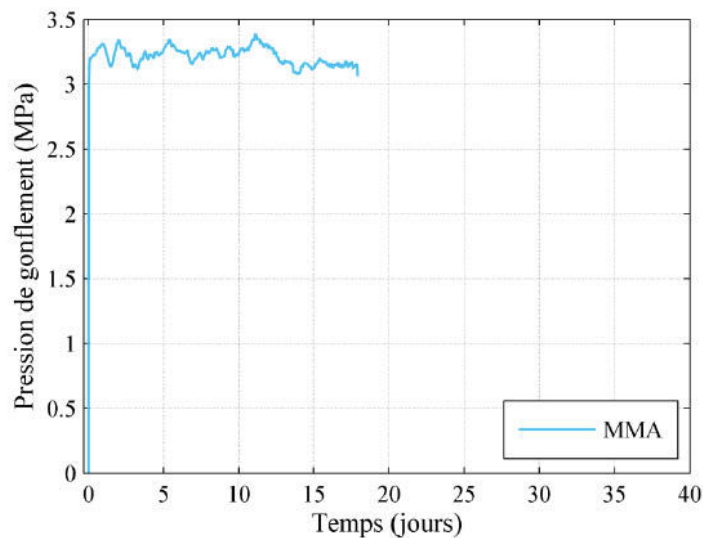


Figure 4.9 Évolution de pression de gonflement d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  dans l'œdo-tomomètre.

L'éprouvette hydratée par le MMA n'a pas pu subir de tomographies intermédiaires entre l'état initial et l'état final. Dans son état final, l'éprouvette hydratée par du MMA présente une porosité inter-agrégats voisine de 8% détectable sur les images tomographiques (Figure 4.10a). Cette diminution en proportion s'accompagne d'une diminution en taille des pores qui passent d'un rayon moyen de  $15,5 \mu\text{m}$  à l'état initial à un rayon moyen de  $8,1 \mu\text{m}$  à l'état final. Par ailleurs, le profil vertical de porosité à l'état final présente toujours un gradient entre le bas et



le haut de l'éprouvette. Celui-ci reste moins prononcé que celui observé à l'état initial et qui avait été identifié comme un effet de la compaction de l'éprouvette (cf. paragraphe 4.2.1). Ce gradient est aussi observé à partir de l'analyse morphologique des pores (Tableau 4.4) qui ont un diamètre plus grand dans la partie inférieure (ROI1 : 8,3  $\mu$ m) que dans la partie supérieure de l'éprouvette (ROI5 : 7,8  $\mu$ m).

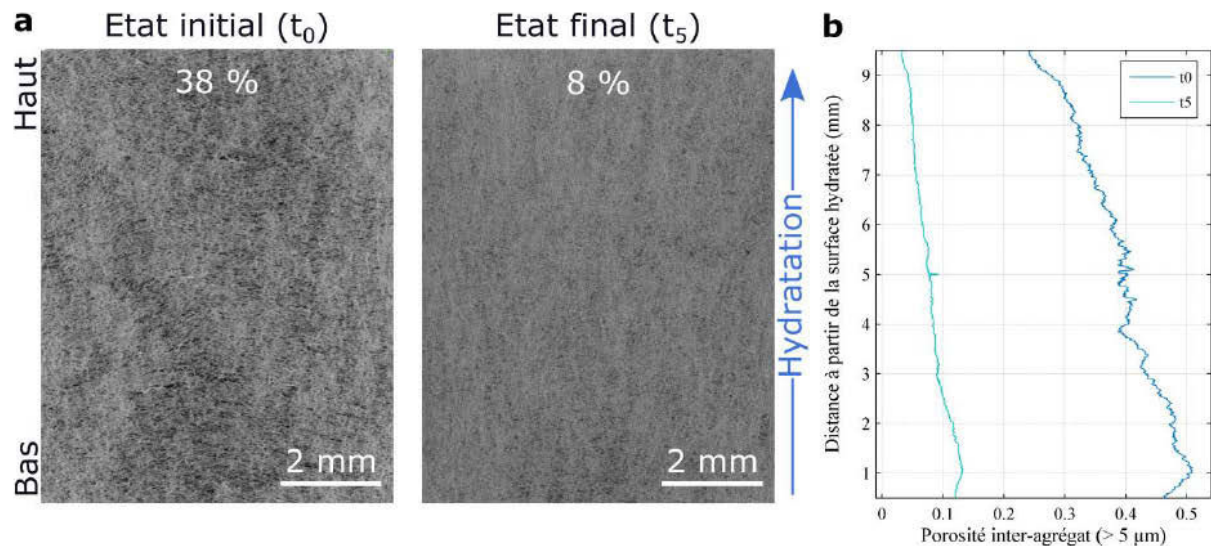


Figure 4.10 Évolution de la porosité inter-agrégats observée par  $\mu$ CT à l'état initial et à l'état final d'une éprouvette de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par du MMA : (a) images tomographiques avec indication de la porosité moyenne totale segmentée et (b) profils verticaux.

Tableau 4.4 Évolution du rayon moyen des pores ( $\mu$ m) entre l'état initial et l'état final de l'éprouvette hydratée par du MMA. Calculs de la PSD effectués dans les cinq ROI localisés dans la hauteur de l'éprouvette (ROI1 : 0,5-2,3 mm, ROI2 : 2,3-4,1 mm, ROI3 : 4,2-5,9 mm, ROI4 : 5,9-7,7 mm, ROI5 : 7,7-9,5 mm).

| Étape intermédiaire | ROI1<br>( $\mu$ m) | ROI2<br>( $\mu$ m) | ROI3<br>( $\mu$ m) | ROI4<br>( $\mu$ m) | ROI5<br>( $\mu$ m) | Moyenne<br>( $\mu$ m) |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| État initial (t0)   | 18,7               | 15,7               | 14,7               | 14,3               | 14,0               | 15,5                  |
| État final (t5)     | 8,3                | 8,2                | 8,0                | 8,0                | 7,8                | 8,1                   |

### 4.2.3 Influence des propriétés du fluide sur le gonflement

#### *Influence sur la pression de gonflement*

La comparaison de l'effet des propriétés du fluide hydratant sur l'évolution de la pression de gonflement est faite à partir des essais réalisés sans tomographie intermédiaire pour les éprouvettes hydratées par NaCl comme il est établi dans le paragraphe 3.2.3 que les essais avec ou sans tomographie intermédiaire sont équivalents.

Concernant la variation de la force ionique (NaCl  $10^{-4}$  M vs. NaCl  $10^{-1}$  M), elle ne modifie pas la cinétique non monotone du gonflement (Figure 4.11a), ni l'occurrence du pic et du plateau (Figure 4.11b et Tableau 4.5). En effet, le pic intervient à 26% du temps total pour atteindre le

plateau pour l'éprouvette hydratée par NaCl  $10^{-4}$  M (respectivement 25% avec NaCl  $10^{-1}$  M). De même, quelle que soit la force ionique, les variations de la pression de gonflement sont semblables avec un différentiel similaire entre le pic et le plateau de stabilisation (71% avec NaCl  $10^{-4}$  M et 62 % avec NaCl  $10^{-1}$  M) (Figure 4.11b et Tableau 4.5). Par contre, l'effet de la force ionique s'observe dans la valeur absolue de la pression de gonflement qui est plus élevée à force ionique plus faible avec, à partir du pic, une différence sensiblement constante de l'ordre de 30% jusqu'au plateau (Figure 4.11a). Ces observations sont en concordance avec celles faites dans la bibliographie par différents auteurs (Warkentin et Schofield, 1962 ; Pusch, 1982 ; Di Maio et Fenellif, 1994 ; Di Maio, 1996 ; Studds et al., 1998 ; Komine et Ogata, 2003 ; Musso et al., 2003 ; Di Maio et al., 2004 ; Karnland et al., 2006 ; Karnland et al., 2007 ; Lloret et Villar, 2007 ; Komine et al., 2009) qui interprètent ces évolutions comme étant liées à l'évolution de l'épaisseur de la double couche diffuse qui diminue lorsque la force ionique augmente (cf. paragraphe 1.2.2).

La variation du type de fluide (solution aqueuse de NaCl, MMA) influe sur le profil de gonflement qui ne présente pas de pic et de creux dans le cas de l'éprouvette hydratée au MMA (Figure 4.11a). La valeur de pression de gonflement (3,15 MPa) dépasse celles atteintes avec NaCl  $10^{-4}$  M et NaCl  $10^{-1}$  M (2,68 MPa et 1,91 MPa). Par ailleurs, le fait qu'un état stabilisé de la pression de gonflement soit atteint rapidement peut s'expliquer par les propriétés d'adsorption du MMA par rapport à celles de l'eau (plus faible constante diélectrique notamment, cf. Tableau 1.5).

4.2 Évolution de la pression de gonflement en corrélation avec l'évolution dynamique de la porosité inter-agrégats suivie par  $\mu$ CT

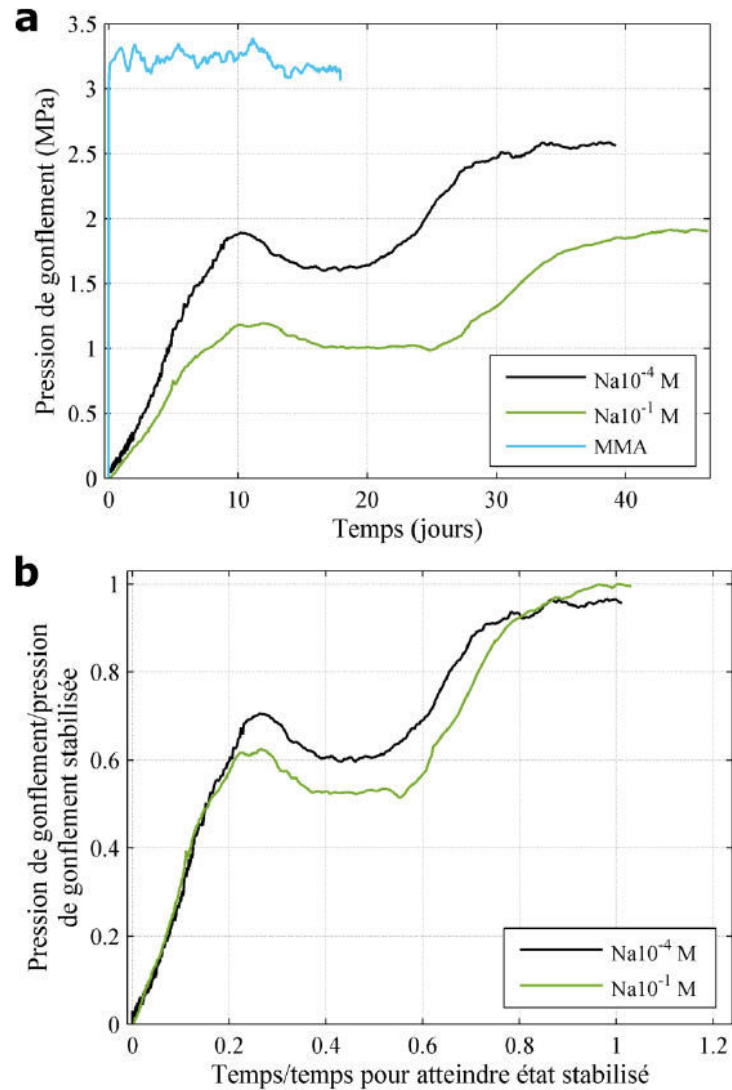


Figure 4.11 Évolution de pression de gonflement (a) non normalisée et (b) normalisée d'éprouvettes compactées de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratées par des solutions aqueuses ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  et  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ ) et par du MMA.

Tableau 4.5 Récapitulatif des points caractéristiques (pic, état stabilisé) des courbes de la Figure 4.11 concernant l'effet de la nature des fluides hydratant sur la pression de gonflement

| Solution               | Temps    |             | Pression de gonflement |             | Temps normalisé | Pression de gonflement normalisée |
|------------------------|----------|-------------|------------------------|-------------|-----------------|-----------------------------------|
|                        | Pic      | Etat stable | Pic                    | Etat stable | Pic             | Pic                               |
| -                      | <i>j</i> | <i>j</i>    | <i>MPa</i>             | <i>MPa</i>  | -               | -                                 |
| $\text{NaCl } 10^{-4}$ | 10,2     | 38,8        | 1,89                   | 2,68        | 0,26            | 0,71                              |
| $\text{NaCl } 10^{-1}$ | 11,2     | 45,0        | 1,19                   | 1,91        | 0,25            | 0,62                              |
| MMA                    | -        | 0,01        | -                      | 3,15        | -               | -                                 |

***Influence sur la porosité inter-agrégats***

D'après les résultats commentés dans les paragraphes 4.2.1 et 4.2.2 et par souci de clarté, l'évolution de la porosité inter-agrégats pour les éprouvettes hydratées par NaCl  $10^{-4}$  M et NaCl  $10^{-1}$  M est comparée pour seulement quatre états représentatifs du processus de gonflement à volume constant ( $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $t_5$ ). Pour l'éprouvette hydratée au MMA, la comparaison n'est possible que par rapport à l'état initial  $t_0$  et à l'état final  $t_5$  (Figure 4.12).

Pour les éprouvettes hydratées par NaCl à deux forces ioniques différentes, l'évolution de la porosité inter-agrégats est similaire par rapport à l'évolution de la pression de gonflement avec seulement quelques pores résiduels à  $t_3$  et un état uniforme sans distinction de pores d'une taille supérieure à 5  $\mu\text{m}$  à l'état final  $t_5$  (Figure 4.12). Plus en détail, peu de différences sont identifiables que ce soit sur le profil vertical (Figure 4.13) ou sur l'évolution de la porosité totale (Tableau 4.6). Éventuellement à l'instant  $t_1$ , une légère différence de profil est observée mais en se reportant au temps normalisé l'on s'aperçoit qu'ils diffèrent peu (0,2 pour NaCl  $10^{-4}$  M et 0,1 pour NaCl  $10^{-1}$  M). À l'inverse à l'instant  $t_2$  correspondant au pic, les profils sont quasiment superposables pour des temps normalisés similaires (0,3).

À l'état final, la texture de l'éprouvette hydratée au MMA est homogène sur l'ensemble de sa hauteur sans indice d'un front d'hydratation comme ce qui est observé avec NaCl dans les états intermédiaires (Figure 4.12). Par ailleurs, cette éprouvette présente une porosité inter-agrégats voisine de 8%, supérieure aux échantillons hydratés en solution aqueuse par du NaCl (Tableau 4.6), avec persistance d'un gradient sur le profil vertical (Figure 4.13). À ce stade, ceci indique que le MMA ne mène pas au même type d'homogénéisation de la texture observable à l'échelle de la  $\mu\text{CT}$  que les solutions aqueuses de NaCl.

En conclusion, les résultats obtenus par  $\mu\text{CT}$  indiquent qu'au cours du gonflement à volume constant, une homogénéisation de la texture à l'échelle des pores inter-agrégats de taille supérieure à 5  $\mu\text{m}$  se met en place (diminution en proportion et en taille de pore). En fonction de la nature du fluide (solution aqueuse NaCl ou MMA), cette homogénéisation des pores inter-agrégats évolue de manière différente et aboutit également à des états finaux différents. Dans le cas du NaCl, et ce, quelle que soit la force ionique, la porosité inter-agrégats détectée par  $\mu\text{CT}$  diminue de façon hétérogène sur la hauteur de l'éprouvette pour n'être quasiment plus présente lorsque la pression de gonflement augmente à nouveau après le creux. Pour le cas du MMA, la diminution de la porosité inter-agrégats est partielle, et est associée à un profil différent et une valeur supérieure de pression de gonflement par rapport aux éprouvettes

hydratées par NaCl. Ainsi, entre le NaCl et le MMA, les différences sont à la fois observées au niveau de la pression de gonflement et de la texture à l'échelle des pores inter-agrégats, tandis que la variation de force ionique du NaCl entraîne des différences au niveau de la pression de gonflement mais pas à l'échelle des pores inter-agrégats détectables par  $\mu$ CT.

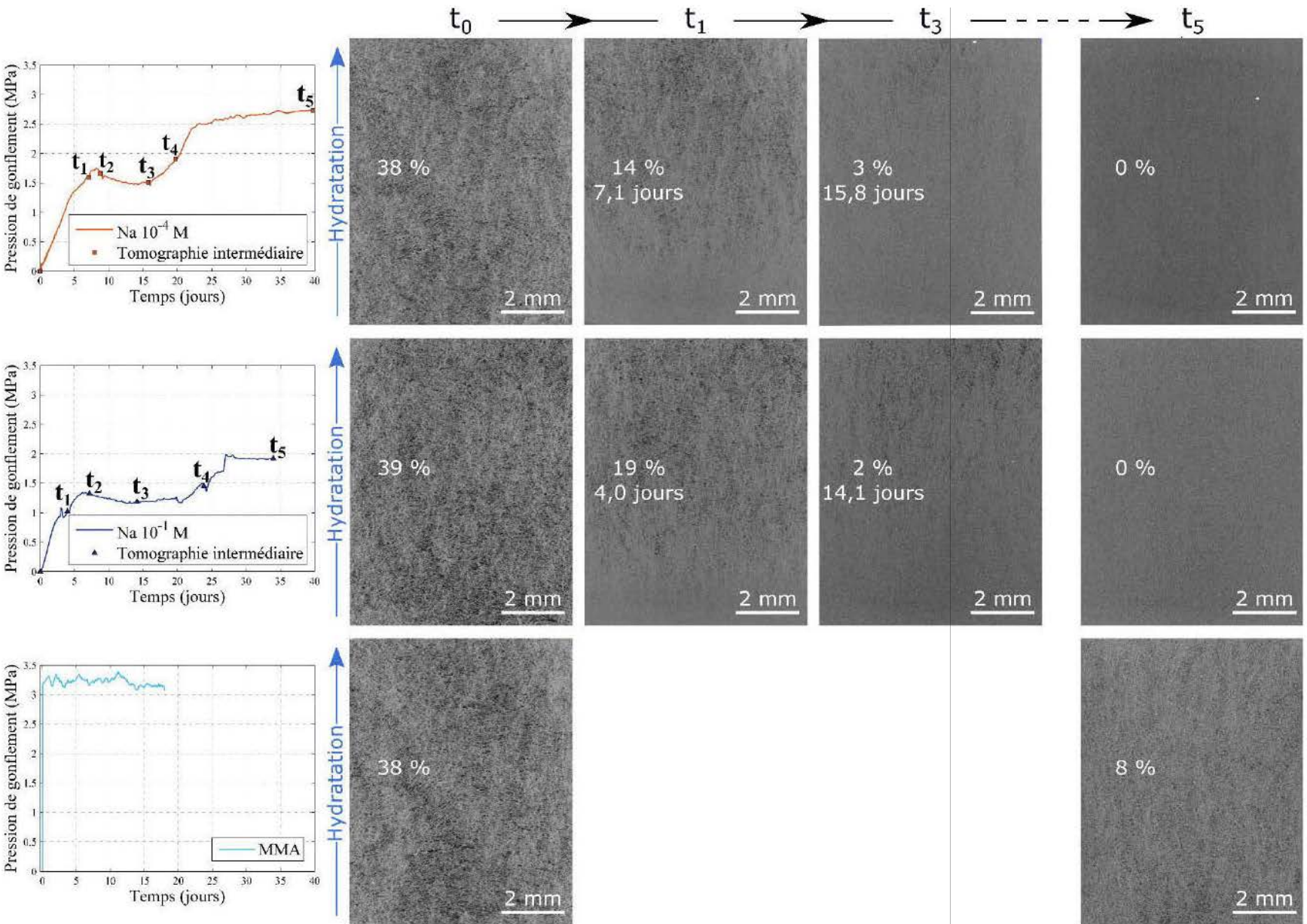


Figure 4.12 Récapitulatif de l'évolution de la porosité inter-agrégats observée par  $\mu\text{CT}$  à différents stades représentatifs du gonflement (indication de la porosité moyenne totale segmentée aux différents stades) d'éprouvettes de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  et du MMA.

4.2 Évolution de la pression de gonflement en corrélation avec l'évolution dynamique de la porosité inter-agrégats suivie par  $\mu$ CT

Tableau 4.6 Évolution de la porosité inter-agrégats moyenne (%) aux différents instants des acquisitions tomographiques des mêmes éprouvettes présentées dans les Figure 4.12 et Figure 4.13.

|           | NaCl 10 <sup>-4</sup> |                 |                  | NaCl 10 <sup>-1</sup> |                 |                  | MMA              |
|-----------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------|------------------|------------------|
|           | Temps                 | Temps normalisé | Porosité moyenne | Temps                 | Temps normalisé | Porosité moyenne | Porosité moyenne |
|           | jours                 |                 | %                | jours                 |                 | %                | %                |
| <b>t0</b> | 0                     | 0,0             | 38               | 0                     | 0,0             | 39               | 38               |
| <b>t1</b> | 7,1                   | 0,2             | 14               | 4,0                   | 0,1             | 19               |                  |
| <b>t2</b> | 8,8                   | 0,3             | 10               | 7,2                   | 0,3             | 9                |                  |
| <b>t3</b> | 15,8                  | 0,5             | 3                | 14,1                  | 0,5             | 2                |                  |
| <b>t4</b> | 19,7                  | 0,6             | 1                | 23,8                  | 0,9             | 0                |                  |
| <b>t5</b> | 39,8                  | 1,2             | 0                | 38,8                  | 1,4             | 0                | 7,9              |

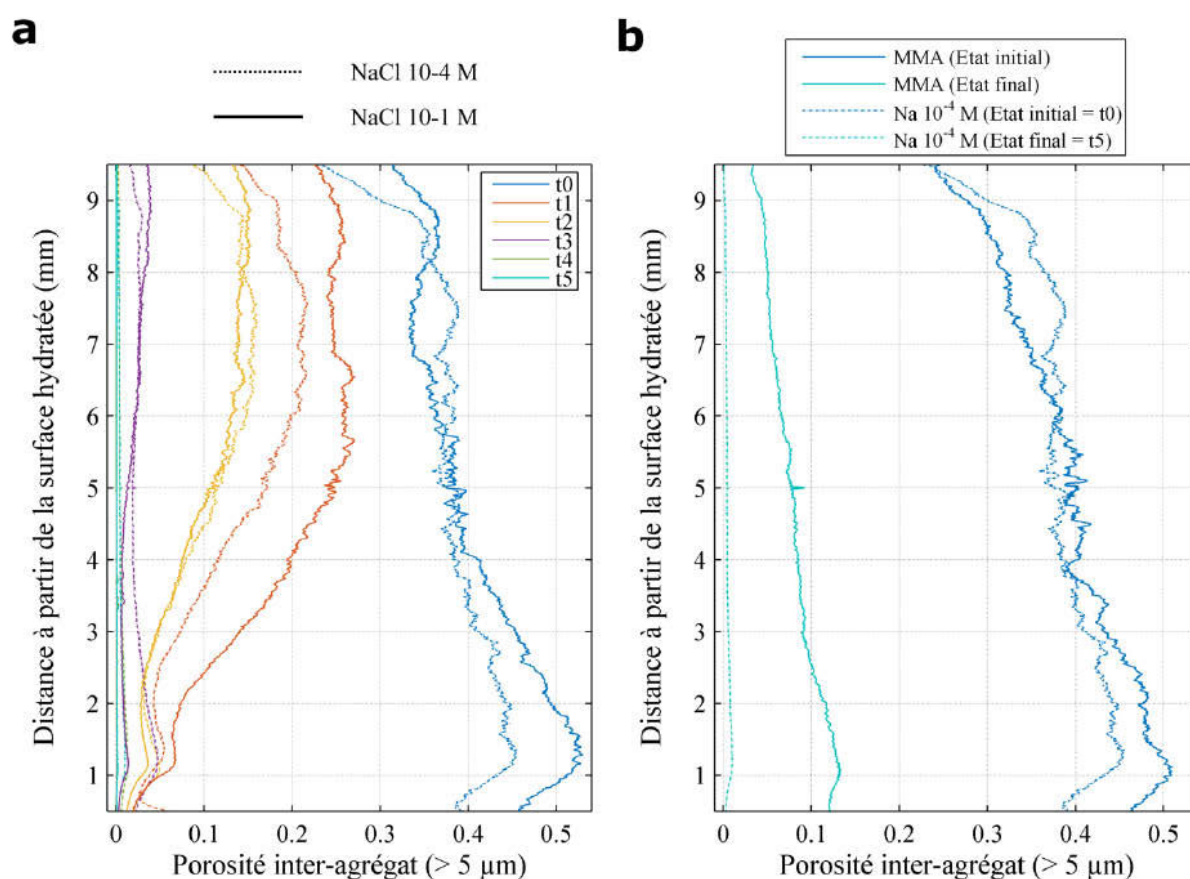


Figure 4.13 Évolution des profils verticaux de porosité inter-agrégats d'éprouvettes de masse volumique  $1,40 \pm 0,02$   $\text{Mg/m}^3$  hydratées par (a)  $\text{NaCl } 10^{-4}$  M et (b)  $\text{NaCl } 10^{-1}$  M et (c) comparaison des profils entre l'état initial sec et les états finaux des éprouvettes hydratées en solution aqueuse ( $\text{NaCl } 10^{-4}$  M) et par du MMA.

#### 4.2.4 Conclusion : limite de résolution en $\mu$ CT

Quel que soit le fluide utilisé lors de l'hydratation, les pores inter-agrégats d'une taille supérieure à 5  $\mu$ m détectés par  $\mu$ CT ont deux devenir possibles :

- la diminution de leur proportion est une diminution en taille aboutissant à leur fermeture totale en considérant que par  $\mu$ CT l'ensemble des pores inter-agrégats fait une taille supérieure à 5  $\mu$ m ;
- la diminution de leur proportion est comme précédemment bien liée à une diminution en taille, mais cette diminution en proportion est partielle seulement en supposant que la résolution atteinte par  $\mu$ CT ne permette pas d'investiguer l'ensemble de la gamme possible de pores inter-agrégats.

La seconde hypothèse part du principe que l'homogénéisation observée par  $\mu$ CT est due au fait que le contraste ne devient plus assez important entre pores inter-agrégats et matrice argileuse car la résolution de 5  $\mu$ m/vox n'est pas suffisante (Figure 4.14). Autrement dit un pixel « gris » serait la moyenne possible entre un pore inter-agrégats d'une taille inférieure à 5  $\mu$ m (pixel « sombre ») et la matrice argileuse (pixel « clair »). L'outil tomographique ne permettrait donc pas d'identifier les réorganisations de la porosité inter-agrégats lorsque sa taille devient inférieure à 5  $\mu$ m (par exemple à partir du  $t_3$  pour les éprouvettes hydratées par NaCl).

Les investigations menées au MEB sont un moyen de lever cette indétermination comme la résolution atteinte est meilleure (comprise entre 0,0178 et 0,0049  $\mu$ m). Sur la Figure 4.14, cela revient à avoir un maillage avec plus de pixels. Dans un premiers temps, les résultats obtenus au MEB sont présentés puis une comparaison avec les résultats tomographiques est entreprise.



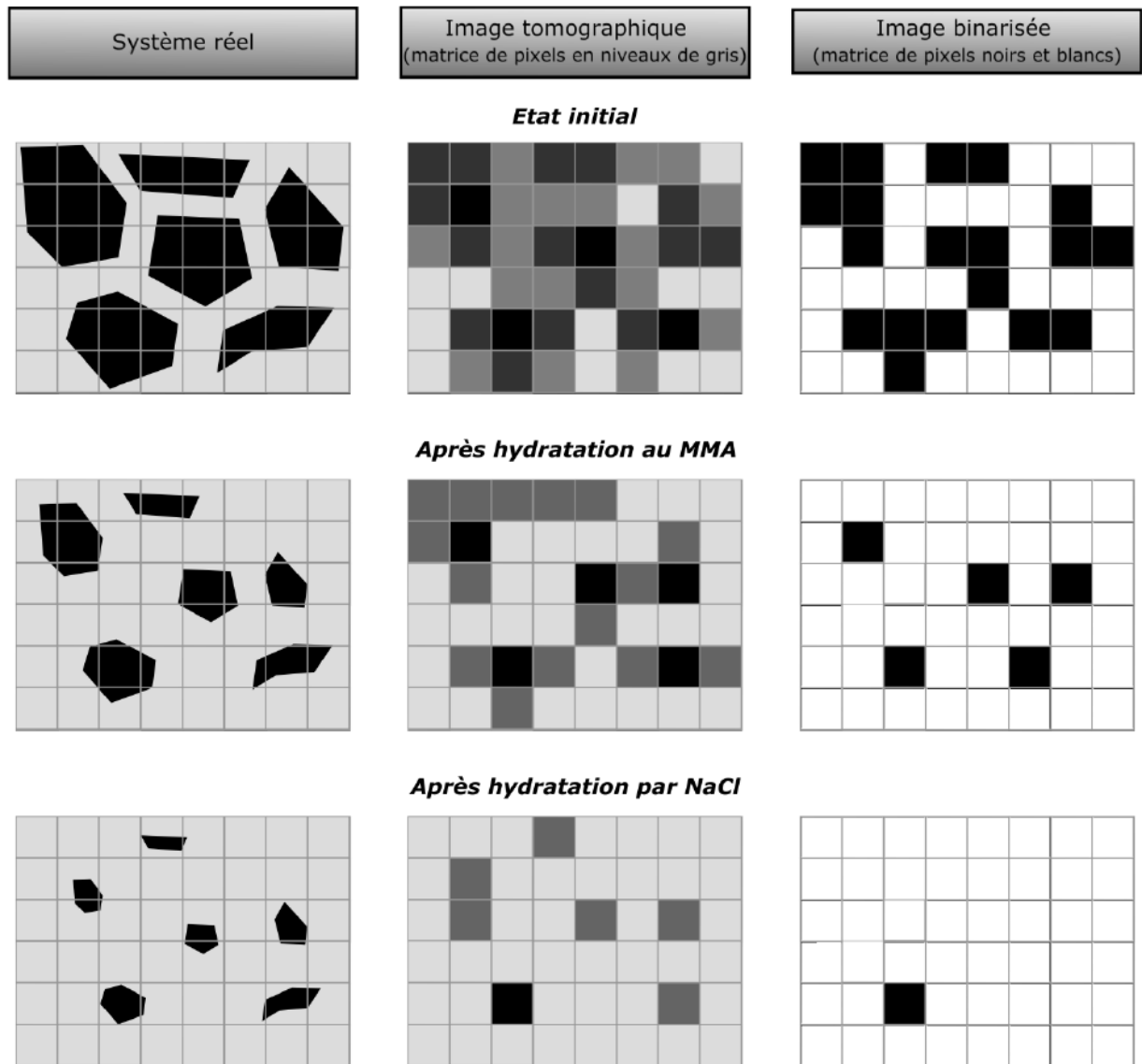


Figure 4.14 Représentation schématique permettant de relier le système initial réel observé par  $\mu$ CT à l'image tomographiée puis binarisée des éprouvettes à l'état initial ou après hydratation par du MMA ou du NaCl.

### 4.3 Observations complémentaires au MEB de la porosité inter-agrégats

Une description qualitative et quantitative de la porosité inter-agrégats, d'une éprouvette dans son état final lors d'une hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4}$ , est effectuée de la même manière que ce qui a été proposé lors de l'analyse des résultats de  $\mu$ CT (cf. paragraphe 3.1.3). Contrairement à l'analyse par  $\mu$ CT, celle au MEB est réalisée dans une zone localisée de l'éprouvette (Figure 3.10). Par conséquent, les résultats au MEB ne sont pas représentatifs de l'ensemble de l'éprouvette et viennent en complément de ceux obtenus par  $\mu$ CT pour lever les indéterminations évoquées précédemment.

#### 4.3.1 Analyse qualitative

L'observation des images MEB indique la présence de pores au sein de la matrice argileuse compacte. Étant donné l'échelle des images (Figure 4.15, Figure 4.16 et Figure 4.17), il en est

déduit que les pores font une taille de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Ceci indique alors que les pores observés correspondent aux pores inter-agrégats. À partir des images a, b et c (Figure 4.15, Figure 4.16 et Figure 4.17), des pores anisotropes avec un allongement dans la direction perpendiculaire à l'axe de compaction sont observés. Sur les images zoomées a', b' et c', la structure interne de ces pores est plus facile à distinguer, ils sont formés d'une matrice argileuse constituée d'amas d'agréats pouvant être qualifié de structure en nid d'abeille. Cette terminologie correspond bien à l'état des structures porales décrites par Keller et al. (2014). Néanmoins, ici, une matrice argileuse moins dense au sein des pores laissant penser à un gel n'est pas observée.

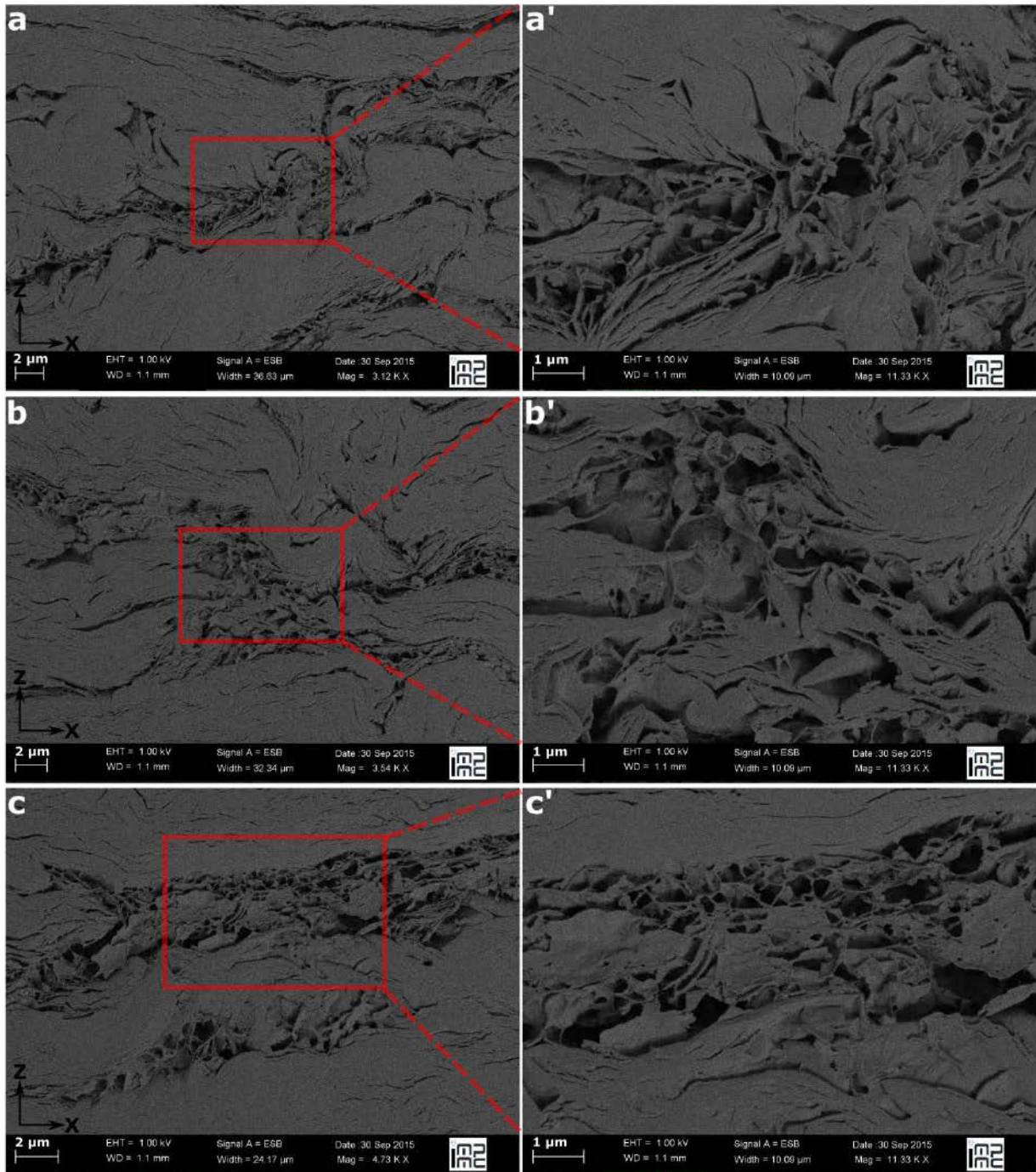


Figure 4.15 Observation MEB en électrons rétrodiffusés (LL-BSE) en champs large (images a, b et c) et rapproché (images a', b' et c') d'une éprouvette de Kunipia-G dans son état final suite à une hydratation par NaCl  $10^{-4}$  M.

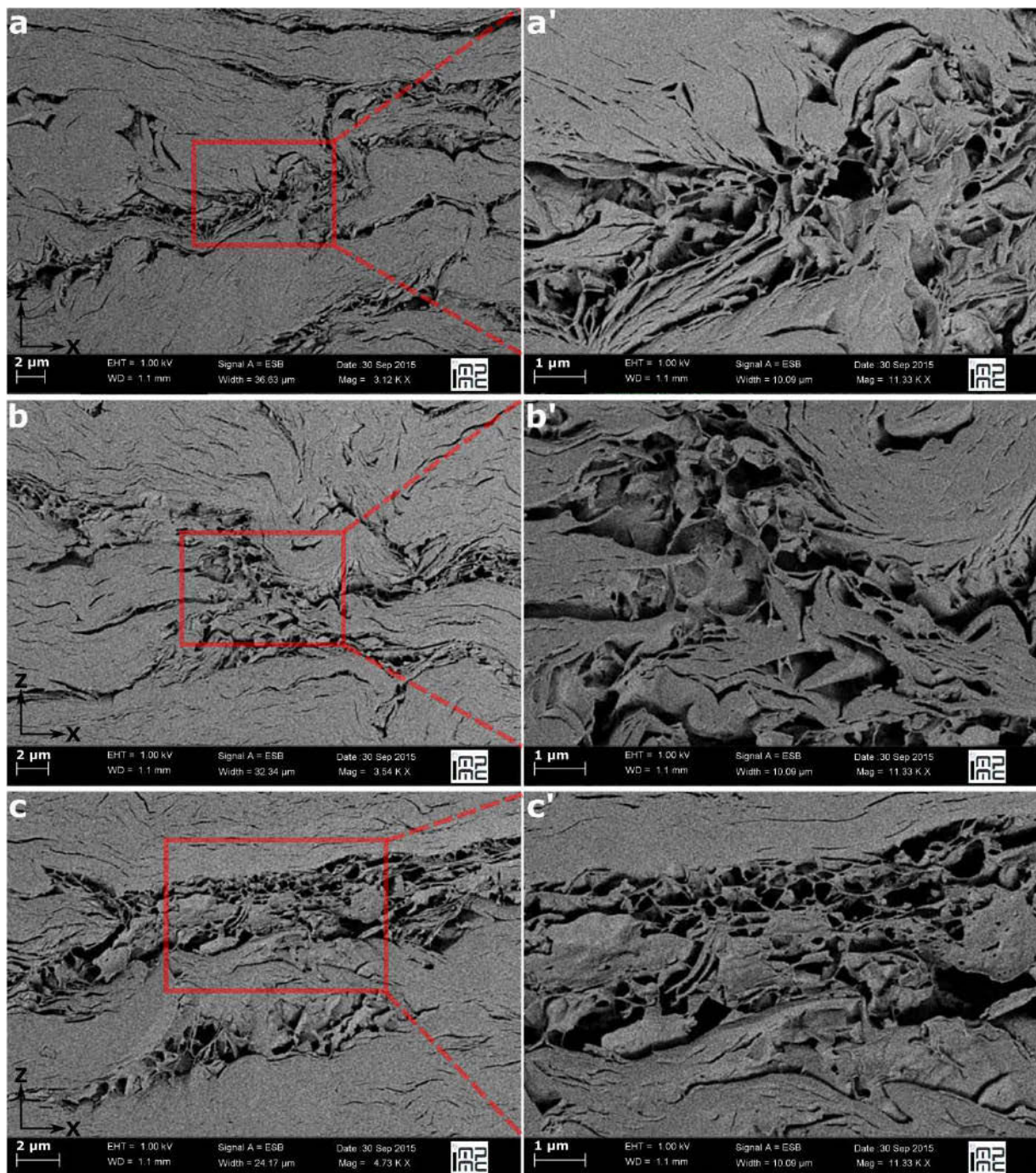


Figure 4.16 Images de la Figure 4.15 après traitement d'images d'après la procédure décrite dans le paragraphe 3.1.3.

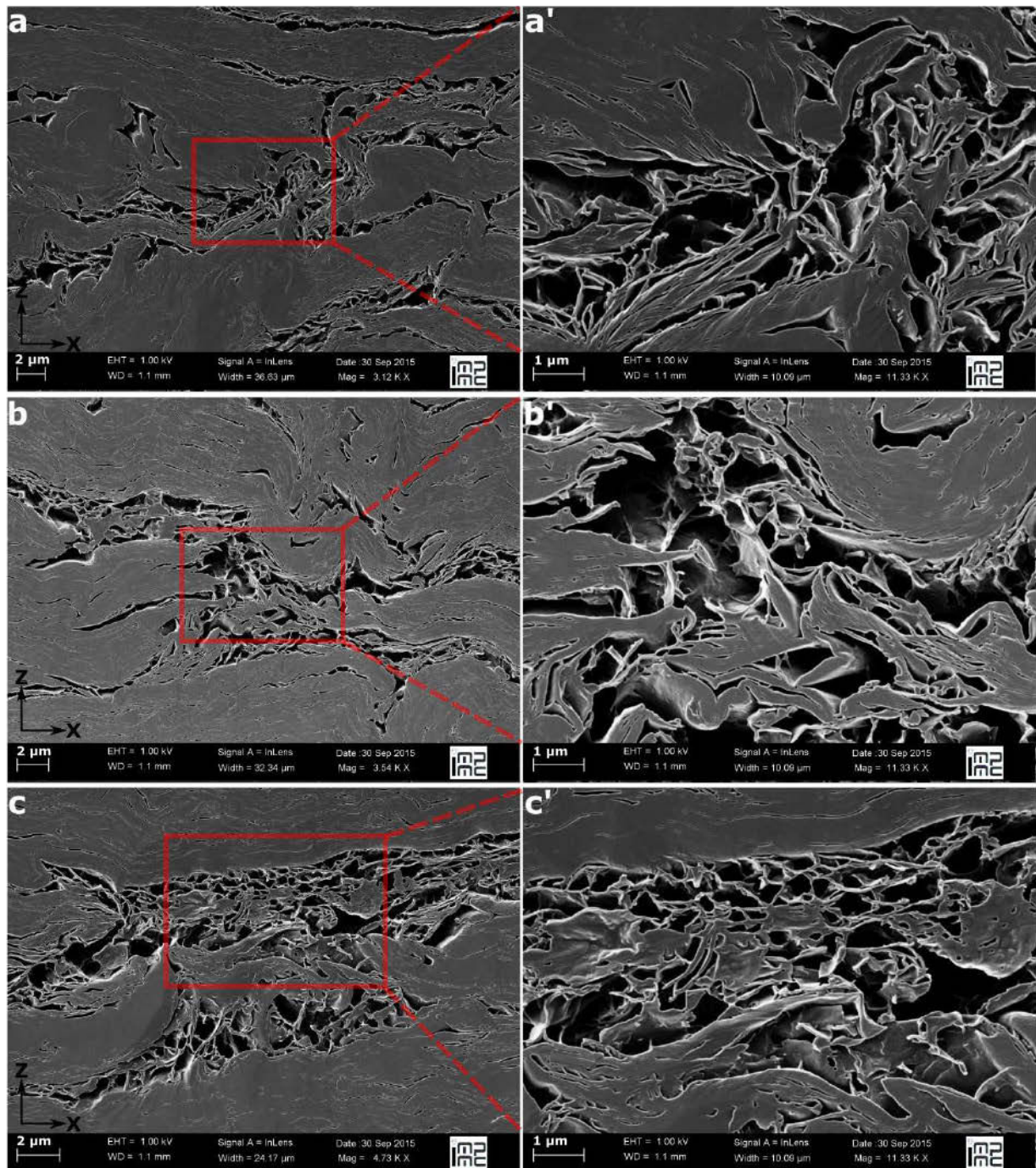


Figure 4.17 Observation MEB en électrons secondaires (SE) en champs large (images a, b et c) et rapproché (images a', b' et c') d'une éprouvette de Kunipia-G dans son état final suite à une hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ .

#### 4.3.2 Analyse quantitative

Étant donnée la surface des images MEB ( $2048 \times 1375 \text{ pixels}^2$ ) et leur résolution, le calcul de la quantité de porosité sur les images n'est pas représentatif de l'éprouvette et il n'a donc pas été effectué.

Dans l'état final saturé, le rayon moyen des pores inter-agrégats est de l'ordre de  $0,21 \mu\text{m}$  sur les images présentées sur la Figure 4.15 (Tableau 4.7). La distribution des pores (Figure 4.18)

est également homogène pour l'ensemble des images considérées avec de légères variations en fonction de la résolution des images (uniformité pour les images a, b et c de résolution 0,02  $\mu\text{m}$  et les images a', b' et c' de résolution 0,005  $\mu\text{m}$ ).

Entre les pores, la structure en nid d'abeille de la matrice argileuse est plus ou moins épaisse. L'épaisseur calculée au niveau des zones où la matrice argileuse est la plus amincie vaut approximativement 0,093  $\mu\text{m}$ . Autrement dit en se plaçant dans un cas schématique d'un empilement régulier des feuillets face basale/face basale, cela correspond à un empilement d'environ 100 feuillets sous forme d'amas de plusieurs particules.

Tableau 4.7 Rayon moyen des pores inter-agrégats déduit du calcul de la PSD sur les images MEB présentées sur la Figure 4.15.

| Image  | a    | a'   | b    | b'   | c    | c'   | Moyenne |
|--|------|------|------|------|------|------|---------|
| <b>Rayon moyen des pores inter-agrégats (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | 0,25 | 0,16 | 0,25 | 0,19 | 0,24 | 0,20 | 0,21    |

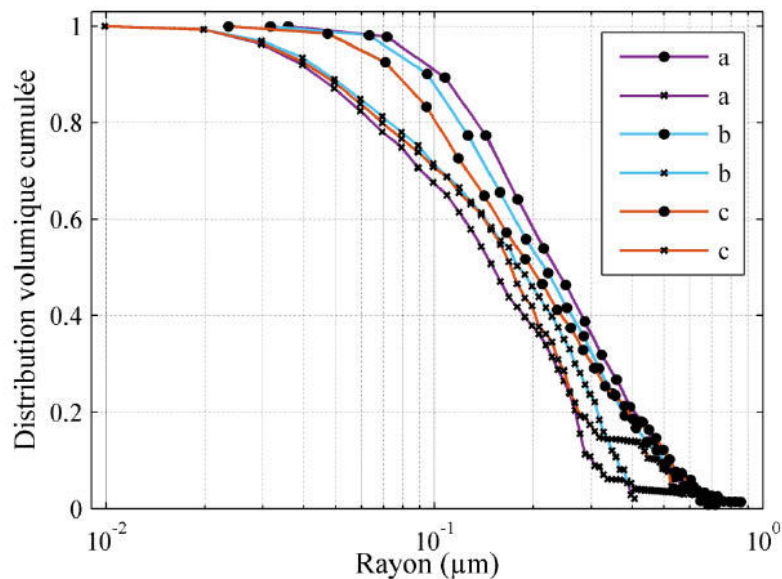


Figure 4.18 Distribution en taille de pores inter-agrégats des images MEB considérées sur la Figure 4.15.

### 4.3.3 Conclusion

Les investigations réalisées au MEB permettent de déterminer qu'à l'état final la taille des pores inter-agrégats est de l'ordre de 0,42  $\mu\text{m}$  (rayon moyen de 0,21  $\mu\text{m}$ ). Ceci est donc inférieur à ce qui peut être observé par  $\mu\text{CT}$  (5  $\mu\text{m}$ ). Cela indique que l'outil tomographique n'était plus sensible pour détecter la présence de porosité inter-agrégats à l'état hydraté.

#### **4.4 Comparaison entre les observations faites par $\mu$ CT et au MEB de la porosité inter-agrégats**

Le paragraphe suivant s'attache à comparer les différents résultats obtenus par  $\mu$ CT et au MEB pour deux éprouvettes hydratées par NaCl  $10^{-4}$  M et du MMA afin d'en déduire l'évolution plus globale de la porosité inter-agrégats au cours de la saturation en solution aqueuse d'une éprouvette à volume constant. La comparaison est effectuée à partir de la PSD calculée grâce au logiciel iMorph. Les résultats de PSD correspondent en  $\mu$ CT à la moyenne des ROI des éprouvettes considérées et au MEB à l'image c' représentative de l'ensemble des images MEB considérées (Figure 4.18). Ils sont normalisés par rapport à la proportion totale de pores des volumes ( $\mu$ CT) et images (MEB) considérés comme la proportion de pores identifiables sur les images MEB n'est pas représentative de la quantité présente dans l'ensemble de l'éprouvette.

Par  $\mu$ CT, il est montré que l'hydratation en solution aqueuse, quelle que soit la force ionique de la solution entraîne une diminution de la proportion des pores inter-agrégats associée à une diminution en taille de pore. Avec cet outil d'analyse, la porosité inter-agrégats ne devient quasiment plus distinguable dès que l'éprouvette arrive au creux de pression de gonflement. Comparativement, le même échantillon observé au MEB dans son état saturé (image c' considérée) indique que de la porosité inter-agrégats d'une taille inférieure à  $5 \mu\text{m}$  est toujours présente (Figure 4.19). Avec une hydratation au MMA, la porosité inter-agrégats diminue également en proportion et en taille mais reste toujours distinguable par  $\mu$ CT en fin d'essai. Une comparaison avec des images MEB n'a pas été possible, mais en se basant sur ce qui est observé, ceci laisse penser que la diminution en taille de pore aurait également été moins prononcée sur les images MEB.

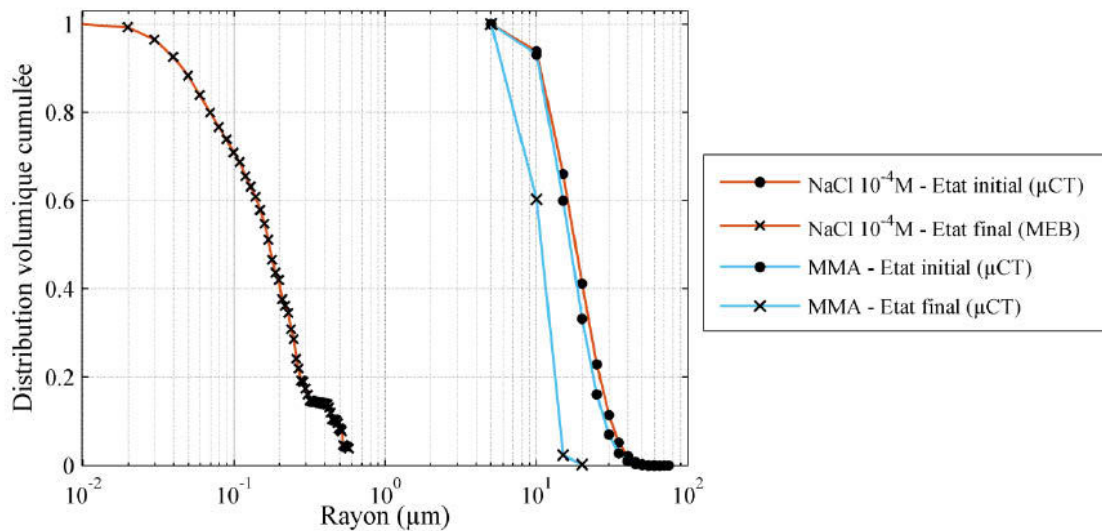


Figure 4.19 Comparaison de la distribution en taille de pores déduite des investigations par  $\mu$ CT ou au MEB d'éprouvettes de masse volumique  $1,40 \pm 0,02 \text{ Mg/m}^3$  hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  ou par du MMA.

## 4.5 Conclusion

Dans ce paragraphe, il est observé que la pression de gonflement est liée à l'évolution de la texture à l'échelle des pores inter-agrégats : lorsque l'hydratation est effectuée par une solution aqueuse de NaCl et ce quelle que soit la force ionique, alors le profil de gonflement est non monotone et la diminution en proportion et en taille des pores inter-agrégats supérieur à  $5 \mu\text{m}$  est graduelle et totale ; tandis que lorsque l'hydratation est réalisée avec du MMA, la pression de gonflement augmente de manière monotone et à l'état final stabilisé, des pores résiduels sont encore présents.

Les investigations au MEB ont permis de compléter la caractérisation des pores inter-agrégats d'une éprouvette hydratée par une solution aqueuse de  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  en renseignant sur l'état des pores à l'état final. Ceux-ci ont une structure en nids d'abeille ce qui explique la réduction de leur taille qui devient inférieure à  $5 \mu\text{m}$ .

Cette analyse à l'échelle des pores inter-agrégats par  $\mu$ CT et au MEB est poursuivie par une caractérisation de la texture (agrégats, pores inter-particulaires) par adsorption de gaz et acquisition complémentaire d'images MET afin de comprendre les évolutions observées à l'échelle des pores inter-agrégats.



## **Chapitre 5      Couplage entre gonflement macroscopique et porosités inter-particulaires/interfoliaires**

La caractérisation de la porosité inter-agrégats observée par  $\mu$ CT et au MEB en corrélation avec la pression de gonflement a été complétée par une caractérisation de la porosité inter-particulaires ce qui donne une information de la texture des agrégats. Ainsi, une analyse par adsorption de gaz a été réalisée sur des éprouvettes extraites de l'œdo-tomomètre à différents stades de développement de la pression de gonflement (état initial ( $t_0$ ), pic ( $t_2$ ), creux ( $t_3$ ) et état final ( $t_5$ ), cf. Figure 5.1). Une caractérisation complémentaire de l'état final au MET est également effectuée à partir d'un échantillon imprégné au MMA (observé au MEB préalablement dans le Chapitre 4). L'ensemble de ces caractérisations permet d'obtenir un jeu complet de données aux différentes échelles d'investigation pour poursuivre la compréhension du gonflement à une échelle structurale plus petite qu'à celle du  $\mu$ CT et du MEB (porosité inter-agrégats).

### **5.1 Modalités expérimentales**

Pour mener ces analyses par adsorption de gaz et au MET, une série d'expériences dédiées est mise en œuvre selon la procédure décrite dans le paragraphe 1.5.2 (masse volumique des échantillons, conditions d'hydratation des échantillons, etc.).

#### **5.1.1 Adsorption de gaz**

##### ***Préparation des éprouvettes***

Contrairement à la caractérisation dynamique de la porosité par  $\mu$ CT qui s'effectue sur un seul et même échantillon, la caractérisation par adsorption de gaz nécessite la préparation d'un échantillon pour chaque stade du gonflement analysé. Le choix des stades est fait en fonction

de ce qui a été observé dans le Chapitre 4. Le pic et le creux de gonflement étant des étapes intermédiaires remarquables au niveau de la pression de gonflement et de la porosité inter-agrégats, ces deux stades sont donc caractérisés par adsorption de gaz en plus de l'état initial sec compacté et de l'état final hydraté (Figure 5.1). Par ailleurs, l'existence d'un front observée par  $\mu$ CT au niveau du pic et du creux de gonflement incite à la réalisation d'adsorption de gaz en séparant l'éprouvette en deux parties distinctes au niveau du front. La délimitation est estimée à partir de la Figure 4.12 et de la Figure 4.13 mais aussi du fait qu'il faut suffisamment de masse d'échantillon pour pouvoir effectuer les mesures d'adsorption de gaz. Au niveau du pic, la séparation est réalisée au centre de l'échantillon ce qui correspond à la présence réelle du front en  $\mu$ CT. Pour l'échantillon qui atteint le stade du creux de gonflement la séparation est faite au 2/3 de la hauteur de l'éprouvette par rapport à la section inférieure notamment pour disposer d'une masse suffisante d'échantillon, la distinction d'un front n'étant plus systématique en  $\mu$ CT.

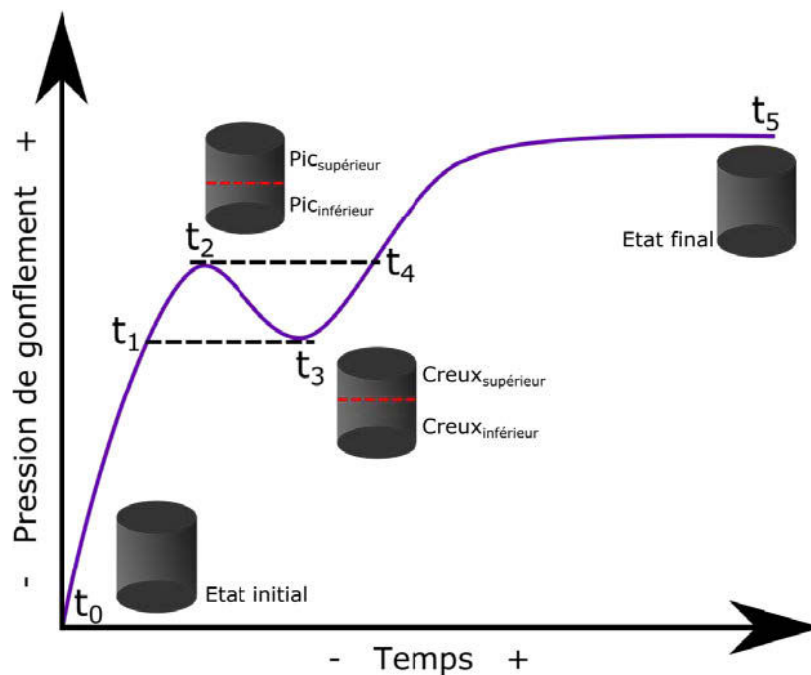


Figure 5.1 Localisation des quatre stades de gonflement de réalisation des mesures d'adsorption de gaz.

Lorsque les éprouvettes ont atteint le stade de gonflement recherché (Figure 5.2), elles sont extraites de l'œdo-tomomètre, coupées en deux parties (inférieure et supérieure), puis chaque échantillon est lyophilisé (congélation à la température de l'azote liquide (77 K) durant 20 min puis mise sous vide). Ensuite, l'ensemble des échantillons est conservé dans une boîte à gants sous atmosphère à l'azote (gaz inerte évitant l'oxydation) avant réalisation des mesures d'adsorption de gaz. Les conditions expérimentales de réalisation des mesures d'adsorption de gaz (argon et azote basse pression, azote et eau) sont décrites précisément dans le

paragraphe 2.1.3. Par ailleurs, la procédure de lyophilisation mise en place et notamment le mode de congélation pourraient produire des modifications de la texture des échantillons. Ce point fait l'objet d'une attention particulière détaillée dans ce chapitre.

L'ensemble des états hydratés (pic, creux, final) est caractérisé pour le cas où les éprouvettes sont hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ . Pour celles hydratées par du MMA, compte tenu de la cinétique d'hydratation (cf. Figure 4.11a), seul l'état final a pu être caractérisé.

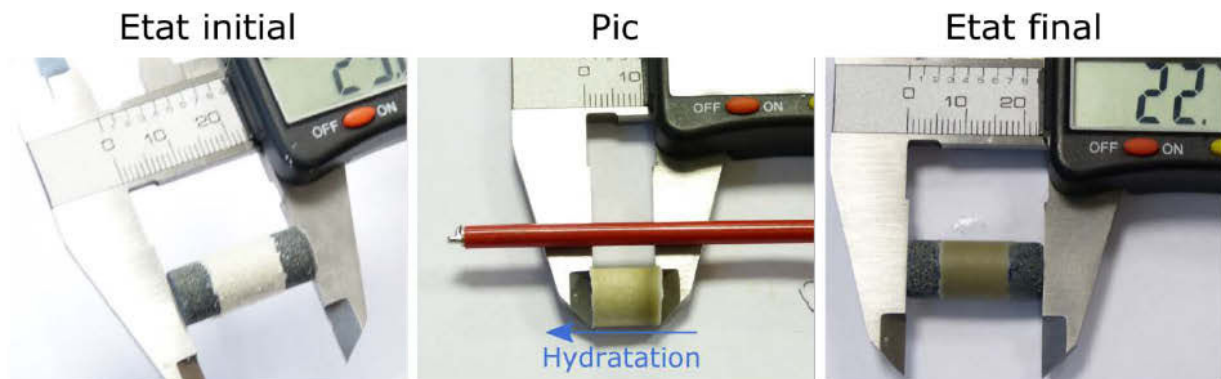


Figure 5.2 Éprouvettes à différents stades de gonflement lors du démantèlement de l'œdo-tomomètre (absence des pierres poreuses à chaque extrémité de l'éprouvette au stade du pic).

### ***État des éprouvettes du point de vue mécanique et de la porosité inter-agrégats lors du démantèlement***

Quatre stades différents du gonflement au plus sont analysés par adsorption de gaz nécessitant l'étude de différentes éprouvettes.

L'état initial sec correspond simplement à la compaction de l'éprouvette dans l'œdo-tomomètre. Pour l'état final hydraté, quatre éprouvettes sont analysées : deux hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  (état final<sub>1</sub> et état final<sub>2</sub>) et une hydratée par du MMA (état final<sub>MMA</sub>). Ces éprouvettes à l'état final hydraté correspondent aux éprouvettes présentées dans le Chapitre 3 et le Chapitre 4.

Pour le pic et le creux de gonflement, deux éprouvettes hydratées par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  sont préparées et l'arrêt des essais de gonflement est décidé à partir de la courbe de pression de gonflement de l'éprouvette étalon (Figure 4.5). Lors de l'arrêt de l'essai, une acquisition tomographique est effectuée. Ceci permet également de confirmer l'état de gonflement de l'éprouvette du point de vue de la porosité inter-agrégats en comparaison à l'éprouvette de référence (Figure 4.6). Ainsi, l'éprouvette arrêtée au stade du pic a une valeur de pression de gonflement et une évolution de la pression de gonflement comparables à celles de l'éprouvette de référence (stade  $t_2$ ) (Figure 5.3a). D'un point de vue de la porosité inter-agrégats, le profil vertical est quasi superposé avec celui de l'éprouvette de référence. Concernant l'éprouvette

arrêtée au niveau du pic, il semblerait qu'elle soit au stade juste avant la remontée de la pression de gonflement, autrement dit un stade plus précoce que celui observée sur l'éprouvette de référence ( $t_3$ ). Ceci est confirmé par le profil de gonflement qui présente légèrement plus de porosité inter-agrégats (4% contre 3% pour l'éprouvette de référence). En conclusion de cette comparaison, il est admis que les deux éprouvettes au stade pic et creux sont dans un état de gonflement équivalent à ceux auxquels la porosité inter-agrégats a été caractérisée sur l'éprouvette du Chapitre 4.

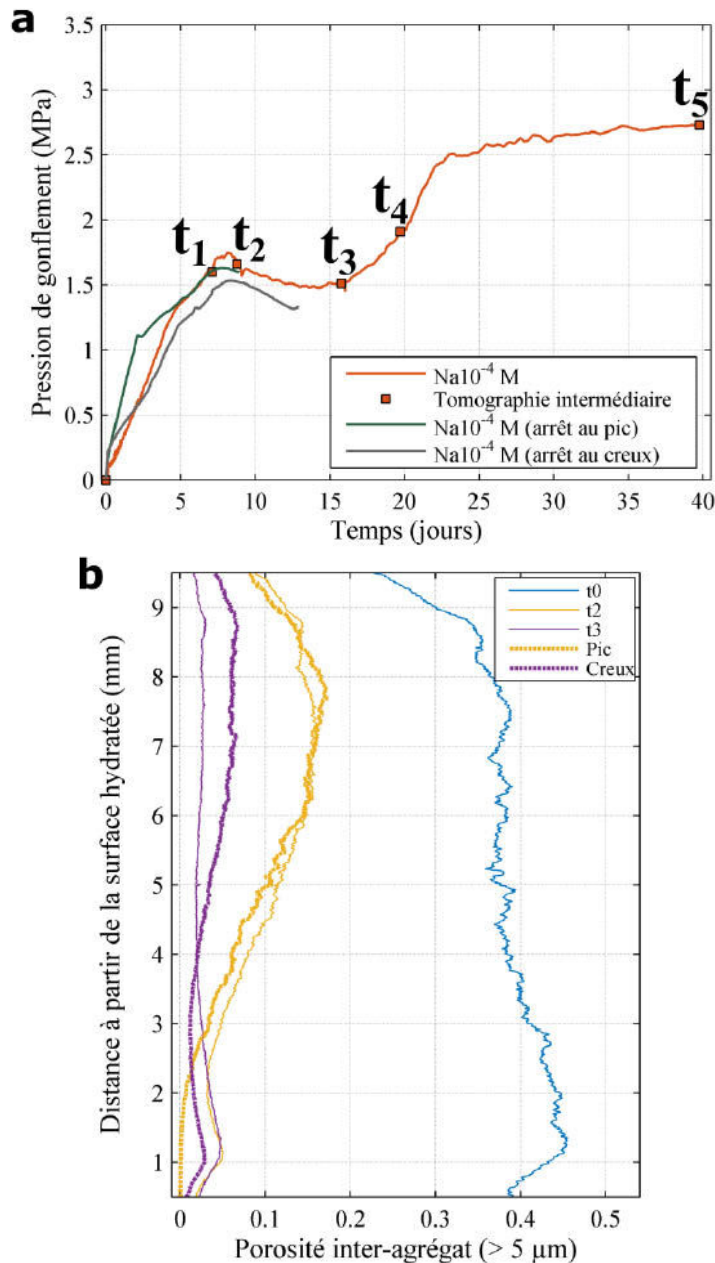


Figure 5.3 Comparaison de l'état de gonflement ((a) pression de gonflement et (b) porosité inter-agrégats) des éprouvettes arrêtées au stade du pic et du creux par rapport à l'éprouvette de référence étudiée dans le Chapitre 4.

### 5.1.2 Microscopie en transmission

La caractérisation de la porosité au MET est effectuée sur une lame extraite de l'éprouvette étudiée au MEB dans le Chapitre 4. Cette éprouvette est imprégnée par du MMA qui vient figer la texture suite à une hydratation par une solution de NaCl  $10^{-4}$  M. L'état final de cette éprouvette correspond aux états finaux des éprouvettes hydratées par NaCl  $10^{-4}$  M lors la caractérisation par adsorption de gaz. La préparation de la lame observée au MET et les conditions d'acquisition du microscope sont décrite dans le paragraphe 3.1.3.

## 5.2 Évolution des porosités inter-particulaires et interfoliaire par analyse d'adsorption de gaz en corrélation avec la pression de gonflement

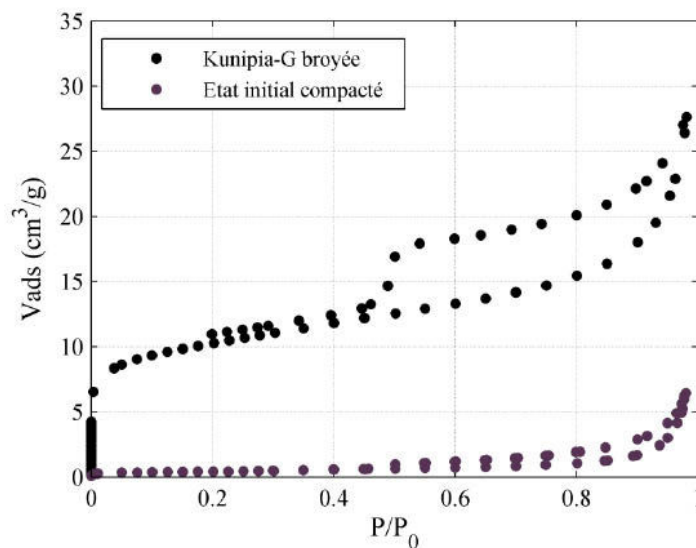
Pour rappel, par rapport à la molécule d'azote, les micro-, méso et macropore correspondent à des pores d'une taille comprise entre 0,8-2 nm, 2-50 nm et au-delà respectivement (Sing et al., 1985). D'ailleurs, dans les éprouvettes compactées de l'étude, la microporosité correspond généralement à la porosité en bordure latérale des feuillets due à leur empilement turbostatique et la mésoporosité correspond à la porosité inter-particulaires (Neaman et al., 2003 ; Kaufhold et al., 2013). Les plus larges mésopores sondés par adsorption de gaz (~50 nm) correspondent aux pores inter-agrégats les plus petits caractérisés au MEB.

### 5.2.1 État initial sec

L'isotherme de sorption à l'azote de l'éprouvette à l'état initial sec compacté (Figure 5.4) montre l'absence de microporosité (portion de l'isotherme  $P/P_0 < 0,42$ ). La très faible quantité de gaz adsorbé aux plus faibles valeurs de  $P/P_0$ , montre qu'il y a peu de surface spécifique dans cet échantillon. Concernant la mésoporosité (portion de l'isotherme  $P/P_0 > 0,42$ ), elle est indiquée par la présence d'une hystérèse. À partir des formalismes BET (Brunauer et al., 1938) et t-plot (de Boer et al., 1966), les surfaces spécifiques calculées pour la surface totale et la surface hors micropore valent  $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . En comparaison, l'isotherme à l'azote de la Kunipia-G sous forme de poudre présente une surface spécifique plus élevée ( $36,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dont une partie correspond à de la microporosité.

En conséquence, la compaction des éprouvettes induit une modification des isothermes à l'azote qui démontre comme une modification de la texture à l'état initial sec compacté. D'une part, la boucle d'hystérèse de type H4 indique la présence de pores étroits (pores aplatis assimilables à des fentes) (Sing et al., 1985 ; Kaufhold et al., 2013). D'autre part, la faible surface spécifique mesurée suggère un accès limité de la molécule d'azote à la surface des particules. Tout ceci laisse penser que la compaction à l'état sec influe sur la texture des

agrégats avec empilement des particules les unes par rapport aux autres ce qui, de fait, limite le volume des pores inter-particulaires. L'effet de la compaction sur la porosité d'une éprouvette est un phénomène évoqué dans la bibliographie (cf. paragraphe 1.3.7) avec parfois un effet sur la porosité inter-particulaires (Neaman et al., 2003 ; Kaufhold et al., 2013), ce qui est le cas avec les éprouvettes étudiées ici. Finalement, comme cela a été montré dans le Chapitre 4 sur les éprouvettes à l'état initial, le volume de la porosité inter-agrégats étant diminué par la compaction de façon limitée (hormis l'anisotropie des pores), l'effet sur la porosité inter-particulaires semble cohérent d'autant plus que la Kunipia-G est utilisée à l'état sec ce qui favorise le rapprochement des particules au sein des agrégats (Tessier, 1990 ; Perdrial et Warr, 2011).



**Figure 5.4** Isotherme d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) de l'état initial compacté en comparaison avec celui de la Kunipia-G à l'état broyé.

L'isotherme d'adsorption à l'eau de l'éprouvette compactée a une allure quasi identique à celle de la Kunipia-G sous forme de poudre. La seule différence observée concerne les portions d'isotherme où  $P/P_0 > 0,95$ , là où l'isotherme est verticale pour le cas de la Kunipia-G broyée. Cette différence vient de l'expérience et de la valeur maximale atteinte pour la pression relative en vapeur d'eau. Dans cette partie de l'isotherme, il est toujours délicat d'attribuer l'augmentation de la quantité adsorbée à la seule capacité d'adsorption de l'échantillon. En effet, pour les valeurs de pression relative en vapeur les plus élevées ( $P/P_0 > 0,98$ ), il est possible qu'une partie de l'eau adsorbée soit en fait impliquée par une condensation sur les nacelles de l'échantillon. Cette variation de comportement aux plus fortes valeurs de  $P/P_0$ , ne peut donc pas être utilisée.

Une estimation de la surface spécifique à l'eau de l'échantillon aux premiers stades de l'hydratation peut être effectuée par la méthode BET. On peut faire l'hypothèse que pour les plus faibles valeurs de  $P/P_0$ , l'eau n'a pas encore pénétré dans les espaces interfoliaires, ce qui est le cas au delà de  $P/P_0 = 0,2$ , et qui se traduit par une première rupture de pente de l'isotherme d'adsorption. La surface spécifique est plus élevée pour le système broyé que le système compacté (80-112  $m^2/g$  contre 53-74  $m^2/g$ ). Néanmoins, et compte tenu des intervalles induits par les hypothèses faites sur l'encombrement des molécules d'eau à la surface, ces résultats montrent que la compaction ne modifie pas fondamentalement l'accessibilité des molécules d'eau à l'ensemble des surfaces hydratables.

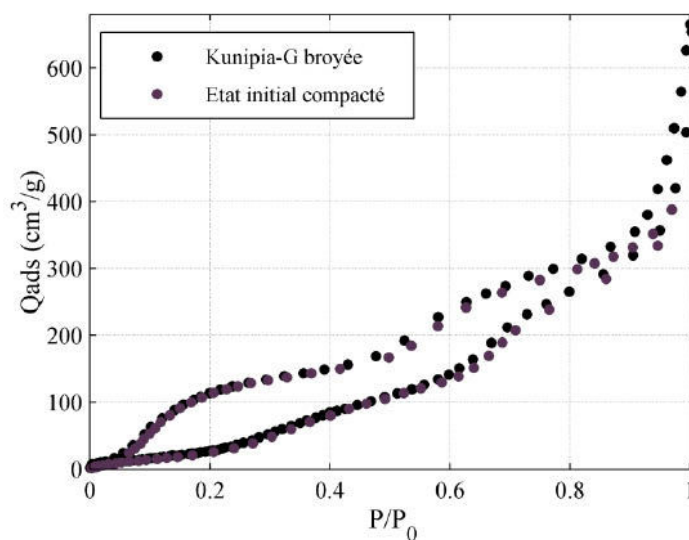


Figure 5.5 Isotherme d'adsorption/désorption à l'eau (303 K) de l'état final, hydraté par NaCl  $10^{-4}$  M en comparaison avec celui de l'état initial compacté.

### 5.2.2 États finaux hydratés

L'effet de l'hydratation sur les éprouvettes est comparé par rapport à l'état initial compacté et l'état de la Kunipia-G sous forme de poudre qui servent d'états de référence.

#### Résultats avec NaCl $10^{-4}$ M

L'hydratation par une solution aqueuse de NaCl  $10^{-4}$  M provoque une modification de l'isotherme de sorption à l'azote qui retrouve à la fois microporosité et mésoporosité et qui présente une allure similaire à celle de l'état broyé (Figure 5.6). Ceci suggère que les agrégats retrouvent une texture similaire avec un écartement des particules au sein des agrégats, d'où la présence de mésoporosité. Par ailleurs, l'hystérèse présente les éléments caractéristiques du type H2 très certainement dus à la présence des structures en nid d'abeille observées au MEB et qui sont détectées pour les plus petits pores par adsorption à l'azote (pores de rayon inférieur à  $0,025 \mu m$  sur la Figure 4.18). Habituellement, les pores en forme de bouteille

d'ancre sont responsables de la forme de ce type d'hystérèse, mais dans certaines études la texture particulière des smectites qualifiées de fibreuse en serait responsable (Kaufhold et al., 2010 ; Kaufhold et al., 2013).

Les isothermes correspondant à l'état final<sub>1</sub> et à l'état final<sub>2</sub> ne sont pas totalement superposables ce qui indique une certaine variabilité des résultats pour des états finaux considérés comme identiques. En effet, hormis le fait que l'éprouvette état final<sub>2</sub> soit celle ayant subi les tomographies intermédiaires, rien d'autre ne permet d'expliquer à ce stade d'analyse les différences entre ces deux éprouvettes qui ont subi les mêmes conditions d'hydratation. Compte tenu de ces différences, l'analyse des données se limitera à une prise en compte des grandes variations de surfaces spécifiques.

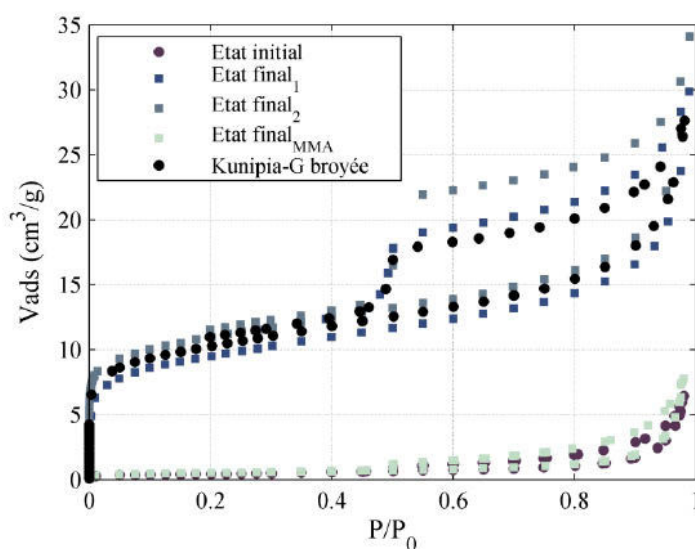


Figure 5.6 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) de l'état final<sub>1</sub> et de l'état final<sub>2</sub> hydratés par  $\text{NaCl } 10^{-4}$  M et de l'état final<sub>MMA</sub> hydraté par du MMA en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de la Kunipia-G à l'état broyé.

L'isotherme de sorption à l'eau dans l'état final<sub>1</sub> est superposable à celle de l'état initial compacté indiquant que la réalisation du cycle hydrique n'a pas modifié ni l'accès, ni l'état des surfaces hydratables (Figure 5.7).



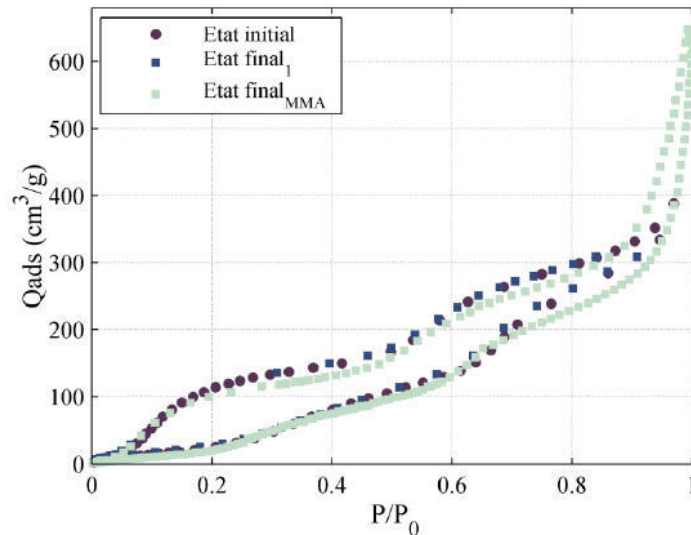


Figure 5.7 Isotherme d'adsorption/désorption à l'eau (303 K) de l'état final<sub>I</sub> hydraté par NaCl 10<sup>-4</sup> M et de l'état final<sub>MMA</sub> hydraté par du MMA en comparaison avec celui de l'état initial compacté.

### Résultats avec le MMA

L'hydratation par du MMA provoque peu de modifications de l'isotherme à l'azote par rapport à l'état initial compacté (Figure 5.6). Il y a toujours absence de microporosité, néanmoins la légère ouverture de la boucle d'hystérèse (type H4) indique une modification limitée de la texture des agrégats qui peut être mis en relation avec le gonflement des particules au sein des agrégats. En partant de l'état initial compacté avec empilement ordonné de particules limitant de fait le volume des pores inter-particulaires et en considérant que le MMA provoque simplement un gonflement interfoliaire uniquement (cf. paragraphe 1.5.2 et 4.1.2), ceci est en accord avec l'allure de l'isotherme obtenue.

Concernant l'isotherme de sorption à l'eau (Figure 5.7), il est quasiment superposable à celui de l'état initial et l'allure générale est similaire avec des ruptures de pente dans les mêmes domaines d'humidité relative. Ceci indique que l'hydratation au MMA n'a pas modifié ni l'état, ni accessibilité des surfaces hydratante par la molécule d'eau, même si la texture à l'azote est nettement différentes par rapport aux autres états finaux ayant été saturés à l'eau.

### Bilan

Par analyse de sorption à l'azote, des modifications des isothermes entre l'état initial sec et l'état final hydraté d'une éprouvette sont observées. Ceci se traduit par des modifications de la texture (augmentation de la mésoporosité et de la surface spécifique) qui s'expliquent par la ré-accessibilité à l'azote de certaines surfaces des particules. En outre, ces variations sont fonction de la nature du fluide, étant importantes lors d'une hydratation en solution aqueuse (NaCl 10<sup>-4</sup> M) et ayant observé par  $\mu$ CT une corrélation entre l'évolution de la pression de

gonflement et celle de la porosité inter-agrégats, les analyses sont poursuivies au niveau du pic et du creux de gonflement. Ceci n'est pas réalisé pour la sorption à l'eau comme aucune modification significative de l'état et de l'accessibilité des surfaces hydratables n'est notée. En particulier, les surfaces externes des particules mesurées dans les premiers stades d'hydratation ( $P/P_0 < 0,2$ ) sont équivalentes (superposition des isothermes) ce qui indique une relative constance de la taille des particules, notamment l'épaisseur, entre l'état initial et final du gonflement.

### 5.2.3 États intermédiaires

Au niveau du pic de gonflement, les isothermes à l'azote montrent une différence entre, d'une part, la partie inférieure de l'éprouvette qui a une isotherme semblable à celle de l'état final et, d'autre part, la partie supérieure de l'éprouvette qui a une isotherme plus proche de celle de l'état initial (Figure 5.8). D'ailleurs, dans la partie supérieure, la légère ouverture de la boucle d'hystérèse laisse penser que les particules des agrégats ont commencé à gonfler. La comparaison avec l'isotherme de l'éprouvette hydratée au MMA (Figure 5.6) suggère même que l'hydratation des particules est encore limitée à l'espace interfoliaire.

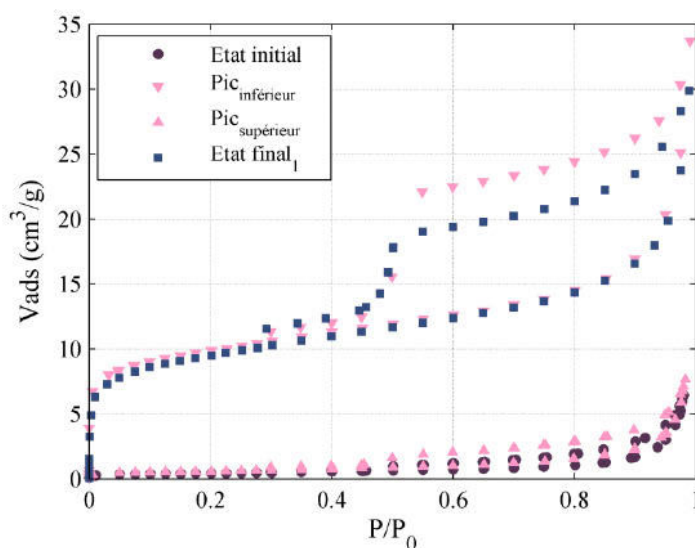


Figure 5.8 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) au niveau de l'état intermédiaire pic lors de l'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de l'état final<sub>I</sub> hydraté.

Au niveau du creux de gonflement, la partie inférieure de l'éprouvette a toujours une isotherme à l'azote superposable à celle de l'état final hydraté (Figure 5.9) ; l'isotherme au niveau de la partie supérieure n'est plus identique à celle de l'état initial, la surface spécifique et la quantité de mésopores ont augmenté. Associé à cela, l'ouverture plus marquée de la boucle d'hystérèse par rapport au Pic<sub>supérieur</sub> souligne que l'hydratation des particules est à un stade plus avancé qu'au niveau du pic dans la partie supérieure de l'éprouvette.

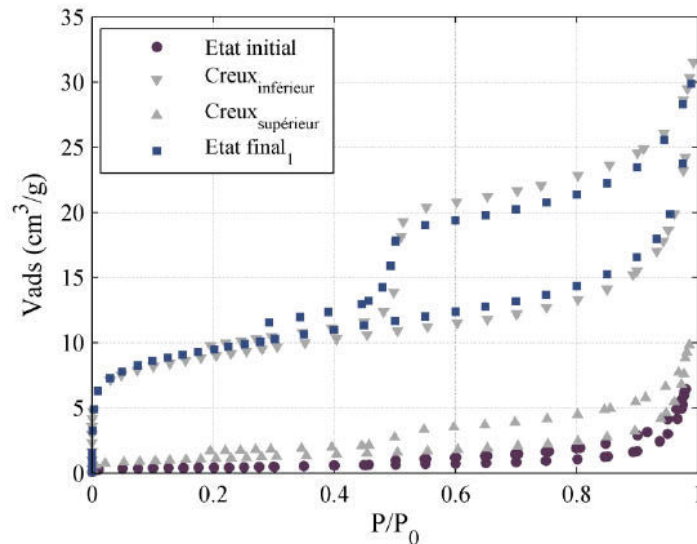


Figure 5.9 Isothermes d'adsorption/désorption à l'azote (77 K) au niveau de l'état intermédiaire creux lors de l'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  en comparaison avec ceux de l'état initial compacté et de l'état final<sub>1</sub> hydraté.

La section des éprouvettes réalisée au stade du pic et du creux de gonflement n'est pas quelconque. Elle est effectuée, autant que possible, au niveau du front entre une zone supérieure avec pores inter-agrégats identifiables et une zone inférieure sans pore. D'après les résultats, ceci permet bien d'observer un état textural différencié de l'éprouvette au cours de son hydratation. Les zones supérieures avec pores inter-agrégats identifiables en  $\mu\text{CT}$  sont associées à l'échelle particulaire à un état textural proche de celui observé à l'état initial sec. Au contraire, les parties inférieures sans pore inter-agrégats sont dans un état textural équivalent à celui observé sur l'ensemble du volume de l'éprouvette à l'état final.

#### 5.2.4 Résultats complémentaires et bilan

La Figure 5.10 résume les observations faites précédemment en présentant les valeurs de surfaces spécifiques totales et hors micropore calculées à partir des isothermes de sorption à l'azote en utilisant les formalismes BET (Brunauer et al., 1938) et t-plot (de Boer et al., 1966). L'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  se traduit par une modification texturale graduelle de l'éprouvette au cours du processus de gonflement. En effet, l'augmentation de la surface spécifique via une augmentation des volumes microporeux et mésoporeux indique une réorganisation texturale à l'échelle particulaire. Dans le cas de l'hydratation par du MMA, de par les propriétés de ce fluide qui n'engendrent que du gonflement cristallin, la réorganisation des particules les unes par rapport aux autres est beaucoup plus limitée.

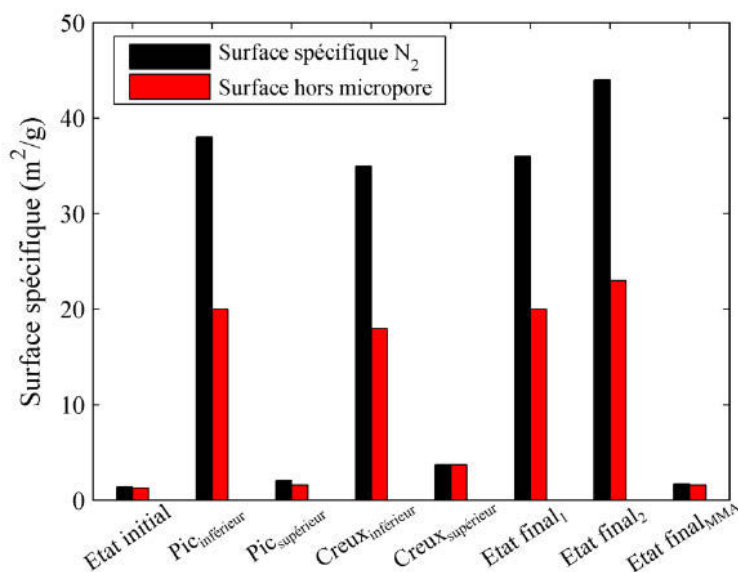


Figure 5.10 Évolution de la surface spécifique totale et hors micropore déduite des isothermes à l'azote aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.

Ces résultats d'adsorption de gaz peuvent être affinés par des expériences d'adsorption basse pression à l'argon. En effet, à partir de la dérivée de l'isotherme d'adsorption d'argon acquise dans le domaine des basses pressions relatives (avant l'établissement de la monocouche de gaz), il est possible de proposer une distinction des domaines qui correspond à l'adsorption sur les faces latérales des particules par rapport à ceux des faces basales. Il est alors possible d'estimer les dimensions des particules à partir d'un modèle simplifié de forme de particule. Pour calculer cela, la décomposition des isothermes dérivées expérimentales en isothermes dérivées théoriques est nécessaire pour estimer les surfaces basales et latérales ainsi que la surface spécifique totale. Les résultats de la décomposition pour chaque échantillon sont présentés en Annexe 2.

La comparaison des surfaces spécifiques totales calculées à partir des isothermes à l'azote à celles déduites des isothermes dérivées basse pression à l'argon montre que des différences existent entre les deux (Figure 5.11). Plus réduites dans le cas où l'hydratation des échantillons est plus avancée, les différences concernant les échantillons à l'état initial sec ou dans un état peu hydraté peuvent être importantes. Celles-ci s'expliquent en partie par le fait que les surfaces spécifiques mesurées sont faibles, ceci d'autant plus que la masse des prises d'essai est faible. Néanmoins, les surfaces recalculées à l'argon suivent la même tendance que celles calculées à l'azote (cf. paragraphe 5.2.2).

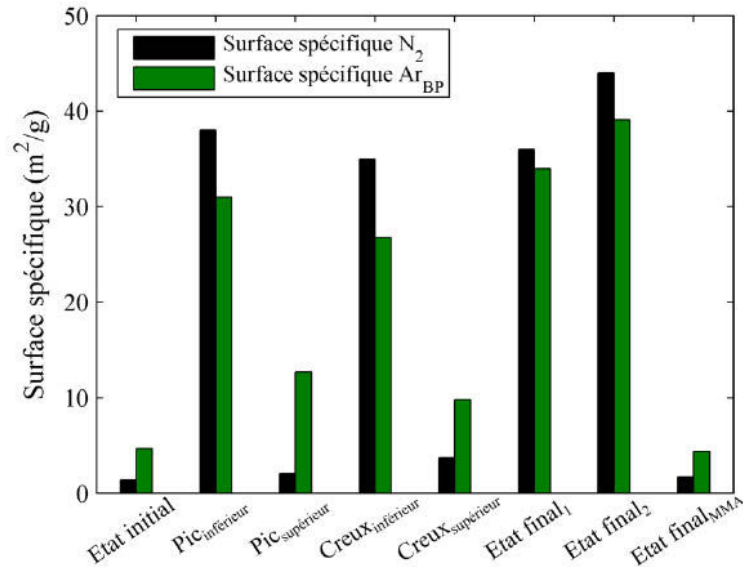


Figure 5.11 Comparaison entre les surfaces spécifiques calculées par adsorption à l'azote et par adsorption basse pression à l'argon aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.

Les surfaces latérales et basales sont déduites de la décomposition de l'isotherme dérivée à l'argon à partir de la somme de différentes isothermes dérivées théoriques (cf. Annexe 2). À partir des équations (2.9) et (2.10), les dimensions des particules (extension latérale, épaisseur, nombre de feuillets par particule) peuvent être calculées (Tournassat et al., 2003).

À l'état initial (Tableau 5.1), la dimension des particules, plusieurs microns en extension latérale pour un empilement équivalent à 167 feuillets, est plutôt cohérente avec l'état de l'éprouvette compactée et la forme des éléments constitutifs de la Kunipia-G qui font plusieurs dizaines de microns de long (cf. Chapitre 2). D'ailleurs, plus que de particules (dénomination sur la Figure 5.12 et le Tableau 5.1), il est probable que les objets décrits correspondent à un ensemble de particules bien ordonnées constituant un agrégat (cf. paragraphe 5.2.1). Ensuite au cours de l'hydratation et en fonction du type de fluide, les dimensions des objets observés évoluent : l'extension latérale diminue tout comme l'épaisseur. Lors de l'hydratation en solution aqueuse, la diminution de la taille des particules est progressive avec une dichotomie entre le haut et le bas de l'éprouvette jusqu'à atteindre un équilibre à l'état final avec une trentaine de feuillets par particule (Figure 5.12). Les dimensions finales des particules à l'état hydraté correspondent d'ailleurs à ce qui est calculé pour la Kunipia-G à l'état broyé (Tableau 5.1 et cf. paragraphe 2.1.3) renforçant le fait que les dimensions des particules à l'état sec compacté sont équivalentes à un empilement de plusieurs particules élémentaires d'une trentaine de feuillets. Dans le cas de l'hydratation au MMA, l'évolution est très limitée avec des dimensions proches de celles à l'état initial. Par exemple, l'épaisseur mesurée se traduit par un empilement estimé de 143 feuillets par particules indiquant le détachement d'une

particule élémentaire. Avec le MMA, l'empilement des particules par rapport à l'état initial sec compacté n'est pas modifié ce qui est bien en accord avec le fait que le MMA n'engendre que du gonflement cristallin.

En retenant l'hypothèse que les particules sont constituées de 34 feuillets en moyennes, alors il est possible de calculer le nombre de particules constituant un agrégat. Il est ainsi déduit qu'un agrégat est constitué de cinq particules élémentaires. En théorie et quel que soit le type de fluide utilisé lors de l'hydratation, ce nombre n'est pas censé varier au cours du gonflement mais plutôt l'organisation des particules les unes par rapport aux autres au sein de l'agrégat. Dans le cas d'une hydratation par une solution aqueuse, ce nombre diminue via une diminution du nombre de feuillets par particule sur la Figure 5.12 qui correspond plus justement à la représentation de la séparation des particules au sein de l'agrégat. Ceci se traduit sur les isothermes à l'azote par la présence de mésoporosité qui correspond en majeure partie à la porosité inter-agrégats. Avec le MMA, le nombre de feuillets par particule sur la Figure 5.12 varie peu ce qui montre la faible réorganisation des particules au sein de l'agrégat. Sur les isothermes de sorption à l'azote, il y a donc une présence de mésoporosité très limitée. Finalement, ces interprétations déduites à partir des isothermes basse pression à l'argon permettent d'affiner et confirmer les interprétations texturales déduites de l'évolution des isothermes conventionnelles à l'azote lors du gonflement à volume constant des éprouvettes.

Tableau 5.1 Paramètres déduits de la décomposition de l'isotherme dérivée à l'argon.

|                                  | Surface<br>latérale<br>$m^2/g$ | Surface<br>basale<br>$m^2/g$ | Extension<br>latérale<br>$nm$ | Epaisseur<br>$nm$ | Nombre de<br>feuillets par<br>particule |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|---|
| <b>Etat initial</b>              | 0,05                           | 4,6                          | 29520                         | 160               | 167                                     |
| <b>Pi<sub>inférieur</sub></b>    | 9,9                            | 21,1                         | 149                           | 35                | 36                                      |
| <b>Pi<sub>supérieur</sub></b>    | 0,7                            | 12                           | 2109                          | 62                | 65                                      |
| <b>Creux<sub>inférieur</sub></b> | 4,3                            | 22,5                         | 343                           | 33                | 34                                      |
| <b>Creux<sub>supérieur</sub></b> | 0,1                            | 9,7                          | 14760                         | 76                | 79                                      |
| <b>Etat final<sub>1</sub></b>    | 7,6                            | 26,4                         | 194                           | 28                | 29                                      |
| <b>Etat final<sub>2</sub></b>    | 18,1                           | 21,1                         | 82                            | 35                | 36                                      |
| <b>Etat final<sub>MMA</sub></b>  | 0,3                            | 5,4                          | 4920                          | 137               | 143                                     |
| <b>Kunipia-G<br/>broyée</b>      | 11,9                           | 24,0                         | 124                           | 31                | 32                                      |

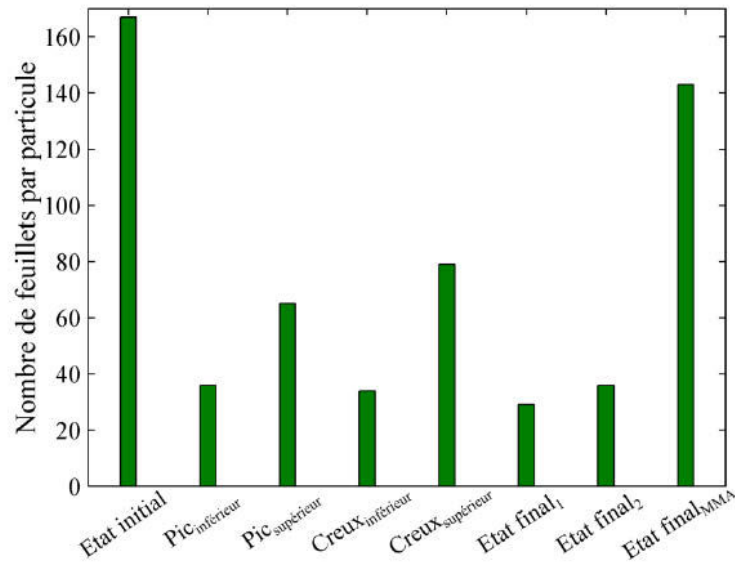


Figure 5.12 Nombre de feuillets par particule déduit à partir des isothermes basse pression à l'argon aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.

### 5.2.5 Discussion de la validité des mesures concernant la préparation des échantillons

Un questionnement peut apparaître concernant la validité des mesures d'adsorption de gaz : d'une part, les échantillons sont libérés de la contrainte les maintenant à volume constant, d'autre part la phase de lyophilisation peut également avoir une influence. L'impact de ce second facteur a fait l'objet d'une étude de sensibilité décrite ci-après.

Les échantillons étudiés ci-dessus ont subi une phase de lyophilisation consistant en une phase de congélation à l'azote liquide (77 K) durant 20 min puis mise sous vide. Cette technique de lyophilisation est comparée à une autre où l'échantillon est placé durant 18 heures au congélateur (255 K). La lyophilisation est également comparée à un autre mode de séchage (étuve à 378 K durant 48h). La comparaison est effectuée à partir des isothermes de sorption à l'azote après l'hydratation avec une solution de NaCl  $10^{-4}$  M durant 40 jours d'éprouvettes d'une masse volumique de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$ . D'ailleurs, les résultats des échantillons lyophilisés par congélation à la température de l'azote liquide correspondent aux échantillons Etat final<sub>1</sub> et Etat final<sub>2</sub> des figures précédentes.

Concernant la température de la lyophilisation, ce facteur ne semble pas avoir d'influence sur la texture de l'éprouvette observée à l'azote (Figure 5.13). En effet, la quantité de micropores et de mésopores est similaire, tout comme la forme de la boucle d'hystérèse (type H4). Pour le mode de séchage, il pourrait y avoir une très légère influence de ce facteur. L'isotherme de l'éprouvette séchée à l'étuve a un volume microporeux et mésoporeux comparable à ceux des échantillons lyophilisés, par contre la forme de la boucle d'hystérèse est sensiblement

différente (moins verticale dans le domaine des plus fortes pressions relatives) pouvant la qualifier de type H3. Cette variation de la forme d'hystérèse est donc due à une légère différence de la forme des pores. Néanmoins, étant donné la dispersion des mesures pour un même type d'échantillons (lyophilisation à 77 K) qui est équivalente à ce qui est observé ici entre les échantillons ayant subi la lyophilisation ou le séchage à l'étuve, l'effet mentionné est donc à relativiser.

Pour conclure, l'effet de la température de congélation ou du type de séchage des éprouvettes semble avoir un effet mineur sur l'analyse texturale des objets quantifiés par adsorption de gaz, autrement dit les pores inter-particulaires qui sont investigués par cette technique d'analyse. Par contre, l'influence du démantèlement des éprouvettes reste toujours à déterminer. Ainsi, pour confirmer ces résultats, une observation par microscopie en transmission est effectuée sur une éprouvette hydratée par NaCl  $10^{-4}$  M puis imprégnée, en restant à volume constant, dans du MMA.

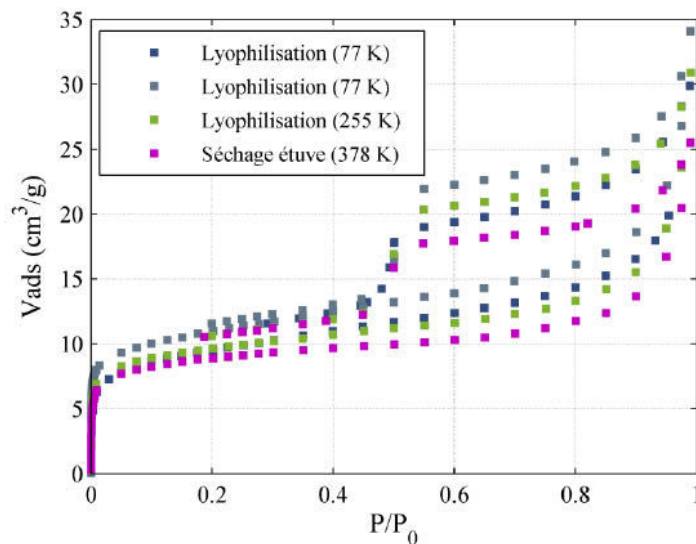


Figure 5.13 Comparaison des isothermes à l'azote pour des échantillons ayant subi deux températures différentes lors de la lyophilisation et un mode de séchage différent (étuve à 105 °C).

### 5.3 Observations complémentaires au MET de la porosité inter-particulaires

La lame observée au MET est extraite de l'éprouvette caractérisée au MEB dans le Chapitre 4. A partir de la zone amincie de la lame (Figure 5.14), différents clichés (Figure 5.15 et Figure 5.16) sont acquis permettant de caractériser qualitativement et quantitativement la texture à l'échelle des particules. Les numéros légendés sur les différents clichés correspondent aux éléments des images analysés de façon quantitative.



Comme les investigations menées au MEB, celles réalisées au MET ne sont pas représentatives de l'ensemble de la texture de l'éprouvette et viennent donc en complément des résultats d'adsorption de gaz afin de les conforter ou non.

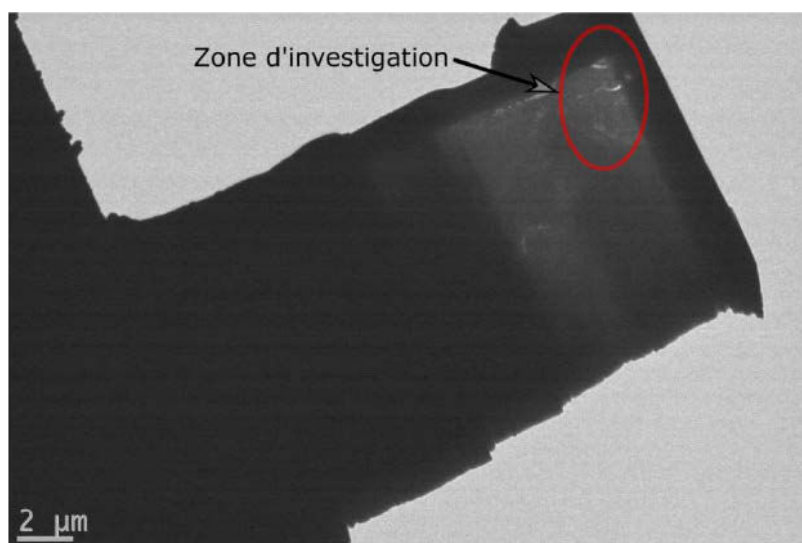


Figure 5.14 Localisation de la zone d'investigation de la lame au niveau de laquelle les images a, b, c, d, e, f des Figure 5.15 et Figure 5.16 ont été acquises.

### 5.3.1 Analyse qualitative

Le cliché a (Figure 5.15) permet de distinguer deux zones. Une première dans la partie droite de l'image où un enchevêtrement de plusieurs particules d'extension latérale variable est observable. Dans la partie plus à gauche, il est plus difficile d'identifier des éléments. Une raison possible à cela est l'orientation des éléments argileux sur la lame observée en 2D. Par conséquent, des clichés de meilleure résolution sont acquis dans la partie à droite seulement pour pouvoir mieux caractériser les différents éléments observés (Figure 5.16).

Généralement, la texture observée au MET est plutôt anisotrope avec un empilement des particules perpendiculairement à l'axe de compaction de l'éprouvette (clichés a, c, d et e). Parfois entre un empilement de plusieurs particules formant un agrégat, des pores inter-agrégats de forme lenticulaire plus ou moins ouverte sont identifiables (légendés IA). Lorsque l'extension d'ouverture des pores est moins importante ou que les pores sont situés dans un enchevêtrement de plusieurs particules qui semble former un agrégat, ces pores sont qualifiés de pores inter-particulaires (légendés IP). Ceci est par exemple le cas au niveau des particules numérotées 1 et 2 sur le cliché b ou encore sur le cliché c au niveau des particules 3-4 et 5-6, ou encore au milieu en bas de ce cliché où plusieurs particules à agrégat commun sont clairement identifiables. L'épaisseur de la lame et/ou son orientation sub-perpendiculaire par rapport aux particules ne permettent pas de distinguer individuellement les feuilletts, cependant

sur les clichés d et e centrés sur un agrégat, il est possible de discerner la limite entre l'empilement des particules. Cette délimitation suggère la présence de pores inter-particulaires de très faible ouverture.

Ce type de texture observé avec la Kunipia-G est semblable à ce qui est trouvé dans d'autres études par microscopie concernant la microtexture de matériaux smectitiques (Touret et al., 1990 ; Tessier et al., 1992 ; Tessier et al., 1998 ; Pusch, 1999 ; Pusch et Schomburg, 1999).

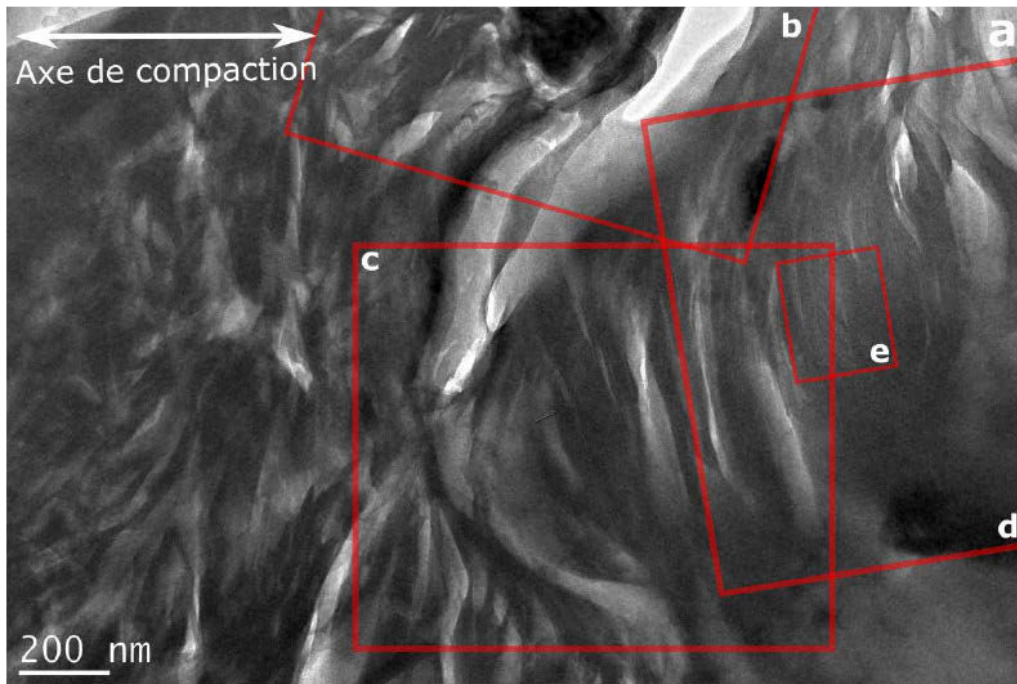


Figure 5.15 Vue d'ensemble de l'état de la texture au niveau d'une zone de la lame MET avec localisation de clichés acquis avec une meilleure résolution (clichés b, c, d et e).

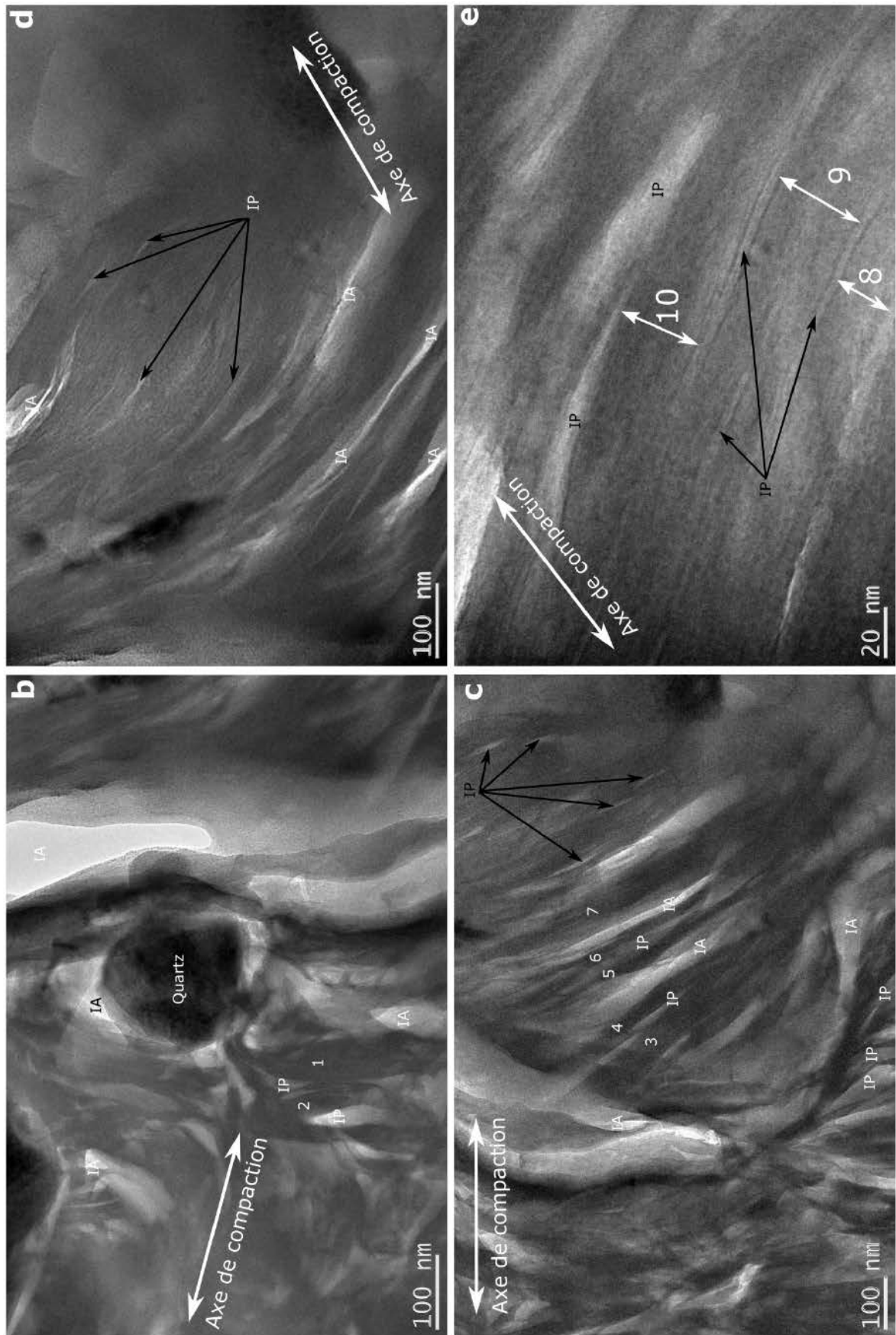


Figure 5.16 État de la texture à l'échelle particulaire par observation au MET. Annotations : IA = porosité inter-agrégats, IP = porosité inter-particulaires, 1 à 10 = numéro des particules mesurées (épaisseur et extension latérale si possible).

### 5.3.2 Analyse quantitative

Sur certaines des images (b, c et e), la dimension de certaines particules (éléments numérotés de 1 à 10), est mesurée (Tableau 5.2). Le nombre de feuillets par particule est déduit à partir de la mesure de son épaisseur et connaissant l'espacement interfoliaire induit par le MMA. Celui-ci vaut 1,71 nm pour la Kunipia-G d'après les mesures effectuées par DRX (Figure 4.2). D'après les calculs entrepris, la dimension moyenne d'une particule est de 40 nm d'épaisseur pour une extension latérale de 374 nm. Ceci correspond donc à un empilement moyen de 24 feuillets par particule. Les feuillets n'étant pas clairement discernables dans les particules, il pourrait être parfois possible qu'une particule soit constituée d'un ensemble de plusieurs particules, notamment pour les plus épaisses d'entre elles (éléments numérotés 1, 3 et 7).

Tableau 5.2 Dimensions et autres paramètres quantitatifs des particules mesurées sur les images MET b, d et f.

| Elément | Epaisseur<br><i>nm</i> | Extension latérale<br><i>nm</i> | Nombre de feuillets<br>par particule |
|---------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1       | 60                     | 263                             | 35                                   |
| 2       | 34                     | 137                             | 20                                   |
| 3       | 59                     | 453                             | 35                                   |
| 4       | 36                     | 356                             | 21                                   |
| 5       | 25                     | 449                             | 15                                   |
| 6       | 26                     | 424                             | 15                                   |
| 7       | 65                     | 533                             | 38                                   |
| 8       | 24                     |                                 | 14                                   |
| 9       | 39                     |                                 | 23                                   |
| 10      | 33                     |                                 | 20                                   |
| Moyenne | 40                     | 374                             | 24                                   |

## 5.4 Comparaison entre les observations faites par adsorption de gaz et au MET

### 5.4.1 Validité des mesures

Dans cette étude, la texture à l'échelle des particules est déduite par une mesure indirecte par adsorption de gaz ou par mesure directe lors d'acquisitions au MET. Chaque méthode présente ses avantages. L'adsorption de gaz permet d'observer les différents stades du gonflement contrairement à l'observation au MET où seul le stade final de gonflement l'est. Par contre, la préparation des échantillons pour l'adsorption de gaz nécessite des manipulations préalables à la conduite des mesures qui peuvent avoir une influence sur la texture analysée. L'effet du mode de séchage semble avoir peu d'impact à cette échelle d'observation (cf. paragraphe 5.2.5), il reste à vérifier celui engendré lorsque l'éprouvette est libérée de sa contrainte de confinement à volume constant. Pour cela, les dimensions des particules déduites à partir des

deux méthodes de mesure sont comparées dans ce paragraphe : le nombre de feuillets par particule (Figure 5.17) ainsi que l'extension latérale des particules (Figure 5.18). Les états comparables entre les deux techniques sont les différents états hydratés par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  ( $\text{Pic}_{\text{inférieur}}$ ,  $\text{Creux}_{\text{inférieur}}$ ,  $\text{Etat final}_1$ ,  $\text{Etat final}_2$ ,  $\text{Etat final}_{\text{MET}}$  (moyenne du Tableau 5.2)).

Concernant le nombre de feuillets par particule, il est très similaire entre les deux techniques : environ 25-35 feuillets constituent chaque particule (Figure 5.17). Pour l'extension latérale, une variabilité est observée pour les résultats d'adsorption de gaz qui sont compris entre 100 et 400 nm (Figure 5.18). Avec l'éprouvette imprégnée au MMA, l'extension latérale des quelques éléments mesurés est de 374 nm. En s'affranchissant quelque peu, de la représentativité des mesures effectuées sur la petite surface de la lame MET, les dimensions de particules mesurées par les deux méthodes d'investigation sont de même ordre de grandeur. Par conséquent, la caractérisation complémentaire menée au MET permet de valider les mesures faites par adsorption de gaz en excluant à ce stade de la comparaison une influence induite par la libération de la contrainte de confinement avant de sécher l'échantillon.

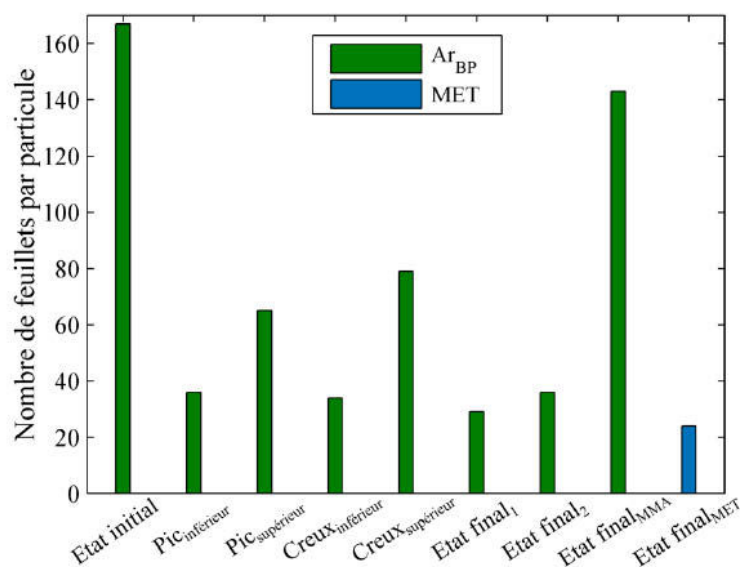


Figure 5.17 Comparaison de nombre de feuillets par particules déduit par adsorption de gaz basse pression à l'argon et par observation au MET aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.

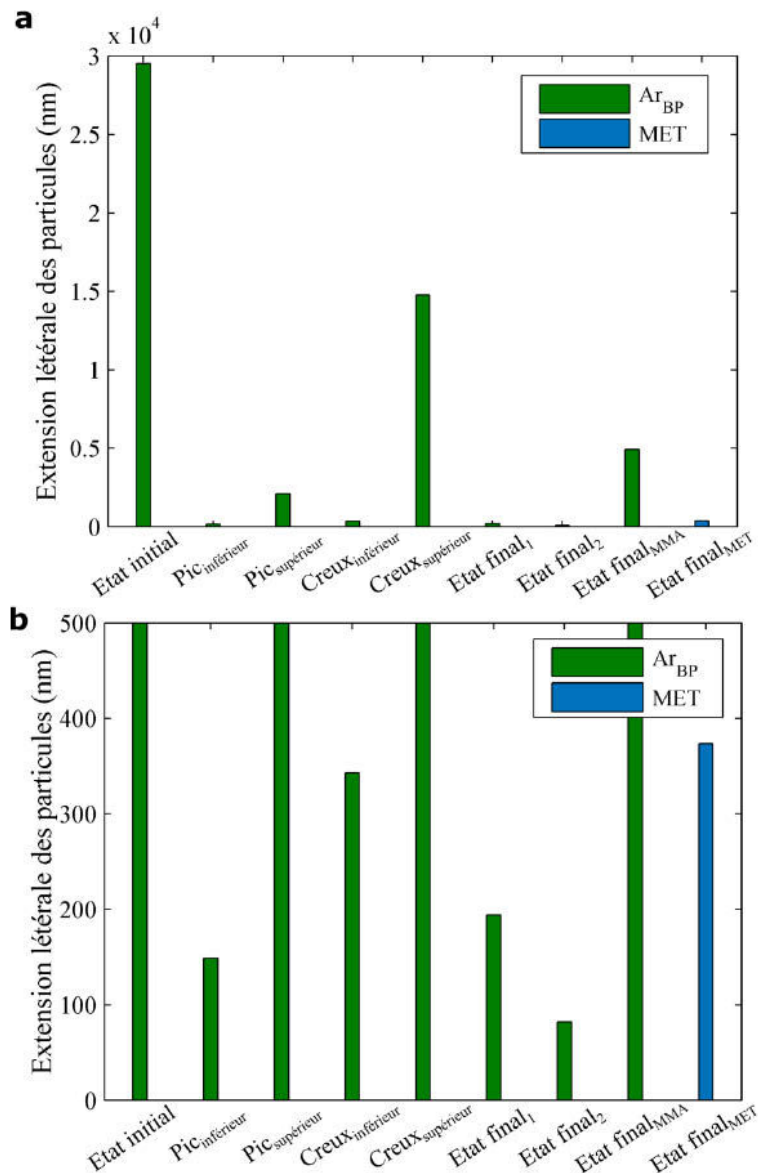


Figure 5.18 (a et b) Comparaison de l'extension latérales des particules entre les mesures déduites par adsorption de gaz basse pression à l'argon et par observation au MET aux différents stades du gonflement définis sur la Figure 5.1.

#### 5.4.2 Évolution texturale des agrégats au cours de l'hydratation

Par adsorption de gaz, l'hydratation en solution aqueuse ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ) de la Kunipia-G compactée provoque la réapparition graduelle de mésoporosité à partir de l'hydratation d'une éprouvette par sa face inférieure. Celle-ci s'explique, à partir d'un état initial sec compacté avec empilement de plusieurs particules au sein d'un agrégat, par leur réagencement mutuel créant des pores inter-particulaires. D'ailleurs, à l'état final hydraté, la corrélation entre deux types d'adsorption de gaz ( $\text{N}_2$  et  $\text{Ar}_{\text{BP}}$ ) mène à la conclusion que la réorganisation des agrégats aboutit à séparer les différentes particules le constituant, sans globalement faire varier le nombre de feuilletts formant chaque particule.

Les acquisitions au MET sont un apport supplémentaire sur l'état de la texture à l'état final hydraté. Ils montrent des particules séparées par des pores lenticulaires dont plusieurs forment des agrégats plus ou moins distinguables (Figure 5.15 et Figure 5.16). Par ailleurs, la taille de ces particules est tout à fait compatible avec ce qui est déduit par adsorption de gaz. Par conséquent, en solution aqueuse ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ), la réorganisation des agrégats semble bien due à la réorganisation des particules en leur sein, sans fractionnement supplémentaire des particules en particules plus petites.

L'observation d'un échantillon hydraté par du MMA n'a pas été possible au MET, mais, à ce stade de l'interprétation, la comparaison entre adsorption de gaz et MET étant satisfaisante pour les échantillons hydratés par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ , les interprétations texturales déduites par adsorption de gaz concernant l'échantillon hydraté au MMA semblent tout à fait plausibles. Autrement dit, les agrégats gardent le même aspect textural qu'à l'état initial sans réorganisation majeure des particules lors du gonflement au MMA.

## 5.5 Conclusion

L'étude de la texture des éprouvettes à l'échelle particulaire par adsorption de gaz et investigations au MET complète celle menée par  $\mu\text{CT}$  et au MEB. À l'échelle particulaire, une différence d'évolution des agrégats (empilement de particules) est observée entre l'hydratation par une solution aqueuse ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ) qui aboutit à la séparation des particules avec création de pores inter-particulaires, hydratation par du MMA où seul un gonflement interfoliaire a lieu sans modification de l'espacement entre particules. Pour rappel dans le Chapitre 4, une diminution en taille et en proportion de la porosité inter-agrégats est observée et l'intensité de cette diminution est fonction du fluide employé lors de l'hydratation. Avec une solution aqueuse, les pores inter-agrégats ont une taille qui devient inférieure à  $1 \mu\text{m}$  tandis qu'avec le MMA cette taille reste pour une partie des pores supérieure à  $5 \mu\text{m}$ . Par conséquent, les résultats à l'échelle particulaire sont en adéquation avec les observations texturales faites par  $\mu\text{CT}$  et au MEB dans le chapitre précédent. Par ailleurs, la gravimétrie d'adsorption d'eau a démontré que les évolutions texturales observées à partir de l'état initial compacté sont dues à une hydratation uniforme de l'ensemble des surfaces hydratables du matériau comme les échantillons analysés ont conservé leur capacité d'hydratation en sous saturation.

Dans le prochain chapitre, l'ensemble des résultats obtenus dans le Chapitre 4 et dans le Chapitre 5 à différentes échelles d'observation sont synthétisés avant de les discuter.





## Chapitre 6 Synthèse des résultats et discussion

Cette partie a pour objectif de synthétiser l'ensemble des données obtenues aux différentes échelles d'observation avant de conclure sur les liens entre processus de réorganisation des particules argileuses et le développement de la pression de gonflement lorsqu'une smectite compactée est hydratée à volume constant. Les différents résultats obtenus dans l'étude proposée sont tout d'abord synthétisés. Ensuite, cette synthèse permet d'introduire les questionnements qui sont traités dans la discussion.

### 6.1 Bilan des résultats obtenus aux différentes échelles d'observation

Ce paragraphe synthétise les résultats obtenus aux différentes échelles d'investigation en séparant le cas des éprouvettes hydratées par des solutions aqueuses de NaCl, du cas où elles sont hydratées par du MMA. L'ensemble des expériences a été mené avec des éprouvettes ayant la même masse volumique sèche à partir d'un état initial sec compacté. Ceci engendre une texture spécifique à la Kunipia-G où les particules des agrégats sont finement accolées (cf. paragraphe 5.2.4) maximisant le volume et la taille des pores inter-agrégats (Figure 4.3).

Lors d'une hydratation par une solution aqueuse et ce quelle que soit la force ionique (NaCl  $10^{-4}$  M ou NaCl  $10^{-1}$  M), un profil non monotone de gonflement est observé avec un pic au bout du 20% du temps nécessaire pour atteindre le plateau de stabilisation (Figure 4.11). Néanmoins, plus la force ionique est faible et plus la pression de gonflement est élevée. À cela est associée une diminution graduelle de la taille des pores inter-agrégats au-delà d'une taille de 5  $\mu\text{m}$  (Figure 4.12, Figure 4.13 et Tableau 4.6). Le passage du pic de gonflement intervient lorsque cette diminution atteint les 2/3 de la hauteur de l'éprouvette. La pression de gonflement augmente à nouveau après le creux lorsque sur toute la hauteur de l'éprouvette les pores ont alors une taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . La caractérisation complémentaire au MEB d'une

épreuve hydratée par NaCl  $10^{-4}$  M montre que les structures constituant les pores inter-agrégats peuvent être qualifiées de structures en nid d'abeille (Figure 4.17) dont la taille est inférieure au micron (Figure 4.19). La poursuite de l'étude à l'échelle des particules par adsorption de gaz et au MET révèle une modification texturale graduelle sur la hauteur de l'éprouvette au cours du gonflement (mise en évidence dans le cas de NaCl  $10^{-4}$  M). Une réorganisation des agrégats consécutive aux réagencement des particules les unes par rapport aux autres est observée (Figure 5.6, Figure 5.8 et Figure 5.9). Plus précisément, à partir d'agrégats constitués de l'empilement de particules d'une trentaine de feuillets le gonflement des agrégats aboutit à l'individualisation des particules qui sont alors séparées par des pores inter-particulaires (Figure 5.16 et Figure 5.17). Par conséquent, le gonflement des agrégats semble directement en lien avec le devenir des pores inter-agrégats dont la taille et la proportion diminuent au fur et à mesure que les particules se réorganisent au sein des agrégats pour former des structures en nid d'abeille.

Lorsque l'hydratation est réalisée avec du MMA, la pression de gonflement atteint très rapidement une valeur stabilisée supérieure à celle obtenue avec les solutions aqueuses de NaCl (Figure 4.11). Concernant l'état textural à l'état final lorsque la pression de gonflement est stabilisée, il est caractérisé par la présence de pores inter-agrégats dont la quantité et la taille ont diminué par rapport à l'état initial, tout en restant détectable par  $\mu$ CT (Figure 4.12, Figure 4.13 et Tableau 4.6). À l'échelle particulaire, seul un gonflement des particules induit par le MMA a lieu. Les particules ne s'écartent pas les unes des autres au sein des agrégats ce qui se reflète par une proportion très limitée de pores inter-particulaires (Figure 5.6), de manière générale l'empilement de particules à l'état initial sec compacté n'est pas modifié par le gonflement induit par le MMA (Figure 5.12). Justement, cette réorganisation limitée des particules et donc des agrégats expliquerait la diminution limitée en proportion et en taille de la porosité inter-agrégats.

En résumé (Figure 6.1), en fonction de la nature des fluides, des différences sont observées sur l'évolution de la pression de gonflement et sur l'évolution texturale à l'échelle de la porosité inter-agrégats et à l'échelle particulaire. D'ailleurs, l'évolution de la pression de gonflement et l'évolution texturale semblent corrélées. Ceci est notamment bien mis en évidence dans le cas des éprouvettes hydratées par NaCl  $10^{-4}$  M et par du MMA pour lesquelles la microtexture évolue de manière différente menant à deux types de profil de pression de gonflement.

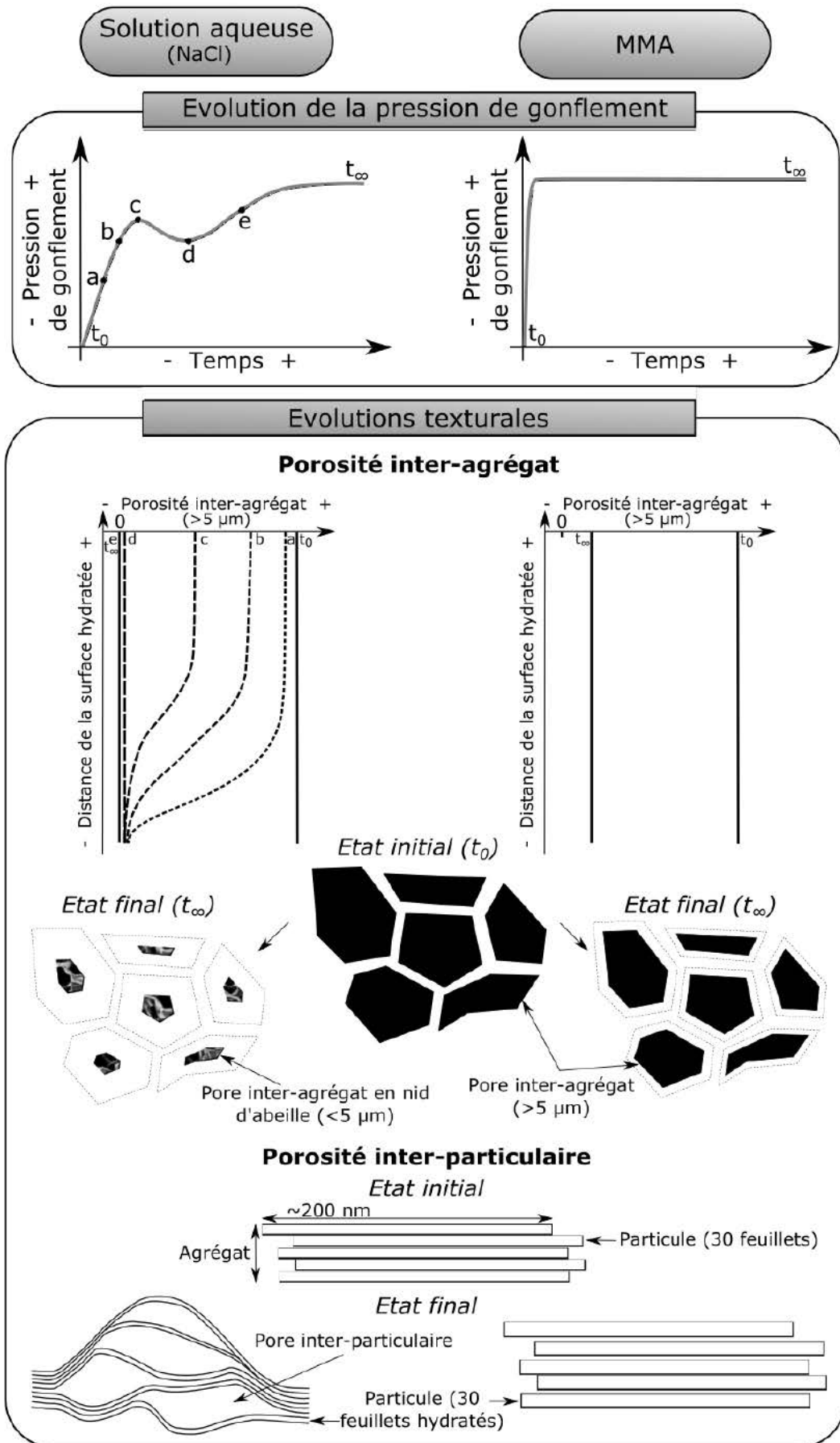


Figure 6.1 Schéma récapitulatif de l'évolution du gonflement aux différentes échelles d'observation investiguées.

À partir des différents résultats obtenus lors de cette étude (cf. synthèse de la Figure 6.1), plusieurs questions se posent et font l'objet des différents paragraphes de discussion qui suivent :

- quels mécanismes permettent d'expliquer les évolutions texturales différenciées mises en évidence avec NaCl  $10^{-4}$  M (indirectement NaCl  $10^{-1}$  M) et le MMA ?
- comment la réorganisation de la texture est-elle en lien avec l'évolution de la pression de gonflement ?

## 6.2 Mécanismes responsables de la réorganisation texturale

Dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1), et notamment dans le paragraphe 1.2, sont évoqués les deux processus responsables du gonflement à l'échelle particulière, à savoir le gonflement cristallin et le gonflement osmotique. Ce second phénomène qui intervient dans les domaines inter-particulaires et interfoliaire est d'ailleurs celui qui induit le fractionnement des particules (Norrish, 1954 ; Suzuki et al., 2005 ; Holmboe et al., 2012). À partir de cette hypothèse, il est intéressant de voir comment ces deux processus permettent d'expliquer les résultats texturaux obtenus aux différentes échelles d'observations. À cet égard, le modèle de Liu (2013) introduit dans le paragraphe 1.4.1 est utilisé avec la Kunipia-G pour quantifier la contribution de ces deux processus dans la réorganisation texturale observée dans le cas d'hydratation avec NaCl  $10^{-4}$  M, NaCl  $10^{-1}$  M et du MMA.

Pour rappel, avec le modèle de Liu, la pression de gonflement est évaluée comme étant la somme d'au plus trois composantes attractives et répulsives en fonction de la masse volumique sèche considérée : la pression cristalline  $P_{CSS}$  (équation (1.2), pression répulsive), la pression osmotique de double couche diffuse  $P_{DDL}$  (équation (1.5), pression répulsive) et la pression de van der Waals  $P_{vdW}$  (équation (1.6), pression attractive). La Figure 6.2a présente les résultats fournis par le modèle dans le cas d'une hydratation par une solution de NaCl  $10^{-4}$  M. En considérant la pression de gonflement stabilisée à la masse volumique sèche de travail de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$ , la pression osmotique (2,66 MPa) représente la part majoritaire de la pression de gonflement totale (3,02 MPa), la pression cristalline est minoritaire (0,88 MPa). Il est intéressant de déterminer quelle part représente la composante cristalline et la composante osmotique dans le cas de NaCl  $10^{-1}$  M et du MMA.

La pression cristalline est calculé à partir d'une loi de décroissance exponentielle déterminée à partir de l'isotherme de sorption et qui ne dépend pas de la force ionique. Les paramètres présents dans l'étude de Liu (2013) pour une montmorillonite sodique (tableau 4 de l'étude en

question) sont utilisés dans le cas de la Kunipia-G (Figure 6.2a). Avec le MMA, l'isotherme avec ce gaz n'a pu être déterminée. Par conséquent, la comparaison est effectuée à partir de la pression osmotique qui dépend d'un paramètre clé, la longueur de Debye  $\kappa$  (équation (1.7)), la contribution de la pression cristalline est ensuite estimée par calcul. Concernant la longueur de Debye, elle est fonction de la constante diélectrique des fluides considérés et elle est 12 fois moins grande pour le MMA que pour l'eau (6,32 par rapport à 78,54, cf. Tableau 1.5).

La pression de gonflement totale obtenue expérimentalement à l'état stabilisé (Figure 4.11a) est comparée à la pression osmotique calculée avec le modèle de Liu dans les trois cas d'hydratation considérés à la masse volumique sèche de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$  (Figure 6.2b et Tableau 6.1). Dans le cas de  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  et  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ , la pression osmotique calculée vaut 2,66 MPa et 2,16 MPa respectivement, ce qui est quasiment égal à la pression de gonflement totale (calculée ou mesurée). Avec le MMA, la pression osmotique calculée est d'un ordre de grandeur inférieur à ce qui est calculé avec NaCl. Par rapport à la pression de gonflement mesurée (3,15 MPa), cette valeur est négligeable (0,41 MPa) et sa contribution est même nulle car les forces attractives de van des Waals sont du même ordre de grandeur (0,52 MPa).

De ces résultats issus du modèle de Liu, il en est déduit que la pression osmotique est le processus moteur de la pression de gonflement dans le cas des solutions aqueuses de NaCl, tandis que c'est la pression cristalline qui est le phénomène majeur dans le cas du MMA à la masse volumique sèche considérée ( $1,40 \text{ Mg/m}^3$ ). L'existence de ces deux processus mis en regard avec les résultats expérimentaux décrivant la texture permettent d'émettre des hypothèses sur les évolutions observées (Figure 6.1) :

- en solution aqueuse, la réorganisation des agrégats induite par la pression osmotique explique la formation des structures en nid d'abeille réduisant la taille des pores inter-agrégats. Lorsque la force ionique augmente ( $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ ), la formation des pores en nid d'abeille n'a pas été mise en évidence mais comme aucune variation majeure n'est observée en  $\mu\text{CT}$  et comme la pression osmotique est encore prépondérante d'après le modèle de Liu, il est probable que ce type de structures se mette également en place.
- avec le MMA, les interactions attractives de van der Waals contrebalançant les forces osmotiques répulsives, ceci explique l'absence de réorganisation particulière au sein des agrégats. Par contre, la pression cristalline engendrée par l'hydratation des espaces interfoliaires des particules provoque le gonflement des agrégats et donc la diminution limitée en taille et en proportion de la porosité inter-agrégats.

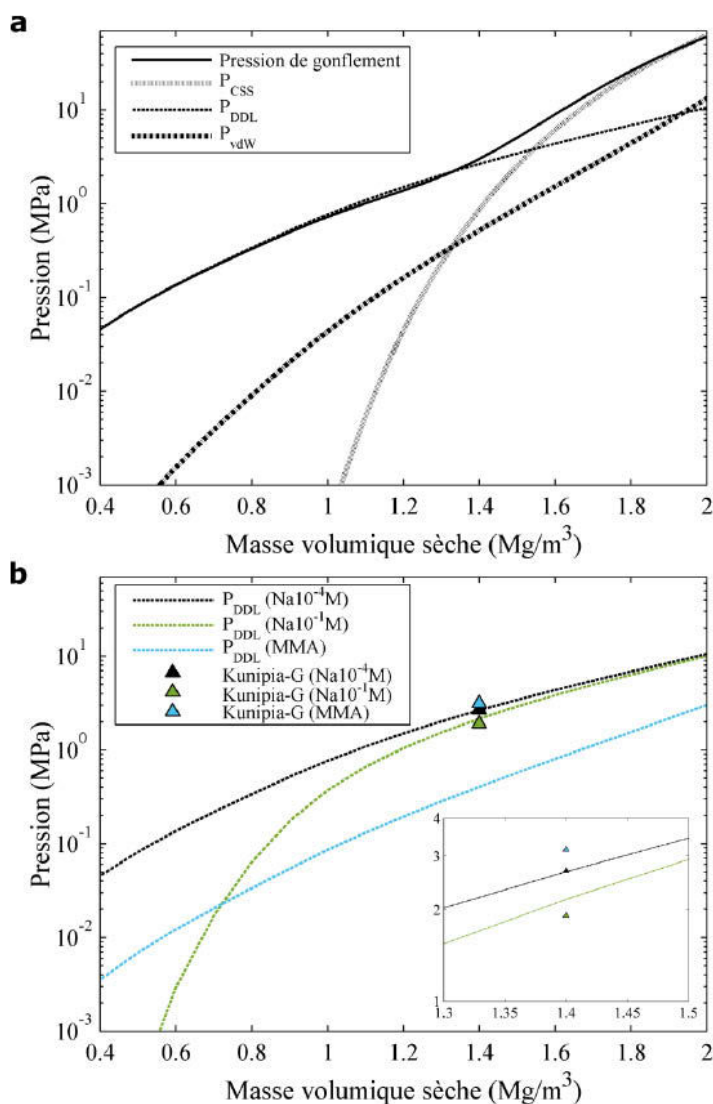


Figure 6.2 (a) Détermination de la pression de gonflement, de la pression cristalline  $P_{CCS}$ , de la pression osmotique  $P_{DDL}$  et de la pression de van der Waals  $P_{vdW}$  avec le modèle de Liu, les paramètres sont adaptés à la Kunipia-G lors d'une hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ . (b) Comparaison de la pression de gonflement mesurée expérimentalement avec la composante osmotique du gonflement calculée grâce au modèle de Liu lors d'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  et MMA.

Tableau 6.1 Valeurs de pression de gonflement et des différentes composantes calculées à partir du modèle de Liu en comparaison à la pression de gonflement mesurée expérimentalement.

|                                  | Valeurs calculées à partir du modèle de Liu<br>(MPa) |           |           | Valeurs expérimentales<br>(MPa) |       |
|----------------------------------|--|-----------|-----------|---------------------------------|-------|
|                                  | $P_{CCS}$  | $P_{DDL}$ | $P_{vdW}$ | $P_g$                           | $P_g$ |
| $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ | 0,88   | 2,66      | 0,52      | 3,02                            | 2,68  |
| $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ | 0,88   | 2,16      | 0,52      | 2,52                            | 1,91  |
| MMA                              | 3,26 <sup>1</sup>                                    | 0,41      | 0,52      | -                               | 3,15  |

De tels types de résultats expérimentaux sur l'évolution de la porosité inter-agrégats et la réorganisation des particules ont été évoqués dans la bibliographie (paragraphe 1.3.7) et le

<sup>1</sup> Valeur calculée à partir de l'équation (1.14) en utilisant la valeur de pression de gonflement mesurée expérimentalement.

fractionnement des particules sur des échantillons compactés a été mis en évidence lors de gonflement en volume libre (Saiyouri et al., 2004) ou contraint (Perdrial et Warr, 2011). Néanmoins, dans le cas de l'étude de Perdrial et Warr (2011), une diminution du nombre de feuillettes par particules est mis en évidence avec une MX80, tandis que dans notre étude, le nombre de feuillettes par particule semble rester constant au cours du gonflement ce qui indiquerait que les forces osmotiques ne se mettent en place que dans le domaine inter-particulaires avec la Kunipia-G.

Ce fractionnement des particules nous amène à discuter de la façon dont le modèle de Liu est défini. À la masse volumique sèche considérée dans l'étude ( $1,40 \text{ Mg/m}^3$ ) lors d'une hydratation par NaCl, le gonflement cristallin et le gonflement osmotique se mettent en place avec des particules comprenant 1,5 feuillettes. Au regard des résultats expérimentaux acquis par adsorption de gaz et au MET, ceci ne semble pas en adéquation avec la taille des particules déduites (trentaine de feuillettes), ni d'ailleurs avec celles observées dans les travaux de Perdrial et Warr (2011) (7 feuillettes par particules à partir de l'hydratation d'un état sec).

Finalement, les processus de gonflements cristallin et osmotique sont directement corrélés à l'état final de la texture à différentes échelles d'observation (particule, agrégat, porosité inter-agrégats).

### **6.3 Lien entre réorganisation de la texture et évolution de la pression de gonflement**

L'objet du prochain paragraphe est de voir comment les réorganisations texturales et donc le gonflement cristallin et osmotique sont en lien avec l'évolution de la pression de gonflement.

#### **6.3.1 Réorganisation texturale et type de profil de gonflement**

Lorsque l'éprouvette est hydratée avec le MMA, la pression de gonflement augmente pour atteindre une valeur stabilisée. À cela est associée une faible réorganisation des particules au sein des agrégats ce qui limite la diminution en proportion et en taille des pores inter-agrégats (Figure 6.1). Cette situation, hormis la cinétique en fonction du temps, est comparable à ce qui est observé lorsque des éprouvettes sont hydratées à une humidité relative donnée (Likos et Wayllace, 2010 ; Tang et al., 2011). La pression de gonflement augmente sans diminuer et dans le même temps une diminution limitée de la porosité inter-agrégats est observée. Le point commun entre l'hydratation en phase vapeur et avec le MMA est que ces deux types d'hydratation induisent uniquement du gonflement cristallin. Le MMA provoque une hydratation des feuillettes équivalente à un état compris entre 2W et 3W (Figure 4.2), tandis que

l'hydratation en phase vapeur est équivalente à un état 1W, 2W ou 3W en fonction de l'humidité relative du milieu (cf. paragraphe 1.2.1). Étant donnée la configuration de l'œdottomomètre et les propriétés d'hydratation du MMA, cela était un moyen plus aisé de procéder à l'hydratation avec du MMA qu'en phase vapeur. À noter que lorsque le MMA a été utilisé pour des éprouvettes déjà hydratées par NaCl, la réorganisation texturale a déjà eu lieu et le MMA vient donc figer cette texture réorganisée.

Lors d'une hydratation par une solution de NaCl, la pression de gonflement a un profil de gonflement non monotone associée à une réorganisation texturale graduelle (Figure 6.1). En se plaçant au niveau du pic de gonflement, une différence d'évolution texturale existe entre bas et haut de l'éprouvette. La partie supérieure de l'éprouvette semble être, dans une certaine mesure, dans un état textural comparable à celui observé à l'état final stabilisé pour une éprouvette hydratée par du MMA, autant d'après les acquisitions tomographiques (Figure 4.12) que par adsorption de gaz (Figure 5.6 et Figure 5.8). Ceci suggère donc que la partie supérieure est probablement soumise à une hydratation en phase vapeur. Par contre dans la partie inférieure, on se retrouve dans la situation où la réorganisation texturale est à un stade avancé impliquant le gonflement osmotique. L'existence de deux régimes d'hydratation au cours du gonflement entre haut et bas d'une éprouvette est un phénomène également suggéré par Pusch et Yong (2003). Une fois le creux de gonflement atteint, la texture est devenue homogène, hormis éventuellement à l'extrémité supérieure de l'éprouvette. Par conséquent, d'après les observations expérimentales, il peut en être déduit que l'éprouvette est soumise à deux régimes d'hydratation différents qui impliquent une réorganisation texturale graduelle et un profil de gonflement non monotone.

Les résultats expérimentaux montrent que l'évolution de la pression de gonflement est en lien direct avec celle de la microstructure qui n'est pas forcément homogène au sein de l'éprouvette du fait des processus de gonflement mis en jeu (cristallin et/ou osmotique). Dans le cas du profil non monotone de gonflement, il semble donc intéressant d'étudier si l'occurrence du pic, du creux et du plateau est quelconque ou non et d'observer un lien potentiel avec l'état textural à ces instants donnés.

### **6.3.2 Réorganisation texturale et cinétique du gonflement**

Une comparaison de la cinétique du gonflement d'éprouvettes bentonitiques hydratées par des solutions aqueuses (eau distillé ou NaCl  $10^{-4}$  M) est effectuée à partir des résultats expérimentaux de cette étude et de données de la bibliographie. Notre essai de référence correspond à l'éprouvette d'une masse volumique sèche de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par NaCl



$10^{-4}$  M dans l'œdomètre A (Figure 3.15) comme la comparaison est notamment effectuée avec des éprouvettes de bentonite de Géorgie (bentonite-G) dans ce même dispositif (Yigzaw et al., 2016). Pour s'affranchir de la dimension des éprouvettes, les profils de gonflement sont normalisés comme précédemment par rapport au temps nécessaire pour atteindre l'état stabilisé et par rapport à la pression de gonflement stabilisée. En effet, dans leurs études, Imbert et Villar (2006) et Gens et al, (2011) montrent qu'à masse volumique sèche équivalente, l'occurrence du pic et celle du plateau, ainsi que leurs intensités (pression de gonflement) sont influencées par la hauteur des éprouvettes (cf. Annexe 1 pour plus de détails).

Sur la Figure 6.3, les profils de gonflement présentent des variabilités par rapport aux valeurs relatives de pression de gonflement qui peuvent s'expliquer par la nature des matériaux (type, proportion de matériau gonflant), la masse volumique sèche des essais par exemple. Par contre, concernant la cinétique, elle est plutôt équivalente pour l'ensemble des essais, à savoir que le pic intervient au plus tard à un temps équivalent à 20% du temps nécessaire pour atteindre le plateau de stabilisation. Par conséquent, l'occurrence du pic, du creux et du plateau n'interviennent pas de façon quelconque au cours du temps. Par ailleurs, les profils enregistrés avec d'autres matériaux que la Kunipia-G à des masses volumiques sèches proches ou non de celle de travail ( $1,40 \text{ Mg/m}^3$ ) montrent que la masse volumique sèche n'est pas un facteur influant sur l'occurrence du pic, du creux et du plateau.

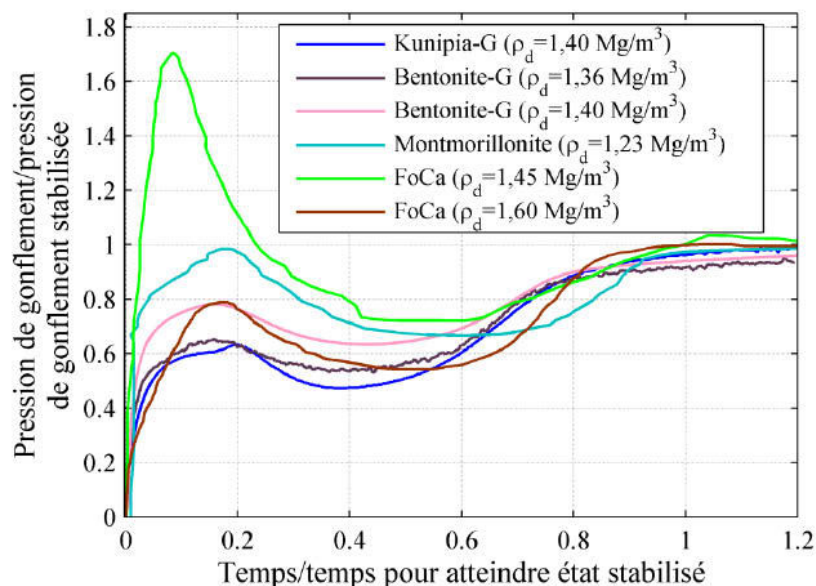


Figure 6.3 Comparaison de l'évolution de la pression de gonflement normalisée de matériaux bentonitiques à différentes masses volumiques sèches (Kunipia-G (cette étude), bentonite-G (Yigzaw et al., 2016), montmorillonite (Harjupatana, 2014 ; Harjupatana et al., 2015), FoCa (Gens et al., 2011)).

Dans le paragraphe 6.3.1, il est montré que l'évolution de la texture semble corrélée à l'évolution de la pression de gonflement. La question se pose donc de savoir si l'état de la texture d'une éprouvette permet d'expliquer l'occurrence du pic et du creux lorsque le profil est non monotone. Un moyen d'évaluer l'état de la texture peut être de déterminer le profil de teneur en eau de l'éprouvette (Ye et al., 2009 ; Wang et al., 2013 ; Harjupatana et al., 2015).

Dans leur étude, Harjupatana et al. (2015) déduisent le profil de teneur en eau d'une éprouvette à partir d'acquisition par  $\mu$ CT. L'éprouvette étudiée de 17 mm de diamètre et 10 mm de hauteur a une masse volumique de  $1,23 \text{ Mg/m}^3$  et une teneur en eau initiale d'environ 7%. Les résultats déduits des acquisitions tomographiques montrent qu'au niveau du pic le front d'hydratation atteint un peu plus du tiers de la hauteur de l'éprouvette et au niveau du creux, le front a quasiment atteint le haut de l'éprouvette (Figure 6.4). Dans le cas de l'éprouvette d'une masse volumique sèche de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ , lorsque le pic de gonflement intervient alors le front de séparation entre la partie inférieure correspond à  $1/3$  de la hauteur de l'éprouvette et au niveau du creux de gonflement, le front n'est plus présent comme la texture réorganisée est homogène.

De cette comparaison, il semblerait que l'état textural soit en relation directe avec l'occurrence du pic, du creux et du plateau de pression de gonflement. Ce résultat semble plutôt cohérent car la vitesse d'hydratation d'une éprouvette n'est pas quelconque et dépend des caractéristiques de transfert hydrique du matériau. Dans le cas d'un matériau gonflant, les capacités de transfert hydrique (coefficient de diffusion, conductivité hydraulique) varient au cours du gonflement du fait de la réorganisation texturale (Yong et Mohamed, 1992 ; Ye et al., 2009 ; Wang et al., 2013).

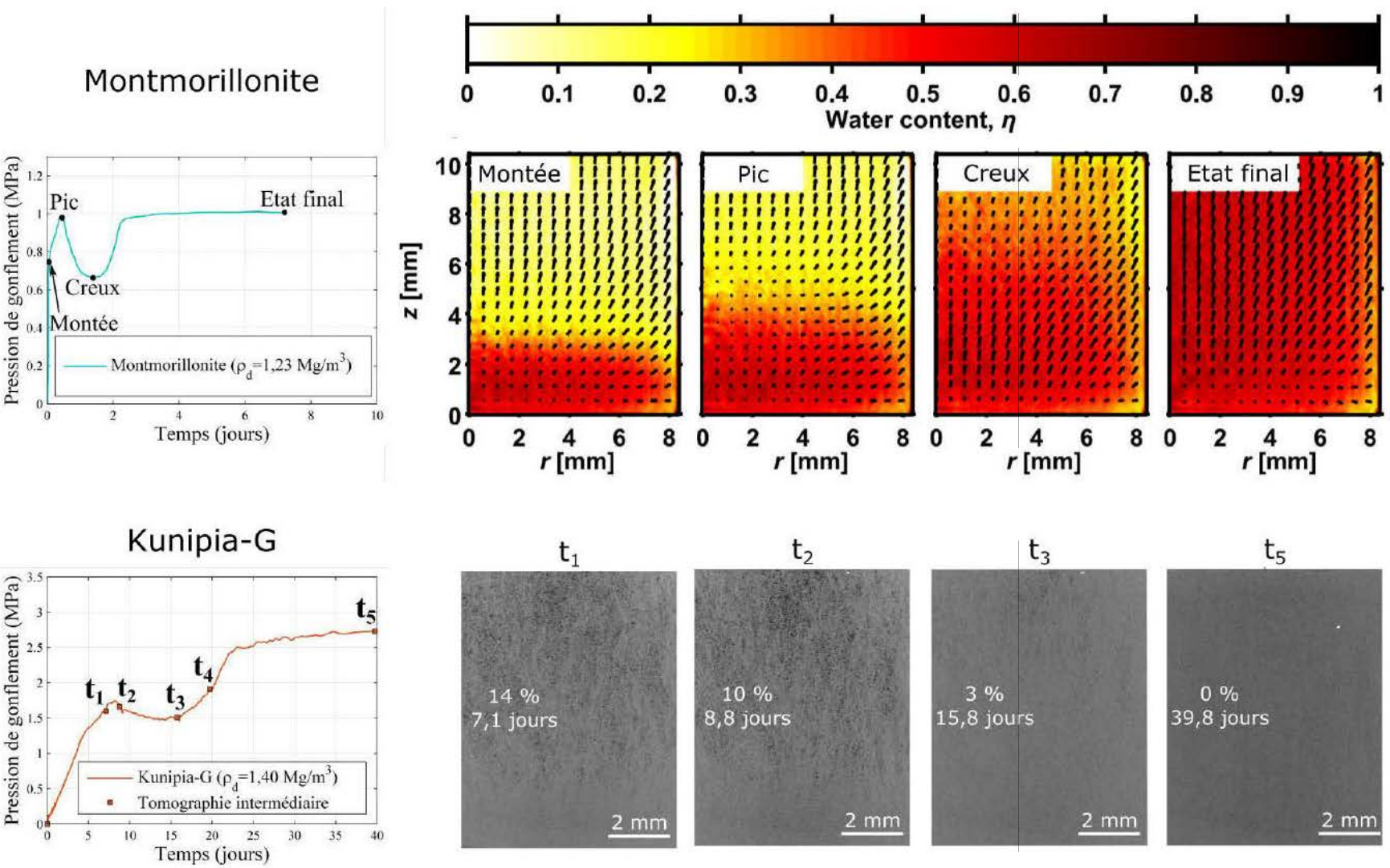


Figure 6.4 Comparaison entre la pression de gonflement et la progression d'un front reflétant l'état textural des échantillons étudiés (front textural dans le cas de la Kunipia-G et front d'hydratation avec la montmorillonite (Harjupatana et al., 2015)).

Si les caractéristiques hydriques varient au cours du gonflement, c'est donc du fait de la réorganisation des particules/agrégats et justement Pusch (1992) explique que cette dernière opère de par la modification des propriétés mécaniques du matériau. Ainsi, la résistance au cisaillement diminue lorsque l'hydratation des particules/agrégat a lieu d'où l'apparition du pic de gonflement à un moment donné. Le modèle de Barcelone pour les sols gonflants BExM prend en compte à la fois l'évolution des propriétés mécaniques et hydriques du matériau et dans une étude, Gens et al. (2011) l'utilisent pour modéliser l'évolution de la porosité inter-agrégats en fonction de la pression de gonflement (cf. paragraphe 1.4.2). L'essai considéré concerne une éprouvette de FoCa à une masse volumique sèche de  $1,45 \text{ Mg/m}^3$  (courbe de pression de gonflement présentée sur la Figure 6.3).

L'évolution de la porosité est progressive au cours du gonflement et atteint une proportion à l'état final de 25% (Figure 6.5). La comparaison de l'évolution de la porosité inter-agrégats entre les données modélisées pour la FoCa et les données expérimentales obtenues par  $\mu\text{CT}$  avec l'éprouvette de Kunipia-G de masse volumique  $1,40 \text{ Mg/m}^3$  hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  est présentée sur la Figure 6.5. L'évolution de la porosité au cours du temps à différentes hauteurs de l'échantillon (bas, milieu, haut) est comparable entre les deux essais, néanmoins l'amplitude de la diminution est différente. Une explication permettant de comprendre cette différence est la minéralogie de ces deux matériaux. La FoCa est constituée à 45% seulement de matériau gonflant (beidellite), le reste étant principalement de la kaolinite, contrairement à la Kunipia-G qui contient 95% de montmorillonite. Une autre explication évoquée dans le paragraphe 1.4.2 est la définition du modèle et notamment celle de la fonction d'interaction entre les déformations élastiques de la macrostructure et les déformations plastiques de la microstructure.

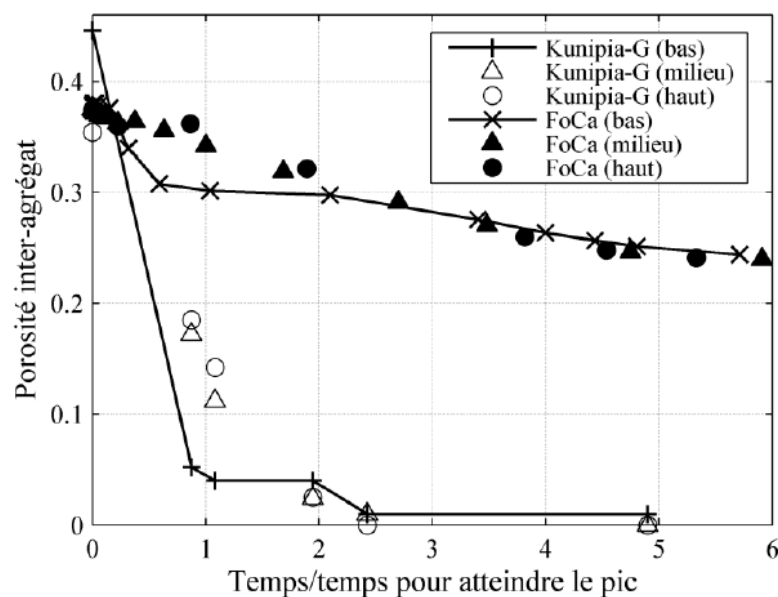


Figure 6.5 Diminution de la porosité inter-agrégats au cours du gonflement à différentes hauteurs de l'échantillon entre des données expérimentales (Kunipia-G) et des données modélisées (FoCa) par Gens et al. (2011).

## 6.4 Conclusion

Par le recouplement des résultats expérimentaux du suivi multi-échelles du gonflement et des données de la bibliographie, il est mis en évidence le caractère couplé du gonflement entre différentes échelles. Ainsi, l'évolution de la pression de gonflement est directement liée aux évolutions texturales qui varient elles-mêmes en fonction de la nature des fluides utilisés lors de l'hydratation. Les phénomènes osmotiques sont un processus clés dans l'évolution de la pression de gonflement en solution aqueuse (NaCl) puisqu'ils induisent une réorganisation texturale plus poussée que lors d'une hydratation en phase vapeur seule (équivalent à l'hydratation induite par le MMA). Le réarrangement des particules/agrégat est tel qu'il provoque une diminution en proportion et en taille des pores inter-agrégats qui se ré-agencent en structures qualifiées de nid d'abeille. Ces évolutions graduelles sont en corrélation directe avec l'évolution non monotone de la pression de gonflement. La comparaison des données expérimentales avec des données modélisées par le modèle BExM montrent une bonne concordance ce qui pourrait être lié à la définition du modèle qui prend en compte les évolutions des paramètres mécaniques et hydriques au cours du gonflement.

Les résultats quantitatifs sur la structure des agrégats et des particules sont des éléments à prendre en considération à l'avenir dans les modèles de mesure de la pression de gonflement à l'état stabilisé (par exemple, modèle de Liu (2013)) car les valeurs utilisées dans ces modèles

diffèrent des données expérimentales qui suggèrent un milieu plus hétérogène que ce que les modèles considèrent.

Enfin, dans cette étude, le MMA a été utilisé pour ces propriétés qui engendrent un gonflement comparable à ce qui intervient en phase vapeur. Les avantages qui ont été trouvés à l'utiliser, sont que le dispositif expérimental s'adaptait mieux à l'hydratation au MMA qu'à celle en phase vapeur et qu'il était ensuite possible de figer la texture pour des investigations microscopiques. Finalement, à partir des évolutions texturales et de la pression de gonflement, ceci a permis de mieux comprendre celles observées dans le cas d'une hydratation par une solution aqueuse.

## Conclusion générale et perspectives

Les argiles gonflantes de par leur nature particulière (capacité de gonflement et de rétention élevée, faible perméabilité) sont des matériaux privilégiés dans les problématiques de stockage de déchets (ménagers, toxiques, nucléaires). Néanmoins, lors de la réhydratation, les propriétés de ces matériaux peuvent évoluer ce qui amène à mieux appréhender les processus induisant les modifications observées. L'étude proposée a ainsi consistée en un suivi multi-échelles du processus de gonflement en assurant un suivi de la pression de gonflement macroscopique associé à une caractérisation dynamique de la porosité. Pour aider à la compréhension des évolutions observées, les propriétés des fluides utilisés lors de l'hydratation ont été modifiées.

La synthèse bibliographique a permis une mise en évidence de la nature couplée du gonflement de ce type de matériau en identifiant les différentes échelles d'observation auxquelles les phénomènes d'hydratation se manifestent en allant de la microstructure (feuillelet, particule, agrégat) à la pression de gonflement macroscopique. Une partie des conclusions déduites sur les phénomènes de gonflement des argiles ayant pu être obtenues sur différents échantillons, l'étude proposée a consisté à suivre l'évolution multi-échelles d'un matériau gonflant au cours de son hydratation en limitant au maximum les artéfacts engendrés par des mesures à différentes échelles d'observation. Dans le même temps, la nature des fluides utilisés lors de l'hydratation a été modifiée comme celle-ci influe sur les phénomènes de gonflement cristallin et osmotique se développant à l'échelle interfoliaire pour en observer les effets sur la pression de gonflement et sur la microstructure à différentes échelles d'observation.

Dans un second temps, les caractéristiques du matériau d'étude, une smectite japonaise (Kunipia-G), ont été déterminées afin de connaître précisément son état initial pour ensuite

pouvoir en observer les évolutions. Ces analyses ont montré que la Kunipia-G présentait les caractéristiques d'une smectite de type montmorillonite avec des traces d'impuretés (quartz, carbonates). Par ailleurs, le choix de ce matériau a été fait car la phase argileuse de smectite n'était pas interstratifiée ce qui a par la suite facilité l'interprétation de calculs théoriques de pression de gonflement à partir d'un modèle prédictif.

Dans le troisième chapitre, la stratégie expérimentale permettant le suivi multi-échelle du gonflement en milieu contraint a été présentée. Celle-ci visait au suivi de la pression de gonflement en milieu contraint de la Kunipia-G en corrélation avec les évolutions microstructurales observées à différentes échelles pour des éprouvettes d'une masse volumique sèche initiale de  $1,40 \text{ Mg/m}^3$ . Ceci a été rendu possible par le développement d'une cellule œdométrique dédiée (œdo-tomomètre), permettant de coupler les mesures de pression de gonflement et l'acquisition simultanée de la microstructure en 3D par  $\mu\text{CT}$ . Cette cellule a également été conçue pour l'injection des différents solvants utilisés lors de l'hydratation (solution aqueuse de NaCl, solvant organique de MMA). Des techniques expérimentales additionnelles (adsorption de gaz, MEB, MET) ont ensuite été utilisées pour compléter à plus petites échelles les données de la microstructure obtenues par  $\mu\text{CT}$ . Enfin, l'étape de validation du fonctionnement de l'œdo-tomomètre a démontré que les mesures de pression de gonflement mesurées étaient conformes à celle obtenues par un dispositif classiquement utilisé et que la continuité du processus de gonflement avait lieu malgré les différentes étapes intermédiaires d'acquisition tomographique.

Le suivi de la pression de gonflement a ainsi montré que les évolutions enregistrées sont liées aux types de solutions utilisées et leur impact sur la microstructure au cours de l'hydratation (Chapitre 4, Chapitre 5 et Chapitre 6). Notamment, lors de l'hydratation par une solution aqueuse (NaCl) ou par un solvant organique (MMA), des différences dans l'évolution de la pression de gonflement et de la porosité à différentes échelles sont observées. Celles-ci s'expliquent par les propriétés d'hydratation de ces fluides à l'échelle du feuillet qui induisent une pression qualifiée de cristalline (au niveau de l'espace interfoliaire et une pression osmotique (au niveau de la double couche diffuse) supplémentaire pour des solutions aqueuses. D'ailleurs, concernant le profil de gonflement non monotone observé lors de l'hydratation par une solution aqueuse (NaCl), cette cinétique serait due à la réorganisation graduelle de la porosité sur la hauteur de l'éprouvette, avec la partie inférieure saturée en eau où le gonflement osmotique intervient et la partie supérieure où la pression de vapeur saturante induit uniquement une pression cristalline. Cette hypothèse s'appuie sur l'évolution de la



pression de gonflement obtenu avec le MMA qui est un solvant organique induisant uniquement une pression cristalline (interfoliaire). La cinétique observée correspond également à la proportion de matériau totalement réorganisé. Néanmoins, quel que soit le fluide employé lors de l'hydratation, un état d'équilibre est atteint au bout d'un temps variable avec une stabilisation de la pression de gonflement et un état textural homogène sans présence de gel.

Le travail effectué offre une caractérisation assez complète aux différentes échelles d'observation des éprouvettes hydratés par les différentes solutions ( $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  et MMA). Cependant, pour  $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$  plus particulièrement, la caractérisation pourrait être poursuivie à l'échelle particulaire par adsorption de gaz et au MET et, à l'échelle des pores inter-agrégats au MEB. Ceci permettrait de vérifier si l'évolution de la porosité inter-agrégat observée par  $\mu\text{CT}$ , similaire à celle de l'éprouvette hydratée par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ , l'est également à l'échelle des particules. De plus, pour aussi vérifier que l'occurrence du pic, du creux et du plateau de pression de gonflement ne sont pas quelconques par rapport à la réorganisation texturale, il serait envisageable d'effectuer des essais à une masse volumique sèche plus élevée que celle utilisée durant l'ensemble de l'étude multi-échelles ou d'augmenter la taille des éprouvettes. Également, pour s'assurer de l'interaction des processus de gonflements cristallin et osmotique évoqués pour expliquer la réorganisation texturale en lien avec le gonflement macroscopique non monotone lors d'une hydratation par une solution aqueuse, des expériences complémentaires pourraient être réalisées en hydratant en phase vapeur ou travaillant avec une Kunipia-G divalente.

Finalement, cette étude a permis de mieux appréhender les phénomènes impliqués lors du gonflement à volume constant d'une éprouvette en associant l'évolution macroscopique à l'évolution de la porosité à différentes échelles. Concernant l'évolution non monotone de la pression de gonflement observée, elle est liée à la réorganisation progressive de particules/agrégats possible à des masses volumiques sèches intermédiaires lorsqu'une quantité suffisante de pores inter-agrégats est présente. D'ailleurs, au vu des résultats présentés concernant l'évolution de la pression de gonflement avec la bentonite de Géorgie, il pourrait être intéressant d'appliquer la méthode proposée dans cette étude à la bentonite de Géorgie en améliorant la définition des images obtenues par  $\mu\text{CT}$  afin d'observer soit la réorganisation de la porosité, soit la progression du front d'hydratation. D'un point de vue de la problématique du stockage de déchets nucléaires, ces évolutions transitoires des bentonites observées sur des échantillons de laboratoire sont à prendre en compte in-situ compte tenu des temps plus longs

nécessaires pour atteindre un état final stabilisé et comme des hétérogénéités plus importantes peuvent exister. Par exemple, dans les systèmes in-situ, au niveau des joints des briques compactées ou entre les zones plus ou moins denses d'un mélange poudre/pellets, la continuité des processus de réorganisation du matériau ne sera pas uniforme laissant parfois place à la formation de gel qui ne présente pas les mêmes propriétés que le reste du matériau.

## Bibliographie

- AFNOR, 1995. Essai de gonflement à l'oedomètre - Détermination des déformations par chargement de plusieurs éprouvettes - XP P94-091.
- Agus, S., Schanz, T., 2008. A method for predicting swelling pressure of compacted bentonites. *Acta Geotech.* 3, 125-137.
- Alonso, E.E., Gens, A., Josa, A., 1990. A constitutive model for partially saturated soils. *Géotechnique* 40, 405-430.
- Alonso, E.E., Vaunat, J., Gens, A., 1999. Modelling the mechanical behaviour of expansive clays. *Engineering Geology* 54, 173-183.
- Andra, 2009. JALON 2009 HA-MAVL - Options de conception du stockage en formation géologique profonde, pp. 1-113.
- ASTM, 2002. Standard Test Method for One-Dimensional Consolidation Properties of Soils D2435-02, p. 10.
- ASTM, 2014. Standard Test Methods for One-Dimensional Swell or Collapse of Soils D4546 - 14, p. 10.
- Aylmore, L., Quirk, J., 1962. The structural status of clay systems, *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Ninth National Conference on Clays and Clay Minerals*. Elsevier, p. 104.
- Aylmore, L.A.G., Quirk, J.P., 1959. Swelling of Clay-Water Systems. *Nature* 183, 1752-1753.
- Bailey, S., 1988. Hydrous phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy* 19, 1-725.
- Bardot, F., Villiéras, F., Michot, L.J., Francois, M., Gérard, G., Cases, J.M., 1998. High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations assessment of surface energetic properties. *Journal of Dispersion Science and Technology* 19, 739-759.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373-380.
- Bérend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, I.A., Thomas, F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> - exchanged forms. *Clays and Clay Minerals* 43, 324-336.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Handbook of clay science. Newnes.

- Besson, G., Decarreau, A., Manceau, A., Sanz, J., Suquet, H., 1990. Organisation interne du feuillet. Matériaux argileux: structures, propriétés et applications. In: Decarreau A (ed) Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 5-25.
- Bihannic, I., 1998. Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite, Physique des matériaux. Université d'Orléans (France), p. 175.
- Bihannic, I., Tchoubar, D., Lyonnard, S., Besson, G., Thomas, F., 2001. X-Ray Scattering Investigation of Swelling Clay Fabric: 1. The Dry State. *Journal of Colloid and Interface Science* 240, 211-218.
- Bishop, A.W., Blight, G., 1963. Some aspects of effective stress in saturated and partly saturated soils. *Géotechnique* 13, 177-197.
- Blackmore, A.V., Miller, R.D., 1961. Tactoid Size and Osmotic Swelling in Calcium Montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal* 25, 169-173.
- Blackmore, A.V., Warkentin, B.P., 1960. Swelling of Calcium Montmorillonite. *Nature* 186, 823-824.
- Blumstein, A., 1965. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 3, 2653-2664.
- Blumstein, A., Malhotra, S.L., Watterson, A.C., 1970. Polymerization of monolayers. V. Tacticity of the insertion poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8, 1599-1615.
- Bolt, G.H., 1956. Physico-Chemical Analysis of the Compressibility of Pure Clays. *Géotechnique* 6, 86-93.
- Bossa, N., Chaurand, P., Vicente, J., Borschneck, D., Levard, C., Aguerre-Chariol, O., Rose, J., 2015. Micro- and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste. *Cement and Concrete Research* 67, 138-147.
- Bradley, W., Grim, R., Clark, G., 1937. A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Zeitschrift für Kristallographie* 97, 216-222.
- Brandenburg, U., Lagaly, G., 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science* 3, 263-279.
- Brown, G., Brindley, G., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 361-410.
- Brun, E., Vicente, J., Topin, F., Occelli, R., 2008. IMorph: A 3D morphological tool to fully analyse all kind of cellular materials. *Cellular Metals for Structural and Functional Applications*.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 2004. Physicochemical properties of bentonite: effect of the exchangeable cations. PP. 40-47 in: FEBEX II Project. THG laboratory experiments (T. Missana, editor). *Publicación Técnica ENRESA* 9, 2004.
- Cadene, A., Durand-Vidal, S., Turq, P., Brendle, J., 2005. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 719-730.
- Cases, J.-M., Villiéras, F., Michot, L., 2000. Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. I. Connaissance des propriétés structurales, texturales et

- superficielles des solides. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331, 763-773.
- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730-2739.
- Cases, J.M., Berend, I., Francois, M., Uriot, J.P., Michot, L.J., Thomas, F., 1997. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite; 3, The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Ba<sup>3+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals* 45, 8-22.
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25, 475-481.
- Chen, J., Cushman, J.H., Low, P., 1990. Rheological behavior of Na-montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration. *Clays and Clay Minerals* 38, 57-62.
- Chipera, S.J., Carey, J.W., Bish, D.L., 1998. Controlled-humidity XRD analyses: application to the study of smectite expansion/contraction, *Advances in X-ray Analysis*. Springer, pp. 713-722.
- Cui, Y., Loiseau, C., Delage, P., 2002. Microstructure changes of a confined swelling soil due to suction controlled hydration, *Proceedings of the 3rd International Conference on Unsaturated Soils (UNSAT 2002)*, Recife, Brésil. Sous la direction de J. FT Jucá, TMP de Campos et FAM Marinho, pp. 593-598.
- Cui, Y.J., Tang, A.M., Loiseau, C., Delage, P., 2008. Determining the unsaturated hydraulic conductivity of a compacted sand-bentonite mixture under constant-volume and free-swell conditions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S462-S471.
- Cuisinier, O., Masrouri, F., Pelletier, M., Villieras, F., Mosser-Ruck, R., 2008. Microstructure of a compacted soil submitted to an alkaline plume. *Applied Clay Science* 40, 159-170.
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A., Osinga, T.J., 1966. Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 21, 405-414.
- Delage, P., Lefebvre, G., 1984. Study of the structure of a sensitive Champlain clay and of its evolution during consolidation. *Canadian Geotechnical Journal* 21, 21-35.
- Delage, P., Marcial, D., Cui, Y., Ruiz, X., 2006. Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach. *Géotechnique* 56, 291-304.
- Desrues, J., Chambon, R., Mokni, M., Mazerolle, F., 1996. Void ratio evolution inside shear bands in triaxial sand specimens studied by computed tomography. *Géotechnique* 46, 529-546.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villieras, F., Masrouri, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Applied Clay Science* 31, 76-84.
- Devineau, K., Bihannic, I., Villieras, F., Montargès-Pelletier, E., Maddi, S., Barrés, O., Pelletier, M., Razafitianamaharavo, A., Michot, L., Jdid, E.A., 2005. Compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. *Laboratoire Environnement et Minéralurgie*.
- Di Maio, C., 1996. Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects. *Géotechnique* 46, 695-707.

- Di Maio, C., Fenellif, G.B., 1994. Residual strength of kaolin and bentonite: the influence of their constituent pore fluid. *Géotechnique* 44, 217-226.
- Di Maio, C., Santoli, L., Schiavone, P., 2004. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state. *Mechanics of Materials* 36, 435-451.
- Dixon, D.A., Graham, J., Gray, M.N., 1999. Hydraulic conductivity of clays in confined tests under low hydraulic gradients. *Canadian Geotechnical Journal* 36, 815-825.
- Dixon, D.A., Gray, M.N., Hnatiw, D., 1992. Critical gradients and pressures in dense swelling clays. *Canadian Geotechnical Journal* 29, 1113-1119.
- Djéran-Maigre, I., Tessier, D., Grunberger, D., Velde, B., Vasseur, G., 1998. Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction. *Marine and Petroleum Geology* 15, 109-128.
- Eslami, H., 2014. Comportement thermo-hydrromécanique des sols au voisinage des géo-structures énergétiques, Mécanique - Génie civil. Université de Lorraine, Nancy.
- Eypert-Blaison, C., Villieras, F., Michot, L.J., Pelletier, M., Humbert, B., Ghanbaja, J., Yvon, J., 2002. Surface heterogeneity of kanemite, magadiite and kenyaite: a high-resolution gas adsorption study. *Clay Minerals* 37, 531-542.
- Farmer, V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical society, London.
- Ferrage, E., 2004. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00 $\ell$  de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, p. 335.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005a. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90, 1358-1374.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist* 92, 1731-1743.
- Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Lanson, B., 2005b. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2797-2812.
- Fredlund, D.G., Rahardjo, H., 1993. Soil mechanics for unsaturated soils. John Wiley & Sons.
- Fripiat, J.J., Jelli, A., Poncelet, G., André, J., 1965. Thermodynamic Properties of Adsorbed Water Molecules and Electrical Conduction in Montmorillonites and Silicas. *The Journal of Physical Chemistry* 69, 2185-2197.
- Fukushima, Y., 1984. X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.* 32, 320.
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C.I., Mazurier, A., Pret, D., Borschneck, D., Montouillout, V., Gaucher, E.C., Claret, F., 2012. In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in a deep disposal context. *American Journal of Science* 312, 314-356.

- Gaboreau, S., Prêt, D., Tinsau, E., Claret, F., Pellegrini, D., Stammose, D., 2011. 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. *Applied Geochemistry* 26, 2159-2171.
- Gaboreau, S., Robinet, J.-C., Prêt, D., 2016. Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. *Microporous and Mesoporous Materials* 224, 116-128.
- Gajo, A., Loret, B., 2007. The mechanics of active clays circulated by salts, acids and bases. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55, 1762-1801.
- Garitagoitia Cid, A., Rosenkranz, R., Zschech, E., 2015. Optimization of the SEM Working Conditions: EsB Detector at Low Voltage. *Advanced Engineering Materials*, n/a-n/a.
- Gattermann, J., Wittke, W., Erichsen, C., 2001. Modelling water uptake in highly compacted bentonite in environmental sealing barriers. *Clay Minerals* 36, 435-446.
- General Electric, 3D-Computertomographie (Cone beam): - Principles of Operation - Technology - Company - phoenix|x-ray.
- Gens, A., Alonso, E.E., 1992. A framework for the behaviour of unsaturated expansive clays. *Canadian Geotechnical Journal* 29, 1013-1032.
- Gens, A., Valleján, B., Sánchez, M., Imbert, C., Villar, M., Van Geet, M., 2011. Hydromechanical behaviour of a heterogeneous compacted soil: experimental observations and modelling. *Géotechnique* 61, 367-386.
- Gillott, J.E., 1979. Fabric, composition and properties of sensitive soils from Canada, Alaska and Norway. *Engineering Geology* 14, 149-172.
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457-468.
- Gregg, S., Sing, K., 1982. Adsorption, surface area and porosity academic. New York, 242-245.
- Harjupatana, T., 2014. X-ray tomographic study of wetting bentonite.
- Harjupatana, T., Alaraudanjoki, J., Kataja, M., 2015. X-ray tomographic method for measuring three-dimensional deformation and water content distribution in swelling clays. *Applied Clay Science* 114, 386-394.
- Harward, M., Brindley, G., 1965. Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions. *Clays and Clay Minerals* 13, 209-222.
- Heijs, A.W.J., de Lange, J., Schoute, J.F.T., Bouma, J., 1995. Computed tomography as a tool for non-destructive analysis of flow patterns in macroporous clay soils. *Geoderma* 64, 183-196.
- Herbert, H.-J., Kasbohm, J., Sprenger, H., Fernández, A.M., Reichelt, C., 2008. Swelling pressures of MX-80 bentonite in solutions of different ionic strength. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S327-S342.
- Hoffmann, C., Alonso, E.E., Romero, E., 2007. Hydro-mechanical behaviour of bentonite pellet mixtures. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 832-849.
- Hofmann, U., Hausdorf, A., 1945. Über das Sedimentvolumen und die Quellung von Bentonit. *Kolloid-Z.* 110, 1-17.

- Holmboe, M., Wold, S., Jonsson, M., 2012. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *Journal of contaminant hydrology* 128, 19-32.
- Holzer, L., Münch, B., Rizzi, M., Wepf, R., Marschall, P., Graule, T., 2010. 3D-microstructure analysis of hydrated bentonite with cryo-stabilized pore water. *Applied Clay Science* 47, 330-342.
- Imbert, C., Villar, M.V., 2006. Hydro-mechanical response of a bentonite pellets/powder mixture upon infiltration. *Applied Clay Science* 32, 197-209.
- Jacksch, H., 2008. Low loss BSE imaging with Zeiss Ultra Gemini technology, in: division, C.Z.S.-N.t.s. (Ed.).
- Jönsson, B., Labbez, C., Cabane, B., 2008. Interaction of Nanometric Clay Platelets. *Langmuir* 24, 11406-11413.
- Kahr, G., Kraehenbuehl, F., Stoeckli, H., Müller-Vonmoos, M., 1990. Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X-ray techniques: II. Heats of immersion, swelling pressures and thermodynamic properties. *Clay Minerals* 25, 499-506.
- Karland, O., Birgersson, M., Hedström, M., 2011. Selectivity coefficient for Ca/Na ion exchange in highly compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1554-1558.
- Karland, O., Muurinen, A., Karlsson, F., 2005. Bentonite swelling pressure in NaCl solutions- Experimentally determined data and model calculations. *Advances in Understanding Engineering Clay Barriers*, 241.
- Karland, O., Nilsson, U., Weber, H., Wersin, P., 2008. Sealing ability of Wyoming bentonite pellets foreseen as buffer material – Laboratory results. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S472-S475.
- Karland, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. SKB Stockholm.
- Karland, O., Olsson, S., Nilsson, U., Sellin, P., 2007. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 275-286.
- Kaufhold, S., Baille, W., Schanz, T., Dohrmann, R., 2015. About differences of swelling pressure — dry density relations of compacted bentonites. *Applied Clay Science* 107, 52-61.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K., 2010. N<sub>2</sub>-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 349, 275-282.
- Kaufhold, S., Plötze, M., Klinkenberg, M., Dohrmann, R., 2013. Density and porosity of bentonites. *J Porous Mater* 20, 191-208.
- Keller, L.M., Holzer, L., Wepf, R., Gasser, P., 2011a. 3D geometry and topology of pore pathways in Opalinus clay: Implications for mass transport. *Applied Clay Science* 52, 85-95.
- Keller, L.M., Holzer, L., Wepf, R., Gasser, P., Münch, B., Marschall, P., 2011b. On the application of focused ion beam nanotomography in characterizing the 3D pore space geometry of Opalinus clay. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1539-1544.
- Keller, L.M., Schuetz, P., Erni, R., Rossell, M.D., Lucas, F., Gasser, P., Holzer, L., 2013. Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay. *Microporous and Mesoporous Materials* 170, 83-94.



- Keller, L.M., Seiphoori, A., Gasser, P., Lucas, F., Holzer, L., Ferrari, A., 2014. The pore structure of compacted and partly saturated MX-80 bentonite at different dry densities. *Clays and Clay Minerals* 62, 174-187.
- Keren, R., Shainberg, I., 1975. Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems: I, Homoionic clay. *Clays and Clay Minerals* 23, 193-200.
- Kjellander, R., Marcelja, S., 1986. Double-layer interaction in the primitive model and the corresponding Poisson-Boltzmann description. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 1230-1232.
- Komine, H., Ogata, N., 1994. Experimental study on swelling characteristics of compacted bentonite. *Canadian Geotechnical Journal* 31, 478-490.
- Komine, H., Ogata, N., 1996. Prediction for swelling characteristics of compacted bentonite. *Canadian Geotechnical Journal* 33, 11-22.
- Komine, H., Ogata, N., 2003. New equations for swelling characteristics of bentonite-based buffer materials. *Canadian Geotechnical Journal* 40, 460-475.
- Komine, H., Yasuhara, K., Murakami, S., 2009. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater. *Canadian Geotechnical Journal* 46, 177-189.
- Kozaki, T., Fujishima, A., Sato, S., Ohashi, H., 1998. Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium montmorillonite (English). *Nuclear technology* 121, 63-69.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., Ohashi, H., 1999. Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite. *Journal of Nuclear Materials* 270, 265-272.
- Kozaki, T., Suzuki, S., Kozai, N., Sato, S., Ohashi, H., 2001. Observation of Microstructures of Compacted Bentonite by Microfocus X-Ray Computerized Tomography (Micro-CT). *Journal of Nuclear Science and Technology* 38, 697-699.
- Kruyt, H.R., Jonker, G., Overbeek, J., 1952. *Colloid Science*. Elsevier, Amsterdam.
- Lagaly, G., 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science* 4, 105-123.
- Laird, D.A., 1996. Model for crystalline swelling of 2: 1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* 44, 553-559.
- Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, 74-87.
- Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in Crystalline Swelling of Smectites. *Journal of Colloid and Interface Science* 171, 240-245.
- Le Forestier, L., Muller, F., Villieras, F., Pelletier, M., 2010. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 48, 18-25.
- Lenoir, N., Marello, S., Viggiani, G., Bésuelle, P., Desrues, J., Di Michiel, M., 2004. X-ray micro tomography characterization of strain localization upon deviatoric loading of saturated fine-grained stiff soils, X-ray CT for Geomaterials (GeoX2003). Balkema, pp. 147-155.
- Likos, W.J., Wayllace, A., 2010. Porosity evolution of free and confined bentonites during interlayer hydration. *Clays and Clay Minerals* 58, 399-414.

- Liu, L., 2013. Prediction of swelling pressures of different types of bentonite in dilute solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 434, 303-318.
- Liu, L., Neretnieks, I., 2008. Homo-interaction between parallel plates at constant charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317, 636-642.
- Lloret, A., Villar, M.V., 2007. Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted "FEBEX" bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 701-715.
- Lloret, A., Villar, M.V., Sanchez, M., Gens, A., Pintado, X., Alonson, E.E., 2003. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes. *Géotechnique* 53, 27-40.
- Loret, B., Khalili, N., 2002. An effective stress elastic-plastic model for unsaturated porous media. *Mechanics of Materials* 34, 97-116.
- Low, P.F., Margheim, J.F., 1979. The Swelling of Clay: I. Basic Concepts and Empirical Equations. *Soil Science Society of America Journal* 43, 473-481.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science* 82, 43-92.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1989. The swelling behaviour of clays. *Applied Clay Science* 4, 143-156.
- Marrocchi, Y., Razafitianamaharavo, A., Michot, L.J., Marty, B., 2005. Low-pressure adsorption of Ar, Kr, and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite, and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2419-2430.
- Matyas, E.L., Radhakrishna, H.S., 1968. Volume Change Characteristics of Partially Saturated Soils. *Géotechnique* 18, 432-448.
- Michot, L., Francois, M., Cases, J.M., 1990. Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir* 6, 677-681.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Thomas, F., Lartiges, B.S., Waldvogel, Y., Caillet, C.I., Thieme, J., Funari, S.r.S., Levitz, P., 2013. Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study. *Langmuir* 29, 3500-3510.
- Michot, L.J., Villieras, F., 2002. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Naponites; the role of layer charge. *Clay Minerals* 37, 39-57.
- Michot, L.J., Villieras, F., 2006. Chapter 12.9 Surface Area and Porosity, in: Faiza Bergaya, B.K.G.T., Gerhard, L. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 965-978.
- Michot, L.J., Villieras, F., François, M., Bihannic, I., Pelletier, M., Cases, J.-M., 2002. Water organisation at the solid-aqueous solution interface. *Comptes Rendus Geoscience* 334, 611-631.
- Michot, L.J., Villieras, F., Lambert, J.-F., Bergaoui, L., Grillet, Y., Robert, J.-L., 1998. Surface Heterogeneity in Micropores of Pillared Clays: The Limits of Classical Pore-Filling Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry B* 102, 3466-3476.

- Mills, J.G., Zwarich, M.A., 1973. TACTOID SIZE AND ION EXCLUSION IN FLOCCULATED CLAYS. *Journal of Soil Science* 24, 94-103.
- Mohajerani, M., Delage, P., Monfared, M., Tang, A.M., Sulem, J., Gatmiri, B., 2011. Oedometric compression and swelling behaviour of the Callovo-Oxfordian argillite. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 48, 606-615.
- Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Geraud, Y., Rousset-Tournier, B., 2003. Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite. *Applied Clay Science* 23, 309-321.
- Mooney, R., Keenan, A., Wood, L., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 74, 1371-1374.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford New York.
- Münch, B., Holzer, L., 2008. Contradicting Geometrical Concepts in Pore Size Analysis Attained with Electron Microscopy and Mercury Intrusion. *Journal of the American Ceramic Society* 91, 4059-4067.
- Musso, G., Romero Morales, E., Gens, A., Castellanos, E., 2003. The role of structure in the chemically induced deformations of FEBEX bentonite. *Applied Clay Science* 23, 229-237.
- Nagelschmidt, G., 1936. On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 93, 481-487.
- Nayak, N.V., Christensen, R., 1971. Swelling characteristics of compacted expansive soils. *Clays and Clay Minerals* 19, 251-261.
- Neaman, A., Pelletier, M., Villieras, F., 2003. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science* 22, 153-168.
- Nishimura, T., Koseki, J., Matsumoto, M., 2012. Measurement of Swelling Pressure for Bentonite under Relative Humidity Control, in: Mancuso, C., Jommi, C., D'Onza, F. (Eds.), *Unsaturated Soils: Research and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 235-240.
- Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society* 18, 120-134.
- Olsen, H.W., 1962. Hydraulic flow through saturated clays, *Proceedings of 9th National Conference on Clays and Clay Minerals*, pp. 131-161.
- Ormerod, E.C., Newman, A.C.D., 1983. Water sorption on Ca-saturated clays: II. Internal and external surfaces of montmorillonite. *Clay Miner* 18, 289-299.
- Orsini, L., Rémy, J., 1976. The use of the chloride of cobaltihexamine for the simultaneous determination of the exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Sci. Sol* 4, 269-275.
- Oscarson, D.W., Dixon, D.A., Gray, M.N., 1990. Swelling capacity and permeability of an unprocessed and a processed bentonitic clay. *Engineering Geology* 28, 281-289.
- Perdrial, J.N., Warr, L.N., 2011. Hydration behavior of MX80 bentonite in a confined-volume system: implications for backfill design. *Clays and Clay Minerals* 59, 640-653.
- Perronnet, M., Villieras, F., Jullien, M., Razafitianamaharavo, A., Raynal, J., Bonnin, D., 2007. Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their

- stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1463-1479.
- Pons, C., Rousseaux, F., Tchoubar, D., 1982. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: I Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals* 16, 23-42.
- Porter, M., Wildenschild, D., 2010. Image analysis algorithms for estimating porous media multiphase flow variables from computed microtomography data: a validation study. *Comput Geosci* 14, 15-30.
- Prêt, D., 2003. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux : application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. Université de Poitiers, Poitiers, pp. [9]-242-[220] p.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Fialin, M., Sardini, P., Cosenza, P., Meunier, A., 2010a. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part II. Semi-quantitative porosity maps superimposed on mineral maps, *American Mineralogist*, p. 1389.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M., Michot Laurent, J., 2010b. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites, *American Mineralogist*, p. 1379.
- Prêt, D., Sardini, P., Beaufort, D., Zellagui, R., Sammartino, S., 2004. Porosity distribution in a clay gouge by image processing of <sup>14</sup>C-PolyMethylMethAcrylate (<sup>14</sup>C-PMMA) autoradiographs:: Case study of the fault of St. Julien (Basin of Lodève, France). *Applied Clay Science* 27, 107-118.
- Pusch, R., 1982. Mineral-water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnical Journal* 19, 381.
- Pusch, R., 1987. Identification of Na-smectite hydration by use of "humid cell" high voltage microscopy. *Applied Clay Science* 2, 343-352.
- Pusch, R., 1992. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Miner* 27, 353-361.
- Pusch, R., 1999. Experience from preparation and investigation of clay microstructure. *Engineering Geology* 54, 187-194.
- Pusch, R., Schomburg, J., 1999. Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. *Engineering Geology* 54, 167-172.
- Pusch, R., Yong, R., 2003. Water saturation and retention of hydrophilic clay buffer—microstructural aspects. *Applied Clay Science* 23, 61-68.
- Quirk, J.P., 1968. Particle Interaction and Soil Swelling. *Israel Journal of Chemistry* 6, 213-234.
- Quirk, J.P., Schofield, R.K., 1955. The effect of electrolyte concentration on soil permeability. *Journal of Soil Science* 6, 163-178.
- Rand, B., Pekenc, E., Goodwin, J.W., Smith, R.W., 1980. Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 76, 225-235.
- Romero, E., Hoffmann, C., Castellanos, E., Suriol, J., Lloret, A., 2005. Microstructural changes of compacted bentonite induced by hydro-mechanical actions, *Proceedings of International*

- Symposium on Large Scale Field Tests in Granite, Sitges, Spain. In: Alonso EE, Ledesma A (eds) *Advances in understanding engineered clay barriers*. Taylor, Francis Group, London, pp. 193-202.
- Romero, E., Simms, P., 2008. *Microstructure Investigation in Unsaturated Soils: A Review with Special Attention to Contribution of Mercury Intrusion Porosimetry and Environmental Scanning Electron Microscopy*. *Geotech Geol Eng* 26, 705-727.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K., Unger, K., 1994. *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* 66, 1739-1758.
- Saiyouri, N., Tessier, D., Hicher, P.Y., 2004. *Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays*. *Clay Minerals* 39, 469-479.
- Sammartino, S., Siitari-Kauppi, M., Meunier, A., Sardini, P., Bouchet, A., Tevissen, E., 2002. *An Imaging Method for the Porosity of Sedimentary Rocks: Adjustment of the PMMA Method-- Example of a Characterization of a Calcareous Shale*. *Journal of Sedimentary Research* 72, 937-943.
- Sánchez, M., Gens, A., do Nascimento Guimarães, L., Olivella, S., 2005. *A double structure generalized plasticity model for expansive materials*. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 29, 751-787.
- Santamarina, J., Klein, K., Palomino, A., Guimaraes, M., 2002. *Micro-scale aspects of chemical-mechanical coupling--interparticle forces and fabric*. *Chemical Behaviour: Chemo-Mechanical Coupling from Nano-Structure to Engineering Applications*, 47-64.
- Sardini, P., El Albani, A., Pret, D., Gaboreau, S., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D., 2009. *Mapping and quantifying the clay aggregate microporosity in medium-to coarse-grained sandstones using the 14C-PMMA method*. *Journal of Sedimentary Research* 79, 584-592.
- Sato, H., 2008. *Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials*. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S538-S543.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N., 1992a. *Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite*. *Journal of Nuclear Science and Technology* 29, 873-882.
- Sato, H., Suzuki, S., 2003. *Fundamental study on the effect of an orientation of clay particles on diffusion pathway in compacted bentonite*. *Applied Clay Science* 23, 51-60.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., 1992b. *Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites*. *Clays and Clay Minerals* 40, 103-113.
- Sauzéat, E., Guillaume, D., Neaman, A., Dubessy, J., François, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruch, R., Barrès, O., Yvon, J., 2001. *Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80*, Rapport ANDRA p. 95.
- Sayed Hassan, M., Villieras, F., Gaboriaud, F., Razafitianamaharavo, A., 2006. *AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates*. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 614-623.
- Sayed Hassan, M., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Michot, L., 2005. *Geometrical and energetic heterogeneity of kaolinites. The role of exchangeable cations on argon adsorption energy distribution*. *Langmuir* 21, 12283-12289.

- Schanz, T., Khan, M.I., Al-Badran, Y., 2013. An alternative approach for the use of DDL theory to estimate the swelling pressure of bentonites. *Applied Clay Science* 83–84, 383-390.
- Schanz, T., Tripathy, S., 2009. Swelling pressure of a divalent-rich bentonite: Diffuse double-layer theory revisited. *Water Resources Research* 45, W00C12.
- Schramm, L.L., Kwak, J.C., 1982. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.* 30, 40.
- Segad, M., Hanski, S., Olsson, U., Ruokolainen, J., Åkesson, T., Jönsson, B., 2012a. Microstructural and swelling properties of Ca and Na montmorillonite:(in situ) observations with Cryo-TEM and SAXS. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 7596-7601.
- Segad, M., Jönsson, B., Åkesson, T., Cabane, B., 2010. Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties. *Langmuir* 26, 5782-5790.
- Segad, M., Jönsson, B., Cabane, B., 2012b. Tactoid formation in montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 25425-25433.
- Sheng, D., Sloan, S., Gens, A., 2004. A constitutive model for unsaturated soils: thermomechanical and computational aspects. *Computational Mechanics* 33, 453-465.
- Sheppard, A.P., Sok, R.M., Averdunk, H., 2004. Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339, 145-151.
- Siitari-Kauppi, M., 2002. Development of <sup>14</sup>C-polymethylmethacrylate method for the characterisation of low porosity media. Application to rocks in geological barriers of nuclear waste storage [Ph. D. Thesis]: of the University of Poitiers and the University of Helsinki, France, Finlande.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57, 603-619.
- Slade, P., Quirk, J., Norrish, K., 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals* 39, 234-238.
- Sposito, G., 1972. Thermodynamics of swelling clay-water systems. *Soil Science* 114, 243-249.
- Sridharan, A., Jayadeva, M.S., 1982. Double layer theory and compressibility of clays. *Géotechnique* 32, 133-144.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30, 508-516.
- Studds, P., Stewart, D., Cousens, T., 1998. The effects of salt solutions on the properties of bentonite-sand mixtures. *Clay Minerals* 33, 651-660.
- Suzuki, H., Fujita, T., Kanno, T., 1992. Moisture potential and water diffusivity for buffer materials, PNC TN8410, pp. 96-117.
- Suzuki, S., Prayongphan, S., Ichikawa, Y., Chae, B.-G., 2005. In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution. *Applied Clay Science* 29, 89-98.

- Tabtiang, A., Lumlong, S., Venables, R.A., 2000. The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites. *European Polymer Journal* 36, 2559-2568.
- Tang, C.S., Tang, A.M., Cui, Y.J., Delage, P., Schroeder, C., De Laure, E., 2011. Investigating the swelling pressure of compacted crushed-Callovo-Oxfordian claystone. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1857-1866.
- Tessier, D., 1984. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation.
- Tessier, D., 1990. Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique. Decarreau (Éd.): *Matériaux argileux: structure, propriétés et applications*.
- Tessier, D., Dardaine, M., Beaumont, A., Jaunet, A., 1998. Swelling pressure and microstructure of an activated swelling clay with temperature. *Clay Minerals* 33, 255-267.
- Tessier, D., Lajudie, A., Petit, J.C., 1992. Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties. *Applied Geochemistry* 7, Supplement 1, 151-161.
- Thiery, C., Gerstenmayer, J.L., 2002. Tomographie à rayons X. Techniques de l'ingénieur base documentaire : TIB387DUO.
- Tippkötter, R., Eickhorst, T., Taubner, H., Gredner, B., Rademaker, G., 2009. Detection of soil water in macropores of undisturbed soil using microfocus X-ray tube computerized tomography ( $\mu$ CT). *Soil and Tillage Research* 105, 12-20.
- Tisot, J.-P., 1974. Compactage et propriétés des matériaux compactés, application aux marnes du Keuper de Lorraine. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S., Sato, S., 2010. Analysis of microstructural images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT. *Applied Clay Science* 47, 65-71.
- Touret, O., Pons, C., Tessier, D., Tardy, Y., 1990. Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* 25, 217-223.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villiéras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations, *American Mineralogist*, p. 1989.
- Van der Marel, H., Beutelspacher, H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Scientific, Amsterdam.
- Van Geet, M., Volckaert, G., Roels, S., 2005. The use of microfocus X-ray computed tomography in characterising the hydration of a clay pellet/powder mixture. *Applied Clay Science* 29, 73-87.
- Van Olphen, H., 1951. Rheological phenomena of clay sols in connection with the charge distribution on the micelles. *Discussions of the Faraday Society* 11, 82-84.
- van Olphen, H., 1964. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science* 19, 313-322.
- van Olphen, H., 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*, New York.

- Vasseur, G., Djeran-Maigre, I., Grunberger, D., Rousset, G., Tessier, D., Velde, B., 1995. Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction. *Marine and Petroleum Geology* 12, 941-954.
- Vicente, J., Daurelle, J.-V., Brossard, G., Blom, A., Douteur, A., Delmotte, Y., Brun, E., 2012. Impact of different confluent fluid streams viscosities on interconnected porous static mixer device. *Chemical Engineering Science* 72, 172-178.
- Vicente, J., Wyart, Y., Moulin, P., 2013. Characterization (two-dimensional–three-dimensional) of ceramic microfiltration membrane by synchrotron radiation: new and abraded membranes. *Journal of Porous Media* 16, 537-545.
- Viggiani, G., Lenoir, N., Bésuelle, P., Di Michiel, M., Marello, S., Desrues, J., Kretschmer, M., 2004. X-ray microtomography for studying localized deformation in fine-grained geomaterials under triaxial compression. *Comptes Rendus Mécanique* 332, 819-826.
- Villar, M.V., 2007. Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays and Clay Minerals* 55, 311-322.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Gutiérrez-Nebot, L., 2012. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Applied Clay Science* 65–66, 95-105.
- Villar, M.V., Lloret, A., 2008. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Applied Clay Science* 39, 38-49.
- Villieras, F., Cases, J.M., François, M., Michot, L.J., Thomas, F., 1992. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789-1795.
- Villieras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Cases, J.M., François, M., Rudziński, W., 1997a. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* 13, 1104-1117.
- Villieras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Chamerois, M., Eypert-Blaison, C., François, M., Gérard, G., Cases, J.-M., 2002. Surface heterogeneity of minerals. *Comptes Rendus Geoscience* 334, 597-609.
- Villieras, F., Michot, L.J., Cases, J.M., Berend, I., Bardot, F., François, M., Gérard, G., Yvon, J., 1997b. Chapter 11. Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals, in: W. Rudziński, W.A.S., Zgrablich, G. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, pp. 573-623.
- Vincent, L., Soille, P., 1991. Watersheds in digital spaces: an efficient algorithm based on immersion simulations. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on* 13, 583-598.
- Vinegar, H.J., Wellington, S.L., 1987. Tomographic imaging of three-phase flow experiments. *Review of Scientific Instruments* 58, 96-107.
- Wang, Q., Cui, Y.-J., Tang, A.M., Barnichon, J.-D., Saba, S., Ye, W.-M., 2013. Hydraulic conductivity and microstructure changes of compacted bentonite/sand mixture during hydration. *Engineering Geology* 164, 67-76.
- Wang, Q., Cui, Y.-J., Tang, A.M., Delage, P., Gatmiri, B., Ye, W.-M., 2014. Long-term effect of water chemistry on the swelling pressure of a bentonite-based material. *Applied Clay Science* 87, 157-162.



- Warkentin, B.P., Schofield, R.K., 1962. Swelling pressure of Na-montmorillonite in NaCl solutions. *Journal of Soil Science* 13, 98-105.
- Wildenschild, D., Vaz, C.M.P., Rivers, M.L., Rikard, D., Christensen, B.S.B., 2002. Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations. *Journal of Hydrology* 267, 285-297.
- Wilson, J., Cuadros, J., Cressey, G., 2004. An In Situ Time-Resolved XRD-PSD Investigation into Na-Montmorillonite Interlayer and Particle Rearrangement During Dehydration. *Clays and Clay Minerals* 52, 180-191.
- Winter, M.G., Clarke, B.G., 2002. Methods for determining representative density–depth profiles using nuclear density gauges. *Géotechnique* 52, 519-525.
- Ye, W.M., Cui, Y.J., Qian, L.X., Chen, B., 2009. An experimental study of the water transfer through confined compacted GMZ bentonite. *Engineering Geology* 108, 169-176.
- Ye, W.M., Wan, M., Chen, B., Chen, Y.G., Cui, Y.J., Wang, J., 2013. Temperature effects on the swelling pressure and saturated hydraulic conductivity of the compacted GMZ01 bentonite. *Environ Earth Sci* 68, 281-288.
- Yigzaw, Z.G., Cuisinier, O., Massat, L., Masrouri, F., 2016. Role of different suction components on swelling behavior of compacted bentonites. *Applied Clay Science* 120, 81-90.
- Yong, R.N., 1999a. Overview of modeling of clay microstructure and interactions for prediction of waste isolation barrier performance. *Engineering Geology* 54, 83-91.
- Yong, R.N., 1999b. Soil suction and soil-water potentials in swelling clays in engineered clay barriers. *Engineering Geology* 54, 3-13.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., 1992. A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Canadian Geotechnical Journal* 29, 1060-1070.
- Yurekli, Y., Altinkaya, S.A., Zielinski, J.M., 2007. Solubility and diffusivity of methylmethacrylate and butylacrylate monomers in a MMA–BA copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45, 1996-2006.
- Zettlemoyer, A.C., Young, G.J., Chessick, J.J., 1955. Studies of the Surface Chemistry of Silicate Minerals. III. Heats of Immersion of Bentonite in Water. *The Journal of Physical Chemistry* 59, 962-966.
- Zhang, F., Low, P.F., Roth, C.B., 1995. Effects of Monovalent, Exchangeable Cations and Electrolytes on the Relation between Swelling Pressure and Interlayer Distance in Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 173, 34-41.



### Annexe 1

#### Paramètres physiques influençant la pression de gonflement

La pression de gonflement est influencée par différents paramètres évoqués dans bibliographie (cf, paragraphe 1.3). Dans le cadre de la comparaison entre la cellule tomographique et les œdomètres A et B (cf. paragraphe 0), certains paramètres ont été identifiés pour expliquer les variations observées, Deux d'entre eux, le gradient hydraulique et la hauteur de l'éprouvette, sont plus spécifiquement détaillés dans cette annexe au regard de résultats de la bibliographie.

##### *Hauteur de l'éprouvette*

Dans leurs études, Imbert and Villar (2006) et Gens et al, (2011) montrent qu'à masse volumique sèche équivalente, l'occurrence du pic et celle du plateau interviennent d'autant plus rapidement que la hauteur de l'échantillon est faible (Figure 1a). Par ailleurs, la hauteur semble également avoir un effet sur l'intensité de la pression au pic et au plateau avec des valeurs sensiblement plus élevées pour les échantillons les plus grands (Figure 1a). Cependant, en se plaçant dans un repère normalisé par rapport au temps d'arrivée du pic et par rapport à la valeur de pression de gonflement stabilisée, il est possible de s'affranchir de l'effet de la hauteur de l'éprouvette (Figure 1b). Les observations pouvant être faites sont que l'écart de temps entre pic et plateau reste constant et que l'éprouvette subit globalement le même état de contraintes au cours du temps avec un même différentiel de pression, d'une part entre pic et creux de gonflement, et d'autre part, creux et plateau de gonflement. Par conséquent, la survenance du pic et du plateau ne sont pas quelconques et dépendent directement de la saturation de l'échantillon qui augmente au court du temps ce qui est d'autant plus long que l'échantillon a une hauteur importante.

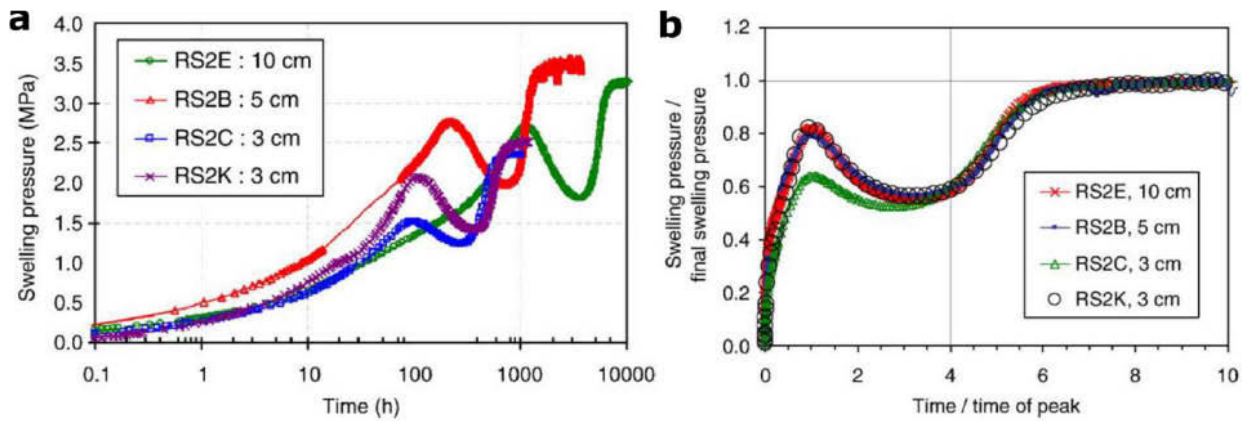


Figure 1 Evolution de la pression de gonflement d'échantillons de différentes hauteurs d'un mélange 50/50 poudre/granulé d'argile FoCa de masse volumique initiale sèche 1,6 Mg/m<sup>3</sup> dans (a) un repère pression de gonflement vs, temps ou (b) dans un repère normalisé par rapport à la pression de gonflement stabilisée et au temps d'arrivée du pic (Imbert et Villar, 2006).

### Pression d'injection (ou gradient hydraulique)

Dans la plupart des travaux, l'effet de la pression d'injection sur la pression de gonflement à volume constant n'est pas étudié car généralement faible avec simplement un renouvellement de la solution à la base de l'échantillon ou bien une injection unidirectionnelle (Komine et Ogata, 1994, 1996 ; Karnland et al., 2007 ; Schanz et Tripathy, 2009 ; Karnland et al., 2011). Cependant, il semble, qu'au-delà d'un certain seuil, la pression d'injection ait un effet sur la pression de gonflement (par exemple, Dixon et al, (1992), Karnland et al, (2008)). Le paramètre adimensionnel rendant compte de l'intensité de la pression d'injection est le gradient hydraulique  $i$  défini par :

$$i = \frac{\Delta P}{\Delta h} \quad (0.1)$$

avec  $i$ , le gradient hydraulique (sans unité) ;  $\Delta P$ , le différentiel de pression entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon (mCE) et  $\Delta h$ , la distance entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon (m).

Dans leur étude, Karnland et al, (2008) ont réalisé leurs essais de gonflement à volume constant sur des échantillons (mélange 70/30 de MX80 et de sable), en faisant varier la pression d'injection au cours des essais sans que celle-ci ne dépasse la moitié de la pression de gonflement stabilisée (Tableau 1). Ainsi, les gradients hydrauliques théoriques maximum subis par les échantillons sont compris entre 200 et 8000 en fonction de la masse volumique initiale sèche des échantillons. Les observations faites à partir des résultats obtenus (Tableau 1 et Figure 2) montrent que l'augmentation de la pression d'injection tend à augmenter légèrement la pression de gonflement. Néanmoins, l'effet sur la pression de gonflement peut être transitoire lorsque le gradient hydraulique redevient nul, notamment pour les échantillons

de masse volumique sèche initiale les plus faibles qui subissent des gradients hydrauliques plus faibles.

Tableau 1 Caractéristiques des échantillons et effet de l'augmentation de la pression d'injection sur la pression de gonflement (Karnland et al., 2008).

| N° éprouvette | Masse volumique sèche (Mg/m <sup>3</sup> ) | Gradient hydraulique maximum théorique | $\Delta P$ durant/avant injection (%) | $\Delta P$ après/avant injection (%) |
|---------------|--|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| SN131         | 0,88                                       | 200                                    | 0                                     | 0                                    |
| SN132         | 1,19                                       | 850                                    | 5,6                                   | 0                                    |
| SN133         | 1,34                                       | 2350                                   | 12,5                                  | 2,1                                  |
| SN134         | 1,52                                       | 7900                                   | 14,6                                  | 6,0                                  |
| SN135         | 1,66                                       | 8000                                   | 10,3                                  | 8,2                                  |

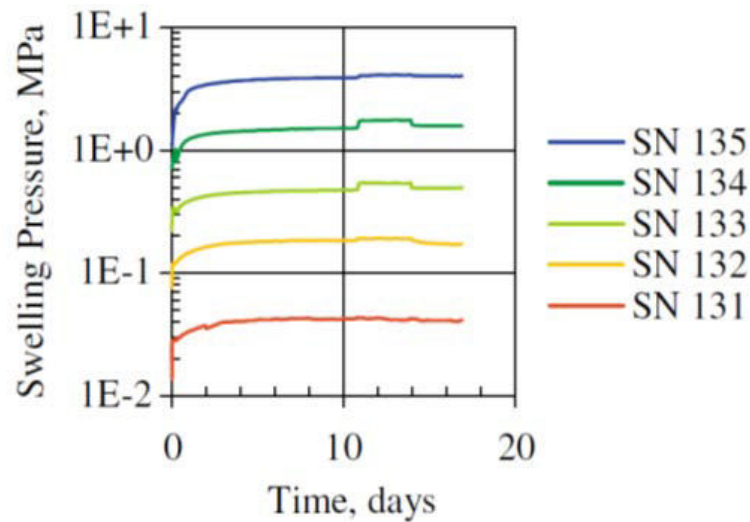


Figure 2 Evolution de la pression de gonflement avec augmentation transitoire de la pression d'injection (Karnland et al., 2008).



## **Annexe 2**

### **Isothermes dérivées et théorique et paramètres d'ajustement des adsorptions de gaz basse pression à l'argon pour les différents stades du gonflement analysés dans le Chapitre 5.**

En compléments des isothermes en volumétrie point par point à l'azote du Chapitre 5, des analyses en volumétrie continue basse pression sont réalisées à l'azote et à l'argon. A partir des isothermes dérivées à l'argon, une décomposition est effectuée à partir d'isothermes d'adsorption théoriques. En fonction des stades du gonflement, un nombre variable d'isothermes dérivés théoriques est nécessaire pour recomposer l'isotherme dérivée expérimentale.

L'allure générale des isothermes dérivées obtenues pour ces deux sondes est celle classiquement enregistrée pour des phyllosilicates lamellaires (Villieras et al., 1992 ; Villieras et al., 1997a ; Villieras et al., 1997b ; Bardot et al., 1998 ; Tournassat et al., 2003 ; Sayed Hassan et al., 2005 ; Sayed Hassan et al., 2006 ; Perronnet et al., 2007). Pour recomposer l'isotherme dérivée expérimentale, 6 isothermes dérivées locales sont utilisées, leurs paramètres et leur attribution étant reportées dans le paragraphe 2.1.3.

Les figures et tableaux suivants de cette annexe présentent les isothermes dérivées expérimentales et théoriques ainsi que leurs paramètres d'ajustement déterminés à partir des attributions faites dans la bibliographie. Il est possible de distinguer 4 grands domaines (Villieras et al., 1997a ; Tournassat et al., 2003) : le domaine haute énergie vers  $-10 \ln(P/P_0)$  correspond à la microporosité ; le second domaine avec un maxima vers  $-7 \ln(P/P_0)$  est celui attribué à l'adsorption sur les faces latérales. Le pic vers  $-4 \ln(P/P_0)$  correspond à l'adsorption de l'argon sur les surfaces basales des particules argileuses. Enfin, pour les valeurs inférieures à  $-3 \ln(P/P_0)$ , le signal enregistré est dû aux contributions de l'adsorption multicouche des différents domaines précédents. À partir de ces décompositions, il est possible d'estimer la surface spécifique et de proposer une longueur et une épaisseur des particules en considérant un modèle simple de parallélépipède de base carrée (Tournassat et al., 2003). Ces résultats sont pour leur part présentés et commentés dans le paragraphe 5.2.4.

## État initial

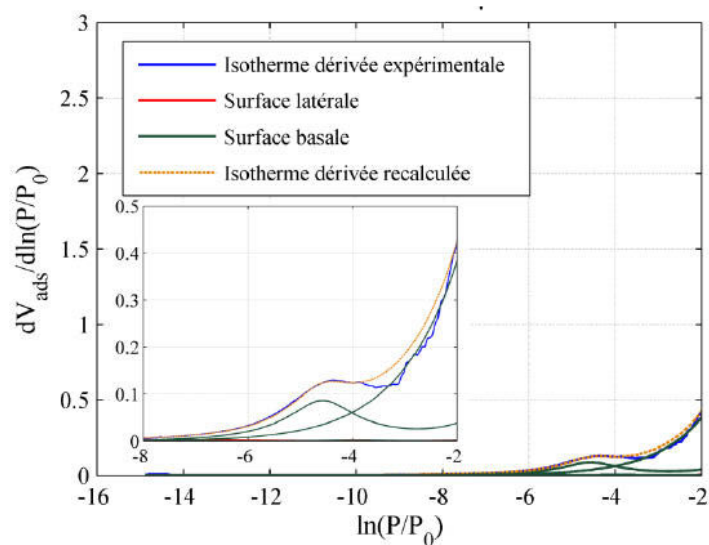


Figure 1 Isotherme dérivée expérimentale de l'adsorption à l'argon (77 K) de l'état initial compacté.

Tableau 1 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 1.

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -7,1                  | 7,8.10 <sup>-4</sup> | 0,01  | 0             | 0,05                                   | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -4,6                  | 1,0.10 <sup>-2</sup> | 0,18  | 1,8           | 0,67                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 3</b> | -3,9                  | 1,9.10 <sup>-2</sup> | 0,01  | 2             | 0,02                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 4</b> | -2,0                  | 0,14                 | 1,06  | 0             | 3,94                                   | Surf. basale   |



## État final hydraté

### Hydratation par NaCl $10^{-4}$ M

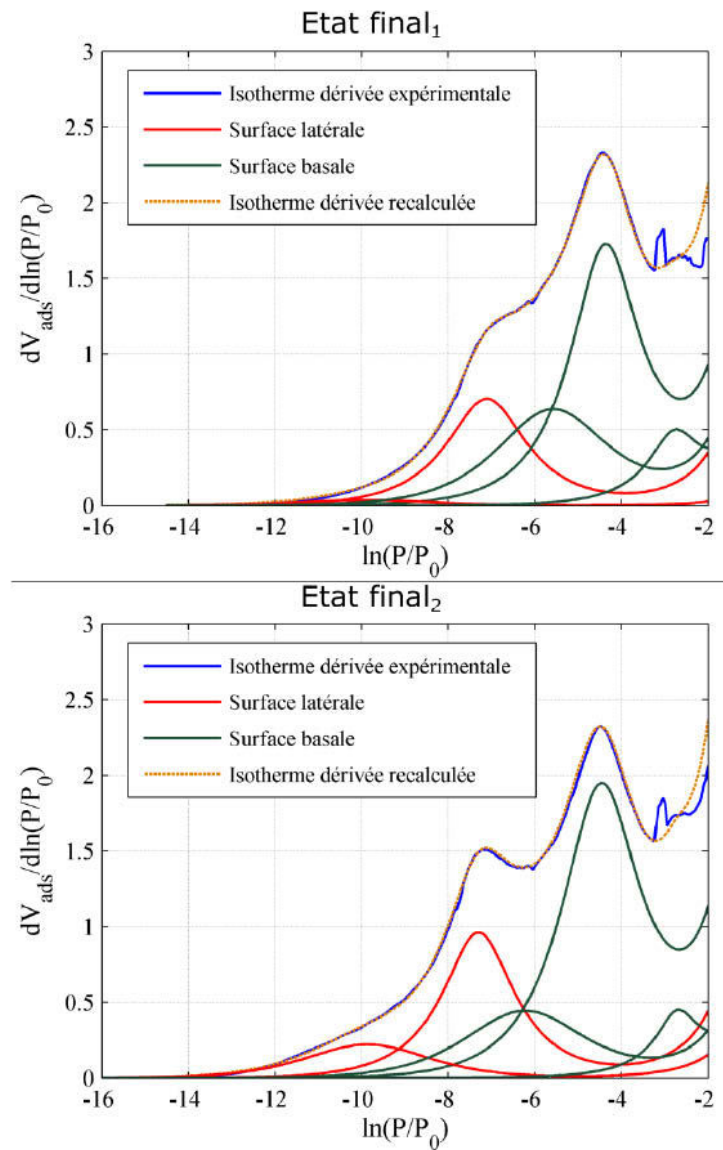


Figure 2 Isothermes dérivées expérimentales de l'adsorption à l'argon (77 K) des états finaux hydratés par NaCl  $10^{-4}$  M.

Tableau 2 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 2 (État final<sub>1</sub>).

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -9.9                  | 5.1.10 <sup>-5</sup> | 0.14  | 0.0           | 0,5                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -7.1                  | 8.1.10 <sup>-4</sup> | 1.89  | 1.3           | 7,0                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 3</b> | -5.6                  | 3.8.10 <sup>-3</sup> | 2.19  | 0.5           | 8,1                                    | Surf. basale   |
| <b>Domaine 4</b> | -4.4                  | 1.3.10 <sup>-2</sup> | 4.07  | 1.5           | 15,1                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 5</b> | -2.7                  | 6.5.10 <sup>-2</sup> | 0.86  | 1.7           | 3,2                                    | Surf. basale   |

Tableau 3 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 2 (État final<sub>2</sub>).

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -9,9                  | 5,2.10 <sup>-5</sup> | 0,84  | 0,2           | 3,1                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -7,3                  | 6,7.10 <sup>-4</sup> | 2,40  | 1,5           | 8,9                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 3</b> | -6,2                  | 2,0.10 <sup>-3</sup> | 1,63  | 0,3           | 6,0                                    | Surf. basale   |
| <b>Domaine 4</b> | -4,5                  | 1,2.10 <sup>-2</sup> | 5,00  | 1,3           | 18,5                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 5</b> | -2,7                  | 6,9.10 <sup>-2</sup> | 0,68  | 1,9           | 2,5                                    | Surf. basale   |

### Hydratation par du MMA

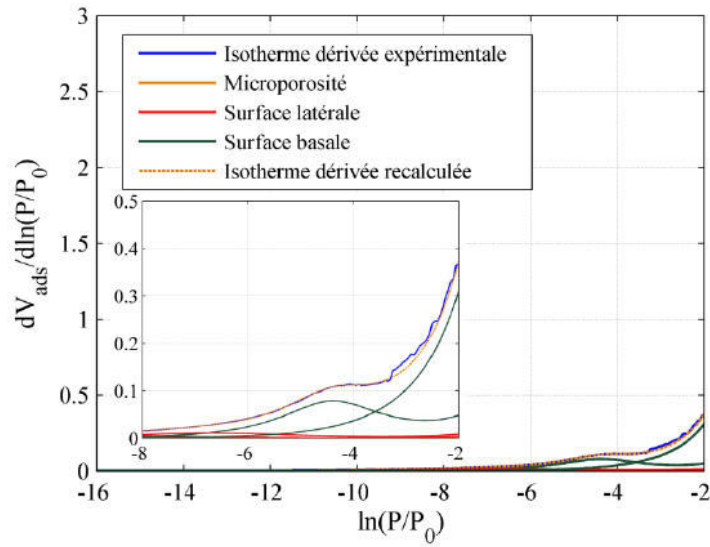


Figure 3 Isotherme dérivée expérimentale de l'adsorption à l'argon (77 K) des états finaux hydratés par du MMA.

Tableau 4 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 3.

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -16,6                 | 6,1.10 <sup>-8</sup> | 0,01  | 0             | 0,0                                    | Microporosité  |
| <b>Domaine 2</b> | -8,6                  | 1,8.10 <sup>-4</sup> | 0,02  | 0             | 0,1                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 3</b> | -6,8                  | 1,1.10 <sup>-3</sup> | 0,05  | 0             | 0,2                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 4</b> | -4,5                  | 1,1.10 <sup>-2</sup> | 0,18  | 1,3           | 0,7                                    | Surf. basale   |
| <b>Domaine 5</b> | -1,9                  | 1,4.10 <sup>-1</sup> | 0,95  | 0             | 3,5                                    | Surf. basale   |

## États intermédiaires

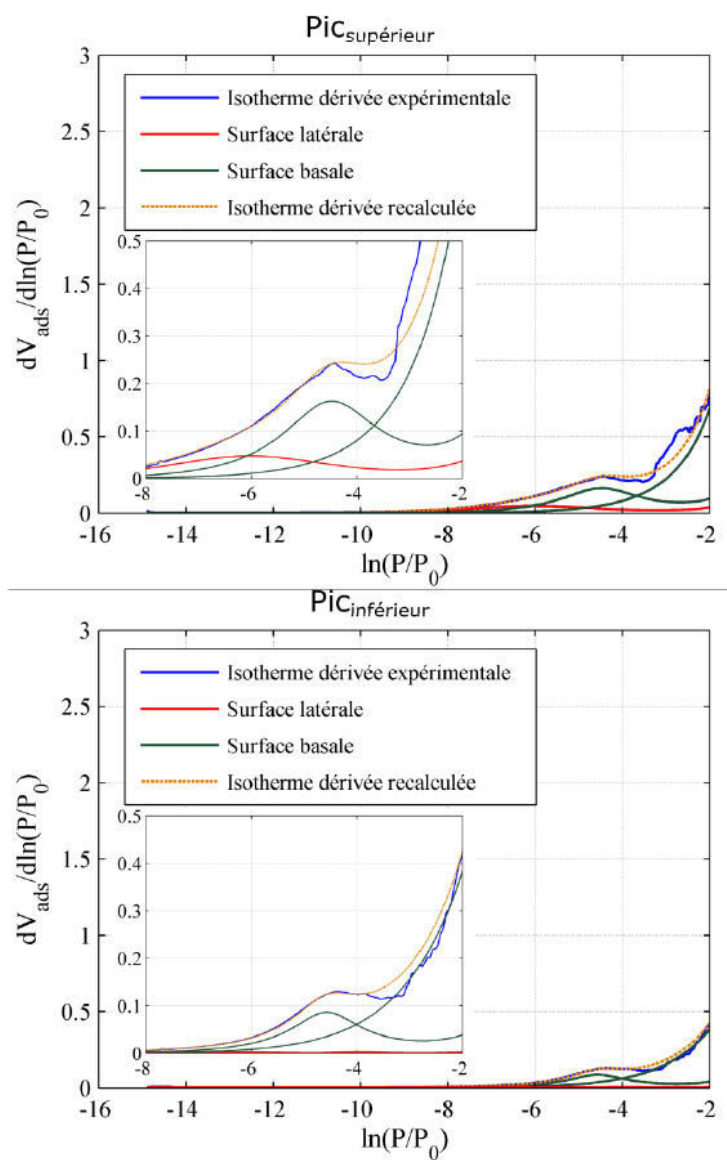


Figure 4 Isothermes dérivées expérimentales de l'adsorption à l'argon (77 K) au niveau de l'état intermédiaire pic lors de l'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ .

Tableau 5 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 4 ( $P_{ic_{supérieur}}$ ).

|                  | Position du pic |                     | Volume à la monocouche ( $g/cm^3$ ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique ( $m^2/g$ ) | Attribution    |
|------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|
|                  | $\ln(P/P_0)$    | $P/P_0$             |                                     |               |                                |                |
| <b>Domaine 1</b> | -6,0            | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,19                                | 0             | 0,7                            | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -4,5            | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 0,42                                | 1,3           | 1,6                            | Surf. basale   |
| <b>Domaine 3</b> | -1,7            | $1,9 \cdot 10^{-1}$ | 2,81                                | 0             | 10,4                           | Surf. basale   |

Tableau 6 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 4 ( $P_{ic_{inférieur}}$ ).

|                  | Position du pic |                     | Volume à la monocouche ( $g/cm^3$ ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique ( $m^2/g$ ) | Attribution    |
|------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|
|                  | $\ln(P/P_0)$    | $P/P_0$             |                                     |               |                                |                |
| <b>Domaine 1</b> | -9,0            | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,16                                | 1,2           | 0,6                            | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -6,8            | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,51                                | 0,7           | 9,3                            | Surf. latérale |
| <b>Domaine 3</b> | -4,5            | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 3,27                                | 1,4           | 12,1                           | Surf. basale   |
| <b>Domaine 4</b> | -2,4            | 9,4.10              | 2,42                                | 0             | 9,0                            | Surf. basale   |

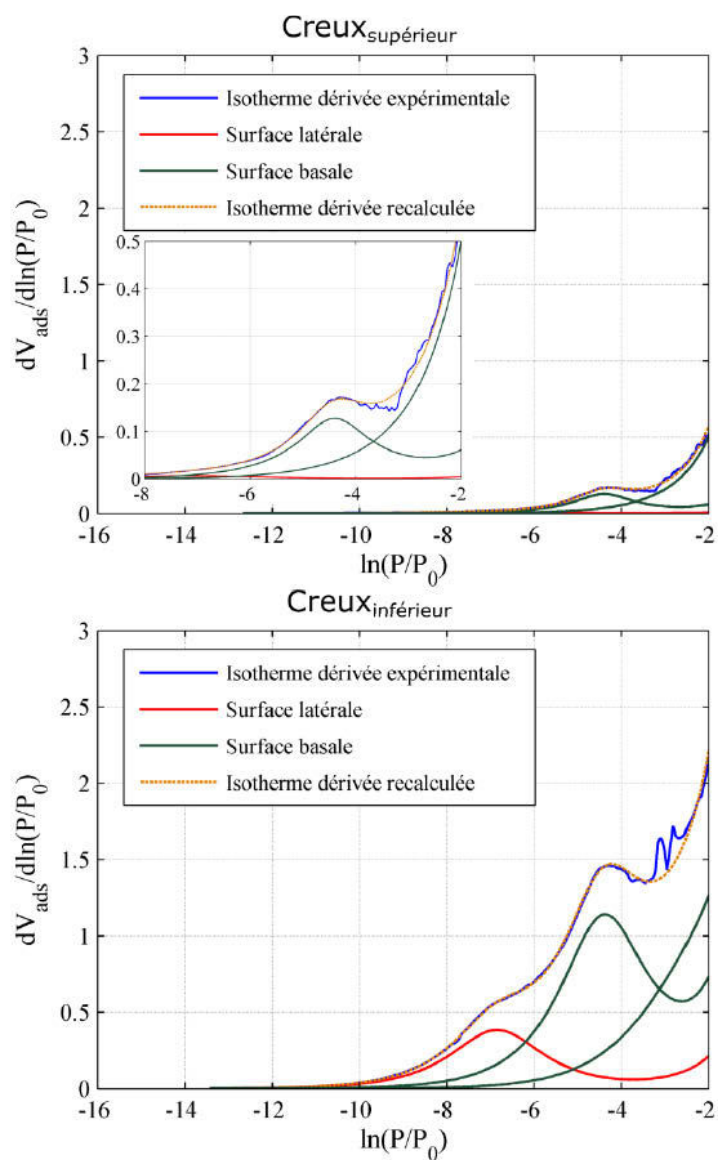


Figure 5 Isothermes dérivées expérimentales de l'adsorption à l'argon (77 K) au niveau de l'état intermédiaire pic lors de l'hydratation par  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ .

Tableau 7 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 5 (Creux<sub>supérieur</sub>).

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -7,1                  | 8,4.10 <sup>-4</sup> | 0,03  | 0             | 0,1                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -4,4                  | 1,2.10 <sup>-2</sup> | 0,28  | 1,7           | 1,0                                    | Surf. basale   |
| <b>Domaine 3</b> | -1,6                  | 2,0.10 <sup>-1</sup> | 2,34  | 0             | 8,7                                    | Surf. basale   |

Tableau 8 Paramètres d'ajustement des isothermes théoriques de la Figure 5 (Creux<sub>supérieur</sub>).

|                  | Position du pic       |                      | Volume à la monocouche (g/cm <sup>3</sup> ) | $\omega$ (kT) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Attribution    |
|------------------|-----------------------|----------------------|---|---------------|--|----------------|
|                  | ln(P/P <sub>0</sub> ) | P/P <sub>0</sub>     |   |               |  |                |
| <b>Domaine 1</b> | -6,9                  | 1,1.10 <sup>-3</sup> | 1,15  | 1             | 4,3                                    | Surf. latérale |
| <b>Domaine 2</b> | -4,4                  | 1,3.10 <sup>-2</sup> | 3,14  | 1,1           | 11,6                                   | Surf. basale   |
| <b>Domaine 3</b> | -2,3                  | 1,0.10 <sup>-1</sup> | 2,94  | 0             | 10,9                                   | Surf. basale   |





**Annexe 3 Article publié dans Applied Clay Science**





## Research paper

# Swelling pressure development and inter-aggregate porosity evolution upon hydration of a compacted swelling clay



Luc Massat<sup>a,b,c</sup>, Olivier Cuisinier<sup>a,b,\*</sup>, Isabelle Bihannic<sup>d,e</sup>, Francis Claret<sup>c</sup>, Manuel Pelletier<sup>d,e</sup>, Farimah Masrouji<sup>a,b</sup>, Stéphane Gaboreau<sup>c,\*\*</sup>

<sup>a</sup> CNRS, LEMTA, UMR 7563, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

<sup>b</sup> Université de Lorraine, LEMTA, UMR 7563, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

<sup>c</sup> BRGM, Bureau de recherches géologiques et minières, Orléans, France

<sup>d</sup> CNRS, LIEC, UMR7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

<sup>e</sup> Université de Lorraine, LIEC, UMR7360, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54500, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 5 October 2015

Received in revised form 4 January 2016

Accepted 6 January 2016

Available online 26 February 2016

## Keywords:

Swelling pressure

X-ray tomography

Oedometer

Porosity

Crystalline swelling

Osmotic swelling

## ABSTRACT

A specific oedometer cell has been set up to measure the swelling pressure of compacted montmorillonites at constant volume and to concomitantly visualise the evolution, upon wetting, of how the microstructure is organised through X-ray microtomography. The swelling pressure experiments were conducted with solvents of various natures. In addition to conventionally used water and saline solutions, we used an organic solvent (methyl methacrylate – MMA). We chose this to explore the effect of its different physical and chemical properties, and to differentiate the respective roles of crystalline and osmotic pressures on macroscopic swelling behaviour.

The results, which combined both swelling pressure measurements and quantification of microstructure evolution upon hydration for the two different solutes, give sound understanding on the development of osmotic and/or crystalline swelling and their relative impact both on the microstructure and on the magnitude of the macroscopic swelling pressure of compacted montmorillonites.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Clays are of importance for many geo-mechanical environments: they are ubiquitous on Earth's surface, where they play an important role in soil stability. They are also commonly used as engineered barriers or backfill materials in the design of waste disposal repositories (Kaufhold et al., 2015). The main properties that swelling clays such as smectites offer to limit pollutant transfer and ensure the mechanical stability of engineered constructions include ion adsorption capacity, sealing ability, and low permeability. Depending on the context, fluids of different natures (e.g. alkaline, acid, salty) may interact with clay materials. We need to understand the driving force responsible for the underlying clay swelling to optimise engineered barrier behaviour. Therefore, to assess performance, we have to understand swelling pressure development in situations close to field conditions.

Swelling behaviour in bentonites is mainly related to the presence of montmorillonites, a clay mineral made of 2:1 layer structure in which one octahedral sheet is sandwiched between two tetrahedral layers (Fig. 1). Due to isomorphous substitutions involving either the tetrahedral or the octahedral sheet, the clay unit layer bears a structural negative charge, which is balanced by cations adsorbed on layer surfaces in the interlamellar spaces. The particular behaviour of clay with respect to water or aqueous solutions results from cation hydration, but is also influenced by how the sheets are turbostratically stacked to form particles (Bergaya and Lagaly, 2013).

For a clay system in contact with an aqueous solution or a humid atmosphere, two main processes contribute jointly to control the overall swelling in the materials: crystalline swelling and osmotic swelling (Laird et al., 1995; Madsen and Müller-Vonmoos, 1989; Norrish, 1954). Crystalline swelling happens at the nanometric level for the lowest water contents (undersaturated systems). From an initially dry state, hydration occurs on the most energetic sites, i.e. on unit layer surfaces (both on particles' external interfaces and in interlayer spaces) and on interlayer cations (Bérend et al., 1995; Cases et al., 1992; Rinnert et al., 2005). This latter phenomenon of cation solvation results in the successive adsorption of several water layers in the interlamellar spaces and leads to separation of clay unit layers that can be followed by the measurement of the basal spacing ( $d_{001}$ ) using X-ray diffraction (XRD).

\* Correspondence to: O. Cuisinier, LEMTA, Université de Lorraine-CNRS, UMR 7563, 2 rue du Doyen Marcel Roubault, TSA 70605, 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

\*\* Correspondence to: S. Gaboreau, BRGM, Water, Environment and Ecotechnologies Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 2, France.

E-mail addresses: [Olivier.Cuisinier@ensg.univ-lorraine.fr](mailto:Olivier.Cuisinier@ensg.univ-lorraine.fr) (O. Cuisinier), [s.gaboreau@brgm.fr](mailto:s.gaboreau@brgm.fr) (S. Gaboreau).

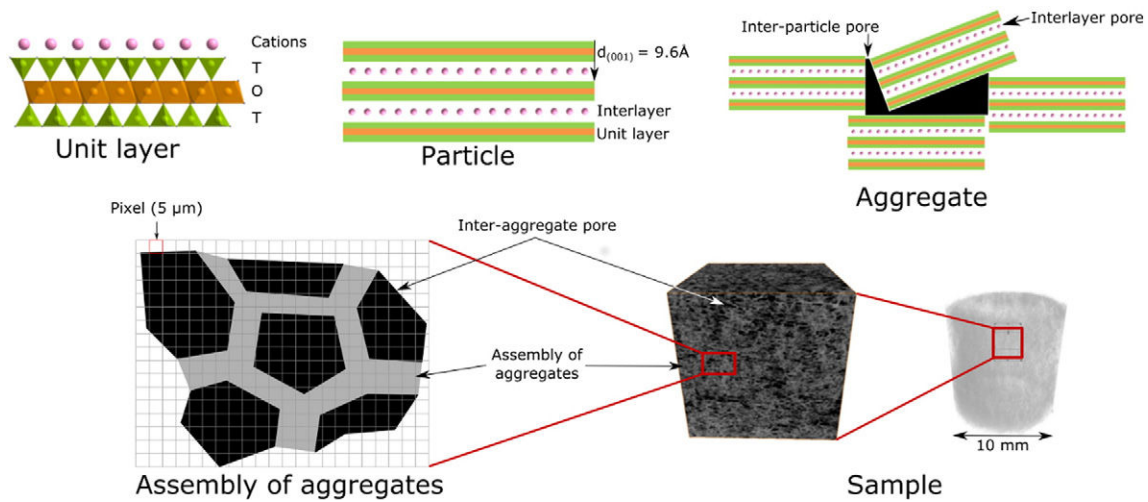


Fig. 1. Organisation of Kunipia-G across the different scales (from unit layer up to centimetre scale).

Several authors, for instance Lloret et al. (2003); Ferrage et al. (2005); Likos and Wayllace (2010); Holmboe et al. (2012) and Villar et al. (2012), have shown that for Na-montmorillonites the basal spacing  $d_{001}$  evolves from 9.7 Å in the dry state to 12.6 Å, 15.6 Å and 18.6 Å corresponding to one, two, or three water layers, respectively, as the relative humidity increases. Crystalline swelling is influenced by different parameters such as interlayer cation nature, relative humidity or water activity, dry density and swelling conditions (free or confined) (Di Maio, 1996; Di Maio et al., 2004; Imbert and Villar, 2006; Karnland et al., 2011; Karnland et al., 2008; Karnland et al., 2006; Karnland et al., 2007; Kaufhold et al., 2015; Komine and Ogata, 1994, 1996, 2003; Komine et al., 2009; Lloret et al., 2003; Pusch, 1982; Schanz and Tripathy, 2009; Sridharan et al., 1986; Studds et al., 1998; Villar et al., 2012; Villar and Lloret, 2008).

In addition to crystalline swelling, the other process that comes into play during hydration is osmotic swelling. This occurs for higher water contents (water activities above 0.8–0.9 and in saturated systems) and corresponds to a further ingress of water in the materials (Madsen and Müller-Vonmoos, 1989). The driving force for osmotic swelling is the repulsion between the electrical diffuse double-layers that form on platelet surfaces (Chapman, 1913; Gouy, 1917; Gouy, 1910; Stern, 1924). For smectites exchanged with monovalent cations, osmotic swelling manifests itself by clay platelet separation distances larger than 40 Å and that can progress continuously towards infinity for very dilute suspensions (Meleshyn and Bunnenberg, 2005; Michot et al., 2004; Norrish, 1954). For divalent smectites (Ca- or Mg-montmorillonite), osmotic swelling seems to be prohibited in the interlayer spaces due to strong ion-ion correlation forces that reduce double-layer repulsion (Kjellander et al., 1988; Wang et al., 2011). For divalent montmorillonite, the greatest basal spacing measured does not exceed 19 Å (Holmboe et al., 2012; Michot et al., 2013; Norrish, 1954). Even if basal distances are limited to 19 Å, Ca-montmorillonite may continue to accommodate additional water that cannot enter the interlamellar spaces and that is found outside particles. This phenomenon is called “inter-particle osmotic swelling” and is linked to osmotic forces that may exist on the particles’ outer surfaces (Madsen and Müller-Vonmoos, 1989; Segad et al., 2010), meaning that the interlamellar spaces are not the only places that play an important role in the swelling behaviour of clay materials but particles’ external surfaces have also to be taken into account (Laird, 2006; Liu, 2013; Madsen and Müller-Vonmoos, 1989).

From this we conclude that regardless of the swelling mechanism and whatever the cation nature, hydration will induce major reorganisation in both the clay fabric and the associated porosity. That is why we must refer to porosity when we speak of swelling.

Many studies (Bihannic et al., 2009; Bihannic et al., 2001; Cases et al., 1992; Keller et al., 2013; Likos and Wayllace, 2010) have focused on the porosity description. They used various investigative techniques (X-ray diffraction (XRD), SAXS/SANS, FIB/SEM, Mercury intrusion porosimetry (MIP)), and from those results, we can schematically consider the total porosity to be composed of pores of different sizes (Fig. 1) such as the interlayer space, the porosity between particles (inter-particle porosity) and the porosity between aggregates (inter-aggregate porosity). The effect of hydration on microstructure has been described (Delage et al., 2006; Devineau et al., 2006; Tang et al., 2011; Van Geet et al., 2005) but often only considering one or two porosity levels, e.g. inter-aggregate and/or interlayer porosity. Globally, for sodium-dominated clays, hydration leads to widening of interlayer spaces with an associated decrease in inter-aggregate porosity. Some authors (Kozaki et al., 2001; Pusch and Yong, 2006; Tomioka et al., 2010) explain this process by the formation of gel structure on the outer part of the particle/aggregate and/or by exfoliation of the particles (Cui et al., 2002; Pusch, 1982). Indeed it has been observed that hydration leads to a decrease in the number of layers per particle (Bérend et al., 1995; Perdrial and Warr, 2011; Saiyouri et al., 2004).

Hydration has consequences on clay microstructure organisation and pore distribution, and consequently it also impacts materials’ mechanical properties, especially in confined or compacted conditions. In that case, as macroscopic swelling is prevented, swelling pressure develops in the materials. Its amplitude is again related to the nature of the exchangeable counterions and the ionic strength of the solutes, but also to the material’s dry density. Some authors (Brackley, 1973; Gens et al., 2011; Imbert and Villar, 2006; Pusch, 1982; Schanz and Tripathy, 2009) have shown that for samples with dry density of between 1.2 and 2.0 Mg/m<sup>3</sup>, swelling pressure behaviour upon wetting is non-monotonic. It reaches a peak, then falls significantly and rises to a value that remains stable over time. Pusch (1982) suggested that this behaviour could be related to the clay fabric being modified upon hydration. Validating this hypothesis remains difficult as most of the microstructural studies are conducted either on samples submitted to a specific preparation procedure (freeze drying, solvent exchange, etc.) that may have altered their fabric (Delage et al., 2006; Holzer et al., 2010), or without any concomitant determination of materials’ macroscopic mechanical properties (Van Geet et al., 2005). Most of the time microstructures are only observed once the sample reached the final steady state, without intermediate observations between the beginning of wetting and the final stage.

These kinds of experimental conditions limit the understanding of the relationships between fabric modifications upon wetting and swelling pressure development but it has been established that this

mechanical behaviour is influenced by water uptake (Harjupatana et al., 2015) and induced physicochemical phenomena occurring at different porosity scales: (1) interlayer, (2) inter-particle and (3) inter-aggregate (Bérend et al., 1995; Laird, 2006; Madsen and Müller-Vonmoos, 1989; Perdrial and Warr, 2011; Saiyouri et al., 2004).

In this context, the main objective of our study was to analyse the relationship between swelling pressure development and the associated microstructure evolution induced by wetting. A new oedometer cell, transparent to X-ray, was designed both to monitor swelling pressure over time and to visualise inter-aggregate porosity changes through X-ray micro-computed tomography ( $\mu$ CT), on a unique specimen. During  $\mu$ CT, the mechanical constraint was kept on the sample, thus limiting disturbance related to its preparation (e.g. sample decompaction, or sample dehydration). A commercially purified montmorillonite was used to perform the experiments. Homo-ionic water solutions with two ionic strengths and a polar organic solvent were considered to analyse the relative impact of osmotic and crystalline swellings on the clay fabric and to tentatively relate microstructural changes to swelling pressure development.

## 2. Material and methods

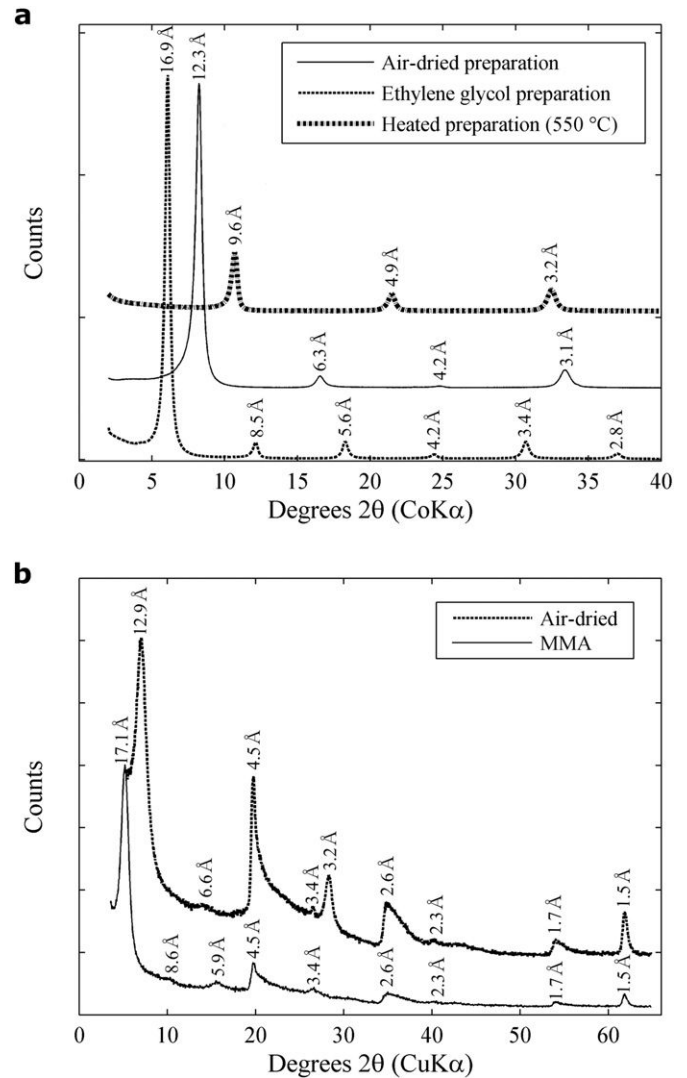
### 2.1. Kunipia-G, Japanese swelling clay

A smectite provided by Kunimine Industries was used for this study (Table 1). This material, available as Kunipia-G grade, is a highly pure montmorillonite (>95%) (Fukushima, 1984; Kozaki et al., 1999; Sato, 2008; Sato et al., 1992; Wilson et al., 2004) and has among others the advantage of avoiding long purification steps to remove secondary mineral phases. Powder XRD patterns indicate traces of quartz and carbonates (Fig. 2). Examination of the 060 band at 1.49 Å indicates that Kunipia-G is a dioctahedral smectite. XRD patterns obtained on oriented preparations recorded in air-dried conditions after ethylene glycol solvation or after temperature increase (550 °C) show that (i) the basal spacing recorded in the air-dried state is compatible with a Na interlayer counterion, (ii) a rationality of the 00l reflections (Fig. 2a) proving the absence of illite/smectite mixed layered minerals. The cation exchange capacity (CEC) determined by the chloride cobaltihexamine displacement method (Orsini and Rémy, 1976) is 115 mequiv/100 g with the following distribution of exchangeable cations: Na 91%, Ca 8%, K 1.0%. The chemical formula,  $\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.04}(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Al}_{1.51}\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{0.12})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , derived from X-ray fluorescence (XRF), is compatible with previous studies (Fukushima, 1984; Sato, 2008; Sato et al., 1992; Wilson et al., 2004). The dry particle density of Kunipia-G is 2.71 Mg/m<sup>3</sup>.

The specific surface area determined from a nitrogen adsorption experiment using the BET equation (Brunauer et al., 1938) is 42 m<sup>2</sup>/g, similar to the specific surface area (SSA) founded by Kozaki et al. (1999). The water sorption isotherms (data not shown) have a typical shape for swelling clays and particularly for Na-exchanged smectites, with two steps on the water adsorption curve (Cases et al., 1992). Considering the desorption branch of the water isotherm, and assuming that in this state all the interlayers are accessible, applying BET formalism gives an estimated total surface area of around 524–660 m<sup>2</sup>/g. This

**Table 1**  
Relevant features of Kunipia-G.

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| Type  | Sodium smectite                |
| Smectite content  | 95%                            |
| Accessory phases  | 1–2% carbonates<br>2–3% quartz |
| Particle density (Mg/m <sup>3</sup> )                           | 2.71                           |
| CEC (mequiv/100 g)  | 115.0                          |
| Exchangeable cations  | 91% Na, 8% Ca, 1% K            |
| Specific surface area, BET H <sub>2</sub> O (m <sup>2</sup> /g) | 524–660                        |
| Specific surface area, BET N <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)   | 42                             |



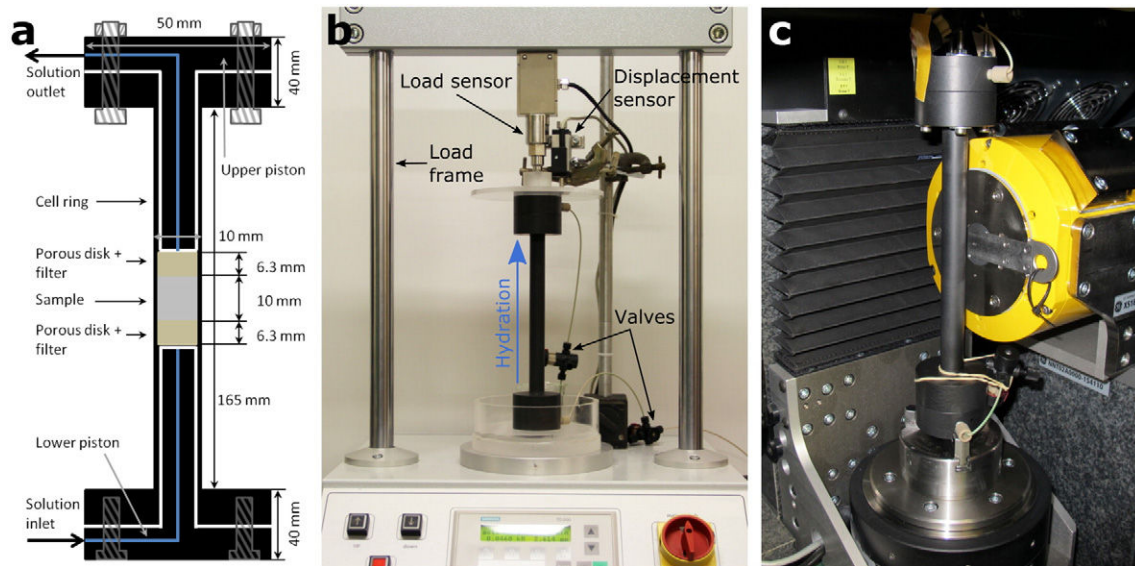
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of Kunipia-G: (a) oriented X-ray diffraction patterns recorded under air-dried conditions, ethylene glycol hydration and heated at 550 °C, (b) capillary preparations in air-dried conditions and hydrated by MMA.

estimation agrees with the ethylene glycol mono ethyl ether (EGME) measurement (Kozaki et al., 1999).

### 2.2. Experimental strategy: new tomographic oedometer to follow both swelling pressure and inter-aggregate pore evolution

#### 2.2.1. Tomographic oedometer cell features

A new oedometer device has been developed to continuously monitor swelling pressure during the hydration process, and to image, at selected swelling stages, the specimen structure using  $\mu$ CT (Fig. 3). The designed cell has been built with polyether ether ketone (PEEK), which is a material with limited X-ray attenuation and that can sustain high swelling pressure with very low deformation. TECAPEEK CF 30 grade, provided by Ensinger®, was used due to its improved mechanical strength with 30% carbon fibre (Young's modulus: 18.5 GPa, yield stress: 215 MPa). The cell is composed of three parts: a ring and two pistons. Compared to standard oedometer cells, the sample diameter was reduced to 10 mm in order to obtain the best possible resolution taking into account the shape and size constraints (distance of the sample relative to the X-ray source and to the charge coupled device (CCD)). The initial sample height was set at 10 mm. The dimensions of the complete device were adapted to the available space in the X-ray tomograph



**Fig. 3.** Representation of the new designed oedometer cell at constant volume: (a) schematic layout, (b) cell with upper piston unscrewed into load frame and (c) cell with upper piston screwed and installed into X-ray tomograph.

(Phoenix Nanotom<sup>®</sup>). Under these conditions,  $\mu$ CT images were recorded with a voxel size of 5  $\mu$ m.

#### 2.2.2. Simultaneous *in situ* measurement of both swelling pressure and sample microstructure at the X-ray tomography scale

The cell was placed on a load frame to monitor sample swelling pressure. The solution was injected (50 kPa) at the lower side of the sample with a pressure–volume controller. All the tests were performed under constant volume conditions. A closed-loop control kept the sample height constant, i.e. we had constant volume conditions, by adjusting the vertical load exerted on the sample during the wetting. All the experiments were conducted at a temperature of  $20 \pm 1.5$  °C. Vacuum was imposed inside the pistons before the beginning of each test to avoid air bubbles being trapped at the base of the sample, or in the lower piston.

An experimental protocol was defined to remove the cell from the loading frame to perform X-ray tomography acquisition. It consisted in stopping fluid injection, screwing the cell to prevent any volumetric sample deformation and placing the whole in the tomograph. The entire scanning process lasted between 3 and 4 h. In total, five points were selected at specific times on the swelling curve. The impact of that protocol on material behaviour has been assessed and is discussed later in this paper.

#### 2.2.3. Image processing and inter-aggregate porosity (at a 5 $\mu$ m resolution scale) extraction

Images were recorded using a Phoenix Nanotom<sup>®</sup> tomography system and its 180 kV/20 W nanofocus X-ray tube. Scans were performed at 80 kV and 75  $\mu$ A with 2880 projections to cover 360° (angle step of 0.125°). During X-ray tomography scans, the CCD recorded the intensity I of the X-ray beam passing through the specimen to reconstruct a 3D-volume after mathematical reconstruction based on back-projection.

Each voxel of the reconstructed volume (8-bit) is characterised by its intensity value ranging on a greyscale from 0 (black) to 255 (white), which is linked to the X-ray attenuation by the specimen: the higher the attenuation, the higher the intensity, i.e. a solid medium (such as our Kunipia-G) has a higher grey value than macropores. For each sample, a sub-volume of the same size ( $450 \times 1400 \times 1800$  pixel<sup>3</sup>) was extracted from the same position (Fig. 4a). The aim was to reduce the amount of data we had to analyse and to optimise the volume of interest (VOI). The VOIs are 9 mm tall (1800 pixels) excluding 0.5 mm at both

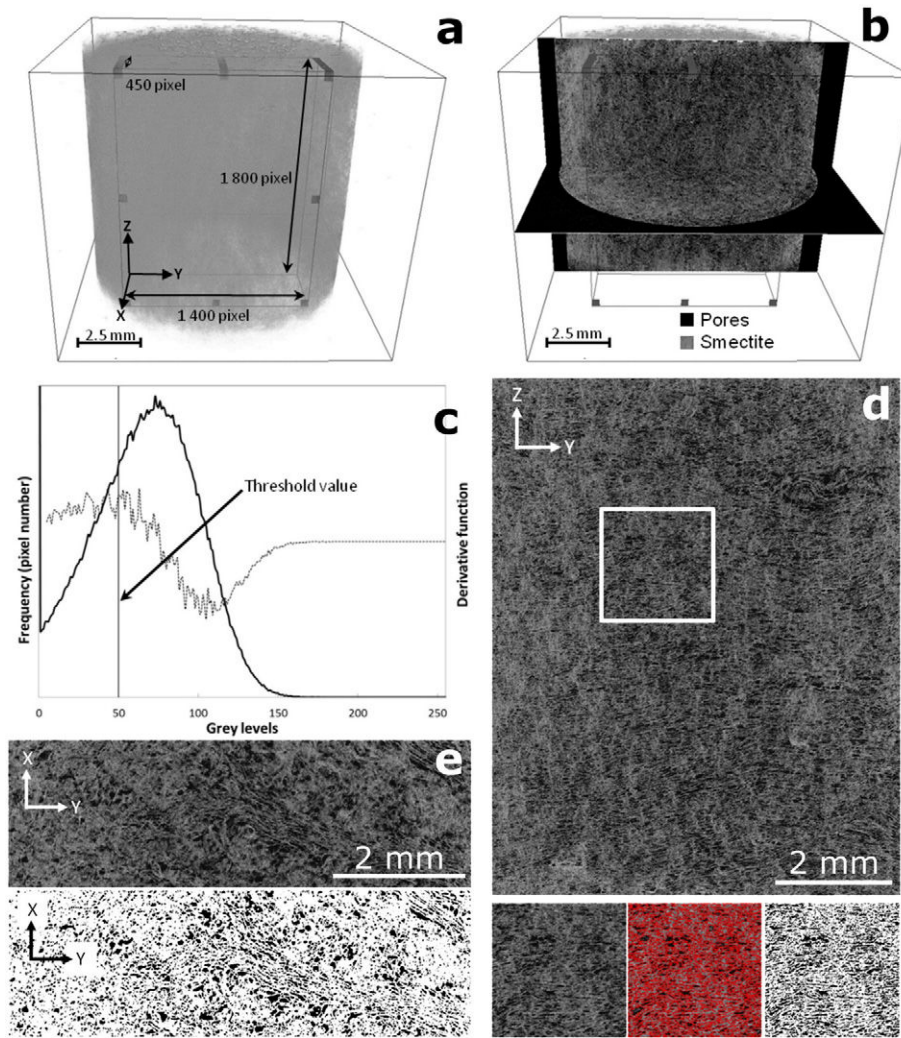
ends of the sample because the conical shape of the beam means these parts are not illuminated similarly to the rest of the sample.

The inter-aggregate porosity was quantified along the height of the specimen (z-profile) using an image analysis procedure that was adapted to extract the pores from the solid skeleton of the 3D computed volumes. Image quality was first enhanced by applying (i) a contrast and brightness adjustment spreading the histogram and (ii) a classic Gaussian Blur 3D filter with a radius of 2 pixels to reduce noise. To separate these pores from the surrounding clay matrix, the maximum gradient magnitude, which is equivalent to the inflexion point of the smooth intensity profile across the interface (due to the insufficient resolution), was enhanced by optimising the edge of the transition between pores and solid grains. The sharp transition of the greyscale profile across the solid/pore interface was restored from the actual smooth profile by using a local weighted filter. This sharpening filter does not transform the edge position of the object but improves sharpness by increasing acutance (Sheppard et al., 2004). A watershed algorithm (Vincent and Soille, 1991) was then used to separate the pore from the solid in the gradient greyscale images. The watershed separations (markers belonging to the pores and solid) were selected by identifying the slope change of the grey level histogram on its first derivative (Gaboreau et al., 2016; Prêt et al., 2010a; Prêt et al., 2010b). The result of this segmentation at the initial dry state is illustrated in Fig. 4.

In addition, a morphological characterisation of the pore space distribution with pore size distribution (PSD) was performed using a public domain software iMorph (<http://imorph.fr/>). The characterisation was done in five regions of interest (ROI) of same height (1.8 mm) along the z-profile from bottom to top (ROI1 being close to the solvent inlet at the specimen bottom and, ROI5 at the top).

#### 2.2.4. Comparison with standard constant volume oedometers

In order to validate the results obtained with the new tomographic oedometer cell, constant volume oedometers were used to characterise the swelling behaviour of Kunipia-G specimens in standard conditions. The basic principle of these devices is to allow sample hydration and to maintain the sample at constant volume while measuring swelling pressure. On the lower side of the specimen, hydration occurs by diffusion during the entire test duration, and the solution is renewed with a peristaltic pump. The height of the sample in these devices was set at 10 mm for diameters of 50 mm or 34 mm. More details on these standard oedometer cells are available in Cuisinier (2002).



**Fig. 4.** (a) VOI location inside the sample, (b) visualisation of sample porosity, (c) threshold value identified after the slope change of the first derivative of the grey-scale histogram, and comparison between raw and threshold images (d) in the vertical plane (YZ) and (e) in the horizontal plane (XY).

### 2.3. Experimental procedure

#### 2.3.1. Sample preparation and compaction

The dry density of the specimens compacted in the tomographic cell was set to  $1.40 \pm 0.02 \text{ Mg/m}^3$ , corresponding to a theoretical total porosity  $\Phi$  of 48% according to the following equation:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (1)$$

where  $\rho_d$  is the dry density ( $\text{Mg/m}^3$ ) and  $\rho_s$  is the particle density ( $\text{Mg/m}^3$ ).

The specimens were statically compacted from a crushed and sieved dry Kunipia-G powder ( $\sim 1 \text{ mm}$ ) (oven-dried at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) at a speed of  $1.14 \text{ mm/min}$ , to the desired dry density.

#### 2.3.2. Solvent selection

To assess the effect of the solvents on swelling pressure, two aqueous solutions (NaCl) at two different ionic strengths ( $10^{-1}$  and  $10^{-4} \text{ M}$ ) and an organic solvent (methyl methacrylate, MMA) were used. Saturation with NaCl solutions was to evaluate the coupled development of crystalline and osmotic swelling. In our case, at full saturation, considering the chosen dry density ( $1.4 \text{ Mg/m}^3$ ), the intercalation of two to three-water layers in the interlayer spaces is estimated (Holmboe et al., 2012; Villar et al., 2012), regardless of the ionic strength

of the solution. Salt concentration is mainly expected to affect osmotic phenomena.

MMA was also selected for its physical properties close to those of water (Table 2). MMA is widely used to impregnate finely divided solids (Goboreau et al., 2012; Goboreau et al., 2011; Goboreau et al., 2016; Prêt et al., 2010a; Prêt et al., 2010b; Prêt et al., 2004; Pusch and Schomburg, 1999; Sardini et al., 2009). Given its properties, impregnated MMA samples are described as mimicking a hydrated microstructure (Prêt et al., 2010b; Pusch, 1999; Sammartino et al., 2002) with the intercalation of MMA molecules in clay interlayer spaces (Prêt, 2003; Prêt et al., 2010b). Such behaviour is mainly due to MMA's low viscosity and its dipolar moment close to that of water. Indeed, MMA, like water, is a polar molecule, so apparently leads to interlayer hydration (Blumstein et al., 1970; Tabtiang et al., 2000). A smectite powder saturated with MMA

**Table 2**

Physical features of water and methyl methacrylate (MMA) at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Blumstein, 1965; Prêt, 2003; Prêt et al., 2004; Siitari-Kauppi, 2002).

|                             | Water              | Methyl methacrylate (MMA) |
|-----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Dipole moment (D)           | 1.85               | 1.7                       |
| Thickness (Å)               | 2.65               | 3.8                       |
| Viscosity (mPa·s)           | 1.002              | 0.584                     |
| Density ( $\text{g/cm}^3$ ) | 0.998              | 0.94                      |
| Dielectric constant (F/m)   | 80                 | 6.32                      |
| Surface tension (N/m)       | $72 \cdot 10^{-3}$ | $28 \cdot 10^{-3}$        |

displays basal spacing  $d_{001}$  of 17.2 Å (Blumstein, 1965; Prêt, 2003), characteristic of two layers of MMA in the interlayer, mainly through electrostatic dipole-ion interaction with the ester functional group. This was confirmed by powder X-ray diffraction patterns of Kunipia-G samples saturated with MMA (Fig. 2b), where  $d_{001}$  was found to be 17.1 Å. This  $d_{001}$  value is equivalent to a hydration state between two and three water layers when hydration is performed with water solutions. Moreover, no osmotic swelling is detected with MMA, while in the same XRD acquisition conditions (free swelling in a huge solution volume) with a  $10^{-3}$  M NaCl solution, large basal  $d_{001}$  spacings have been measured, corresponding to osmotic swelling leading to around 21 Å, equal to four layers of water molecules (Holmboe et al., 2012; Michot et al., 2004). Further experiments undertaken at the macroscopic scale showed that the interaction of MMA molecules with clay induced swelling pressure in compacted clay specimens (Pusch, 1999). Therefore, using MMA was a good means of assessing the swelling pressure and the porosity evolution mostly controlled by the influence of the crystalline swelling component, as the osmotic pressure was hindered.

### 2.3.3. Measurement approach

First of all, experiments were conducted to validate the new oedometer tomographic cell. This was based on comparing results obtained with standard oedometer cells, and literature data. The impact of sample size and the tomography procedure were assessed. These experiments were conducted using NaCl  $10^{-4}$  M solution.

Once the cell was validated, experiments were performed to characterise the impact of fluid features on swelling pressure development and on the associated porosity reorganisation. Five experiments were undertaken with compacted Kunipia-G specimens at dry density of  $1.4 \pm 0.02$  Mg/m<sup>3</sup> using the tomographic cells. Two experiments were conducted with NaCl  $10^{-4}$  M solutions and two others used NaCl  $10^{-1}$  M, the last run being acquired with MMA. For each run, X-ray tomography scans were performed at the initial and final states. Intermediate scans were only performed for one specimen of each NaCl ionic strength. In those cases, a first acquisition ( $t_0$ ) was performed just after compaction. Four different scans ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ ) were performed to obtain intermediate hydrated states at particular specific times on the swelling pressure curve. The last scan ( $t_5$ ) was performed once steady state conditions were reached. Intermediate scans with MMA as wetting fluid were not conducted because of the high kinetics of hydration process.

## 3. Results

### 3.1. Assessment of the tomographic cell measurements

#### 3.1.1. Comparison with standard oedometers

The swelling pressure measured over time and swelling pressure values at steady state for both the standard oedometer cells and the new tomographic cell were compared. In this sub-section, all the experiments were performed with NaCl  $10^{-4}$  M solutions. Swelling pressure first developed a peak reached after a few days (Table 3) and then a

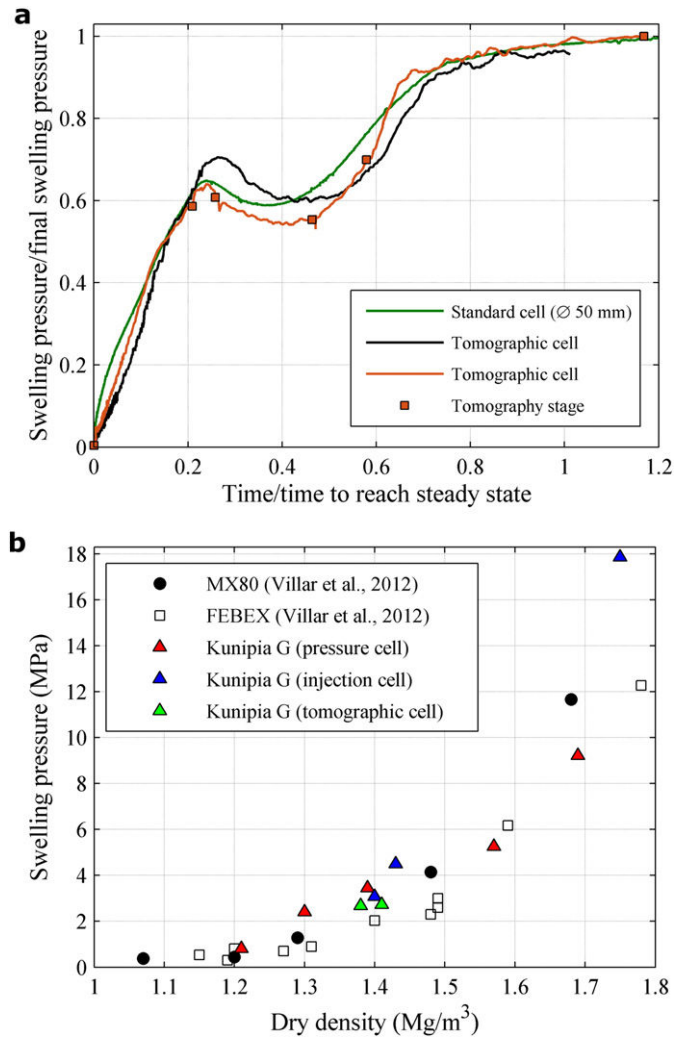


Fig. 5. (a) Dimensionless evolution of swelling pressure in Kunipia-G specimens at the same dry density using standard cells and tomographic cell at dry density  $1.40 \pm 0.02$  Mg/m<sup>3</sup>. (b) Swelling pressure at equilibrium versus Kunipia-G dry density compared to other swelling clay materials (MX-80, FEBEX bentonite).

plateau (Fig. 5a). After the peak, the swelling pressure fell to around 10% of the peak value. Steady state conditions (second maximum value) were then reached. Typically the first peak was obtained between 7.7 and 10.2 days while the steady state occurred after 38 and 48 days. The first maximum was comprised between approximately 1.9 and 2.2 MPa while the steady state values are comprised between 2.7 and 3.5 MPa. The first maximum typically occurred at around 20% of the time needed to reach the steady state and corresponded to about 60% of the stable swelling pressure value. In all cases, the swelling

Table 3

Swelling pressure and normalised swelling pressure of various specimens at dry density  $1.40 \pm 0.02$  Mg/m<sup>3</sup> at peak and at steady state of the conducted tests.

|                         | Ionic strength       | Time         |              | Swelling pressure |              | Normalised time |              | Normalised swelling pressure |              |     |
|-------------------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|-----------------|--------------|------------------------------|--------------|-----|
|                         |                      | Peak         | Steady state | Peak              | Steady state | Peak            | Steady state | Peak                         | Steady state |     |
|                         |                      |              |              |                   |              |                 |              |                              |              | day |
|                         | mol/L                |              |              |                   |              |                 |              |                              |              |     |
| Standard cell (ø 34 mm) | Na $10^{-4}$         | 7.7          | 43.2         | 2.18              | 3.45         | 0.18            |              | 0.63                         | 1            |     |
| Standard cell (ø 50 mm) | Na $10^{-4}$         | 8.0          | 48.0         | 1.87              | 3.07         | 0.17            |              | 0.61                         | 1            |     |
| Tomographic cell        | No intermediate scan | Na $10^{-4}$ | 10.2         | 38.8              | 1.89         | 2.68            | 0.26         |                              | 0.71         | 1   |
|                         | Intermediate scans   | Na $10^{-4}$ | 8.1          | 34.0              | 1.75         | 2.73            | 0.24         |                              | 0.64         | 1   |
|                         | No intermediate scan | Na $10^{-1}$ | 11.2         | 45.0              | 1.19         | 1.91            | 0.25         |                              | 0.62         | 1   |
|                         | Intermediate scans   | Na $10^{-1}$ | 6.4          | 27.7              | 1.34         | 1.96            | 0.23         |                              | 0.68         | 1   |



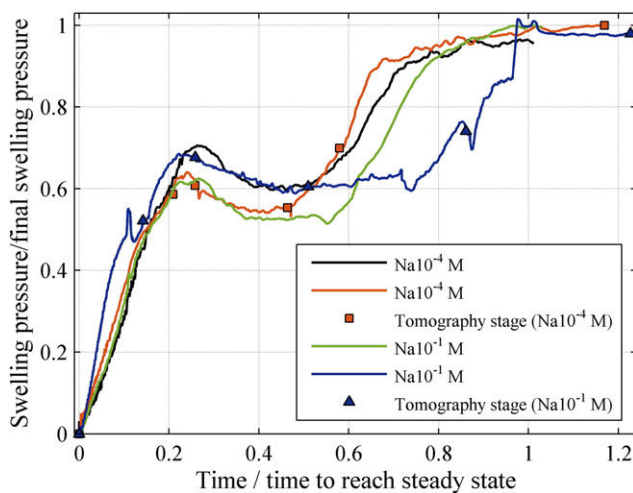
pressure curves obtained with the Kunipia-G hydrated with NaCl  $10^{-4}$  M solutions were typical of those described in the literature (Gens et al., 2011; Imbert and Villar, 2006; Komine and Ogata, 2003; Pusch, 1982; Schanz and Tripathy, 2009).

The steady state values, i.e. at final stage of the test, were compared to existing literature data obtained with two other types of clays, and to data obtained on Kunipia-G for densities ranging between 1.2 and  $1.75 \text{ Mg/m}^3$  (Table 3 and Fig. 5b). At a dry density of  $1.40 \text{ Mg/m}^3$ , the difference between swelling pressure at peak and at steady state is limited whatever the specimen size (10, 34, 50 mm diameter with tomographic, pressure and injection cell respectively). These results are in line with the study of Gens et al. (2011), Komine et al. (2009), Imbert and Villar (2006) or Volckaert et al. (1996) working with oedometer cells at different sample sizes. They demonstrated that the size of the sample, diameter rather than height, modifies the kinetics of swelling pressure upon hydration (slower for longer specimens), but does not significantly impact the magnitude of swelling pressure (difference at peak and at final state). Based on these conclusions, a dimensionless representation of the curve displaying the swelling pressure versus time has been used previously to facilitate sample comparison. The y-axis corresponds to the ratio of swelling pressure to swelling pressure at the plateau and the x-axis is the ratio between time to the time of peak occurrence.

### 3.1.2. Effect of intermediate tomography scans

The impact of intermediate tomography scans was assessed by comparing swelling pressure curves determined in the new oedometer cell of specimens hydrated by  $10^{-4}$  M and  $10^{-1}$  M NaCl with and without intermediate scans (Fig. 6 and Table 3). Swelling pressure curves of samples subjected to tomography scans fit well to the swelling pressure evolution of the test undertaken without tomography acquisition. As described previously, swelling pressure evolution is non-monotonic: the peak swelling pressure reached around 65% of the swelling pressure at steady state with or without intermediate scans. Slight differences over time are observed for the specimen hydrated by NaCl  $10^{-1}$  M solution. The kinetics of swelling pressure over time of this specimen subjected to intermediate tomography scans were slightly impacted by the intermediate scans, but the peak appearance was at 20% of the total time to reach the plateau as it was with the other tests and the swelling pressure value at the peak is comparable (68% of the final value).

Thus, the experimental procedure used to assess both swelling pressure and porosity with intermediate scans has limited impacts on swelling pressure development in the compacted samples as a function of time from the beginning of hydration.



**Fig. 6.** Dimensionless evolution of swelling pressure of four specimens at dry density  $1.40 \pm 0.02 \text{ Mg/m}^3$  subjected to NaCl  $10^{-4}$  M or  $10^{-1}$  M hydration for comparison between oedometer tests with or without tomography scans.

## 3.2. Effect of fluid features on swelling pressure

### 3.2.1. NaCl hydration at various ionic strengths

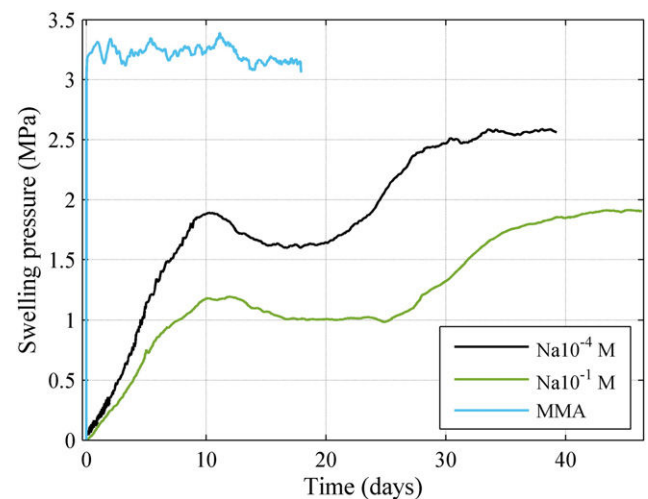
The shapes of the swelling pressure curves for specimens hydrated with  $10^{-1}$  M NaCl solutions (Fig. 6) are similar to those recorded with  $10^{-4}$  M NaCl solutions. The non-monotonic behaviour is also observed, with a peak before reaching a stable plateau. The swelling pressure peak was observed at a time equivalent to 20% of the time needed to reach the maximum, and the value corresponded to about 66% of the final pressure irrespective of ionic strength (Table 3). Nonetheless, we see (Fig. 7) that the higher the ionic strength, the lower the swelling pressure at peak and at steady state (30% lower with Na  $10^{-1}$  M than Na  $10^{-4}$  M). These results, in accordance with previous studies (Karnland et al., 2006; Karnland et al., 2007; Pusch, 1982), are related to the development of repulsion between the electrical double layers whose thickness is reduced at higher ionic strength (Norrish, 1954; Santamarina et al., 2002). Consequently, the osmotic pressure also falls at higher ionic strength.

### 3.2.2. MMA hydration

With MMA injections, swelling pressure increases sharply over time, almost instantaneously, to reach a plateau within a few minutes (Fig. 7). The maximum swelling pressure value is significantly higher (3.10 MPa) with MMA as hydrating fluid than those measured with  $10^{-4}$  or  $10^{-1}$  M NaCl solutions. The experiment was stopped sooner than for the samples hydrated with NaCl solutions since the steady state was reached after 15 days. The slight variations observed in steady state can be explained by the sensitivity of MMA fluidity to slight temperature variations in the room ( $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 3.3. Tomography results

The X-ray tomography images recorded for the Na  $10^{-4}$  M specimen are displayed in Fig. 8a. For clarity, only four times were selected. The fabric observed in the initial state before the beginning of hydration is an entangled multi-layered structure, characterised by darker zones that may be assigned to pores. The pores are anisometric and ellipsoidal and the largest are some hundreds of microns long and a few tens of microns wide. Pores are oriented with their biggest size perpendicular to the compaction axis. This type of layered structure is uniformly distributed throughout the entire specimen. For the first point visualised during hydration, which is in the rise of the curve before the peak ( $t_1$ ), some changes are observed in the lower part of the image. The contrast between pores and the particles that separate them is greatly reduced,



**Fig. 7.** Swelling pressure evolution of specimens at dry density  $1.40 \pm 0.02 \text{ Mg/m}^3$  subjected to various fluid features using a tomographic cell.

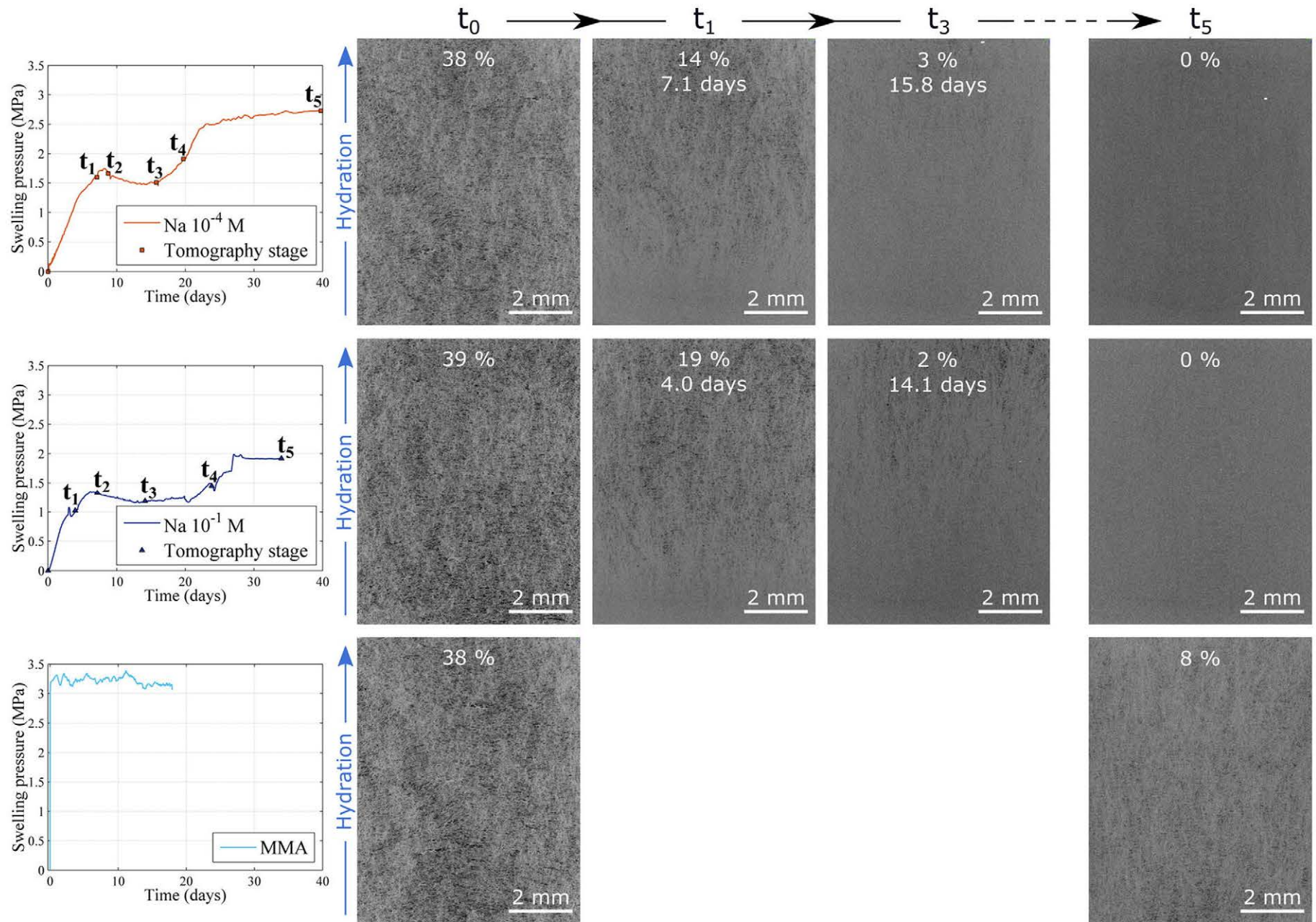
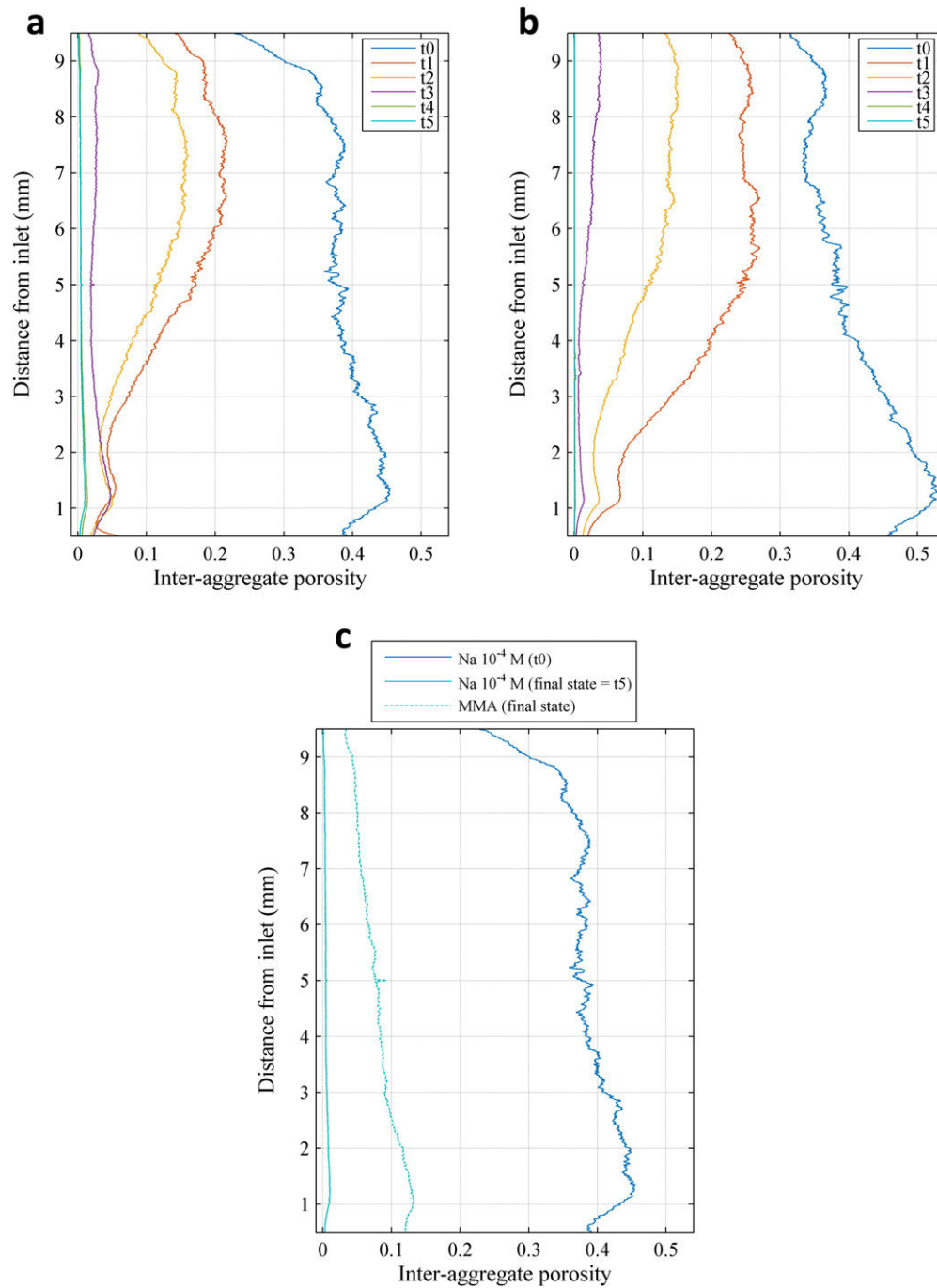


Fig. 8. Inter-aggregate porosity evolution of specimens wetted with NaCl  $10^{-4}$  M, NaCl  $10^{-1}$  M solutions or MMA at specific stages using tomographic cells: X-ray tomography picture, scan time after hydration start, mean porosity.



**Fig. 9.** Evolution of inter-aggregate porosity volume during hydration with (a) Na 10<sup>-4</sup> M and (b) Na 10<sup>-1</sup> M, and comparison of porosity profiles of specimens hydrated by NaCl solution and MMA at initial states and final state.

giving an impression of a homogeneous structure. This lowest part of the specimen is the one that is first hydrated by water. As hydration and swelling progress, this homogeneous zone extends on the image, with some tenuous remaining traces of the initial status in the upper part of the images recorded at t3 (minimum position after the peak) and then complete homogenisation on the plateau (t5).

While the same porosity modification trends can be observed for the sample hydrated with the second ionic strength (Fig. 8b), the evolution is different with MMA. With MMA, due to the rapid increase in swelling pressure, only the final state was imaged (Fig. 8c). Wetting with MMA does not lead to the homogenization observed with water. Contrasting zones remain, with a shape and orientation that seem more isotropic than in the initial state. The distribution along the vertical axis is

uniform, without the gradients that were observed in the intermediate steps during water hydration.

To analyse  $\mu$ CT pictures further, an image pre-processing step (see Section 2.2.3) was applied for binarizing the images and extracting inter-aggregate porosity. The porosity as defined corresponds to the areas that have sufficient contrast with respect to the clay matrix to be distinguished from it, and have spatial resolution greater than 5  $\mu$ m. For the initial states after compaction, the  $\mu$ CT porosity calculated in this manner corresponds to 38–39% of the total volume of the specimen whose total theoretical porosity is 48%. These results are very comparable to other swelling clay like the case of MX-80 as shown by Gens et al. (2011) at the same dry density from MIP data (inter-aggregate porosity: 37%, total porosity: 48%). This means that the thresholding procedure is

**Table 4**

Mean inter-aggregate porosity (%) of specimens at dry density  $1.40 \pm 0.02 \text{ Mg/m}^3$  hydrated with NaCl  $10^{-4} \text{ M}$ , NaCl  $10^{-1} \text{ M}$  and MMA using tomographic cell in the different hydration states.

|    | Na $10^{-4}$ |                 |               | Na $10^{-1}$ |                 |               | MMA           |
|----|--------------|-----------------|---------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|
|    | Time         | Normalised time | Mean porosity | Time         | Normalised time | Mean porosity | Mean porosity |
|    | day          | –               | %             | day          | –               | %             | %             |
| t0 | 0            | 0.0             | 38            | 0            | 0.0             | 38            | 38            |
| t1 | 7.1          | 0.2             | 14            | 4            | 0.1             | 19            |               |
| t2 | 8.8          | 0.3             | 10            | 7.2          | 0.3             | 9             |               |
| t3 | 15.8         | 0.5             | 3             | 14.1         | 0.5             | 2             |               |
| t4 | 19.7         | 0.6             | 1             | 23.8         | 0.9             | 0             |               |
| t5 | 39.8         | 1.2             | 0             | 38.8         | 1.4             | 0             | 7.9           |

valid for estimating the inter-aggregate porosity, in agreement with results found in the literature and derived using other techniques (MIP, nitrogen adsorption) on different swelling clays.

In addition, we deduce the inter-aggregate porosity evolution versus specimen height (Fig. 9a and Table 4). Initially, a slight inter-aggregate porosity gradient is observed along the vertical axis inside the specimen. The inter-aggregate porosity increased from about 37% on the top up to more than 45% on the bottom. Both ends are also slightly over-compacted. This is related to the compaction procedure, and this effect has been well described in the case of compacted soils (Eslami, 2014; Tisot, 1974; Winter and Clarke, 2002). These effects of the compaction procedure were comparable for all the samples prepared in the context of that study. From morphological analysis (Table 5), the gradient is also noticeable with a pore size reduction in the upper part of the sample (ROI 3 to 5). In this initial state, the mean aperture radius is of 15.6  $\mu\text{m}$ .

The  $\mu\text{CT}$  inter-aggregate porosity profiles derived at the intermediate stages of hydration with Na  $10^{-4} \text{ M}$  solution show that the swelling pressure development is associated with reduced inter-aggregate porosity. For t1 and t2, this porosity decrease is not uniform along the specimen z-axis: the reduction is much greater in the lower part of the specimen, i.e. close to the water inlet (from 45% in the initial state to a few percent in the hydrated state), whereas less uniform inter-aggregate porosity reduction occurred in the upper part of the sample (porosity is reduced by half for distances greater than 6 mm from the inlet). Between these two zones a gradient was observed. On average, more than 75% of the inter-aggregate porosity volume was reduced when the first peak of swelling pressure was reached. At t3 the inter-aggregate porosity distinguishable with  $\mu\text{CT}$  was lower than 3%, and this time corresponded to the minimum swelling pressure reached after the first peak. The swelling pressure increased between t3 and the final stage occurred without any major change to porosity profile except a slight decrease in the mean value: the profiles display similar shapes at t3 and at the end of the test. The decrease of the detected porosity is also combined to a reduction of the inter-aggregate pore size (Table 5). At t1 and t2, the reduction of the inter-aggregate pore size is greater in the lower part of the specimen (mean aperture radius

**Table 5**

Mean aperture radius of the inter-aggregate pores calculated from PSD of the specimens hydrated by NaCl  $10^{-4} \text{ M}$  and MMA. Calculations are performed in five ROIs across the specimen height (Z-location: ROI1 0.5–2.3 mm, ROI2 2.3–4.1 mm, ROI3 4.1–5.9 mm, ROI4 5.9–7.7 mm, ROI5 7.7–9.5 mm). Only the data from the tomography stages t0, t1, t3 and t5 related to the images of the Fig. 8 are given.

| Sample       | Tomography stage | Mean aperture radius ( $\mu\text{m}$ ) |      |      |      |      |      |
|--------------|------------------|--|------|------|------|------|------|
|              |                  | ROI1                                   | ROI2 | ROI3 | ROI4 | ROI5 | Mean |
| Na $10^{-4}$ | t0               | 17.2                                   | 16.0 | 14.8 | 15.0 | 14.9 | 15.6 |
|              | t1               | 8.0                                    | 9.6  | 10.9 | 11.8 | 11.9 | 10.4 |
|              | t3               | 7.9                                    | 7.8  | 7.8  | 8.1  | 8.2  | 8.0  |
|              | t5               | 0                                      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| MMA          | t5               | 8.3                                    | 8.2  | 8.0  | 8.0  | 7.8  | 8.1  |

around 8.0  $\mu\text{m}$ ) than in the upper part (mean aperture radius around 12.0  $\mu\text{m}$ ). At t3, no difference is observed between lower and upper part with a mean aperture size of 8.0  $\mu\text{m}$ . After t3, a slight decrease of pore size is noticed (mean aperture size of 7.5  $\mu\text{m}$ ).

The impact of ionic strength is less obvious on the  $\mu\text{CT}$  porosity profiles (Fig. 9b and Table 4) and the pore morphology (data not shown) than on the swelling pressure values.

In the case of the sample hydrated with MMA, only the scans before and at the end of the tests were performed. At the end, some macropores defined by a size larger than 5  $\mu\text{m}$  and a contrast different from the clay matrix, still remained, all over the specimen height (Fig. 9c). A slight gradient was observed, probably resulting from sample preparation. The average porosity was about 8%; this value was significantly higher than the one derived after water hydration (Table 4). At this final state, the pore morphology (Table 5) shows also the gradient with bigger pore size in the lower part (ROI1) than in the upper part of the specimen (ROI5). The final state of the specimens hydrated by MMA is associated with larger pores at 8.1  $\mu\text{m}$ .

#### 4. Discussion

Kunipia-G's swelling pressure was monitored for two different solvents (sodium chloride and MMA). In the case of NaCl, the ionic strength has been varied from  $10^{-4}$  to  $10^{-1} \text{ M}$ . During swelling pressure development, changes in the structure (inter-aggregate pores) were visualised using micro-tomography. The main experimental observations are the following (Fig. 10):

- in the case of MMA, the swelling pressure abruptly increases before levelling off. On the contrary, for hydration with a NaCl solution, the swelling pressure first increases, reaches a local maximum, then decreases and rises until reaching a plateau (Fig. 7);
- for NaCl, the maximum value reached at the plateau is lower for the highest ionic strength, whereas the shape of the swelling pressure curve does not depend on the salt concentration (Fig. 7);
- a correlation exists between the fabric heterogeneities observed in the sample at the resolution of tomographic scans (inter-aggregate pores) and the macroscopic evolution of the swelling pressure;
- although in the case of MMA it is still possible to detect some inter-aggregate porosity by X-ray tomography at the apparatus' resolution (5  $\mu\text{m}$ ) even on the steady state, for NaCl, whatever the ionic strength, the inter-aggregate porosity has disappeared at the dip that appears after the swelling pressure decreases and before it increases again (Fig. 9). Nevertheless, in all the cases, the decrease of inter-aggregate porosity is linked to an evolution of the initial anisotropic pore distribution with the obvious development of pores with size lower than the resolution.

Some of these differences observed between samples hydrated by water solution or by MMA can be explained by MMA's properties. In particular its low viscosity and low surface tension (Table 2) increase the wettability of the solvent injection in the sample and consequently the swelling pressure kinetics.

The following discussion focused on the experimental results summarised above, aims at understanding (i) the inter-aggregate porosity changes and (ii) the non-monotonic swelling pressure evolution with peak occurrence.

##### 4.1. Processes responsible for inter-aggregate porosity decrease

As already discussed in the introduction, the main processes that generally operate in concert to control bentonite swelling in aqueous systems are crystalline (interlayer) swelling and osmotic swelling (both double-layer at the inter-particle and the inter-aggregate level); the second process leading to break-up the initial dry particles into

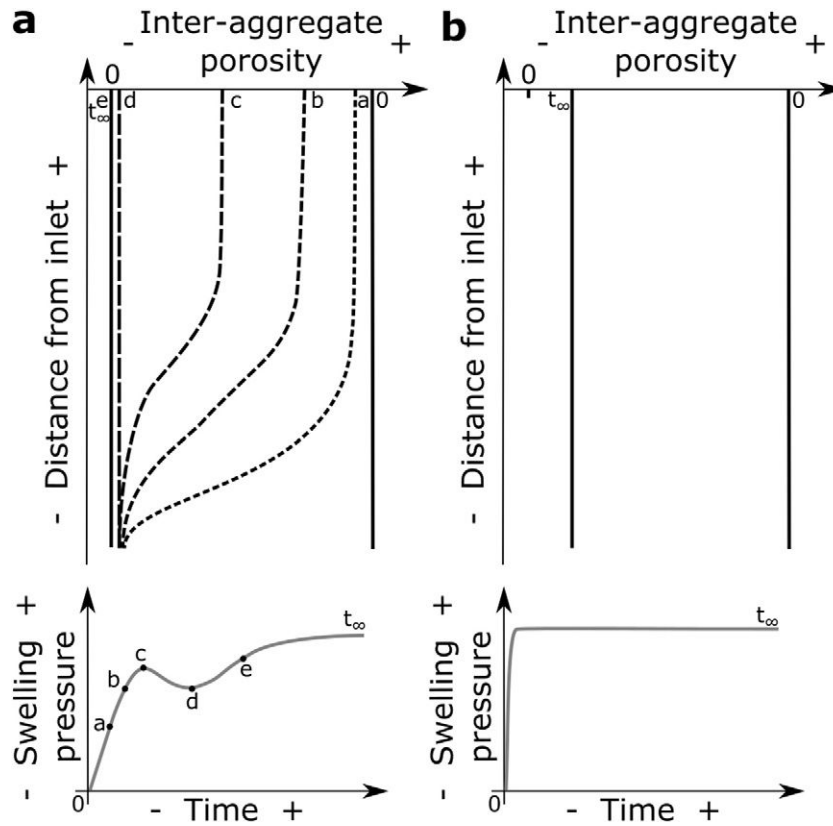


Fig. 10. Schematic evolution of inter-aggregate porosity and swelling pressure upon sample hydration with (a) aqueous solution and (b) MMA.

thinner ones. Based on the work of Liu (2013), these two contributions can be evaluated from its model for the Kunipia-G material used in this study (Fig. 11a). Whereas the crystalline pressure is empirically related by an exponential law (see equation 26 and the related one in Liu (2013)) to the length of the diffuse double layer (DDL) between two montmorillonite particles (reflecting the decay of the hydration forces as the distance increases), the osmotic pressure can be derived by applying the Gouy–Chapman theory according to the following equation issued from Liu (2013).

$$P_{DDL} = 2cRT(\cosh y^m - 1) \quad (2)$$

where  $c$  is the ionic concentration of the pore solution in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the absolute temperature in Kelvin and  $y^m$  is the scaled midplane potential at the midpoint between unit layers.

In this approach, an important parameter, the Debye length, which can be considered as an estimate of the double layer thickness, has to be used. The Debye length is square root dependent on the relative dielectric constant of the pore solution. Considering that MMA's relative dielectric constant is about 12 times lower than water's (6.32 versus 78.54, see Table 2), calculation shows (Fig. 11b) that for a dry density of  $1.4 \text{ Mg}/\text{m}^3$ , the osmotic pressure developed with MMA is one order of magnitude lower than that obtained with water (NaCl, both  $10^{-4}$  and  $10^{-1} \text{ M}$ ), reaching a negligible pressure (0.4 MPa) compared to the total pressure measured (3 MPa).

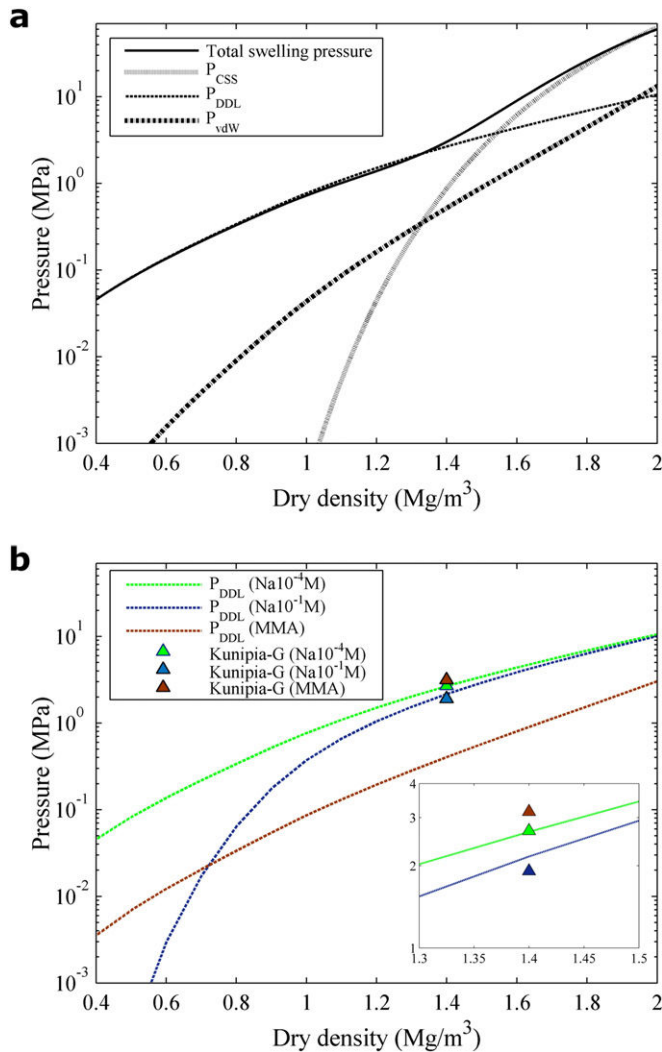
The first conclusion that can be derived from this simple calculation is that in the case of MMA the main process that operates is crystalline swelling. The second is that, in the case of sodium chloride solution, the calculated osmotic pressure is approximately 2.65 MPa for ionic strength of  $10^{-4} \text{ M}$  and 2.16 for  $10^{-1} \text{ M}$ . These values are very close to the values that are measured during our experiment after reaching a steady state (Fig. 7 and Fig. 11b). Introducing crystalline pressure into the calculation of total swelling pressure slightly increases this value, and strongly suggests that for saline solutions, the main

contribution at the working density is given by osmotic processes (Fig. 11a and b). In the case of MMA, crystalline pressure cannot be calculated because no isotherm data are available with MMA but it contributes mainly to the total swelling pressure as the osmotic component is negligible (Fig. 11b).

Hydration of Kunipia-G specimens by saline solutions induces particle breakup due to osmotic component with major aggregate reorganisation. This could explain partly the inter-aggregate porosity reduction seen by  $\mu\text{CT}$  (Fig. 8a and b). In contrast, for specimens hydrated by MMA, only crystalline swelling occurs which does not lead to particle breakup, probably explaining the slighter inter-aggregate porosity decrease observed by  $\mu\text{CT}$  (Fig. 8c). The assumption made concerning particle breakup leading to inter-aggregate filling is confirmed by literature results (Perdrial and Warr, 2011; Saiyouri et al., 2004), nevertheless further investigations at lower scale (FIB/SEM, TEM) may ensure that (currently conducted).

#### 4.2. Explanation of peak occurrence

Several assumptions have been made to describe the non-monotonic swelling behaviour of smectite-rich material related to inter-aggregate pore evolution. For instance, Pusch (1982) related the swelling pressure peak to the formation of gel structures upon wetting that modify the mechanical characteristics of aggregates/particles (shear strength) and decrease the swelling pressure. This has been integrated by Alonso et al. (1999) in the Barcelona Expansive Model (BExM), with the progressive reorganisation of the internal structure of samples upon wetting. Progressive filling of the macrostructure (inter-aggregate void ratio decrease) occurred. Gens et al. (2011) modelled this process, based on tests performed on FoCa clay compacted at  $1.45 \text{ Mg}/\text{m}^3$ . They showed that the modelled non-monotonic swelling pressure is linked to the modelled reorganisation of inter-aggregate porosity. This reorganisation is progressive upon wetting with remaining inter-aggregate porosity of 25% at the end of the test. Fig. 12 shows that the kinetics of observed inter-aggregate

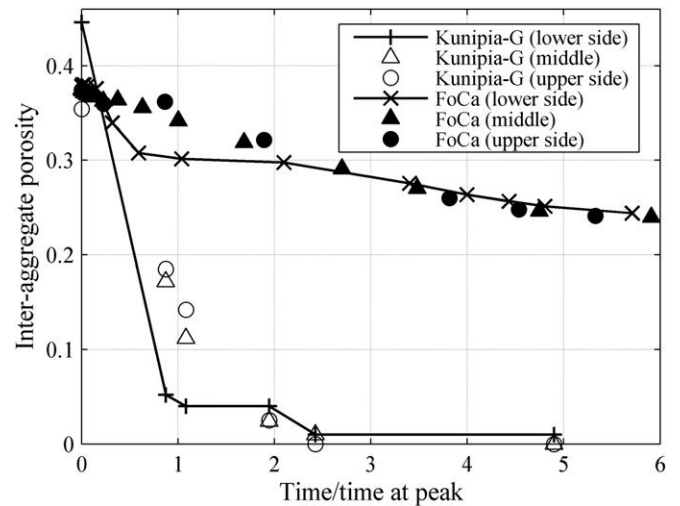


**Fig. 11.** (a) Crystalline swelling ( $P_{\text{CSS}}$ ), electrostatic ( $P_{\text{DDL}}$ ) molecular ( $P_{\text{vdW}}$ ) components and total swelling pressure modified from Liu (2013). Input parameters are modified with the Kunipia-G available data. (b) Electrostatic component based on Gouy–Chapman theory calculated for different NaCl ionic strength and MMA considering dilute ionic concentration. The coloured markers represent the experimental data acquired in this work.

porosity decrease of our Kunipia-G's specimen wetted by  $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$  agree with the evolution of the FoCa clay at different specimen heights (lower, middle and upper part). Nevertheless the extent of the porosity decrease is different, with almost total filling of the inter-aggregate porosity with the Kunipia-G sample. A possible explanation for this difference may be linked to the difference in mineralogy of both materials. FoCa is only made of 45% swelling clay, the remaining mineral being kaolinite, whereas Kunipia-G contains 95% of smectite. Another explanation could be relied to the BBM definition with the interaction function between microstructure elastic deformation and macrostructure plastic deformation.

Thus, from our results and the above comparison with BEXM model, we can suppose the non-monotonic behaviour with peak occurrence is related to the progressive inter-aggregate porosity reorganisation. This may be linked directly to the particle-solvent interaction introduced previously in the discussion, in other words to the crystalline and osmotic swellings.

Regarding hydration processes, Wang et al. (2013) conducted wetting experiments on a specimen composed of a 7/3 MX80/quartz dry mass mixture to assess the evolution of the relative humidity versus specimen height. They concluded that specimens hydrated by aqueous solutions are



**Fig. 12.** Inter-aggregate porosity decrease versus time after wetting start at different height positions on the sample from experimental data (Kunipia-G) and computed data (FoCa) by Gens et al. (2011).

not subject to the same water transfer between the lower part in contact with fluid and the upper part. Liquid water transfer occurs in the lower part whereas above the hydration front vapour water transfer prevails (Pusch and Yong, 2003). Moreover, Ichikawa et al. (2004) have followed the change in  $d$  spacing with an in situ XRD apparatus called a 1-D consolidometer for a dry density of  $1.4 \text{ Mg/m}^3$  and loading of  $1.9 \text{ MPa}$  (close to the measured swelling pressure in our experiment). They have described two consolidation stages. Firstly, external pore water is drained, and the state of three water layers' hydration causes a large displacement; secondly two water layers of hydration are detected, increasing with time; and finally in the final stage the water layers of hydration remain constant while the displacement is still increasing. In this latter stage the interlayer water is drained. In the case of MMA the intercalated layers are always limited to two, leading to basal spacing mimicking 2–3 water layers. Like vapour water hydration (Tang et al., 2011), the intercalation of two MMA molecule layers into the interlayer spacing (Fig. 2b) leads to swelling of particles filling up the inter-particle porosity with limited closure of inter-aggregate porosity. Such swelling development without the momentary decrease of swelling pressure over time has been also observed under RH regimes when particle swells without total inter-aggregate porosity filling (Likos and Wayllace, 2010; Tang et al., 2011). Instead of microstructure reorganisation in between the aggregates, the intercalation of water layers inside and between particles leads to their swelling, which fills up the inter-aggregate pores. Depending on the ionic strength this particle reorganisation can be described as gel formation with the exfoliation of particles situated on the outer surface of the aggregates (Kozaki et al., 2001; Pusch and Yong, 2006; Tomioka et al., 2010). We should note that this explanation only stands for monovalent cations, and solutions with low ionic strength.

Considering these data, osmotic component ( $P_{\text{DDL}}$ ) is mainly the physical driving force leading to the reorganisation of the microstructure and cumulative mechanisms are responsible for the non-monotonic swelling pressure evolution upon hydration. Visualising the structure by tomography corroborates the assumption of reorganisation already made, mainly when osmotic phenomena may develop. Unfortunately, the spatial resolution of this technique does not allow qualifying or quantifying this new arrangement at a smaller scale.

## 5. Conclusion

In this study, the specific experimental procedure conducted with a newly designed innovative oedometer allowed us to assess the

evolution of swelling pressure and inter-aggregate porosity upon hydration at the same time (and for the first time as far as we know). From X-ray tomography scans and image post-processing, we can correlate between both parameters. The inter-aggregate porosity diminished from the start of the test until the minimum after the peak is reached. Then, water redistribution inside the structure leads to reaching a stable swelling pressure. Moreover, controlling the swelling pressure at a particle scale via the use of various fluids (NaCl at two ionic strengths and MMA) aimed to differentiate between the impact of crystalline swelling and osmotic swelling on swelling pressure development. Two behaviours of swelling pressure developments were observed according to the different solvents with non-monotonic and monotonic evolutions according to saline solutions and MMA inlets, respectively. Because this non-monotonic behaviour is not seen with MMA, where calculation has shown that the osmotic pressure is negligible (crystalline contribution), the non-monotonic swelling pressure development was found to be due to the osmotic pressure under the hydration front of the compacted sample, leading to reorganisation of the microstructure with filling of part of the inter-aggregate porosity; combined phenomena could be both responsible for the drop in swelling pressure. A comparison with the BExM model shows a similar correlation between swelling pressure and inter-aggregate porosity reorganisation upon wetting.

Further investigations performed on a smaller scale (from  $\mu\text{m}$  to  $\text{nm}$ ) will allow assessment of the inter-aggregate pores of size smaller than  $5\ \mu\text{m}$  and the number of layers per particle at full saturation in compacted samples and will lead both to improvement in how we understand our system and to connections across the different scales.

## Acknowledgements

The work was conducted within the framework of an InterCarnot thesis (ICEEL-BRGM). We are deeply grateful for the support of the NEEDS MIPOR consortium (CNRS, ANDRA, CEA, EDF, BRGM) for the E3M project financial support and that of Région Lorraine.

We thank C. Morlot for his participation in microtomography measurements performed at GEORESSOURCES (UMR 7359, CNRS-Université de Lorraine). We thank F. Demeurie, J.-Y. Morel and the LEMTA's engineering team for their help in experimental device development. We thank F. Villieras, J. F. L. Duval, Z.G. Yigzaw, C. Chiaberge and C. Tournassat for fruitful and stimulating discussions.

## References

- Alonso, E.E., Vaunat, J., Gens, A., 1999. Modelling the mechanical behaviour of expansive clays. *Eng. Geol.* 54, 173–183.
- Bérend, I., Cases, J.M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, I.A., Thomas, F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -exchanged forms. *Clay Clay Miner.* 43, 324–336.
- Bergaya, F., Galgaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science*. Newnes.
- Bihannic, I., Tchoubar, D., Lyonard, S., Besson, G., Thomas, F., 2001. X-ray scattering investigation of swelling clay fabric: 1. The dry state. *J. Colloid Interface Sci.* 240, 211–218.
- Bihannic, I., Delville, A., Demé, B., Plazanet, M., Villieras, F., Michot, L., 2009. Clay swelling: new insights from neutron-based techniques. In: Liang, L., Rinaldi, R., Schober, H. (Eds.), *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences*. Springer, US, pp. 521–546.
- Blumstein, A., 1965. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 3, 2653–2664.
- Blumstein, A., Malhotra, S.L., Watterson, A.C., 1970. Polymerization of monolayers. V. Tacticity of the insertion poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8, 1599–1615.
- Brockley, I., 1973. Swell pressure and free swell in compacted clay. 3rd International Conference of Expansive Soils. National Building Research Institute, Council for Scientific and Industrial Research, Haifa, pp. 169–176.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Cases, J.M., Bérend, I., Besson, G., François, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730–2739.
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25, 475–481.
- Cui, Y., Loiseau, C., Delage, P., 2002. Microstructure changes of a confined swelling soil due to suction controlled hydration. *Proceedings of the 3rd International Conference on Unsaturated Soils (UNSAT 2002)*, Recife, Brésil. Sous la direction de J. FT Jucá, TMP de Campos et FAM Marinho, pp. 593–598.
- Cuisinier, O., 2002. Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés. Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL.
- Delage, P., Marcial, D., Cui, Y., Ruiz, X., 2006. Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach. *Géotechnique* 56, 291–304.
- Devineau, K., Bihannic, I., Michot, L., Villieras, F., Masroui, F., Cuisinier, O., Fragneto, G., Michau, N., 2006. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 31, 76–84.
- Di Maio, C., 1996. Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects. *Géotechnique* 46, 695–707.
- Di Maio, C., Santoli, L., Schiavone, P., 2004. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state. *Mech. Mater.* 36, 435–451.
- Eslami, H., 2014. Comportement thermo-hydromécanique des sols au voisinage des géostructures énergétiques.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: part I. Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374.
- Fukushima, Y., 1984. X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *Clays Clay Miner.* 32, 320.
- Gaboreau, S., Prêt, D., Tinsseau, E., Claret, F., Pellegrini, D., Stammose, D., 2011. 15 years of in situ cement-argillite interaction from Tournemire URL: characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. *Appl. Geochem.* 26, 2159–2171.
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C.I., Mazurier, A., Pret, D., Borschneck, D., Montouillout, V., Gaucher, E.C., Claret, F., 2012. In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in a deep disposal context. *Am. J. Sci.* 312, 314–356.
- Gaboreau, S., Robinet, J.-C., Prêt, D., 2016. Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging. *Microporous Mesoporous Mater.* 224, 116–128.
- Gens, A., Valleján, B., Sánchez, M., Imbert, C., Villar, M., Van Geet, M., 2011. Hydromechanical behaviour of a heterogeneous compacted soil: experimental observations and modelling. *Géotechnique* 61, 367–386.
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 457–468.
- Gouy, G., 1917. Sur la fonction électrocapillaire. *Ann. Phys. (Paris)* 7, 129–184.
- Harjupatana, T., Alaraudanjoki, J., Kataja, M., 2015. X-ray tomographic method for measuring three-dimensional deformation and water content distribution in swelling clays. *Appl. Clay Sci.* 114, 386–394.
- Holmboe, M., Wold, S., Jonsson, M., 2012. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *J. Contam. Hydrol.* 128, 19–32.
- Holzer, L., Münch, B., Rizzi, M., Wepf, R., Marschall, P., Graule, T., 2010. 3D-microstructure analysis of hydrated bentonite with cryo-stabilized pore water. *Appl. Clay Sci.* 47, 330–342.
- Ichikawa, Y., Kawamura, K., Theramast, N., Kitayama, K., 2004. Secondary and tertiary consolidation of bentonite clay: consolidation test, molecular dynamics simulation and multiscale homogenization analysis. *Mech. Mater.* 36, 487–513.
- Imbert, C., Villar, M.V., 2006. Hydro-mechanical response of a bentonite pellets/powder mixture upon infiltration. *Appl. Clay Sci.* 32, 197–209.
- Karland, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and Sealing Properties of Various Bentonites and Smectite-rich Clay Materials. SKB, Stockholm.
- Karland, O., Olsson, S., Nilsson, U., Sellin, P., 2007. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 275–286.
- Karland, O., Nilsson, U., Weber, H., Wersin, P., 2008. Sealing ability of Wyoming bentonite pellets foreseen as buffer material – laboratory results. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33 Supplement 1, S472–S475.
- Karland, O., Birgersson, M., Hedström, M., 2011. Selectivity coefficient for Ca/Na ion exchange in highly compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1554–1558.
- Kaufhold, S., Baile, W., Schanz, T., Dohrmann, R., 2015. About differences of swelling pressure – dry density relations of compacted bentonites. *Appl. Clay Sci.* 107, 52–61.
- Keller, L.M., Schuetz, P., Erni, R., Rossell, M.D., Lucas, F., Gasser, P., Holzer, L., 2013. Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay. *Microporous Mesoporous Mater.* 170, 83–94.
- Kjellander, R., Marčelja, S., Quirk, J.P., 1988. Attractive double-layer interactions between calcium clay particles. *J. Colloid Interface Sci.* 126, 194–211.
- Komine, H., Ogata, N., 1994. Experimental study on swelling characteristics of compacted bentonite. *Can. Geotech. J.* 31, 478–490.
- Komine, H., Ogata, N., 1996. Prediction for swelling characteristics of compacted bentonite. *Can. Geotech. J.* 33, 11–22.
- Komine, H., Ogata, N., 2003. New equations for swelling characteristics of bentonite-based buffer materials. *Can. Geotech. J.* 40, 460–475.
- Komine, H., Yasuhara, K., Murakami, S., 2009. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater. *Can. Geotech. J.* 46, 177–189.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., Ohashi, H., 1999. Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite. *J. Nucl. Mater.* 270, 265–272.
- Kozaki, T., Suzuki, S., Kozai, N., Sato, S., Ohashi, H., 2001. Observation of microstructures of compacted bentonite by microfocus X-ray computerized tomography (micro-CT). *J. Nucl. Sci. Technol.* 38, 697–699.

- Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Appl. Clay Sci.* 34, 74–87.
- Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in crystalline swelling of smectites. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 240–245.
- Likos, W.J., Wayllace, A., 2010. Porosity evolution of free and confined bentonites during interlayer hydration. *Clay Clay Miner.* 58, 399–414.
- Liu, L., 2013. Prediction of swelling pressures of different types of bentonite in dilute solutions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 434, 303–318.
- Lloret, A., Villar, M.V., Sanchez, M., Gens, A., Pintado, X., Alonson, E.E., 2003. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes. *Géotechnique* 53, 27–40.
- Madsen, F.T., Müller-Vonmoos, M., 1989. The swelling behaviour of clays. *Appl. Clay Sci.* 4, 143–156.
- Meleshyn, A., Bunnberg, C., 2005. The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: a Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* 122, 034705.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougél, J., Levitz, P., 2004. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* 20, 10829–10837.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Thomas, F., Lartiges, B.S., Waldvogel, Y., Caillet, C.I., Thieme, J., Funari, S.R.S., Levitz, P., 2013. Coagulation of Na-montmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study. *Langmuir* 29, 3500–3510.
- Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.* 18, 120–134.
- Orsini, L., Rémy, J., 1976. The use of the chloride of cobalthexamine for the simultaneous determination of the exchange capacity and exchangeable bases in soils. *Sci. Sol* 4, 269–275.
- Perdrial, J.N., Warr, L.N., 2011. Hydration behavior of MX80 bentonite in a confined-volume system: implications for backfill design. *Clay Clay Miner.* 59, 640–653.
- Prêt, D., 2003. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux: application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. Université de Poitiers, Poitiers pp. [9]-242-[220] p.
- Prêt, D., Sardini, P., Beaufort, D., Zellagui, R., Sammartino, S., 2004. Porosity distribution in a clay gouge by image processing of 14C-PolyMethylMethAcrylate (14C-PMMA) autoradiographs: case study of the fault of St. Julien (Basin of Lodève, France). *Appl. Clay Sci.* 27, 107–118.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Fialin, M., Sardini, P., Cosenza, P., Meunier, A., 2010a. A New Method for Quantitative Petrography Based on Image Processing of Chemical Element Maps: Part II. Semi-quantitative Porosity Maps Superimposed on Mineral Maps. *American Mineralogist*, p. 1389.
- Prêt, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M., Michot Laurent, J., 2010b. A New Method for Quantitative Petrography Based on Image Processing of Chemical Element Maps: Part I. Mineral Mapping Applied to Compacted Bentonites. *American Mineralogist*, p. 1379.
- Pusch, R., 1982. Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Can. Geotech. J.* 19, 381.
- Pusch, R., 1999. Experience from preparation and investigation of clay microstructure. *Eng. Geol.* 54, 187–194.
- Pusch, R., Schomburg, J., 1999. Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. *Eng. Geol.* 54, 167–172.
- Pusch, R., Yong, R., 2003. Water saturation and retention of hydrophilic clay buffer–microstructural aspects. *Appl. Clay Sci.* 23, 61–68.
- Pusch, R., Yong, R.N., 2006. *Microstructure of Smectite Clays and Engineering Performance*. CRC Press.
- Rinnert, E., Carteret, C., Humbert, B., Fragneto-Cusani, G., Ramsay, J.D., Delville, A., Robert, J.-L., Bihannic, I., Pelletier, M., Michot, L.J., 2005. Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study. *J. Phys. Chem. B* 109, 23745–23759.
- Saiyouri, N., Tessier, D., Hicher, P.Y., 2004. Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay Miner.* 39, 469–479.
- Sammartino, S., Siitari-Kauppi, M., Meunier, A., Sardini, P., Bouchet, A., Tevissen, E., 2002. An imaging method for the porosity of sedimentary rocks: adjustment of the PMMA method—example of a characterization of a calcareous shale. *J. Sediment. Res.* 72, 937–943.
- Santamarina, J., Klein, K., Palomino, A., Guimaraes, M., 2002. *Micro-scale Aspects of Chemical–Mechanical Coupling–Interparticle Forces and Fabric*. Chemical Behaviour: Chemo-Mechanical Coupling From Nano-Structure to Engineering Applications. pp. 47–64.
- Sardini, P., El Albani, A., Pret, D., Gaboreau, S., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D., 2009. Mapping and quantifying the clay aggregate microporosity in medium- to coarse-grained sandstones using the 14C-PMMA method. *J. Sediment. Res.* 79, 584–592.
- Sato, H., 2008. Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33 Supplement 1, S538–S543.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N., 1992. Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 29, 873–882.
- Schanz, T., Tripathy, S., 2009. Swelling pressure of a divalent-rich bentonite: diffuse double-layer theory revisited. *Water Resour. Res.* 45, W00C12.
- Segad, M., Jonsson, B., Åkesson, T., Cabane, B., 2010. Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties. *Langmuir* 26, 5782–5790.
- Sheppard, A.P., Sok, R.M., Averdunk, H., 2004. Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339, 145–151.
- Siitari-Kauppi, M., 2002. Development of 14C-polymethylmethacrylate method for the characterisation of low porosity media. Application to rocks in geological barriers of nuclear waste storage. [Ph. D. Thesis]: of the University of Poitiers and the University of Helsinki, France, Finlande.
- Sridharan, A., Rao, A.S., Sivapullaiah, P.V., 1986. Swelling pressure of clays. *Geotech. Test. J.* 9, 24–31.
- Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 30, 508–516.
- Studds, P., Stewart, D., Cousens, T., 1998. The effects of salt solutions on the properties of bentonite–sand mixtures. *Clay Miner.* 33, 651–660.
- Tabtiang, A., Lumlong, S., Venables, R.A., 2000. The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/clay composites. *Eur. Polym. J.* 36, 2559–2568.
- Tang, C.S., Tang, A.M., Cui, Y.J., Delage, P., Schroeder, C., De Laure, E., 2011. Investigating the swelling pressure of compacted crushed-Callovo-Oxfordian claystone. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1857–1866.
- Tisot, J.-P., 1974. Compactage et propriétés des matériaux compactés, application aux marnes du Keuper de Lorraine. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Tomioka, S., Kozaki, T., Takamatsu, H., Noda, N., Nisiyama, S., Kozai, N., Suzuki, S., Sato, S., 2010. Analysis of microstructural images of dry and water-saturated compacted bentonite samples observed with X-ray micro CT. *Appl. Clay Sci.* 47, 65–71.
- Van Geet, M., Volckaert, G., Roels, S., 2005. The use of microfocus X-ray computed tomography in characterising the hydration of a clay pellet/powder mixture. *Appl. Clay Sci.* 29, 73–87.
- Villar, M.V., Lloret, A., 2008. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 39, 38–49.
- Villar, M.V., Gómez-Espina, R., Gutiérrez-Nebot, L., 2012. Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 65–66, 95–105.
- Vincent, L., Soille, P., 1991. Watersheds in digital spaces: an efficient algorithm based on immersion simulations. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on* 13, 583–598.
- Volckaert, G., Bernier, F., Alonso, E., Gens, A., Samper, J., Villar, M., Martin-Martin, P., Cuevas, J., Campos, R., Thomas, H., 1996. Thermal–hydraulic–mechanical and geochemical behaviour of the clay barrier in radioactive waste repositories(model development and validation). EUR, Luxembourg.
- Wang, Z., Liu, L., Neretnieks, I., 2011. A novel method to describe the interaction pressure between charged plates with application of the weighted correlation approach. *J. Chem. Phys.* 135, 244107.
- Wang, Q., Cui, Y.-J., Tang, A.M., Barnichon, J.-D., Saba, S., Ye, W.-M., 2013. Hydraulic conductivity and microstructure changes of compacted bentonite/sand mixture during hydration. *Eng. Geol.* 164, 67–76.
- Wilson, J., Cuadros, J., Cressey, G., 2004. An in situ time-resolved XRD-PSD investigation into Na-montmorillonite interlayer and particle rearrangement during dehydration. *Clay Clay Miner.* 52, 180–191.
- Winter, M., Clarke, B., 2002. Methods for determining representative density–depth profiles using nuclear density gauges. *Géotechnique* 52, 519–525.





## **Influence de la chimie sur les propriétés multi-échelles du gonflement d'une bentonite compactée**

Une étude multi-échelle du gonflement d'une smectite en milieu confiné est proposée par une analyse de la pression de gonflement et de la porosité à différentes échelles (inter-agrégat, inter-particulaire, interfoliaire). Un dispositif spécifique, œdo-tomomètre, est conçu pour assurer le suivi couplé de la pression de gonflement et de la porosité inter-agrégat identifiable par microtomographie de rayon X (taille > 5 µm). D'autres analyses par adsorption de gaz et en microscopie permettent de caractériser la porosité à plus petites échelles. Différents types de fluides sont utilisés pour hydrater les éprouvettes afin de contrôler les composantes cristalline et osmotique du gonflement (solutions de NaCl à différentes forces ioniques et solution de méthacrylate de méthyle (MMA)).

Les résultats obtenus en comparant notamment les éprouvettes hydratées par des solutions ioniques de NaCl à celles hydratées par du MMA montrent que l'évolution de la pression de gonflement et la réorganisation de la microstructure (diminution en taille de la porosité inter-agrégat, fractionnement possible des particules) sont intimement liées. Par ailleurs, ces résultats comparés à ceux calculés par des modèles phénoménologiques (BExM par exemple, modèle de Barcelone pour les sols gonflants) sont assez bien corrélés.

**Mots-clés** : smectite, pression de gonflement, porosité, œdo-tomomètre.

## **Influence of chemistry on the multi-scale swelling properties of a compacted bentonite**

A multi-scale investigation of the swelling behaviour of a purified bentonite under constrained conditions is carried out by a monitoring of the swelling pressure and the porosity evolution at various scales (inter-aggregate, inter-particle, interlayer). A specific oedometer, oedo-tomometer, has been designed to monitor both the swelling pressure and the inter-aggregate porosity evolution deduced from microfocus X-ray computed tomography measurements (size higher than 5 µm). Further investigations of the porosity at lower scale were conducted at various stages of the swelling process by gas adsorption mainly and transmission electron microscopy. Various fluids were used for specimen hydration to control either crystalline swelling or osmotic swelling (NaCl solutions at different ionic strengths and methyl methacrylate (MMA) solution).

The results, which combined both swelling pressure measurements and quantification of microstructure evolution upon hydration for the two different solutions, give sound understanding on the development of osmotic and/or crystalline swelling and their relative impact both on the microstructure and on the magnitude of the macroscopic swelling pressure of compacted smectites. Furthermore, these results compared to calculated results (BExM for example) shows similar evolutions.

**Keywords**: smectite, swelling pressure, porosity, oedo-tomometer.