HAL
open science

Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux cimentaires pour le calcul de teneur en eau

Vincent Guihard

To cite this version:

Vincent Guihard. Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux cimentaires pour le calcul de teneur en eau. Matériaux composites et construction. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30165 . tel-02316088

HAL Id: tel-02316088

https://theses.hal.science/tel-02316088

Submitted on 15 Oct 2019

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *13 septembre 2018* **par :**

VINCENT GUIHARD

Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux cimentaires pour le calcul de teneur en eau

---

JURY

G. VILLAIN	D.R., IFSTTAR Nantes	Rapporteur
P. COSENZA	Pr., Univ. de Poitiers	Rapporteur
J.P. BALAYSSAC	Pr., UPS Toulouse	Directeur de thèse
F. TAILLADE	Chercheur, EDF R&D	Examinateur
F. BENBOUDJEMA	Pr., ENS Paris-Saclay	Président du jury
J.F. BARTHÉLÉMY	Chercheur, Cerema	Examinateur
P. SABOUROUX	MCF, Univ. Aix Marseille	Examinateur
J. SANAHUJA	Chercheur, EDF R&D	Examinateur
C. PATAPY	MCF, UPS Toulouse	Invité
F. DAOUT	MCF, ENS Paris-Saclay	Invité
B. STECK	Chercheur, EDF R&D	Invité
F. DEBY	MCF, UPS Toulouse	Invité

École doctorale et spécialité :
MEGEP : Génie civil

Unité de Recherche :
Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions - EDF R&D

Directeur de Thèse :
Jean-Paul Balayssac

Rapporteurs :
Géraldine Villain et *Philippe Cosenza*

Remerciements

Trois années de thèse partagées entre le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse et EDF R&D me permettent aujourd'hui de confirmer le propos selon lequel la réussite d'une thèse de doctorat tient autant de l'intérêt suscité par le sujet de recherche que de la qualité de son encadrement. Je tiens alors, en avant-propos, à remercier l'ensemble des personnes ayant pu contribuer à la réussite de ce projet.

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes principaux encadrants Jean-Paul Balayssac et Frédéric Taillade. La sagesse et la pertinence de leurs conseils, leur disponibilité mais également la confiance et la grande liberté qu'ils m'ont accordées pendant ces années sont autant de raisons pour lesquelles ces travaux ont pu être menés à bien et dans les meilleures conditions.

Je tiens évidemment et tout particulièrement à remercier Barthélémy Steck, sans qui un stage sur les nano-capteurs n'aurait pu mener à une thèse sur les propriétés électromagnétiques des milieux cimentaires. Je le remercie pour les très nombreuses et très agréables heures passées à travailler ensemble.

J'aimerais adresser mes remerciements à Julien Sanahuja et Cédric Patapy pour l'immense partage de connaissances et l'accompagnement qu'il m'ont fournis sur des thématiques aussi variées que les lois d'homogénéisation en mécanique ou la synthèse chimique de gel de C-S-H.

Un grand merci à l'équipe du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction et plus particulièrement à Gilles Klysz, Vanessa Mazars, Maud Schiettekatte et Fabrice Deby pour leur précieuse aide.

Cette thèse ayant été soutenue le 13 septembre 2018, je remercie les membres du jury d'avoir accepté de lire et d'évaluer le manuscrit durant leur été... Je remercie ainsi Farid Benboudjema, en sa qualité de Président du jury, Philippe Cosenza et Géraldine Villain pour avoir rapporté les travaux, ainsi que Jean-François Barthélémy, Franck Daout et Pierre Sabouroux. Merci pour vos commentaires, questions et appréciations aussi pertinents que constructifs.

Je terminerai par remercier mes collègues de tous les jours parmi lesquels : mon voisin de bureau, ami et formateur transpalette, Benjamin ; mais également Ting, Kawtar, Clothilde, Jean-Marie, Sylvain et tant d'autres.

Je ne peux finalement clôturer ces quelques phrases sans mentionner l'infini soutien de mes parents et de ma compagne durant ces années de thèse et antérieures.

Résumé

Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux cimentaires pour le calcul de teneur en eau

La quantité et la distribution de l'eau interstitielle dans l'espace poral des milieux cimentaires sont des marqueurs fondamentaux de la durabilité des structures de Génie Civil en béton. La connaissance de ces grandeurs est également importante pour l'interprétation de certains essais non destructifs mis en œuvre pour évaluer les performances mécaniques des ouvrages ou détecter certains défauts. L'évaluation de la teneur en eau par méthode non-destructive requiert l'utilisation d'une grandeur intermédiaire telle que la permittivité diélectrique. La relation entre cette propriété électromagnétique et la teneur en eau dépend alors de la composition et donc de la formulation du béton. En électromagnétisme, les lois d'homogénéisation permettent de lier la permittivité effective d'un matériau hétérogène avec la permittivité intrinsèque et la fraction volumique de chaque hétérogénéité présente. Afin de pallier le temps important requis pour l'établissement d'une courbe de calibration expérimentale propre à chaque formulation, l'étude présentée propose la mise en place d'une démarche d'homogénéisation de la permittivité pour lier quantité d'eau présente dans un béton et permittivité macroscopique du matériau. Les travaux présentés rapportent la fabrication, la modélisation et l'utilisation de sondes coaxiales ouvertes pour la mesure de la permittivité complexe de matériaux solides et liquides. Le concept d'estimation de la teneur en eau par utilisation de lois d'homogénéisation est validé pour le cas d'un sable partiellement saturé en eau. Au vu des résultats prometteurs obtenus par modélisation analytique, des schémas d'homogénéisation sont combinés lors d'un processus de remontée d'échelle depuis celle des hydrates jusqu'à celle des granulats, en tenant compte de la morphologie de la microstructure. Les propriétés intrinsèques des principaux constituants d'un béton (granulats, hydrates, ciment anhydre) sont alors mesurées par sonde coaxiale et utilisées en données d'entrée du modèle construit. Une bonne cohérence est observée entre parties réelles de la permittivité simulées et mesurées, pour des échantillons de pâtes de ciment, mortiers et bétons. A la différence des lois expérimentales et empiriques, le modèle construit se caractérise par un temps de calcul quasi-instantané et peut être adapté d'une formulation de béton à une autre en fonction du type de ciment utilisé, de la nature et de la quantité de granulats ou encore de la porosité accessible à l'eau du matériau.

Mots clés : Contrôle non-destructif, Permittivité diélectrique, Matériaux cimentaires, Homogénéisation, Teneur en eau.

Abstract

Prediction of cement-based materials' water content with the use of electromagnetic homogenization schemes

Prediction of delayed behavior in concrete can be significantly improved by monitoring the amount and spatial distribution of water within a concrete structure over time. Water content of cement-based materials can also be required to interpret non-destructive tests such as ultrasonic and radar measurements. Electromagnetic properties of heterogeneous and porous materials, such as dielectric permittivity, are closely related to water content. Measurement of these properties is thus a common non-destructive technique used to assess the moisture content, but a calibration curve is required to link the measured permittivity to the saturation degree. This curve can be determined experimentally, or from empirical models. However, the first approach is tedious and time consuming, while the second one is not adapted to concrete. Hence, this contribution proposes an alternative route, relying on electromagnetic homogenization schemes, to connect the macroscopic permittivity of cement-based materials with the water content of the structure. Therefore, different open-ended coaxial probes were designed, modelled and tested in order to perform complex permittivity measurements of both solids and liquids. The homogenization approach is first validated on unsaturated sand. Then, the permittivity of concrete components (aggregates, hydrates, interstitial liquid, anhydrous cement) was assessed by means of coaxial probe measurements. Finally, a specific combination of analytical homogenization laws taking into account the microstructure's morphology of the material is built. Results show that there is a good correlation between the model and measurements acquired on different cement pastes, mortars and concretes, at different saturation degrees. The model is characterized by a quasi-instantaneous calculation time and can be adapted to different concretes depending on cement type, nature and quantity aggregates or porosity.

Keywords : Non-destructive testing, Dielectric permittivity, Cementitious materials, Homogenization schemes, Water content.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Teneur en eau et durabilité des bétons **3**

1.1 Introduction 3

1.2 Les structures en béton au service du producteur d'électricité 4

1.3 Généralités sur le béton 5

1.3.1 La formulation et la prise du béton 5

1.3.2 La structure du béton 6

1.3.3 Caractéristiques mécaniques du béton 7

1.3.4 Relations entre les phases dans le béton 8

1.4 Durabilité et teneur en eau du béton 8

1.4.1 Déformation différée du béton 8

1.4.2 Séchage du béton 10

1.4.3 Pathologies des bétons 11

1.5 Influence de la teneur en eau sur l'auscultation des ouvrages 12

1.6 Pourquoi et comment déterminer la teneur en eau ? 13

1.7 Conclusion 14

2 Mesures électromagnétiques pour la teneur en eau des bétons **15**

2.1 Introduction 15

2.2 Propriétés électromagnétiques 15

2.2.1 Conduction électrique 16

2.2.2 Polarisation diélectrique 16

2.2.3 Interaction des ondes électromagnétiques avec l'eau 18

2.2.4 Effet de la teneur en eau sur les propriétés électromagnétiques des milieux poreux 20

2.3 État de l'art du diagnostic des matériaux cimentaires 21

2.3.1 Mesure de résistivité 21

2.3.2 Mesure de permittivité 23

2.3.3 Comparaison des caractéristiques et choix du dispositif 28

2.4 Sonde coaxiale ouverte 28
2.4.1 Câble coaxial et théorie des lignes de transmission 29
2.4.2 Architecture et propriétés des sondes coaxiales 33
2.4.3 Validation numérique du protocole de mesure 40
2.4.4 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux 45
2.4.5 Effet d'un mauvais contact entre sonde et échantillon 46
2.5 Conclusion 47

3 Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques 49
3.1 Introduction 49
3.2 Modélisation empirique de la permittivité diélectrique 50
3.3 Concept et principaux modèles d'homogénéisation 51
3.3.1 Présentation du concept 51
3.3.2 Condition quasi-statique 51
3.3.3 Modèle de Maxwell-Garnett 52
3.3.4 Modèle de Bruggeman symétrique 59
3.3.5 Théories du milieu effectif différentiel 59
3.3.6 Autres modèles analytiques 61
3.3.7 Applications à la mesure de teneur en eau dans les milieux hétérogènes 62
3.3.8 Comparaison des modèles 62
3.4 Application au calcul de teneur en eau : validation pour le cas d'un sable . 65
3.4.1 Caractéristiques du sable silico-calcaire 66
3.4.2 Mesure de la permittivité du sable partiellement saturé 68
3.4.3 Modèles analytiques du sable 70
3.4.4 Modèle numérique du sable 73
3.4.5 Comparaison des résultats et validation du concept aux milieux hétérogènes non saturés 78
3.5 Transposition de la démarche aux pâtes de ciment 79
3.5.1 Protocole expérimental 79
3.5.2 Modélisation de la permittivité effective des pâtes de ciment 82
3.6 Conclusion 83

4 Permittivité complexe des phases du béton 85
4.1 Introduction 85
4.2 Microstructure des milieux cimentaires 86
4.2.1 Composition du ciment Portland 86
4.2.2 Processus et produits de l'hydratation d'un ciment Portland 87
4.2.3 Morphologie des pâtes cimentaires 90
4.2.4 Morphologie des mortiers et bétons 91

4.2.5 Description de la porosité dans les milieux cimentaires 92
4.3 Identification de la permittivité des phases du béton 93
4.3.1 Permittivité des granulats 94
4.3.2 Permittivité de la solution interstitielle 94
4.3.3 Permittivité du ciment anhydre 98
4.3.4 Permittivité de la portlandite 102
4.3.5 Permittivité du gel de C-S-H 104
4.4 Conclusion 120

5 Calcul de teneur en eau dans les milieux cimentaires 123
5.1 Introduction 123
5.2 Homogénéisation pour la teneur en eau des pâtes de ciment 124
5.2.1 Fabrication de pâtes de ciment de différentes formulations 124
5.2.2 Mesure de la permittivité complexe des échantillons 124
5.2.3 Caractérisation physico-chimique des pâtes de ciment 127
5.2.4 Processus d'homogénéisation de la permittivité complexe de la pâte de ciment 130
5.2.5 Choix du schéma d'homogénéisation 133
5.2.6 Dépendance fréquentielle au sein du processus d'homogénéisation . 134
5.2.7 Effet de la conductivité de la solution sur la permittivité réelle calculée 135
5.2.8 Comparaison des données synthétisées avec les mesures acquises . . 137
5.2.9 Effet de la forme des inclusions de porosité sur la permittivité calculée 137
5.2.10 Incertitude associée au schéma d'homogénéisation 142
5.2.11 Apport du nouveau modèle de permittivité des pâtes de ciment . . 144
5.3 Remontée d'échelles pour la teneur en eau des mortiers 145
5.3.1 Fabrication de mortiers de différentes formulations 146
5.3.2 Mesure de la permittivité complexe des mortiers 146
5.3.3 Caractérisation physico-chimique des mortiers 148
5.3.4 Processus d'homogénéisation dans les mortiers 149
5.3.5 Incertitude associée au schéma d'homogénéisation 152
5.4 Loi de calibration permittivité/saturation des bétons 154
5.4.1 Fabrication et caractérisation des échantillons de béton 155
5.4.2 Application du modèle d'homogénéisation et comparaison avec l'expérimental 156
5.5 Conclusion 157

Conclusion générale et perspectives 159

Liste des figures 165

Liste des tableaux **175**

A Fiche technique du ciment **179**

B Fiche technique du sable **181**

C Fiche technique des gravillons 4/11 mm **183**

D Fiche technique des gravillons 8/16 mm **185**

Bibliographie **187**

Introduction générale

L'importance portée au suivi de l'état de santé des ouvrages en béton au sein des moyens de production d'électricité trouve sa justification dans le rôle majeur qu'ils tiennent dans la sûreté de fonctionnement des installations. Le suivi de la déformation et la surveillance de l'émergence de défauts structurels servent d'indicateurs de l'état de santé de ces ouvrages. Dans une démarche d'optimisation de la maintenance de ses installations, EDF met en place un suivi, organisé suivant une phase d'évaluation des propriétés du béton, de diagnostic d'état de santé et enfin de pronostic de durée de vie des ouvrages du parc de production d'électricité (enceintes de confinement et tours aéroréfrigérantes de centrales nucléaires, barrages).

Parmi l'ensemble des mécanismes altérant la durabilité du béton, nombreux sont ceux liés à l'évolution de la quantité ainsi que de la répartition de l'eau dans l'espace poral du matériau de construction (fluage, retrait, émergence de pathologies de gonflement, etc.). La connaissance de ces informations pourrait donc améliorer significativement le pronostic de durée de vie des ouvrages. Le degré de saturation en eau d'un béton s'avère être également une information précieuse pour l'amélioration de l'interprétation de différents essais non destructifs mis en œuvre sur site dans le but d'évaluer les performances mécaniques ou d'identifier certains marqueurs de la durabilité (mesure de résistance mécanique, mesures de corrosion des armatures, etc.).

L'évaluation de la teneur en eau par une technique non destructive requiert l'utilisation d'une grandeur physique intermédiaire, dépendante de la quantité d'eau présente dans le milieu. La permittivité diélectrique et la conductivité (ou résistivité) électrique d'un matériau hétérogène, mesurées par méthodes électriques et électromagnétiques, sont directement sensibles à la présence d'eau dans le milieu. Sans besoin quelconque de prélèvement de matériau, ces techniques figurent parmi les plus prometteuses pour estimer le degré de saturation ou la teneur en eau volumique des bétons.

Dans le contexte de l'évaluation de l'état des structures de grandes dimensions en Génie Civil par méthodes non-destructives, le projet ContINuS, soutenu par l'ANR Mobilité et Systèmes urbains durables, propose des méthodes d'inversion de mesures électromagnétiques et résistives afin de remonter à des gradients de teneur en eau dans le béton. La méthodologie mise en place s'appuie sur des modèles numériques de radar et de tomogra-

phie de résistivité électrique pour détecter des gradients de permittivité ou de résistivité. Le passage des données mesurées aux gradients de teneur en eau requiert alors l'utilisation d'une loi de calibration souvent créée par regroupement de jeux de données expérimentales acquises sur matériau témoin. Ces lois étant liées à une formulation particulière de béton, elles sont difficilement transposables d'un matériau à l'autre. La porosité du béton, la nature du ciment, les conditions environnementales ou encore l'origine géographique et géologique des granulats utilisés sont autant de paramètres influençant la grandeur électromagnétique macroscopique mesurée. Afin de pallier cette difficulté, les travaux présentés proposent la prise en compte approfondie des caractéristiques microstructurelles des milieux cimentaires pour la construction d'une loi de calibration de la permittivité en fonction de la teneur en eau. On ne considère plus le béton comme un milieu triphasique eau-solide-gaz, mais comme une structure aux multiples échelles, où la nature et l'agencement des composants élémentaires contribuent aux propriétés macroscopiques mesurables.

L'utilisation de schémas d'homogénéisation permet d'associer aux mesures effectuées sur des milieux hétérogènes, les propriétés et fractions volumiques des espèces présentes dans le milieu. Supposant la permittivité macroscopique mesurée sur un ouvrage comme la résultante de la contribution des propriétés de chaque hétérogénéité constituant le volume sondé, les schémas d'homogénéisation permettront de lier fraction d'eau incluse et permittivité macroscopique du béton. Une combinaison de ces schémas selon un processus de remontée d'échelle permettra de tenir compte de la place occupée par l'eau dans l'espace poreux du béton. Les modèles analytiques d'homogénéisation présentent les avantages cumulés d'une prise en compte des caractéristiques structurelles du matériau étudié et d'un temps de calcul quasi instantané. Ils reposent néanmoins sur l'utilisation, en données d'entrée, d'informations sur les propriétés intrinsèques des constituants du matériau, difficilement identifiables dans les milieux cimentaires.

Une fois la problématique détaillée (Chapitre 1), ce manuscrit présente la chaîne de mesure développée et utilisée pour caractériser le béton et ses différentes phases, à savoir, un ensemble de sondes coaxiales ouvertes de diamètres et donc de profondeurs d'investigation différents (Chapitre 2). Une troisième partie (Chapitre 3) présente le concept d'homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux hétérogènes avec une validation de la démarche sur un échantillon de sable partiellement saturé en eau. Les données simulées analytiquement sont alors confrontées à un ensemble de résultats expérimentaux ainsi qu'au calcul numérique de la permittivité effective d'une morphologie représentative de celle du sable. Une description des résultats de campagnes de caractérisation de la permittivité intrinsèque des principaux constituants du béton (Chapitre 4) précède finalement la réunion des données et schémas pour l'élaboration d'un modèle complet de la permittivité du béton, construit selon un processus de remontée d'échelle (Chapitre 5).

Chapitre 1

Teneur en eau et durabilité des bétons

1.1 Introduction

Le béton figure parmi les matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. Malgré des caractéristiques exceptionnelles sur le plan de la résistance mécanique, de la facilité de mise en œuvre et du faible coût, de nombreux enjeux concernent l'évolution dans le temps des propriétés conditionnant ses fonctions d'utilisation (résistance mécanique, perméabilité, retrait, etc.). La présence de ce matériau, tant dans les ouvrages d'art que dans les structures de génie civil au service du parc de production d'électricité d'EDF, requiert sa surveillance tout au long de son exploitation. Le suivi de l'ouvrage intégre une phase d'évaluation, de diagnostic et enfin de pronostic de durée de vie afin d'optimiser la maintenance de l'ouvrage tout en assurant la sureté de son fonctionnement. La phase d'évaluation consiste principalement en un ensemble d'examens, destructifs ou non destructifs, permettant d'évaluer les propriétés du béton et de suivre l'état structurel et fonctionnel de l'ouvrage [1]. Parmi les méthodes d'évaluation non destructives usuelles, plusieurs d'entre elles (ultrasons, radar, etc.) sont influencées par la teneur en eau de la structure étudiée. Après avoir réalisé le diagnostic d'état de santé de la structure, des modèles cinétiques de dégradation sont utilisés pour établir un pronostic sur la durée de vie résiduelle de l'installation. Dans le cadre de ce premier chapitre introductif, les raisons motivant l'intégration de la mesure de teneur en eau dans le processus d'évaluation d'un ouvrage en béton sont détaillées au travers d'une présentation générale du matériau, des principaux mécanismes pouvant nuire à sa durabilité et de l'influence de la teneur en eau sur certaines méthodes d'auscultation. La problématique de thèse est alors définie en fonction des multiples contraintes liées à l'estimation de cette grandeur.

1.2 Les structures en béton au service du producteur d'électricité

A l'instar de nombreux ouvrages d'arts (ponts, tunnels, etc.), le béton est omniprésent dans de multiples structures de génie civil des sites de production d'électricité. Ces infrastructures jouent un rôle clé non seulement dans le moyen de production, comme c'est le cas pour les barrages (Figure 1.1, droite) ou les tours aéroréfrigérantes, mais également dans le but de répondre à des contraintes de sûreté, rôle premier des enceintes de confinement de centrales nucléaires (Figure 1.1, gauche). Au sein de chacune de ces installations, de par l'impossibilité du remplacement des structures en béton, la durabilité du matériau conditionne la durée de vie du moyen de production. Le suivi du vieillissement du béton est alors un enjeu majeur pour le producteur, en charge d'assurer la pérennité et la sûreté de ses installations [2].

FIGURE 1.1 – Centrale nucléaire de Golfech (gauche) et barrage de Migouélou (droite). Crédits photos *www.edf.fr* et *www.barrages-cfbr.eu*.

Le cas des enceintes de confinement illustre particulièrement bien le besoin d'un suivi approfondi du vieillissement de certaines structures de génie civil. Cet ouvrage en béton armé constitue le bâtiment réacteur d'une centrale nucléaire. Après la gaine du combustible et le circuit primaire, l'enceinte est la troisième barrière séparant le coeur du réacteur de l'environnement extérieur. En cas d'accident (accident de perte de réfrigérant primaire), c'est-à-dire en cas de rupture des deux premières barrières, son rôle tient dans sa capacité à contenir l'ensemble des produits radioactifs rejetés et à supporter l'augmentation de la pression engendrée par ses dégagements. Qu'elle soit constitué d'une paroi simple en béton armé et d'une peau métallique (Figure 1.2, gauche), ou bien d'une double paroi en béton armé (Figure 1.2, droite), l'enceinte de confinement doit répondre à des exigences en termes de résistance mécanique et d'étanchéité. Dans chacune des deux configurations, le béton est précontraint au moment de sa construction pour palier les faiblesses mécaniques du matériau en traction. Pour contrôler le vieillissement de ces ouvrages, anticiper certaines maintenances et répondre à des contraintes réglementaires, EDF met en place

des tests d'étanchéité décennaux ainsi qu'une surveillance et une auscultation continue du bâtiment. Le suivi régulier des déformations entrainant la perte de la précontrainte ou l'ouverture de fissures et autres défauts permet alors le diagnostic de l'ouvrage et contribue à l'établissement d'un pronostic sur la durée de vie résiduelle [2].

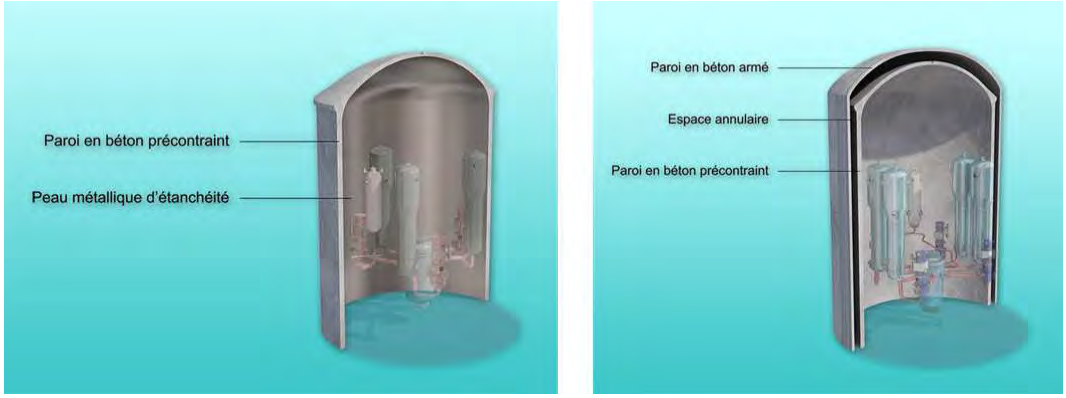


FIGURE 1.2 – Enceintes de confinement à simple paroi (gauche) et double parois (droite). Crédits images *www.asn.fr*.

1.3 Généralités sur le béton

1.3.1 La formulation et la prise du béton

La définition d'un béton, telle qu'adoptée dans la présente étude, le décrit comme un matériau composite formé par le mélange de ciment, d'eau, de granulats et d'éventuels adjuvants en quantité minoritaire. Bien que la nature de ces espèces puisse différer d'une formulation à une autre, leur rôle respectif dans la formation du béton reste identique.

- Le *ciment*, présent sous la forme de poudre, désigne le réactif à l'origine de la réaction d'hydratation avec l'eau et de la formation du liant hydraulique appelé pâte de ciment. Parmi la riche diversité de ciments existants, le plus populaire, manufacturé depuis le XXème siècle et utilisé dans le monde entier, est appelé ciment Portland. Sa nature sera détaillée Chapitre 4, section 4.2.1.
- L'*eau*, ajoutée au moment du mélange, permet l'activation de la réaction d'hydratation avec le ciment et conditionne un certain nombre des caractéristiques du milieu cimentaire formé. Le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment dans la formulation du matériau (appelé rapport $\frac{E}{C}$ par la suite) conditionne notamment la quantité de pores répartis dans le matériau et, par conséquent, ses propriétés mécaniques. Pour la formation d'un béton, le rapport $\frac{E}{C}$ est généralement compris entre 0.3 et 0.6 [3].
- Les *granulats*, d'origine géographique et de nature minéralogique variées, occupent

la majorité du volume d'un béton (60%-80% [3]). On note que l'ajout de granulats de diamètre inférieur à quelques millimètres (sable) à un mélange de ciment et d'eau conduit à la formation d'un mortier, tandis que l'ajout de gravillons (granulats de diamètre supérieur à quelques millimètres) et de sable conduit à la formation d'un béton.

- Les *adjuvants*, généralement mais pas systématiquement présents dans la formulation d'un béton, permettent de modifier le processus de prise ou certaines des caractéristiques du matériau cimentaire durci (vitesse de prise, porosité, etc.).

La réaction du ciment avec l'eau, appelée *réaction d'hydratation*, est à l'origine du phénomène dit de *prise* du béton. Les hydrates, produits de cette réaction et constituants de la pâte de ciment durcie, sont à l'origine de la cohésion dans le milieu formé. A mesure que les produits se forment, l'espace existant entre les grains de ciment se retrouve réduit et l'on observe un ralentissement rapide de la diffusion de l'eau, freinant progressivement le processus d'hydratation, mais ne l'empêchant pas pour autant de perdurer tout au long de la durée de vie du matériau. Ainsi, après la prise du béton, ses propriétés mécaniques continueront d'évoluer des années durant.

1.3.2 La structure du béton

La structure hétérogène du béton peut être décrite à différentes échelles depuis celle de l'ouvrage entier (mètre) jusqu'à celle de la structure des hydrates (nanomètre), en passant par l'échelle des granulats (millimètre à centimètre), tel qu'illustré Figures 1.3 et 1.4. A l'échelle du centimètre, le matériau apparaît comme un ensemble de granulats plongés dans une matrice de ciment continue. La structure néanmoins très hétérogène de la pâte de ciment contient l'essentiel de la porosité et donc les phases liquides et gazeuses du matériau. En dehors des fluides, la pâte de ciment durcie se compose de nombreuses espèces chimiques telles que le gel de silicate de calcium hydraté, ou gel de C-S-H, la portlandite ou encore l'ettringite, rassemblés sous la même dénomination d'*hydrates*. Une présentation plus approfondie de la microstructure des matériaux cimentaires sera effectuée Chapitre 4, section 4.2.2.

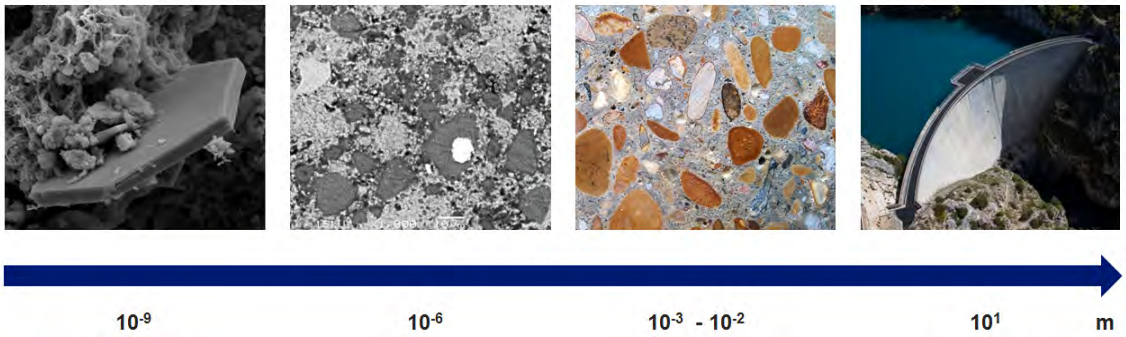


FIGURE 1.3 – Représentation en images des multiples échelles de caractérisation d'un béton.

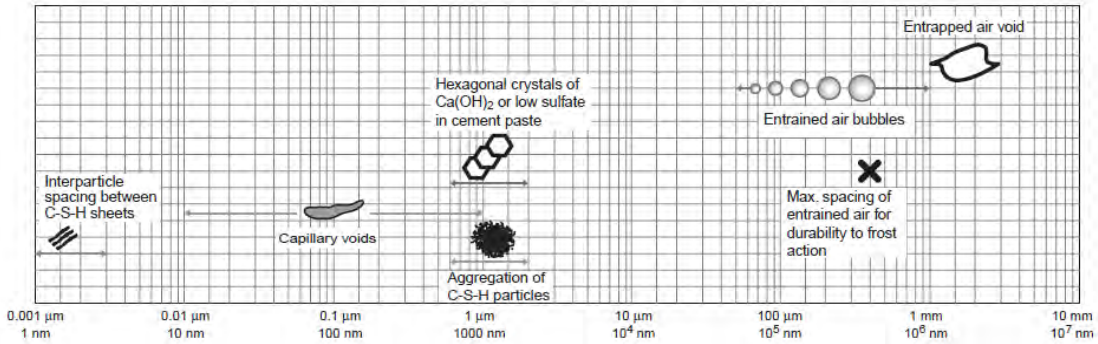


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des différentes échelles rencontrées au sein d'un béton d'après [4].

1.3.3 Caractéristiques mécaniques du béton

Bien que la formulation (qualité du ciment, dosage de l'eau ajoutée, nature et quantité des granulats [5]) et l'homogénéité du mélange impactent grandement les performances mécaniques des bétons, ceux-ci sont systématiquement caractérisés par une résistance à la compression supérieure à la résistance à la traction d'un facteur environ égal à 10 [3]. Cette caractéristique est notamment à l'origine de la présence d'armatures en acier dans les bétons dits *armés* ou à l'origine de la mise en contrainte forcée au moment de la fabrication (appelée *précontrainte*) de certains ouvrages en béton. C'est par exemple le cas des enceintes de confinement dans les centrales nucléaires.
On note que la résistance à la compression, et notamment l'élasticité d'un béton, s'expriment au travers de grandeurs mécaniques telles que le module d'Young E ou le coefficient de Poisson ν dont les ordres de grandeurs sont présentés Table 1.1 pour le cas d'un béton classique et d'un béton dit à *hautes performances*.

TABLE 1.1 – Caractéristiques mécaniques des bétons d'après [6].

Type de béton	Masse vol.	Rés. compression	Module d'Young	Coef. Poisson
Classique	$2200 - 2400$ kg/m^3	$30 - 50$ MPa	$20 - 40$ GPa	$0.18 - 0.28$
Hautes perf.	$2300 - 2500$ kg/m^3	$50 - 100$ MPa	$40 - 55$ GPa	$0.18 - 0.28$

1.3.4 Relations entre les phases dans le béton

Dans un contexte d'étude de la quantité d'eau incluse dans la microstructure d'un béton, les relations entre les différentes phases présentes au sein de la microstructure peuvent être explicitées. Une représentation simplifiée consiste à distinguer les phases suivant qu'elles soient solides, liquides ou gazeuses. Différentes grandeurs relatives à leur répartition dans le matériau étudié peuvent alors être définies [5].

- La *porosité* ϕ d'un milieu cimentaire contient les phases liquide et gazeuse présentes dans le matériau. Elle est définie comme le volume de pores accessibles à l'eau (ou pores capillaires) V_{pores} sur le volume total de matériau V,

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V} \tag{1.1}$$

- La *teneur en eau volumique* θ d'un milieu poreux se définit comme le volume d'eau liquide V_w sur le volume total V,

$$\theta = \frac{V_w}{V} \tag{1.2}$$

- Le *degré de saturation* S correspond à la fraction du volume des pores contenant de l'eau. Évoluant de 0 (état sec) à 1 (état saturé), on peut l'exprimer comme le rapport du volume d'eau V_w inclus dans le matériau par le volume de pores V_{pores},

$$S = \frac{V_w}{V_{pores}} \tag{1.3}$$

  La teneur en eau volumique s'exprime alors en fonction du degré de saturation et de la porosité selon $\theta = \phi S$.

- La *teneur en eau massique* w correspond finalement à la masse d'eau m_{eau} présente dans le matériau, rapportée à la masse totale m de celui-ci. Elle peut s'exprimer en fonction de la masse volumique de l'eau ρ_{eau}, de la masse volumique du béton ρ et de la teneur en eau volumique θ,

$$w = \frac{m_{eau}}{m} = \frac{\rho_{eau}}{\rho}\theta \tag{1.4}$$

1.4 Durabilité et teneur en eau du béton

1.4.1 Déformation différée du béton

En présence ou non d'une contrainte mécanique externe, le béton subit tout au long de sa vie certaines déformations différées pouvant nuire à sa durabilité. Celles-ci sont conventionnellement rassemblées en quatre catégories [7], avec comme point commun, le rôle prédominant de la présence d'eau au sein de l'espace poral du matériau.

- La déformation associée au *retrait endogène* ϵ_{re} se définit comme la déformation différée d'un matériau cimentaire en l'absence de contrainte mécanique externe et en condition d'isolation hydrique avec l'environnement extérieur. La diminution du volume total trouve son origine dans la consommation progressive de l'eau au cours de la réaction d'hydratation avec le ciment. Le volume d'eau initial diminue lors de la synthèse des hydrates, sans observation aucune de baisse de la masse totale de l'échantillon.

- La déformation associée au *retrait de dessiccation* ϵ_{rd} correspond à l'augmentation de la déformation différée en l'absence de contrainte mécanique externe mais en présence d'échanges hydriques avec l'environnement. Dans une telle situation, l'équilibrage hydrique de l'échantillon avec son environnement est permis.

- Le *fluage propre* se définit comme la déformation différée d'un échantillon en condition d'isolation hydrique avec l'environnement extérieur mais en présence d'une contrainte mécanique externe f constante, après retranchement de la déformation de retrait endogène.

- Finalement, le *fluage de dessiccation* diffère du fluage propre par la possibilité d'échanges hydriques entre le béton et son environnement. Ce phénomène se définit alors comme la déformation différée du matériau soumis à une contrainte mécanique externe f constante et au séchage.

Le fluage des structures en béton précontraint (cas des enceintes de confinement de centrales nucléaires) est un phénomène critique non seulement de par la relaxation de la précontrainte qu'il entraîne, mais également de par l'ouverture de fissures qu'elle provoque.
La Figure 1.5 schématise les quatre catégories de déformations différées du béton et l'évolution en fonction du temps de la déformation. f désigne ici la contrainte appliquée ou non à la structure, t le temps et ϵ la déformation. On note que dans chaque configuration évoquée, l'eau apparaît comme un moteur du processus de déformation du béton. Ici simplement évoqués, la présentation de l'ensemble des phénomènes, les mécanismes associés ainsi que leur modélisation sont détaillés dans de nombreux ouvrages [8] [**?**] [7].

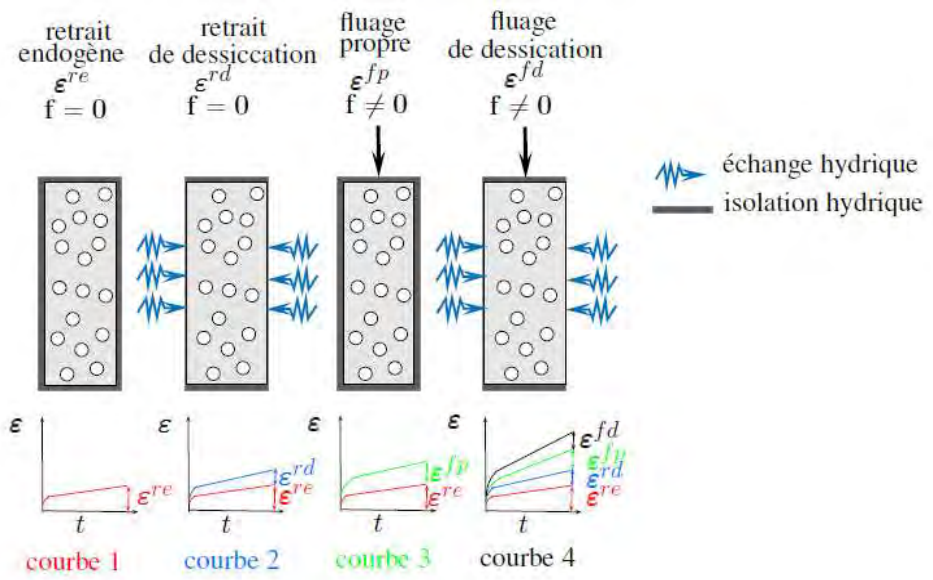


FIGURE 1.5 – Mécanismes de déformations différées dans le béton d'après [9].

1.4.2 Séchage du béton

Un impact non négligeable sur la durabilité de certains ouvrages en béton est induit par le phénomène de séchage du matériau. Un écart d'humidité relative entre l'espace poral du béton et son environnement entraîne un ré-équilibrage thermodynamique par migration de l'eau vers l'intérieur ou l'extérieur du matériau. Avec une porosité saturée en eau au moment de la prise et dans des conditions d'hygrométrie environnementale non saturée en eau, on observe un séchage progressif de la structure par migration de l'eau depuis le béton vers son milieu ambiant. Se forme alors, depuis le centre d'une structure (degré de saturation élevé) vers ses parois (degré de saturation faible), un gradient de la teneur en eau [10]. Cette variation de la distribution de l'eau peut être observée dans l'épaisseur d'une structure en béton par gamma-densimétrie, comme illustrée Figure 1.6. L'impact du phénomène de séchage sur la durabilité concerne, entre autres, la perte d'étanchéité de la structure par la formation de chemins de fuite privilégiés à travers le réseau poreux. L'existence de ces fuites peut entraîner une perte des spécifications de l'ouvrage dans le cas où celui-ci tient un rôle de barrière contre le passage d'espèces présentes dans l'air de part et d'autre de la structure. Comme évoqué précédemment, le séchage tient également un rôle privilégié dans le fluage ou le retrait d'une structure en béton, et doit donc être pris en compte pour prévenir d'éventuels phénomènes de perte de précontrainte ou de fissuration.

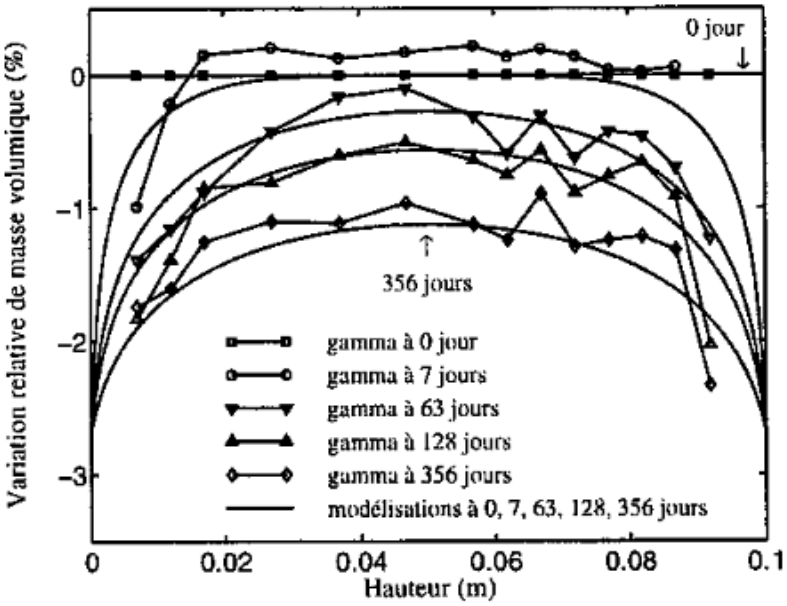


FIGURE 1.6 – Observation d'un gradient de masse volumique dans l'épaisseur d'un béton caractéristique d'un gradient de teneur en eau, d'après [10].

1.4.3 Pathologies des bétons

Différentes pathologies du béton sont associées de près ou de loin à la présence d'eau au sein de l'espace poral du matériau ou dans l'environnement extérieur de la structure. Outre les pathologies liées aux agressions chimiques extérieures, on cite ici le cas des réactions de gonflements endogènes rassemblant réaction alcali-granulats et réaction sulfatique interne.

- La *réaction alcali-granulats*, *alcali-réaction* ou encore *RAG*, résulte de réactions entre la solution interstitielle du béton, alcaline, et certains types de granulats. Parmi les conséquences d'un tel phénomène, on cite comme critique pour la durabilité de l'ouvrage, le gonflement interne de la microstructure, avec l'apparition de fissures (Figure 1.7) ainsi que la chute des performances mécaniques. Parmi les conditions favorables à l'émergence de cette pathologie, on retrouve une nature particulière des granulats, une concentration élevée en espèces alcalines et un degré de saturation de la structure supérieur à 80% [11].
- La *réaction sulfatique interne*, *formation différée d'ettringite* ou encore *RSI*, apparaît, pour certaines formulations particulières de béton, lorsque la température de l'ouvrage est supérieure à $65°C$ et que l'environnement externe du matériau est caractérisé par une humidité élevée. Les conséquences de cette réaction sont alors semblables à celles de la réaction alcali-granulats, à savoir, un gonflement de la microstructure entraînant une baisse notable des performances mécaniques [11].

On note que l'émergence de ces deux pathologies du béton est, entre autres, fortement dépendante de la quantité d'eau présente au sein des pores ou bien dans l'environnement

de l'ouvrage.

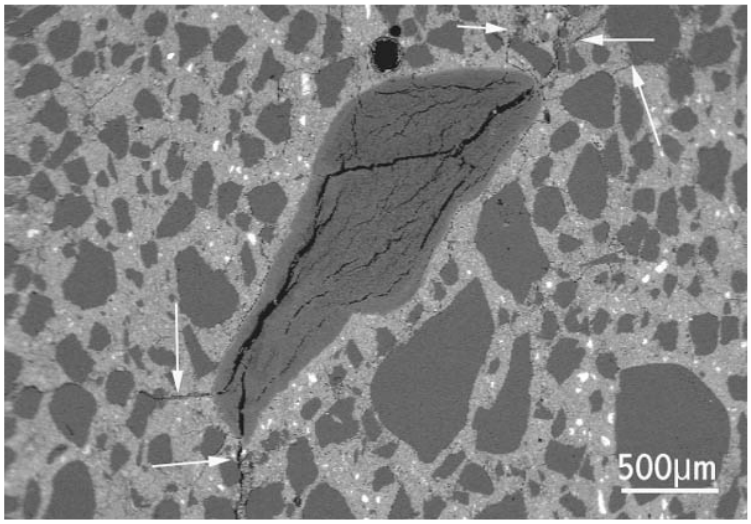


FIGURE 1.7 – Image en microscopie électronique à balayage du gonflement et de la fissuration d'un granulat par réaction alcali-granulats, d'après [12].

1.5 Influence de la teneur en eau sur l'auscultation des ouvrages

En plus d'être étroitement liée à différents mécanismes nuisibles pour la durabilité d'un ouvrage en béton, la teneur en eau est également une grandeur d'influence sur de nombreuses techniques d'auscultation des structures. Lors de la conduite d'essais non destructifs, une information sur la quantité d'eau présente dans l'espace poral du matériau peut être utile à l'interprétation des données acquises [2]. On cite par exemple la mesure par propagation d'ondes ultrasonores dans un béton (estimation du module d'Young, estimation de la résistance à la compression) pour laquelle la vitesse de propagation de l'onde acquise est dépendante du degré de saturation du béton étudié [13]. De manière équivalente, lors de mesures radar (estimation du module d'Young, estimation du taux de fissuration, détection d'armatures), la position dans la structure est calculée à partir de la mesure du temps de propagation de l'onde, sous réserve d'une connaissance de la vitesse de propagation. Cette vitesse, là encore, est dépendante de la teneur en eau du béton [14] [15] [16] [17]. Finalement, dans le cadre de l'estimation du degré de corrosion des armatures présentes au sein d'un béton armé, les mesures de résistivité électrique effectuées entre l'extrémité d'une armature et la surface du béton dépendent, en plus du degré de corrosion, de la résistivité du béton d'enrobage et, *a fortiori*, de sa teneur en eau [18].

1.6 Pourquoi et comment déterminer la teneur en eau ?

Comme démontré précédemment, la teneur en eau d'un béton est un marqueur important de la durabilité de certains ouvrages de génie civil et une grandeur importante pour l'interprétation de mesures non destructives. Parmi les multitudes d'applications offertes par la connaissance de cette grandeur rappelées par A. Courtois [19], on retiendra :

- La possibilité de recaler les lois de comportement de retrait et de fluage afin d'améliorer le pronostic de durée de vie de l'ouvrage.
- L'évaluation du risque d'émergence de pathologies comme l'alcali-réaction ou la réaction sulfatique interne entraînant le gonflement de la structure.
- La preuve d'un degré de saturation minimal dans le béton garantissant une imperméabilité à l'air lorsque celui-ci joue un rôle de barrière entre deux environnements.
- Une information quant à l'influence de l'humidité sur certains essais non-destructifs sensibles à la présence d'eau (mesures par ultrasons ou radar par exemple).

Ce champ des possibles peut néanmoins se retrouver limité par la capacité dont on dispose à mesurer la teneur en eau sur des ouvrages ne permettant pas le prélèvement d'échantillons. La méthode standardisée consistant en une mesure de la perte de masse d'un échantillon carotté et séché en étuve à $105°C$ ne peut en effet s'appliquer à l'étude de nombreuses structures de génie civil pour lesquelles l'intégrité de l'ouvrage doit être respectée. La méthode utilisée pour des mesures *in-situ* doit alors être adaptée selon le type et la fonction de l'ouvrage étudié, afin de tenir compte du critère non destructif de la mesure.

Dans ce contexte, les méthodes d'évaluation non destructives, reposant principalement sur l'analyse de phénomènes électromagnétiques sensibles à la présence d'eau en surface et à coeur du béton, nécessitent de relier les grandeurs mesurées (résistivité électrique, permittivité diélectrique) à la teneur en eau du béton par une calibration en laboratoire pratiqué sur des éprouvettes et donc limité aux ouvrages neufs [20] [21]. Pour les ouvrages plus anciens, interdisant les prélèvements de béton, les mesures non-destructives se révèlent difficilement utilisables d'un point de vue quantitatif.

On note également une calibration unique pour chaque béton, avec une relation entre teneur en eau et grandeurs mesurées fonction de la microstructure et donc de la formulation (granulat, type de ciment, rapport $\frac{E}{C}$, etc.). Si cette étape de calibration n'a pas été prévue dès la mise en œuvre du béton, cette relation reste inconnue. Le principal verrou scientifique se situe alors dans la prédiction des propriétés électromagnétiques du béton afin de simuler et d'interpréter les mesures issues des méthodes d'évaluation non-destructives mises en œuvre sur ouvrage.

Dans un contexte de réponse aux besoins non satisfaits de caractérisation des gradients de teneur en eau du béton en profondeur (projet ANR ContINuS [1]), l'étude présentée propose de faire le lien entre les propriétés intrinsèques du matériau béton (porosité, teneur en eau, nature et quantité de granulats, etc.) et les grandeurs physiques mesurées (ici la permittivité diélectrique) par les méthodes d'auscultation électromagnétiques usuelles (radar, sondes capacitives, sondes coaxiales ouvertes, etc.).

1.7 Conclusion

Le béton est un des matériaux de construction les plus utilisés au monde. L'évolution de ses caractéristiques structurelles et mécaniques tout au long de sa durée d'utilisation impose pour de nombreux ouvrages un suivi régulier de son état de santé. Parmi les différents phénomènes de déformation différée, certains, comme le fluage ou le retrait, sont intrinsèquement liés à la présence d'eau au sein de la structure poreuse du béton. Les pathologies de gonflement du matériau liées à la présence d'eau dans le béton (réaction alcali-granulats ou réaction sulfatique interne) peuvent, elles aussi, impacter les performances mécaniques d'un ouvrage. La teneur en eau est également une grandeur d'influence sur de nombreuses techniques d'auscultation des ouvrages en béton. Lors de la conduite d'essais non destructifs, une information sur le degré de saturation du matériau peut être utile à l'interprétation des données acquises. Mesurer la teneur en eau d'un béton est donc un enjeu clé pour améliorer l'estimation de la durabilité d'une structure en béton existante. Lorsque celle-ci est soumise à une contrainte de non-destructivité, des dispositifs d'auscultation reposant sur la propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu étudié sont généralement privilégiés.

1. Projet ANR ANR-14-CE22-0005. 2014-2019. Contrôle non-destructif et Inversion Numérique pour la Surveillance des structures de grandes dimensions.

Chapitre 2

Mesures électromagnétiques pour la teneur en eau des bétons

2.1 Introduction

La présence d'eau au sein d'un matériau poreux influence plusieurs de ses propriétés physiques quantifiables par le biais de caractérisations électromagnétiques. Après présentation des principales grandeurs exploitées, plusieurs techniques appliquées aux matériaux cimentaires seront évoquées. Quand certaines technologies reposent sur une mesure de la résistivité ou de la conductivité électrique d'un milieu, d'autres recherchent des valeurs de permittivité diélectrique. En fonction des contraintes et exigences fixées sur la mesure de permittivité dans les milieux cimentaires dans le cadre de l'étude, le choix du dispositif adopté s'est porté vers les sondes coaxiales ouvertes. Une description des dispositifs spécialement conçus pour l'étude sera détaillée au côté de la modélisation par élément finis construite afin d'en évaluer la performance et les différentes caractéristiques.

2.2 Propriétés électromagnétiques dans les milieux poreux

La mesure de grandeurs électromagnétiques pour le contrôle non destructif consiste en l'étude de la réponse du milieu sondé à une excitation électromagnétique. Lors de la caractérisation des milieux cimentaires, la perméabilité magnétique μ de l'objet étudié ainsi que celle de ses constituants, sera supposée égale à celle du vide ($\mu_0 = 4\pi\ 10^{-7}$ H/m). Tous les phénomènes d'aimantation dans le milieu seront alors négligés et la réponse du matériau à l'excitation se résumera aux phénomènes de conduction et de polarisation.

2.2.1 Conduction électrique

Un premier effet résultant de l'action d'un champ électrique sur un milieu poreux concerne le déplacement de charges libres lors d'un phénomène de conduction électrique. On parlera de conduction électronique ou ionique en fonction de la nature des charges déplacées (électrons ou ions). Au sein d'un milieu poreux tel qu'un matériau cimentaire, la concentration en espèces ioniques et la salinité de la solution interstitielle font de la conduction ionique le phénomène prédominant [22]. Lors de l'application d'un champ électrique variable défini par une fréquence suffisamment élevée, un retard dans le déplacement des charges s'observe. Des pertes de conduction au profit de phénomènes de polarisation permettent alors de définir la conductivité d'un milieu comme une grandeur complexe dont la partie imaginaire permet de quantifier certains phénomènes de polarisation. On note σ (S/m) la conductivité complexe, fonction de la pulsation ω de la source d'excitation, telle que,

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \tag{2.1}$$

La densité de courant de conduction $\overrightarrow{J_C}$ résultant du mouvement des charges libres s'exprime alors en fonction du champ $\overrightarrow{E}$ par la loi d'Ohm telle que,

$$\overrightarrow{J_C} = \sigma \overrightarrow{E} \tag{2.2}$$

2.2.2 Polarisation diélectrique

Sous l'effet d'un même champ électrique, les charges dites "liées", ne sont susceptibles de se déplacer que sur de très faibles distances. La conséquence de ces déplacements est la création d'un moment dipolaire localisé ou bien l'orientation parallèle au champ électrique incident du moment dipolaire permanent porté par une molécule polaire comme l'eau. En fonction de la nature des charges liées, on distingue différents types de polarisation. La polarisation électronique concerne le déplacement sur une faible distance des électrons d'un matériau, lorsque le barycentre de leur charge ne coïncide plus avec celui des protons du noyau atomique [23]. L'impact du champ incident s'observe également sur les espèces ioniques lors d'un phénomène de polarisation ionique. La polarisation dipolaire concerne, elle, l'orientation des molécules polaires selon la direction du champ. Finalement, on parlera de polarisation interfaciale ou polarisation Maxwell-Wagner lors de la migration et de l'accumulation de charges à l'interface de deux milieux rencontrés dans un même matériau. La capacité d'un matériau à se polariser est alors définie grâce à la grandeur physique permittivité (F/m). Celle-ci possède une dépendance fréquentielle et les pertes de polarisation observées sur certaines gammes de fréquences permettent de lui définir une partie imaginaire. Le retard, ou déphasage, entre excitation et orientation des moments dipolaires dû aux frottements entre espèces polarisées au-delà d'une certaine

fréquence, résulte dans la relaxation du phénomène de polarisation. Chaque phénomène de polarisation possédant une fréquence de relaxation propre, les pertes de polarisation s'étalent sur une plage fréquentielle très large [23] comme présenté Figure 2.1.

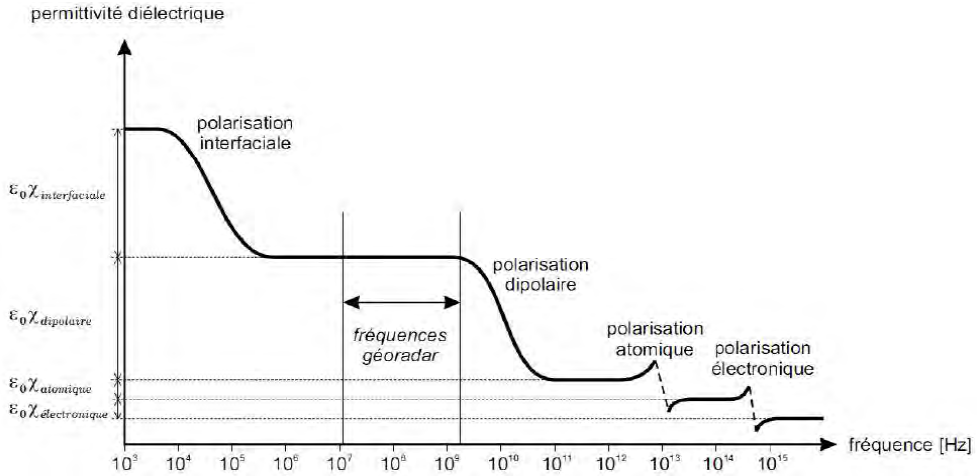


FIGURE 2.1 – Dispersion associée aux différents phénomènes de polarisation (modifié de [24]). La susceptibilité χ est définie par $\chi = 1 - \epsilon$.

La permittivité s'exprime alors comme une grandeur complexe ϵ telle que,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \tag{2.3}$$

Cette permittivité est généralement présentée normalisée par la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85.10^{-12}$ F/m) et ainsi appelée permittivité relative ϵ_r. On se permettra néanmoins dans la suite de l'étude d'appeler permittivité ϵ la permittivité relative ϵ_r. Lors de la description de la permittivité d'un milieu hétérogène, on introduit la notion de permittivité effective ϵ_{eff}, permittivité résultante assimilable à la grandeur apparente ou macroscopique associée au milieu.

Le déplacement des charges liées sous l'effet d'un champ électrique permet de définir une densité de courant de déplacement. D'après l'équation de Maxwell-Gauss pour le cas d'un matériau diélectrique isotrope on a,

$$div\overrightarrow{D} = \rho \tag{2.4}$$

ρ étant la densité de charges libres et $\overrightarrow{D}$ l'induction électrique caractérisant la densité totale de charge induite aux bornes du système étudié [25]. L'induction électrique s'exprime en fonction de la polarisation totale $\overrightarrow{P}$ induite dans un milieu par,

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_0\overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} = \epsilon_0\epsilon_r\overrightarrow{E} \tag{2.5}$$

où $\overrightarrow{P} = N\alpha\overrightarrow{E_l}$, avec N le nombre total d'espèces polarisables, α leur polarisabilité res-

pective et $\overrightarrow{E_l}$ le champ électrique local à chaque espèce polarisable. La polarisabilité s'exprimera de manière différente en fonction de la nature de l'espèce et du type de polarisation [25]. On exprime alors la densité de courant de déplacement comme la variation temporelle de la densité de charge avec,

$$\overrightarrow{J_D} = \frac{\partial \overrightarrow{D}(t)}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \overrightarrow{P}(t)}{\partial t} \tag{2.6}$$

Les deux termes traduisant respectivement courant de déplacement dans le vide et réponse du matériau. Finalement, la densité de courant totale s'exprime comme la somme des contributions de densité de courant de conduction et de déplacement tel que,

$$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{J_C} + \overrightarrow{J_D} \tag{2.7}$$

L'extension de cette équation au domaine fréquentiel par transformée de Fourier résulte en,

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega) \tag{2.8}$$

ou encore,

$$J(\omega) = [\sigma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r(\omega)]E(\omega) \tag{2.9}$$

2.2.3 Interaction des ondes électromagnétiques avec l'eau

L'asymétrie dans la distribution des charges portées par les atomes des molécules d'eau lui confère un moment dipolaire permanent non nul. En dehors de tout champ électromagnétique, la polarisation moyennée sur l'ensemble des molécules d'eau tend vers une valeur nulle. Ce n'est plus le cas en présence d'une source de champ électrique externe. Le couplage des moments dipolaires avec le champ électrique appliqué au milieu induit une réorientation des moments dans la direction du champ appliqué. La polarisation moyenne est alors non nulle. Ces réorientations sont possibles lorsqu'un nombre suffisant de liaisons hydrogènes existantes entre chaque molécule d'eau est détruit par agitation thermique. Ces mêmes liaisons sont alors responsables du temps de réorientation et donc du phénomène de relaxation apparaissant aux alentours de 17 GHz. Pour des fréquences inférieures à 100 GHz, le modèle de Debye est généralement utilisé pour décrire la dispersion de la permittivité de l'eau [26]. Son expression dépend du temps de relaxation des molécules d'eau τ et de la constante diélectrique extrapolée aux fréquences nulle ϵ_{stat} et infinie ϵ_∞ avec,

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \tag{2.10}$$

La permittivité peut être exprimée selon une partie réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' par $\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$ avec,

$$\epsilon_r' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.11}$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\omega\tau(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma(0)}{\omega\epsilon_0} \tag{2.12}$$

Ces parties réelles et imaginaires sont présentées Figure 2.2 pour le cas de l'eau pure ainsi que pour le cas d'eaux de conductivité 1 S/m et 3 S/m en fonction de la fréquence. On note que pour des fréquences inférieures à 1 GHz, le comportement fréquentiel des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'eaux conductrices est modélisé par une partie réelle constante et une partie imaginaire définie par,

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma(0)}{\omega\epsilon_0} \tag{2.13}$$

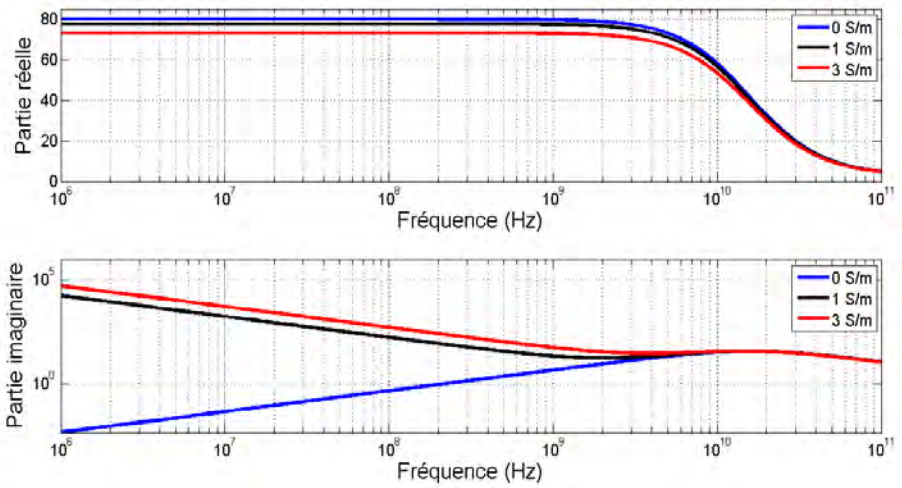


FIGURE 2.2 – Dispersion des parties réelles et imaginaires de la permittivité de l'eau d'après le modèle de Debye.

Le modèle de Debye, dans la limite haute des 1 GHz, peut donc être simplifié par une partie réelle constante ainsi que par une décroissance en $1/f$ de la partie imaginaire de la permittivité tel que présenté Figure 2.3 pour des conductivités de 1 S/m et 3 S/m.

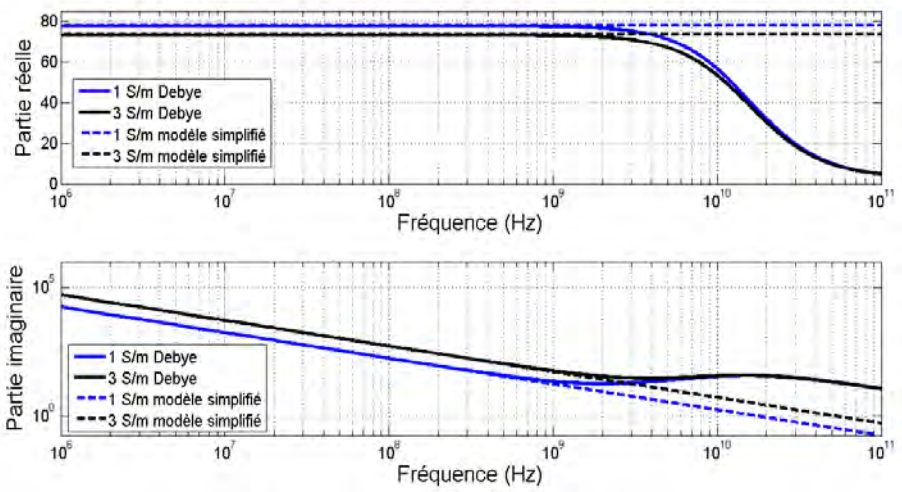


FIGURE 2.3 – Comparaison de la dispersion des parties réelles et imaginaires de la permittivité de l'eau d'après le modèle de Debye et un modèle simplifié.

2.2.4 Effet de la teneur en eau sur les propriétés électromagnétiques des milieux poreux

L'intérêt d'une mesure électromagnétique pour déterminer la teneur en eau d'un milieu poreux se justifie dans le fort contraste de permittivité diélectrique existant entre la solution interstitielle, le gaz présent et la matrice solide du matériau. La quantité d'eau incluse impacte donc grandement la valeur de permittivité macroscopique mesurable sur un matériau cimentaire comme le béton. Une augmentation du phénomène de polarisation dipolaire contribue à l'élévation de la valeur de permittivité ϵ_{macro}. La partie imaginaire de cette propriété est également impactée par l'accroissement des mécanismes de relaxation ainsi que par la présence d'espèces ioniques au sein de la phase liquide, responsables du mécanisme de conduction ionique [27]. De nombreux travaux présentent alors l'évolution de la permittivité mesurée sur des échantillons de béton à différentes saturations en eau [28] [15] [29] [30] [1] [31] [20]. La Figure 2.4 rapporte les résultats à 1 GHz en terme de partie réelle et imaginaire de la permittivité, en fonction de la saturation lors d'une étude menée par Robert et al. [32].

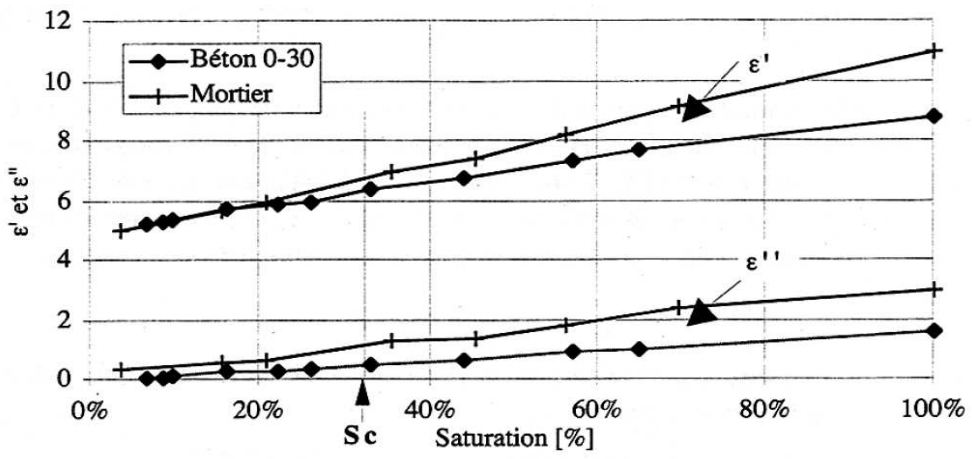


FIGURE 2.4 – Partie réelle et imaginaire de la permittivité d'un béton et d'un mortier à 1 GHz en fonction de la saturation [32].

Comme pour l'étude du vieillissement des ouvrages en béton, des travaux rapportent une baisse de la valeur de permittivité de milieux cimentaires lors de la progression de la phase de cure due à la consommation d'eau par le ciment pendant la réaction d'hydratation [33] [34].

2.3 État de l'art du diagnostic des matériaux cimentaires par méthodes électromagnétiques

Il a été établi que le calcul de teneur en eau dans un matériau cimentaire peut être facilité par une mesure de ses grandeurs électromagnétiques. Les dispositifs et méthodes mis au point depuis plusieurs décennies dans le but d'une mesure robuste et fiable de la permittivité diélectrique ou de la résistivité électrique d'un tel milieu sont multiples. L'objectif de cette section n'étant pas d'en faire une liste exhaustive, une sélection des méthodes les plus répandues et leur principe de fonctionnement sont présentés. Parmi elles, certaines sont adaptées aux mesures en laboratoire et d'autres sont adaptables à des mesures sur site. Certaines permettent des acquisitions à fréquence fixe ou bien sur une large gamme de fréquences. Finalement, la comparaison de leurs caractéristiques justifiera le choix adopté pour l'étude.

2.3.1 Mesure de résistivité

La résistivité ρ d'un matériau cimentaire figure parmi les principales grandeurs physiques fortement dépendantes de la quantité d'eau incluse au sein de la structure poreuse. Le contraste existant entre la résistivité de la matrice solide et celle de la solution interstitielle riche en espèces ioniques peut dépasser plusieurs ordres de grandeurs. Les méthodes

reposant sur une mesure de résistivité ou de conductivité sont ainsi utilisées pour étudier les processus susceptibles d'entraîner la corrosion des aciers de renforcement dans les bétons par transport d'espèces ioniques corrosives (diffusion des chlorures) ou bien pour l'estimation de la teneur en eau [20]. Les nombreuses techniques de mesure développées reposent sur des configurations géométriques et des positions d'électrodes d'injection et de mesures différentes. Azarsa et Gupta [35], parmi d'autres [36], présentent un panel des méthodes de mesures résistives utilisées pour l'évaluation de la durabilité des bétons.

Mesure en transmission

Lors d'une mesure de résistivité en transmission, deux électrodes métalliques sont disposées sur les surfaces opposées d'une éprouvette de béton. Par injection d'un courant et mesure d'une différence de potentiel aux bornes des électrodes (ou inversement), la résistance de l'éprouvettte puis résistivité du matériau est déduite. La facilité de mise en oeuvre d'une telle méthode est quelque peu compliquée par l'existence d'une résistance de contact à l'interface entre l'échantillon étudié et chaque électrode. Cette résistance, liée à la surface des électrodes ainsi qu'à l'état hydrique de surface, peut fortement perturber l'interprétation de la mesure. Pour en diminuer les effets, un corps conducteur peut être placé entre les électrodes et la surface du béton (éponge humide, gels conducteurs, etc. [37]). On note également parmi les phénomènes limitants, celui de polarisation des électrodes, souvent paré par l'injection de courants alternatifs plutôt que continus comme rappelé par Du Plooy [38]. Enfin, dans le cadre de l'étude des structures en béton armé, des méthodes reposant sur une mesure de la résistance entre une électrode placée au contact de la surface du matériau et une armature, nécessairement apparente, ont été développées, comme synthétisé par Azarsa et al. [35].

Tomographie de résistivité électrique

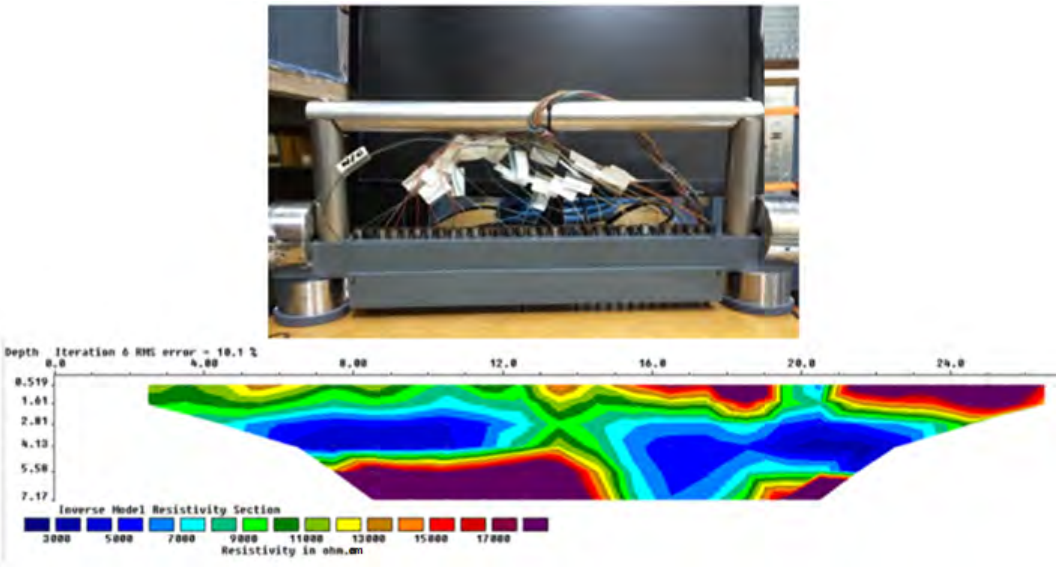


FIGURE 2.5 – Flûte d'électrodes et inversion des mesures de résistivité sur une dalle de béton.

La tomographie de résistivité électrique permet de construire une cartographie de la résistivité dans la profondeur d'un matériau sur la base d'injections de courant et des mesures de tensions aux bornes d'électrodes disposées à la surface du matériau étudié (chapitre 4 de [20]). La position des électrodes d'injection par rapport à celle des électrodes de mesure permet de définir des protocoles d'acquisition (protocole Wenner, Schlumberger, dipôle-dipôle, etc.). Les mesures de résistivité apparentes calculées doivent ensuite être soumises à un calcul d'inversion pour le passage aux propriétés réelles en profondeur. Créée et majoritairement utilisée pour l'étude des sols [39], la transposition de cette méthode aux milieux cimentaires requiert une considération approfondie des effets de bord du matériau. Les configurations de mesures reposent bien souvent sur une distribution des électrodes d'injection et de mesure le long d'une droite, à la surface du matériau [37] (Figure 2.5), mais diffèrent parfois avec des dispositions d'électrodes circulaires autour d'éprouvettes cylindriques de béton par exemple [40].

2.3.2 Mesure de permittivité

Ground Penetrating RADAR (GPR)

A l'instar de la tomographie de résistivité électrique, le Ground Penetrating Radar (GPR), ou radar de sol, est une technique développée pour l'étude des sols, avant d'être transposée à la caractérisation des bétons. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs repose sur l'émission de pulsations électromagnétiques par une antenne émettrice. Ces impulsions, propagées dans un milieu à étudier, sont réfléchies à chaque interface au

contraste de propriétés diélectriques. Les données acquises par la ou les antennes réceptrices [41] sont analysées par le biais de la vitesse de propagation et de l'amplitude des ondes dans le milieu [38]. Ces grandeurs peuvent alors être exprimées en terme de permittivité macroscopique du milieu parcouru. Dans un système classique, les deux antennes (émission, réception) sont positionnées sur la surface du béton avec la possibilité de les déplacer l'une par rapport à l'autre. L'ensemble du dispositif peut alors être translaté le long de la surface pour la construction d'un radargramme dans un but de détection d'armatures [42], de détection de vides ou encore de mesure de teneur en eau [14] [16] [17]. Un exemple de radargramme est présenté Figure 2.6 au côté du dispositif de mesure. L'abscisse d'un tel diagramme relate le déplacement du dispositif de mesure tandis que l'ordonnée (échelle temporelle) peut être corrélée à la profondeur dans le matériau étudié sous réserve de la connaissance de la vitesse de propagation dans le matériau et donc de ses propriétés diélectriques. L'amplitude correspond quant à elle à la quantité d'énergie réfléchie. On note finalement l'importance du choix des antennes en terme de leur fréquence de fonctionnement (de 1 GHz à 3 GHz pour les dispositifs usuels d'auscultation des structures en béton) qui aura une influence particulière sur la résolution ou la profondeur d'investigation souhaitée lors d'une acquisition.

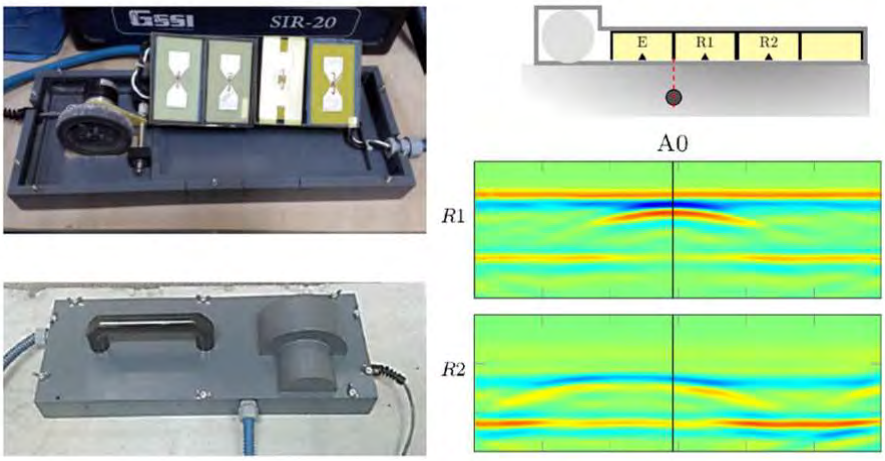


FIGURE 2.6 – Antennes RADAR (gauche) utilisées pour l'acquisition d'un radargramme sur béton avec armature centrale (droite) [41].

Time Domain Reflectometry (TDR)

La mesure TDR pour *Time Domain Reflectometry*, repose sur la propagation d'une onde électromagnétique le long d'une ligne de transmission. Utilisée comme moyen de détection de défauts dans les câbles électriques [43], cette méthode a été également adaptée à la caractérisation électromagnétique de matériaux diélectriques. Depuis la première mesure de teneur en eau dans les sols par TDR rapportée par Topp et al., en 1980 [44], de nombreux travaux ont été menés pour des applications dans les milieux cimentaires

[45] [46]. Un dispositif TDR se compose d'une sonde constituée de deux ou trois tiges métalliques connectées à un réflectomètre par le biais d'un câble coaxial (Figure 2.7). Une pulsation électrique est transmise aux bornes des électrodes par le réflectomètre et on mesure le temps de parcours de l'onde depuis son émission jusqu'à sa réception après réflection en bout de tiges. La vitesse de propagation déduite - fonction de la nature du milieu entourant les tiges métalliques - est utilisée pour le calcul de la permittivité de ce matériau avec [47],

$$\epsilon_r = (\frac{c\tau}{2L})^2 \tag{2.14}$$

L étant la longueur des tiges, c la vitesse de la lumière dans le vide et τ le temps de parcours entre les deux extrémités de tiges. La revue détaillée du fonctionnement de ces dispositifs a été faite par Robinson et al. [47] et Jones et al. [48], entre autres. On note alors que la profondeur d'investigation de capteurs TDR est parfaitement connue et peut être particulièrement importante puisque égale à la longueur des tiges. Pour une application dans le génie civil, cette méthode présente néanmoins le désavantage de devoir être noyée à la construction de l'édifice.

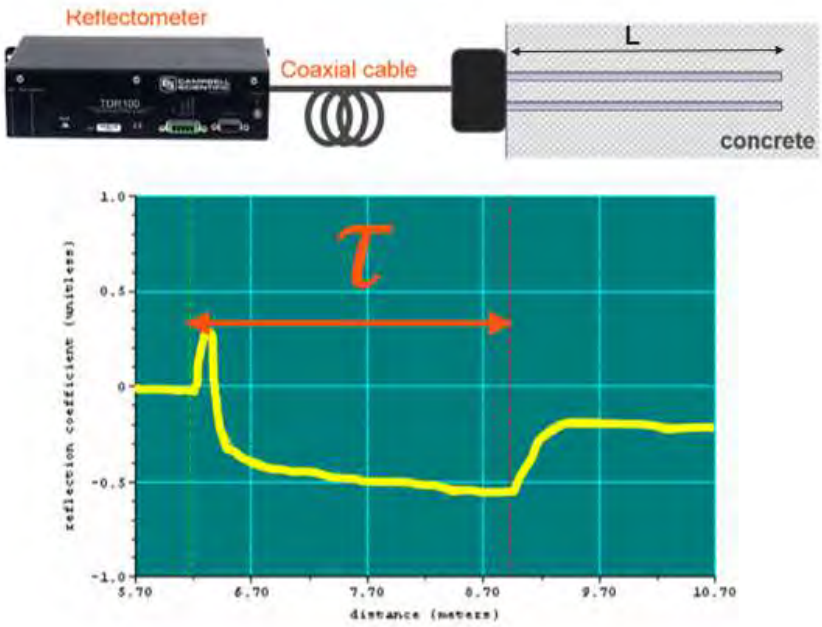


FIGURE 2.7 – Schéma TDR et spectre acquis.

Sondes capacitives

Un des avantages des sondes dites *capacitives* réside dans leur aptitude à effectuer des mesures in-situ, sans prélèvement ni conditionnement particulier de l'échantillon de béton à caractériser. Ces dispositifs sont constitués de deux électrodes plates métalliques, distantes l'une de l'autre et positionnées à la surface du matériau à étudier pour former une capacité à la structure coplanaire comme illustré Figure 2.8. Ces électrodes sont reliées

à un oscillateur (30-35MHz [38]) et le système échantillon-électrode-oscillateur constitue un circuit électrique résonant dont la capacité dépendra de la permittivité complexe du matériau testé ϵ_r. La mesure repose finalement sur la détermination de la fréquence de résonance f_{osc} du circuit oscillant dont l'expression est rappelée par Villain et al. [29],

$$f_{osc} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LK\epsilon_r}} \tag{2.15}$$

Avec L l'inductance du circuit et K un facteur géométrique dont la valeur peut être déduite d'une calibration par mesures sur échantillons de permittivité connue. Cette méthode est néanmoins limitée aux mesures surfaciques, bien que des travaux présentent la possibilité d'investiguer différentes profondeurs par éloignement des électrodes [38] (Figure 2.8). On note finalement que de nombreuses études rapportent l'utilisation de ces sondes pour la caractérisation des bétons [29] [49] [25].

FIGURE 2.8 – Exemple de différentes configurations de sondes capacitives permettant l'investigation de différentes profondeurs dans le matériau [38].

Cellules coaxiales

La permittivité complexe de milieux cimentaires peut également être mesurée sur une large gamme fréquentielle. Cet avantage permet d'observer d'éventuels phénomènes de relaxation au sein du matériau étudié mais permet également l'inter comparaison des résultats avec différentes méthodes d'auscultation opérant à fréquence fixe (RADAR par exemple). Communément appelées cellules coaxiales, les dispositifs en ligne de transmission coaxiale ont été très largement étudiés pour la mesure de permittivité diélectrique ainsi que de perméabilité magnétique [50]. Ces méthodes reposent sur la propagation d'ondes électromagnétiques monochromatiques au travers d'un échantillon placé au sein d'un dispositif comme illustré Figure 2.9. Un analyseur de réseau vectoriel est alors connecté aux deux bornes externes de la cellule pour l'acquisition de la matrice S (*scattering parameters*) dont les paramètres dits de diffraction ou de répartition réunissent

coefficients de réflexion et coefficients de transmission complexes associés au quadripôle constitué par le matériau testé. Ces coefficients traduisant la quantité d'énergie transmise ou réfléchie par l'échantillon quand celui-ci est traversé par un signal électromagnétique transverse électrique-magnétique (ondes TEM), ils peuvent être corrélés aux valeurs de permittivité et de perméabilité de l'échantillon grâce à des procédures numériques comme la procédure Nicolson-Ross-Weir [51] [52] (procédure détaillée en annexe de [25]). On peut ainsi faire l'acquisition d'un spectre de permittivité complexe sur une gamme de fréquence variant du mégahertz à plusieurs gigahertz. La spécificité de l'application de cette méthode à la caractérisation du béton provient de la taille conséquente du dispositif permettant une bonne représentativité de la mesure sur échantillons hétérogènes. Ainsi, de nombreux prototypes de laboratoires ont été mis au point et étudiés ces dernières décennies pour la caractérisation des bétons [53] [15] [28] [54].

Certains dispositifs coaxiaux reposent sur la mesure des coefficients de réflexion seuls. L'échantillon à étudier est alors scellé en bout de ligne de transmission comme présenté Figure 2.10 [54] [38].

Une autre configuration de cellule coaxiale, sans encapsulation de l'échantillon en bout de dispositif, rassemble alors les avantages d'une mesure en fréquence, sans conditionnement particulier de l'échantillon à étudier, avec une certaine simplicité de mise en oeuvre. On parle alors de sondes coaxiales ouvertes (décrites section 2.4).

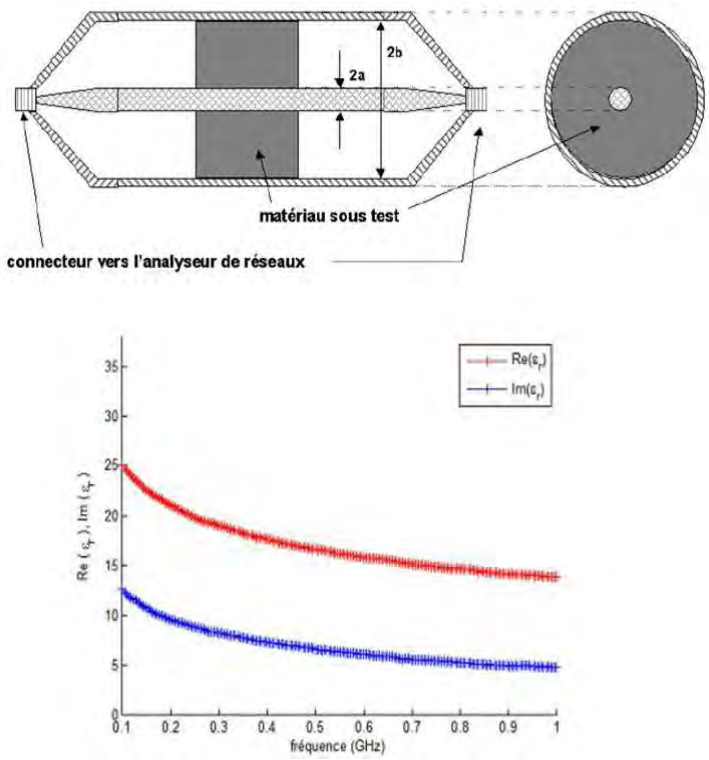


FIGURE 2.9 – Exemple de dispositif de cellule coaxiale (haut) et mesure de la permittivité complexe d'une pâte de ciment à 50 jours sur la gamme [100MHz ; 1GHz] (bas) [25].

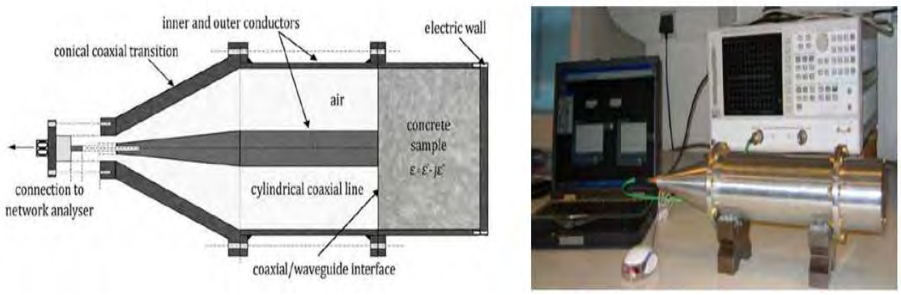


FIGURE 2.10 – Dispositif de demi-cellule coaxiale développée pour la caractérisation des bétons [54].

2.3.3 Comparaison des caractéristiques et choix du dispositif

Le tableau 2.1 récapitule les principales caractéristiques associées à chaque dispositif en concordance avec les besoins de l'étude. Dans le cadre de celle-ci, la construction de schémas d'homogénéisation permettant de lier caractéristiques microscopiques et macroscopiques dans les bétons nous contraint à travailler avec des outils de caractérisation adaptés aux échantillons de petites tailles (composants de la phase cimentaire, pâtes de ciment) comme de tailles plus grandes (mortiers, bétons). La possibilité d'effectuer des mesures sans conditionnement d'échantillon et opérant sur une plage de fréquence large a justifié le choix de l'utilisation de sondes coaxiales ouvertes. Le détail de leur principe de fonctionnement, de leur élaboration et de leur modélisation est présenté ci-après.

TABLE 2.1 – Récapitulatif des principales caractéristiques associées aux différents dispositifs présentés.

Dispositif	Grandeur	Mise en oeuvre	Plage fréquentielle
Résistivité en transmission	ρ	Destructive	DC
Tomographie de résistivité	ρ	Non-destructive	DC
RADAR de sol	ϵ	Non-destructive	1-3 GHz
Time Domain Reflectometry	ϵ	Invasive	$<$ 1 GHz
Sondes capacitives	ϵ	Non-destructive	30-35 MHz
Cellules coaxiales	ϵ	Destructive	kHz-GHz
Sonde coaxiales ouvertes	ϵ	Non-destructive	kHz-GHz

2.4 Mesure de la permittivité complexe par sonde coaxiale ouverte

De nombreuses configurations de dispositifs électromagnétiques en ligne de transmission coaxiale ont été étudiées pour permettre la mesure de la permittivité complexe des milieux diélectriques dispersifs [55]. Les sondes coaxiales ouvertes ici présentées disposent

d'un avantage certain quant à leur simplicité de mise en œuvre. Dans le passé, leurs propriétés ont été étudiées et appliquées à de nombreuses reprises à la caractérisation de milieux comme les liquides et tissus biologiques [56] [57] [58], les produits agricoles [59] [60], les sols [61] [62] [63] ou encore les bétons [64] [65] [54] [54] et même récemment la glace [66]. La possibilité de mesures très large bande et répétables en surface de matériaux plats font de ces dispositifs des outils potentiellement adaptés aux mesures sur bétons bruts de décoffrage. Cette section présente le mode de fonctionnement de ces outils, la conception de nouvelles sondes adaptées à la géométrie des matériaux cimentaires et la modélisation par éléments finis qui, combinée à un modèle de circuit électrique équivalent, permet de valider le fonctionnement des sondes comme outils de mesure de la permittivité.

2.4.1 Câble coaxial et théorie des lignes de transmission

Théorie des lignes de transmission

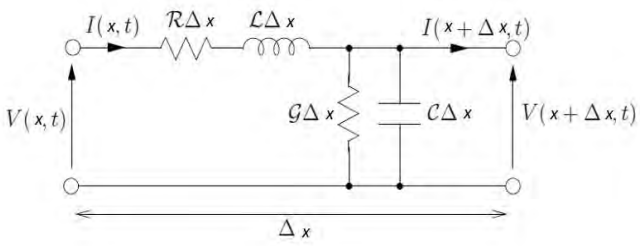


FIGURE 2.11 – Circuit électrique équivalent d'une ligne de transmission [67].

La description du concept de mesure de permittivité par sonde coaxiale nécessite l'utilisation du principe physique de propagation d'un signal électrique dans un câble coaxial, concept inhérent à la théorie dite des lignes de transmission. L'architecture d'un câble coaxial se résume à deux structures cylindriques concentriques conductrices séparées l'une de l'autre par un matériau diélectrique de permittivité connue. L'âme désigne l'axe central métallique et la gaine l'élément conducteur distant du premier. Le diamètre des deux cylindres, a et b, respectivement, conditionne l'impédance du câble coaxial. Dans un tel système, seule la propagation des modes transverses électrique-magnétique (TEM) d'ondes électromagnétiques est possible le long du diélectrique. La composante électrique et magnétique du champ est donc exclusivement restreinte aux plans perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde (champ nul selon l'axe de propagation) [55].
Pour comprendre et décrire la propagation d'un signal dans ces câbles, on utilise la théorie des lignes de transmission. Cette théorie s'apparente à l'analyse de circuits électriques classiques à la différence près que l'échelle de taille des composants ou bien la fréquence du courant électrique traversant le circuit y est différente. On considère, dans un circuit

électrique classique, une longueur d'onde du signal nettement supérieure à la taille du dispositif dans son intégralité. Ce n'est plus le cas lors de l'étude des lignes de transmission ; on considère dorénavant des fréquences ou des échelles de taille permettant d'observer plusieurs longueurs d'onde dans un même dispositif. Les tensions et courants existants dans un tel circuit deviennent alors des grandeurs dont l'amplitude et la phase peuvent varier sur la longueur totale [68]. La brique élémentaire d'une ligne de transmission se schématise par deux lignes conductrices parallèles. On modélise la propagation d'une onde électromagnétique dans une ligne coaxiale comme dans une ligne de transmission. Le schéma électrique équivalent d'une portion infinitésimale de câble est alors constitué d'une inductance et d'une résistance en série, ainsi que d'un condensateur et d'une conductance en parallèle (Figure 2.11). Quand il est alimenté par un générateur de tension haute fréquence, un signal alternatif parcourt le câble coaxial et on observe alors un stockage d'une partie de l'énergie incidente sous la forme d'un champ magnétique dans l'inductance et d'un champ électrique dans la capacité, puis d'une décharge de celles-ci dans le reste du câble au fur et à mesure de l'alternance du courant. Ainsi s'établit la propagation d'une onde électromagnétique le long du câble. Par application des lois de Kirchhoff sur le circuit électrique équivalent Figure 2.11, on obtient les équations des télégraphistes - équations différentielles du courant et de la tension sur la ligne de transmission,

$$\frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = -L\frac{\partial i(x,t)}{\partial t} - Ri(x,t) \tag{2.16}$$

$$\frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -C\frac{\partial v(x,t)}{\partial t} - Gu(x,t) \tag{2.17}$$

Ces équations peuvent être étendues au cas de variations temporelles harmoniques de v ou i,

$$\frac{dV(x)}{dx} = -(R + j\omega L)I(x) \tag{2.18}$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = -(G + j\omega C)V(x) \tag{2.19}$$

Par dérivation puis ré-arrangement des deux précédentes équations, le système suivant peut être obtenu,

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} - \gamma^2 V(x) = 0 \tag{2.20}$$

$$\frac{d^2I(x)}{dx^2} - \gamma^2 I(x) = 0 \tag{2.21}$$

avec $\gamma = \alpha + i\beta = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)}$ la constante de propagation du signal.
Par résolution des équations différentielles 2.20 et 2.21, les équations de tension et d'in-

tensité sur la ligne sont obtenues :

$$V(x) = V_0^+ e^{-\gamma x} + V_0^- e^{\gamma x} \tag{2.22}$$

$$I(x) = I_0^+ e^{-\gamma x} + I_0^- e^{\gamma x} \tag{2.23}$$

On observe sur chacune de ces équations une première composante d'onde correspondant à l'onde incidente émise par le générateur et une seconde correspondant à l'onde réfléchie en bout de système. Combiné aux équations 2.18 et 2.19, ce système permet d'établir une expression de l'impédance équivalente de la ligne de transmission définie par $Z_0 = \frac{V_0^+}{I_0^+} = -\frac{V_0^-}{I_0^-}$. Nous avons,

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}} \tag{2.24}$$

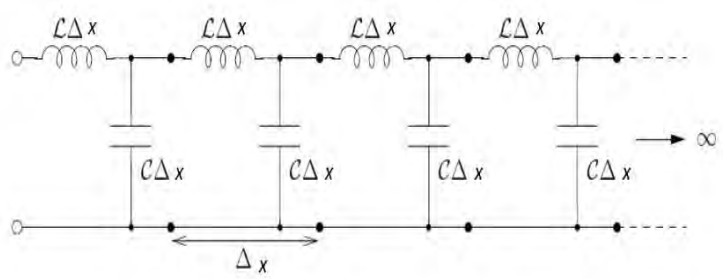


FIGURE 2.12 – Circuit électrique équivalent d'un câble coaxial [67].

Le comportement sur plusieurs unités de longueur du câble se modélisant par une succession de ces circuits inductifs et capacitifs (Figure 2.12), on néglige alors maintenant tout phénomène de perte sur la ligne (ligne de transmission sans perte, $R = 0$, $G = 0$), les équations 2.22 et 2.23 deviennent :

$$V(x) = V_0^+ e^{-j\beta x} + V_0^- e^{j\beta x} \tag{2.25}$$

$$I(x) = I_0^+ e^{-j\beta x} + I_0^- e^{j\beta x} \tag{2.26}$$

avec $\beta = \omega\sqrt{LC}$, le nouveau coefficient de propagation. L'impédance caractéristique de ligne devient alors $Z_0 = \sqrt{L/C}$.
Finalement, le comportement électrique de chaque tronçon de ligne étant supposé rigoureusement identique, on considère une impédance de circuit constante sur toute la longueur de câble. Celle-ci est dépendante des diamètres a et b décrits précédemment et

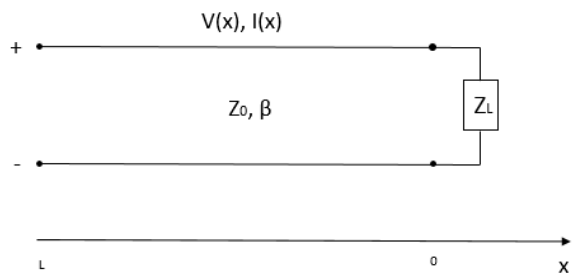


FIGURE 2.13 – Charge en bout de ligne de transmission.

de la nature du diélectrique [68] tel que,

$$Z = \frac{1}{2\pi} ln(\frac{b}{a}) \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tag{2.27}$$

Effet d'une charge en bout de ligne et coefficient de réflexion

On considère dorénavant la présence d'une charge d'impédance Z_L connectée en bout de ligne. Cette impédance, différente de l'impédance caractéristique de la ligne Z_0, induit une réflexion partielle des ondes électromagnétiques se propageant le long du système, à l'interface. La quantité d'énergie réfléchie est alors fonction des deux impédances de part et d'autre de l'interface [55]. En notant que l'origine de l'axe x coïncide avec les bornes de la charge ajoutée sur la configuration présentée Figure 2.13, il est alors possible de définir l'impédance aux bornes de la charge par $Z_L = \frac{V(0)}{I(0)} = \frac{V_0^+ + V_0^-}{V_0^+ - V_0^-} Z_0$. Le coefficient de réflexion en tension de l'onde incidente Γ (également défini comme le paramètre S_{11} de la charge) se définit maintenant comme le rapport $\frac{V_0^-}{V_0^+}$ avec ainsi,

$$\Gamma = S_{11} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \tag{2.28}$$

Ce coefficient de réflexion est mesurable en connectant le système combinant la ligne de transmission et la charge à un analyseur de réseau vectoriel. Il sera utilisé ensuite pour identifier la permittivité de la charge connectée.

Changement du plan de référence

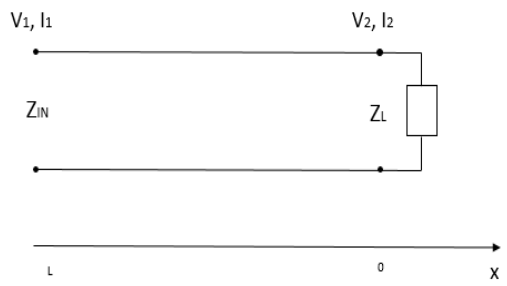


FIGURE 2.14 – Changement de plan de référence sur une ligne de transmission.

Lors d'une mesure par sonde coaxiale ouverte, un analyseur de réseau est utilisé comme source d'un signal se propageant au sein du dispositif jusqu'au matériau placé en son extrémité. La différence d'impédance à l'interface sonde-matériau entraîne une réflexion partielle de l'énergie incidente. On se trouve alors dans la situation présentée précédemment dans laquelle une charge d'impédance Z_L est connectée en bout de ligne de transmission sans perte. Ainsi, en considérant la sonde comme une ligne de transmission sans perte et l'échantillon comme une charge connectée à son extrémité, le paramètre S_{11} calculé à l'emplacement précis de la source (à une distance L de l'interface entre sonde et échantillon sur la Figure 2.14) doit être rapporté à l'interface entre l'échantillon et la sonde (i.e. aux bornes de la charge Z_L). Cette étape se justifie par la différence d'impédance (déduite des valeurs du paramètre S) existant entre l'entrée d'une ligne de transmission et une charge placée en bout de ligne. Le paramètre S aux bornes de la charge (S_{11}^2) est calculé en fonction du paramètre S en sortie d'analyseur de réseau (S_{11}^1), de la fréquence du signal et de la longueur L par,

$$S_{11}^2 = S_{11}^1 e^{2i\frac{v}{f}L} \tag{2.29}$$

2.4.2 Architecture et propriétés des sondes coaxiales

Architecture des sondes

L'architecture et le principe de fonctionnement des câbles coaxiaux sont utilisés pour la conception de sondes coaxiales ouvertes.

FIGURE 2.15 – Sonde coaxiale et analyseur de réseau Anritsu MS46121A

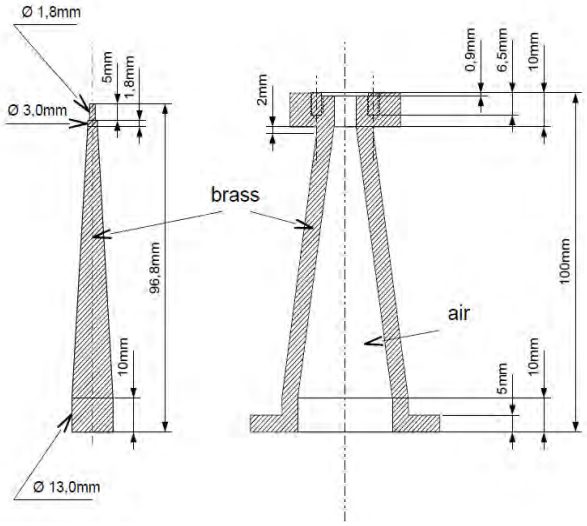


FIGURE 2.16 – Schéma de l'âme (gauche) et de la gaine métallique (droite) constituant la sonde coaxiale.

La figure 2.15 présente le système de mesure constitué d'un analyseur de réseau vectoriel Anritsu MS46121A et de la première sonde conçue pour l'étude. Celle-ci possède l'architecture générale d'un câble coaxial avec la présence d'une âme centrale séparée d'une gaine métallique par de l'air. Elle est caractérisée par un rayon d'âme $a = 6.5$ mm et d'un rayon externe de diélectrique $b = 15$ mm en bout de sonde. Le signal émis par l'analyseur de réseau est alors propagé dans la sonde jusqu'à l'extrémité de celle-ci. L'architecture spécifique caractérisée par la conservation du rapport b/a tout au long de la sonde permet un prolongement de la propagation sans phénomène de réflexion au sein du dispositif. Le système peut alors être modélisé comme une ligne de transmission sans perte. La structure interne de la sonde est schématisée Figure 2.16. L'âme et la gaine en laiton sont maintenues ensemble à l'extrémité haute de la sonde grâce à un connecteur N caractérisé par une impédance de 50 Ω.
L'échantillon à étudier est placé contre la surface inférieure de la sonde tel que présenté Figure 2.17 lors d'une mesure sur éprouvette de béton.

FIGURE 2.17 – Mesure par sonde coaxiale sur éprouvette de béton.

On considérera ici uniquement le cas d'échantillons de profondeur semi-infinie, c'est à dire suffisamment profonds pour que l'amplitude du champ $\overrightarrow{E}$ soit au moins de deux ordres de grandeur inférieure en bout d'échantillon qu'à celle présente à l'interface avec la sonde [56]. Komarov et al., [66] rappellent que la propagation d'une onde dans l'échantillon peut être représentée comme une distorsion du signal TEM à proximité de l'ouverture. On observe alors l'apparition d'une composante du champ électrique dans la direction de propagation de l'onde comme imagé Figure 2.18.

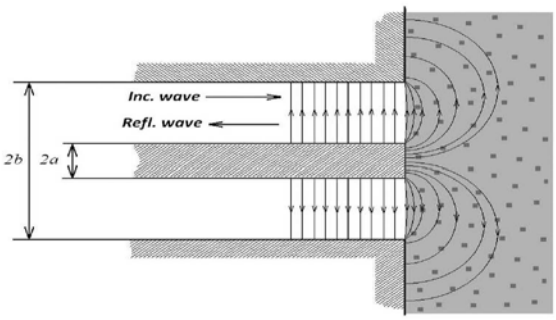


FIGURE 2.18 – Représentation de la pénétration du champ électrique lors d'une mesure par sonde coaxiale d'après [66].

Le diamètre élargi en bout du dispositif permet enfin d'augmenter le volume d'investigation du système, ouvrant ainsi sur la possibilité de réaliser des mesures sur échantillons hétérogènes caractérisés par des volumes élémentaires représentatifs plus importants. Le coefficient de réflexion alors mesuré, dépend de l'impédance de la sonde et de celle du matériau. Cette impédance contenant les propriétés électromagnétiques de l'échantillon étudié, on en déduit une possible relation entre quantité d'énergie réfléchie et permittivité de l'objet analysé.

Fréquence de coupure des sondes coaxiales

Une mesure de permittivité par sonde coaxiale ouverte n'est possible que sur une gamme de fréquence permettant la propagation exclusive d'ondes TEM. L'apparition de modes d'ordre supérieur (transverse-électrique TE ou transverse magnétique TM) au delà de certaines fréquences permet de définir une fréquence de coupure du système de mesure. La fréquence de coupure des modes TE et TM est définie pour le cas des dispositifs en ligne de transmission coaxiale [25] par,

$$f_{TE} = \frac{nc}{\pi(b+a)\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \tag{2.30}$$

$$f_{TM} = \frac{nc}{(b-a)\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \tag{2.31}$$

Avec $n = 0, 1, 2, ...$ l'ordre et c la célérité de l'onde dans le vide. Le premier mode d'ordre supérieur étant le mode TE1, la fréquence de coupure des cellules coaxiales peut être définie comme,

$$f_c = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \frac{1}{\pi(b+a)} \tag{2.32}$$

On supposera alors, dans la suite de l'étude, la transposition de ces fréquences au cas des sondes coaxiales ouvertes.

Volume d'investigation des sondes coaxiales

Afin d'estimer le volume d'investigation des sondes coaxiales, de nombreux travaux ont été menés pour calculer la profondeur de pénétration des ondes dans un échantillon lors d'une mesure [69] [70] [71]. D'après Meany et al. [69] et Adous [54], cette profondeur est du même ordre de grandeur que le diamètre de la sonde. Meany et al. [69] ont estimé l'influence de paramètres tels que le diamètre de la sonde, la fréquence du signal et la permittivité du milieu étudié sur la profondeur de pénétration. Le diamètre de la gaine serait alors le paramètre le plus influent avec une dépendance quasi nulle en fréquence et permittivité du matériau. Cette profondeur jouant un rôle crucial lors la caractérisation de milieux hétérogènes tels que les matériaux cimentaires pour lesquels les volumes élémentaires représentatifs (VER) peuvent être de plusieurs centimètres cubes, le diamètre des sondes doit être adapté à la microstructure des échantillons à caractériser.

Descriptif des sondes conçues

Au total, trois dispositifs sont fabriqués. À rapport b/a constant, chacun est caractérisé par un diamètre et donc un volume d'investigation différent afin d'adapter le volume d'investigation à chaque matériau étudié en fonction de la plus grande de ses hétérogénéités. La sonde au plus grand diamètre (gauche de Figure 2.19) est conçue de la même

manière que le premier dispositif. La plus petite (droite de Figure 2.19) est usinée à partir d'un connecteur N dont l'extrémité a été rectifiée tel que présenté Figure 2.20. L'architecture interne et le fonctionnement restent les mêmes à la différence près de la nature du diélectrique (ici du Téflon).

FIGURE 2.19 – Trois sondes coaxiales de diamètre différent conçues pour l'étude.

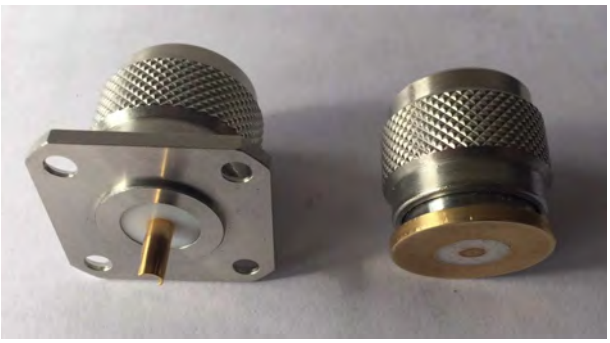


FIGURE 2.20 – Connecteur N (gauche) et sonde coaxiale fabriquée (droite).

Le tableau 2.2 présente l'ensemble des caractéristiques associées à chaque sonde ainsi que les applications visées. La fréquence de coupure intrinsèque est calculée en fonction de la nature du diélectrique séparant âme et gaine métallique (air ou Téflon). La fréquence de coupure est ensuite calculée pour un échantillon de permittivité $\epsilon_r = 20$. Cette valeur de permittivité est choisie ici comme la valeur maximale pouvant caractériser un échantillon de béton saturé en eau, dans le but de définir les bornes d'une plage fréquentielle au sein de laquelle une acquisition peut être effectuée. La plus grande sonde sera adaptée aux mesures sur béton et la sonde de taille moyenne aux mesures sur pâtes de ciment et mortier, dont la plus grande des hétérogénéités n'excédera pas quelques millimètres. Le plus petit des dispositifs sera finalement adapté à la caractérisation de solutions, de surfaces rectifiées de granulats ou encore de phases cimentaires pures. Enfin, il a été choisi

pour la suite de l'étude de limiter la fréquence maximale d'utilisation des sondes à 1 GHz, malgré une fréquence de coupure plus élevée pour le plus petit des dispositifs.

TABLE 2.2 – Caractéristiques et applications des différentes sondes conçues.

Sonde	$2a$ (mm)	$2b$ (mm)	$f_{c,intrinsèque}$	$f_{c,\epsilon_r=20}$	Application
Grande	21.5	50	2.7 GHz	0.60 GHz	Béton
Moyenne	13	30	4.4 GHz	1.0 GHz	Mortier, Pâte
Petite	2.4	9	12 GHz	3.7 GHz	Liquides, Granulats, etc.

Modèles électriques équivalents des sondes coaxiales

De nombreux modèles simulant le comportement des sondes coaxiales ouvertes placées en surface de matériaux homogènes semi-infinis ont été développés ces trente dernières années pour déterminer, à partir d'une mesure de coefficient S_{11}, la permittivité diélectrique d'échantillons. Différents de la procédure numérique NWR (Nicholson, Ross, Weir) [51] [52] utilisée pour obtenir les caractéristiques électromagnétiques à partir des paramètres S dans une cellule coaxiale, la plupart d'entre eux repose sur un modèle de circuit électrique équivalent de la sonde et suppose pour certains l'échantillon comme introduit entre les deux bornes d'un condensateur. On retient parmi les plus utilisés le modèle rayonnant [72] dont le circuit équivalent présenté Figure 2.21 est rappelé par Chen et al., [55]. Le système y est représenté par deux condensateurs de capacité $C(\epsilon_r)$ et C_f et une conductance $G(\omega, \epsilon_r)$ rayonnante, tous connectés en parallèle. La relation entre impédance et permittivité n'étant pas rappelée ici, il reste néanmoins important de préciser que l'emploi d'un tel modèle requiert la mesure du coefficient S_{11} de trois milieux de permittivité connue pour calculer les inconnues du système, à savoir, C_f,$C(\epsilon_r)$ et $G(\epsilon_r)$.

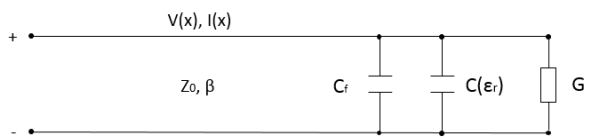


FIGURE 2.21 – Modèle de sonde rayonnante.

Un second modèle dit de "ligne virtuelle" assimile la propagation des lignes de champ dans la sonde à la propagation dans une ligne de transmission classique prolongée par un second segment virtuel de ligne représentant l'échantillon semi-infini. La longueur L du segment au sein du matériau (Figure 2.22) correspond à la distance depuis la surface de la sonde à la profondeur maximale de pénétration des lignes de champ. La terminaison de la ligne est alors assimilée à un circuit ouvert. Chen et al., [55] rappellent la relation entre impédance mesurée en tête de sonde et permittivité du matériau. Cette méthode

requiert l'utilisation de deux matériaux témoins de permittivité connue pour s'affranchir des paramètres L et D (longueur de sonde sur la Figure 2.22).

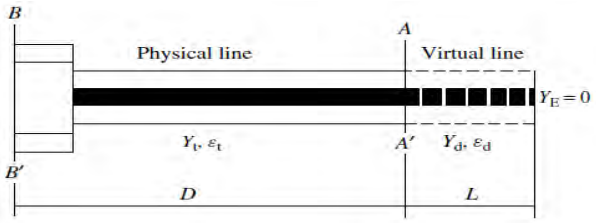


FIGURE 2.22 – Modèle de sonde en ligne virtuelle d'après [55].

Le modèle dit "capacitif" utilisé dans la suite des travaux suppose un circuit équivalent du système sonde et échantillon constitué de deux capacités C_f et $C(\epsilon_r) = \epsilon_0 \epsilon_r A$ disposées parallèlement, sans la présence d'une résistance propre au modèle de sonde rayonnant (Figure 2.23).

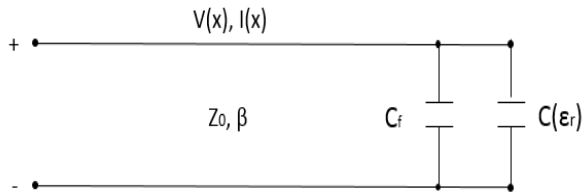


FIGURE 2.23 – Modèle de sonde capacitif.

On précise alors que la capacité $C(\epsilon_r)$, correspondant à celle de l'échantillon, est une grandeur complexe dont la partie imaginaire permet de tenir compte des pertes diélectriques au sein du matériau. La capacité C_f correspond à la capacité de stockage d'énergie due aux champs dits de "franges" - champs non affectés par la présence du diélectrique et existant entre les deux électrodes d'un condensateur aux extrémités de celles-ci [73]. La capacité $C(\epsilon_r)$ correspond, à la capacité de stockage d'énergie dans le diélectrique en contact avec la sonde avec ϵ_r la permittivité du milieu et A un facteur tenant compte de la géométrie de la sonde. N'ayant pas affaire ici à un condensateur plan, le facteur A est très difficilement estimable. Gjda et al. [74] justifient finalement un lien entre modèle de sonde rayonnante et modèle capacitif par négligence de la conductance rayonnante en dessous d'une certaine fréquence dépendant des dimensions de la sonde. Le modèle capacitif serait ainsi adapté à des longueurs d'onde justifiant la condition $a/\lambda < 0.04$, avec λ la longueur d'onde et a le diamètre de l'âme en extrémité de sonde. Pour le cas d'une sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm, la fréquence maximale est alors de 1.8 GHz. En suivant ce modèle, l'admittance du circuit équivalent de sonde et matériau est finalement donnée par [75],

$$Y = j\omega(C_f + \epsilon_0 \epsilon_r A), \quad \text{si} \quad \frac{a}{\lambda} < 0.04 \tag{2.33}$$

$$Y = G(\epsilon_r) + j\omega(C_f + \epsilon_0\epsilon_r A), \quad \text{si} \quad \frac{a}{\lambda} > 0.04 \tag{2.34}$$

Au vu des fréquences de coupures associées aux différentes sondes conçues et de la gamme d'utilisation, on conclut que le modèle capacitif sera plus adapté que le modèle rayonnant. Il est alors possible de s'affranchir des coefficients C_f et A, difficilement estimables, par utilisation de deux matériaux de référence de permittivité connue.
L'expression de la permittivité du matériau à étudier s'exprime finalement en fonction de ϵ_1^{ref} et ϵ_2^{ref}, permittivité des deux matériaux témoins,

$$\epsilon_r^* = \epsilon_1^{ref} + (\epsilon_2^{ref} - \epsilon_1^{ref})(\frac{Y_r - Y_1^{ref}}{Y_2^{ref} - Y_1^{ref}}) \tag{2.35}$$

On rappelle finalement l'expression du coefficient de réflexion en bout d'une ligne de transmission d'impédance Z_0 sur une charge d'impédance Z_L, $S_{11} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}$, permettant de déduire d'une mesure de paramètre S_{11} sur l'échantillon inconnu, une valeur de permittivité avec l'équation 2.35.

2.4.3 Validation numérique du protocole de mesure

Modélisation par éléments finis du système de mesure

Afin de valider le fonctionnement des sondes conçues dans le cadre de l'étude, il a été choisi de construire un modèle numérique par éléments finis du système de mesure complet. Parmi les nombreuses études dédiées au fonctionnement de tels dispositifs, la simulation numérique de leur fonctionnement a été principalement conduite par la méthode des éléments finis ou encore par la méthode des moments [59] [76] [77] [75] [54] [62]. La suite des travaux présentés a été menée grâce à l'utilisation du module RF (*Radio Frequence*) du logiciel commercial de modélisation par éléments finis COMSOL Multiphysics 5.2. Ce module permet de résoudre dans l'espace l'équation du champ électrique $\overrightarrow{E}$,

$$\nabla \otimes (\mu^{-1}\nabla \otimes \overrightarrow{E}) - k_0^2(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0})\overrightarrow{E} = 0 \tag{2.36}$$

En définissant un port d'entrée sur la géométrie construite par lequel un signal électromagnétique transverse électrique-magnétique est émis, le logiciel permet de calculer le coefficient de réflexion S_{11} correspondant en ce même point. L'objectif de l'étude se résume alors en deux étapes :

1. L'application du modèle capacitif aux paramètres S_{11} simulés pour un matériau aux propriétés prédéfinies pour en valider l'adéquation avec la plage de fonctionnement des sondes.

2. La reproduction numérique d'une séquence de mesures pour en comparer les résultats obtenus.

Géométrie et propriétés des éléments simulés

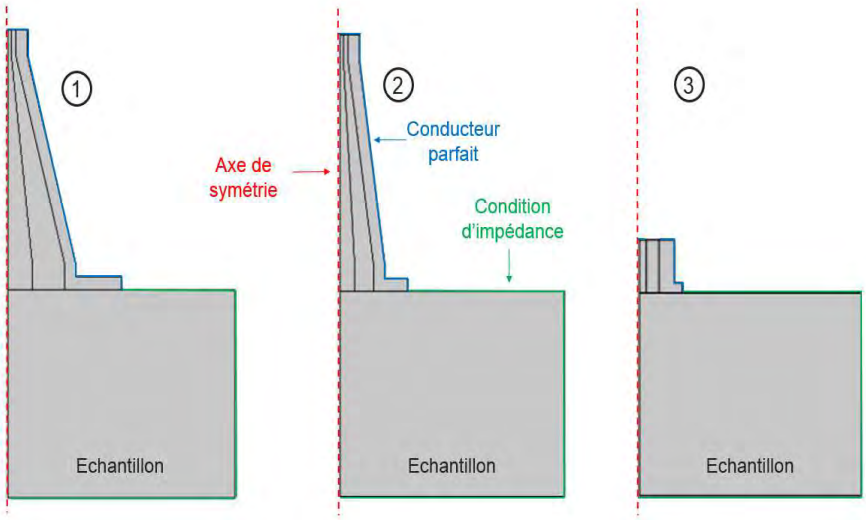


FIGURE 2.24 – Géométries construites pour les trois sondes et conditions aux limites associées.

L'ensemble des simulations présentées repose sur des géométries d'échantillons exclusivement homogènes. Cette condition permet la construction de modèles numériques 2D axi-symétriques, très peu coûteux en temps de calcul et représentatifs d'une mesure effectuée sur des échantillons homogènes ou dont la plus grande des hétérogénéités est suffisamment petite devant le volume d'investigation (respect du volume élémentaire représentatif (VER)). Les trois géométries construites sont présentées Figure 2.24. Les dimensions choisies sont définies conformément aux dimensions de chaque élément constituant les différentes sondes. Les dimensions de l'échantillon placé en dessous des dispositifs sont ajustables en fonction de la configuration modélisée. Il est alors possible d'attribuer un ensemble de propriétés électromagnétiques (permittivité, perméabilité magnétique) aux différents éléments ainsi que de choisir les différentes fréquences de signal émis lors de chaque simulation. Les propriétés ainsi attribuées sont présentées Tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Propriétés attribuées aux éléments de la géométrie modélisée.

Élément	ϵ	σ (S/m)	μ (SI)
Âme (laiton)	1	71.10^9	1
Diélectrique (air)	1	0	1
Gaine (laiton)	1	71.10^9	1
Échantillon	ϵ_r	σ_r	1

Les conditions aux limites aux différentes frontières du système sont également pré-

sentées Figure 2.24. Une condition de conducteur parfait est appliquée tout autour des éléments métalliques de la sonde et des conditions aux limites d'impédance sont appliquées autour de l'échantillon. Un port - source de signal TEM, est défini à l'extrémité haute du système pour simuler la connexion de la sonde à un analyseur de réseau vectoriel. La taille maximale des éléments tétrahédriques du maillage appliquée est de l'ordre de 2 mm avec un taux d'accroissement maximal de 10%. La simulation est alors conduite pour un ensemble de fréquences appartenant à une plage spécifiée. Le temps de calcul pour la résolution des coefficients de réflexion au niveau du port émetteur est alors inférieur à dix secondes pour une simulation incorporant cent fréquences différentes.

Validation du modèle numérique

Trois exemples de simulation sont présentés pour des permittivités de matériau prises réelles et fixées à $\epsilon_r = 5$, $\epsilon_r = 10$, $\epsilon_r = 15$, avec une conductivité $\sigma_r = 0$ S/m. Dans un premier temps, la géométrie utilisée est celle de la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. Dans chacun des cas, le coefficient de réflexion est calculé pour chaque fréquence de signal puis injecté dans la formule de changement de plan de référence (section 2.4.1). L'opération est répétée à l'identique pour un matériau de permittivité cette fois-ci égale à 1 (simulation d'une mesure dans l'air) puis 2.1 (simulation d'une mesure sur le Téflon). Les paramètres S_{11} déduits sont utilisés, après décalage du plan de référence, comme paramètres de calibration pour le calcul de permittivité du matériau sondé. L'évolution des parties imaginaire et réelle de la permittivité calculée est présentée Figure 2.25 et 2.26. On remarque une bonne cohérence entre les résultats calculés et les propriétés utilisées en tant que données d'entrée, malgré une erreur croissante avec la fréquence du signal comme illustré Figure 2.27. Cette divergence émerge à des fréquences plus faibles quand la permittivité de l'échantillon augmente ainsi que lorsque les diamètres des sondes augmentent comme présenté Figure 2.28. En effet, en augmentant les rayons a et b (toutes proportions gardées), on observe un décalage vers les plus basses fréquences de cette divergence de la permittivité.
La tendance de ces résultats est alors cohérente avec la fréquence de coupure de ce type de dispositif décrite précédemment.

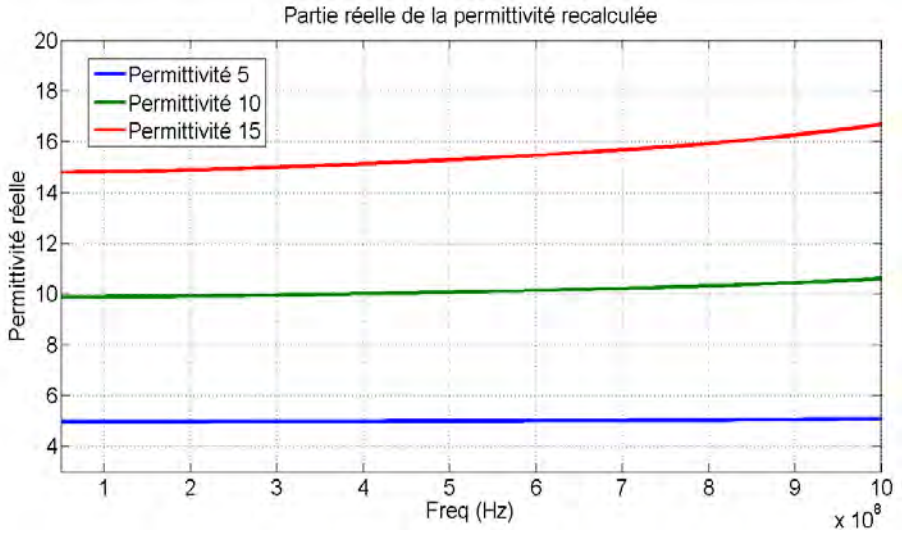


FIGURE 2.25 – Permittivité réelle recalculée pour un matériau simulé de permittivité de 5,10 et 15 pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

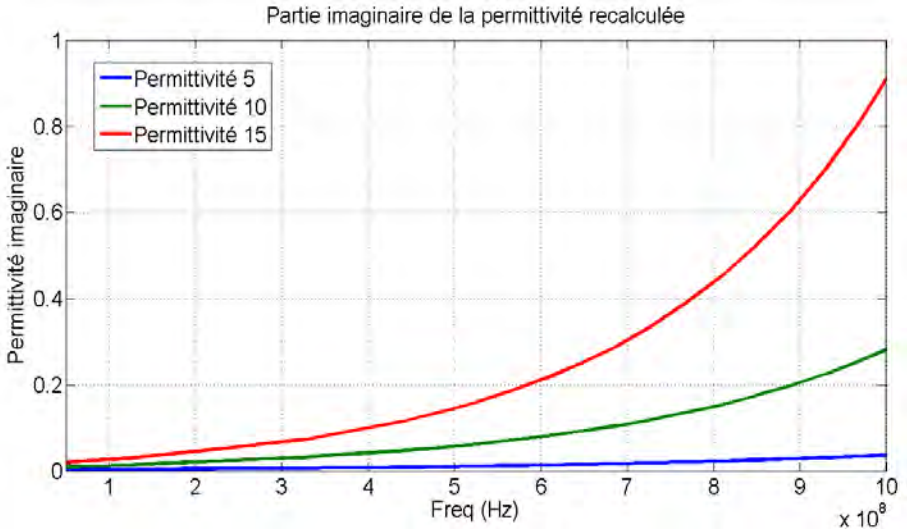


FIGURE 2.26 – Permittivité imaginaire recalculée pour un matériau simulé de permittivité de 5,10 et 15 pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

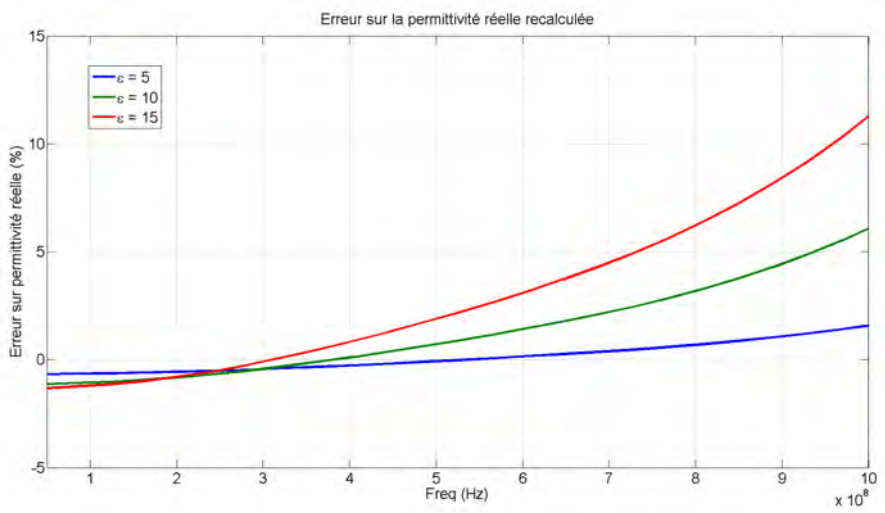


FIGURE 2.27 – Écart relatif sur la partie réelle de la permittivité recalculée par rapport aux propriétés d'entrée pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

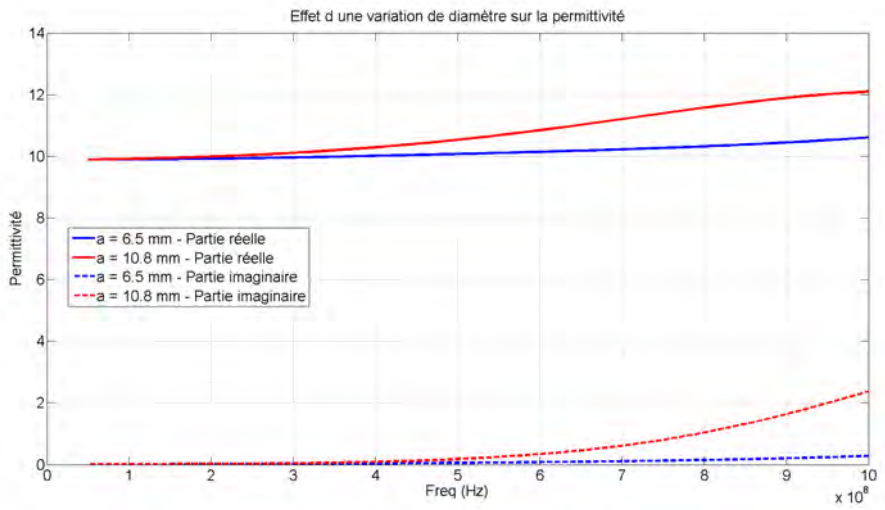


FIGURE 2.28 – Effet d'une variation de diamètre de sonde sur la permittivité recalculée pour un échantillon de permittivité $\epsilon_r = 10$.

Finalement, les incertitudes maximales sur la gamme de fréquence utilisée par rapport aux valeurs d'entrée du modèle numérique sont présentées pour chaque sonde (Tableau 2.4) pour les trois permittivités d'échantillon. La fréquence maximale est fixée à 1 GHz pour les petites et moyennes sondes et a 690 MHz pour la grande.

TABLE 2.4 – Incertitude maximale calculée pour chaque sonde et pour trois échantillons différents.

Sonde	$\epsilon_r = 5$	$\epsilon_r = 10$	$\epsilon_r = 15$
Grande	1.0%	3.4%	5.7%
Moyenne	0.5%	1.8%	3.2%
Petite	0.5%	0.9%	1.1%

2.4.4 Comparaison des résultats numériques et expérimentaux

L'analyseur de réseau vectoriel (VNA) utilisé dans cette étude opère sur des gammes fréquentielles réglables de 150 kHz à 6 GHz. Une étape de calibration du VNA précède chaque campagne de mesure. Elle consiste en la mesure du signal réfléchi sur trois charges différentes et calibrées : circuit ouvert, court-circuit et charge de 50Ω. Cette étape permet de s'affranchir des perturbations extérieures telles que la température. A l'instar des simulations numériques, l'acquisition des paramètres S_{11} s'effectue en sortie de la source de signal et un changement de plan de référence doit être appliqué pour rapporter les valeurs mesurées à l'interface sonde et échantillon. Cette étape s'effectue en court-circuitant l'extrémité de la sonde avec un matériau conducteur (matériau réflecteur supposé parfait). Le coefficient βl annulant le dépliement de la phase sur la longueur de la sonde est cherché et le plan ajusté. Finalement, une acquisition peut être effectuée sur un échantillon inconnu en s'assurant du bon contact entre la sonde et la surface lisse du matériau (les effets en sont décrits dans la section suivante). Cette procédure est utilisée pour calculer la permittivité complexe de deux échantillons témoins que sont l'eau pure et un bloc de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Ces deux échantillons, aux températures et aux fréquences de mesures ici définies sur [50MHz ; 1GHz], sont caractérisés par des permittivités environ égales à $80 + 0i$ et $2.7 + 0i$, respectivement [78]. La sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm est utilisée pour la mesure sur le PMMA et celle de rayon $a = 1.2$ mm est utilisée pour les mesures sur l'eau dont la valeur élevée de permittivité impose une fréquence de coupure faible pour les sondes de plus grand diamètre. Les valeurs de permittivité déduites sur cette plage fréquentielle sont alors comparées aux résultats de simulations numériques pour des échantillons de propriétés $\epsilon_r = 80, \sigma_r = 0$ et $\epsilon_r = 2.7, \sigma_r = 0$ S/m comme présenté Figure 2.29 et 2.30.

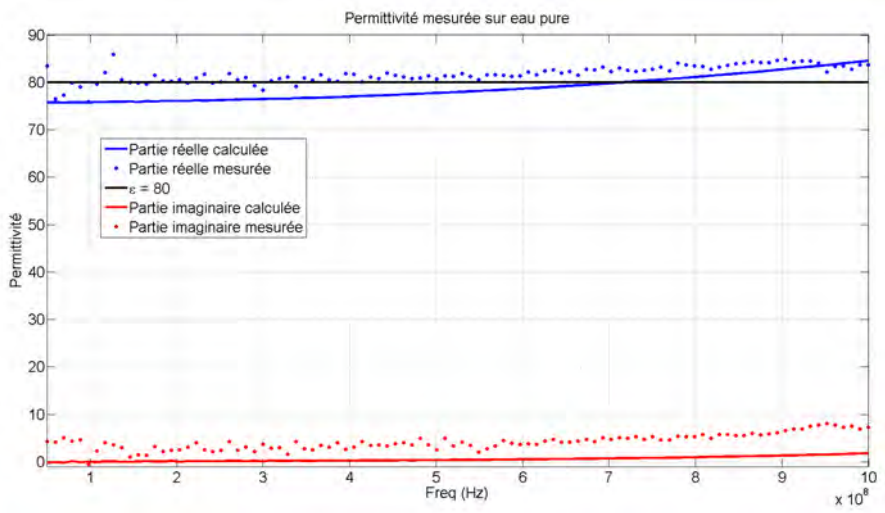


FIGURE 2.29 – Comparaison des mesures (points) et simulations (trait plein) sur l'eau pure sur la gamme [50MHz ; 1GHz] obtenues pour la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm.

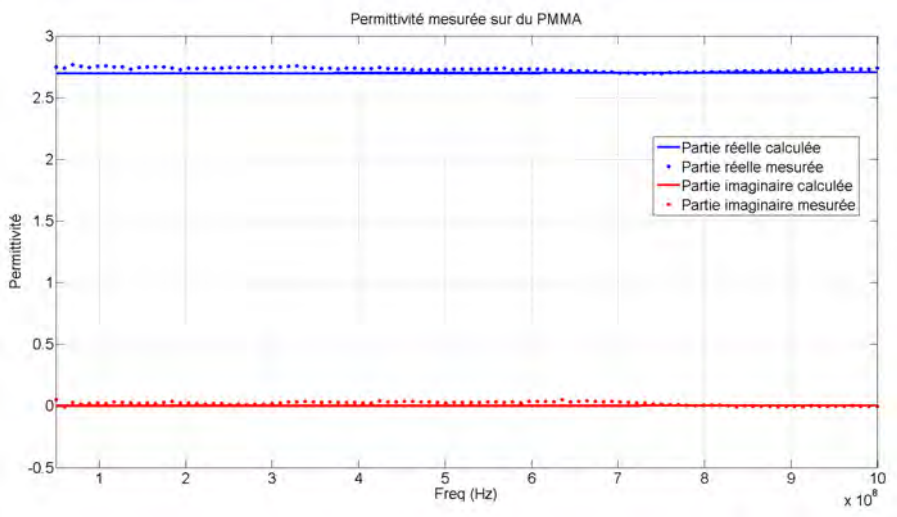


FIGURE 2.30 – Comparaison des mesures (points) et simulations (trait plein) sur un échantillon de PMMA sur la gamme [50MHz ; 1GHz] obtenues pour la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

La tendance des spectres obtenus montre un comportement similaire entre modélisation numérique et mesures expérimentales. Les valeurs sont également proches des valeurs théoriques, notamment aux plus basses fréquences. On calcule l'incertitude maximale relative entre les différents résultats par le plus grand écart entre deux courbes sur toute la gamme de fréquence, rapporté à $2\sqrt{3}$. L'incertitude relative maximale à $k = 1$ du modèle numérique par rapport à la valeur théorique de 80 est alors de 1.6%. L'incertitude relative maximale à $k = 1$ de la mesure par rapport à la valeur théorique est de 2.1%. On constate donc un écart par rapport à la valeur théorique du même ordre de grandeur pour le modèle et la mesure.

2.4.5 Effet d'un mauvais contact entre sonde et échantillon

L'effet d'une fine couche d'air située à l'interface entre une sonde coaxiale ouverte et un échantillon lors d'une mesure peut avoir une influence importante sur les valeurs de permittivité obtenues. Cet effet a notamment été étudié et modélisé par Baker et al., [70]. Meaney et al., [69] en ont quantifié les effets d'un mauvais contact lors d'une mesure de permittivité sur un bloc de Téflon plongé dans un liquide et s'éloignant de la sonde. Une modification non linéaire des propriétés avec la distance entre sonde et matériau est observée pour des écarts inférieurs au millimètre. Cet effet constitue alors la principale limitation de l'utilisation des sondes coaxiales ouvertes pour l'étude des matériaux solides à forte rugosité. L'effet de cette lame d'air a été modélisé dans le cadre de la présente étude à l'aide du modèle numérique de la sonde au rayon d'âme $a = 6.5$ mm précédemment détaillé. L'échantillon modélisé est cette fois-ci constitué de deux couches de permittivité différentes. Le matériau en contact avec la sonde se voit attribuer

les propriétés électromagnétiques de l'air et le matériau distant de la sonde celles d'un matériau de permittivité $\epsilon_r = 5 + 0i$. Des simulations sont effectuées pour différentes épaisseurs de couche d'air et l'évolution fréquentielle de la partie réelle de la permittivité est présentée Figure 2.31. On note qu'une lame d'air d'$1mm$ d'épaisseur entraîne ici une erreur d'environ 50% sur la valeur mesurée. Cette valeur de permittivité devient égale à celle de l'air pour un éloignement supérieur à 2.5 cm. Cette valeur est alors cohérente avec l'ordre de grandeur de la profondeur d'investigation maximale telle que présentée par Meany et al., [71].

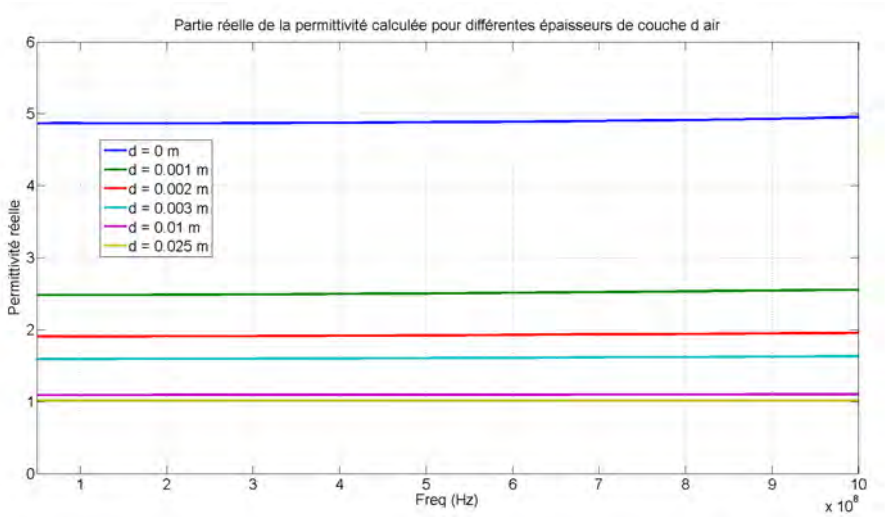


FIGURE 2.31 – Effet de l'épaisseur d'une lame d'air entre la sonde de rayon $a = 6.5$ mm et l'échantillon sur une mesure de permittivité.

2.5 Conclusion

Parmi la diversité de dispositifs de caractérisation électromagnétique des bétons identifiée, le choix des sondes coaxiales ouvertes pour le reste de l'étude s'est justifiée par la possibilité d'une mesure de permittivité en fréquence, sans conditionnement des échantillons (hormis la nécessité d'une surface plane) et avec une certaine simplicité dans le traitement des mesures. Trois sondes différentes ont ainsi conçues, modélisées et testées sur des échantillons de permittivité connue. La plus grande des sondes de rayon d'âme $a = 10.75$ mm est caractérisée par une fréquence de coupure maximale de 600 MHz dans un matériau de permittivité $\epsilon_r = 15$, soit proche de celle d'un béton saturé. Ces fréquences sont égales à 1 GHz et 3.7 GHz pour les sondes de rayon d'âme $a = 6.5$ mm et $a = 1.2$ mm, respectivement. Elles permettront, par la suite, la détermination des propriétés électromagnétiques des bétons, mais également de leurs multiples phases, dès lors que leur surface est suffisamment plane, répondant ainsi au premier objectif de la démarche globale de l'étude. Les grandeurs mesurées sur les constituants du béton pourront en effet être utilisées comme données d'entrée des schémas d'homogénéisation développés et

présentés par la suite.

Chapitre 3

Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux hétérogènes

3.1 Introduction

Les théories de l'homogénéisation en électromagnétisme, parfois appelées lois de mélanges ou théories des milieux effectifs, permettent d'accéder à certaines caractéristiques des phases d'un milieu hétérogène, à partir d'une information sur la propriété effective équivalente du matériau, ou inversement. Dans ces milieux où chaque phase peut être identifiée comme porteuse d'une permittivité intrinsèque et présente dans une fraction volumique définie, la grandeur équivalente du système résulte de la contribution de chacune d'entre elles. Une présentation non exhaustive des modèles d'homogénéisation construits depuis le début du XXème siècle sera complétée dans la première partie de cette section par un rapide comparatif de leurs comportements respectifs. Une deuxième partie concerne l'utilisation de certains de ces modèles pour l'étude d'un sable partiellement saturé en eau. La comparaison des résultats ainsi obtenus avec les mesures effectuées grâce à la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm ainsi qu'avec la modélisation numérique de l'expérience, permettra finalement de valider l'utilisation des modèles d'homogénéisation analytiques pour le calcul de teneur en eau d'un matériau à la structure simple tel qu'un sable. Les résultats obtenus permettront d'envisager une ouverture à l'étude de matériaux cimentaires à la structure plus complexe.

3.2 Modélisation empirique de la permittivité diélectrique

L'utilité de l'introduction de modèles d'homogénéisation pour le calcul de teneur en eau dans les milieux cimentaires provient d'un manque de transposition des modèles empiriques d'une composition de matériau à une autre. Avant de présenter les principaux modèles utilisés par la suite, il semble utile de faire un rapide tour d'horizon des modèles empiriques et lois de calibration majeurs construits par le passé. Parmi eux, on cite le plus souvent l'équation de Topp [44] permettant d'associer à une mesure de permittivité macroscopique ϵ_{eff} effectuée dans un sol minéral, sa teneur en eau volumique θ par la relation,

$$\theta = 4.3\ 10^{-6}\epsilon_{eff}^{3} - 5.5\ 10^{-4}\epsilon_{eff}^{2} + 2.92\ 10^{-2}\epsilon_{eff} - 5.3\ 10^{-2} \tag{3.1}$$

Limitée à une utilisation dans certains sols, une transposition aux milieux cimentaires n'est pas envisageable. D'autres modèles ne reposant sur aucune considération morphologique de la structure des milieux étudiés proposent néanmoins de tenir compte de la permittivité ainsi que de la fraction volumique des différentes phases présentes. C'est le cas du modèle de Lichtenecker-Rother [79], parfois appelé modèle alpha [80] et dont l'expression dépend d'un paramètre empirique α permettant d'approcher au mieux le comportement des différentes structures étudiées. On a,

$$\epsilon_{eff}^{\alpha} = \sum_{k=1}^{K} f_k \epsilon_k^{\alpha} \tag{3.2}$$

Avec K le nombre total de phases incluses dans le milieu hétérogène.
Parmi les modèles issus de celui de Lichternecker-Rother, celui de CRIM (Complex Refractive Index Model) a été largement utilisé pour l'étude des roches, sols et bétons [81] [17] [38]. Il est obtenu pour le cas particulier $\alpha = 0.5$ et permet l'émergence de l'indice de réfraction du béton défini par $n = \sqrt{\epsilon_{eff}}$ dans l'équation,

$$\sqrt{\epsilon_{eff}} = \sum_{k=1}^{K} f_k \sqrt{\epsilon_k} \tag{3.3}$$

Malgré une origine empirique, les équations de Lichtenecker-Rother et le modèle de CRIM ont depuis été démontrés comme déductibles par application de configurations géométriques particulières à certains modèles d'homogénéisation détaillés plus bas [80].

3.3 Concept et principaux modèles d'homogénéisation

3.3.1 Présentation du concept

Contrairement aux lois empiriques parfois construites par regroupement de données expérimentales, les théories d'homogénéisation ont pour point commun une description physique des interactions entre les constituants du milieu hétérogène, leur organisation géométrique et la grandeur effective équivalente du système.
On note que les concepts et modèles présentés pour l'homogénéisation de la permittivité diélectrique sont en réalité transposables à un nombre conséquent de domaines physiques différents [82]. Les équations dérivées par la suite peuvent pour certaines être directement appliquées aux phénomènes de conduction électrique (homogénéisation de la conductivité électrique) ou de conduction thermique (homogénéisation de la conductivité thermique). On note également un principe identique dans l'étude des phénomènes d'élasticité (tenseur des modules d'élasticité) [83] [84] [85] [86].
En électromagnétisme, les premiers travaux de construction de lois de mélange de la permittivité remontent au XIXème siècle mais trouveront leur plein essor au début du XXème siècle avec les travaux de Maxwell-Garnett [87]. Celui-ci propose alors, pour la première fois, une théorie permettant le calcul de la permittivité effective d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or en suspension dans l'eau, soumise à l'application d'un champ électrique. Reposant sur une utilisation des équations de Maxwell macroscopiques, cette formulation largement adoptée puis adaptée depuis plus d'un siècle, permet d'exprimer la permittivité effective d'un milieu hétérogène constitué d'inclusions sphériques, diluées dans une matrice de permittivité connue. L'équation dite de Maxwell-Garnett sera généralisée par la suite pour la description d'inclusions aux propriétés et formes multiples. Initialement adaptée à la description des systèmes sans interaction d'inclusions entre elles, de nombreux modèles seront développés par la suite pour tenir compte, voire maximiser ces interactions (modèle de Bruggeman [88]). Finalement, la capacité de ces théories à tenir compte des aspects structurels des matériaux hétérogènes en font une alternative aux modèles empiriques, pour lesquels la transposition d'un milieu à l'autre est fortement limitée pour l'étude des milieux cimentaires. On note par ailleurs leur totale adéquation avec le traitement de permittivités réelles comme complexes.

3.3.2 Condition quasi-statique

Un prérequis commun à l'utilisation de toutes les lois d'homogénéisation décrites par la suite concerne la taille maximale des hétérogénéités constituant le milieu par rapport

à la longueur d'onde du champ électrique appliqué. Afin de s'abstenir des phénomènes de diffraction, la plus grande des hétérogénéités présente dans le matériau doit rester petite devant la variation spatiale de l'onde incidente. Cette condition dite quasi-statique permet le concept même de grandeur macroscopique équivalente (ou effective). Dans le cadre de la caractérisation des milieux cimentaires, les hétérogénéités de plus grandes tailles sont les granulats. La gamme de fréquence utilisée doit donc être adaptée afin de tenir compte de cette restriction. Une condition, certes conservatrice, impose une taille maximale des hétérogénéités inférieure au dixième de la longueur d'onde du champ électrique appliqué [89]. Dans un milieu dont la permittivité maximale des phases est ϵ_{max}, la condition s'exprime alors en fonction de la vitesse de la lumière c par,

$$d << \frac{\lambda}{10} \iff d << \frac{c}{10f\sqrt{\epsilon_{max}}} \tag{3.4}$$

Dans le cadre de cette étude, une condition sur la fréquence maximale à utiliser pour la caractérisation de matériaux est calculée et présentée Table 3.1 au côté des dimensions des plus grandes hétérogénéités associées, à savoir, ici, les granulats.

TABLE 3.1 – Fréquence maximale du champ appliqué lors d'une mesure de permittivité effective pour le respect de la condition quasi-statique, en fonction de la taille des plus grandes inclusions.

Matériau	ϵ_{max}	Diamètre maximum	Fréquence maximum
Sable	80	2 mm	1.7 GHz
Mortier	20	2 mm	3.4 GHz
Micro-béton	12	11 mm	704 MHz
Béton	12	16 mm	484 MHz

Ces résultats sont à mettre en comparaison avec les fréquences de coupure associées à chaque sonde coaxiale ouverte spécialement conçue pour les différents matériaux de l'étude, et présentées Chapitre 2. La fréquence maximale de 1 GHz évoquée précédemment sera alors réduite pour l'étude des bétons et micro-bétons, en respect de la condition quasi-statique.

3.3.3 Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett permet d'estimer la permittivité effective d'une structure constituée d'un ensemble d'inclusions sphériques ou ellipsoïdales de permittivité ϵ_i dispersées dans une matrice hôte continue de permittivité ϵ_h telle que présentée Figure 3.1.

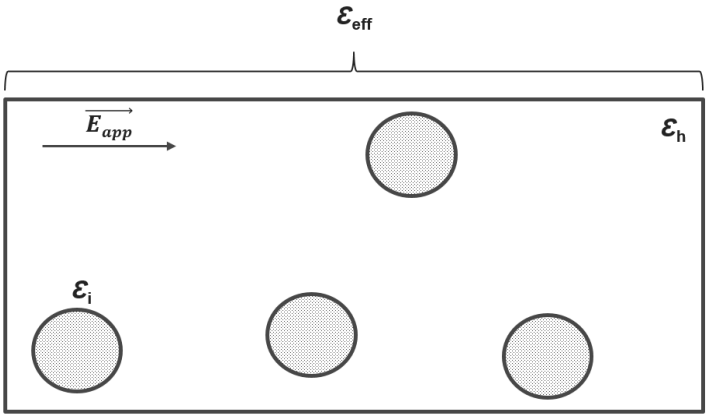


FIGURE 3.1 – Exemple de géométrie de matériau modélisable par le schéma de Maxwell-Garnett.

Différentes démarches permettent l'établissement de l'équation de Maxwell-Garnett, parmi lesquelles figure celle synthétisée par Sihvola [82] et détaillée ici. Le trait commun à toutes les démonstrations demeure l'hypothèse d'une négligence des interactions que peuvent avoir les inclusions entre elles, limitant l'application du modèle aux milieux caractérisés par de faibles fractions volumiques d'hétérogénéités. On cherche alors l'expression de la polarisabilité de chaque inclusion sphérique, permettant la quantification de la réponse d'une inclusion au champ appliqué, puis le lien existant entre la permittivité macroscopique et les polarisabilités d'inclusions (équation de Clausius-Mossotti).

Polarisabilité des inclusions sphériques

La polarisabilité α d'une sphère i plongée dans un milieu infini h se définit comme l'amplitude du moment dipolaire $\overrightarrow{p}$ créé par la particule lorsqu'elle est soumise à un champ appliqué $\overrightarrow{E}_{app}$ unitaire avec,

$$\overrightarrow{p} = \alpha \overrightarrow{E}_{app} \tag{3.5}$$

Une démarche possible pour en calculer sa valeur consiste à calculer le champ électrique présent à l'intérieur de l'inclusion $\overrightarrow{E}_{int}$ lors de l'application du champ $\overrightarrow{E}_{app}$. Ce résultat connu est obtenu par résolution de l'équation de Laplace et rappelé dans de nombreux ouvrages [90],

$$\overrightarrow{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \overrightarrow{E}_{app} \tag{3.6}$$

Le moment dipolaire $\overrightarrow{p}$ induit à chaque inclusion est alors calculé en fonction de la distance $\overrightarrow{r}$ depuis le centre de la sphère par [91],

$$\overrightarrow{p} = \int_V (\epsilon(\overrightarrow{r}) - \epsilon_h) \overrightarrow{E}(\overrightarrow{r}) dV \tag{3.7}$$

La permittivité $\epsilon(\overrightarrow{r})$ et le champ $\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r})$ au sein de l'inclusion étant uniforme dans le volume V de la sphère (condition quasi-statique et particule homogène), le moment dipolaire devient,

$$\overrightarrow{p} = V(\epsilon_i - \epsilon_h)\overrightarrow{E}_{int} \tag{3.8}$$

On obtient alors une expression de la polarisabilité,

$$\alpha = V(\epsilon_i - \epsilon_h)\frac{\overrightarrow{E}_{int}}{\overrightarrow{E}_{app}} = V(\epsilon_i - \epsilon_h)\frac{3\epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \tag{3.9}$$

Équation de Clausius-Mossotti

La deuxième partie de la démonstration consiste à déterminer le lien existant entre la polarisabilité des hétérogénéités de notre système et la permittivité effective équivalente. Cette grandeur lie champ appliqué $\overrightarrow{E}_{app}$ et induction électrique (ou champ de déplacement électrique) $\overrightarrow{D}$ dans le matériau par,

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_{eff}\overrightarrow{E}_{app} = \epsilon_h\overrightarrow{E}_{app} + \overrightarrow{P} \tag{3.10}$$

Avec $\overrightarrow{P}$ la polarisation moyenne définie comme la moyenne des moments dipolaires dans le milieu,

$$\overrightarrow{P} = n\overrightarrow{p} \tag{3.11}$$

Avec n la densité volumique d'inclusion dans le milieu étudié.
En plus des moments dipolaires $\overrightarrow{p}$ créés dans la direction du champ appliqué $\overrightarrow{E}_{app}$, la réponse des inclusions sphériques s'accompagne de l'apparition d'un champ de dépolarisation $\overrightarrow{E}_{dép}$ dont la résultante tend à s'opposer au champ extérieur. Ce champ résulte de l'accumulation de charges aux extrémités des inclusions, en réaction aux moments dipolaires, comme présenté Figure 3.2, et s'exprime en fonction de la polarisation moyenne $\overrightarrow{P}$ des inclusions, de leur forme et de leur orientation par rapport au champ (pour le cas d'inclusions non sphériques) par,

$$\overrightarrow{E}_{dép} = N_{xyz}\frac{\overrightarrow{P}}{\epsilon_h} \tag{3.12}$$

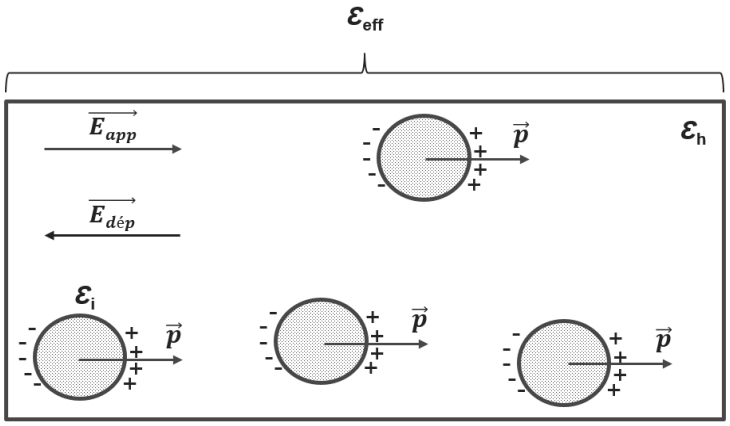


FIGURE 3.2 – Moments dipolaires et champ de dépolarisation induits par application d'un champ électrique externe sur le système.

N_{xyz} est un tenseur d'ordre deux dont les composantes (N_x,N_y,N_z) sont diagonales dans la base associée aux axes de l'ellipsoïde. Il est appelé tenseur de dépolarisation et permet de tenir compte de la forme des inclusions ainsi que de leur orientation par rapport à la direction du champ appliqué. Le champ de dépolarisation n'aura alors pas la même amplitude dans le cas d'inclusions sphériques, ellipsoïdales allongées ou aplaties. On considère ici le cas d'hétérogénéités sphériques pour lequel le champ de dépolarisation ne sera pas influencé par l'orientation de l'inclusion. Le facteur N_{xyz} est alors unique et $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$. Le tenseur de dépolarisation devient isotrope avec $N = \frac{1}{3}$.
Du fait de l'émergence de ce terme de dépolarisation, le champ affectant chaque inclusion sera finalement différent du champ appliqué. On définit alors un champ local $\overrightarrow{E}_{loc}$, ou champ de Lorentz [92], somme des champs appliqués et de dépolarisation,

$$\overrightarrow{E}_{loc} = \overrightarrow{E}_{app} + \overrightarrow{E}_{dép} = \overrightarrow{E}_{app} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\epsilon_h} \tag{3.13}$$

Avec n la densité volumique d'inclusion et α leur polarisabilité, la polarisation moyenne devient $\overrightarrow{P} = n\alpha\overrightarrow{E}_{loc}$ et les équations 3.13 et 3.10 peuvent être combinées pour former l'équation de Clausius-Mossotti,

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + \frac{3\epsilon_h n\alpha}{3\epsilon_h - n\alpha} \tag{3.14}$$

Généralement exprimée sous la forme,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_h} \tag{3.15}$$

Équation de Maxwell-Garnett

La combinaison des équations de Clausius-Mossotti et de la polarisabilité α permet d'obtenir la loi de Maxwell-Garnett (parfois appelée modèle de Rayleigh). On y introduit la notion de fraction volumique d'inclusions $f = nV$. On a,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f\frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \tag{3.16}$$

Dans la mesure du respect de la condition quasi-statique, on note que d'après le modèle de Maxwell-Garnett ici défini, la taille des inclusions n'affecte nullement l'expression de la permittivité homogénéisée et que seule leur fraction dans le volume total doit être prise en compte.
Finalement, le modèle obtenu est généralisable à l'étude des milieux comprenant K types d'inclusions de nature et donc de polarisabilité $\alpha_{i,k}$ différentes avec,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = \sum_{k=1}^{K} f_k \frac{\epsilon_{i,k} - \epsilon_h}{\epsilon_{i,k} + 2\epsilon_h} \tag{3.17}$$

On note que la grandeur effective ϵ_{eff} peut être explicitée avec,

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + 3\epsilon_h \frac{\sum_{k=1}^{N} f_k \frac{\epsilon_{i,k} - \epsilon_h}{\epsilon_{i,k} + 2\epsilon_h}}{1 - \sum_{k=1}^{N} f_k \frac{\epsilon_{i,k} - \epsilon_h}{\epsilon_{i,k} + 2\epsilon_h}} \tag{3.18}$$

Cas des inclusions ellipsoïdales

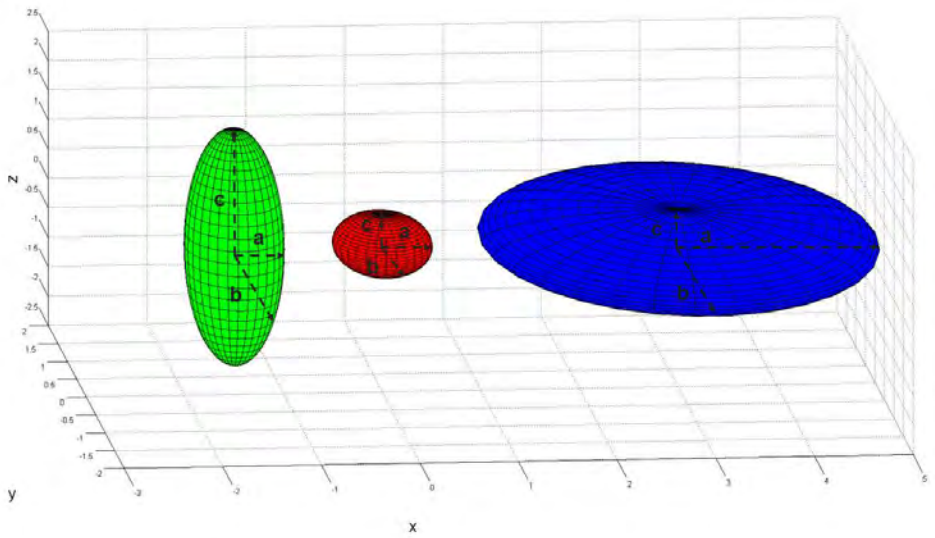


FIGURE 3.3 – Exemple de géométrie d'ellipsoïdes : prolate c>a (gauche), sphérique c=a (centre), oblate c<a (droite)

Une extension du modèle de Maxwell-Garnett aux inclusions non-sphériques est possible pour certaines géométries particulières d'hétérogénéités. L'amplitude du champ de dépolarisation $\overrightarrow{E}_{dep}$ dépend du facteur de dépolarisation $\overrightarrow{N}_{xyz} = (N_x; N_y; N_z)$ dont l'écriture analytique est possible pour des géométries d'inclusions ellipsoïdales. On conçoit en effet que l'accumulation de charges, à l'origine du champ de dépolarisation, sur les faces perpendiculaires au champ appliqué, dépend grandement de la forme et de l'orientation de l'objet.

Bien que l'expression de ce facteur pour une forme quelconque d'ellipsoïde puisse être déterminée par un calcul intégral détaillé dans [93], on s'intéresse ici uniquement au cas des ellipsoïdes dits de révolution. Ces surfaces tridimensionnelles sont engendrées par la rotation d'une ellipse autour d'un de ses axes. On parle d'ellipsoïde aplati ou *oblate* quand $c < a$ d'après la Figure 3.3 et d'ellipsoïde allongé ou *prolate* quand $c > a$. On leur définit alors un rapport d'aspect $a_r = c/a$. De nombreux travaux rapportent différentes approximations du facteur de dépolarisation associé à la forme spécifique de ces objets et notamment à leur rapport d'aspect [82]. Dans le cas des ellipsoïdes aplatis ou *oblate* ($a_r < 1$), on a,

$$N_z = \frac{a_r}{2} \frac{cos^{-1}(a_r) - a_r\sqrt{1 - a_r^2}}{(1 - a_r^2)^{3/2}}, \tag{3.19}$$

Avec $N_x = N_y = 1 - 2N_z$, z étant l'axe de révolution. Dans le cas des ellipsoïdes allongés ou *prolate* ($a_r > 1$),

$$N_z = \frac{a_r}{2} \frac{a_r\sqrt{a_r^2 - 1} - cosh^{-1}(a_r)}{(a_r^2 - 1)^{3/2}}, \tag{3.20}$$

Avec $N_x = N_y = 1-2N_z$. On note la nécessité du respect de la condition $N_x+N_y+N_z = 1$ pour toute combinaison de facteurs de dépolarisation.

Pour une application aux matériaux cimentaires, toutes les configurations modélisées par la suite ont pour trait commun une orientation aléatoire des inclusions, sans direction préférentielle par rapport au champ électrique appliqué. Cette condition isotrope nous permet une transposition directe du modèle de Maxwell-Garnett décrit précédemment au cas d'inclusions ellipsoïdales avec pour un type d'inclusion,

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + \epsilon_h \frac{\frac{f}{3} \sum\limits_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_h + N_j(\epsilon_i - \epsilon_h)}}{1 - \frac{f}{3} \sum\limits_{j=x,y,z} \frac{N_j(\epsilon_i - \epsilon_h)}{\epsilon_h + N_j(\epsilon_i - \epsilon_h)}} \tag{3.21}$$

Ou pour K phases de permittivités et de formes différentes,

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_h + \frac{\frac{1}{3} \sum\limits_{k=1}^{K} f_k(\epsilon_{i,k} - \epsilon_h) \sum\limits_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_h}{\epsilon_h + N_j(\epsilon_{i,k} - \epsilon_h)}}{1 - \frac{1}{3} \sum\limits_{k=1}^{K} f_k(\epsilon_{i,k} - \epsilon_h) \sum\limits_{j=x,y,z} \frac{N_j}{\epsilon_h + N_j(\epsilon_{i,k} - \epsilon_h)}} \tag{3.22}$$

On note que la somme sur les trois directions x,y,z est équivalente à une moyenne sur les orientations des inclusions en considérant une répartition isotrope de l'orientation.

Cas des inclusions enrobées

Une extension du modèle de Maxwell-Garnett à l'étude d'inclusions hétérogènes est possible pour certaines géométries particulières d'inclusions. Le cas d'hétérogénéités sphériques ou ellipsoïdales dites *enrobées*, *multicouches* ou encore *concentriques*, figure parmi les plus célèbres. La géométrie adoptée décrit alors des inclusions enrobées d'une ou plusieurs couches de permittivités différentes. La permittivité effective de l'inclusion hétérogène dépend de la propriété de chacune des épaisseurs ainsi que de leur volume. Au vu des applications propres à l'étude, seul le cas d'inclusions sphériques à une couche d'enrobage est présenté. Les sphères de permittivité ϵ_i sont ici enrobées d'une couche de permittivité ϵ_j et dispersées dans une matrice de permittivité ϵ_h comme présenté Figure 3.4.

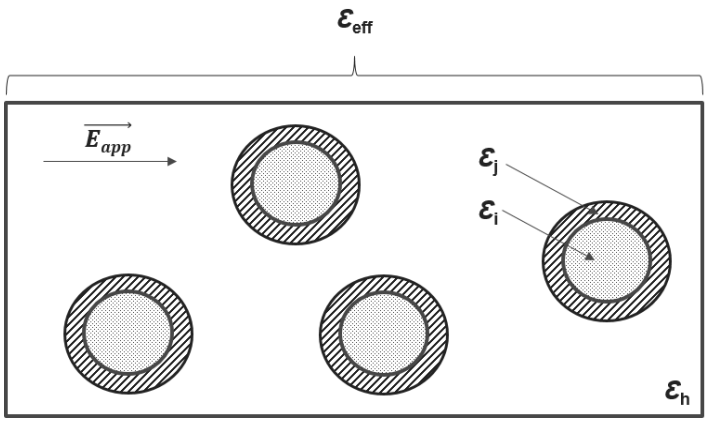


FIGURE 3.4 – Exemple de géométrie contenant des inclusions sphériques de permittivité ϵ_i enrobées d'une couche de permittivité ϵ_j et dispersées dans une matrice de permittivité ϵ_h.

De nombreux travaux rapportent la polarisabilité totale de chaque macro-inclusion et déduisent une nouvelle formulation pour l'équation de Maxwell-Garnett,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f\frac{(\epsilon_j - \epsilon_h)(\epsilon_i + 2\epsilon_j) + \frac{V_1}{V_2}(\epsilon_i - \epsilon_j)(\epsilon_h + 2\epsilon_j)}{(\epsilon_j + 2\epsilon_h)(\epsilon_i + 2\epsilon_j) + 2\frac{V_1}{V_2}(\epsilon_i - \epsilon_j)(\epsilon_j - \epsilon_h)} \tag{3.23}$$

Avec f la fraction volumique d'inclusions hétérogènes et $\frac{V_1}{V_2}$ le rapport du volume de la sphère centrale par celui de la sphère dont le rayon est égal à celui de la sphère centrale additionné à l'épaisseur de la couche d'enrobage. Plusieurs écrits rapportent l'extension du modèle de Maxwell-Garnett aux géométries à N couches d'enrobage autour d'inclusions ellipsoïdales [92] [89].

3.3.4 Modèle de Bruggeman symétrique

Les géométries décrites jusqu'à présent supposent une faible interaction des inclusions entre elles et sont de fait adaptées à l'étude de milieux dont la fraction volumique des inclusions reste très faible devant celui du matériau hôte. Cette condition est à l'origine même des notions d'*inclusions* ou de matrice *hôte*. L'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett ne permet alors pas de calculer la permittivité effective d'un milieu dont la fraction volumique des inclusions tend vers celle de la matrice de fond. Le modèle de Bruggeman [88], parfois appelé modèle de Polder-van Santen [94] ou encore modèle auto-cohérent, traite des milieux dont le peu d'informations sur la géométrie empêche l'utilisation du premier modèle, ou bien dont aucune phase ne joue le rôle de matrice enrobant toutes les autres phases. L'hypothèse alors émise stipule qu'aucune phase ne doit être traitée différemment des autres. La notion de matrice hôte disparaît au profit d'un traitement symétrique de l'ensemble des phases coexistant dans le milieu. La permittivité effective pour le cas d'un mélange de K inclusions sphériques de fraction volumique $f_{i,k}$ est alors calculée par,

$$\sum_{k=1}^{K} f_{i,k} \frac{\epsilon_{i,k} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{i,k} + 2\epsilon_{eff}} = 0 \qquad avec \qquad \sum_{k=1}^{K} f_{i,k} = 1 \tag{3.24}$$

Différentes démarches sont proposées dans la littérature pour l'établissement de l'équation de Bruggeman [88]. L'une d'entre elles repose sur une transposition du modèle de Maxwell-Garnett à la nouvelle situation décrite. Une maximisation de l'interaction des phases entre elles peut être imaginée comme résultant d'un mélange de K inclusions sphériques dispersées dans une matrice hôte dont la permittivité ϵ_h tend vers la permittivité homogénéisée ϵ_{eff} du système complet. L'équation de Bruggeman n'est alors que l'application de la formule 3.17 pour laquelle $\epsilon_h = \epsilon_{eff}$.

Bien qu'un traitement symétrique des phases soit appliqué dans l'homogénéisation de la permittivité, celles-ci peuvent toutefois différer par leur forme ou leur orientation. On présente alors l'extension du modèle de Bruggeman aux inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées,

$$\frac{\frac{1}{3}\sum_{k=1}^{K} f_{i,k}(\epsilon_{i,k} - \epsilon_{eff}) \sum_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} + N_j(\epsilon_{i,k} - \epsilon_{eff})}}{1 - \frac{1}{3}\sum_{k=1}^{K} f_{i,k}(\epsilon_{i,k} - \epsilon_{eff}) \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j}{\epsilon_{eff} + N_j(\epsilon_{i,k} - \epsilon_{eff})}} = 0 \tag{3.25}$$

3.3.5 Théories du milieu effectif différentiel

Les théories dites du milieu effectif différentiel (Differential Effective Medium Theory, DEMT) permettent de reconstruire la permittivité macroscopique d'un milieu hétérogène par mélanges successifs de la permittivité de volumes infinitésimaux d'inclusions avec celle de la matrice hôte, selon un processus itératif reposant sur le modèle de Maxwell-Garnett. Le schéma d'homogénéisation se compose alors d'un premier calcul de la permittivité ef-

fective associée au système composé d'une fraction infinitésimale d'une phase dans la matrice. La permittivité calculée sert alors de permittivité hôte à une nouvelle faible fraction d'inclusions. Le processus est ainsi répété jusqu'au respect de la fraction volumique finale de la phase ajoutée. Le modèle, pour le cas d'inclusions sphériques, repose sur l'hypothèse selon laquelle la permittivité effective à l'étape d'incrémentation n (notée ϵ_n) lorsqu'un volume infinitésimal, δV_i, de la phase i, est ajouté à une matrice de fond de permittivité ϵ_{n-1}, est donnée par le modèle de Maxwell-Garnett avec V_0 le volume total,

$$\frac{\epsilon_n - \epsilon_{n-1}}{\epsilon_n + 2\epsilon_{n-1}} = \frac{\delta V_i}{V_0}\frac{\epsilon_i - \epsilon_{n-1}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{n-1}} \tag{3.26}$$

On considère que pour chacune des étapes d'ajout de ces volumes infinitésimaux d'inclusions, la variation de permittivité associée $\delta\epsilon$ est très faible devant la valeur de permittivité de la matrice ϵ_{n-1} avec,

$$\epsilon_n = \epsilon_{n-1} + \delta\epsilon \tag{3.27}$$

L'équation 3.26 devient,

$$\frac{\delta\epsilon}{3\epsilon_{n-1}} = \frac{\delta V_i}{V_0}\frac{\epsilon_i - \epsilon_{n-1}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{n-1}} \tag{3.28}$$

Par intégration de la permittivité initiale ϵ_h à la permittivité finale ϵ_{eff} et d'une fraction volumique d'inclusions nulle à une fraction volumique f, l'équation de la théorie des milieux effectifs différentiels, également appelée modèle asymétrique de Bruggeman, pour un matériau à deux phases sphériques est obtenue,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_i}{\epsilon_h - \epsilon_i}\left(\frac{\epsilon_h}{\epsilon_{eff}}\right)^{1/3} = 1 - f \tag{3.29}$$

Lorsque le système n'est plus composé d'inclusions d'une seule nature mais de plusieurs phases distinctes, dispersées dans une même matrice, le calcul de la permittivité macroscopique peut être effectué par homogénéisation d'une première phase complète avec la matrice hôte, grâce au schéma différentiel et à l'équation 3.29, puis par homogénéisation du milieu calculé avec une seconde phase, jusqu'à l'ajout de la totalité des phases présentes. Un schéma d'homogénéisation différent consiste à ajouter simultanément des fractions infinitésimales de deux phases (i et j), ou plus, au milieu hôte(h), selon l'extension de l'équation 3.30 [95],

$$\frac{\delta\epsilon}{3\epsilon_{n-1}} = \frac{\delta V_i}{V_0}\frac{\epsilon_i - \epsilon_{n-1}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{n-1}} + \frac{\delta V_j}{V_0}\frac{\epsilon_j - \epsilon_{n-1}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{n-1}} \tag{3.30}$$

La fraction homogénéisée de chaque phase pouvant différer à chaque étape, il existe ainsi une infinité de schémas d'homogénéisation possibles jusqu'au respect de la fraction de chaque phase dans le volume total en fin de processus. Ces schémas peuvent être par exemple guidés par les tailles relatives de ces inclusions (des plus petites aux plus grandes).

3.3.6 Autres modèles analytiques

Les différents schémas décrits figurent parmi les plus célèbres lois d'homogénéisations applicables à l'étude de la permittivité diélectrique des milieux hétérogènes. Ils peuvent être enchaînés pour représenter des microstructures complexes lors de l'étude matériaux multi-échelle. Il existe néanmoins de nombreux autres modèles reposant sur une prise en compte de la géométrie des différentes phases du milieu étudié. On cite par exemple le modèle de potentiel cohérent [96], le modèle de Looyenga [97], de Ping Sheng [98] ou encore de Yoshida [99]. De nombreux ouvrages reprennent avec précision les caractéristiques ainsi que les applications possibles de ces schémas [92].
Des cas particuliers des modèles présentés ont également permis l'établissement de plages destinées à l'encadrement de l'ensemble des valeurs possibles de la permittivité homogénéisée d'un milieu hétérogène. Les bornes de Hashin et Shtrikman [100] correspondent par exemple aux deux expressions de l'équation de Maxwell-Garnett appliquées à un milieu où la phase hôte adoptée correspond dans un premier temps à la phase de faible permittivité et dans un second temps à celle de plus haute permittivité. Les bornes de Wiener [101] peuvent, elles, être assimilées à un arrangement des phases d'un milieu en couches parallèles. Suivant que cette stratification soit orientée perpendiculairement ou parallèlement au champ électrique appliqué (Figure 3.5), la permittivité effective est donnée par,

$$\epsilon_{eff}^{max} = \sum_{k=1}^{K} f_k \epsilon_k \tag{3.31}$$

$$(\epsilon_{eff}^{min})^{-1} = \sum_{k=1}^{K} f_k (\epsilon_k)^{-1} \tag{3.32}$$

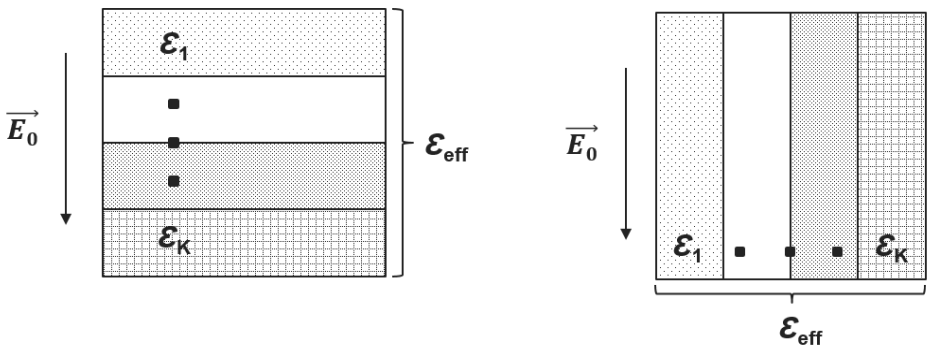


FIGURE 3.5 – Géométries associées aux bornes de Wiener.

3.3.7 Applications à la mesure de teneur en eau dans les milieux hétérogènes

De nombreuses applications des lois d'homogénéisation de la permittivité ont été envisagées pour le calcul de teneur en eau, et ce, dans de multiples domaines. Un grand nombre d'études a montré des résultats cohérents avec l'expérience dans le cadre de la caractérisation des sols, avec des travaux reposant sur l'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett avec des configurations géométriques particulières de phases [102] [103] [104] [48] [105], du modèle de Bruggeman [106], ou encore des schémas issus de la théorie des milieux effectifs différentiels [95] [107]. On note également des travaux portant sur l'étude du vieillissement de produits agricoles dont la teneur en eau renseigne sur l'état de conservation [93], ou encore sur certains matériaux du génie civil comme le bois ou le béton [108] [81] [109] [49], dont les propriétés mécaniques dépendent fortement de la quantité d'eau incluse au sein des pores.

3.3.8 Comparaison des modèles

Dans un but de comparaison du comportement des modèles présentés, un ensemble de simulations a été réalisé pour des microstructures fictives simples. La permittivité effective calculée par application de différentes lois d'homogénéisation est présentée en fonction de la fraction volumique des phases présentes dans un milieu hétérogène pour différentes formes des phases ou différents choix de la matrice hôte. L'ensemble des résultats présentés ont été obtenus pour des propriétés de phases réelles et indépendantes de la fréquence.

Importance du choix de la matrice hôte

Un premier ensemble de simulations permet l'observation de l'effet du choix de la matrice hôte dans la représentation d'un milieu hétérogène à deux phases. Les permittivités des phases i et j sont choisies égales à celles de l'air et de l'eau pure à température ambiante avec respectivement $\epsilon_i = 80$ et $\epsilon_j = 1$. Dans un premier temps, on définit j comme la matrice hôte dans les équations de Maxwell-Garnett et de la théorie des milieux effectifs différentiels. L'évolution de la fraction volumique d'inclusions sphériques est schématisée Figure 3.6 pour ces deux modèles ainsi que pour le modèle de Bruggeman et de CRIM.

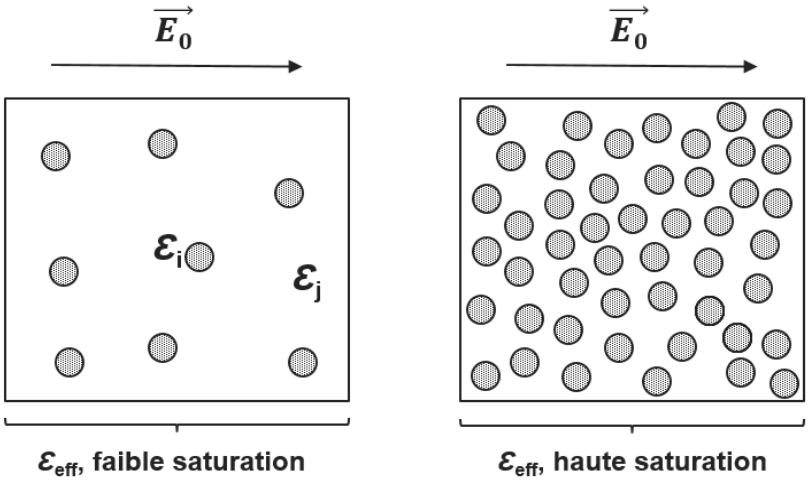


FIGURE 3.6 – Géométrie adoptée dans le cadre des modèles de Maxwell-Garnett et DEMT pour l'observation de l'effet du choix de la matrice hôte sur la permittivité homogénéisée.

L'utilisation du modèle symétrique de Bruggeman ne permet pas de distinction entre les phases. La variation de permittivité effective associée à la variation de la fraction de la phase i est présentée pour chacun des modèles Figure 3.7. On observe une croissance de la grandeur macroscopique depuis la valeur ϵ_i (où seule la phase i est présente) vers la valeur ϵ_j (où seule la phase j est présente). Les modèles présentés respectent cette condition aux limites de fraction de phases mais diffèrent dans leur évolution.

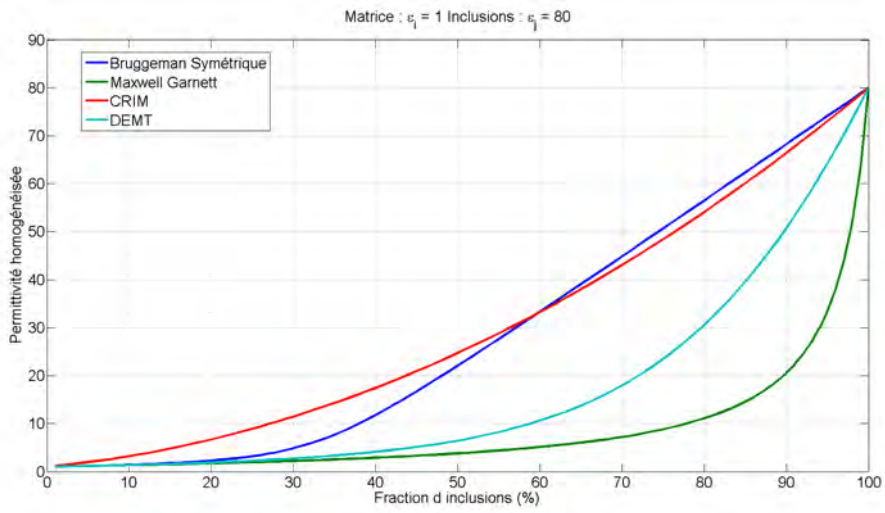


FIGURE 3.7 – Évolution de la permittivité effective pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$) en fonction de la fraction de phase i.

On observe maintenant Figure 3.8 l'effet sur la permittivité d'un échange des rôles d'inclusions et de matrice hôte des phases i et j. La différence observée sur les courbes issues des modèles de Maxwell-Garnett et de la théorie des milieux effectifs différentiels conforte le caractère asymétrique de ces modèles. On observe également l'invariance du

modèle de Bruggeman devant un échange des propriétés des phases, confirmant ainsi la symétrie du schéma.

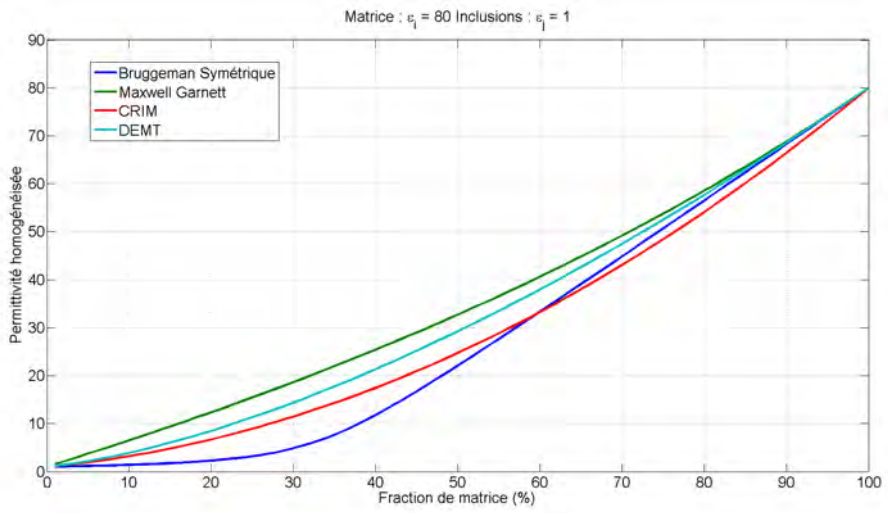


FIGURE 3.8 – Évolution de la permittivité effective pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 80$) et j ($\epsilon_j = 1$) en fonction de la fraction de phase i.

Effet de la forme des inclusions

Il a été montré que la forme des inclusions influence la valeur de permittivité effective du milieu. Le modèle de Maxwell-Garnett et celui de Bruggeman sont ici présentés pour des formes ellipsoïdales d'inclusions aléatoirement dispersées. Une valeur arbitraire des permittivités est adoptée avec $\epsilon_i = 1$ et $\epsilon_j = 80$. Les deux éléments i et j sont choisis de forme identique dans le cadre du modèle de Bruggeman. Le modèle de Maxwell-Garnett suppose la phase j dispersée dans la matrice i. Le rapport d'aspect des ellipsoïdes de révolution est alors choisi égal à 1 pour le cas de sphères, 0.5 et 0.2 pour des ellipsoïdes oblates, 5 et 2 pour des ellipsoïdes prolates. L'évolution de la permittivité effective en fonction de la fraction volumique d'inclusions i dans le volume total est présentée Figure 3.9 pour le modèle de Maxwell-Garnett et Figure 3.10 pour le modèle de Bruggeman. On note une variation de la courbure des spectres en fonction du rapport d'aspect. Pour le cas d'une permittivité de la matrice inférieure à celle des inclusions, la permittivité effective augmente lorsque le rapport d'aspect s'éloigne de 1.

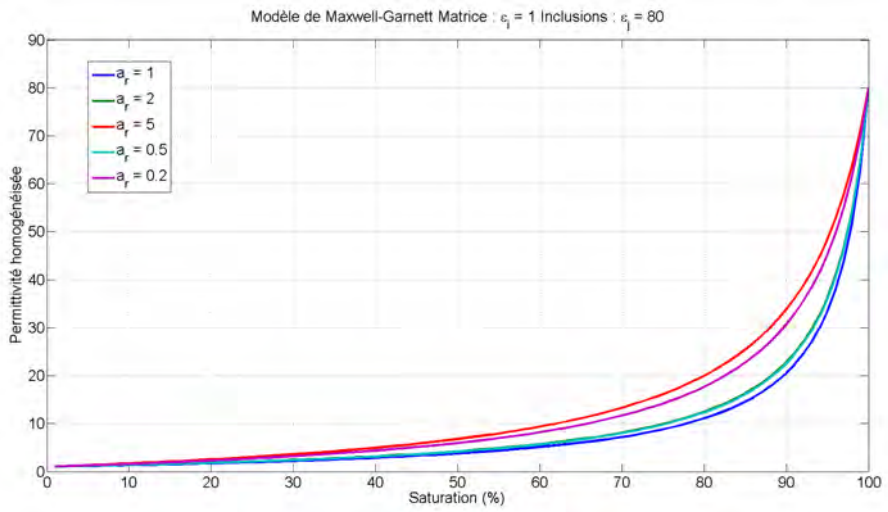


FIGURE 3.9 – Évolution de la permittivité effective pour différentes formes d'inclusions d'après le modèle de Maxwell-Garnett pour un mélange à deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$).

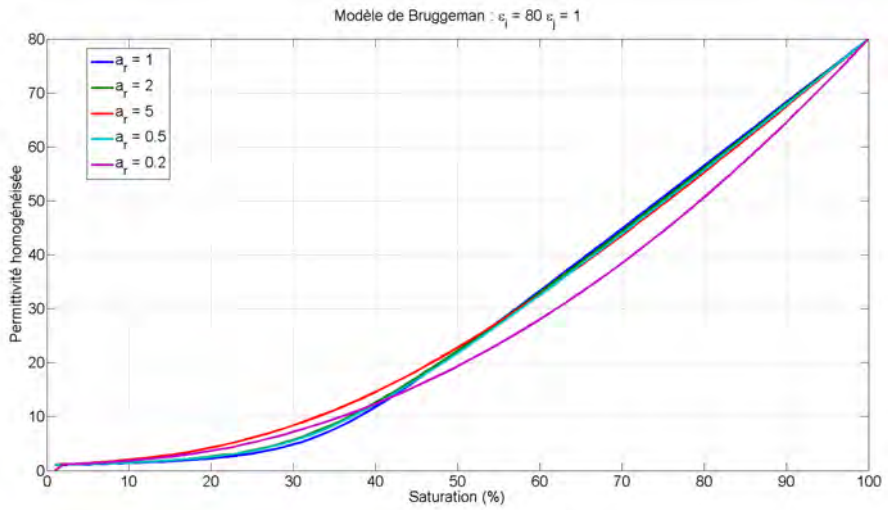


FIGURE 3.10 – Évolution de la permittivité effective pour différentes formes des phases d'après le modèle de Bruggeman pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$).

3.4 Application au calcul de teneur en eau : validation sur un sable

Les principaux schémas d'homogénéisation désormais présentés, on cherche à calculer, comme preuve de concept pour une application aux milieux cimentaires, la teneur en eau d'un matériau dont la morphologie et la composition sont d'une plus grande simplicité. On compare alors le comportement de plusieurs modèles analytiques avec les mesures de permittivité effective réalisées grâce à une sonde coaxiale ouverte décrite Chapitre 2, sur un sable silico-calcaire à différents taux de saturation contrôlés. Ces mêmes données sont finalement comparées aux résultats de simulations numériques décrivant plus précisément

la morphologie du matériau étudié et permettant le calcul d'une constante diélectrique équivalente du milieu hétérogène.

3.4.1 Caractéristiques du sable silico-calcaire

Fraction des phases

Appliquer le concept d'homogénéisation pour le calcul de teneur en eau d'un sable requiert certaines informations concernant d'une part les propriétés électromagnétiques de chacune des phases le constituant, mais également la répartition volumique de celles-ci. Le matériau utilisé est un sable silico-calcaire issu d'alluvions, tamisé à 2 mm et de masse volumique des grains de 2590 kg/m^3 (fiche technique du produit en Annexe B). On suppose par la suite l'échantillon comme constitué d'un mélange de grains solides (phase solide s), d'air (phase gazeuse g) et d'eau (phase liquide l). On cherche alors à déterminer la fraction de chacune de ces phases dans le volume de sable utilisé lors de futures mesures de permittivité. On calcule dans un premier temps la fraction d'air existant dans le sable sec. Afin de s'assurer de l'absence d'eau dans l'espace poreux, celui-ci est placé en étuve à 80°C pendant 24h. On fait ensuite l'hypothèse que le sable, sans contrainte mécanique extérieure, est caractérisé par une fraction d'air homogène dans l'ensemble du matériau, à volume fixe. On mesure alors la masse de l'échantillon ainsi que le volume total occupé, à l'aide d'une balance et d'une éprouvette graduée. L'expression de la fraction d'air dans le sable sec, que l'on désignera par la suite comme la porosité ϕ du milieu, est donnée par,

$$\phi = \frac{V_T - \frac{m_T}{\rho_s}}{V_T} \tag{3.33}$$

Avec m_T et V_T la masse et le volume total de l'échantillon, et ρ_s la densité de la phase solide. On calcule une porosité $\phi = 37.0 \pm 0.2\%$. La fraction de solide sera donnée par $f_s = 1 - \phi$. Les fractions d'air et d'eau dans le volume seront, elles, exprimées en fonction du degré de saturation S par $f_g = \phi(1 - S)$ et $f_l = \phi S$, respectivement.

Propriétés des phases

Dans le cadre de l'étude du sable partiellement saturé, la permittivité des phases liquide et gazeuse est supposée égale à 80 et 1, respectivement. On ne tient alors pas compte de la dépendance fréquentielle de la partie imaginaire de la permittivité de l'eau distillée utilisée ni d'éventuels phénomènes de relaxation. La propriété de la phase solide est mesurée par sonde coaxiale ouverte sur un échantillon de roche silico-calcaire aux dimensions centimétriques, de même origine géographique et de nature proche de celle des grains solides présents dans l'échantillon de sable (Figure 3.11 et Annexe C).

FIGURE 3.11 – Granulats rectifiés pour une mesure de permittivité de la phase solide du sable avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm.

La sonde coaxiale utilisée présente un rayon d'âme $a = 1.2$ mm et permet la mesure de permittivité du matériau à la surface rectifiée sur la gamme [10 MHz ; 1 GHz]. La mesure, répétée à cinq positions différentes sur l'échantillon, est moyennée et sa partie réelle est présentée Figure 3.12 en fonction de la fréquence.

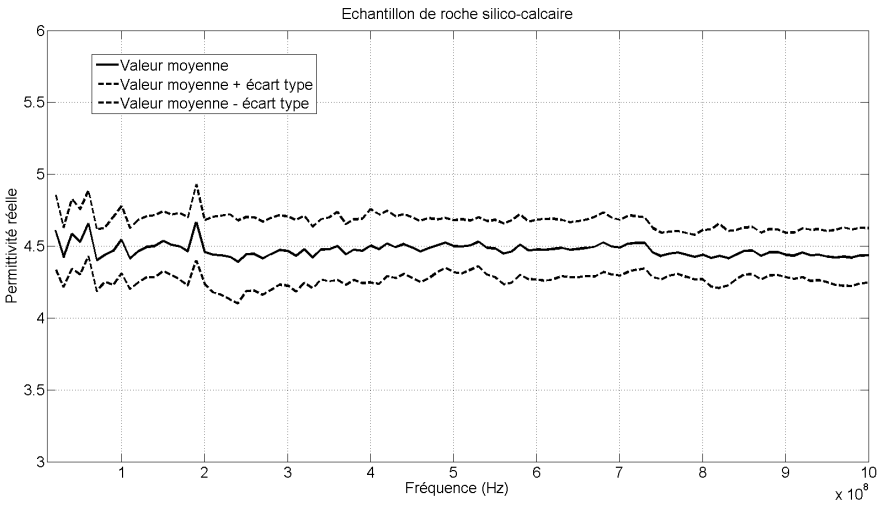


FIGURE 3.12 – Partie réelle moyenne de la permittivité mesurée sur l'échantillon de roche silico-calcaire.

En supposant une distribution gaussienne des mesures en fréquence autour d'une valeur moyenne, on a, $\epsilon_s = 4.5 \pm 0.2$. Finalement, la Table 3.2 récapitule l'ensemble des données d'entrée nécessaires à l'utilisation des modèles d'homogénéisation.

TABLE 3.2 – Données d'entrée des modèles d'homogénéisation pour le calcul de la permittivité macroscopique du sable à différents degrés de saturation, avec ϕ la porosité et S la saturation ($S \in [0, 1]$).

Phase	Permittivité	Fraction volumique
Solide	4.5 ± 0.2	$1 - \phi$
Air	1	$\phi(1 - S)$
Eau	80	$S\phi$

3.4.2 Mesure de la permittivité du sable partiellement saturé

Protocole de saturation

On souhaite déterminer l'évolution de la constante diélectrique du sable en fonction de son degré de saturation. Un contrôle sur la quantité d'eau à ajouter au milieu poreux est possible sous réserve d'une connaissance de la porosité de l'échantillon. On calcule ainsi le volume d'eau à ajouter au sable pour pouvoir réaliser dix mesures à dix degrés de saturation différents entre un état totalement sec et un état totalement saturé. Après ajout de la quantité d'eau nécessaire à l'augmentation de la saturation d'un pas de 10%, le sable est mélangé pour homogénéiser la répartition des phases liquides et gazeuses, puis tassé pour ramener le volume à son état initial, avant ajout d'eau. A cette condition, la porosité peut être supposée constante durant l'expérience. Néanmoins, on observe régulièrement une faible perte de matière pendant la manipulation de l'échantillon entraînant un biais dans les valeurs de degré de saturation. L'erreur sur le volume total du matériau ainsi induite est corrigée par un suivi de la masse totale de l'échantillon avant chaque mesure. L'erreur sur le volume déduite, la valeur réelle du degré de saturation peut être calculée.

Protocole de mesure et traitement des données

Chaque augmentation du degré de saturation de 10% est suivie d'une série de trois mesures de permittivité par sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 6.5$ mm, à trois différentes positions en surface du sable. La sonde et l'échantillon étudié sont présentés Figure 3.13.

FIGURE 3.13 – Couvercle de tassement du matériau, sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm et VNA en position de mesure de la permittivité du sable.

Le diamètre maximal des grains étant limité à 2 mm, l'utilisation de cette sonde garantit un volume d'investigation supérieur au volume élémentaire représentatif du matériau. L'expérience est répétée à trois reprises pour en vérifier la reproductibilité. Finalement, un total de neuf acquisitions est associé à chaque degré de saturation du sable. La Figure 3.14 présente les spectres moyens obtenus pour six de ces degrés de saturation sur la gamme de fréquence [10MHz ;1GHz]. En supposant qu'aucun phénomène de relaxation ni effets liés à la fréquence de coupure du dispositif de mesure n'ait lieu sur la plage fréquentielle [200MHz ; 800MHz], les données y sont moyennées.

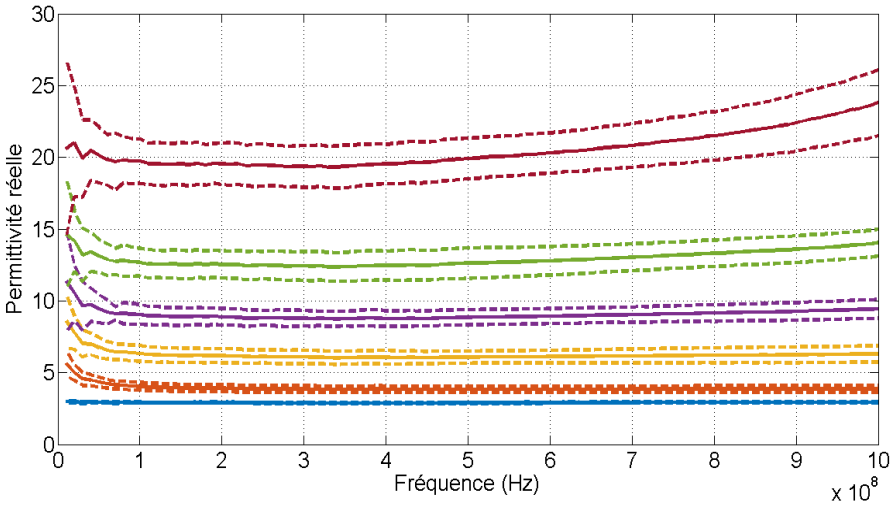


FIGURE 3.14 – Partie réelle moyenne de la permittivité du sable sur la gamme de fréquence [10MHz ;1GHz] aux saturations 0% (bleu), 20% (orange), 40% (jaune), 60% (violet), 80% (vert) et 100% (marron).

Les valeurs moyennes et l'écart-type associés sont affichés en fonction du degré de saturation Figure 3.15. L'écart sur le degré de saturation est calculé par différence entre

le degré réel maximal et le degré réel minimal calculés sur les trois expériences répétées. On observe une augmentation de la permittivité du matériau étudié avec la quantité d'eau incluse dans sa matrice poreuse. On remarque également une augmentation de l'incertitude sur la valeur de permittivité et le degré de saturation pour les fortes teneurs en eau. Ces informations peuvent alors être mises en parallèle avec différents résultats théoriques émanant de processus d'homogénéisation analytiques ou numériques, comme présentés ci-après.

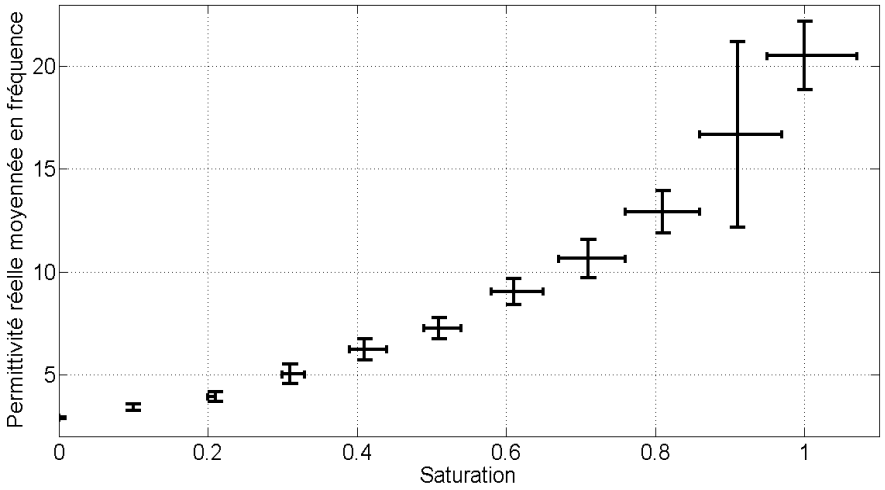


FIGURE 3.15 – Partie réelle de la permittivité du sable moyennée sur la gamme de fréquence [200MHz ; 800MHz] et présentée en fonction du degré de saturation.

3.4.3 Modèles analytiques du sable

Choix des modèles utilisés

On propose différents schémas d'homogénéisation analytiques pour modéliser le comportement de la permittivité effective du sable en fonction de son degré de saturation. Parmi eux, un premier modèle correspond à l'application directe du modèle de Bruggeman à un système constitué de trois phases sphériques distinctes (équation 3.24). L'utilisation d'un modèle symétrique est ici justifiée par la fraction élevée de la phase solide dans le volume total et par le contact existant entre chaque inclusion de chaque phase, même à faible degré de saturation.

On utilise également le modèle de Maxwell-Garnett appliqué à une géométrie définie par une matrice dans laquelle sont dispersées des inclusions sphériques de deux natures distinctes et dont les fractions volumiques sont calculées à partir de l'information sur la porosité du matériau et de son degré de saturation (équation 3.17). Trois modèles sont ainsi créés en fonction de la nature de la matrice hôte et de celle des inclusions. Lorsque l'air ou l'eau est choisi comme matrice hôte, les bornes inférieures et supérieures de Hashin et Shtrikman sont obtenues. Une représentation des géométries modélisées est présentée

Figure 3.16. On note une adéquation limitée des bornes de Hashin et Shtrikman (section 3.3.6) à la description du milieu étudié du fait d'une fraction volumique de solide nettement supérieure à celle de l'air et de l'eau, quel que soit le degré de saturation. Malgré une certaine singularité quant au choix de la phase solide comme matrice hôte et continue pour la description d'un échantillon de sable, celle-ci est néanmoins présente dans une fraction volumique supérieure à celle des phases liquides et gazeuse et reste la plus pertinente lorsque utilisée dans un processus d'homogénéisation de type Maxwell-Garnett.

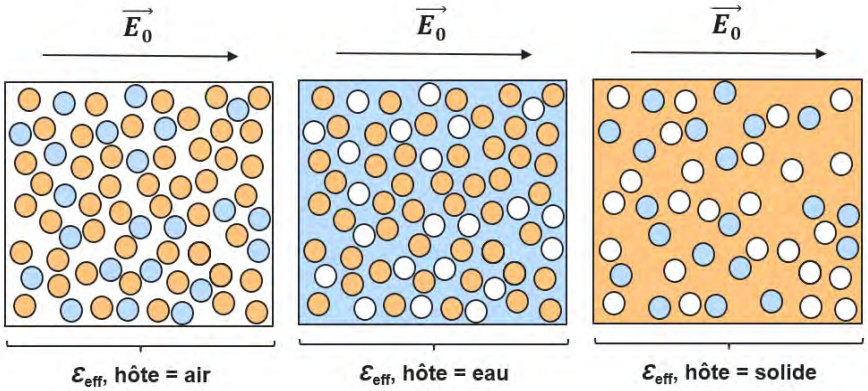


FIGURE 3.16 – Trois géométries construites pour l'application du modèle de Maxwell-Garnett au sable partiellement saturé.

Un schéma différentiel est également construit pour calculer la propriété macroscopique du sable. La permittivité effective d'un milieu constitué d'inclusions d'air dispersées dans une matrice de solide est utilisée comme permittivité de la phase hôte aux côtés d'inclusions sphériques d'eau lors d'une seconde étape d'homogénéisation (Figure 3.17).

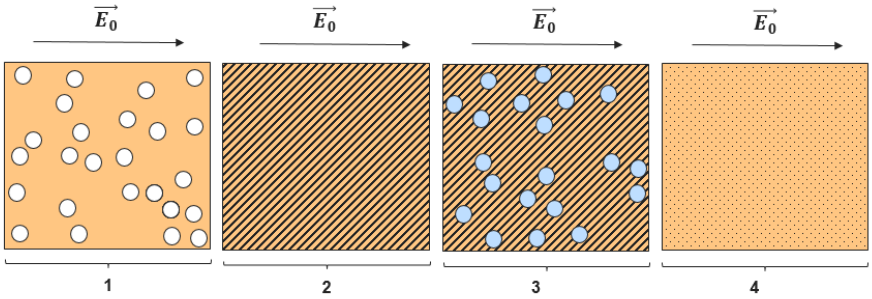


FIGURE 3.17 – Procédure d'homogénéisation choisie pour l'application de la théorie du milieu effectif différentiel. 1) Dispersion d'inclusions sphériques d'air dans une matrice de solide. 2) Première étape d'homogénéisation. 3) Utilisation de la permittivité calculée comme matrice hôte et dispersion d'inclusions d'eau. 4) Dernière étape d'homogénéisation.

Finalement, on propose de comparer l'ensemble de ces modèles aux bornes de Wiener (section 3.3.6) ainsi qu'au modèle de Topp définis précédemment.

Comparaison des modèles

On calcule la permittivité effective du matériau modélisé en fonction du degré de saturation pour chacun des schémas présentés. Les résultats sont présentés Figure 3.18.

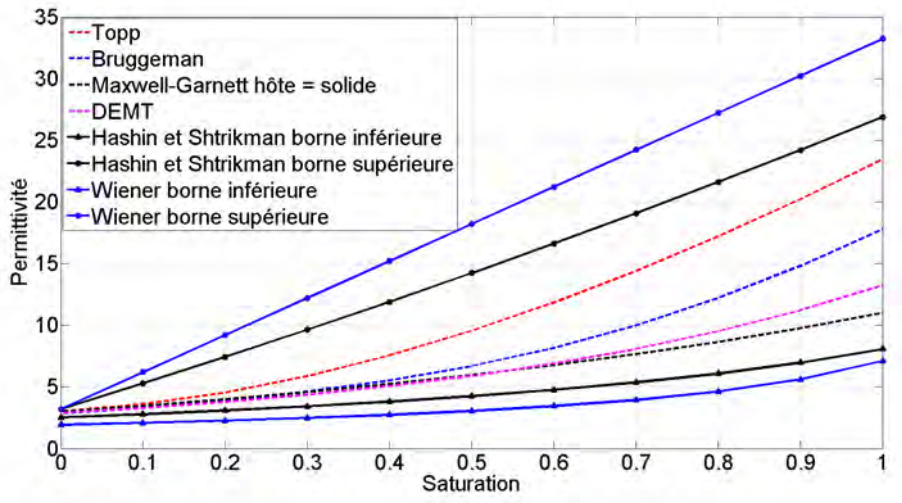


FIGURE 3.18 – Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du degré de saturation et pour les différents modèles présentés.

Les propriétés des phases liquide, solide et gazeuse déterminées précédemment (Table 3.2) sont utilisées comme données d'entrée des modèles au côté des fractions d'eau et d'air déduites des mesures de porosité du sable sec et du degré de saturation. On note que l'écart sur la grandeur calculée entre tous les modèles est d'autant plus important que le degré de saturation est élevée. Les bornes de Wiener apparaissent comme nettement plus conservatives que celles de Hashin et Shtrikman et le modèle de Bruggeman prédit une permittivité du milieu hétérogène environ 40% plus élevée que le modèle de Maxwell-Garnett et 26% plus élevée que le schéma différentiel à saturation complète. On note par ailleurs que l'équation de Topp affiche une évolution de la constante diélectrique systématiquement plus élevée que l'ensemble des trois modèles de Bruggeman, Maxwell-Garnett et différentiel. L'ensemble de ces résultats sera comparé aux résultats des mesures et simulations numériques pour en juger l'adéquation à l'expérience modélisée.

Effet de la forme des phases

Hormis la phase solide constituée de grains de sable sphériques, aucune information ne permet *a priori* de décrire la morphologie des phases liquides et gazeuses. L'extension des schémas de Bruggeman et Maxwell-Garnett aux cas d'inclusions non plus sphériques mais ellipsoïdales est étudié. On observe Figure 3.19 et 3.20 un impact significatif sur l'évolution de la permittivité du milieu hétérogène des rapports d'aspect a_r de phases liquide et gazeuse. Ceux-ci sont pris arbitrairement égaux à 0.1 (cas *oblate*) puis 10 (cas

prolate), le rapport d'aspect des grains solide étant maintenu égal à 1. L'écart entre le modèle de Bruggeman et l'équation de Topp est nettement réduit et la plage existant entre les bornes inférieures et supérieures de Hashin et Shtrikman est également réduite aux forts degrés de saturation. On note finalement une augmentation de la permittivité décrite par le modèle de Maxwell-Garnett à haut degré de saturation.

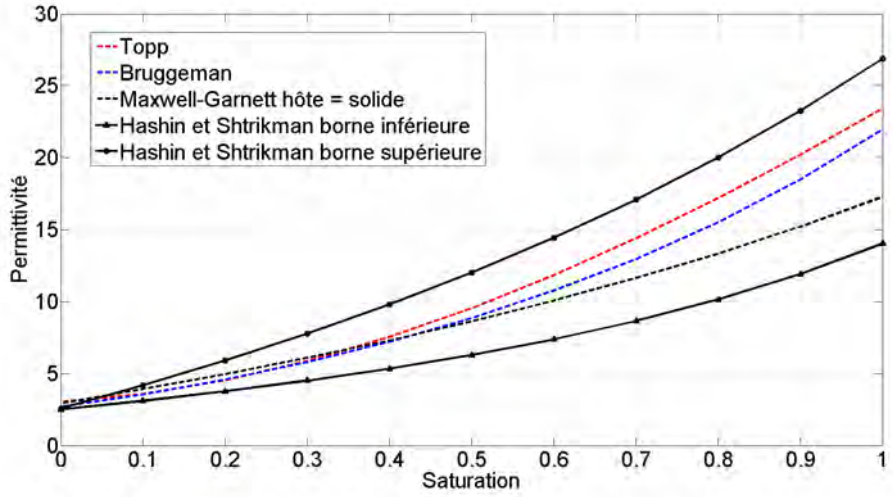


FIGURE 3.19 – Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du taux de saturation et pour un rapport d'aspect des phases liquide et solide de 0.1.

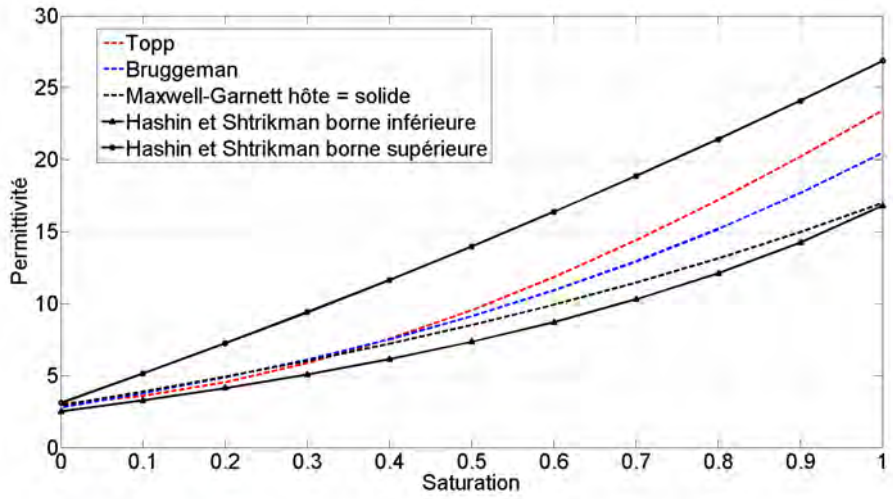


FIGURE 3.20 – Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du taux de saturation et pour un rapport d'aspect des phases liquide et solide de 10.

3.4.4 Modèle numérique du sable

Les résultats issus des campagnes de mesures sur sable partiellement saturé et les différents schémas analytiques présentés précédemment sont maintenant mis en parallèle avec la modélisation numérique de l'expérience. Celle-ci consiste en la modélisation de la

microstructure sèche, la simulation de la répartition liquide-gaz dans l'espace poreux et une homogénéisation par différences finies. On cherche ainsi à comparer les performances des modèles analytiques reposant sur une géométrie fictive parfois éloignée de la morphologie de la microstructure étudiée avec celles d'un modèle numérique permettant le calcul de la constante diélectrique (partie réelle de la permittivité) d'une morphologie tridimensionnelle fidèle à l'expérience. Le processus numérique se compose alors d'une étape de construction de géométrie de grains de sable dispersés dans une matrice d'air, d'une étape d'intégration d'une phase liquide dans la matrice et d'une étape finale de calcul par différences finies de la constante diélectrique effective du matériau simulé.

Construction d'une géométrie de sable sec

En premier lieu, un VER (volume élémentaire représentatif) de la microstructure de sable sec est généré. La géométrie poreuse est construite par dispersion de particules sphériques dans un cube de dimensions finies, avec des conditions aux limites périodiques dans le but d'optimiser la convergence du calcul numérique. Au sein du domaine poreux du volume créé (hors grains de sable solide), aucune information ne permet pour l'instant de distinguer phase liquide et gazeuse. Les grains de sable sont représentés par des sphères dispersées aléatoirement, sans possibilité d'interpénétration et avec une distribution de taille mono-disperse. Afin d'assurer la représentativité de la géométrie créée, le diamètre de ces sphères est pris égal à 2 mm tandis que les dimensions du cube sont fixées à 10 mm. La fraction totale d'inclusions sphériques est choisie égale à la fraction de grains solides dans l'échantillon de sable avec $f_s = 1 - \phi = 63\%$. Cette valeur élevée ne pouvant être atteinte par utilisation d'un algorithme RSA (Random Sequential Adsorption algorithm) [110], un algorithme de Lubachevsky et Stillinger [111] implémenté par F. Lavergne [112] est utilisé. Un exemple de représentation géométrique de la microstructure est présenté Figure 3.21.

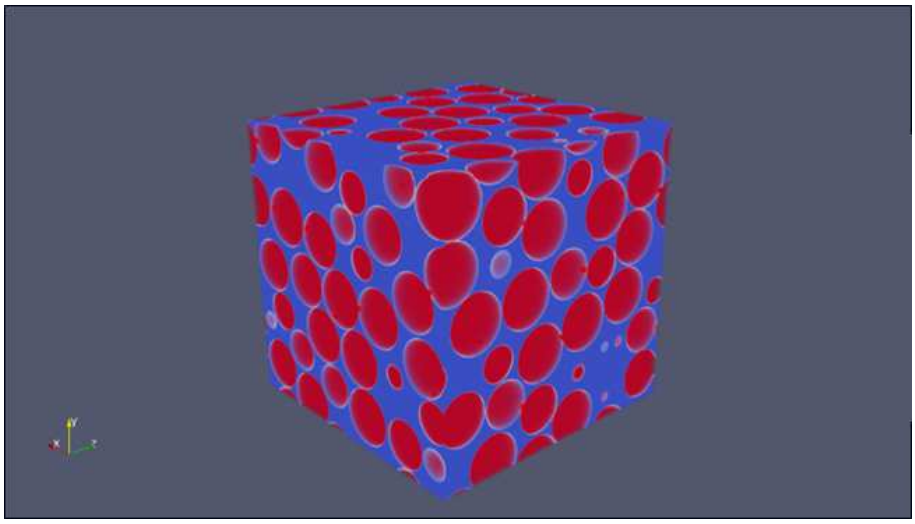


FIGURE 3.21 – Première étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : construction d'une géométrie numérique tridimensionnelle pour la description du sable sec : répartition aléatoire de 63% de sphères dans un cube.

Ajout d'une phase liquide par méthode de Boltzmann sur réseau

Dans la suite du processus numérique, le domaine géométrique est discrétisé en voxels et utilisé en entrée d'une simulation reposant sur la méthode de Boltzmann sur réseau (Lattice Boltzmann Method, LBM) pour l'intégration et la répartition de la phase liquide au sein de la matrice poreuse de la géométrie créée. Le code utilisé, développé par J.L. Adia [9] pour modéliser les effets de l'eau capillaire dans les microstructures de béton à l'échelle de l'espace poreux, permet de choisir un degré de saturation particulier à appliquer au volume total. Cette méthode repose sur une description mésoscopique des écoulements biphasiques liquide-gaz et permet de créer un équilibre de leur répartition dans le volume élémentaire généré. On note parmi les avantages de ce type d'algorithme un temps de calcul moins important que dans le cas de simulations reposant sur des descriptions de dynamique moléculaire. De nombreux ouvrages présentent le support théorique et les différentes applications de la méthode de Boltzmann sur réseau [113].
Lors de la simulation d'un sable partiellement saturé, la discrétisation du volume total conditionne d'une part la précision sur la morphologie modélisée mais impacte également directement le temps de calcul. On choisit ici comme compromis une discrétisation de 256^3 voxels. La nouvelle géométrie obtenue est présentée Figure 3.22 et 3.23 pour le cas d'un degré de saturation égal à 60% puis 80%, avec en blanc et rouge les phases gazeuse et liquide, respectivement.

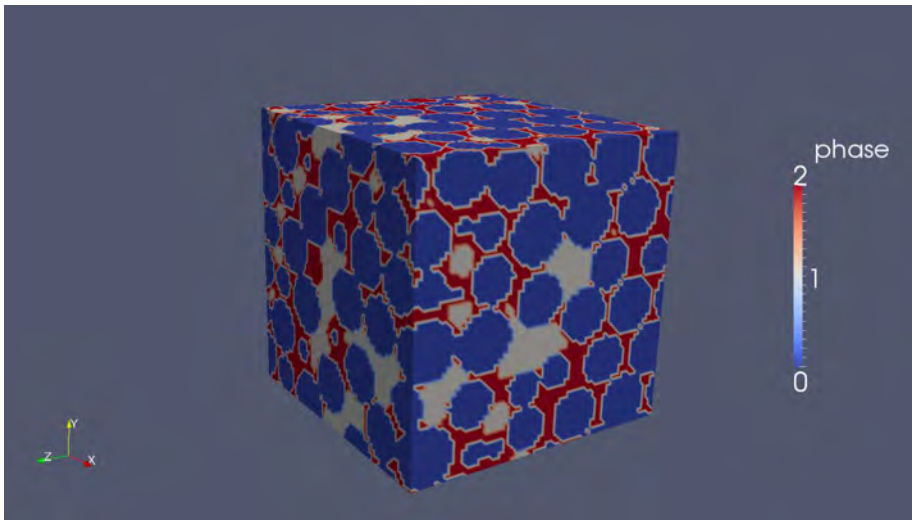


FIGURE 3.22 – Deuxième étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : intégration et répartition d'une phase liquide au sein du milieu biphasique. Le degré de saturation est choisi égal à 60%.

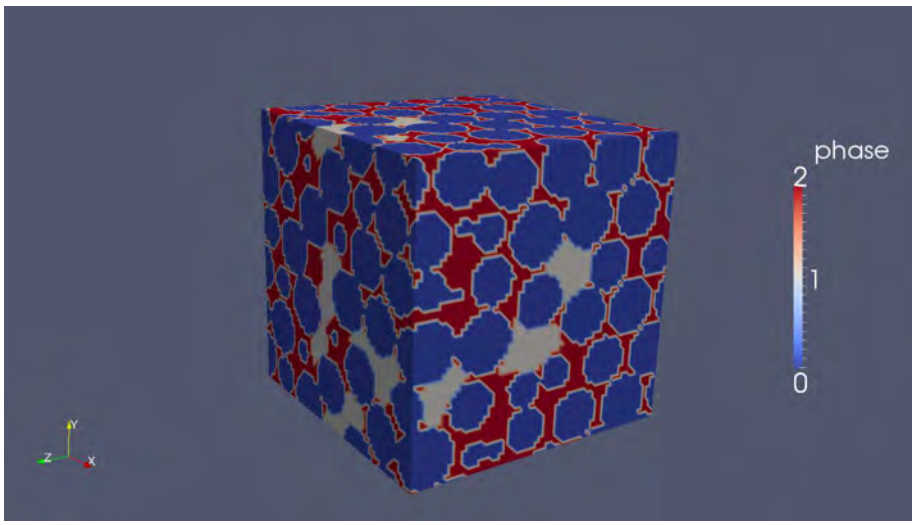


FIGURE 3.23 – Deuxième étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : intégration et répartition d'une phase liquide au sein du milieu biphasique. Le degré de saturation est choisi égal à 80%.

Calcul de la constante diélectrique homogénéisée

La constante diélectrique effective du milieu poreux à différents degrés de saturation est finalement calculée par homogénéisation numérique. Bien qu'initialement créé pour l'étude de phénomènes de transfert de chaleur dans une géométrie tridimensionnelle, l'algorithme utilisé permet la résolution de la constante diélectrique macroscopique par transposition directe des équations de la thermique à celles de l'électrostatique telles que présentées Table 3.3. La différence de température appliquée de part et d'autre de deux faces du cube est remplacée par une différence de potentiel électrique. Chaque voxel constituant le milieu hétérogène est, lui, caractérisé non plus par une conductivité thermique mais par

une constante diélectrique intrinsèque.

Conduction thermique	Électrostatique
Température : T	Potentiel électrique : V
$\overrightarrow{G} = -gradT$	$\overrightarrow{E} = -gradV$
Flux de chaleur : $\overrightarrow{j}$	Densité de flux électrique $\overrightarrow{D}$
Conservation de la chaleur : $div\,\overrightarrow{j} = 0$	Conservation de la charge : $div\overrightarrow{D} = 0$
(absence de source de chaleur)	(absence de charges libres)
Conductivité thermique : λ	Permittivité : ϵ
Loi de Fourier : $\overrightarrow{j} = \lambda\overrightarrow{G}$	$\overrightarrow{D} = \epsilon\overrightarrow{E}$

TABLE 3.3 – Parallèle entre lois thermiques et lois électrostatiques. Ces dernières sont utilisées dans le calcul de la constante diélectrique effective.

Le code utilisé repose sur un algorithme par différences finies implémenté par F. Lavergne et exploitant un solveur multigrid [114] reposant sur la bibliothèque PETSc [115]. La constante diélectrique effective est alors calculée après attribution des propriétés à chaque voxel, choisies égales à celles des différentes phases élémentaires du sable non saturé. Le calcul est répété pour différents degrés de saturation et différentes répartitions aléatoires de grains solides et les constantes diélectriques calculées sont présentées en fonction du degré de saturation Figure 3.24. On observe une légère augmentation de l'incertitude avec celui-ci. Un nombre plus élevé de données calculées permettraient, dans le cas présent, un traitement statistique plus approfondi de la permittivité homogénéisée numériquement.

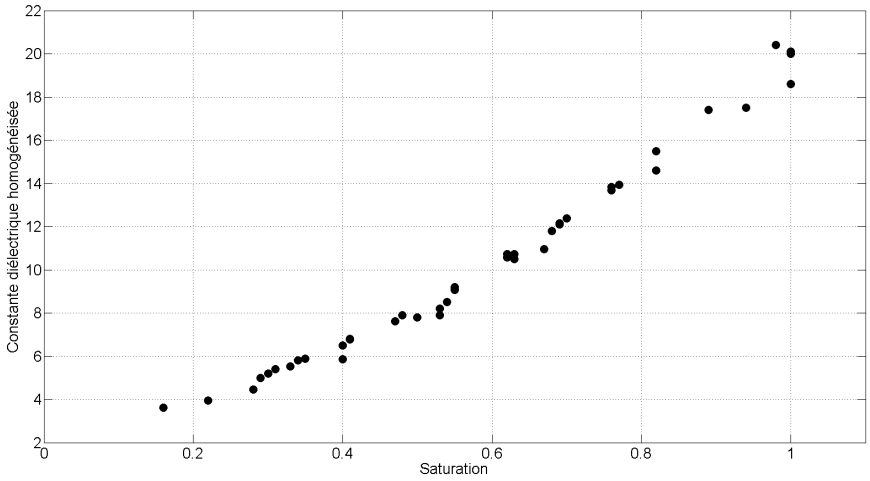


FIGURE 3.24 – Évolution de la constante diélectrique homogénéisée par processus numérique en fonction du degré de saturation.

3.4.5 Comparaison des résultats et validation du concept aux milieux hétérogènes non saturés

La Figure 3.25 rassemble des données issues des calculs numériques, analytiques et les mesures effectuées sur le sable. On observe ici une tendance similaire entre mesures et calculs numériques malgré une surestimation de la permittivité effective calculée numériquement. Les résultats analytiques présentés ont été obtenus pour des géométries de phases sphériques. L'air et l'eau sont modélisés comme des inclusions sphériques dans le cas du modèle de Maxwell-Garnett et du modèle différentiel. Le modèle de Bruggeman considère les trois phases solide, liquide et gazeuses comme sphériques. On observe une tendance similaire dans l'évolution de la constante diélectrique avec le degré de saturation entre les mesures, les calculs LBM et le modèle de Bruggeman. Les modèles DEMT et de Maxwell-Garnett tendent, eux, à sous estimer la grandeur mesurée, notamment aux forts degrés de saturation. Ceci est justifié ici par l'adéquation du modèle de Maxwell-Garnett avec les faibles fractions d'inclusions. Dans le cas du modèle de Maxwell-Garnett cet écart peut être fortement réduit en considérant non plus des inclusions sphériques mais ellipsoïdales oblates. Le résultat de simulations pour des inclusions caractérisées par un rapport d'aspect $a_r = 0.1$ est présenté Figure 3.26. On observe finalement un écart conséquent entre l'équation de Topp et l'ensemble des données mesurées.

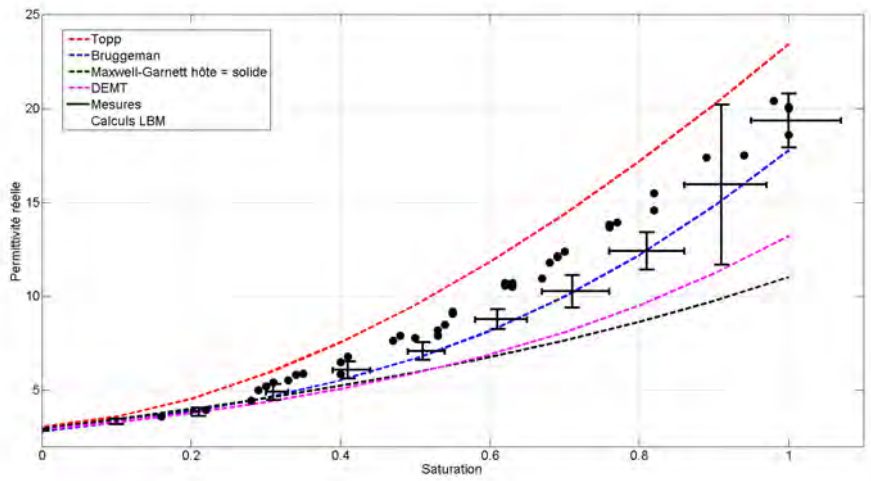


FIGURE 3.25 – Comparaison des mesures et simulations analytiques et numériques des parties réelles de la permittivité macroscopique du sable pour des inclusions sphériques.

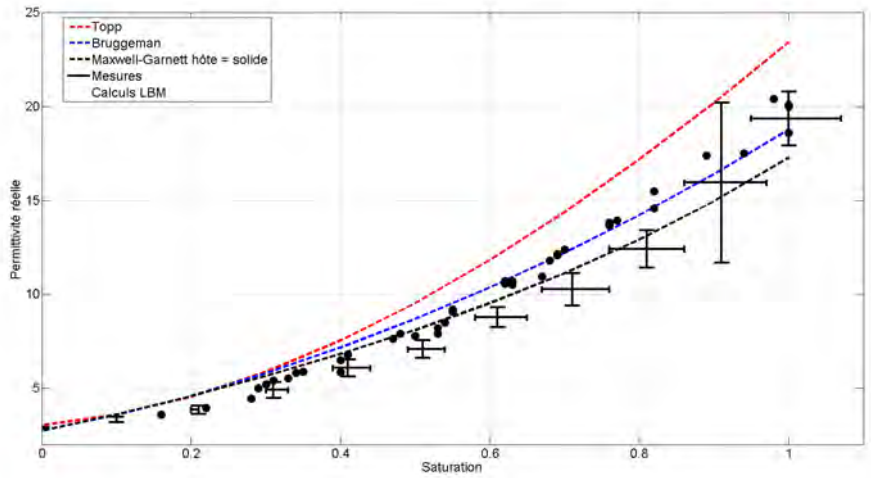


FIGURE 3.26 – Comparaison des mesures et simulations analytiques et numériques des parties réelles de la permittivité macroscopique du sable pour des inclusions au rapport d'aspect de 0.1.

3.5 Transposition de la démarche aux pâtes de ciment

La bonne cohérence entre mesures et simulations analytiques observée lors de l'étude d'un sable partiellement saturé valide la démarche d'homogénéisation pour le calcul de teneur en eau dans un matériau simple. On cherche dorénavant à transposer cette démarche aux milieux cimentaires. Malgré une microstructure complexe, on souhaite dans un premier temps confronter des résultats expérimentaux obtenus sur des pâtes de ciment à des simulations analytiques de même simplicité que celles présentées pour le sable.

3.5.1 Protocole expérimental

Un total de six échantillons de pâtes de ciment de dimensions 8x8x8 cm est fabriqué par mélange d'une masse m_c de ciment CEM-I (fiche technique en Annexe A) avec une masse m_e d'eau (Figure 3.27). Chacun d'entre eux est caractérisé par un rapport $E/C = m_e/m_c$ de 0.28, 0.34 et 0.4, afin d'obtenir des matériaux de porosité différente. Chaque échantillon coulé suit ensuite une cure supérieure à 80 jours dans une solution d'eau de chaux avant le début du processus de séchage et de mesure de la permittivité. Les mesures de permittivité seront effectuées avec la sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

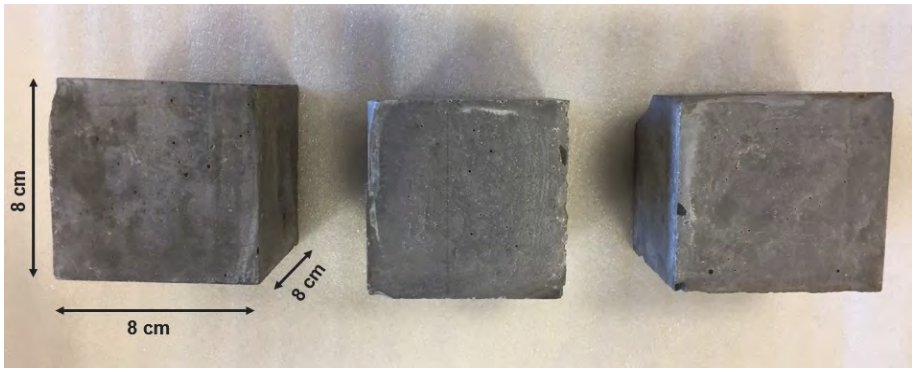


FIGURE 3.27 – Trois échantillons de pâtes de ciment de dimensions 8x8x8 cm et de rapport m_e/m_c égal à 0.28, 0.34 et 0.4.

On mesure dans un premier temps la permittivité de chaque bloc à l'état saturé. La partie réelle de cette grandeur est acquise sur la gamme de fréquence [100 MHz ; 1 GHz] puis moyennée sur trois des différentes faces de chaque cube (Figure 3.28).

FIGURE 3.28 – Mesure de permittivité sur bloc de ciment avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm.

Les échantillons sont ensuite placés en étuve à $60°C$ pour initier le séchage. Après une perte de masse quantifiée et donc une baisse du degré de saturation (quantifiable sous réserve de la connaissance de la porosité des échantillons), ceux-ci sont conditionnés par recouvrement de chacune de leurs faces par un film aluminium adhésif. Les échantillons sont alors de nouveau placés en étuve pendant un temps égal à celui du séchage. Cette étape pendant laquelle aucun échange hydrique n'est possible avec l'extérieur des matériaux permet une homogénéisation de la répartition de la phase liquide dans l'espace poreux des pâtes de ciment. Les blocs sont alors refroidis jusqu'à température ambiante, leur emballage retiré et une nouvelle mesure effectuée. On répète finalement cette étape

de séchage, conditionnement et mesure pour huit degrés de saturation différents. En fin de processus expérimental, des mesures de porosité à l'eau sont effectuées sur les différents blocs de pâte de ciment suivant le protocole détaillé dans [116]. La porosité des échantillons est donnée Table 3.4.

TABLE 3.4 – Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des pâtes de ciment fabriquées.

Rapport E/C	Numéro d'échantillon	Porosité à l'eau
0.28	1	26.7%
0.28	2	26.5%
0.34	1	31.7%
0.34	2	31.8%
0.4	1	35.9%
0.4	2	36.0%

Ces données permettent d'associer à chaque perte de masse par évaporation, un degré de saturation S selon l'équation,

$$S = 1 - \frac{m - m_0}{V_T \phi \rho_{eau}} \tag{3.34}$$

Avec m la masse de l'échantillon, m_0 la masse de l'échantillon saturé, V_T son volume total et ϕ sa porosité. La Figure 3.29 présente les acquisitions de permittivité réelle moyennée pour le bloc n°1 de rapport $\frac{E}{C} = 0.28$ pour les saturations 100%, 78%, 52% et 19%.

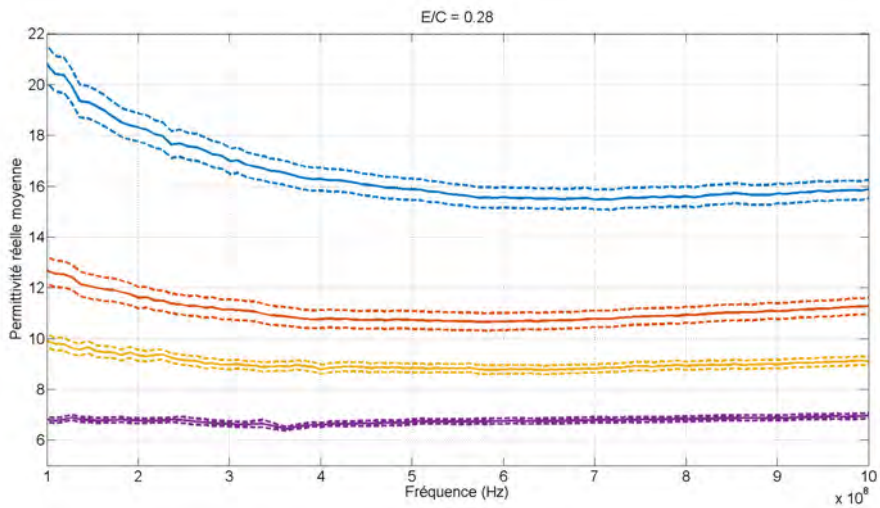


FIGURE 3.29 – Partie réelle de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment (bloc n°1) de rapport $E/C = 0.28$ affichée en fonction de la fréquence pour les degrés de saturation : 100% (bleu), 78% (orange), 52% (jaune), 19% (violet).

On remarque une dispersion de la grandeur mesurée pour les plus faibles fréquences ainsi que les degrés de saturation les plus élevés. Dans un premier temps, afin de s'affranchir de ce phénomène, la permittivité de chaque échantillon sera moyennée sur la gamme

de fréquence [500MHz ; 1GHz] pour laquelle aucune dispersion n'est observée.

3.5.2 Modélisation de la permittivité effective des pâtes de ciment

Les modèles présentés dans le cadre de l'étude du sable sont ici directement transposés aux cas des pâtes de ciment. On suppose alors une morphologie à trois phases : solide, liquide et gazeuse et les modèles de Bruggeman, DEMT et Maxwell-Garnett pour construire la grandeur macroscopique équivalente. Dans un premier temps, le modèle de Bruggeman supposera toutes les phases sphériques. Le modèle de Maxwell-Garnett ainsi que le schéma différentiel supposeront une matrice hôte de solide dans laquelle sont dispersées des phases sphériques d'air et d'eau. Ne disposant d'aucune information *a priori* sur la permittivité de la phase solide, plusieurs valeurs sont utilisées comme donnée d'entrée des schémas. Les meilleures cohérences entre simulation et mesures sont obtenues pour une constante diélectrique de la phase solide proche de 8. La comparaison des courbes d'évolution en fonction du degré de saturation sont présentées Figures 3.30, 3.31, et 3.32 pour un échantillon de chaque rapport E/C. Quelle que soit la valeur de permittivité prise pour décrire la phase solide du milieu, un écart de tendance significatif est observé entre simulations analytiques et données expérimentales, notamment aux forts degrés de saturation.

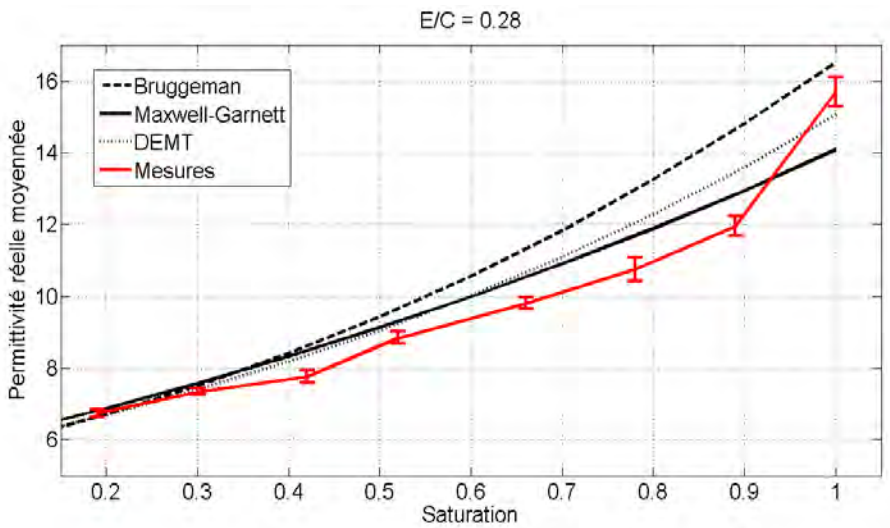


FIGURE 3.30 – Permittivité réelle moyennée en fréquence et simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.28$.

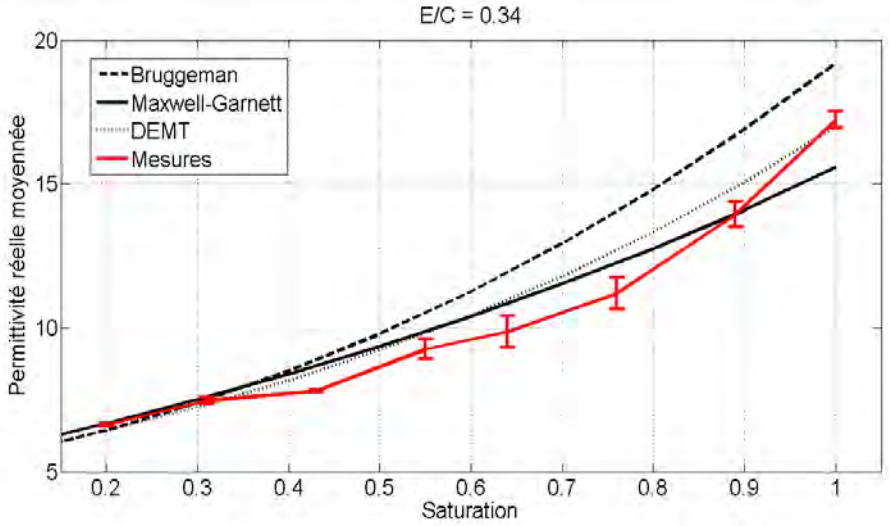


FIGURE 3.31 – Comparaison des mesures moyennées en fréquence et des simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.34$.

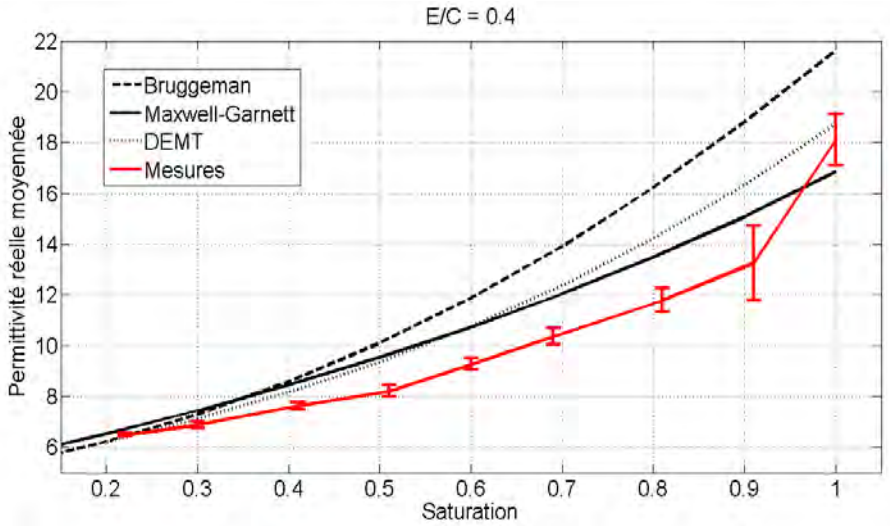


FIGURE 3.32 – Comparaison des mesures moyennées en fréquence et des simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.4$.

L'influence de la forme des phases liquide et gazeuse sur la grandeur macroscopique a été étudiée sans qu'aucune amélioration de l'écart avec les valeurs expérimentales n'ait été observée.

On conclut finalement qu'une géométrie à trois phases et l'utilisation des modèles tels que présentés précédemment ne suffisent pas à décrire l'évolution de la permittivité réelle d'un échantillon de pâte de ciment en fonction de son degré de saturation.

3.6 Conclusion

De nombreux modèles d'homogénéisation permettent de lier propriétés microscopiques et macroscopiques d'un milieu hétérogène. Parmi eux, les modèles de Bruggeman ainsi

que celui de Maxwell-Garnett figurent parmi les plus célèbres et les plus utilisés. En vue d'une application de certaines combinaisons particulières de ces schémas à l'étude des milieux cimentaires de morphologie complexe, un matériau à la structure simple est étudié. Différents schémas analytiques sont utilisés pour modéliser la partie réelle de la permittivité macroscopique d'un sable silico-calcaire partiellement saturé. La pertinence de ces modèles est jugée par comparaison des résultats avec différentes mesures obtenues par utilisation de la sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 6.5$ mm présentée au Chapitre 2, sur le sable à différentes saturations contrôlées. Un modèle numérique tridimensionnel du sable permet finalement le calcul de la grandeur homogénéisée d'une géométrie fidèle à la morphologie du sable. Le modèle de Bruggeman pour un ensemble de trois phases sphériques s'avère, en conclusion, être le plus performant. La transposition de ces schémas au cas des pâtes de ciment ne s'avère néanmoins pas triviale. On note qu'une description de leur morphologie comme un mélange de trois phases solide, liquide et gazeuse ne permet pas de retrouver la tendance de l'évolution de la permittivité en fonction de la saturation, observée expérimentalement, notamment aux forts degrés de saturations. La microstructure de ces milieux pouvant être décrite à de multiples échelles, l'utilisation de modèles numériques reposant sur une description fidèle de la morphologie reste difficilement envisageable. La suite de l'étude se concentre alors sur l'utilisation de combinaisons des schémas analytiques sur des géométries fictives plus fidèles à la morphologie de la structure de ces matériaux ainsi que sur une prise en compte du caractère complexe et à dépendance fréquentielle de la permittivité de certains constituants de la pâte cimentaire.

Chapitre 4

Détermination de la permittivité complexe des phases du béton

4.1 Introduction

La transposition de la démarche de calcul de teneur en eau par homogénéisation de la permittivité du cas d'un sable partiellement saturé au cas des milieux cimentaires requiert une description affinée de la morphologie du milieu étudié, ainsi qu'une prise en compte de l'évolution fréquentielle de la permittivité de certaines espèces composant le milieu. Une prise en compte du caractère hétérogène de la matrice solide d'une pâte de ciment ainsi que de la place de l'eau dans sa structure poreuse peut être nécessaire pour établir une loi d'évolution de la permittivité macroscopique en fonction de la saturation en eau fidèle à l'expérience. La morphologie d'une telle structure, descriptible du nanomètre (échelle des hydrates) jusqu'au centimètre (échelle des granulats), suggère une réflexion approfondie quant au choix de la combinaison de schémas d'homogénéisation analytiques à utiliser pour permettre une remontée d'échelle et le lien entre fraction des constituants et grandeur macroscopique. Outre l'agencement des nombreuses phases constituant tous les milieux cimentaires, la connaissance de leur permittivité diélectrique intrinsèque est également nécessaire à l'alimentation des modèles utilisés. Après une description de la morphologie de la microstructure et de la nature des phases des bétons, cette section s'attarde sur la présentation de la démarche expérimentale mise en place pour l'identification de la permittivité diélectrique de ses principaux constituants (ciment anhydre, hydrates, solution interstitielle, granulats). Directement mesurée par sonde coaxiale ouverte et application du modèle capacitif lors de l'étude des granulats, la permittivité des hydrates - constituants élémentaires de la pâte cimentaire - est déterminée par combinaison de mesures et de schémas d'homogénéisation sur des systèmes hétérogènes à la morphologie connue.

4.2 Microstructure des milieux cimentaires

4.2.1 Composition du ciment Portland

Les ciments, poudres minérales utilisées comme liant dans les structures en béton après une réaction d'hydratation, existent sous de multiples formes et compositions depuis plusieurs millénaires. Le plus populaire, manufacturé depuis le XXème siècle et utilisé dans le monde entier, est appelé ciment Portland, et résulte d'un mélange de sulfate de calcium, en proportion minoritaire (environ 5 wt%[1]), d'un composé appelé clinker ainsi que d'éventuels additifs (fillers calcaires, ajouts pouzzolaniques, ajouts hydrauliques lents [117]). Le clinker, résultat de la cuisson d'un mélange d'argile et de calcaire, se compose d'un ensemble d'espèces minéralogiques parmi lesquelles figurent l'alite (silicate tricalcique), la bélite (silicate bicalcique) ainsi que l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite tétracalcique. La formule brute de ces composés est très généralement exprimée selon la notation cimentaire définie Table 4.1.

Table 4.1 – Équivalence entre formule brute et notation cimentaire.

Notation cimentaire	Formule brute
C	CaO
S	SiO_2
A	Al_2O_3
F	Fe_2O_3
H	H_2O
M	MgO

La Table 4.2 présente, elle, la répartition massique de l'ensemble des phases présentes dans un clinker classique selon [118].

Table 4.2 – Composition et répartition des phases dans un clinker classique selon [118].

Phase	Formule brute	Notation cimentaire	wt% dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	Ca_3SiO_5	C_3S	60-65
Silicate bicalcique (bélite)	Ca_2SiO_4	C_2S	10-20
Aluminate tricalcique	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	8-12
Aluminoferrite tétracalcique	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	C_4AF	8-10

L'alite, composant majoritaire, existe sous différentes structures cristallographiques dont la forme monoclinique est la plus majoritairement représentée dans les ciments commerciaux, malgré que la forme cristallographique triclinique soit généralement citée comme plus stable à température ambiante [119]. Avec la bélite, ces deux éléments sont respon-

1. wt% représente le pourcentage massique

sables de la formation du gel de C-S-H, composant principal des pâtes de ciment, lors de la réaction d'hydratation.

4.2.2 Processus et produits de l'hydratation d'un ciment Portland

La chimie des ciments réunit, par le terme de processus d'hydratation, l'ensemble des réactions chimiques intervenant entre l'eau ajoutée et le clinker [119]. La complexité de l'ensemble des mécanismes ayant lieu peut être simplifiée, dans le cadre de la présente étude, selon plusieurs réactions faisant intervenir chaque composant du ciment anhydre. L'alite, comme la bélite, est responsable après une étape de dissolution en ions dans l'eau, de la précipitation de portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH selon la notation cimentaire), et de C-S-H (selon la notation cimentaire), phase amorphe et principale responsable dans la solidification des pâtes de ciment. L'équation de sa réaction avec l'eau est définie par :

$$2Ca_3SiO_5 + 6H_2O \longrightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2 \tag{4.1}$$

Celle-ci peut être exprimée selon la notation cimentaire par :

$$2C_3S + 6H \longrightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \tag{4.2}$$

En se contentant de la notation cimentaire dans le reste de l'étude, l'équation de la réaction de la bélite avec l'eau s'exprime, elle, par :

$$2C_2S + 4H \longrightarrow C_3S_2H_3 + CH \tag{4.3}$$

Parmi les produits de ces réactions, la portlandite, ou hydroxyde de calcium cristallisé, de formule brute $Ca(OH)_2$, tire son nom du ciment Portland hydraté. Présente sous forme de cristaux hexagonaux de taille micrométrique [120] tels que présentés Figure 4.1, elle représente à elle seule environ 25% du volume solide de la pâte de ciment. On la retrouve également partiellement dissoute au sein du réseau poreux créé lors de l'hydratation, avec une responsabilité privilégiée dans le caractère fortement alcalin du liquide interstitiel. Sa limite de solubilité dans l'eau et à température ambiante de 1.6 g/L infère au pH de la solution la valeur de 12.6 [117].

Comme rappelé par [119], outre une différence notable dans la quantité de portlandite produite, la cinétique des réactions de l'alite et de la bélite avec l'eau diffère grandement, avec une consommation d'environ 70 wt% de l'alite en 28 jours de réaction contre 30 wt% pour la bélite. La portlandite est également à l'origine de la formation de différents composants de la pâte cimentaire avec des réactions simultanées avec l'aluminate tricalcique

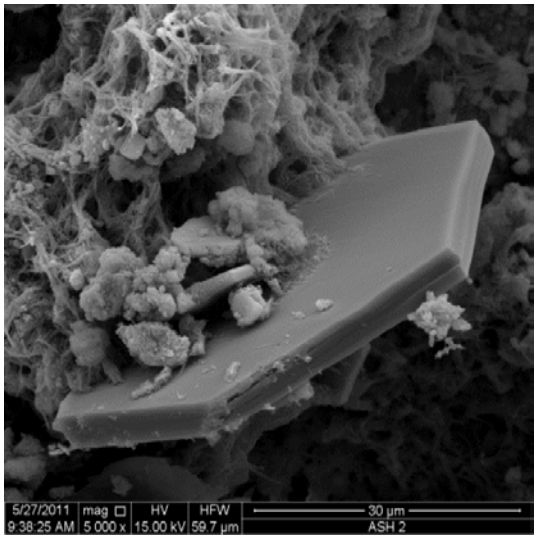


FIGURE 4.1 – Observation en microscopie électronique à balayage d'une particule de portlandite d'après [121].

(C_3A) et l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) présents dans le clinker. Comme rappelé par [122], l'ajout de gypse (sulfate de calcium) au clinker dans les ciments industriels est utilisé pour contrôler la réaction de l'aluminate tricalcique, composant le plus réactif avec l'eau. Ces réactions s'effectuent en différentes étapes avec la formation d'un ensemble de composants de la pâte de ciment hydraté présents de façon minoritaire et ne contribuant que peu aux propriétés mécaniques du matériau (ettringite – AFt, monosulfate de calcium hydraté – AFm, aluminoferrite de calcium hydraté, etc.).
La Figure 4.2 présente une évolution typique de la quantité des produits de la réaction d'hydratation d'un ciment en fonction du temps.

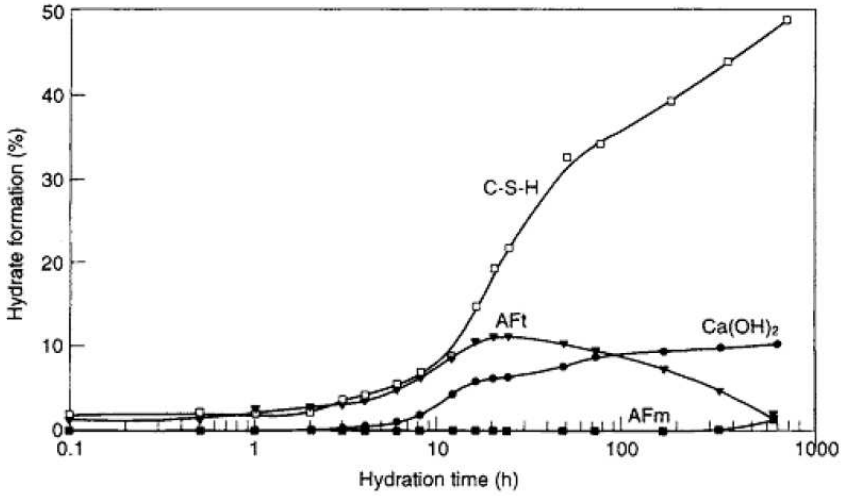


FIGURE 4.2 – Évolution de la quantité des différents produits de la réaction d'un ciment Portland avec de l'eau en fonction du temps d'après [123].

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) occupent pour leur part la majorité du volume solide (jusqu'à 70%). Il s'agit de structures amorphes hétérogènes à la surface spéci-

fique très élevée ($100 - 700$ m^2/g [123]), composées de particules nanométriques agrégées les unes aux autres lui conférant des caractéristiques mécaniques proches de celles d'un gel. En plus de l'existence d'une multitude de compositions de C-S-H différant par leur rapport Ca/Si, la description de leur morphologie a donné lieu à la création de nombreux modèles, tous rassemblés autour d'une représentation multi-échelle de leur microstructure. Quand Jennings et al. [124] proposent un modèle de type globulaire ou colloïdal, Feldman et al. [125], proposent, quant à eux, une morphologie lamellaire, en feuillets, des C-S-H. Ces géométries permettent l'inclusion des molécules d'eau adsorbées physiquement ou chimiquement entre chaque nano-élément et au sein de pores de gel n'excédant pas quelques nanomètres de diamètre. On note alors néanmoins le caractère lié de ces molécules d'eau, dont les caractéristiques électromagnétiques diffèrent grandement de l'eau dite libre, avec des propriétés pouvant approcher celles de la glace. La Figure 4.3 présente une image en microscopie électronique en transmission de différents échantillons de C-S-H obtenus par hydratation de C_3S en présence de chaux comme décrit par Rodriguez et al. [126].

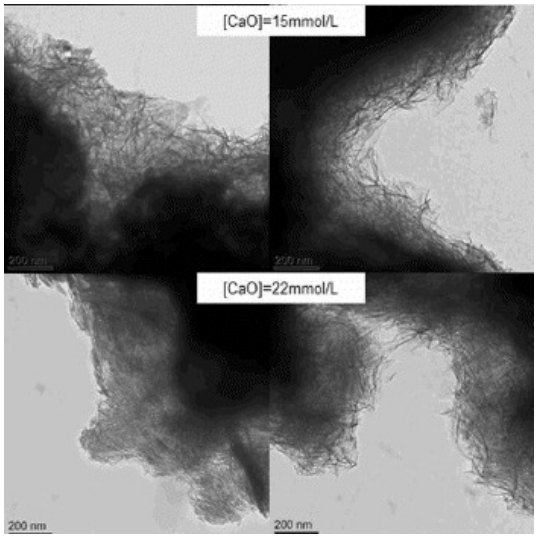


FIGURE 4.3 – Observation en microscopie électronique en transmission de C-S-H obtenus par hydratation de C_3S en présence de différentes quantités de CaO d'après [126]. Les auteurs y décrivent une morphologie en feuillets pour une concentration en chaux de 15 mmol/L et en fibres pour une concentration de 22 mmol/L.

Dans la suite des travaux, le gel de C-S-H sera représenté comme une phase homogène avec une morphologie supposée constante dans la gamme de température de l'étude et à tout instant. Cette hypothèse définit le gel comme un ensemble formé par les particules de C-S-H et les pores de gel associés.

4.2.3 Morphologie des pâtes cimentaires

La microstructure d'une pâte de ciment peut être décrite à plusieurs échelles avec, comme défini précédemment, une structure poreuse observée dès l'échelle des hydrates, notamment au sein de la phase de C-S-H, et intégrant une porosité de gel dont le diamètre n'excède pas la dizaine de nanomètres [127]. Dans le cadre de la présente étude, la pâte cimentaire sera considérée comme un mélange de plusieurs phases homogènes dont le gel de C-S-H amorphe, la portlandite cristalline, l'anhydre résiduel ainsi qu'une porosité capillaire permettant les échanges hydriques avec l'extérieur du matériau. A cette échelle et lors de la réaction de l'alite et de la bélite avec l'eau, on observe la formation progressive de gel de C-S-H en surface des grains anhydres, remplissant les interstices existant [122] entre chacun et assurant ainsi la cohésion du matériau formé. A mesure que le gel se forme, l'espace interstitiel présent entre les grains anhydres se retrouve réduit et on observe un ralentissement de la diffusion de l'eau et des espèces ioniques, freinant progressivement le processus d'hydratation.
La Figure 4.4 présente une observation au microscope électronique à balayage de la surface polie d'un échantillon de pâte de ciment à différents temps d'hydratation.

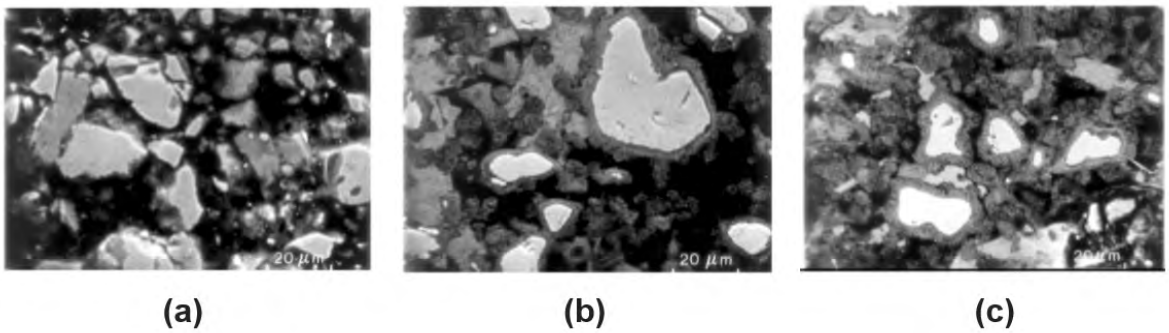


FIGURE 4.4 – Évolution de la morphologie d'une pâte de ciment au cours de l'hydratation à 1 jour (a), 3 jours (b) et 28 jours (c) [123].

Sur ces images, une évolution de la morphologie de la microstructure est observée avec la disparition progressive des grains d'anhydre (apparaissant en blanc car de plus haute densité), au profit d'une couche plus sombre à leur surface, constituée de gel de C-S-H dit de *haute densité*, et caractérisée par une très forte densité et donc à l'inverse une porosité capillaire faible, la rendant quasiment insensible aux phénomènes de séchage du matériau. On parle ici de zone *inner* de la microstructure. Ces C-S-H haute densité prennent au fur et à mesure de l'hydratation la place, et donc la forme des grains d'anhydre dont ils remplacent le volume initial.
La matrice sombre (et donc de faible densité) entourant ces deux phases apparaît, quant à elle, dès l'initiation du processus d'hydratation, et se compose principalement d'un mélange de portlandite et de C-S-H, ainsi que d'une part importante de porosité contenant

la majorité du liquide interstitiel. On parle de zone *outer* de la microstructure. Cette distinction entre hydrates de haute densité et de basse densité a été proposée par de nombreux auteurs pour la description de la microstructure des pâtes cimentaires [128] [129].

La Figure 4.5 présente la cartographie de modules élastiques obtenue par nanoindentations sur la section polie d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0.5$ avec une observation au microscope électronique à balayage de la microstructure associée. On distingue alors du gel de C-S-H haute densité, le gel de C-S-H basse densité ainsi que l'anhydre résiduel [**?**]. La zone imagée en noir représente ici un volume de porosité capillaire de plus faible densité que l'intégralité des constituants solides et amorphes présents dans le matériau.

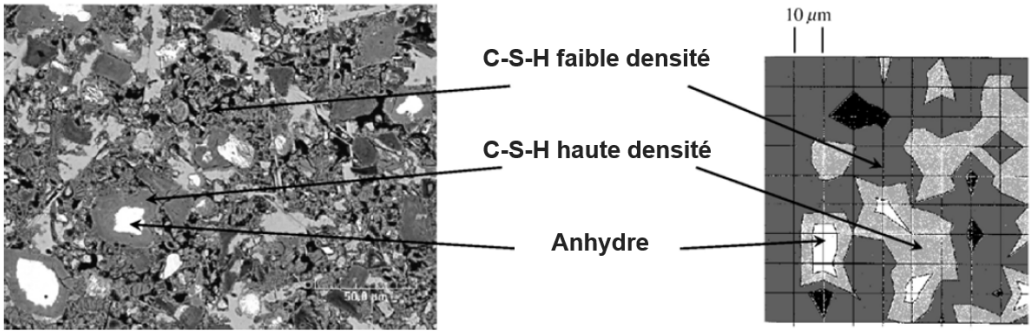


FIGURE 4.5 – Section polie et cartographie de modules élastiques associée d'une pâte de ciment de rapport E/C=0.5 d'après [**?**].

4.2.4 Morphologie des mortiers et bétons

La formation de béton ou de mortier se fait par ajout de granulats solides au ciment anhydre en amont de l'ajout d'eau et de l'initiation de la réaction d'hydratation. On parle de mortiers en présence de granulats de faible diamètre (sable) et de béton en présence de sable et de gravillons, de diamètre plus élevé. La nature minéralogique de ces granulats influe alors sur les caractéristiques mécaniques, physico-chimiques mais également électromagnétiques du matériau fabriqué. L'ajout d'inclusions solides de dimensions millimétriques (0.1 mm à 5 mm) ou même centimétriques (1 mm à 25 mm) dans la microstructure du milieu cimentaire créé, permet une description de sa morphologie à une échelle encore plus haute. On peut alors distinguer des granulats, une phase cimentaire maintenant continue, ainsi que d'éventuels vides d'air emprisonnés lors du procédé de fabrication, tel que présenté Figure 4.6. Les granulats apparaissent ici comme des inclusions de formes diverses dispersées dans une matrice cimentaire. Aux échelles des mortiers et bétons, une zone (non visible Figure 4.6) appelée auréole de transition ou ITZ pour *Interfacial Transition Zone* sépare chaque granulat de la pâte de ciment. Ce volume, caractérisé par une porosité importante et dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de micromètres [130], aurait un impact sur les propriétés de transport et de résistance méca-

nique d'échantillons de mortier. Cet impact peut être négligé lors de l'étude de béton pour lequel la fraction volumique devient négligeable [9] [130]. D'autres travaux rapportent au contraire une influence forte de la présence de l'ITZ sur ces mêmes propriétés [131].

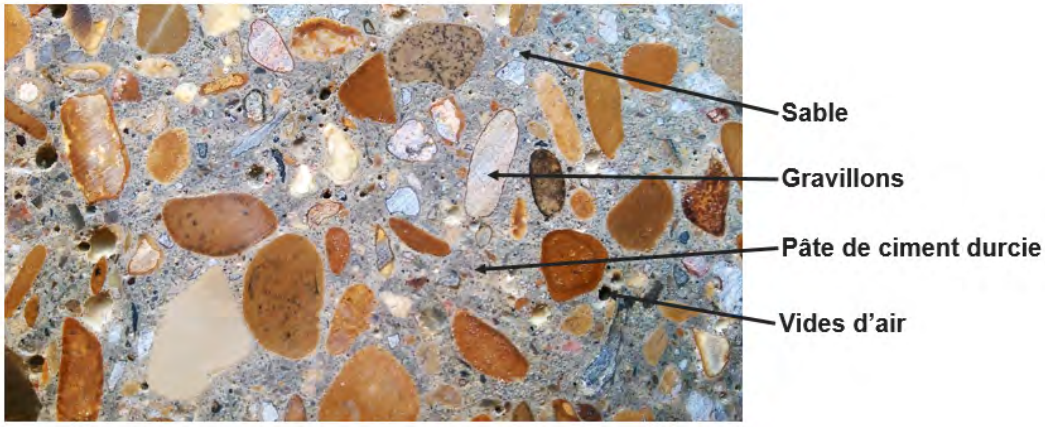


FIGURE 4.6 – Photographie de la surface rectifiée d'une coupe de béton avec la présence de granulats, de vides d'air et l'apparition de la pâte de ciment durcie comme phase continue.

4.2.5 Description de la porosité dans les milieux cimentaires

Une connaissance de la répartition de l'eau dans la microstructure des milieux cimentaires impose une description de son espace poreux aux différentes échelles rencontrées. Parmi les modèles proposant les différentes places occupées par l'eau [132], on distinguera par la suite une porosité dite capillaire correspondant à l'espace interstitiel existant entre les hydrates (agrégats de C-S-H , portlandite, etc.) d'une porosité dite de gel et correspondant à l'espace existant au sein du gel de C-S-H, que cela soit au sein d'agglomérats de C-S-H ou bien entre les particules ou lamelles de C-S-H. Cette distinction permet de classifier la répartition de l'eau dans l'espace poreux selon différentes catégories rappelées par J.L. Adia [9], à savoir,

- Eau libre (ou *bulk*) présente dans la porosité capillaire ainsi que dans les plus grands pores de gel, les vides d'air et l'auréole de transition. Cette eau, distante d'une surface solide de plusieurs nanomètres est hors de portée des forces physiques d'adhérence de surface de type Van der Waals et peut être caractérisée par une permittivité diélectrique modélisable selon le modèle de Debye décrit Chapitre 2.
- Eau adsorbée à la surface des agrégats de C-S-H et autres hydrates sur une épaisseur variant de 1 à 5 molécules d'eau à saturation [133]. Cette eau physisorbée par liaison de Van der Waals représente, en comparaison à l'eau libre, une fraction volumique négligeable de la quantité totale d'eau occupant l'espace poral.
- Eau chimiquement liée entre chaque lamelle ou particule de C-S-H. Cette fraction confinée de la solution porale ne peut être considérée comme évaporable si l'on

ne tient pas compte de la dégradation de la morphologie intrinsèque de chaque particule.

On distingue finalement l'eau évaporable que représentent l'eau libre et l'eau physiquement adsorbée, de l'eau non évaporable et constituante intrinsèque du gel de C-S-H. La Table 4.3, inspirée des résultats présentés par [134], propose une classification des pores et des caractéristiques associées à l'eau présente au sein d'un matériau cimentaire.

TABLE 4.3 – Classification de la porosité d'un béton, librement inspiré de [134].

Type de pore	Taille	Eau
Capillaires	10 nm-10 μm	Évaporable
Pores de gel	0.5 nm-10 nm	Non évaporable
Espace inter-feuillets	< 0.5 nm	Non évaporable, liaisons chimiques
ITZ	20 μm-50 μm	Évaporable
Vides d'air	50 μm-200 μm	Évaporable

In fine, la morphologie des pâtes et autres matériaux cimentaires décrite, on cherche à identifier la permittivité diélectrique de chacun des composants évoqués pour l'alimentation d'un modèle d'homogénéisation permettant l'estimation de la teneur en eau.

4.3 Identification de la permittivité des phases du béton

La morphologie des milieux cimentaires décrite, cette section s'attarde dorénavant à la détermination de la permittivité complexe des différentes phases présentes au sein de leur microstructure.
Bien que détaillée pour un type spécifique de granulat, la démarche consistant en une simple mesure par sonde coaxiale ouverte reste transposable à toute nature de roche. Un processus similaire est présenté pour l'étude des solutions interstitielles.
Parce qu'existant sous forme de poudre (mélange solide-air) dans le commerce, la caractérisation de la permittivité du ciment anhydre ou de la portlandite requiert la combinaison d'une mesure par sonde coaxiale et d'un schéma d'homogénéisation.
Finalement, le procédé mis en place pour calculer la permittivité du gel de C-S-H requière une combinaison de schémas d'homogénéisation, de mesures par sonde coaxiale et de caractérisations physico-chimiques d'échantillons synthétisés dans le cadre de l'étude.

4.3.1 Permittivité des granulats

La démarche utilisée pour déterminer la permittivité complexe des granulats, composants majoritaires du volume d'un béton et supposés homogènes dans le cadre de l'étude, est la même que celle présentée dans le chapitre précédent, lors de l'étude du sable partiellement saturé. La propriété des gravillons utilisés dans la suite de l'étude est mesurée par sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 1.2$ mm et sera supposée identique à celle des grains de sable. La Figure 4.7 présente la moyenne de trois mesures de la permittivité complexe réalisées à des positions différentes sur la surface polie d'un échantillon de roche constituant les granulats. On note une partie réelle moyenne constante sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz] et égale à 4.5 ± 0.2. On observe également une partie imaginaire constante quasi nulle ($\epsilon^{"} = 0.05 \pm 0.02$) . La permittivité diélectrique des granulats sera finalement supposée réelle et constante en fréquence dans la suite de l'étude.

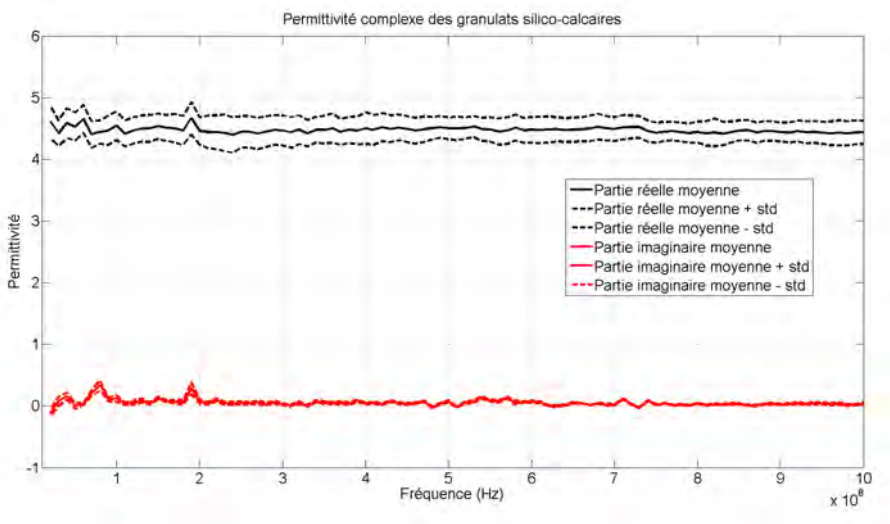


FIGURE 4.7 – Permittivité complexe des granulats sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

4.3.2 Permittivité de la solution interstitielle

Lors d'une mesure électromagnétique sur un matériau cimentaire, la nature de la solution interstitielle présente au sein de la matrice poreuse du matériau influence grandement les grandeurs acquises. La conductivité électrique σ_{DC} du liquide interstitiel associée au déplacement de charges ioniques apparaît dans le modèle de Debye présenté Chapitre 2 et rappelé en fonction du temps de relaxation des molécules d'eau τ et de la constante diélectrique extrapolée aux fréquences nulle ϵ_{stat} et infinie ϵ_∞ par,

$$\epsilon'_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{4.4}$$

$$\epsilon''_r = \frac{\omega\tau(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} \tag{4.5}$$

G. Klysz [26] et B. Halabe [109] rappellent que la présence d'espèces ioniques dans l'eau entraîne une diminution de la partie réelle de la permittivité au travers d'une baisse de la permittivité ϵ_{stat}. Dans le cadre de l'étude des matériaux cimentaires, on note que la conductivité de la solution est fortement dépendante de la concentration en espèces ioniques telles que Na^+, K^+ et OH^- [135]. La conductivité de la solution σ_{DC} peut être calculée [135] en fonction de la somme de la conductivité intrinsèque de chaque espèce ionique présente σ_i pondérée par sa valence z_i et sa concentration molaire c_i par,

$$\sigma_{DC} = \sum_{i=1} z_i c_i \sigma_i \tag{4.6}$$

Caractérisation de solutions à base de NaCl

On se propose ici de caractériser, dans un premier temps, la permittivité complexe de solutions à différentes concentrations en NaCl grâce à la sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme a=1.2 mm. Ainsi, une solution d'eau pure et deux solutions obtenues à partir de la dissolution de 10 g/L et 35 g/L de NaCl dans de l'eau pure sont créées. La conductivité de chacune d'entre elles est mesurée à l'aide d'un conductimètre puis répertoriée Table 4.4 au côté de la constante diélectrique statique donnée par G. Klysz [26].

TABLE 4.4 – Paramètres associés aux différentes solutions créées dans le cadre de la caractérisation de la solution interstitielle des milieux cimentaires.

Concentration (g/L)	ϵ_{stat}	Conductivité (S/m)
0	80	1.80e-3
10	77	1.60
35	69	5.01

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité acquises sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz] sont présentées Figure 4.8 et 4.9, respectivement.

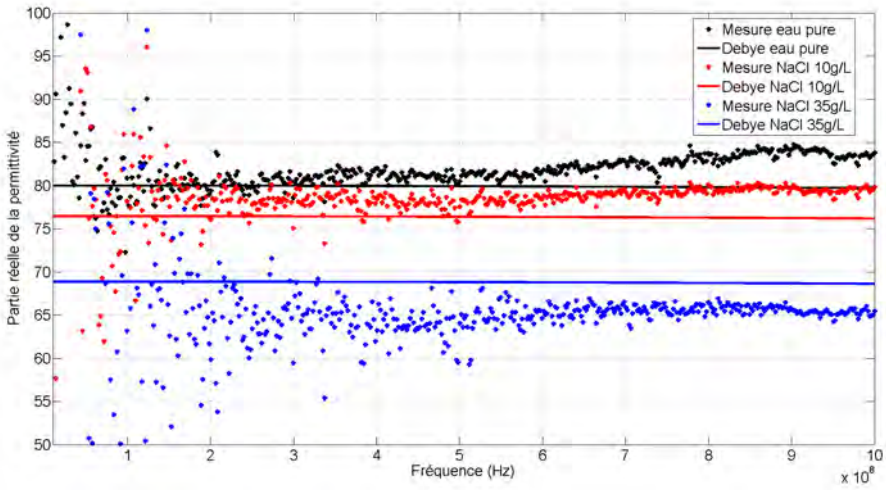


FIGURE 4.8 – Permittivité réelle de solutions à différentes teneurs en NaCl mesurée avec la sonde coaxiale de rayon d'âme a=1.2 mm et comparée au modèle de Debye sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

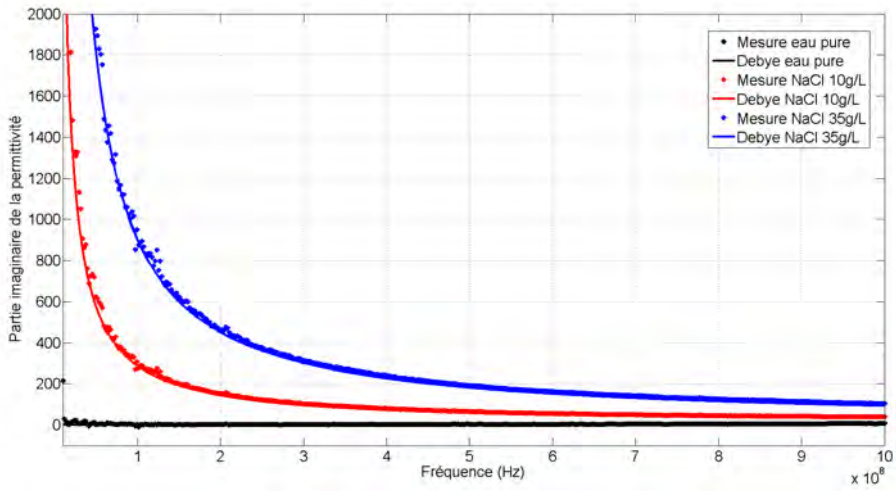


FIGURE 4.9 – Permittivité imaginaire de solutions à différentes teneurs en NaCl mesurée avec la sonde coaxiale de rayon d'âme a=1.2 mm et comparée au modèle de Debye sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

Malgré une forte dispersion des parties réelles acquises sur la partie basse de la plage fréquentielle, les tendances montrent une cohérence avec le modèle de Debye. On note également un comportement similaire de la partie imaginaire de la permittivité pour chacune des solutions de différentes conductivités.

Caractérisation d'une solution à base de KOH et NaOH

La composition de la solution interstitielle présente dans la microstructure poreuse des matériaux cimentaires ne se limitant pas aux espèces ioniques Na^+ et Cl^-, on cherche maintenant à caractériser une solution reproduisant la composition ionique d'un béton

CEM-I décrit dans les travaux de W. Ali M'Ze [136] et contenant les espèces ioniques K^+, OH^- et Na^+. Le dosage de la solution extraite d'un échantillon de béton permet en effet de renseigner sur la nature et la concentration de chacun des ions présents. Cette composition est alors reconstituée artificiellement et en quantité suffisante pour une caractérisation par sonde coaxiale ouverte ainsi que pour une mesure de conductivité en courant continu à l'aide d'un conductimètre. La concentration molaire de chaque espèce est présentée Table 4.5.

TABLE 4.5 – Composition de la solution interstitielle d'un béton à base de ciment CEM-I reconstituée d'après les travaux de W. Ali M Ze [136].

Na^+ (mol/m^3)	K^+ (mol/m^3)	OH^- (mol/m^3)
31.5	122.8	154.3

On mesure $\sigma_{DC} = 3.32$ S/m et la sonde coaxiale de rayon d'âme a=1.2 mm est utilisée pour la caractérisation de la permittivité complexe. Les résultats sont comparés à un modèle de Debye en supposant une évolution linéaire de la constante diélectrique statique ϵ_{stat} de la solution avec sa conductivité telle que,

$$\epsilon_{stat} = 80 - 2.22\sigma_{DC} \tag{4.7}$$

Cette relation est calculée par rassemblement des valeurs de ϵ_{stat} à différentes conductivités d'après G. Klysz [26] et permet de tenir compte de la baisse de la partie réelle de la permittivité observée sur des solutions de conductivité non-nulle. Finalement, la permittivité complexe de la solution interstitielle est présentée Figure 4.10. Une très bonne cohérence est observée entre la mesure et le modèle de Debye pour des fréquences supérieures à 100 MHz. On note néanmoins que la composition et la concentration en chaque espèce ionique variant d'un matériau cimentaire à l'autre, la valeur de conductivité ne peut que difficilement être transposable à diverses formulations de béton.

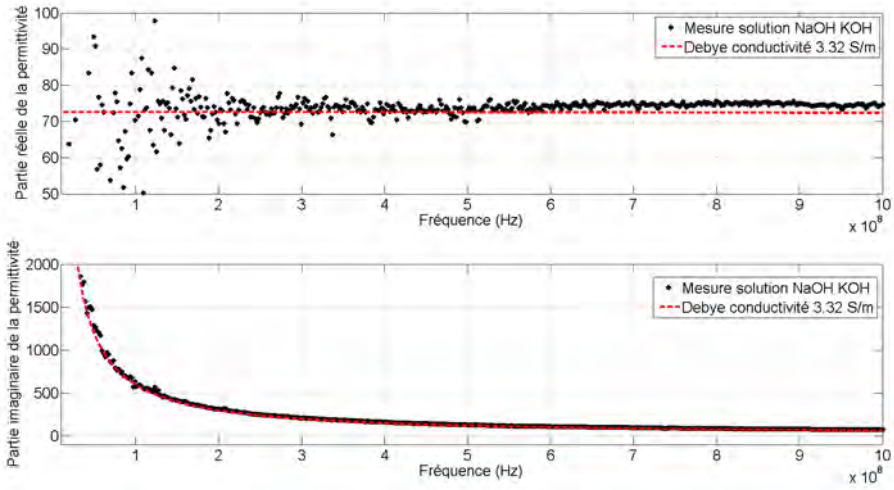


FIGURE 4.10 – Permittivité complexe d'une solution interstitielle de béton synthétisée, sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

4.3.3 Permittivité du ciment anhydre

Protocole de fabrication des échantillons de ciment anhydre

La fraction de ciment anhydre dans le volume total d'un échantillon de béton demeure non négligeable longtemps après l'initiation de la réaction d'hydratation. La contribution de ses propriétés électromagnétiques intrinsèques à la permittivité diélectrique macroscopique du matériau doit alors être prise en compte dans le schéma d'homogénéisation final. Bien que potentiellement différente pour chaque type de ciment, on propose ici un protocole de mesure de la permittivité effective de la partie solide d'une poudre applicable sur un ciment quelconque. Le matériau utilisé dans le cas présent est un CEM-I (CEM-I 52.5 N CE CP2 NF) dont les caractéristiques techniques sont détaillées en Annexe A. Pour pallier la contrainte de l'estimation de la fraction d'air et de solide dans la poudre de ciment avant une mesure de permittivité par sonde coaxiale ouverte et une identification de la propriété de la phase solide par lois de mélange, trois capsules sont fabriquées par compactage de la poudre. Disposée dans un réceptacle cylindrique ouvert, celle-ci est mise sous presse et l'échantillon cylindrique solide formé de diamètre 3 cm et de hauteur environ égale à 1.5 cm, peut être soumis non seulement à une mesure de permittivité mais également à une mesure de porosité.

Mesure de permittivité complexe et de porosité

La mesure de permittivité répétée à trois positions différentes sur chacun des trois échantillons grâce à la sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 1.2$ mm est moyennée puis présentée Figure 4.11 pour la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. On note une partie imaginaire quasi nulle et constante au delà de 20 MHz. La valeur moyennée de la

partie réelle sur cette plage fréquentielle est égale à 6.30, avec un écart-type associé égal à 0.07.

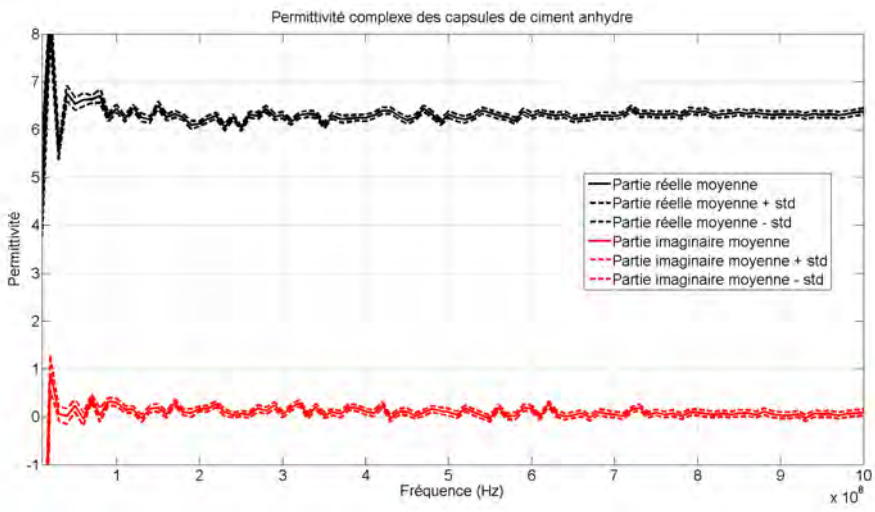


FIGURE 4.11 – Permittivité complexe moyenne mesurée sur trois capsules de ciments anhydres sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

La mesure de porosité ne pouvant être effectuée par pesée hydrostatique dans l'eau au risque d'initier l'hydratation de l'échantillon, on remplace l'eau par de l'isopropanol, supposé inerte en présence de ciment. Afin de s'assurer de l'homogénéité de la répartition des pores dans les capsules, celles-ci sont découpées et une mesure de porosité est effectuée sur chacun des fragments formés. Les matériaux poreux sont placés dans la solution d'isopropanol jusqu'à la stabilisation de leur masse et donc leur complète saturation. La Figure 4.12 présente trois capsules de ciment anhydre disposées aux côtés des fragments en cours de saturation dans l'isopropanol.

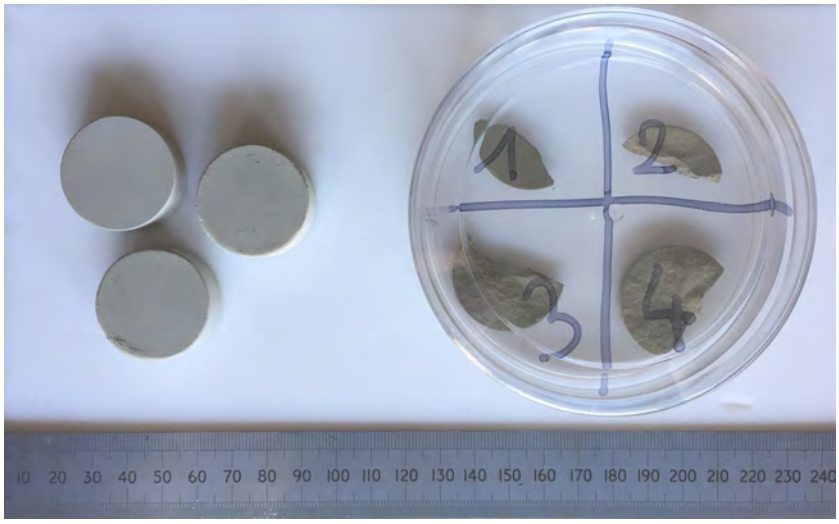


FIGURE 4.12 – Capsules de ciment anhydre (gauche) et saturation des fragments dans l'isopropanol (droite).

La porosité est alors calculée par pesée des échantillons secs, saturés, et dans l'isopro-

panol par,

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{hydro}} \tag{4.8}$$

La fraction d'air dans les capsules est déduite avec $f_g = \phi = 24.3\% \pm 0.9\%$. Le système étudié ne comportant qu'une phase solide et qu'une phase gazeuse, la fraction de ciment solide est donnée par $f_s = 1 - f_g$.

Schémas d'homogénéisation pour le calcul de la permittivité de l'anhydre

La connaissance de la permittivité diélectrique macroscopique de l'échantillon de ciment ainsi que de la fraction des phases dans le volume total peut être utilisée pour identifier la permittivité de la phase solide, présente de façon résiduelle dans toute pâte de ciment, mortier ou béton, par application d'une démarche d'homogénéisation. Le choix du modèle pour décrire la morphologie des échantillons créés (on se contentera dorénavant des modèles de Bruggeman ou de Maxwell-Garnett), conditionne la permittivité de l'anhydre calculée. Dans le cadre de l'application d'un schéma de Bruggeman, ne disposant pas d'information *a priori* sur la forme des phases solide et gazeuse, celles-ci sont choisies sphériques. Concernant le modèle de Maxwell-Garnett et compte tenu de la faible fraction d'air au côté de celle de solide, l'anhydre est défini comme la matrice hôte d'une microstructure dans laquelle des inclusions sphériques d'air sont dispersées. La Figure 4.13 schématise les deux approches envisagées en terme de géométries modélisées.

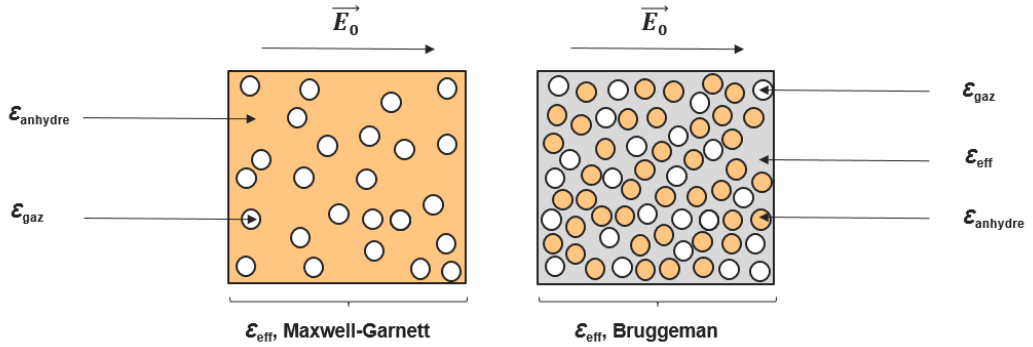


FIGURE 4.13 – Géométries modélisées dans le cadre de l'estimation de la permittivité du ciment anhydre.

L'équation de Bruggeman réduite au cas d'un système à deux phases solide et gazeuse sphériques de permittivité ϵ_s et ϵ_g, permet de calculer la grandeur effective du matériau ϵ_{eff} par,

$$\sum_{k=s,g} f_k \frac{\epsilon_k - \epsilon_{eff}}{\epsilon_k + 2\epsilon_{eff}} = 0 \tag{4.9}$$

De même, l'équation de Maxwell-Garnett est définie par,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_s}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_s} = f_g \frac{\epsilon_g - \epsilon_s}{\epsilon_g + 2\epsilon_s} \tag{4.10}$$

En supposant connues la permittivité de l'air ($\epsilon_g = 1$), la permittivité effective ($\epsilon_{mesure} = 6.30 \pm 0.07$) et la fraction des phases ($f_g = 0.243 \pm 0.009$, $f_s = 1 - f_g$), l'équation de Bruggeman et celle de Maxwell-Garnett peuvent être résolues pour calculer la permittivité de la phase solide. Supposant une distribution gaussienne de la permittivité macroscopique ainsi que de la porosité de l'échantillon autour de leur valeur moyenne respective, on applique un processus de propagation de l'incertitude selon la méthode de Monte-Carlo sur la valeur prise par ces deux paramètres pour estimer leur impact sur la distribution de la permittivité de la phase solide. Un total de 10000 tirages des deux paramètres issus de mesures indépendantes et dont la distribution est présentée Figure 4.14) permet de construire l'histogramme présenté Figure 4.15. On y note l'allure gaussienne de la permittivité de la phase anhydre calculée, avec des valeurs moyennes $\epsilon_{s,B} = 9.00 \pm 0.26$ et $\epsilon_{s,MG} = 8.71 \pm 0.22$ selon les deux schémas d'homogénéisation de Bruggeman ou Maxwell-Garnett, respectivement. La proximité des résultats obtenus pour les deux schémas s'explique par la faible fraction volumique d'une des phases par rapport à l'autre (cf. Chapitre 3). On note que compte tenu de l'incertitude associée aux permittivités calculées, aucune distinction ne peut être faite entre les résultats obtenus par ces deux schémas. On prendra dans la suite de l'étude la valeur $\epsilon_{anhydre} = 9.0 \pm 0.3$.

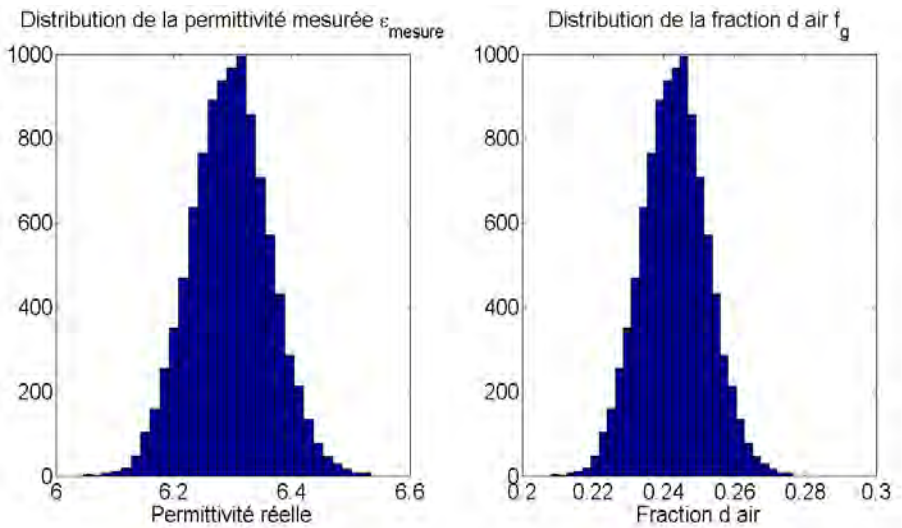


FIGURE 4.14 – Distribution des valeurs de permittivité des paramètres ϵ_{mesure} et f_g.

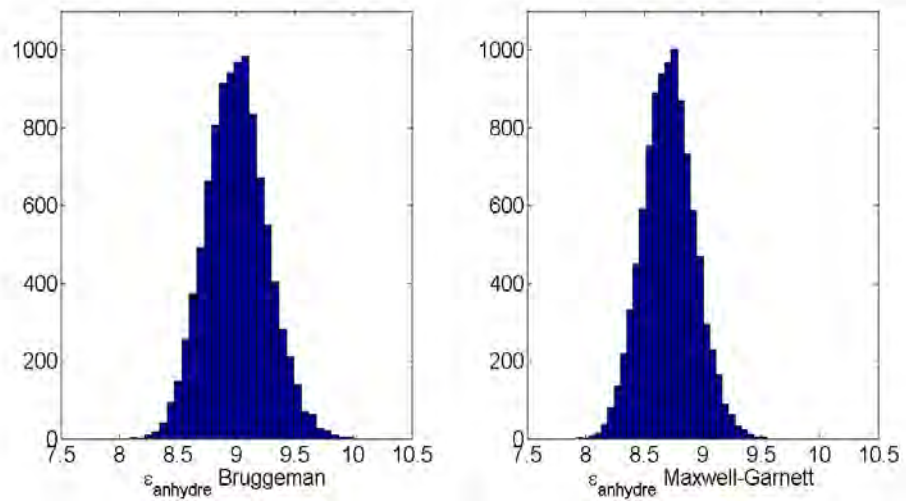


FIGURE 4.15 – Distribution des valeurs de permittivité de l'anhydre selon les schémas d'homogénéisation de Bruggeman et Maxwell-Garnett.

4.3.4 Permittivité de la portlandite

Caractérisation de la permittivité et de la porosité des échantillons

De la même manière que pour la caractérisation du ciment anhydre, des pastilles sont formées à partir de poudre de $Ca(OH)_2$ pur dans le but de déterminer la permittivité des grains de portlandite à partir d'un mélange biphasique air-solide. La mesure par sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme a= 1.2 mm répétée à trois positions différentes sur trois échantillons permet d'obtenir les spectres de permittivité moyens présentés Figure 4.16.

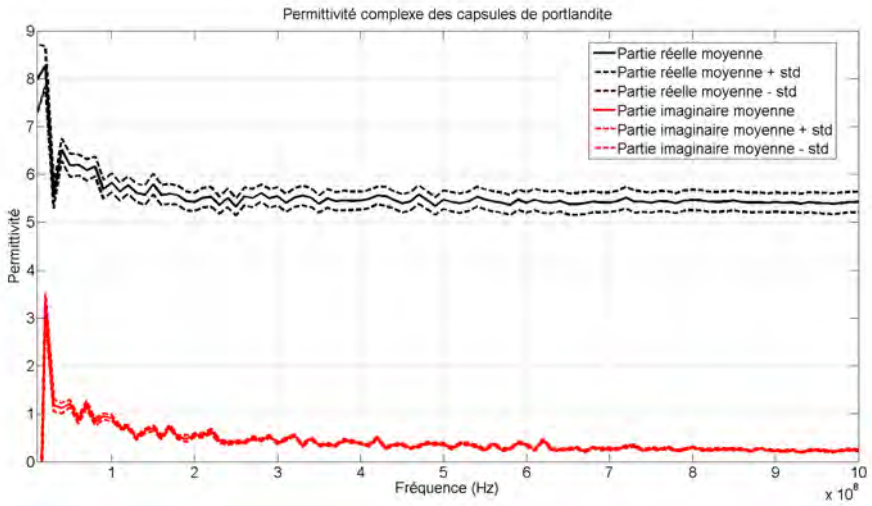


FIGURE 4.16 – Permittivité complexe moyenne mesurée à trois positions différentes et pour trois capsules de portlandite sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz].

On observe une déviation non négligeable des parties réelle et imaginaire pour des fréquences inférieures à 100 MHz. Pour une utilisation comme donnée d'entrée de modèles

d'homogénéisation, la permittivité macroscopique des capsules est prise égale à la valeur moyennée sur la plage [100MHz ;1GHz] au sein de laquelle la grandeur apparaît constante avec $\epsilon_{mesure} = 5.6 \pm 0.2$. La partie imaginaire, très faible sur cette même plage, sera négligée dans l'estimation de la propriété de la portlandite.
La porosité des échantillons conçus est obtenue par pesée de fragments des pastilles à l'état sec, après immersion dans de l'isopropanol jusqu'à saturation totale puis finalement dans des conditions hydrostatiques. On relève alors une fraction d'air dans le matériau hétérogène $f_g = 20.2\% \pm 0.5\%$.

Calcul par homogénéisation de la permittivité de la portlandite

Cas de particules solides sphériques

La porosité et la permittivité effective des pastilles poreuses de portlandite déterminées, une démarche d'homogénéisation peut être appliquée pour calculer la permittivité de la phase solide de la même manière que lors de l'étude du ciment anhydre. Une démarche de Monte-Carlo est appliquée pour propager l'incertitude associée aux paramètres mesurés jusqu'à la propriété recherchée. Un total de 10000 tirages des deux paramètres encore une fois supposés décorrélés et dont la distribution est présentée Figure 4.17, permet de construire l'histogramme de la permittivité de la portlandite Figure 4.18. La valeur moyenne selon le modèle de Bruggeman pour des inclusions sphériques est finalement $\epsilon_{s,B} = 7.38 \pm 0.34$. Selon celui de Maxwell-Garnett, en supposant également le cas d'inclusions de portlandite sphériques, la permittivité calculée est $\epsilon_{s,MG} = 7.24 \pm 0.32$.

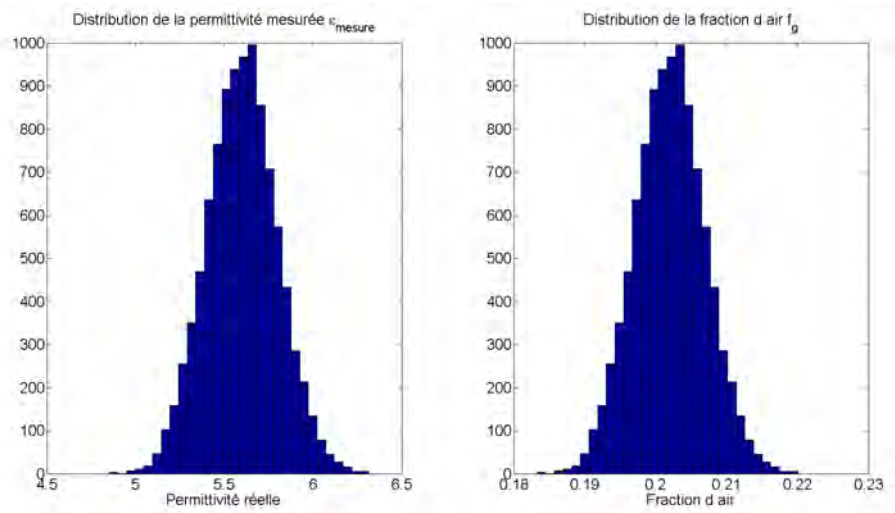


FIGURE 4.17 – Distribution des valeurs de permittivité des paramètres ϵ_{mesure} et f_g.

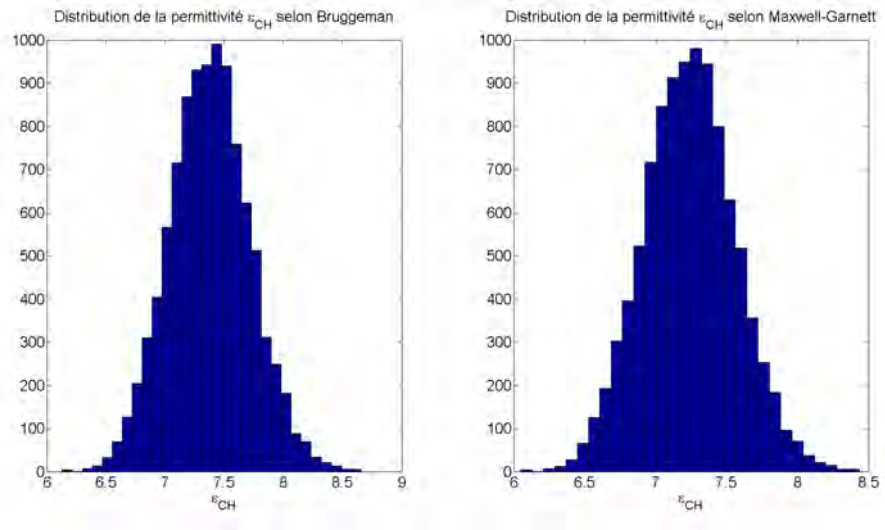


FIGURE 4.18 – Distribution des valeurs de permittivité de la portlandite selon les schémas d'homogénéisation de Bruggeman et Maxwell-Garnett.

Cas de particules solides oblates

La morphologie plane des particules de portlandite décrite Section 4.2 peut être considérée lors du calcul de leur permittivité intrinsèque au travers du rapport d'aspect des inclusions modélisées. Pour étudier l'effet de celui-ci dans le processus appliqué, on se propose de répéter la démarche pour le cas d'inclusions de solide oblates au rapport d'aspect $a_r = 0.1$ dans le modèle de Bruggeman. Le schéma de Monte-Carlo est donc répété et la permittivité de la portlandite calculée devient $\epsilon_{s,B} = 7.35 \pm 0.33$. On note alors une influence négligeable par rapport à la permittivité calculée pour le cas d'inclusions sphériques à savoir, $\epsilon_{s,B} = 7.38 \pm 0.34$. Néanmoins, dans un souci de fidélité à la morphologie des particules de portlandite, leur forme dans la modélisation de la pâte de ciment sera supposée oblate et leur permittivité prise égale à $\epsilon_{CH} = 7.4 \pm 0.3$.

4.3.5 Permittivité du gel de C-S-H

Présentation de la démarche mise en oeuvre

La détermination de la permittivité du gel de C-S-H est complexifiée par la difficulté à isoler ce composant de la pâte cimentaire dans un volume suffisamment élevé pour permettre une mesure par sonde coaxiale ouverte. La démarche à appliquer est d'autant moins triviale que la composition de cet élément varie tout au long de la réaction d'hydratation [137] mais également en fonction des conditions initiales d'hydratation (rapport eau sur liant, arrangement local des phases anhydres, etc.). Parmi les différents processus de synthèse de gel de C-S-H existants (réaction pouzzolanique, etc. [138]), celui retenu dans le cadre de l'étude consiste en l'hydratation d'une phase de C_3S pure de structure monoclinique [139] (majoritairement présente dans la composition des ciments commer-

ciaux), en présence ou non d'une phase de portlandite. Comme présenté Section 4.2.2, la réaction du C_3S avec l'eau entraîne la formation de gel de C-S-H et de portlandite. Une telle réaction permet la fabrication d'échantillons poreux de plusieurs centimètres cubes présentant une phase solide hétérogène contenant une phase amorphe de C-S-H et de la portlandite, dont les caractéristiques électromagnétiques ont pu être étudiées précédemment. Il devient alors concevable d'identifier la permittivité du gel de C-S-H à partir d'une mesure de la grandeur électromagnétique effective et d'une combinaison de lois d'homogénéisation, en supposant connues la permittivité de la portlandite et la fraction de chaque phase dans le volume total (identifiée par porosimétrie et analyse quantitative de spectres de Diffraction par Rayons X - DRX).
Dans la suite de l'étude, le gel de C-S-H, bien que poreux, sera observé à l'échelle à laquelle sa morphologie peut être décrite comme homogène. Les pores de gel, de taille nanométrique, et la microstructure en resteront inchangés lors d'un processus de séchage à des températures inférieures à $60°C$ [140], évitant toute modification de la morphologie et des propriétés diélectriques intrinsèques.
Avec pour objectif de s'affranchir de la présence de C_3S résiduel après réaction, les rapports eau sur liant seront pris volontairement élevés (0.42, 0.6 et 0.8). Dans la suite de l'étude, différentes fractions massiques de chaque réactif solide seront également choisies dans le but d'influer celle des produits tout en respectant la stoechiométrie de l'équation d'hydratation (100 wt% C_3S – 0 wt% CH, 90 wt% C_3S – 10 wt% CH, 80 wt% C_3S – 20 wt% CH). La démarche de synthèse et de caractérisation envisagée est détaillée pour une formulation d'échantillon Figure 4.19.

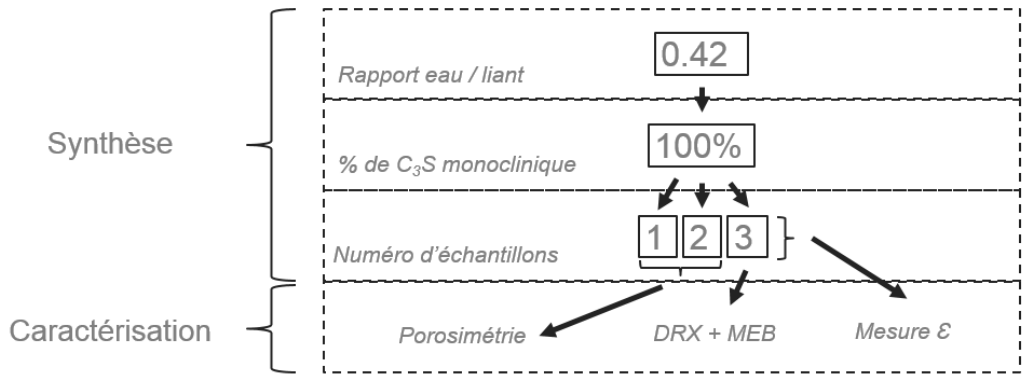


FIGURE 4.19 – Démarche de synthèse d'un échantillon au rapport eau sur liant de 0.42 avec 100 wt% de C_3S dans la phase anhydre.

Synthèse des échantillons

Le protocole expérimental de synthèse des échantillons consiste en un mélange de 20 g d'anhydre et d'eau pure coulé dans un réceptacle cylindrique en plastique d'environ 20 cL et scellé. Les échantillons sont synthétisés à trois reprises pour évaluer la reproductibilité

du protocole de mélange. Le tableau 4.6 récapitule l'ensemble des mélanges à base de C_3S effectués. Les matériaux y sont classés selon leur rapport eau sur liant et selon la fraction de C_3S anhydre dans le volume de réactif solide. On utilisera dans la suite de l'étude la terminologie M-E/C-f_{C_3S} (M désignant la forme monoclinique du C_3S) pour distinguer chaque formulation.

Table 4.6 – Récapitulatif de l'ensemble des échantillons à base de C_3S fabriqués ainsi que de leur formulation respective.

Nom	E/C	Quantité	C_3S (wt%)	$Ca(OH)_2$ (wt%)	C_3S (g)	$Ca(OH)_2$ (g)	H_2O (g)
M08100	0.8	3	100	0	11.11	0.00	8.89
M0890	0.8	3	90	10	10.47	1.16	8.37
M0880	0.8	3	80	20	9.76	2.44	7.80
M06100	0.6	3	100	0	12.50	0.00	7.50
M0690	0.6	3	90	10	11.69	1.30	7.01
M0680	0.6	3	80	20	10.81	2.70	6.49
M0670	0.6	3	70	30	9.86	4.23	5.92
M042100	0.42	3	100	0	14.08	0.00	5.92

Pour chaque synthèse, le protocole expérimental suivant est appliqué :

1. Une masse d'eau pure nécessaire au mélange est pesée grâce à une balance de précision 0.01 g.
2. La quantité d'élément solide minoritaire en terme de masse est pesée puis ajoutée.
3. L'élément majoritaire est ajouté dans le même réceptacle.
4. Une étape d'homogénéisation des phases solides est réalisée à l'aide d'une spatule.
5. Le volume d'eau est rapidement introduit puis mélangé aux phases solides pendant un temps contrôlé de 1 min 30 s.
6. Le coulis formé est encapsulé.

Tous les échantillons fabriqués sont finalement installés au sein d'un réacteur en verre (Figure 4.20) et un flux d'azote est appliqué au travers de l'enceinte pendant un minimum de 10 minutes pour garantir la neutralité du gaz présent dans l'environnement et éviter ainsi tout processus de carbonatation durant le temps de cure de 90 jours. Une coupelle d'eau pure est également présente au sein des réacteurs pour saturer l'environnement en eau et limiter tout phénomène de séchage.

FIGURE 4.20 – Réacteur contenant les échantillons synthétisés pendant leur cure en milieu inerte.

Mesure de la permittivité complexe des échantillons

Après un temps de cure de 90 jours, les échantillons cylindriques synthétisés sont démoulés et la planéité de leurs surfaces brutes de décoffrage permet pour la plupart une mesure de la permittivité complexe grâce à la sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 1.2$ mm. Celle-ci est effectuée à deux reprises sur les deux faces opposées de chacun des trois échantillons de même formulation, à l'état saturé. Les mesures effectuées, les échantillons sont stockés sous un flux d'azote au sein d'un réacteur afin d'éviter tout phénomène de carbonatation susceptible de modifier leur composition et leur morphologie. Les Figures 4.21 et 4.22 présentent les parties réelle et imaginaire acquises sur la gamme de fréquence [100 MHz ; 1 GHz] pour trois formulations de rapports eau sur liant différents.

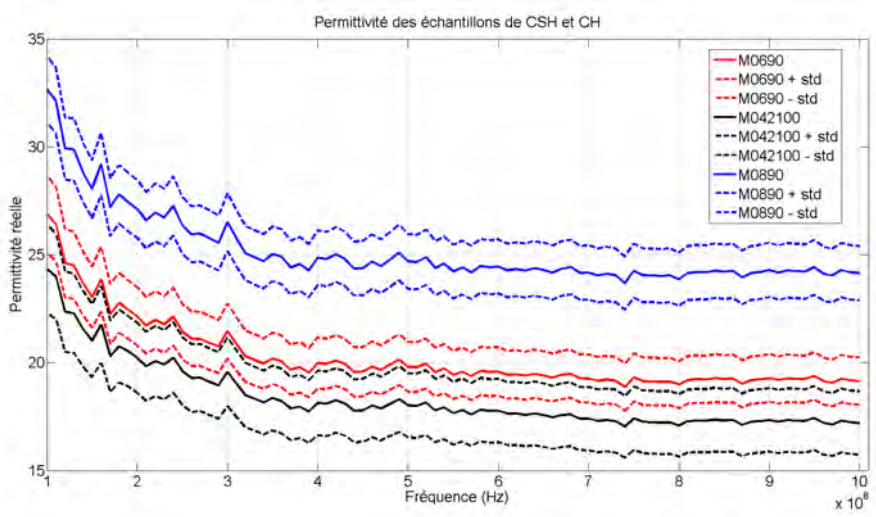


FIGURE 4.21 – Permittivité réelle moyenne mesurée sur les échantillons de C-S-H et CH sur la plage fréquentielle [100 MHz ; 1 GHz] avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm.

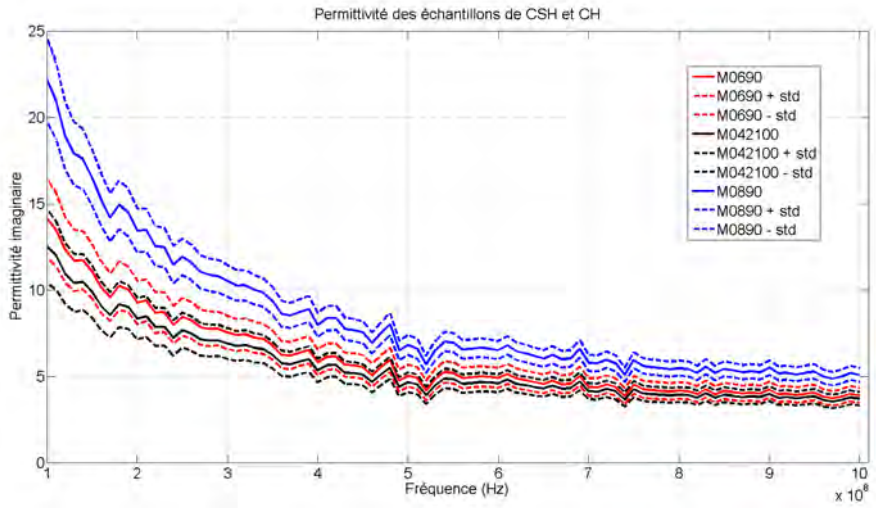


FIGURE 4.22 – Permittivité imaginaire moyenne mesurée sur les échantillons de C-S-H et CH sur la plage fréquentielle [100 MHz ; 1 GHz] avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm.

On remarque une forte dépendance fréquentielle de la partie imaginaire mais également de la partie réelle de la permittivité des échantillons. L'augmentation aux plus basses fréquences s'explique entre autres par le caractère saturé en solution interstitielle des échantillons et donc par la forte fraction volumique de liquide conducteur dans leur volume total.

En conclusion, la permittivité macroscopique identifiée sur chacun des matériaux formés est de nature complexe, à forte dépendance fréquentielle, et sera sujette dans les sections suivantes à une démarche d'homogénéisation complexe et en fréquence afin d'en extraire la valeur de permittivité du gel de C-S-H.

Caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés

Afin d'identifier la nature exacte ainsi que la répartition de chacune des phases présentes dans les matériaux formés au moment de la mesure électromagnétique, un ensemble de caractérisations de leurs propriétés physico-chimiques est réalisé. Les données extraites permettent d'alimenter les modèles d'homogénéisation en terme de répartition des phases présentes afin d'en extraire la permittivité du gel de C-S-H.

Mesure de porosité

La mesure de porosité des échantillons synthétisés est effectuée selon un procédé de porosimétrie à l'eau. Après une pesée hydrostatique des échantillons saturés, une partie d'entre eux est séchée dans un dessiccateur placé en étuve à $55°C$ (afin d'éviter la détérioration des matériaux), contenant du gel de silice pour l'absorption de la vapeur d'eau et de l'hydroxyde de sodium en poudre pour l'absorption de dioxyde de carbone responsable de la carbonatation des échantillons. La pesée des échantillons après stabilisation de leur masse

et donc à l'état sec (porosité capillaire vide de solution interstitielle), permet le calcul de la porosité. Les valeurs mesurées pour deux des trois échantillons synthétisés et pour six des huit formulations présentées précédemment sont résumées Table 4.7.

TABLE 4.7 – Résultats de la campagne de mesure de porosité à l'eau sur les échantillons synthétisés.

Échantillon	Rapport E/C	Porosité à l'eau
M08100-1	0.8	48.9%
M08100-2	0.8	48.4%
M0890-1	0.8	47.7%
M0890-2	0.8	47.8%
M0880-1	0.8	46.3%
M0880-2	0.8	45.9%
M06100-1	0.6	Endommagé en manipulation
M06100-2	0.6	Endommagé en manipulation
M0690-1	0.6	38.4%
M0690-2	0.6	38.4%
M0680-1	0.6	Endommagé en manipulation
M0680-2	0.6	Endommagé en manipulation
M0670-1	0.6	39.0%
M0670-2	0.6	38.8%
M042100-1	0.42	28.9%
M042100-2	0.42	29.9%

On note une augmentation cohérente de la porosité avec la quantité d'eau ajoutée lors de la synthèse et donc du rapport eau sur liant. Par ailleurs, la faible dispersion des valeurs de porosité atteste de la reproductibilité du protocole de synthèse des matériaux.

Caractérisation des différentes phases présentes par DRX

La diffraction par rayons X (DRX) des échantillons synthétisés permet d'estimer la nature ainsi que la fraction de chaque phase produite lors de l'hydratation du C_3S. Lors d'un tel essai, l'échantillon réduit à l'état de poudre est soumis à un rayonnement X monochromatique dirigé vers la surface du matériau avec un angle θ. La diffraction ou non du rayonnement sur les plans cristallographiques des éléments constituant l'échantillon en fonction de l'angle θ est enregistrée et corrélée à une distance entre les plans atomiques des constituants de l'échantillon selon la loi de Bragg,

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{4.11}$$

Avec n, l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement émis et d la distance interréticulaire, intrinsèque à chaque maille cristallographique. Le motif des diffractogrammes représentant l'amplitude diffractée en fonction de l'angle d'incidence du

rayonnement X permet finalement, par comparaison avec des bases de données, d'identifier chaque espèce présente dans l'échantillon étudié. La fraction volumique des éléments présents est, quant à elle, effectuée par application d'un modèle mathématique de Rietvield et d'une quantification par standard externe reposant sur l'utilisation d'un échantillon standardisé (ici de rutile) pour la quantification des phases cristallines et d'une analyse thermogravimétrique complémentaire pour la quantification des phases amorphes, ici constituées quasi exclusivement du gel de C-S-H [141]. Dans le cadre de l'étude, cette méthode permet donc de quantifier la portlandite et le gel de C-S-H créés, mais également le taux d'anhydre résiduel ainsi que d'éventuelles traces de calcite, résultat de la carbonatation de la surface des échantillons à l'air libre. Le protocole expérimental est appliqué à un échantillon de chaque formulation. Les échantillons sont dans un premier temps découpés en fines tranches (2 mm d'épaisseur) à l'aide d'une scie circulaire puis plongés dans un bain d'isopropanol pendant une durée de 7 jours. Cette étape clé permet l'arrêt de la réaction d'hydratation par remplacement de la solution interstitielle occupant l'espace poreux de la microstructure par de l'isopropanol, inerte avec les réactifs encore présents. Les échantillons sont ensuite placés sous vide dans un dessiccateur pour une durée de 48h afin d'extraire des pores le solvant très volatil et procéder ainsi au séchage des matériaux. La Figure 4.23 présente les différents fragments lors de l'étape d'échange de solvant dans l'isopropanol (gauche) et de séchage en dessiccateur (droite).

FIGURE 4.23 – Échange de solvant des échantillons dans l'isopropanol (gauche) et séchage en dessiccateur (droite).

Les fragments sont finalement réduits à l'état de poudre dans un mortier d'agate et tamisés à 40 µm. Cette poudre est alors analysée par diffraction aux rayons X (dispositif D8 Brucker Advance diffractometer avec une géométrie Bragg-Brentano et une source de radiation Cu Kα) et une quantification massique des phases est effectuée. La répartition volumique de chaque constituant, présentée Table 4.8 en pourcentage volumique (vol%), est finalement obtenue à partir des fractions massiques calculées et des masses volumiques respectives de chaque espèce.

TABLE 4.8 – Quantification des phases dans le solide par processus de Rietveld.

Échantillon	CH (vol%)	$CaCO_3$ (vol%)	C-S-H (vol%)	C_3S (vol%)
M08100-1	28	0	71	1
M0890-1	34	2	64	1
M0880-1	37	2	60	0
M06100-1	27	0	70	3
M06100-2	27	0	70	3
M0690-1	32	1	65	1
M0680-1	37	2	60	1
M0680-2	36	2	60	1
M042100-1	23	0	70	7

On remarque une très faible quantité de calcite ($CaCO_3$) et d'anhydre résiduel dans la totalité des échantillons, témoignant non seulement d'une carbonatation négligeable dans les matériaux mais également de la quasi totale consommation du C_3S lors de la réaction d'hydratation.

Analyse morphologique au microscope électronique à balayage

Disposant d'informations concernant la nature et la fraction volumique des phases présentes dans les échantillons créés, on cherche dorénavant à connaître la morphologie de leur microstructure afin d'adapter la combinaison de schémas d'homogénéisation à construire en conséquence. Ainsi, après une étape de polissage de leur surface, plusieurs fragments d'échantillons de différentes formulations sont observés au microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 4.24 présente la surface d'un échantillon au rapport eau sur liant de 0.6 (M06100) au grossissement x1000.

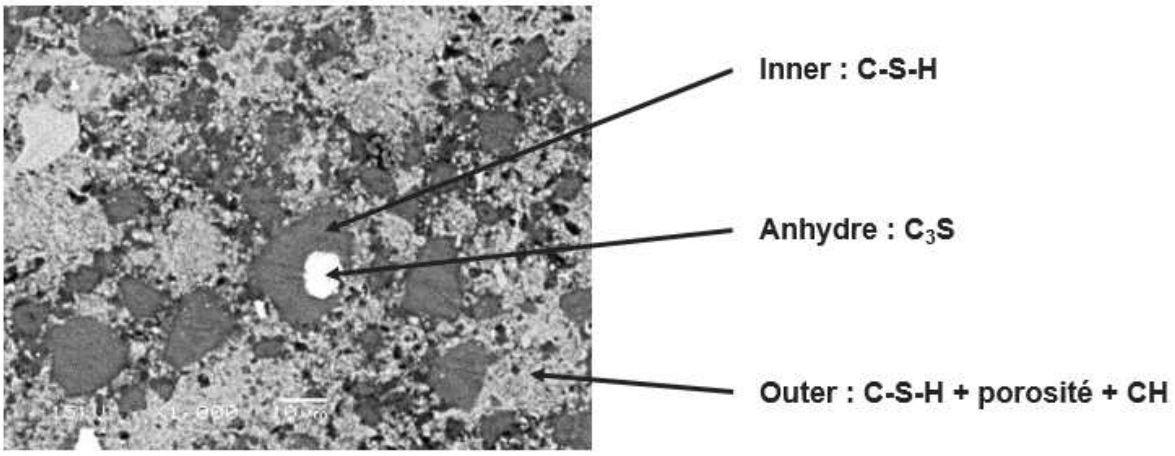


FIGURE 4.24 – Image MEB x1000, 15kV, de la surface d'un échantillon M06100 ($E/C = 0.6$) (mode des électrons rétrodiffusés).

On note la présence d'un îlot blanc correspondant au liant anhydre non consommé entouré d'une zone sombre d'inner, ainsi qu'un nombre conséquent d'autres surfaces d'inner également constituées de gel de C-S-H et dispersées au sein de l'outer (zone gris claire), où se concentrent portlandite, gel de C-S-H et porosité capillaire.

Calcul des fractions de chaque phase

Lors du calcul de la permittivité du gel de C-S-H, on néglige la présence résiduelle et l'influence de la calcite ($CaCO_3$) ainsi que de l'anhydre (C_3S). Pour ce faire, la fraction des phases de gel de C-S-H et de portlandite déterminée par DRX (f_{DRX}) est rapportée à un volume constitué uniquement de ces deux espèces selon l'équation,

$$f_{finale} = \frac{f_{DRX}}{1 - f_{CaCO_3} - f_{C_3S}} \tag{4.12}$$

On considère alors la répartition des phases solides décrites Table 4.9.

TABLE 4.9 – Quantification des phases dans le solide retenue pour le calcul de la permittivité du gel de C-S-H.

Échantillon	CH (vol%)	C-S-H (vol%)
M08100	28	72
M0890	34	66
M0880	38	62
M0690	33	67
M0670	43	57
M042100	25	75

Calcul de la permittivité du gel de C-S-H par homogénéisation

La nature, la répartition et la morphologie des phases présentes dans les échantillons créés nous permettent dorénavant, et à l'instar de l'étude des capsules de ciment et de portlandite, d'appliquer un processus d'homogénéisation à partir d'une mesure de la permittivité macroscopique, afin de déduire la propriété diélectrique inconnue du gel de C-S-H. La permittivité de cette phase, bien qu'intrinsèquement poreuse et contenant de l'eau, sera supposée réelle et constante sur la gamme de fréquence étudiée. Cette hypothèse se justifie par le caractère chimiquement lié des molécules d'eau présentes au sein des feuillets de C-S-H, lui conférant des propriétés diélectriques proches de celles d'un solide [104]. Malgré une connaissance *a priori* de la morphologie globale de la microstructure étudiée obtenue par observations au microscope électronique à balayage, plusieurs géométries et plusieurs schémas d'homogénéisation peuvent être adoptés pour lier propriétés microscopiques et propriété effective. Chacune des configurations proposées repose alors sur plusieurs hypothèses, à savoir :

- Le gel de C-S-H, qu'il soit présent dans l'inner ou l'outer, est considéré comme une phase homogène dont la permittivité intrinsèque reste identique quelle que soit la formulation considérée.
- La porosité de l'inner est supposée nulle. A ce titre, cette phase peut être considérée comme exclusivement constituée de gel de C-S-H.
- L'ensemble de la porosité est répartie au sein de l'outer. Cette phase contient alors une part de gel de C-S-H ainsi que la porosité capillaire. La portlandite sera considérée ou non, suivant la morphologie adoptée, comme constituante de cette phase ou comme phase à part entière.
- Le volume occupé par l'inner, lorsque l'hydratation est totale, est égal au volume occupé par les particules d'anhydre au moment de l'initiation de la réaction d'hydratation.

Première morphologie modélisée et schémas d'homogénéisation associés

Parmi les différentes représentations possibles, on se propose dans un premier temps de modéliser la microstructure des matériaux comme un ensemble de sphères de gel de C-S-H (inner) et de particules oblates de portlandite, aléatoirement orientées et mélangées avec une phase hétérogène constituée de gel de C-S-H et de pores (outer). Les mesures de permittivité effective ayant été effectuées sur des échantillons saturés en eau, la porosité peut être assimilée à une phase de solution interstitielle. Une représentation de la morphologie modélisée dans le processus d'homogénéisation est présentée Figure 4.25. Une spécificité de cette représentation consiste à traiter la portlandite comme une phase inclusionnaire entourée, comme l'inner, par la matrice d'outer. Ce choix arbitraire sera confronté par la suite à une configuration pour laquelle la portlandite sera considérée comme un phase constituante de l'outer.

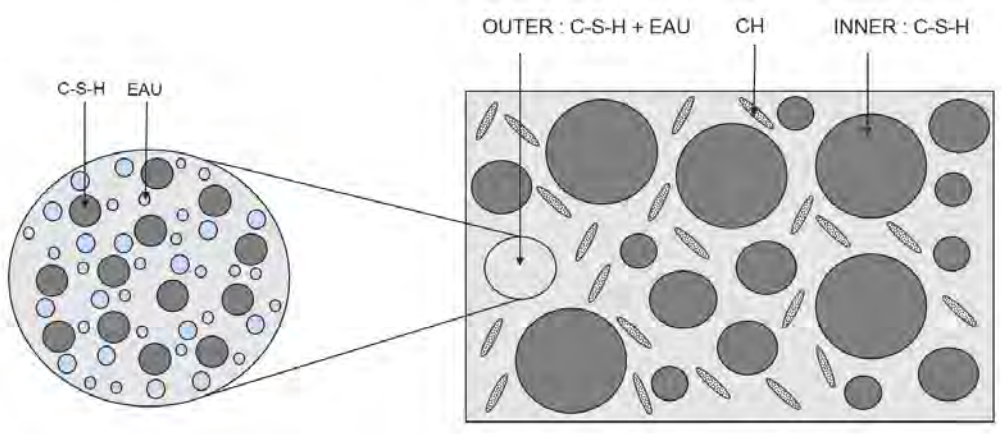


FIGURE 4.25 – Première morphologie modélisée pour l'évaluation de la permittivité du gel de C-S-H.

Le processus d'homogénéisation consiste ici en une remontée des échelles en deux étapes, à savoir :

1. Le calcul de la permittivité effective de l'outer constitué de gel de C-S-H et d'eau, ϵ_{outer}, selon un schéma de Bruggeman ou de Maxwell-Garnett.

2. Le calcul de la permittivité effective finale ϵ_{eff} par dispersion des particules sphériques de gel de C-S-H (inner) et des particules oblate de portlandite dans une matrice de permittivité ϵ_{outer} selon un modèle de type Maxwell-Garnett ou bien comme le mélange des phases d'inner, d'outer et de portlandite selon un modèle de Bruggeman.

L'utilisation d'une telle géométrie suppose connue la répartition de la quantité totale de gel de C-S-H entre la phase d'inner et d'outer. Afin de déterminer la fraction comprise dans chacune, on s'appuie sur l'hypothèse émise précédemment concernant d'une part le remplacement du volume occupé par les particules d'anhydre par les îlots d'inner au fur et à mesure de l'hydratation et d'autre part la totale consommation de l'anhydre. Ce faisant, on utilise le modèle de Powers [142] permettant une description de l'évolution de la fraction d'anhydre f_a dans une pâte de ciment, en fonction du degré d'hydratation α et du rapport eau sur liant E/C selon,

$$f_a = \frac{0.32(1-\alpha)}{E/C + 0.32} \tag{4.13}$$

On suppose alors la fraction volumique d'inner créée comme égale à la fraction d'anhydre au moment de l'initiation de la réaction ($\alpha = 0$) avec,

$$f_{inner} = \frac{0.32}{E/C + 0.32} \tag{4.14}$$

La fraction d'outer dans le volume total est alors donnée par $f_{outer} = 1 - f_{CH} - f_{inner}$, avec f_{CH} la fraction de portlandite dans le volume élémentaire représentatif donnée par DRX.

Finalement, les répartitions et caractéristiques de chaque phase et pour les deux étapes d'homogénéisation sont déduites et présentées Table 4.10 pour le calcul de la permittivité de l'outer ϵ_{outer} (première étape d'homogénéisation) et Table 4.11 pour le calcul de la permittivité macroscopique ϵ_{eff} (deuxième étape d'homogénéisation). Avant une étude consacrée à l'influence de la forme des inclusions de pores sur la permittivité effective, celle-ci sera dans un premier temps supposée sphérique (rapport d'aspect $a_r = 1$).

TABLE 4.10 – Caractéristiques associées à chaque constituant dans le cadre de la première étape de l'homogénéisation (calcul de ϵ_{outer}).

Outer		
Phase	C-S-H	Solution
Fraction	$1 - \phi/f_{outer}$	ϕ/f_{outer}
Permittivité	ϵ_{CSH}	$\epsilon_{solution}$
Rapport d'aspect a_r	1	1

TABLE 4.11 – Caractéristiques associées à chaque constituant dans le cadre de la deuxième étape de l'homogénéisation (calcul de ϵ_{eff}).

Inner, portlandite et outer			
Phase	Inner	CH	Outer
Fraction	f_{inner}	f_{CH}	f_{outer}
Permittivité	ϵ_{CSH}	$\epsilon_{CH} = 7.4$	ϵ_{outer}
Rapport d'aspect	1	0.1	1

Calcul par optimisation de la permittivité du gel de C-S-H

Algorithme d'optimisation de la permittivité du gel

La permittivité effective émanant du processus d'homogénéisation présenté doit, si celui-ci est représentatif d'une certaine réalité expérimentale, tendre vers les mesures de permittivité obtenues par sonde coaxiale ouverte sur les différents échantillons synthétisés. Or, demeurent au sein de ce schéma, deux inconnues que sont la permittivité du gel de C-S-H et la conductivité des solutions interstitielles (utilisées pour calculer l'évolution fréquentielle de la permittivité du liquide selon le modèle de Debye). Afin d'identifier ces propriétés, un algorithme d'optimisation reposant sur la méthode des moindres carrés est créé pour calculer une valeur de permittivité du gel et de conductivité du liquide minimisant l'écart quadratique entre les permittivités effectives complexes mesurées et celles calculées selon le processus d'homogénéisation, à chaque fréquence de la gamme [100 MHz ; 1 GHz].
Par respect de la première hypothèse évoquée Section 4.3.5, l'algorithme construit permet d'identifier une permittivité optimisée du gel unique pour toutes les formulations d'échantillon. La conductivité de la solution calculée, quant à elle, reste variable d'une formulation de matériau à une autre. La sortie de l'algorithme consiste alors en une valeur de permittivité du gel de C-S-H et trois valeurs de conductivité correspondant aux conductivités des trois solutions interstitielles des trois matériaux.

Bornes des paramètres à optimiser

Un faible temps de calcul est observé pour des conditions aux limites sur la valeur de permittivité recherchée définies par les bornes inférieures et supérieures $\epsilon_{CSH}^{min} = 2$ et

$\epsilon_{CSH}^{max} = 20$. On note une invariabilité des résultats obtenus lors de l'élargissement de cette gamme de permittivité. De la même manière, les conductivités limites des solutions interstitielles sont choisies égales à $\sigma_{solution}^{min} = 0.2$ S/m et $\sigma_{solution}^{max} = 5$ S/m.

Modèles utilisés au sein de l'algorithme

Dans le cadre de la morphologie modélisée décrite, la permittivité du gel de C-S-H et la conductivité des solutions sont optimisées pour une succession de deux homogénéisations (un schéma de Bruggeman ou de Maxwell-Garnett suivi d'un schéma de Bruggeman ou de Maxwell-Garnett) pour les échantillons M042100, M0690 et M0890. La diversité des rapports eau sur liant permet ici de couvrir un large panel de conditions d'hydratation. Les Figures 4.26, 4.27 et 4.28 présentent, au côté des grandeurs mesurées, l'évolution fréquentielle des permittivité effectives calculées avec les paramètres optimisés, pour une succession de deux modèles de Bruggeman.

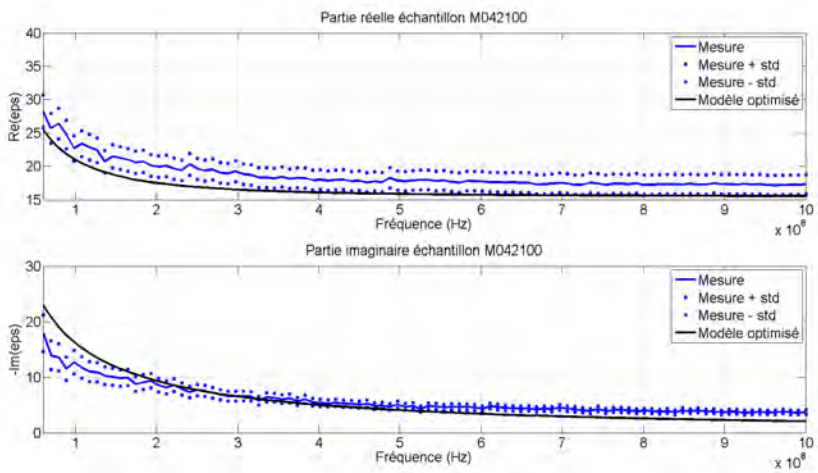


FIGURE 4.26 – Permittivité mesurée sur les échantillons M042100 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M042100} = 1.18$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 11.0%.

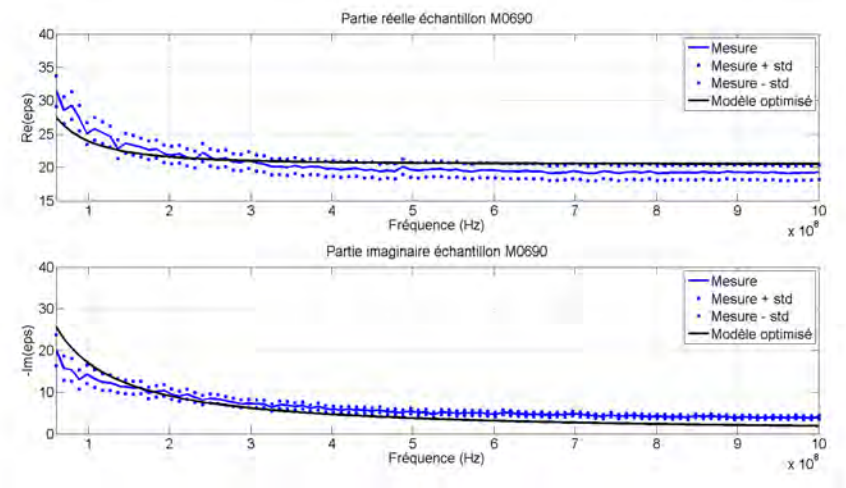


FIGURE 4.27 – Permittivité mesurée sur les échantillons M0690 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M0690} = 0.69$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 6.0%.

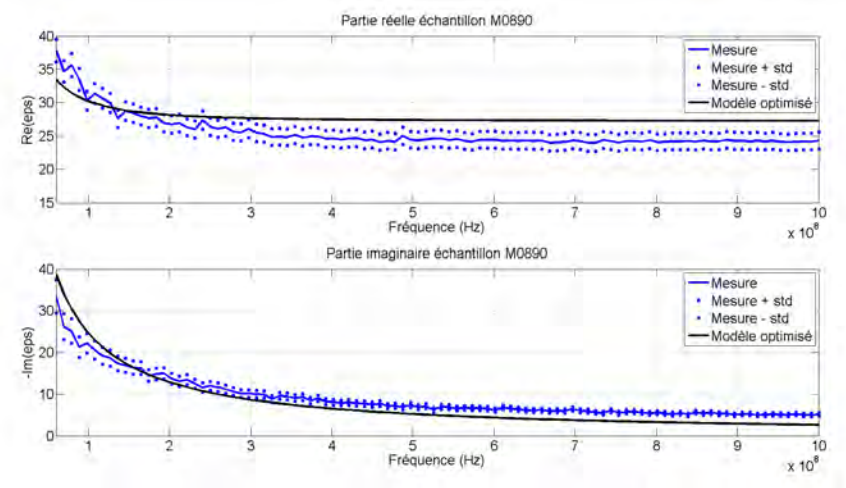


FIGURE 4.28 – Permittivité mesurée sur les échantillons M0890 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M0890} = 0.60$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 11.1%

Bien que chaque combinaison de modèles (Bruggeman ou Maxwell-Garnett) ait été testée, l'enchaînement de deux schémas de Bruggeman s'avère offrir la meilleure cohérence en terme d'évolution fréquentielle de la permittivité calculée avec les données expérimentales.

Effet de la forme des inclusions d'eau

On se propose d'étudier l'effet de la forme des inclusions poreuses sur les valeurs optimisées de permittivité et de conductivités. Le rapport d'aspect des inclusions d'eau, initialement sphériques ($a_r = 1$), est modifié pour $a_r = 100$ (particules prolates) et $a_r = 0.01$ (particules oblates). L'ensemble des caractéristiques optimisées sont comparées Table 4.12 avec,

pour la partie réelle de la permittivité, l'erreur relative quadratique moyenne du modèle par rapport à la mesure moyenne, fonction du nombre de points de mesure $N = 100$ correspondant au nombre de fréquences i différentes, et définie par l'équation,

$$erreur = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i}^{N}\left(\frac{\epsilon_{mesure}(i) - \epsilon_{modèle}(i)}{\epsilon_{mesure}(i)}\right)^2} \tag{4.15}$$

TABLE 4.12 – Propriétés optimisées du gel de C-S-H et des solutions interstitielles pour trois formulations différentes dans le cadre d'une combinaison de deux schémas de Bruggeman et pour trois formes d'inclusions de pores particulières.

Schéma	Bruggeman puis Bruggeman		
Rapport d'aspect a_r	1	100	0.01
ϵ_{CSH}	4.81	4.78	4.74
$\sigma_{M042100}$ (S/m)	1.18	1.17	1.16
σ_{M0690} (S/m)	0.69	0.69	0.69
σ_{M0890} (S/m)	0.60	0.60	0.60
Erreur M042100	11.0%	11.0%	10.9%
Erreur M0690	6.0%	5.9%	5.9%
Erreur M0890	11.1%	11.0%	10.9%

A la vue des résultats présentés, plusieurs conclusions sont faites, à savoir,

- La combinaison de schémas de Bruggeman et la morphologie adoptée permettent de retranscrire l'élévation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité observée aux plus basses fréquences. L'unique grandeur complexe et à dépendance fréquentielle utilisée lors du calcul de la permittivité effective étant celle du liquide interstitiel, on en déduit sa responsabilité dans l'origine du phénomène observé.

- Les valeurs de conductivité des solutions interstitielles optimisées sont d'autant plus faibles que le rapport eau sur liant et donc la porosité des échantillons est élevée (Figure 4.29). Cette observation peut être interprétée comme la dilution des espèces ioniques présentes dans un volume de pores de plus en plus important.

- Aucune influence du rapport d'aspect des inclusions d'eau n'est observé sur l'erreur relative quadratique moyenne entre mesure et modèle. Son effet est donc négligeable.

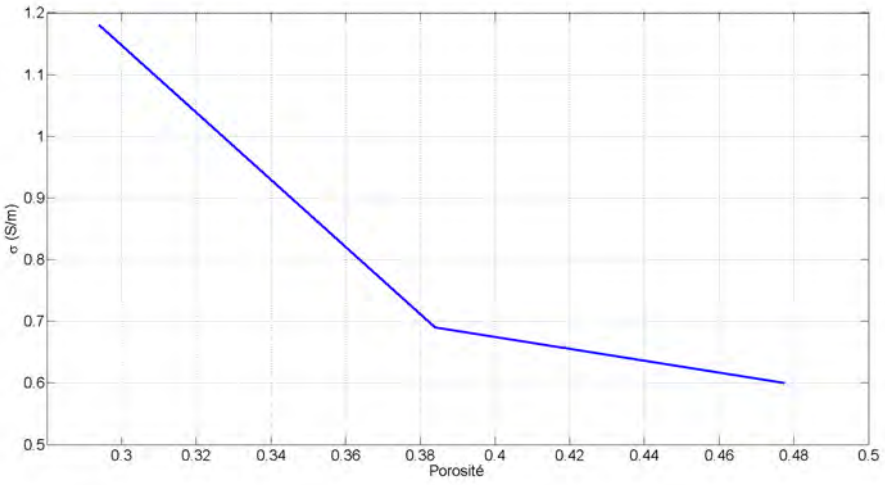


FIGURE 4.29 – Évolution de la conductivité optimisée de la solution interstitielle avec la porosité des échantillons.

Deuxième morphologie modélisée et schémas d'homogénéisation associés

Parmi la multitude de géométries fictives imaginables permettant une modélisation de la morphologie des matériaux synthétisés, on propose maintenant une construction intégrant la portlandite au sein de la phase d'outer, jusqu'ici décrite séparément. Ce choix peut être justifié par la taille approximativement égale des objets manipulés (cristaux de portlandite et amas de gel de C-S-H). La nouvelle configuration est illustrée Figure 4.30.

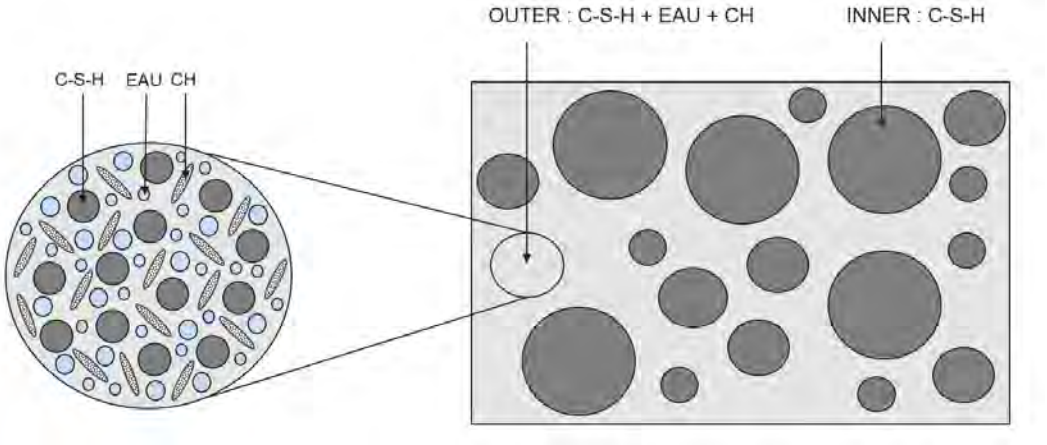


FIGURE 4.30 – Deuxième morphologie modélisée pour l'évaluation de la permittivité du gel de C-S-H.

Une première étape permet le calcul de la permittivité associée au mélange de la permittivité du gel de C-S-H avec celle de l'eau porale et de la portlandite. Elle est suivie d'un second calcul permettant le mélange de la permittivité du gel de C-S-H présent dans l'inner avec la grandeur calculée lors de la première étape. Le processus d'optimisation de la permittivité du C-S-H ainsi que des conductivités de solutions interstitielles est alors répété pour différentes formes d'inclusions de la phase liquide. Les résultats obtenus pour

une combinaison de deux modèles de Bruggeman sont présentés Table 4.13 au côté des erreurs relatives quadratiques moyennes associées.

TABLE 4.13 – Caractéristiques optimisées du gel de C-S-H et des solutions interstitielles pour trois formulations différentes dans le cadre d'une combinaison de deux schémas de Bruggeman et pour trois formes d'inclusions d'eau particulières pour la deuxième géométrie modélisée.

Schéma	Bruggeman puis Bruggeman		
Rapport d'aspect a_r	1	100	0.01
ϵ_{CSH}	5.40	5.18	4.53
$\sigma_{M042100}$ (S/m)	1.33	0.99	0.84
σ_{M0690} (S/m)	0.72	0.64	0.57
σ_{M0890} (S/m)	0.62	0.60	0.56
Erreur M042100	10.3%	11.5%	12.2%
Erreur M0690	6.3%	8.0%	9.0%
Erreur M0890	10.7%	11.5%	12.0%

La même expérience est répétée pour différentes combinaisons de schémas (Bruggeman ou Maxwell-Garnett) sans diminution des erreurs quadratiques moyennes exposées Table 4.13. A la vue des différents résultats obtenus pour cette nouvelle géométrie, plusieurs conclusions sont alors proposées, à savoir,

- La combinaison de schémas de Bruggeman offre ici encore une meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux.
- Aucune amélioration du modèle n'est apportée par la modification de la forme des inclusions de solution interstitielle.
- Les résultats offrent des performances comparables quelle que soit la place occupée par la portlandite dans le processus d'homogénéisation. Ne disposant pas d'information permettant de privilégier une morphologie ou une forme d'inclusion de l'eau particulière, les trois valeurs optimisées pour chacune des deux morphologies modélisées sont moyennées. La permittivité du gel de C-S-H retenue dans la suite de l'étude est alors $\epsilon_{CSH} = 4.9 \pm 0.3$ (moyenne et écart-type associés aux résultats optimisés moyennés).

4.4 Conclusion

La microstructure des bétons est complexe et peut être décrite à différentes échelles depuis quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centimètres. On note, aux plus basses échelles décrites dans cette section, la présence d'hydrates tels que le gel de C-S-H à la structure amorphe et responsable de la cohésion des matrices cimentaires, ou encore la portlandite, structure cristalline partiellement responsable du caractère alcalin de la solution interstitielle. Après avoir présenté la morphologie de la microstructure des milieux cimentaires,

cette section s'attarde à l'étude des permittivités diélectriques associées à chacune des phases rencontrées. Cette démarche se limitant à une mesure par sonde coaxiale lors de l'analyse des granulats ou de la solution interstitielle, elle est complexifiée lors de l'étude de la propriété intrinsèque des hydrates. Un processus d'homogénéisation est alors mis en place pour isoler la grandeur recherchée à partir de mesures sur échantillons hétérogènes de morphologie contrôlée et de mesures de porosité pour le cas du ciment anhydre et de la portlandite. La démarche est enrichie d'une analyse physico-chimique pour le cas du gel de C-S-H. L'ensemble des résultats obtenus et retenus pour la suite de l'étude sont finalement présentés Table 4.14.

Table 4.14 – Résumé des permittivités associées aux différentes phases du béton et déterminées par association de mesures par sonde coaxiale ouverte et schémas d'homogénéisation.

Phase	Permittivité	Incertitude
Granulat	4.5	0.2 (type A)
Solution interstitielle	Modèle de Debye	-
Anhydre	9.0	0.3 - (optimisation)
Portlandite	7.4	0.3 - (optimisation)
gel de C-S-H	4.9	0.3 - (optimisation)

Chapitre 5

Homogénéisation pour le calcul de teneur en eau dans les milieux cimentaires

5.1 Introduction

Comme présenté Chapitre 1, un enjeu de taille pour l'amélioration de la prédiction de la déformation différée de certaines structures de Génie Civil en béton concerne l'estimation de la teneur en eau à travers l'interprétation de mesures de grandeurs électromagnétiques. La création d'une loi de calibration de la permittivité diélectrique macroscopique du béton en fonction de sa teneur en eau doit alors être construite. Disposant d'outils de caractérisation de la permittivité complexe des milieux cimentaires, à savoir différentes sondes coaxiales ouvertes (cf. Chapitre 2), ainsi que des informations sur l'agencement et les propriétés électromagnétiques intrinsèques des principales phases existantes au sein de la microsctructure (cf. Chapitre 4), il est maintenant possible de combiner différentes lois d'homogénéisation de la permittivité présentées Chapitre 3 pour lier quantité d'eau incluse dans l'espace poreux et permittivité macroscopique mesurable. Ce chapitre se consacre à la construction de schémas d'homogénéisation combinant différentes lois de mélange selon un processus de remontée d'échelles depuis celle des hydrates jusqu'à celle des granulats. Ces schémas seront alimentés par les propriétés intrinsèques des constituants, avec une considération approfondie quant à la morphologie de la microstructure des matériaux étudiés. Une première section présente la démarche appliquée à différentes pâtes de ciment de formulations et de compositions multiples caractérisées par porosité à l'eau et diffraction par rayons X. Cette étude est prolongée par la suite au cas des mortiers, puis finalement à celui de différents bétons conçus dans le cadre des travaux présentés.

5.2 Homogénéisation pour la teneur en eau des pâtes de ciment

5.2.1 Fabrication de pâtes de ciment de différentes formulations

Comme présenté Chapitre 3, section 3.5, six échantillons de pâte de ciment au rapport eau sur liant égal à 0.28, 0.34 et 0.40 ont été fabriqués à partir d'un ciment CEM-I (CEM-I 52.5 N CE CP2 NF) dont les caractéristiques techniques sont détaillées en Annexe A. La Figure 5.1 présente deux échantillons coulés dans des moules cubiques de dimensions 8x8x8 cm, de manière à disposer de plusieurs surfaces planes tout autour de l'échantillon et permettre une mesure de permittivité par sonde coaxiale. Une fois démoulé, chaque échantillon suit alors une cure d'une durée supérieure à 80 jours dans une solution d'eau de chaux. Celle-ci permet de limiter la dissolution de la chaux présente dans la pâte de ciment à cause du pH trop faible de l'eau du réservoir de cure. Les différentes formulations sont choisies de manière à disposer d'échantillons de porosité et de composition variable, avec une évolution supposée croissante de la porosité avec le rapport eau sur liant. L'objectif étant d'observer l'évolution de la permittivité avec le degré de saturation, les matériaux sont soumis à des mesures de permittivité au fur et à mesure d'un processus de séchage.

FIGURE 5.1 – Exemple d'échantillons de pâtes de ciment coulées dans des moules cubiques de dimensions 8x8x8 cm.

5.2.2 Mesure de la permittivité complexe des échantillons

La sonde coaxiale ouverte de rayon d'âme $a = 6.5$ mm présentée Chapitre 2 est utilisée pour déterminer la permittivité complexe des échantillons à différents degrés de saturation, pendant leur séchage à $60°C$ en étuve. Lors de ce processus, chaque perte de masse correspondant à une baisse du degré de saturation est quantifiée puis les échantillons sont entièrement recouverts de papier aluminium auto-adhésif pour éviter tout échange

hydrique avec l'extérieur. On les place alors en étuve pendant un temps égal à celui du séchage pour permettre l'homogénéisation de la répartition de la phase liquide présente dans l'espace poreux. On répète ce processus de séchage, conditionnement et mesure depuis un état complètement saturé jusqu'à une stabilisation de la masse. Chaque perte acquise est finalement convertie en termes de degré de saturation grâce à une connaissance *a posteriori* de la porosité mesurée par porosité à l'eau (section 5.2.3). La figure 5.2 récapitule finalement le processus complet de séchage et d'acquisition de la permittivité complexe.

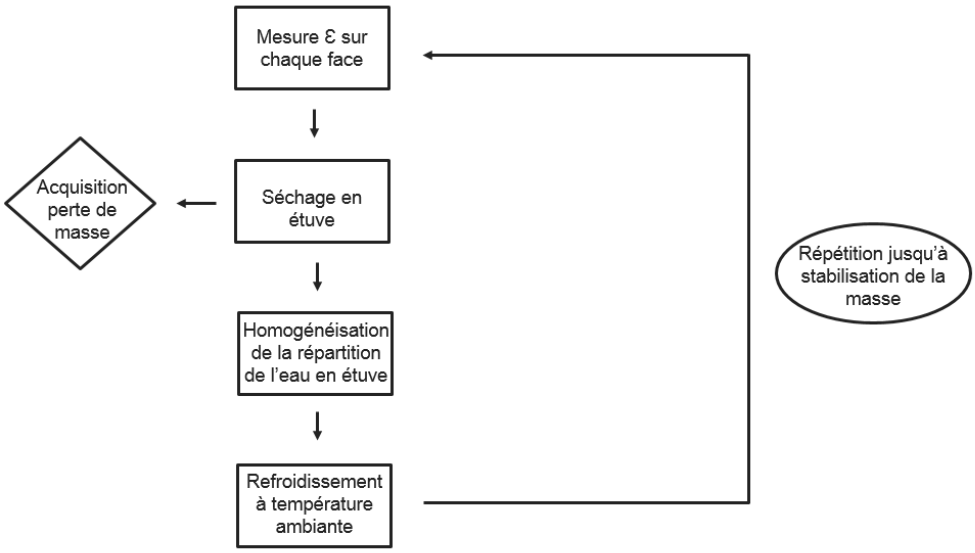


FIGURE 5.2 – Processus de mesure de la permittivité des échantillons à différents degrés de saturation.

Les Figures 5.3 et 5.4 présentent la partie réelle puis imaginaire de la permittivité acquise sur la gamme de fréquence [100 MHz ; 1 GHz] pour un échantillon de pâte de ciment au rapport eau sur liant égal à 0.28 et pour des degrés de saturations de 100%, 78%, 52% et 19%. Pour chaque matériau fabriqué, on remarque une décroissance des parties réelle et imaginaire (ainsi que de l'écart type associé) lorsque le degré de saturation diminue. Une forte dépendance fréquentielle des valeurs acquises, en particulier aux plus basses fréquences, est également observée. On note, malgré une stabilisation des valeurs réelles au delà de 500 MHz, une déviation de la partie imaginaire de la permittivité pour les plus forts degrés de saturation lorsque la fréquence est supérieure à 800 MHz. Cet effet est d'autant plus marqué que le degré de saturation et donc que la partie réelle de la permittivité est élevée. Comme expliqué Chapitre 2, cette observation est due à la sonde coaxiale utilisée et peut donc être dé-corrélée de tout phénomène intrinsèque au matériau. Dans cette section, et contrairement au traitement effectué Chapitre 3, les schémas d'homogénéisation construits et présentés tiendront compte du caractère complexe et de

la dépendance fréquentielle de la permittivité des matériaux synthétisés.

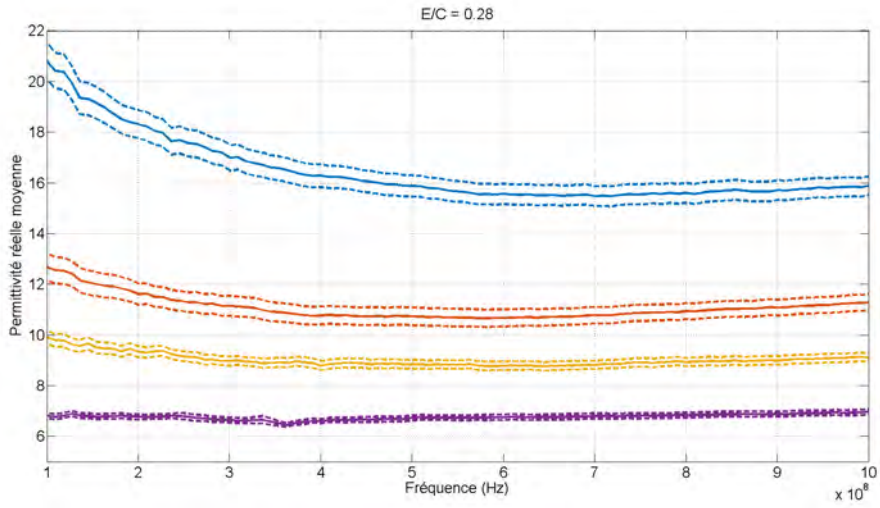


FIGURE 5.3 – Partie réelle de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.28$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu) , 78% (orange) , 52% (jaune) et 19% (violet).

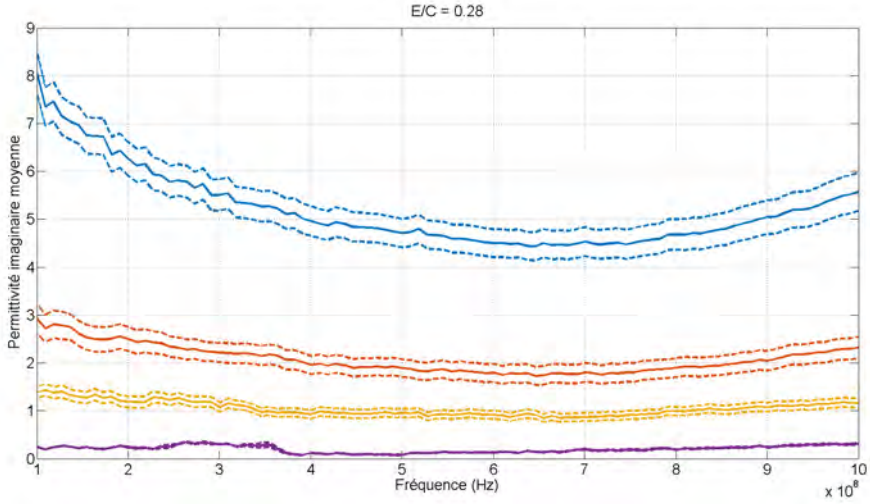


FIGURE 5.4 – Partie imaginaire de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.28$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 78% (orange), 52% (jaune) et 19% (violet).

La partie réelle de la grandeur complexe peut également être représentée comme une moyenne des valeurs mesurées. Ainsi, la Figure 5.5 présente la partie réelle de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport eau sur liant de 0.28 moyennée sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz]. Cette représentation de l'évolution de la grandeur électromagnétique en fonction du degré de saturation sera utilisée par la suite pour une comparaison avec les lois de calibration construites.

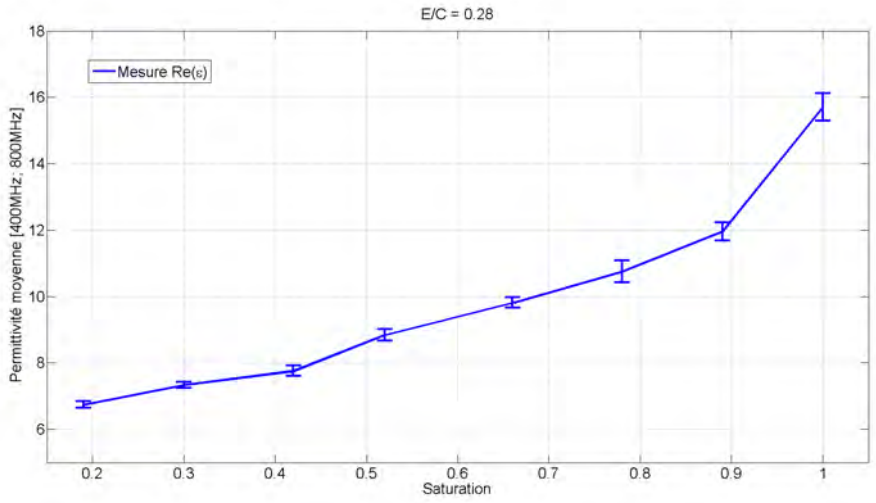


FIGURE 5.5 – Partie réelle moyenne de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport eau sur liant de 0.28 en fonction de son degré de saturation.

5.2.3 Caractérisation physico-chimique des pâtes de ciment

Dans cette section, on cherche à déterminer la nature ainsi que la fraction de chaque phase présente dans les pâtes de ciment synthétisées. Ces données pourront être utilisées afin d'alimenter les schémas d'homogénéisation construits permettant de lier permittivité macroscopique et degré de saturation des pores.

Mesure de porosité

La porosité accessible à l'eau des échantillons de pâtes de ciment est déterminée selon un procédé de porosimétrie standardisé et décrit par [116]. Les valeurs obtenues sont présentées Table 5.1.

TABLE 5.1 – Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des pâtes de ciment fabriquées.

Rapport E/C	Numéro d'échantillon	Porosité à l'eau (%)
0.28	1	26.7
0.28	2	26.5
0.34	1	31.7
0.34	2	31.8
0.40	1	35.9
0.40	2	36.0

On note une bonne reproductibilité de la synthèse des échantillons avec des valeurs croissantes de porosité pour des rapports eau sur liant de plus en plus élevés. Ces données sont alors utilisées pour calculer les degrés de saturation associés aux pertes de masse

mesurées lors du processus de séchage selon l'équation rappelée ci-après,

$$S = 1 - \frac{m - m_0}{V_T \phi \rho_{eau}} \tag{5.1}$$

Avec ρ_{eau} la densité de l'eau, m la masse de l'échantillon, m_0 la masse de l'échantillon saturé, V_T son volume total, et ϕ sa porosité.

Quantification des phases par Diffraction par Rayons X

La construction de schémas d'homogénéisation par processus de remontée d'échelles au sein de la microstructure d'une pâte de ciment suppose connue la morphologie ainsi que la fraction de chaque phase dans le volume total. Une mesure de la fraction de pores accessibles à l'eau libre ou physiquement adsorbée ayant été effectuée par porosité à l'eau, on cherche dorénavant à quantifier l'ensemble des constituants de la phase solide présents au sein de chaque bloc. Pour cela, un fragment des échantillons est prélevé en fin de cure et avant le début du séchage pour une analyse par diffraction aux rayons X. De la même manière que pour les mélanges de C-S-H et de portlandite présentés Chapitre 4, la préparation de chaque fragment, de volume inférieur à 1 cm^3, consiste en son immersion pendant une durée de sept jours dans un bain d'isopropanol pour un arrêt de la réaction d'hydratation par échange de solvant. Les matériaux sont ensuite séchés dans un dessiccateur placé sous vide pendant 48h, broyés, tamisés à 40 µm et enfin analysés par diffraction aux rayons X. Une partie de la poudre est également utilisée pour une analyse thermogravimétrique, requise pour la quantification des phases amorphes selon la méthode de Rietvield [141]. La Table 5.2 présente le résultat de l'identification et de la quantification massique de l'ensemble des espèces présentes et pour chacune des formulations de pâte.

Table 5.2 – Fraction massique des constituants de la phase solide des pâtes de ciment.

Espèces	$E/C = 0.28$ (wt%)	$E/C = 0.34$ (wt%)	$E/C = 0.40$ (wt%)
C_3S	6.1	5.9	4.4
C_2S	6.9	6.7	6.1
C_3A	0.3	0.3	0.2
C_4AF	2.7	2.6	2.2
$Ca(OH)_2$	13.9	13.7	15.0
Ettringite	4.6	4.5	5.1
Monosulfoaluminate	1.2	1.1	0.7
Gypse	0.5	0.5	0.9
Quartz	0.7	0.7	0.7
Calcite	3.7	3.6	3.5
Hemicarboaluminate	1	1	0.7
C-S-H	58.4	59.2	60.4

On note la présence d'espèces constituantes du ciment anhydre dont le C_3S, le C_2S, le C_3A, le C_4AF ainsi que le gypse, avec une fraction massique décroissante pour des rapports eau sur ciment de plus en plus élevés. On remarque également la présence du gel de C-S-H comme l'élément majoritaire, ou encore la présence de calcite, en partie originaire de la carbonatation des pâtes de ciment hydratées lors de leur manipulation à l'air libre. Chacune des valeurs présentées peut être exprimée non plus en termes de fraction massique mais en termes de fraction volumique, directement utilisable comme donnée d'entrée des schémas d'homogénéisation, en supposant connue la densité de chacune des espèces présentes. Celle-ci est détaillée Table 5.3 au côté des données volumiques calculées, pour l'ensemble des espèces chimiques présentes.

Table 5.3 – Densité et fraction volumique de chaque constituant de la phase solide au sein des trois pâtes de ciment.

Espèces	Densité	$E/C = 0.28$	$E/C = 0.34$	$E/C = 0.40$
C_3S	3.17	4.2%	4.0%	3.0%
C_2S	3.33	4.5%	4.3%	3.9%
C_3A	3.02	0.2%	0.2%	0.1%
C_4AF	3.71	1.6%	1.5%	1.3%
$Ca(OH)_2$	2.25	13.3%	13.1%	13.2%
Ettringite	1.78	5.6%	5.5%	6.1%
Monosulfoaluminate	1.99	1.3%	1.2%	0.8%
Gypse	2.31	0.5%	0.5%	0.8%
Quartz	2.64	0.6%	0.6%	0.6%
Calcite	2.72	2.9%	2.9%	2.7%
Hemicarboaluminate	1.99	1.1%	1.1%	0.8%
C-S-H	1.96	64.3%	65.2%	65.7%

La Table 5.4 présente le regroupement des espèces issues du ciment anhydre ainsi que le regroupement des espèces minoritaires dont les propriétés électromagnétiques n'ont pas été prises en compte dans le cadre de l'étude.

Table 5.4 – Fraction volumique des phases solides présentes dans les trois pâtes de ciment.

Phase	$E/C = 0.28$	$E/C = 0.34$	$E/C = 0.40$
Anhydre	11%	11%	10%
$Ca(OH)_2$	13%	13%	14%
C-S-H	64%	65%	66%
Autres	11%	11%	10%

Ne disposant d'aucune information sur les propriétés électromagnétiques d'espèces minoritaires telles que l'ettringite, le monosulfoaluminate ou l'hemicarboaluminate, l'hypothèse d'une contribution négligeable de leur permittivité intrinsèque à la permittivité

macroscopique des échantillons est faite. Ainsi, la fraction volumique des différentes phases connues (anhydre, portlandite, gel de C-S-H) est rapportée au volume de l'échantillon entier comme s'ils en étaient les seuls constituants, selon l'équation,

$$f_{finale} = \frac{f_{DRX}}{1 - f_{autres}} \tag{5.2}$$

La répartition finale adoptée est alors présentée Table 5.5.

TABLE 5.5 – Récapitulatif de la fraction volumique simplifiée des constituants de la phase solide des trois pâtes de ciment.

Phase	$E/C = 0.28$	$E/C = 0.34$	$E/C = 0.40$
Anhydre	13%	12%	11%
$Ca(OH)_2$	15%	15%	16%
C-S-H	72%	73%	73%

La composition ainsi établie sera utilisée par la suite, au côté des données de permittivité de chaque phase recueillie Chapitre 4, dans la construction d'un schéma d'homogénéisation permettant de lier degré de saturation et permittivité effective des pâtes de ciment durcies.

5.2.4 Processus d'homogénéisation de la permittivité complexe de la pâte de ciment

Choix de la géométrie

A l'instar de l'étude des échantillons de C-S-H et de portlandite présentée Chapitre 4, une géométrie fidèle à la morphologie des matériaux fabriqués est imaginée pour modéliser la microstructure des différentes pâtes. L'hypothèse d'une fraction résiduelle d'anhydre nulle faite au moment des mesures électromagnétiques dans le chapitre précédent n'ayant plus lieu d'être lors de l'étude des pâtes de ciment durcies, celle-ci doit être incluse dans la géométrie construite. Dans un premier temps, on imagine pouvoir modéliser l'ajout de cet anhydre autour duquel croît le gel de C-S-H haute densité au fur et à mesure de l'hydratation, comme un ensemble de sphères aux propriétés de l'anhydre, enrobées d'une couche de gel de C-S-H puis dispersées dans une matrice d'outer selon un schéma de type Maxwell-Garnett. Cette représentation n'est pas retenue du fait de la variabilité et du caractère élevé de la fraction d'anhydre et de l'inner dans le volume total des échantillons. L'utilisation de ce schéma reste en effet adaptée aux faibles fractions d'inclusions devant la matrice hôte (cf. Chapitre 3).
La mesure étant effectuée à différents degrés de saturation, une deuxième distinction avec le schéma proposé Chapitre 4 est introduite avec le caractère partiellement saturé des

échantillons. Le volume occupé par l'eau dans l'espace poral des échantillons saturés est en effet progressivement remplacé par une phase gazeuse lors d'un processus de séchage du matériau.

On propose, dans un premier temps, une morphologie fictive constituée d'inclusions hétérogènes mélangées entre elles et distinguées selon trois catégories, à savoir :

1. Une phase sphérique et hétérogène d'outer, constituée d'un mélange d'inclusions sphériques de gel de C-S-H et d'inclusions sphériques de pores (ici de l'air et de l'eau dans le cadre de l'étude des matériaux partiellement saturés).
2. Une phase sphérique et hétérogène constituée d'un mélange d'inclusions sphériques de gel de C-S-H (phase inner de porosité négligeable) et d'inclusions sphériques d'anhydre.
3. Une phase constituée d'inclusions oblates de portlandite (cf. Chapitre 4).

Une représentation de cette première géométrie est présentée Figure 5.6. Ce choix de géométrie est fait sans connaître le schéma d'homogénéisation qui sera utilisé dans le processus de remontée des échelles (Bruggeman, Maxwell-Garnett).

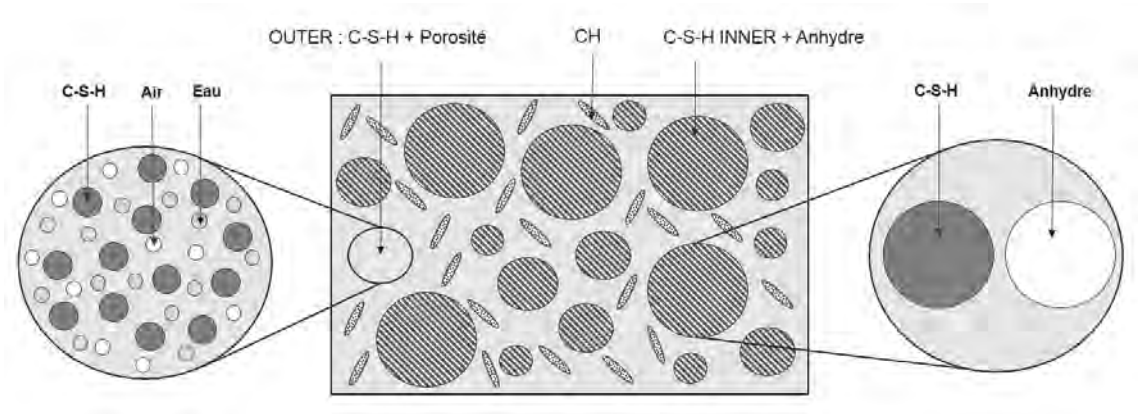


FIGURE 5.6 – Première géométrie de pâte de ciment modélisée dans le cadre du calcul de la permittivité effective par remontée d'échelles.

Fraction des phases dans le modèle construit

Le taux d'anhydre résiduel dans les échantillons synthétisés étant non négligeable à l'instant de la mesure de permittivité, le modèle de Powers [142] n'est plus utilisable seul pour déterminer la répartition du gel de C-S-H entre les phases d'inner et d'outer. Pour les distinguer, on se repose ici sur les travaux de Tennis et Jennings [128] qui proposent une quantification de la part de gel de C-S-H présent dans l'inner et l'outer, en fonction du degré d'hydratation du ciment (α) et du rapport eau sur liant ($\frac{E}{C}$). Selon leur estimation et comme rappelé par J. Sanahuja et al., [**?**], le rapport de la masse de gel de C-S-H présent dans l'outer par rapport à la masse totale de gel de C-S-H dans un échantillon de

pâte de ciment peut s'exprimer au travers d'un coefficient que nous noterons γ défini par,

$$\gamma = 3.017\alpha\frac{E}{C} - 1.347\alpha + 0.538 \tag{5.3}$$

Une information quant à la valeur du degré d'hydratation propre à chaque pâte est alors nécessaire au calcul de γ. Elle peut être déduite du modèle de Powers [142] permettant le calcul de la fraction résiduelle d'anhydre selon,

$$f_a = \frac{0.32(1-\alpha)}{E/C + 0.32} \tag{5.4}$$

Grâce à la quantification des phases par DRX, la fraction d'anhydre f_a au sein de chaque matériau est obtenue et on peut alors calculer le degré d'hydratation α au moment de l'initiation du séchage ainsi que le coefficient γ et donc la répartition du gel de C-S-H dans l'inner et l'outer.
Finalement, le gel de C-S-H contenu dans l'inner et l'outer étant de même densité [**?**], le taux massique de C-S-H issu de l'outer est rigoureusement identique au taux volumique associé. Cette fraction f^o_{CSH} est alors exprimée en fonction de la fraction totale de C-S-H incluse dans le volume élémentaire représentatif de chaque échantillon f^{tot}_{CSH} selon,

$$f^o_{CSH} = \gamma f^{tot}_{CSH} \tag{5.5}$$

La part de gel de C-S-H présent dans l'inner est déduite par,

$$f^i_{CSH} = f^{tot}_{CSH} - f^o_{CSH} \tag{5.6}$$

Les différentes fractions de phases utiles au calcul d'homogénéisation sont rassemblées Table 5.6.

TABLE 5.6 – Fraction de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment.

Échelle	C-S-H outer et porosité			C-S-H inner et anhydre		Portlandite
Phase	C-S-H outer	Solution	Gaz	Anhydre	C-S-H inner	CH
Fraction	$\frac{f^o_{CSH}}{f^o_{CSH}+\phi}$	$\frac{S\phi}{f^o_{CSH}+\phi}$	$\frac{(1-S)\phi}{f^o_{CSH}+\phi}$	$\frac{f_a}{f_a+f^i_{CSH}}$	$\frac{f^i_{CSH}}{f_a+f^i_{CSH}}$	f_{CH}

S désigne ici le degré de saturation, ϕ la porosité, f^o_{CSH} la fraction de C-S-H comprise dans l'outer, f^i_{CSH} la fraction de C-S-H comprise dans l'inner, f_a la fraction d'anhydre dans le volume total et f_{CH} la fraction de portlandite dans le volume total.

Permittivité des phases

Les permittivités intrinsèques des éléments présents dans la microstructure de la pâte de ciment et utilisées par la suite sont déduites des résultats du Chapitre 4 (Table 5.7).

TABLE 5.7 – Permittivité de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment.

Phase	C-S-H	Solution	Gaz	Anhydre	CH
Permittivité	4.9 ± 0.3	ϵ_{sol}	1	9.0 ± 0.3	7.4 ± 0.3

La dépendance fréquentielle de la permittivité de la solution interstitielle présente au sein de l'espace poral ϵ_{sol} peut être décrite selon une loi de Debye [143], sous réserve d'une connaissance *a priori* de sa conductivité DC. Ne disposant pas de cette information, elle sera dans un premier temps choisie arbitrairement égale à 1 S/m et son influence sur la permittivité effective sera étudiée section 5.2.7.

5.2.5 Choix du schéma d'homogénéisation

Au vu des résultats présentés Chapitre 4, section 4.3.5, concernant l'optimisation de la permittivité du gel de C-S-H, une combinaison de modèles de Bruggeman s'est révélée comme la plus pertinente pour une description correcte de la permittivité effective des échantillons synthétisés. On se propose donc d'appliquer cette même loi aux différentes échelles présentes au sein de la morphologie modélisée. Différents calculs sont alors successivement menés avec :

1. Le mélange de la permittivité du gel de C-S-H présent dans l'outer avec celle de l'eau et de l'air pour le calcul de la permittivité de l'outer ϵ_o. On considère dans un premier temps le gel de C-S-H ainsi que les phases d'air et de solution interstitielle comme un ensemble d'inclusions sphériques.
2. Le mélange de la permittivité du gel de C-S-H présent dans l'inner avec celle de l'anhydre pour le calcul de la permittivité $\epsilon_{i,a}$. On traite toujours du cas d'inclusions sphériques.
3. Le mélange final des permittivités ϵ_o et $\epsilon_{i,a}$, avec celle de la portlandite ϵ_{CH} pour le calcul de la permittivité effective ϵ_{eff} des matériaux.

La Figure 5.7 récapitule l'enchaînement des trois étapes d'homogénéisation constituant le processus de remontée d'échelles depuis celle des hydrates jusqu'au ciment macroscopique. La fraction d'outer f_o est calculée selon $f_o = 1 - f^i_{CSH} - f_a - f_{CH}$ et celle du mélange d'inner et d'anhydre selon $f_{i,a} = 1 - f^i_{CSH} + f_a$.

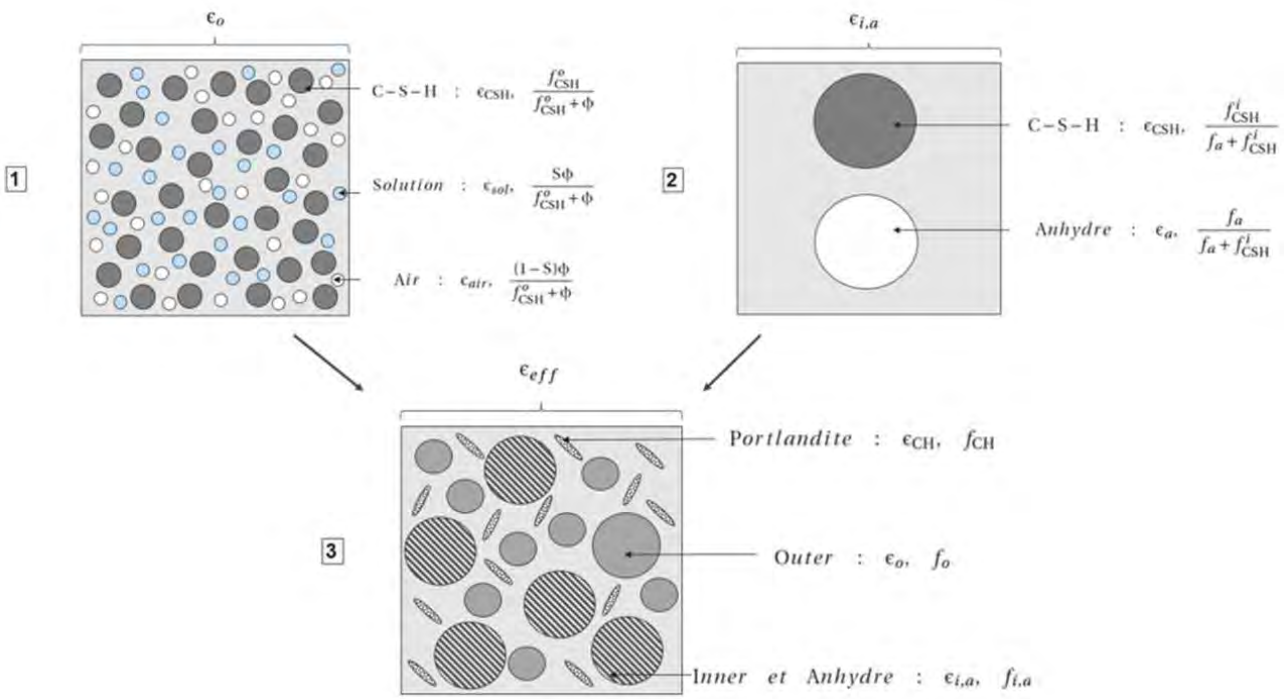


FIGURE 5.7 – Récapitulatif du processus de remontée d'échelles dans les pâtes de ciment en trois étapes d'homogénéisation.

5.2.6 Dépendance fréquentielle au sein du processus d'homogénéisation

Le calcul de permittivité effective est répété pour 100 fréquences au sein de la plage [100 MHz ; 1 GHz] ainsi que pour différents degrés de saturation variant d'un état totalement saturé ($S = 1$) à un état totalement sec ($S = 0$) de la microstructure. Ce même processus est également répété pour les trois formulations de pâtes de ciment, toutes caractérisées par des rapports eau sur liant différents, à savoir : 0.28, 0.34 et 0.40.
Après avoir dans un premier temps fixé arbitrairement la conductivité de la solution interstitielle à 1 S/m, les permittivités effectives de ces formulations sont calculées et présentées en fonction de la fréquence pour différents degrés de saturation Figures 5.8 (partie réelle) et Figure 5.9 (partie imaginaire) pour un rapport eau sur ciment de 0.34. On note que la décroissance aux plus basses fréquences des parties réelle et imaginaire également observée expérimentalement section 5.2.2, apparaît sur les données de permittivité effective simulées.

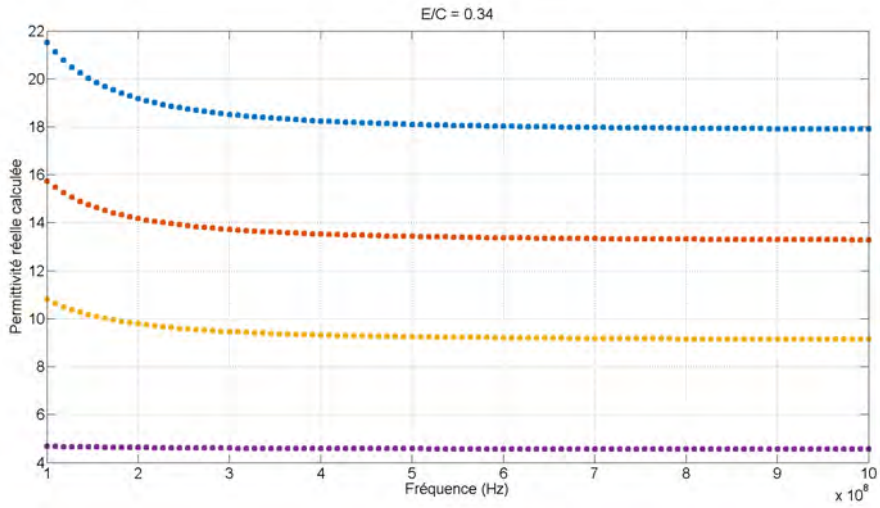


FIGURE 5.8 – Partie réelle de la permittivité simulée pour un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 55% (jaune) et 20% (violet).

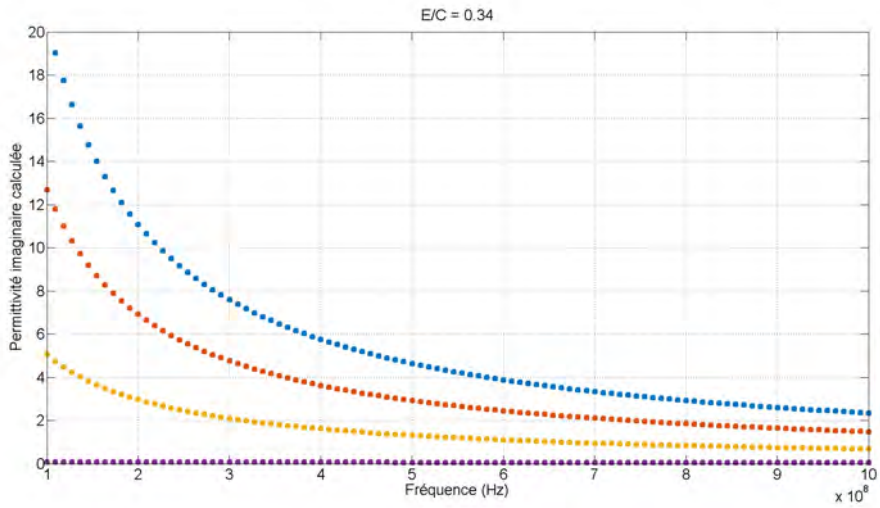


FIGURE 5.9 – Partie imaginaire de la permittivité simulée pour un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 55% (jaune) et 20% (violet).

5.2.7 Effet de la conductivité de la solution sur la permittivité réelle calculée

La conductivité σ_{DC} de la solution interstitielle influe sur l'évolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence. Cet effet est étudié lors de la répétition du calcul de la grandeur effective des pâtes de ciments, pour différentes valeurs de σ_{DC}. Les Figures 5.10 et 5.11 présentent, pour différents degrés de saturation, l'impact de conductivités successivement choisies égales à 1 S/m, 2 S/m puis 3 S/m sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité. On note alors une augmentation des valeurs calculées

d'autant plus importante que la fréquence est basse et que la conductivité ainsi que le degré de saturation sont élevés. Cette remarque peut limiter la possibilité de moyenner les grandeurs réelles effectives sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz], ou bien imposer de restreindre celle-ci à des fréquences plus élevées dans le cas où la conductivité serait supérieure à 1 S/m. On remarque également que, quel que soit le degré de saturation choisi, l'effet de la conductivité sur la partie réelle de la permittivité s'annule aux bornes supérieures de la plage fréquentielle. Faute d'information concernant la conductivité de la solution interstitielle des échantillons synthétisés, leur conductivité utilisée dans le processus d'homogénéisation sera arbitrairement choisie égale à 1 S/m et la partie réelle de la permittivité effective calculée sera moyennée sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz].

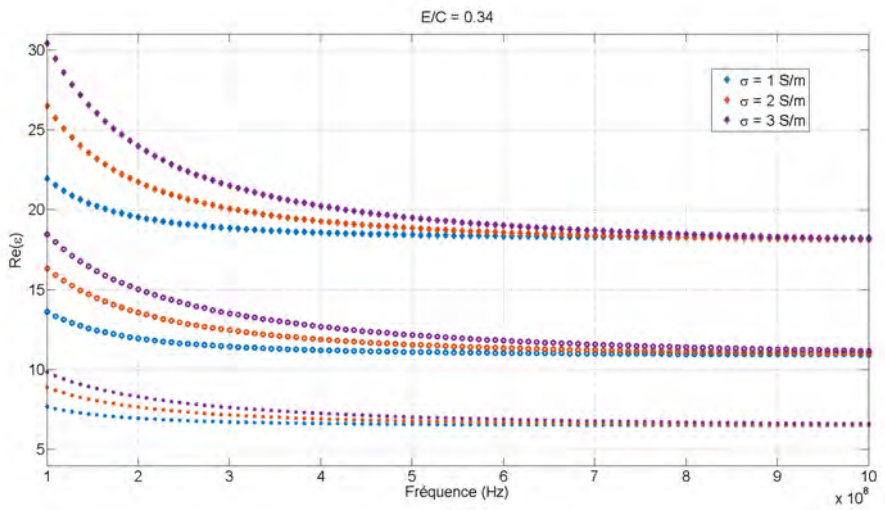


FIGURE 5.10 – Effet de la conductivité de la solution interstitielle sur la permittivité réelle calculée à trois degrés de saturation différents : 100% (haut), 80% (centre) et 30% (bas).

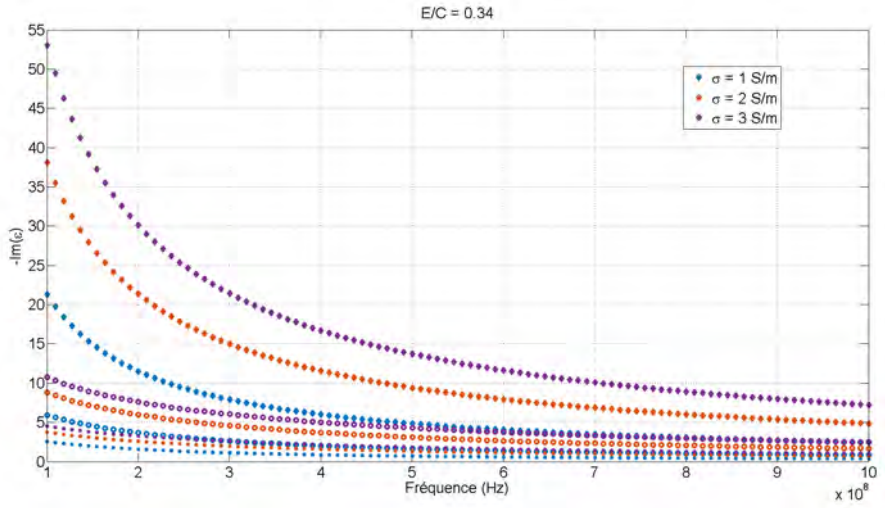


FIGURE 5.11 – Effet de la conductivité de la solution interstitielle sur la permittivité imaginaire calculée à trois degrés de saturation différents : 100% (haut), 80% (centre) et 30% (bas).

5.2.8 Comparaison des données synthétisées avec les mesures acquises

Afin de juger de la cohérence du schéma d'homogénéisation choisi avec l'ensemble des données expérimentales acquises, une comparaison des données moyennées sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz] est effectuée. Celles-ci sont présentées en fonction du degré de saturation en termes de partie réelle de la permittivité Figure 5.12 pour le cas des deux échantillons de pâte de ciment au rapport eau sur liant de 0.34. On se limite ici à l'étude de la partie réelle de la permittivité de par l'impossibilité de moyenner la partie imaginaire sur une quelconque gamme de fréquence. Malgré une augmentation de la permittivité avec le degré de saturation dans le cas expérimental comme dans le cas modélisé, on remarque que les tendances diffèrent de façon drastique. Quand le modèle semble être en cohérence avec la mesure à complète saturation, il tend à surestimer puis sous-estimer la propriété au fur et à mesure que le degré de saturation décroît.

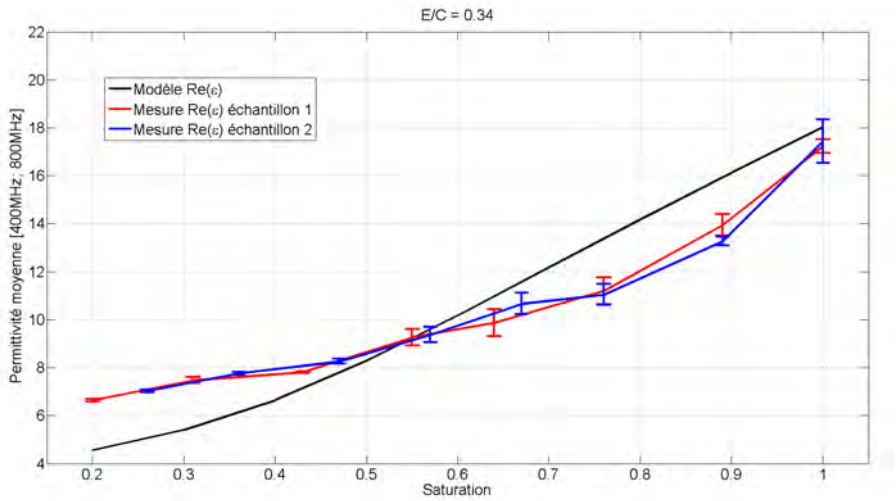


FIGURE 5.12 – Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] mesurée et calculée par processus d'homogénéisation.

Un comportement tout à fait similaire est observé pour les échantillons de pâte au rapport eau sur liant égal à 0.28 et 0.40. Le modèle, tel que défini précédemment, ne permet donc pas une description correcte de l'évolution de la permittivité en fonction du degré de saturation.

5.2.9 Effet de la forme des inclusions de porosité sur la permittivité calculée

Au vu des résultats présentés, le modèle proposé ne reflète de toute évidence pas le comportement observé expérimentalement. Après avoir testé plusieurs géométries sans

qu'aucune amélioration ne soit observée, on se propose de faire varier la forme des inclusions modélisant la porosité présente au sein de l'outer. Ces inclusions, dont la nature est partagée entre solution interstitielle et air, étaient jusqu'alors décrites comme un ensemble de sphères. Différentes simulations sont alors effectuées pour différents rapports d'aspect, à savoir, 0.1, 0.01 et 0.001 (cas des inclusions oblate) puis 10, 100 et 1000 (cas des inclusions prolate). La conductivité est encore une fois arbitrairement choisie égale à 1 S/m. La nouvelle géométrie modélisée est présentée Figure 5.13.

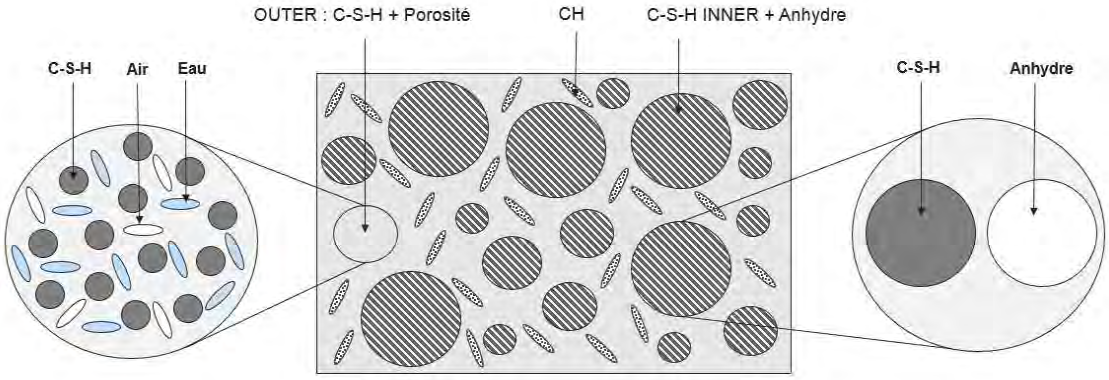


FIGURE 5.13 – Deuxième géométrie de pâte de ciment modélisée dans le cadre d'une homogénéisation de la permittivité en plusieurs étapes.

Les différentes permittivités calculées sont comparées pour le cas des inclusions prolates Figure 5.14 et pour le cas des inclusions oblates Figure 5.15. On note dans chacun des deux cas une variation de l'évolution de la permittivité avec le degré de saturation. Lorsque les pores sont définis comme des particules de plus en plus allongées (cas prolate avec $a > 1$), la pente décrite par la partie réelle tend à devenir constante sur toute l'étendue du degré de saturation. Au contraire, lorsque les pores sont décrits comme des particules de plus en plus aplaties (cas oblate avec $a < 1$) jusqu'à tendre vers le cas de particules planes, la pente varie et devient d'autant plus élevée que le degré de saturation augmente. On note que la description de la porosité comme un ensemble d'aiguilles (cas prolate) peut être interprétée comme minimisant l'intersection et donc l'interaction entre chaque pore (surface spécifique des inclusions minimale). A l'inverse, le cas des particules planes (cas oblate) tend à maximiser leur intersection et donc leur interaction (surface spécifique des inclusions maximale).
Dans chacun des cas, une invariabilité de la permittivité effective avec la forme des inclusions est observée à saturation totale ($S = 1$). Ce résultat est cohérent avec le très faible effet de la forme des inclusions de pores sur la grandeur effective observée Chapitre 4, section 4.3.5, lors de l'étude des échantillons de C-S-H et portlandite totalement saturés en eau.

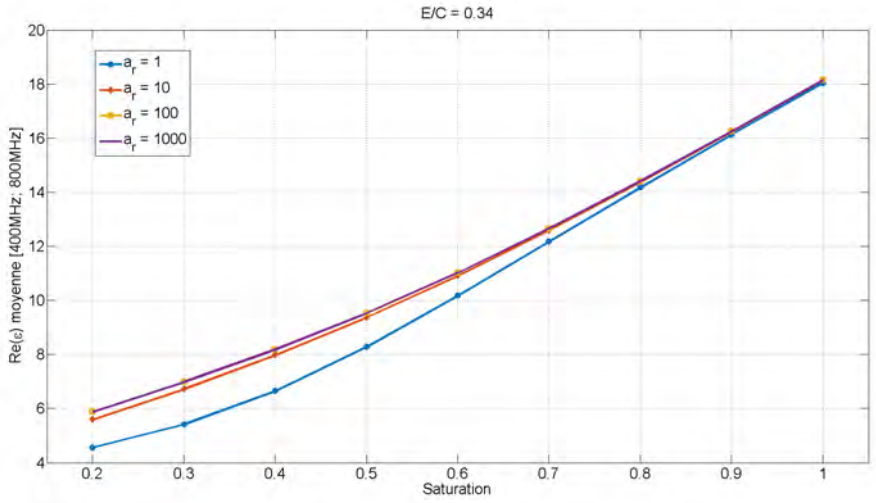


FIGURE 5.14 – Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] calculée pour différents rapports d'aspect d'inclusions prolates de pores.

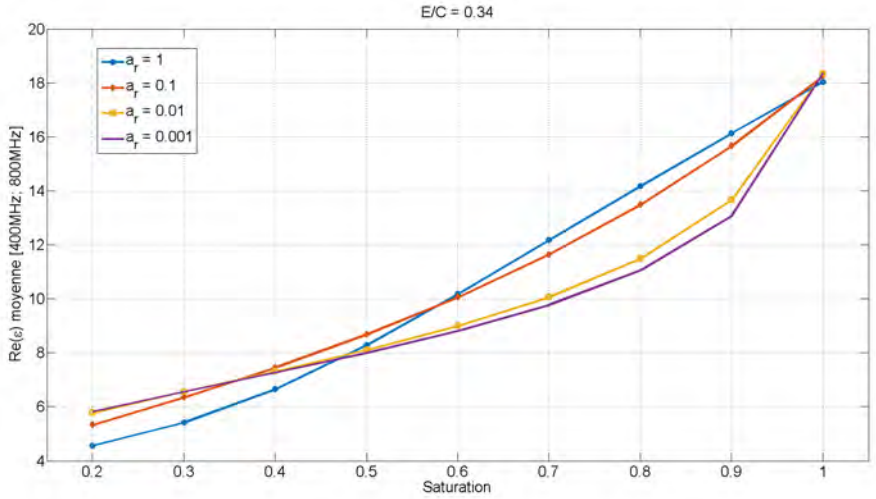


FIGURE 5.15 – Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] calculée pour différents rapports d'aspect d'inclusions oblates de pores.

Les nouvelles tendances observées peuvent être comparées aux résultats expérimentaux. On remarque alors une cohérence dans l'évolution de la permittivité avec le degré de saturation lorsque la porosité est décrite comme un ensemble d'inclusions oblate dont le rapport d'aspect a_r tend vers 0. Les parties réelles de la permittivité des différentes pâtes de ciment, moyennées sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz], sont présentées Figures 5.16, 5.17 et 5.18 au côté des grandeurs calculées pour un rapport d'aspect systématiquement égal à 0.001. Les résultats sont également présentés Figure 5.19 en fonction de la fréquence sur la gamme [100 MHz : 1 GHz] pour le cas des échantillons au rapport eau sur ciment de 0.34. Le modèle ainsi adapté semble alors représentatif du comportement observé expérimentalement. Par la suite, le rapport d'aspect des inclusions de pores sera pris égal à 0.001.

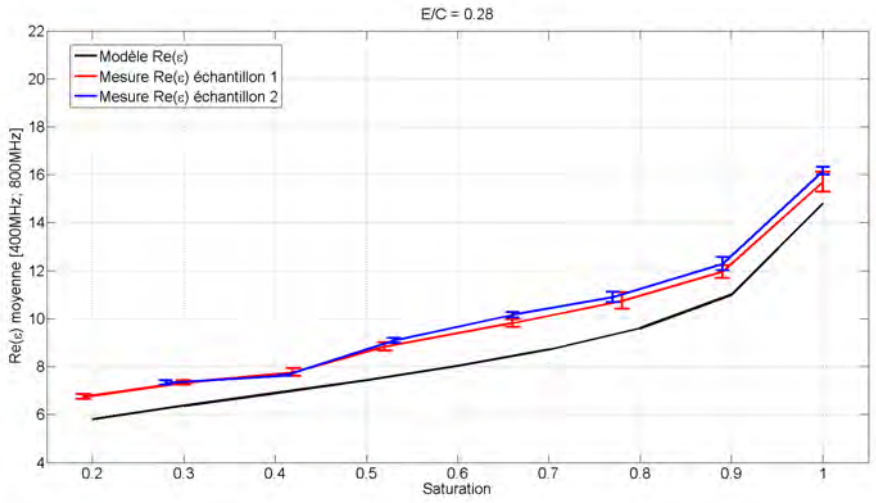


FIGURE 5.16 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.28$ et $a_r = 0.001$.

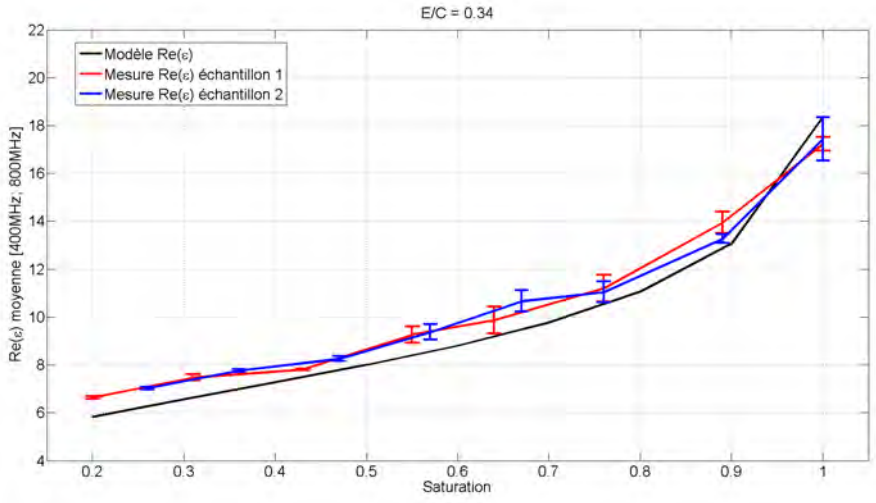


FIGURE 5.17 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$.

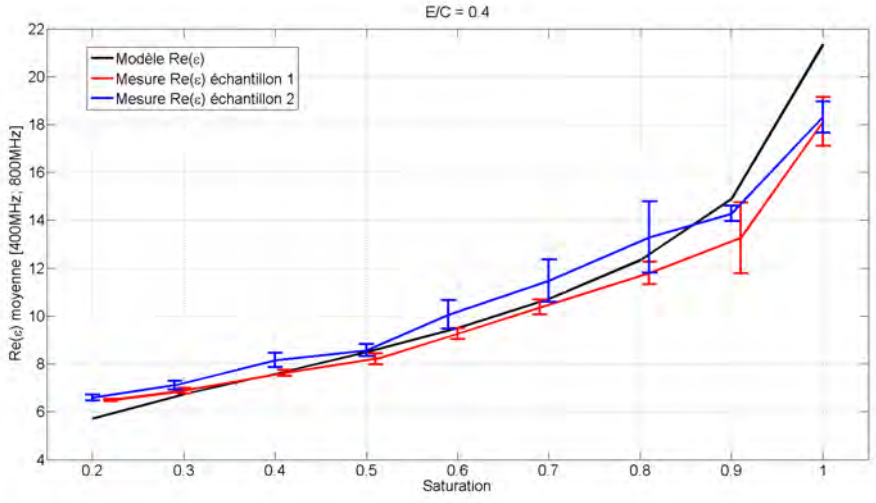


FIGURE 5.18 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.40$ et $a_r = 0.001$.

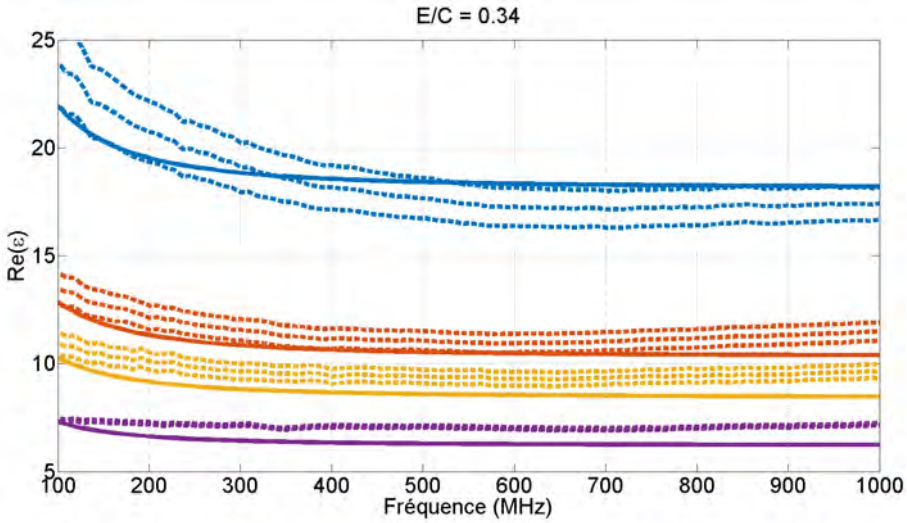


FIGURE 5.19 – Permittivité réelle mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$, présentée à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 57% (jaune), 26% (violet).

5.2.10 Incertitude associée au schéma d'homogénéisation

L'incertitude associée à la porosité des échantillons ainsi qu'à la permittivité du gel de C-S-H, de la portlandite et de l'anhydre est maintenant propagée jusqu'à la valeur de permittivité effective par la méthode de Monte Carlo. Après attribution des valeurs prises par ces paramètres comme suivant une distribution gaussienne, un total de 1000 calculs de la permittivité homogénéisée est effectué pour définir une incertitude sur la permittivité effective à chaque degré de saturation. La partie réelle des grandeurs calculées est finalement moyennée sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz] et présentée sur l'histogramme Figure 5.20 pour trois degrés de saturation de l'échantillon au rapport eau sur ciment égal à 0.34 (30%, 60% et 100%). L'allure gaussienne de la distribution des grandeurs observée permet d'associer un écart-type à chaque degré de saturation et pour les trois formulations de pâtes de ciment. On note que celui-ci est du même ordre de grandeur que l'incertitude associée aux données expérimentales. L'ensemble des mesures peut alors être de nouveau comparé au modèle construit, maintenant enrichi d'une incertitude sur les permittivités moyennes, comme présenté Figures 5.21, 5.22 et 5.23 pour chacun des rapports eau sur ciment. L'incertitude permet ici de mieux apprécier la justesse du modèle.

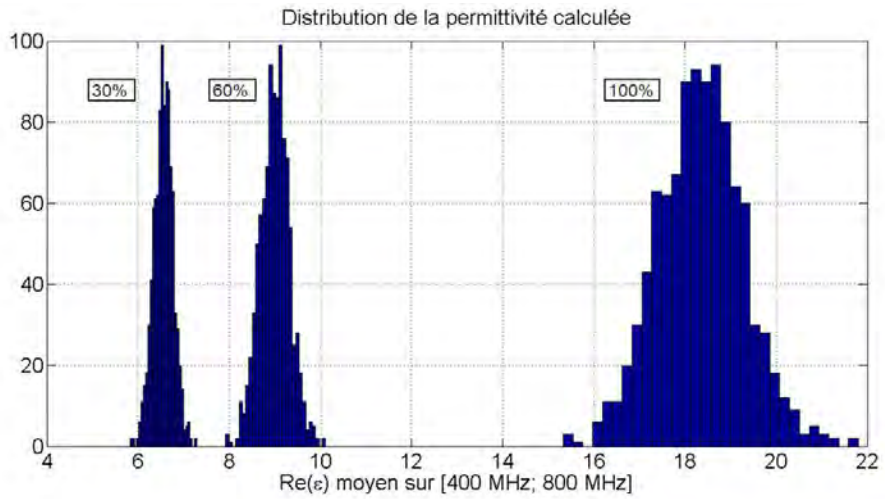


FIGURE 5.20 – Distribution des valeurs de permittivité calculées d'une pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$.

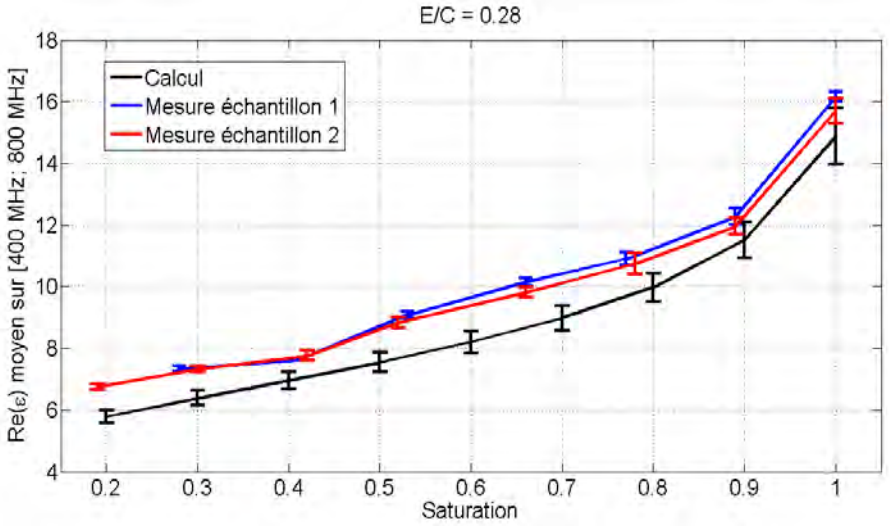


FIGURE 5.21 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.28$ et $a_r = 0.001$.

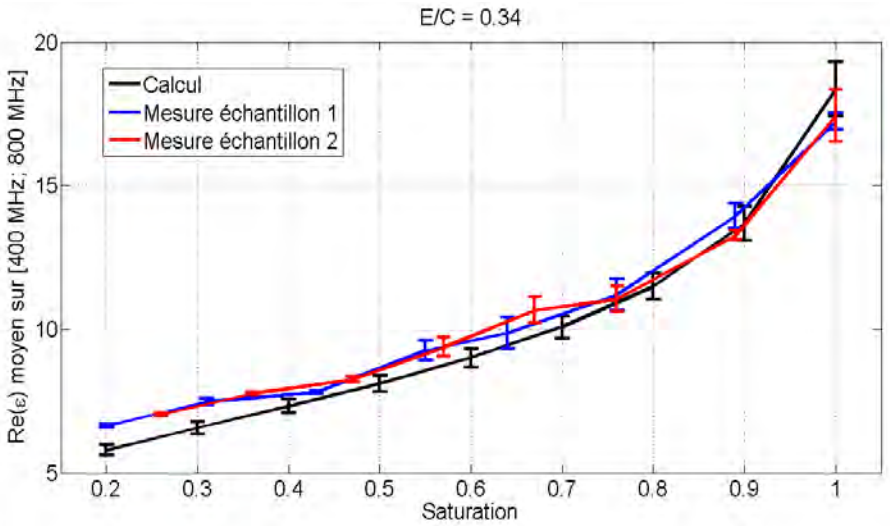


FIGURE 5.22 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$.

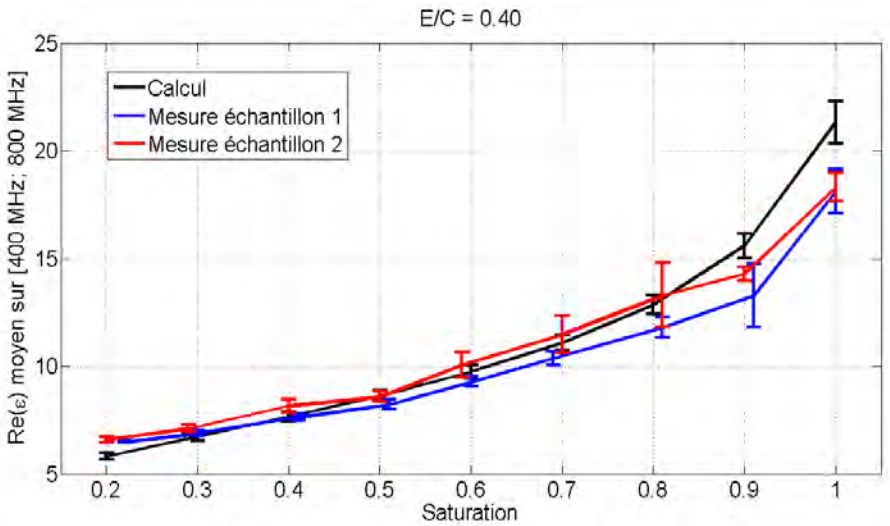


FIGURE 5.23 – Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.40$ et $a_r = 0.001$.

5.2.11 Apport du nouveau modèle de permittivité des pâtes de ciment

L'évolution de la permittivité effective des pâtes de ciment en fonction du degré de saturation telle que décrite par le nouveau modèle est maintenant comparée à l'évolution obtenue par application de schémas d'homogénéisation sur un système simple constitué de trois phases (solide, liquide gazeuse), sans approche multi-échelle dans la description de la morphologie ni considération aucune quant à la dépendance fréquentielle de la permittivité de la solution interstitielle (cf. Chapitre 3, section 3.5). Les résultats présentés Figures 5.24, 5.25 et 5.26 sont obtenus pour les permittivités ainsi que les fractions volumiques des phases solide, liquide et gazeuse données Table 5.8 en fonction de la porosité ϕ et du degré de saturation S. La propriété attribuée à la phase solide est choisie de manière à obtenir la meilleure cohérence avec les données expérimentales. La matrice hôte choisie dans le cadre de l'application du modèle de Maxwell-Garnett est la phase solide. On note sur ces figures une nette amélioration de l'évolution des grandeurs calculées lors de l'utilisation d'une approche multi-échelle. On conclut alors sur sa meilleure pertinence pour la description de l'évolution de la permittivité des pâtes de ciment en fonction de leur degré de saturation.

TABLE 5.8 – Permittivité et fraction volumique de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment par application d'une loi de mélange sur un système à trois phases.

Phase	Solide	Liquide	Gaz
Permittivité	8	80	1
Fraction volumique	$1-\phi$	ϕS	$\phi(1-S)$

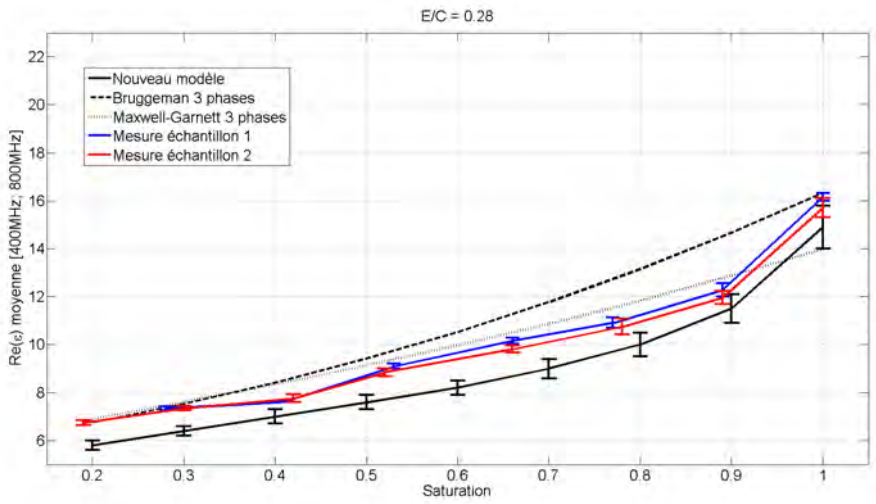


FIGURE 5.24 – Comparaison du modèle multi-échelle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.28$.

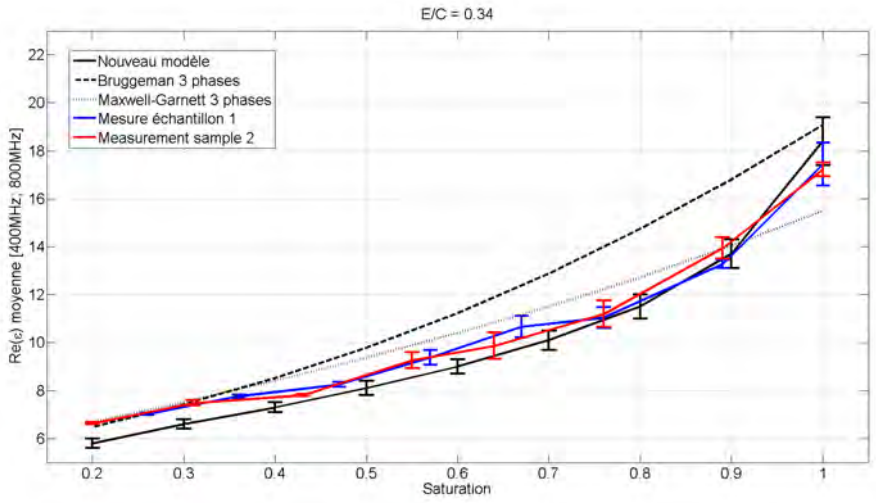


FIGURE 5.25 – Comparaison du nouveau modèle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.34$.

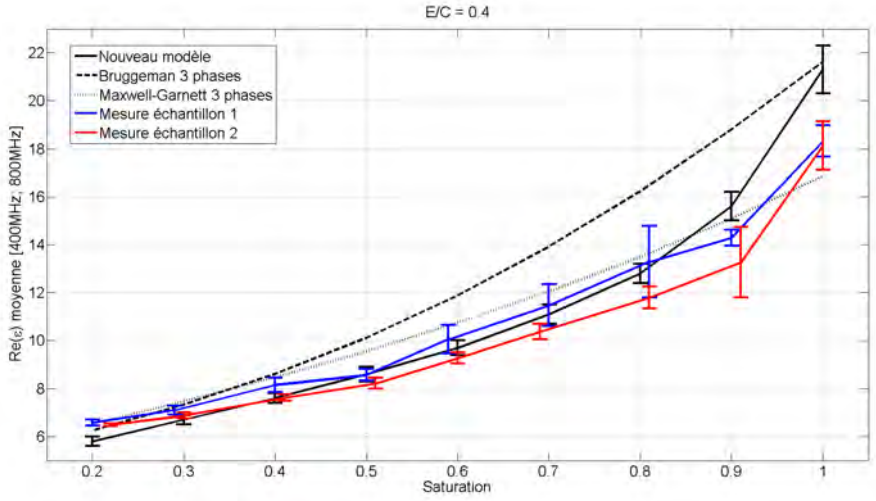


FIGURE 5.26 – Comparaison du nouveau modèle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.40$.

5.3 Remontée d'échelles pour l'application à la teneur en eau des mortiers

Le modèle construit et présenté permet de décrire fidèlement l'évolution de la partie réelle de la permittivité de pâtes de ciment en fonction de leur degré de saturation. On considère maintenant non plus le cas d'échantillons de pâtes, mais celui de mortiers, pour lesquels l'ajout d'une nouvelle phase constituée de granulats lors du mélange du ciment avec l'eau impose une description de la microstructure à une nouvelle échelle de l'ordre du

millimètre (ordre de grandeur du diamètre des grains de sable). L'approche multi-échelle développée pour le calcul de la permittivité macroscopique des pâtes de ciment doit alors être enrichie pour tenir compte de la présence de cette nouvelle phase dans la composition du milieu.

5.3.1 Fabrication de mortiers de différentes formulations

Huit échantillons de mortiers de deux formulations distinctes sont fabriqués à partir d'un ciment CEM-I identique à celui utilisé lors de la fabrication des pâtes de ciment (cf. section 5.2.1 et Annexe A). Chaque mélange coulé dans un moule cubique de 8 cm de côté est obtenu à partir de l'une des deux formulations présentées Table 5.9. On y retrouve la présence d'un sable silico-calcaire tamisé à 2 mm, de nature identique à celui dont la permittivité diélectrique intrinsèque a été étudiée Chapitre 4 section 4.3.1 avec $\epsilon_{granulat} = 4.5 \pm 0.2$, et dont les caractéristiques techniques sont présentées Annexe C. Les deux formulations sont choisies de manière à disposer d'échantillons de deux fractions volumiques de granulats différentes. Quand la première formulation se caractérise par un rapport de la masse de sable sur la masse de ciment de 2.1, la seconde se caractérise par un rapport égal à 3.0. Pour chacune des deux formulations, le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment $\frac{E}{C}$ est pris égal à 0.53. Cette valeur permettra le calcul de la répartition volumique du gel de C-S-H entre l'inner et l'outer de la phase cimentaire présente au sein de la microstructure, comme présenté section 5.2.4.

Table 5.9 – Formulations des échantillons de mortier.

Matériau	Densité	Fraction Formulation 1 (vol%)	Fraction Formulation 2 (vol%)
Ciment CEM-I	3.1	19.2	16.1
Sable 0-2 mm	2.6	48.7	57.0
Eau	1.0	31.6	26.5

Une fois démoulés, les différents échantillons fabriqués sont placés dans une solution d'eau de chaux pour une cure de 80 jours. La présence de chaux permet, ici, de limiter la dissolution de la chaux présente dans le mortier à cause du pH trop faible de l'eau du réservoir de cure.

5.3.2 Mesure de la permittivité complexe des mortiers

La sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm présentée Chapitre 2 est à nouveau utilisée pour déterminer la permittivité complexe des échantillons synthétisés. Un protocole de mesure identique à celui présenté pour le cas des pâtes de ciment section 5.2.2 est appliqué à différents degrés de saturation des échantillons. Les pertes de masse acquises lors du passage en étuve à 60° des différents blocs sont utilisées pour le calcul *a posteriori*

du degré de saturation, à partir d'informations sur la porosité des matériaux. Les Figures 5.27 et 5.28 présentent les parties réelle et imaginaire d'un échantillon (formulation 2), sur la gamme de fréquence [100 MHz ; 1 GHz] et pour les degrés de saturation : 100%, 60%, 34% et 17%.

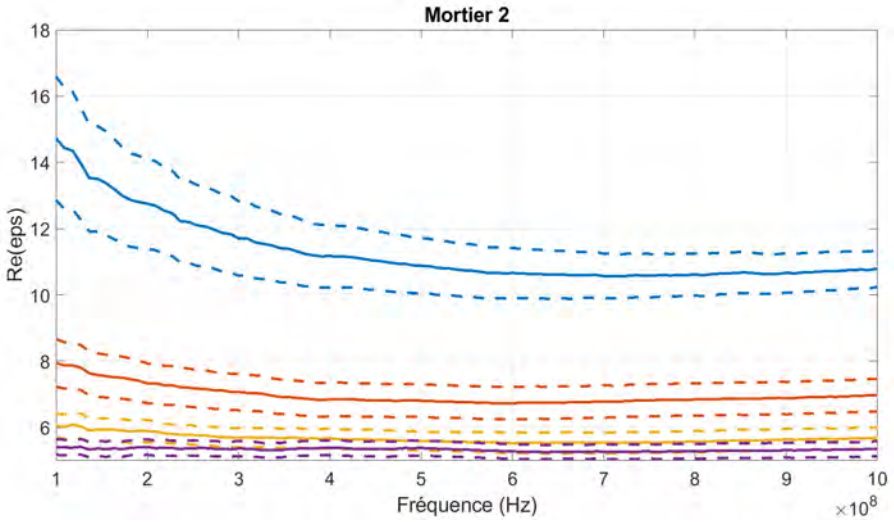


FIGURE 5.27 – Partie réelle d'un échantillon de mortier (formulation 2) aux degrés de saturation : 100% (bleu) , 60% (orange) , 34% (jaune) et 17% (violet).

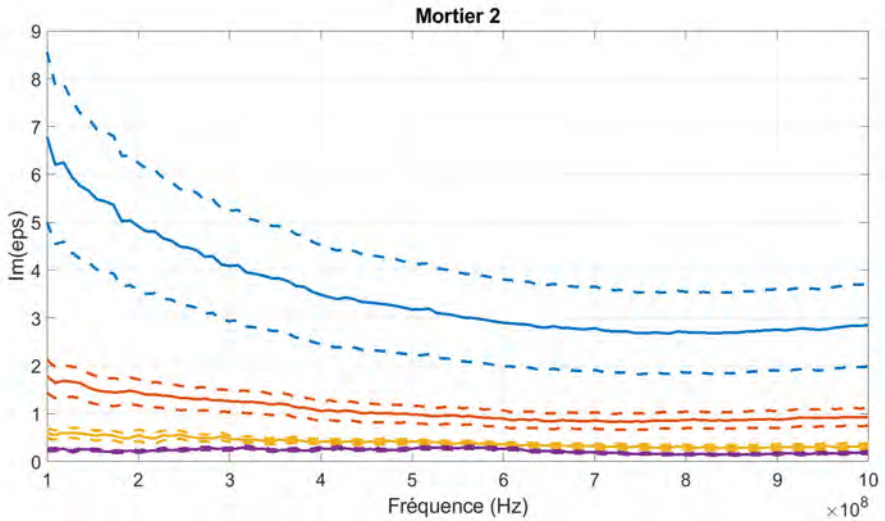


FIGURE 5.28 – Partie imaginaire d'un échantillon de mortier (formulation 2) aux degrés de saturation : 100% (bleu) , 60% (orange) , 34% (jaune) et 17% (violet).

Un comportement identique à celui observé sur les pâtes de ciment est obtenu, à savoir,

- Les parties réelle et imaginaire de la permittivité augmentent avec le degré de saturation.
- L'écart type déduit des mesures effectuées sur chaque face des échantillons de même formulation augmente avec le degré de saturation.

- La dispersion des grandeurs (réelle et imaginaire) aux plus basses fréquences est d'autant plus marquée que le degré de saturation est élevé.
- La forte atténuation du phénomène de dispersion pour des fréquences supérieures à 400 MHz permet d'extraire une valeur moyenne de la partie réelle de la permittivité sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz]. Ces données peuvent alors être comparées pour différents degrés de saturation des matériaux.

5.3.3 Caractérisation physico-chimique des mortiers

Afin de mettre en place un processus d'homogénéisation de la permittivité diélectrique applicable aux mortiers, une information sur les fractions de chaque phase présente aux différentes échelles des matériaux synthétisés est nécessaire. En faisant l'hypothèse vraisemblable qu'aucune réaction ne se produit entre l'eau et les granulats au moment de la synthèse des mortiers, leur microstructure peut être observée comme un volume partagé entre une phase de pâte de ciment durcie incluant la totalité de la porosité de l'échantillon et une phase de granulats (de porosité supposée nulle).

Fraction des constituants au sein de la phase de pâte de ciment hydratée

La composition de la pâte de ciment durcie présente au sein de la microstructure des mortiers n'ayant pas été étudiée par DRX, elle sera supposée égale à celle des pâtes de ciment présentées section 5.2.3. On se repose ici sur la faible variation de la composition de la matrice solide des pâtes de ciment obtenue par DRX et présentée Table 5.5. La plus grande variation de la fraction d'anhydre d'un échantillon à l'autre est alors de 2 vol%, celle de la portlandite et du gel de C-S-H de 1 vol%. On se référera dans la suite de l'étude aux valeurs présentées Table 5.10.

Table 5.10 – Fraction volumique des constituants de la phase solide des pâtes de ciment durcies inclus dans les mortiers synthétisés telle qu'adoptée dans la suite de l'étude.

Phase	Fraction (vol%)
Anhydre	12 ± 1
$Ca(OH)_2$	15 ± 1
C-S-H	73 ± 1

Mesure de porosité des mortiers

La porosité des différents échantillons de mortier est déterminée par porosité à l'eau *a posteriori* du processus de séchage et de mesure de permittivité. Les valeurs ainsi déduites sont présentées pour chacun des quatre échantillons de chaque formulation Table 5.11. On

retiendra pour la suite la valeur moyennée $\phi_1 = 21.1 \pm 0.3\%$ pour les échantillons issus de la première formulation et $\phi_2 = 18.5 \pm 0.9\%$ pour les échantillons issus de la seconde.

TABLE 5.11 – Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des échantillons de mortiers fabriquées.

Formulation	Numéro d'échantillon	Porosité
1	1	21.9%
	2	21.9%
	3	22.4%
	4	22.4%
2	1	18.6%
	2	19.6%
	3	18.4%
	4	17.5%

5.3.4 Processus d'homogénéisation dans les mortiers

Choix de la géométrie

La démarche d'homogénéisation de la permittivité dans les mortiers repose sur l'extension du schéma construit lors de l'étude des pâtes de ciments (section 5.2.4) avec l'ajout d'une nouvelle étape permettant la prise en compte de la présence du sable dans la microstructure. L'homogénéisation de la permittivité du sable avec celle de la pâte de ciment peut s'effectuer selon le modèle de Bruggeman, sans considération aucune des notions de matrice et d'inclusions dans la description de la morphologie de la microstructure, ou selon le modèle de Maxwell-Garnett. Pour ce dernier, on modélise les grains de sable comme un ensemble d'inclusions sphériques dispersées dans une matrice de pâte de ciment durcie. La géométrie imaginée dans le cas précis de l'utilisation d'un modèle de Bruggeman (phases des granulats et de la pâte sphériques) est présentée Figure 5.29.

Application du processus de remontée d'échelles

En présence de granulats, la fraction volumique de la pâte de ciment dans le volume total de l'échantillon est donnée par $f_{pâte} = 1 - f_{granulat}$ avec $f_{granulat} = 48.7$ vol% pour la première formulation et $f_{granulat} = 57.0$ vol% pour la seconde. On note que la répartition des hydrates, de la porosité et de l'anhydre au sein de cette phase doit être adaptée en conséquence lors de l'application du protocole d'homogénéisation. Celui-ci se compose finalement de quatre étapes successives décrites comme,

1. Le mélange de la permittivité du gel de C-S-H présent dans l'outer avec celle de l'eau et de l'air pour le calcul de la permittivité de l'outer ϵ_{outer} selon le modèle de Bruggeman. Les phases d'air et de solution interstitielle sont considérées comme

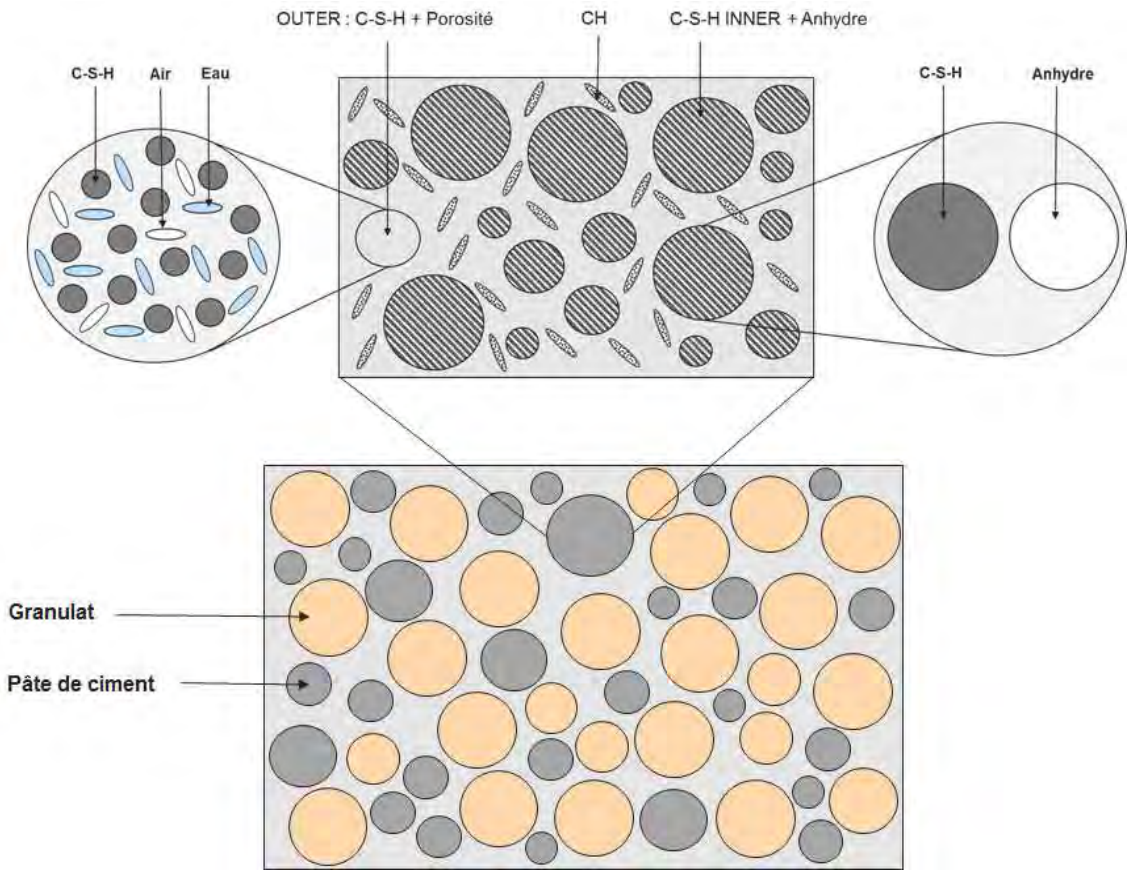


FIGURE 5.29 – Géométrie de mortier modélisée dans le cadre de l'application d'un schéma de Bruggeman en dernière étape du processus d'homogénéisation.

un ensemble d'inclusions aplaties (oblate) caractérisées par un rapport d'aspect $a_r = 0.001$ (cf. section 5.2.9).

2. Le mélange de la permittivité du gel de C-S-H présent dans l'inner avec celle de l'anhydre pour le calcul de la permittivité $\epsilon_{i,a}$, selon le modèle de Bruggeman. Les deux phases sont ici décrites par des inclusions de forme sphérique ($a_r = 1$).
3. Le mélange des permittivités ϵ_{outer} et $\epsilon_{i,a}$, avec celle de la portlandite ϵ_{CH} pour le calcul de la permittivité $\epsilon_{pâte}$ de la pâte de ciment entourant les grains de sable, selon le modèle de Bruggeman.
4. Le mélange de la permittivité de la pâte de ciment ϵ_{ciment} avec celle des granulats $\epsilon_{granulat}$ pour le calcul de la grandeur électromagnétique effective ϵ_{eff} selon un schéma de Bruggeman ou de Maxwell-Garnett.

Le résultat de l'application de cette démarche pour le calcul de la permittivité macroscopique du mortier de première formulation est présenté en termes de parties réelle et imaginaire pour quatre degrés de saturation Figures 5.30 et 5.31. Les résultats issus de l'utilisation du schéma de Bruggeman et de celui de Maxwell-Garnett en dernière étape du processus (mélange des phases de granulats et de pâte de ciment) y sont comparés. On note une évolution croissante de la partie réelle et imaginaire avec le degré de saturation

ainsi que la dispersion des grandeurs aux plus basses fréquences. En fin de processus de remontée d'échelle, la croissance de la permittivité calculée est également plus rapide pour le schéma de Maxwell Garnett que pour celui de Bruggeman.
La comparaison des parties réelles moyennes calculées et mesurées, en fonction du degré de saturation (Figure 5.32), permet de confirmer la meilleure adéquation avec les données expérimentales, aux plus forts degrés de saturation, du modèle de Bruggeman. Les mesures présentées correspondent ici à la moyenne des permittivités complexes acquises sur quatre faces d'un bloc, moyennée de nouveau sur la gamme de fréquences [400 MHz ; 800 MHz]. Ce résultat est également observé lors de l'étude de la formulation 2 de mortier, caractérisée par une fraction volumique de granulats encore plus élevée (57.0 vol%). On l'explique par la plus haute importance donnée à la phase choisie comme matrice hôte dans le modèle de Maxwell-Garnett. Celle-ci étant plus élevée que la permittivité des inclusions (ici les granulats), la permittivité homogénisée sera supérieure à celle obtenue par application du modèle de Bruggeman. On retiendra pour la suite l'utilisation du modèle de Bruggeman pour le mélange de la permittivité des granulats et de la pâte de ciment.

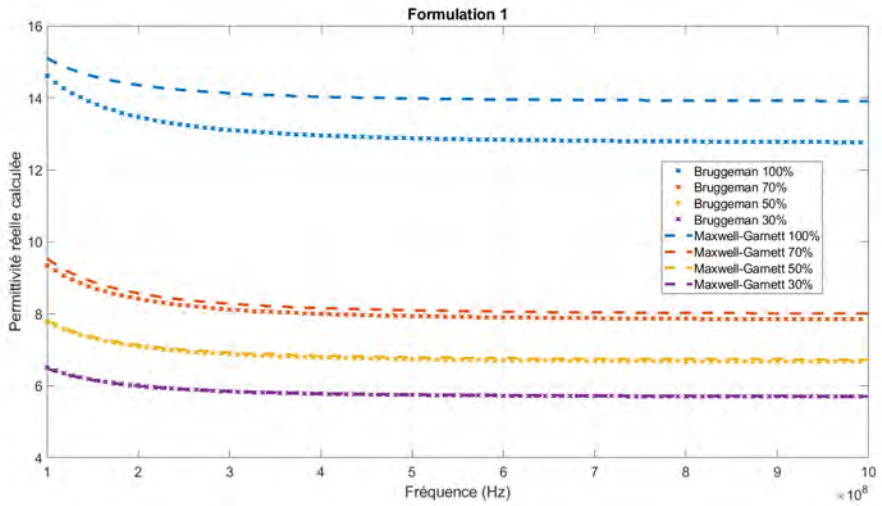


FIGURE 5.30 – Partie réelle de la permittivité calculée en fonction de la fréquence selon deux processus d'homogénéisation.

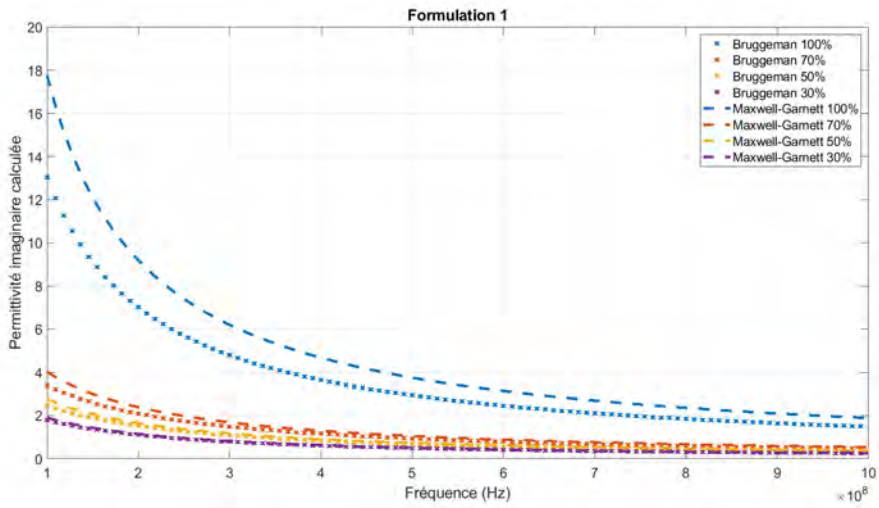


FIGURE 5.31 – Partie imaginaire de la permittivité calculée en fonction de la fréquence selon deux processus d'homogénéisation.

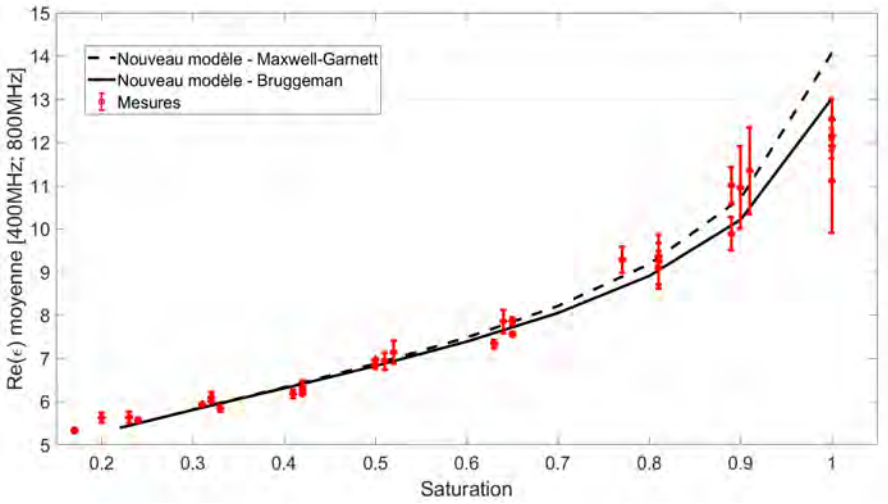


FIGURE 5.32 – Évolution de la partie réelle de la permittivité moyennée sur la gamme de fréquences [400 MHz ; 800 MHz] calculée selon deux processus d'homogénéisation distincts.

5.3.5 Incertitude associée au schéma d'homogénéisation

L'incertitude associée à la permittivité ainsi qu'à la fraction volumique des différents constituants de la microstructure du mortier (gel de C-S-H, portlandite, anhydre, granulats, porosité) est propagée par la méthode de Monte Carlo jusqu'à la permittivité effective déduite du processus d'homogénéisation retenu. La table 5.12 récapitule l'ensemble des erreurs relatives associées aux valeurs de permittivité prises en compte lors du calcul d'incertitude et déduites des résultats du Chapitre 4. Ici encore, la conductivité de la solution interstitielle, utilisée pour le calcul de la permittivité ϵ_{sol} au travers du modèle de Debye, est choisie égale à 1 S/m. Comme présenté section 5.2.7, une erreur sur la conductivité influe sur la dispersion de la partie réelle de la permittivité aux plus basses fréquences

uniquement. On ne tiendra donc pas compte de l'incertitude associée à cette valeur afin de permettre une comparaison des valeurs réelles moyennées sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz].

TABLE 5.12 – Permittivité et erreur relative associée à chaque constituant des mortiers (cf. Chapitre 4).

Phase	Permittivité	Erreur relative
Anhydre	9.0	3.3%
$Ca(OH)_2$	7.4	4.1%
C-S-H	4.9	6.1%
Granulat	4.5	4.4%
Air	1.0	0.0%
Solution	ϵ_{sol}	0.0%

Un total de 1000 calculs de la permittivité effective est effectué pour les deux formulations de mortier, permettant ainsi de définir l'incertitude associée au nouveau modèle pour chaque degré de saturation des échantillons. La partie réelle des grandeurs calculées est moyennée sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz] et présentée sur l'histogramme Figure 5.33 pour trois degrés de saturation de l'échantillon de première formulation (30%, 60% et 100%). On note, à l'instar des résultats obtenus sur pâtes de ciment, une dispersion croissante des valeurs calculées avec le degré de saturation. Les mesures sont finalement comparées au modèle final, enrichi d'une incertitude sur les permittivités moyennes, Figure 5.34, pour la première formulation de mortier et Figure 5.35 pour la seconde. On note finalement un comportement similaire entre résultats expérimentaux et simulés, attestant de la performance du processus d'homogénéisation multi-échelle.

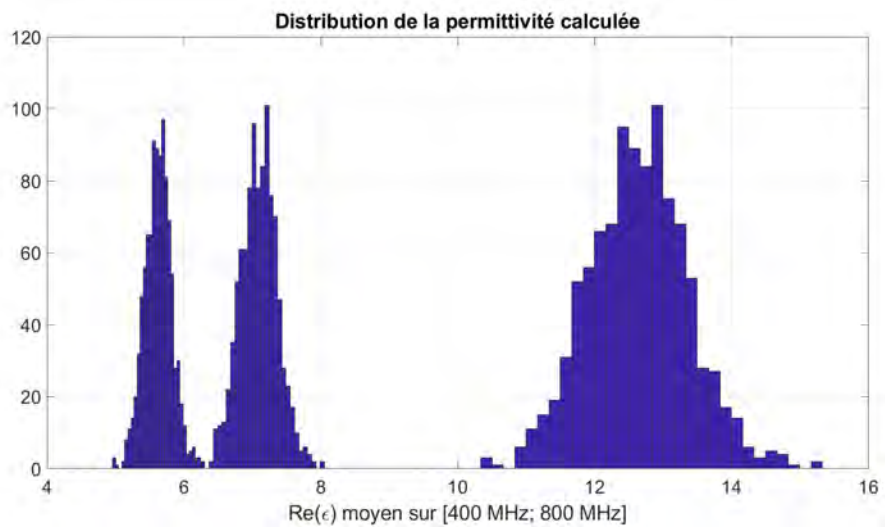


FIGURE 5.33 – Distribution des valeurs de permittivité calculées du mortier de formulation 1.

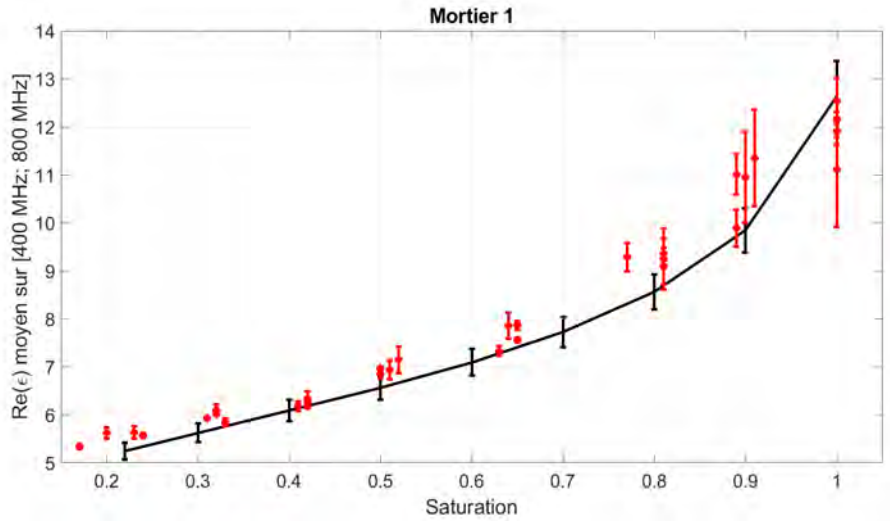


FIGURE 5.34 – Permittivité réelle mesurée (rouge) et calculée (noir) pour le mortier 1 ($f_{granulat}$ = 48.7 vol%).

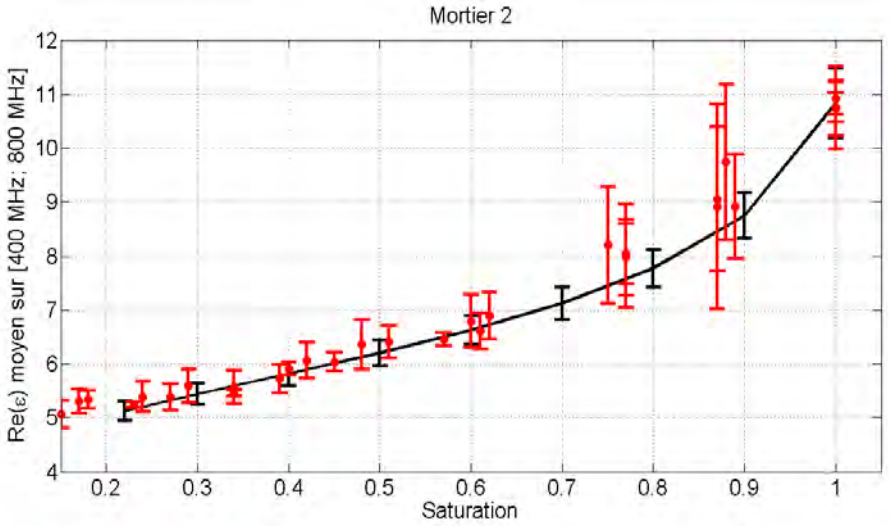


FIGURE 5.35 – Permittivité réelle mesurée (rouge) et calculée (noir) pour le mortier 2 ($f_{granulat}$ = 57.0 vol%).

5.4 Détermination d'une loi de calibration permittivité/saturation des bétons

La transposition du modèle construit du mortier au béton est directe dès lors que les gravillons ajoutés au moment du mélange entre le sable, l'eau et le ciment ont les mêmes propriétés diélectriques que les grains de sable. En effet, comme présenté Chapitre 3, section 3.3.3, sous réserve du respect de la condition quasi-statique, la taille des inclusions n'affecte nullement l'expression de la permittivité effective calculée par application de lois de mélange. Étant donné que seule leur fraction dans le volume total doit être prise en compte, la différence entre mortier et béton repose uniquement sur la quantité

de granulats présents dans le matériau. En présence de granulats de différentes natures, l'utilisation du modèle de Bruggeman pour des inclusions de permittivités distinctes peut être appliqué pour calculer la permittivité effective du système (cf. Chapitre 3, section 3.3.4).
On propose, dans cette dernière section, de confronter le modèle d'homogénéisation reposant sur une remontée des échelles depuis celle des hydrates jusqu'à celle des granulats, à des mesures effectuées sur un béton de formulation dite VeRCoRs [144] (formulation à base du ciment CEM-I utilisé lors de l'étude consacrée aux pâtes et aux mortiers).

5.4.1 Fabrication et caractérisation des échantillons de béton

Sont présentées, Table 5.13, la nature ainsi que la fraction volumique des différentes phases mélangées lors de la fabrication d'une éprouvette cylindrique de béton de dimensions 11 cm de diamètre par 22 cm de hauteur. Six mesures de permittivité effectuées par sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm à différentes positions sur des échantillons rectifiés de roches dont sont issus les gravillons utilisés permettent de déduire la valeur $\epsilon_{gravillon} = 4.9 \pm 0.2$. On note donc, malgré une nature minéralogique proche (Annexes C et D), une permittivité intrinsèque des gravillons et des grains de sable différente ($\epsilon_{granulat} = 4.5 \pm 0.2$).

Table 5.13 – Formulations des échantillons de béton.

Matériau	Densité	Fraction (vol%)
Ciment CEM-I	3.1	10.2
Sable 0-4 mm	2.6	31.5
Gravillons 4-11 mm	2.5	38.6
Eau	1.0	19.4

De la même manière qu'exposé précédemment lors de l'étude des pâtes de ciment et des mortiers (section 5.2.2), une phase de cure dans un récipient d'eau de chaux précède chaque démarche de mesure de la permittivité et de séchage des échantillons à $60°C$ en étuve. Une mesure de porosité à l'eau est effectuée. On obtient ainsi $\phi = 15.0 \pm 1.0$ %. Cette valeur permet d'associer, *a posteriori*, un degré de saturation de l'espace poral à chaque acquisition de la permittivité diélectrique.
Comme présentées Figures 5.36 et 5.37, les parties réelle et imaginaire de la permittivité mesurées par sonde coaxiale croissent avec le degré de saturation. On note qu'une dispersion des valeurs similaire à celle déjà observée lors de l'étude des pâtes de ciment et des mortiers, est présente aux plus basses fréquences. La sonde coaxiale ouverte utilisée est la sonde caractérisée par un rayon d'âme $a = 6.5$ mm. Compte tenu de la taille des plus grandes hétérogénéités composant le milieu, on note dès à présent que la sonde de rayon d'âme $a = 10.75$ mm présentée Chapitre 2, section 2.4.2 et caractérisée par un

volume d'investigation plus élevé, aurait été plus adaptée au système étudié. Néanmoins, la réalisation de la campagne de mesure sur béton étant antérieure à sa conception, les résultats présentés sont obtenus avec la première sonde de rayon $a = 6.5$ mm.

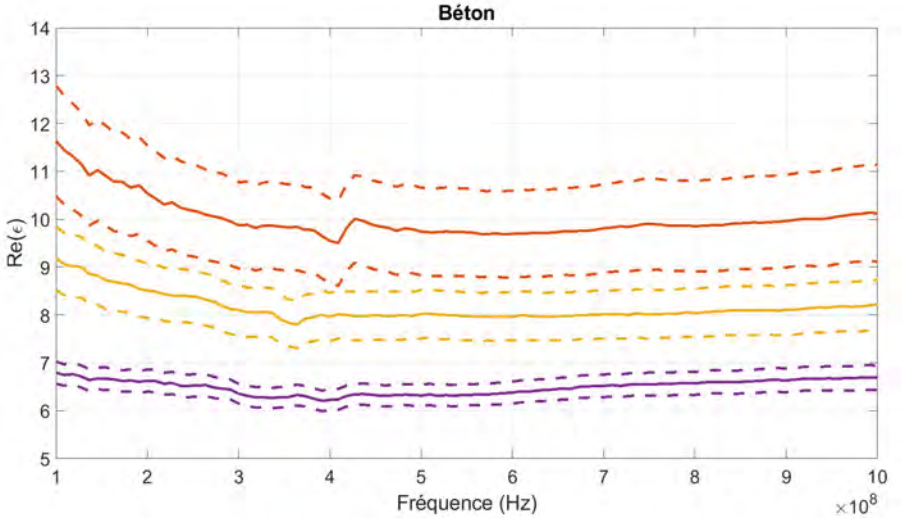


FIGURE 5.36 – Partie réelle d'un échantillon de béton aux degrés de saturation : 100% (orange) , 70% (jaune) et 36% (violet).

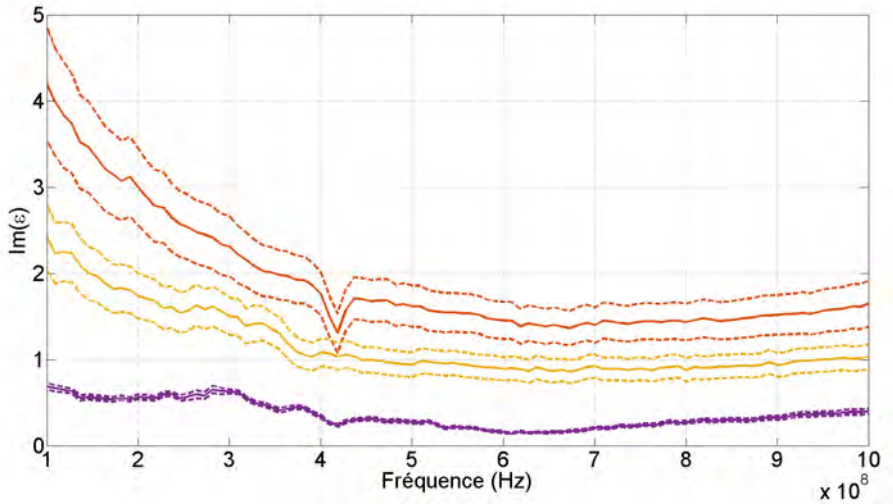


FIGURE 5.37 – Partie imaginaire d'un échantillon de béton aux degrés de saturation : 100% (orange), 70% (jaune) et 36% (violet).

5.4.2 Application du modèle d'homogénéisation et comparaison avec l'expérimental

La géométrie et les lois de mélange utilisées pour la prédiction de la permittivité effective du béton synthétisé sont choisies identiques à celles retenues pour le cas des mortiers (section 5.3.4). Une démarche de calcul de l'incertitude associée au modèle est appliquée selon la méthode de Monte-Carlo. Un total de 1000 tirages de la permittivité effective

du béton à différents degrés de saturation est effectué pour différents jeux de paramètres (porosité, permittivité et fraction des phases). La partie réelle de la permittivité est finalement comparée Figure 5.38 en termes de valeur moyenne sur la gamme de fréquence [400 MHz ; 800 MHz] avec les données expérimentales. Malgré une forte incertitude associée aux mesures par sonde coaxiale ouverte, on note une bonne cohérence entre le modèle construit et les données expérimentales. L'origine de l'erreur associée aux mesures réside, entre autres, dans la grande taille des hétérogénéités, limitant la représentativité d'une mesure unique effectuée avec la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. Une perspective pour la réduction de cette incertitude consisterait en l'utilisation de la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 10.75$ mm, à laquelle est associé un volume d'investigation plus important.
Les permittivités ainsi mesurées et calculées peuvent également être exprimées non plus en fonction du degré de saturation de leur espace poral mais selon la teneur en eau volumique du milieu θ définie comme le produit du degré de saturation S par la porosité de l'échantillon ϕ (cf. Chapitre 1). Les résultats alors déduits pour le cas du béton sont également présentés Figure 5.38.

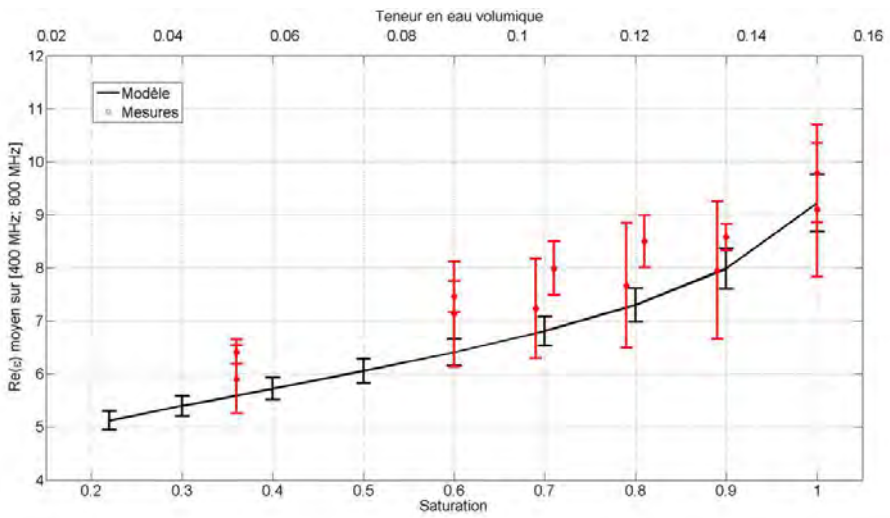


FIGURE 5.38 – Permittivité réelle mesurée et calculée du béton en fonction du degré de saturation et de la teneur en eau volumique.

5.5 Conclusion

Combinant la capacité des sondes coaxiales ouvertes à mesurer la permittivité complexe de matériaux hétérogènes (cf. Chapitre 2) et les schémas d'homogénéisation permettant de lier propriétés diélectriques intrinsèques des constituants et propriété macroscopique équivalente (cf. Chapitre 3 et 4), cette section propose la construction d'un processus multi-échelle d'homogénéisation de la permittivité dans les milieux cimentaires. La démarche de remontée d'échelle depuis celle des hydrates jusqu'à celle des granulats permet d'associer à la grandeur effective mesurée le degré de saturation de son espace

poral. Le processus repose, entre autres, sur une succession de modèles de Bruggeman appliqués au cas d'inclusions sphériques (gel de C-S-H, anhydre, granulats) ou ellipsoïdales (portlandite, porosité), tel qu'illustré Figure 5.39. Une bonne cohérence entre grandeurs réelles calculées et mesurées est observée lors de l'étude des pâtes de ciment avec une modélisation de la porosité comme un ensemble d'inclusions aplaties (cas des particules oblate). L'extension du schéma ainsi construit aux cas des mortiers s'est également vue validée par la comparaison des grandeurs numériques avec différentes mesures effectuées sur échantillons témoins. Malgré une cohérence globale observée pour le cas des bétons, on note toutefois une incertitude conséquente associée à la mesure par sonde coaxiale, justifiée par la présence d'hétérogénéités de grandes tailles au sein de la microstructure du milieu hétérogène. Egalement, les résultats peu satisfaisants obtenus en termes de partie imaginaire de la permittivité limitent les comparaisons de mesures et calculs à la partie réelle de la grandeur électromagnétique. Une loi d'évolution de la partie réelle de la permittivité d'un béton en fonction du degré de saturation (ou de la teneur en eau volumique), peut ainsi être construite pour n'importe qu'elle formulation, sous réserve d'une connaissance de la permittivité intrinsèque de chaque phase présente. Contrairement aux lois de calibration expérimentales, plus longues à établir, le modèle construit permet une prédiction de la teneur en eau quasi instantanément.

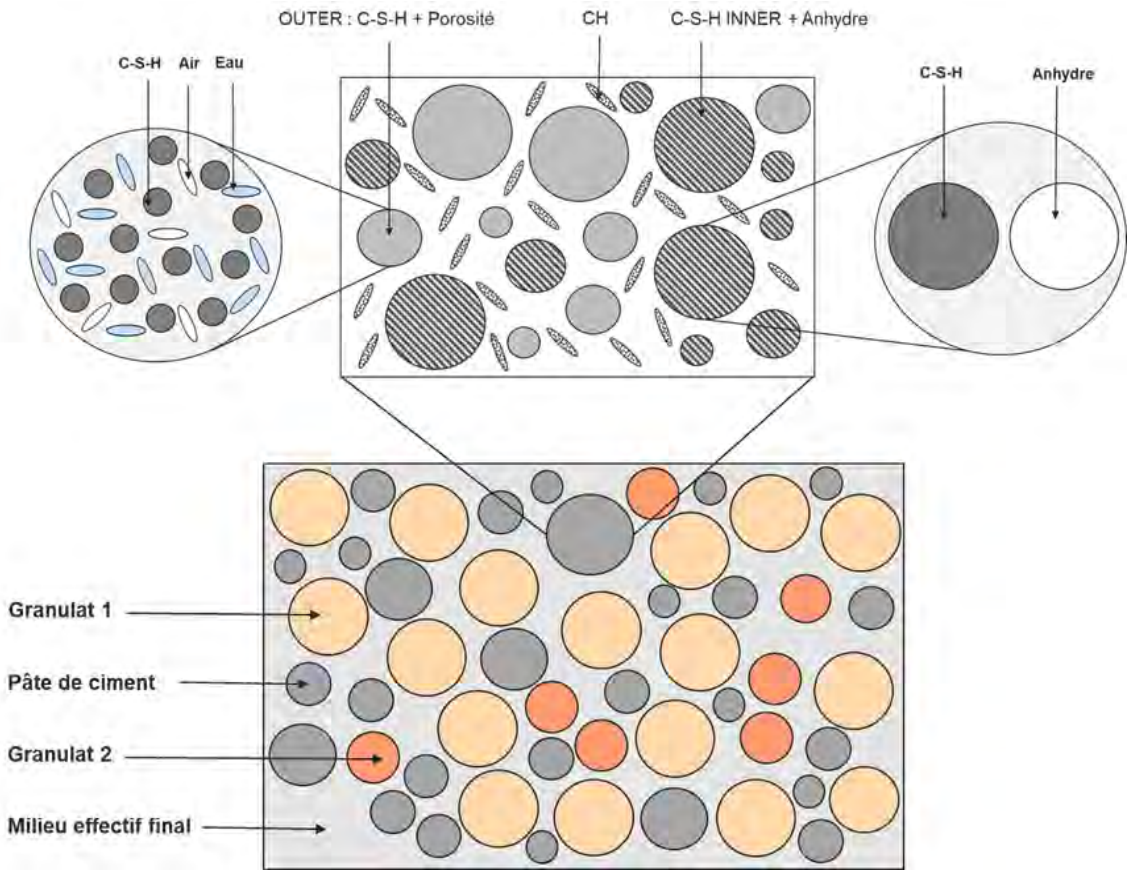


FIGURE 5.39 – Géométrie modélisée dans le cadre de l'étude d'un béton.

Conclusion générale et perspectives

Le béton figure parmi les matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. Ses caractéristiques mécaniques, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût sont autant de raisons justifiant sa présence dans les ouvrages d'art (ponts, tunnels) et dans les moyens de production d'électricité (barrages, tours aéroréfrigérantes et enceintes de confinement de centrales nucléaires). Néanmoins, la durabilité de ce matériau reste entachée d'un vieillissement parfois caractérisé par l'émergence de pathologies de gonflement (RAG, RSI) ou d'une déformation différée de l'ouvrage. La modélisation des phénomènes de fluage et de retrait permet d'anticiper les déformations et, ainsi, d'améliorer le pronostic de durée de vie, dans le cas où elles conduiraient à la perte des spécifications de la structure (perte de précontrainte ou d'étanchéité par exemple).

La quantité d'eau présente dans l'espace poral du béton est une grandeur au rôle critique dans l'émergence et l'évolution des phénomènes de déformation et de gonflements de ce matériau. Sa mesure non destructive sur un ouvrage existant peut être utilisée pour alimenter les modèles de vieillissement. En plus d'être étroitement liée à différents mécanismes nuisibles pour la durabilité, la teneur en eau est également une grandeur d'influence sur de nombreuses techniques d'auscultation des structures. Lors de la conduite d'essais non destructifs par ultrasons, radar ou résistivité électrique, une information sur la quantité d'eau présente dans l'espace poral du matériau peut être utile à l'interprétation des données acquises.

Une plus-value de la mesure de teneur en eau réside ainsi dans l'amélioration de la prédiction du comportement mécanique et de la précision du pronostic de durée de vie. La Figure 5.40 illustre le gain en terme d'incertitude sur la déformation d'un ouvrage en béton apporté par une information sur la teneur en eau du matériau.

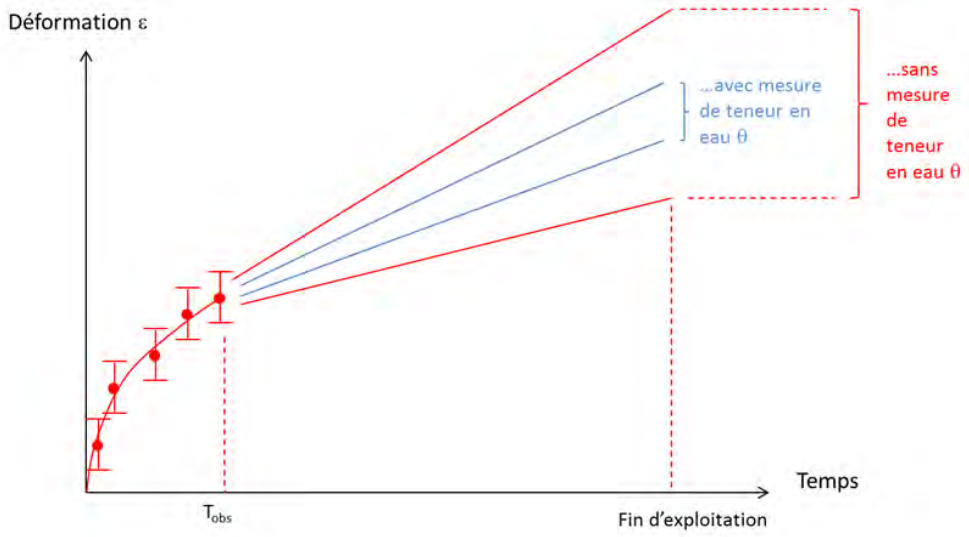


FIGURE 5.40 – Illustration du gain en précision du pronostic de durée de vie d'une structure en béton en mesurant la teneur en eau, d'après A. Courtois [19]

.

Dans ce contexte, les dispositifs reposant sur l'analyse de phénomènes électromagnétiques sensibles à la présence d'eau dans un matériau diélectrique hétérogène peuvent être utilisés (radar, sondes capacitives, sondes coaxiales ouvertes, etc.). La mesure de permittivité diélectrique ou de résistivité électrique obtenue doit alors être reliée à la teneur en eau par le biais d'une calibration en laboratoire nécessitant un prélèvement d'échantillon parfois impossible, notamment lors de l'étude des ouvrages de confinement de l'industrie nucléaire.

Le verrou scientifique auquel répond la présente étude concerne la prédiction de la permittivité diélectrique d'un béton existant et de formulation connue, afin d'interpréter les mesures électromagnétiques mises en œuvre sur ouvrage. La modélisation de la permittivité macroscopique du béton doit ainsi permettre d'associer à une mesure effectuée en surface ou à cœur du béton, une valeur de teneur en eau. Le modèle construit doit faire intervenir la formulation du matériau (nature et quantité de granulats, type de ciment, rapport $\frac{E}{C}$, etc.) afin de pouvoir être transposé d'un matériau à un autre.

L'approche adoptée pour répondre à cette problématique consiste en l'application d'un processus d'homogénéisation de la permittivité par remontée d'échelle. Les modèles d'homogénéisation utilisés permettent de calculer la permittivité macroscopique équivalente d'un matériau hétérogène en tenant compte de la fraction volumique et de la permittivité intrinsèque de chaque phase le constituant.

Sous réserve de la possibilité de mesurer la permittivité macroscopique du béton, d'une connaissance de la permittivité de chaque phase présente et d'une information quant à la fraction volumique de certaines hétérogénéités, on peut estimer la fraction inconnue d'une des phases comme la fraction d'eau présente dans l'espace poral du matériau.

Les résultats obtenus font état d'une bonne cohérence entre partie réelle de la permittivité

simulée et mesurée par sonde coaxiale ouverte sur différents matériaux cimentaires (pâte de ciment, mortier, béton). Le modèle construit est une combinaison de schémas de Bruggeman appliqués aux différentes échelles rencontrées au sein de la microstructure d'un béton, depuis celle des hydrates (gel de C-S-H, portlandite), jusqu'à celle des granulats. Les résultats obtenus reposent sur les différents axes de développement présentés tout au long du manuscrit, à savoir :

- *Conception et caractérisation de sondes coaxiales ouvertes pour la mesure de permittivité.*
  Les travaux menés concernent la conception, la caractérisation et la modélisation numérique par éléments finis de différentes sondes coaxiales ouvertes. Les résultats obtenus attestent de la capacité des dispositifs fabriqués à mesurer la permittivité complexe de différents solides et liquides sur une large gamme de fréquence pilotée par la géométrie des sondes.

- *Preuve de concept du calcul de la teneur en eau par application de lois d'homogénéisation.*
  Les travaux menés rapportent une comparaison de différents schémas d'homogénéisation analytiques et d'un processus d'homogénéisation numérique reposant sur un algorithme de Boltzmann sur réseau (LBM) et d'un calcul par différences finies pour l'estimation de la permittivité macroscopique d'un sable partiellement saturé en eau. Les résultats obtenus attestent d'une grande cohérence entre mesures par sonde coaxiale ouverte, simulation analytique et simulation numérique. Par souci de temps de calcul et de complexité de la microstructure modélisée, le processus numérique est mis de côté lors de l'étude des milieux cimentaires au profit des schémas analytiques aux performances comparables.

- *Estimation de la permittivité des différentes phases rencontrées au sein d'un béton.*
  Les travaux menés concernent l'estimation de la permittivité des principaux constituants d'une pâte de ciment durcie, à savoir : le gel de C-S-H, la portlandite, le ciment anhydre et la solution interstitielle. Ces données sont obtenues par combinaison de mesures de permittivité par sonde coaxiale ouverte et de schémas d'homogénéisation permettant d'identifier la permittivité d'une phase présente au sein d'un système hétérogène. Pour ce faire, des pastilles de ciment anhydre compacté, des pastilles de portlandite compactée et des échantillons de gel de C-S-H et de portlandite synthétisés par hydratatation d'une phase de C_3S sont confectionnés. Les permittivités estimées sont présentées Table 5.14.

Table 5.14 – Permittivité des différentes phases du béton.

Phase	Permittivité	Incertitude
Anhydre	9.0	0.3
Portlandite	7.4	0.3
Gel de C-S-H	4.9	0.3

- *Homogénéisation de grandeurs électromagnétiques dans les milieux cimentaires pour le calcul de teneur en eau.*
  Les travaux menés consistent en la combinaison de modèles d'homogénéisation lors d'un processus de remontée d'échelle depuis celle des hydrates jusqu'à celle des granulats pour lier quantité d'eau incluse dans l'espace poral d'un béton et permittivité macroscopique. La démarche est appliquée successivement aux cas des pâtes de ciment, mortiers et bétons. Une bonne cohérence est observée entre la partie réelle de la permittivité calculée et mesurée sur l'ensemble des échantillons synthétisés dans le cadre de l'étude. Parmi les données d'entrée du modèle construit, certaines restent spécifiques à une formulation et doivent être adaptées selon le matériau étudié. On y retrouve : le rapport $\frac{E}{C}$, la permittivité ainsi que la fraction volumique de granulats, la fraction de gel de C-S-H et de portlandite dans la matrice solide du milieu (jusqu'ici donnée par DRX), la porosité accessible à l'eau et la conductivité de la solution interstitielle.

A la différence des lois empiriques et expérimentales, le modèle construit se caractérise par un temps de calcul quasi-instantané et peut être adapté d'une formulation de béton à une autre en fonction du type de ciment utilisé, de la nature et de la quantité de granulats ou encore de la porosité accessible à l'eau du matériau. Néanmoins, à l'issue de cette étude, différentes perspectives peuvent être dégagées afin d'enrichir et d'accompagner les résultats présentés vers une utilisation comme donnée d'entrée des modèles de vieillissement du béton.

- Les principaux résultats présentés témoignent d'une bonne cohérence entre les parties réelles de la permittivité calculées par le modèle construit et celles émanantes des différentes mesures effectuées. Le traitement de la partie imaginaire et la pertinence des schémas d'homogénéisation sur la prédiction de cette grandeur s'avèrent plus délicats. Une étude dédiée à la compréhension des phénomènes régissant le comportement basse fréquence de la partie imaginaire de la permittivité des milieux cimentaires pourrait être entreprise. Un point de départ envisageable concerne l'étude des phénomènes de polarisation interfaciale existant à la frontière entre la solution interstitielle et les parois solides des pores et observable aux plus basses fréquences.
- Les grandeurs électromagnétiques mesurées dans le cadre du contrôle non destructif

d'ouvrages de génie civil ne se limitent pas à la permittivité diélectrique. Une transposition de l'étude présentée à l'homogénéisation de la résistivité électrique dans le béton peut être envisagée. Différents schémas d'homogénéisation présentés Chapitre 3 sont en effet transposables de la permittivité à la résistivité électrique des milieux hétérogènes.

- Une analyse par DRX du béton étudié n'étant pas systématiquement envisageable, l'évolution dans le temps de la répartition des principales phases présentes au sein de la pâte de ciment - donnée nécessaire pour le calcul de la permittivité macroscopique d'un béton - peut être approchée par utilisation de modèles d'hydratation [145]. Le schéma construit pourrait alors y être associé afin de prédire l'évolution de la permittivité macroscopique d'un béton dans le temps.
- La campagne de mesure de la permittivité du béton à différents degrés de saturation présentée Chapitre 5 devra être reproduite avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 10.75$ cm afin de diminuer l'écart-type associé aux valeurs mesurées et dû à la taille importante des hétérogénéités présentes dans le milieu (gravillons).
- Le schéma d'homogénéisation construit devra être appliqué à différentes formulations de béton et confronté à des mesures effectuées par différentes méthodes d'évaluation de la permittivité.
- Compte tenu de l'effet drastique d'un mauvais contact entre sonde coaxiale ouverte et surface du matériau étudié (cf. Chapitre 2), une étude statistique sur l'influence de l'opérateur sur une mesure par sonde coaxiale pourrait être proposée.
- Les sondes coaxiales ouvertes s'avèrent être des dispositifs faciles à mettre en œuvre lors de mesures de permittivité sur ouvrage existant. Le gradient de teneur en eau présent dans l'épaisseur d'un ouvrage en béton ne pouvant être caractérisé par la seule utilisation de dispositifs coaxiaux dont la mesure est intégrée sur toute la profondeur d'investigation, un couplage avec d'autres méthodes de mesure d'auscultation (qui plus est plus grand rendement) comme le radar peut être envisagé.
- Finalement, dans un contexte d'auscultation des ouvrages de production d'électricité, la combinaison de mesures par sondes coaxiales ouvertes et d'un processus d'homogénéisation de la permittivité peut être transposée à la détection et à la quantification de défauts dans les pales d'éoliennes (inclusions d'air par exemple).

Liste des figures

1.1 Centrale nucléaire de Golfech (gauche) et barrage de Migouélou (droite). Crédits photos *www.edf.fr* et *www.barrages-cfbr.eu*. 4

1.2 Enceintes de confinement à simple paroi (gauche) et double parois (droite). Crédits images *www.asn.fr*. 5

1.3 Représentation en images des multiples échelles de caractérisation d'un béton. 7

1.4 Représentation schématique des différentes échelles rencontrées au sein d'un béton d'après [4]. 7

1.5 Mécanismes de déformations différées dans le béton d'après [9]. 10

1.6 Observation d'un gradient de masse volumique dans l'épaisseur d'un béton caractéristique d'un gradient de teneur en eau, d'après [10]. 11

1.7 Image en microscopie électronique à balayage du gonflement et de la fissuration d'un granulat par réaction alcali-granulats, d'après [12]. 12

2.1 Dispersion associée aux différents phénomènes de polarisation (modifié de [24]). La susceptibilité χ est définie par $\chi = 1 - \epsilon$. 17

2.2 Dispersion des parties réelles et imaginaires de la permittivité de l'eau d'après le modèle de Debye. 19

2.3 Comparaison de la dispersion des parties réelles et imaginaires de la permittivité de l'eau d'après le modèle de Debye et un modèle simplifié. 20

2.4 Partie réelle et imaginaire de la permittivité d'un béton et d'un mortier à 1 GHz en fonction de la saturation [32]. 21

2.5 Flûte d'électrodes et inversion des mesures de résistivité sur une dalle de béton. 23

2.6 Antennes RADAR (gauche) utilisées pour l'acquisition d'un radargramme sur béton avec armature centrale (droite) [41]. 24

2.7 Schéma TDR et spectre acquis. 25

2.8 Exemple de différentes configurations de sondes capacitives permettant l'investigation de différentes profondeurs dans le matériau [38]. 26

2.9 Exemple de dispositif de cellule coaxiale (haut) et mesure de la permittivité complexe d'une pâte de ciment à 50 jours sur la gamme [100MHz ; 1GHz] (bas) [25]. 27
2.10 Dispositif de demi-cellule coaxiale développée pour la caractérisation des bétons [54]. 28
2.11 Circuit électrique équivalent d'une ligne de transmission [67]. 29
2.12 Circuit électrique équivalent d'un câble coaxial [67]. 31
2.13 Charge en bout de ligne de transmission. 32
2.14 Changement de plan de référence sur une ligne de transmission. 33
2.15 Sonde coaxiale et analyseur de réseau Anritsu MS46121A 34
2.16 Schéma de l'âme (gauche) et de la gaine métallique (droite) constituant la sonde coaxiale. 34
2.17 Mesure par sonde coaxiale sur éprouvette de béton. 35
2.18 Représentation de la pénétration du champ électrique lors d'une mesure par sonde coaxiale d'après [66]. 35
2.19 Trois sondes coaxiales de diamètre différent conçues pour l'étude. 37
2.20 Connecteur N (gauche) et sonde coaxiale fabriquée (droite). 37
2.21 Modèle de sonde rayonnante. 38
2.22 Modèle de sonde en ligne virtuelle d'après [55]. 39
2.23 Modèle de sonde capacitif. 39
2.24 Géométries construites pour les trois sondes et conditions aux limites associées. 41
2.25 Permittivité réelle recalculée pour un matériau simulé de permittivité de 5,10 et 15 pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. 43
2.26 Permittivité imaginaire recalculée pour un matériau simulé de permittivité de 5,10 et 15 pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. 43
2.27 Écart relatif sur la partie réelle de la permittivité recalculée par rapport aux propriétés d'entrée pour la sonde de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. 44
2.28 Effet d'une variation de diamètre de sonde sur la permittivité recalculée pour un échantillon de permittivité $\epsilon_r = 10$. 44
2.29 Comparaison des mesures (points) et simulations (trait plein) sur l'eau pure sur la gamme [50MHz ; 1GHz] obtenues pour la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm. 45
2.30 Comparaison des mesures (points) et simulations (trait plein) sur un échantillon de PMMA sur la gamme [50MHz ; 1GHz] obtenues pour la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. 46
2.31 Effet de l'épaisseur d'une lame d'air entre la sonde de rayon $a = 6.5$ mm et l'échantillon sur une mesure de permittivité. 47

3.1 Exemple de géométrie de matériau modélisable par le schéma de Maxwell-Garnett. 53
3.2 Moments dipolaires et champ de dépolarisation induits par application d'un champ électrique externe sur le système. 55
3.3 Exemple de géométrie d'ellipsoïdes : prolate c>a (gauche), sphérique c=a (centre), oblate c<a (droite) 56
3.4 Exemple de géométrie contenant des inclusions sphériques de permittivité ϵ_i enrobées d'une couche de permittivité ϵ_j et dispersées dans une matrice de permittivité ϵ_h. 58
3.5 Géométries associées aux bornes de Wiener. 61
3.6 Géométrie adoptée dans le cadre des modèles de Maxwell-Garnett et DEMT pour l'observation de l'effet du choix de la matrice hôte sur la permittivité homogénéisée. 63
3.7 Évolution de la permittivité effective pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$) en fonction de la fraction de phase i. 63
3.8 Évolution de la permittivité effective pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 80$) et j ($\epsilon_j = 1$) en fonction de la fraction de phase i. 64
3.9 Évolution de la permittivité effective pour différentes formes d'inclusions d'après le modèle de Maxwell-Garnett pour un mélange à deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$). 65
3.10 Évolution de la permittivité effective pour différentes formes des phases d'après le modèle de Bruggeman pour un mélange de deux phases i ($\epsilon_i = 1$) et j ($\epsilon_j = 80$). 65
3.11 Granulats rectifiés pour une mesure de permittivité de la phase solide du sable avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm. 67
3.12 Partie réelle moyenne de la permittivité mesurée sur l'échantillon de roche silico-calcaire. 67
3.13 Couvercle de tassement du matériau, sonde coaxiale de rayon d'âme $a =$ 6.5 mm et VNA en position de mesure de la permittivité du sable. 69
3.14 Partie réelle moyenne de la permittivité du sable sur la gamme de fréquence [10MHz ;1GHz] aux saturations 0% (bleu), 20% (orange), 40% (jaune), 60% (violet), 80% (vert) et 100% (marron). 69
3.15 Partie réelle de la permittivité du sable moyennée sur la gamme de fréquence [200MHz ; 800MHz] et présentée en fonction du degré de saturation. 70
3.16 Trois géométries construites pour l'application du modèle de Maxwell-Garnett au sable partiellement saturé. 71

3.17 Procédure d'homogénéisation choisie pour l'application de la théorie du milieu effectif différentiel. 1) Dispersion d'inclusions sphériques d'air dans une matrice de solide. 2) Première étape d'homogénéisation. 3) Utilisation de la permittivité calculée comme matrice hôte et dispersion d'inclusions d'eau. 4) Dernière étape d'homogénéisation. 71

3.18 Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du degré de saturation et pour les différents modèles présentés. 72

3.19 Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du taux de saturation et pour un rapport d'aspect des phases liquide et solide de 0.1. 73

3.20 Évolution de la permittivité homogénéisée en fonction du taux de saturation et pour un rapport d'aspect des phases liquide et solide de 10. 73

3.21 Première étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : construction d'une géométrie numérique tridimensionnelle pour la description du sable sec : répartition aléatoire de 63% de sphères dans un cube. 75

3.22 Deuxième étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : intégration et répartition d'une phase liquide au sein du milieu biphasique. Le degré de saturation est choisi égal à 60%. 76

3.23 Deuxième étape du processus numérique pour le calcul de la constante diélectrique homogénéisée : intégration et répartition d'une phase liquide au sein du milieu biphasique. Le degré de saturation est choisi égal à 80%. 76

3.24 Évolution de la constante diélectrique homogénéisée par processus numérique en fonction du degré de saturation. 77

3.25 Comparaison des mesures et simulations analytiques et numériques des parties réelles de la permittivité macroscopique du sable pour des inclusions sphériques. 78

3.26 Comparaison des mesures et simulations analytiques et numériques des parties réelles de la permittivité macroscopique du sable pour des inclusions au rapport d'aspect de 0.1. 79

3.27 Trois échantillons de pâtes de ciment de dimensions 8x8x8 cm et de rapport m_e/m_c égal à 0.28, 0.34 et 0.4. 80

3.28 Mesure de permittivité sur bloc de ciment avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 6.5$ mm. 80

3.29 Partie réelle de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment (bloc n°1) de rapport $E/C = 0.28$ affichée en fonction de la fréquence pour les degrés de saturation : 100% (bleu), 78% (orange), 52% (jaune), 19% (violet). 81

3.30 Permittivité réelle moyennée en fréquence et simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.28$. 82
3.31 Comparaison des mesures moyennées en fréquence et des simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.34$. 83
3.32 Comparaison des mesures moyennées en fréquence et des simulations analytiques des parties réelles de la permittivité macroscopique de la pâte de ciment à $E/C = 0.4$. 83

4.1 Observation en microscopie électronique à balayage d'une particule de portlandite d'après [121]. 88
4.2 Évolution de la quantité des différents produits de la réaction d'un ciment Portland avec de l'eau en fonction du temps d'après [123]. 88
4.3 Observation en microscopie électronique en transmission de C-S-H obtenus par hydratation de C_3S en présence de différentes quantités de CaO d'après [126]. Les auteurs y décrivent une morphologie en feuillets pour une concentration en chaux de 15 mmol/L et en fibres pour une concentration de 22 mmol/L. 89
4.4 Évolution de la morphologie d'une pâte de ciment au cours de l'hydratation à 1 jour (a), 3 jours (b) et 28 jours (c) [123]. 90
4.5 Section polie et cartographie de modules élastiques associée d'une pâte de ciment de rapport E/C=0.5 d'après [**?**]. 91
4.6 Photographie de la surface rectifiée d'une coupe de béton avec la présence de granulats, de vides d'air et l'apparition de la pâte de ciment durcie comme phase continue. 92
4.7 Permittivité complexe des granulats sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. 94
4.8 Permittivité réelle de solutions à différentes teneurs en NaCl mesurée avec la sonde coaxiale de rayon d'âme a=1.2 mm et comparée au modèle de Debye sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. 96
4.9 Permittivité imaginaire de solutions à différentes teneurs en NaCl mesurée avec la sonde coaxiale de rayon d'âme a=1.2 mm et comparée au modèle de Debye sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. 96
4.10 Permittivité complexe d'une solution interstitielle de béton synthétisée, sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. 98
4.11 Permittivité complexe moyenne mesurée sur trois capsules de ciments anhydres sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. 99

4.12 Capsules de ciment anhydre (gauche) et saturation des fragments dans l'isopropanol (droite). 99
4.13 Géométries modélisées dans le cadre de l'estimation de la permittivité du ciment anhydre. 100
4.14 Distribution des valeurs de permittivité des paramètres ϵ_{mesure} et f_g. 101
4.15 Distribution des valeurs de permittivité de l'anhydre selon les schémas d'homogénéisation de Bruggeman et Maxwell-Garnett. 102
4.16 Permittivité complexe moyenne mesurée à trois positions différentes et pour trois capsules de portlandite sur la gamme de fréquence [10MHz ; 1GHz]. . 102
4.17 Distribution des valeurs de permittivité des paramètres ϵ_{mesure} et f_g. 103
4.18 Distribution des valeurs de permittivité de la portlandite selon les schémas d'homogénéisation de Bruggeman et Maxwell-Garnett. 104
4.19 Démarche de synthèse d'un échantillon au rapport eau sur liant de 0.42 avec 100 wt% de C_3S dans la phase anhydre. 105
4.20 Réacteur contenant les échantillons synthétisés pendant leur cure en milieu inerte. 107
4.21 Permittivité réelle moyenne mesurée sur les échantillons de C-S-H et CH sur la plage fréquentielle [100 MHz ; 1 GHz] avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm. 107
4.22 Permittivité imaginaire moyenne mesurée sur les échantillons de C-S-H et CH sur la plage fréquentielle [100 MHz ; 1 GHz] avec la sonde coaxiale de rayon d'âme $a = 1.2$ mm. 108
4.23 Échange de solvant des échantillons dans l'isopropanol (gauche) et séchage en dessiccateur (droite). 110
4.24 Image MEB x1000, 15kV, de la surface d'un échantillon M06100 ($E/C = 0.6$) (mode des électrons rétrodiffusés). 111
4.25 Première morphologie modélisée pour l'évaluation de la permittivité du gel de C-S-H. 113
4.26 Permittivité mesurée sur les échantillons M042100 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M042100} = 1.18$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 11.0%. 116
4.27 Permittivité mesurée sur les échantillons M0690 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M0690} = 0.69$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 6.0%. 117

4.28 Permittivité mesurée sur les échantillons M0890 sur la gamme [100MHz ; 1GHz] comparée au résultat du processus d'homogénéisation composé d'une succession de deux modèles de Bruggeman pour $\epsilon_{CSH} = 4.81$ et $\sigma_{M0890} = 0.60$ S/m. L'erreur quadratique relative sur la partie réelle est ici de 11.1% 117

4.29 Évolution de la conductivité optimisée de la solution interstitielle avec la porosité des échantillons. 119

4.30 Deuxième morphologie modélisée pour l'évaluation de la permittivité du gel de C-S-H. 119

5.1 Exemple d'échantillons de pâtes de ciment coulées dans des moules cubiques de dimensions 8x8x8 cm. 124

5.2 Processus de mesure de la permittivité des échantillons à différents degrés de saturation. 125

5.3 Partie réelle de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.28$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu) , 78% (orange) , 52% (jaune) et 19% (violet). 126

5.4 Partie imaginaire de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.28$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 78% (orange), 52% (jaune) et 19% (violet). 126

5.5 Partie réelle moyenne de la permittivité d'un échantillon de pâte de ciment au rapport eau sur liant de 0.28 en fonction de son degré de saturation. . . 127

5.6 Première géométrie de pâte de ciment modélisée dans le cadre du calcul de la permittivité effective par remontée d'échelles. 131

5.7 Récapitulatif du processus de remontée d'échelles dans les pâtes de ciment en trois étapes d'homogénéisation. 134

5.8 Partie réelle de la permittivité simulée pour un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 55% (jaune) et 20% (violet). 135

5.9 Partie imaginaire de la permittivité simulée pour un échantillon de pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$ à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 55% (jaune) et 20% (violet). 135

5.10 Effet de la conductivité de la solution interstitielle sur la permittivité réelle calculée à trois degrés de saturation différents : 100% (haut), 80% (centre) et 30% (bas). 136

5.11 Effet de la conductivité de la solution interstitielle sur la permittivité imaginaire calculée à trois degrés de saturation différents : 100% (haut), 80% (centre) et 30% (bas). 136

5.12 Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] mesurée et calculée par processus d'homogénéisation. 137
5.13 Deuxième géométrie de pâte de ciment modélisée dans le cadre d'une homogénéisation de la permittivité en plusieurs étapes. 138
5.14 Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] calculée pour différents rapports d'aspect d'inclusions prolates de pores. 139
5.15 Comparaison de la permittivité moyenne sur la gamme [400 MHz ; 800 MHz] calculée pour différents rapports d'aspect d'inclusions oblates de pores. 139
5.16 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.28$ et $a_r = 0.001$. 140
5.17 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$. 140
5.18 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.40$ et $a_r = 0.001$. 140
5.19 Permittivité réelle mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$, présentée à différents degrés de saturation : 100% (bleu), 76% (orange), 57% (jaune), 26% (violet). 141
5.20 Distribution des valeurs de permittivité calculées d'une pâte de ciment au rapport $E/C = 0.34$. 142
5.21 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.28$ et $a_r = 0.001$. 143
5.22 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.34$ et $a_r = 0.001$. 143
5.23 Permittivité réelle moyenne mesurée et calculée pour $E/C = 0.40$ et $a_r = 0.001$. 143
5.24 Comparaison du modèle multi-échelle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.28$. 144
5.25 Comparaison du nouveau modèle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.34$. 145
5.26 Comparaison du nouveau modèle développé avec deux lois de mélange appliquées à une morphologie à trois phases, sans processus de remontée d'échelles. Cas de l'échantillon au rapport $E/C = 0.40$. 145
5.27 Partie réelle d'un échantillon de mortier (formulation 2) aux degrés de saturation : 100% (bleu) , 60% (orange) , 34% (jaune) et 17% (violet). . . . 147

5.28 Partie imaginaire d'un échantillon de mortier (formulation 2) aux degrés de saturation : 100% (bleu) , 60% (orange) , 34% (jaune) et 17% (violet). . 147
5.29 Géométrie de mortier modélisée dans le cadre de l'application d'un schéma de Bruggeman en dernière étape du processus d'homogénéisation. 150
5.30 Partie réelle de la permittivité calculée en fonction de la fréquence selon deux processus d'homogénéisation. 151
5.31 Partie imaginaire de la permittivité calculée en fonction de la fréquence selon deux processus d'homogénéisation. 152
5.32 Évolution de la partie réelle de la permittivité moyennée sur la gamme de fréquences [400 MHz ; 800 MHz] calculée selon deux processus d'homogénéisation distincts. 152
5.33 Distribution des valeurs de permittivité calculées du mortier de formulation 1. 153
5.34 Permittivité réelle mesurée (rouge) et calculée (noir) pour le mortier 1 ($f_{granulat} = 48.7$ vol%). 154
5.35 Permittivité réelle mesurée (rouge) et calculée (noir) pour le mortier 2 ($f_{granulat} = 57.0$ vol%). 154
5.36 Partie réelle d'un échantillon de béton aux degrés de saturation : 100% (orange) , 70% (jaune) et 36% (violet). 156
5.37 Partie imaginaire d'un échantillon de béton aux degrés de saturation : 100% (orange), 70% (jaune) et 36% (violet). 156
5.38 Permittivité réelle mesurée et calculée du béton en fonction du degré de saturation et de la teneur en eau volumique. 157
5.39 Géométrie modélisée dans le cadre de l'étude d'un béton. 158
5.40 Illustration du gain en précision du pronostic de durée de vie d'une structure en béton en mesurant la teneur en eau, d'après A. Courtois [19] 160

Liste des tableaux

1.1 Caractéristiques mécaniques des bétons d'après [6]. 7

2.1 Récapitulatif des principales caractéristiques associées aux différents dispositifs présentés. 28
2.2 Caractéristiques et applications des différentes sondes conçues. 38
2.3 Propriétés attribuées aux éléments de la géométrie modélisée. 41
2.4 Incertitude maximale calculée pour chaque sonde et pour trois échantillons différents. 44

3.1 Fréquence maximale du champ appliqué lors d'une mesure de permittivité effective pour le respect de la condition quasi-statique, en fonction de la taille des plus grandes inclusions. 52
3.2 Données d'entrée des modèles d'homogénéisation pour le calcul de la permittivité macroscopique du sable à différents degrés de saturation, avec ϕ la porosité et S la saturation ($S \in [0, 1]$). 68
3.3 Parallèle entre lois thermiques et lois électrostatiques. Ces dernières sont utilisées dans le calcul de la constante diélectrique effective. 77
3.4 Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des pâtes de ciment fabriquées. . . 81

4.1 Équivalence entre formule brute et notation cimentaire. 86
4.2 Composition et répartition des phases dans un clinker classique selon [118]. 86
4.3 Classification de la porosité d'un béton, librement inspiré de [134]. 93
4.4 Paramètres associés aux différentes solutions créées dans le cadre de la caractérisation de la solution interstitielle des milieux cimentaires. 95
4.5 Composition de la solution interstitielle d'un béton à base de ciment CEM-I reconstituée d'après les travaux de W. Ali M Ze [136]. 97
4.6 Récapitulatif de l'ensemble des échantillons à base de C_3S fabriqués ainsi que de leur formulation respective. 106
4.7 Résultats de la campagne de mesure de porosité à l'eau sur les échantillons synthétisés. 109
4.8 Quantification des phases dans le solide par processus de Rietveld. 111

4.9 Quantification des phases dans le solide retenue pour le calcul de la permittivité du gel de C-S-H. 112
4.10 Caractéristiques associées à chaque constituant dans le cadre de la première étape de l'homogénéisation (calcul de ϵ_{outer}). 115
4.11 Caractéristiques associées à chaque constituant dans le cadre de la deuxième étape de l'homogénéisation (calcul de ϵ_{eff}). 115
4.12 Propriétés optimisées du gel de C-S-H et des solutions interstitielles pour trois formulations différentes dans le cadre d'une combinaison de deux schémas de Bruggeman et pour trois formes d'inclusions de pores particulières. 118
4.13 Caractéristiques optimisées du gel de C-S-H et des solutions interstitielles pour trois formulations différentes dans le cadre d'une combinaison de deux schémas de Bruggeman et pour trois formes d'inclusions d'eau particulières pour la deuxième géométrie modélisée. 120
4.14 Résumé des permittivités associées aux différentes phases du béton et déterminées par association de mesures par sonde coaxiale ouverte et schémas d'homogénéisation. 121

5.1 Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des pâtes de ciment fabriquées. . . 127
5.2 Fraction massique des constituants de la phase solide des pâtes de ciment. 128
5.3 Densité et fraction volumique de chaque constituant de la phase solide au sein des trois pâtes de ciment. 129
5.4 Fraction volumique des phases solides présentes dans les trois pâtes de ciment. 129
5.5 Récapitulatif de la fraction volumique simplifiée des constituants de la phase solide des trois pâtes de ciment. 130
5.6 Fraction de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment. 132
5.7 Permittivité de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment. 133
5.8 Permittivité et fraction volumique de chaque phase utilisée lors du calcul de la permittivité effective des pâtes de ciment par application d'une loi de mélange sur un système à trois phases. 144
5.9 Formulations des échantillons de mortier. 146
5.10 Fraction volumique des constituants de la phase solide des pâtes de ciment durcies inclus dans les mortiers synthétisés telle qu'adoptée dans la suite de l'étude. 148
5.11 Porosité accessible à l'eau de l'ensemble des échantillons de mortiers fabriquées. 149

5.12 Permittivité et erreur relative associée à chaque constituant des mortiers (cf. Chapitre 4). 153
5.13 Formulations des échantillons de béton. 155
5.14 Permittivité des différentes phases du béton. 162

Annexe A

Fiche technique du ciment

CCB
Italcementi Group

Grand-Route 260
B - 7530 Gaurain-Ramecroix

Tél. ++32 (69) 25 25 11
Fax ++32 (69) 25 25 90

Version du : 02/08/2011

N° Certificat CE : 0965-CPD-C0141

Fiche produit de	Gaurain CEM I 52.5 N CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise Fin de prise en min	Chaleur en J/g à 12h à 41h	Surface Blaine en cm^2/g	Masse volumique en g/cm3	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
23	36	51	65	28,0	190-210	240-350	4150	3,19	1

Composition élémentaire (%)	
Perte au feu	2,1
SiO2	20,6
Al2O3	4,5
Fe2O3	2,3
TiO2	0,3
MnO	0,1
CaO	63,2
MgO	2,1
SO3	3,3
K2O	0,73
Na2O	0,16
P2O5	0,3
S--	0,02
Cl-	0,05
Insoluble CEN	0,48
Na2O éq.	0,64
Colorimétrie (L)	65

Constituants (%)	
Principaux	
Clinker (K) de *Gaurain*	96,0
Laitier (S)	
Cendres (V)	
Calcaire (L)	
Fumées de silice (D)	
Secondaires	
Calcaire (L)	4,0
Fillers (F)	
Total	100,0
Sulfate de calcium	
Gypse	3,3
Anhydrite	
Additifs	
Agent de mouture	
CLOTER 5903 (AXIM) I / T	0,33
Agent réducteur	
FeSO4.H2O	0,18

Caractéristiques des constituants

Nature	Caractéristiques	
Clinker (K) *Gaurain*	CaO/SiO2	3,1
	C_3S, C_2S	79,0
	MgO (%)	2,2
	C3S (%)	68
	C2S (%)	10
	C3A (%)	9
	C4AF (%)	7
Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	
	(CAO+MgO)/SiO2	
	CAO+MgO+SiO2 (%)	
Cendres (V)	PF (%)	
	CaO réactive (%)	
	SiO2 réactive (%)	
Calcaire (L)	CaCO3 (%)	81,8
	Ads. bleu	0,1
	TOC (%)	0,4
Fumées de silice (D)	SiO2 amorphe (%)	
	PF (%)	
	Aire massique BET (m^2/kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	7-8 & 9

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Points de vente	Vrac	Sac
Usine de Gaurain	oui	oui
Dépôt de Chercq	oui	non
Dépôt de Gent	oui	non
Dépôt de Gennevilliers	oui	non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'autocontrôles sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients.

AFAQ ISO 9001

s.a Compagnie des Ciments Belges CCB n.v
T.V.A./B.T.W BE 415.445.816
C.C.P./P.C.R. 000-0003275-74
R.C./H.R. Tournai 73.658

Annexe B

Fiche technique du sable

GSM
Italcementi Group

La Grande Paroisse

Lieu dit les Pièces de Pinoevent
77130 VARENNES SUR SEINE
Tel.01.60.73.51.70 Fax01.60.96.13.02 pdegomberti@gsm-granulats.fr

Fiche Technique de Produit

Engagement du 09/04/2014 au 08/10/2014

Page 1/1, imprimé le mardi 8 avril 2014

0/4 Reconstitué mixte LGP1

Pétrographie : Alluv.silico-calcaire + chailles
Elaboration : Roulé

Utilisateur : EXTERNE

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

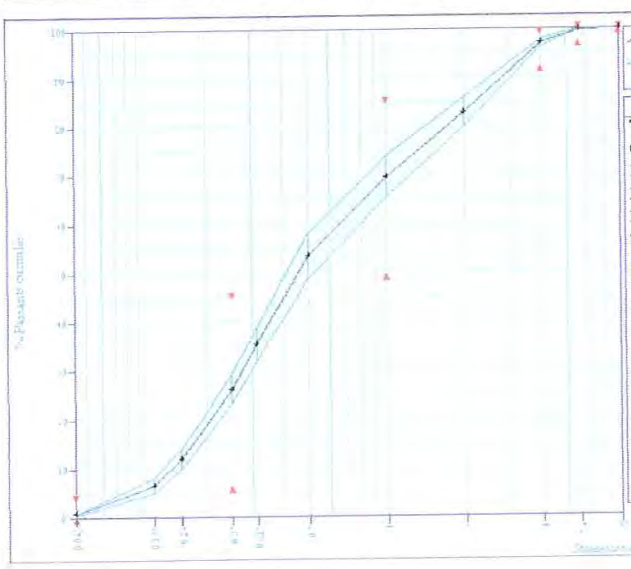
Classe granulaire		Norme	Code
0	4	NF P 18-545 Article 10	A

	0.063	0.125	0.16	0.25	0.315	0.5	1	2	4	5.6	8	SE(10)	FM	WA24
V.S.S.+U	7			47			89		100	100	100		3.15	3.00
V.S.S.	6			45			85		99	100	100		3.00	2.50
V.S.I.	0.0			5			45		89	95	100	65.00	2.40	
V.S.I.-U	0.0			3			41		87	94	100	60.00	2.25	
Ecart-type max	1.82			12.12			12.12		3.03	1.52			0.18	

Partie informative

Résultats de production

	du 10/10/13 au 04/04/14													
	0.063	0.125	0.16	0.25	0.315	0.5	1	2	4	5.6	8	SE(10)	FM	WA24
Maximum	1	10	17	33	42	61	77	88	99	100	100	85.50	2.87	0.70
Xf+1.25xEcart-types	1	8	14	29	39	58	74	86	98	100	100	83.42	2.78	0.73
Moyenne Xf	1	6	12	26	35	53	70	83	97	100	100	77.50	2.64	0.58
Xf-1.25xEcart-types	1	5	10	23	32	49	65	80	96	100	100	71.58	2.49	0.42
Minimum	1	3	9	21	30	47	62	76	96	99	100	67.50	2.42	0.45
Ecart-type	0.1	1.3	1.7	2.4	2.8	3.8	3.5	2.4	0.7	0.1	0.00	4.736	0.120	0.125
Nombre de résultats	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	41	46	2



Moyenne
Fuseau de fabrication
Régularité NFP18545/10-A

Autres caractéristiques

Teneur en CaO	7.27 % (03/04/2014)
Chlorures	0.0003 % (03/04/2014)
Masse volumique réelle imbibée	2.60 Mg/m3 (03/04/2014)
Masse volumique en vrac	1.58 Mg/m3 (03/04/2014)
Porosité intergranulaire	0.39 (03/04/2014)
Soufre total	0.010 % (03/04/2014)
Sulfates solubles dans l'acide	0.00 % (03/04/2014)
Impuretés prohibées	0.00 % au 03/04/2014
Polluants organiques	Absence (03/04/2014)
Masse volumique absolue	2.63 Mg/m3 (03/04/2014)
Teneur en alcalins actifs	0.0024 % (03/04/2014)
Pétrographie	47.00 % (03/04/2014)
Friabilité	20.40 % (09/01/2013)
Masse volumique réelle	2.59 Mg/m3 au 03/04/2014
Evaluation des fines - Essai au bleu de méthylène (0/0.125)	4.82 g (07/01/2014)
silice	83.72 % (03/04/2014)
Alcali-réaction(microb)	PR (03/04/2014)

Annexe C

Fiche technique des gravillons 4/11 mm

GSM
Italcementi Group

La Grande Paroisse

Lieu dit les Pièces de Pincevent
77130 VARENNES SUR SEINE
Tel 01.60.73.51.70 Fax 01.60.96.13.02 pdegomberti@gsm-granulats.fr

Fiche Technique de Produit

Engagement du 09/04/2014 au 08/10/2014

Page 1/1, imprimé le mardi 8 avril 2014

4/11 roulé LGP1

Pétrographie : Alluvionnaire silico/calcaire
Elaboration : Roulé

Utilisateur : EXTERNE

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

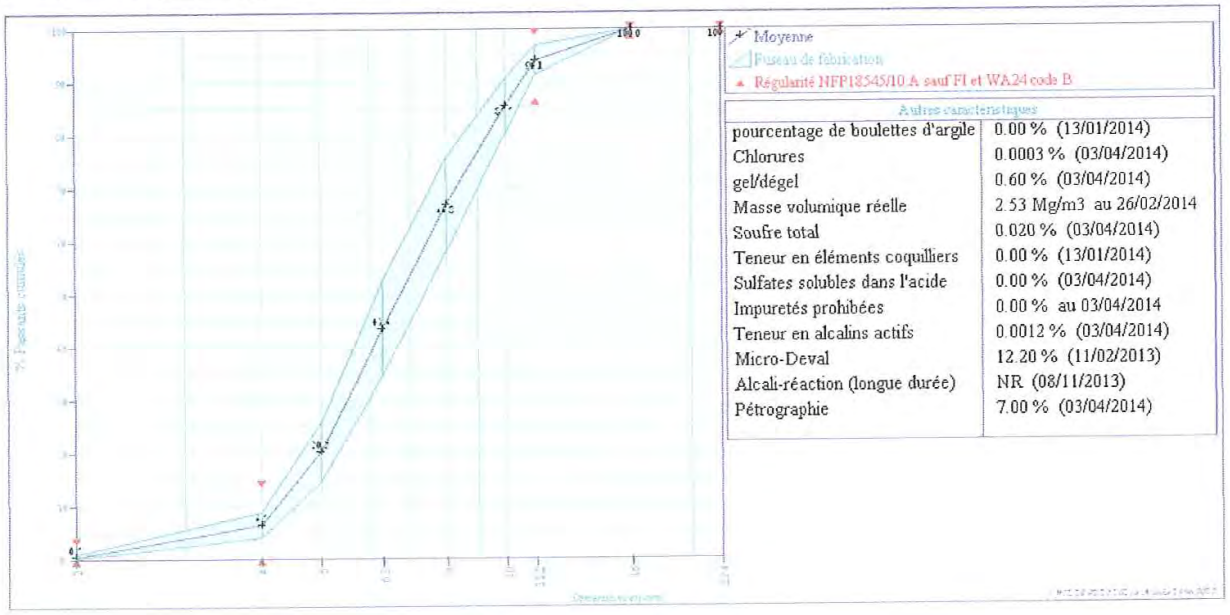
Classe granulaire		Norme	Code
4	11.2	NF P 18-545 Article 10	A sauf FI et WA24 code B

	2	4	5	6.3	8	10	11.2	16	22.4	FI	LA(8/11.2)	f	WA24
V.S.S.+U	6	20					100	100	100	39.0	33.00	1.80	5.50
V.S.S.	5	15					99	100	100	35.0	30.00	1.50	5.00
V.S.I.	0.0	0.0					84	98	100				
V.S.I.-U	0.0	0.0					79	97	100				
Ecart-type max	1.52	4.55					4.55	0.61					

Partie informative

Résultats de production

	du 10/10/13 au 02/04/14												
	2	4	5	6.3	8	10	11.2	16	22.4	FI	LA(8/11.2)	f	WA24
Maximum	2	11	28	53	76	91	97	100	100	29.9		0.94	2.65
Xf+1.25xEcart-types	1	9	26	52	76	91	97	100	100	30.2		0.44	2.65
Moyenne Xf	1	6	20	44	67	85	94	100	100	28.8	25.20	0.21	2.65
Xf-1.25xEcart-types	0	4	15	35	58	80	91	100	100	27.4		0.00	2.65
Minimum	0	3	10	24	46	74	88	100	100	27.0		0.00	2.65
Ecart-type	0.3	1.9	4.5	7.1	7.1	4.2	2.2	0.00	0.00	1.10		0.182	0.002
Nombre de résultats	29	29	29	29	29	29	29	29	29	6	1	28	2



Autres caractéristiques

pourcentage de boulettes d'argile	0.00 % (13/01/2014)
Chlorures	0.0003 % (03/04/2014)
gel/dégel	0.60 % (03/04/2014)
Masse volumique réelle	2.53 Mg/m3 au 26/02/2014
Soufre total	0.020 % (03/04/2014)
Teneur en éléments coquilliers	0.00 % (13/01/2014)
Sulfates solubles dans l'acide	0.00 % (03/04/2014)
Impuretés prohibées	0.00 % au 03/04/2014
Teneur en alcalins actifs	0.0012 % (03/04/2014)
Micro-Deval	12.20 % (11/02/2013)
Alcali-réaction (longue durée)	NR (08/11/2013)
Pétrographie	7.00 % (03/04/2014)

Annexe D

Fiche technique des gravillons 8/16 mm

GSM Italcementi Group

GSM
Italcementi Group
IDFE

Fiche Technique de Produit
Engagement du 10/04/2014 au 09/10/2014

Page 1/1, imprimé le mercredi 9 avril 2014

8/16 roulé BALLOY

Producteur : **Balloy**
Pétrographie : Alluvionnaire silico/calcaire
Elaboration : Roulé
Utilisateur : **EXTERNE**

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

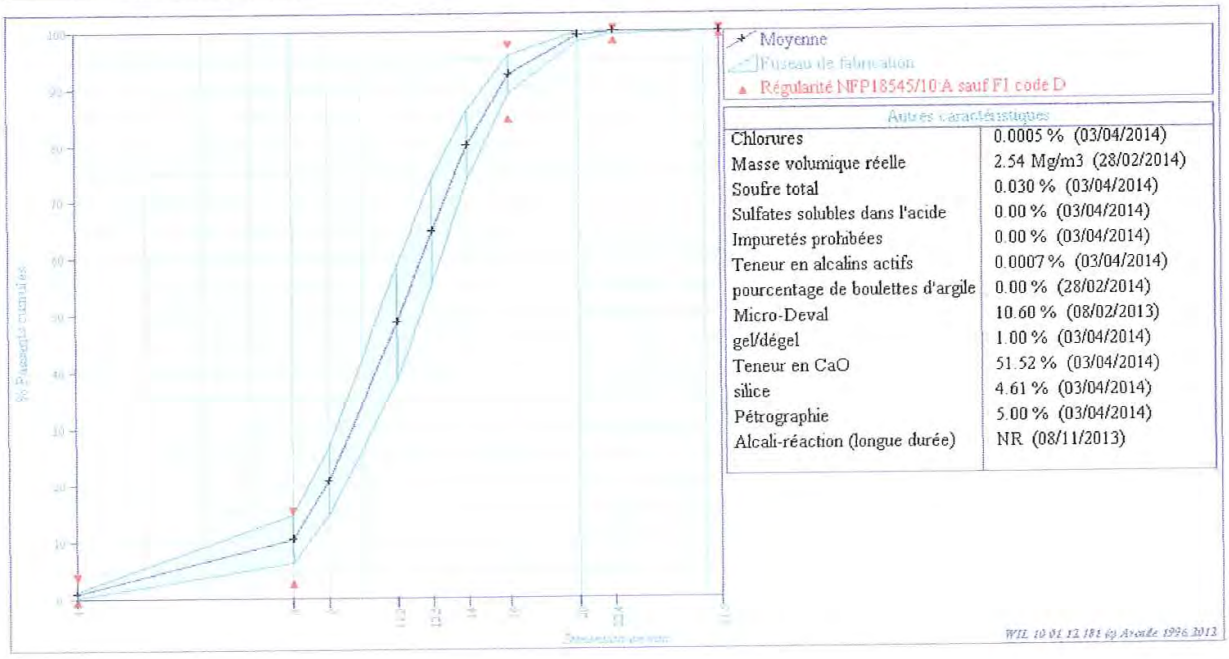
Classe granulaire		Norme	Code
8	16	NF P 18-545 Article 10	A sauf FI code D

	4	8	9	11.2	12.5	14	16	20	22.4	31.5	f	WA24	LA	FI
V.S.S.+U	6	20					100		100	100	1.80	3.00	33.00	54.0
V.S.S.	5	15					97		100	100	1.50	2.50	30.00	50.0
V.S.I.	0.0	0.0					82		98	100				
V.S.I.-U	0.0	0.0					77		97	100				
Ecart-type max	1.52	4.55					4.55		0.61					

Partie informative

Résultats de production

	du 14/10/13 au 31/03/14											du 28/08/13 au 28/02/14		
	4	8	9	11.2	12.5	14	16	20	22.4	31.5	f	WA24	LA	FI
Maximum	2	17	29	62	77	89	96	100	100	100	0.84			39.7
Xf+1.25xEcart-types	1	15	27	59	74	86	96	100	100	100	0.54			38.1
Moyenne Xf	1	11	21	49	65	80	92	99	100	100	0.28	2.50	26.40	35.0
Xf-1.25xEcart-types	0	6	15	38	55	74	89	98	100	100	0.03			31.9
Minimum	0	5	11	31	49	69	86	97	99	100	0.00			31.7
Ecart-type	0.5	3.4	4.8	8.2	7.5	5.0	2.7	0.9	0.2	0.00	0.202			2.50
Nombre de résultats	35	35	35	35	35	35	35	32	35	34	35	1	1	6



Bibliographie

[1] Compte rendu de fin de projet ANR. *EvaDéOS Projet ANR-11-VILD-002*, 2014. 3, 20

[2] D. Breysse and O. Abraham. *Méthodologie d'évaluation non destructive de l'état d'altération des ouvrages en béton.* Presse de l'école nationale des Ponts et chaussées, 2005. 4, 5, 12

[3] L. Pliskin. *Le béton.* Culture technique n 26. Centre de recherche sur la culture technique, Neuilly-sur-Seine., 1992. 5, 6, 7

[4] P.K. Mehta and P.J. Monteiro. *Concrete : Microstructure, Properties and Materials.* Third edition. McGraw-Hill, 2006. 7, 165

[5] J.P. Ollivier, J.M. Torrenti, and M. Carcassès. *Propriétés physiques du béton et de ses constituants.* Collection génie civil dirigée par Jacky Mazars. Lavoisier, 2012. 7, 8

[6] J.F. Chaix. *Caratérisation non destructive de l'endommagement de bétons apport de la multidiffusion ultrasonore.* PhD thesis, Université de la Méditerrannée, 2003. 7, 175

[7] A. Neville, W. Dilger, and J. Brooks. Creep plain and structural concrete. 01 1983. 8, 9

[8] F. Benboudjema. *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires.* PhD thesis, Université de la Marnes-La-Vallée, 2002. 9

[9] J.L. Adia. *Modélisation multi échelle des phénomènes de retrait et de fluage dans les matériaux cimentaires : approches numériques couplant les éléments finis et la méthode de Lattice-Boltzmann.* PhD thesis, Université Paris-Est, 2017. 10, 75, 92, 165

[10] M. Maiguy. *Modèles de diffusion non linéaire en milieux poreux. Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires.* PhD thesis, École nationale des ponts et chaussées, 1999. 10, 11, 165

[11] J.P. Ollivier and A. Vichot. *La durabilité des bétons.* Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 2008. 11

[12] N.B. Winter. *Understanding Cement : The Fast Star User-friendly Insight into Cement Production, Cement Hydration and Cement and Concrete Chemistry.* WHD Microanalysis Consultants Ltd, 2012. 12, 165

[13] V. Garnier, B. Piwakowski, O. Abraham, G. Villain, C. Payan, and J.F. Chaix. Acoustic techniques for concrete evaluation : Improvements, comparisons and consistency. *Construction and Building Materials*, 43 :598–613, 2013. 12

[14] G. Klysz and J.P. Balayssac. Determination of volumetric water content of concrete using ground-penetrating radar. *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES*, 37 :1164–1171, 08 2007. 12, 24

[15] M. Soutsos, J.H. Bungey, S.G. Millard, M.R. Shaw, and D.A. Patterson. Dielectric properties of concrete and their influence on radar testing. *NDT & E International*, 34 :419–425, 09 2001. 12, 20, 27

[16] S. Laurens, J.P. Balayssac, J. Rhazi, and G. Arliguie. Influence of concrete relative humidity on the amplitude of ground-penetrating radar (GPR) signal. *Materials and Structures*, 35 :198–203, 05 2002. 12, 24

[17] S. Laurens, J.P. Balayssac, J. Rhazi, G. Klysz, and G. Arliguie. Non-destructive evaluation of concrete moisture by GPR : Experimental study and direct modeling. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 38 :827–832, 01 2005. 12, 24, 50

[18] M.E. Mitzithra. *Detection of corrosion of reinforced concrete on cooling towers of energy production sites.* PhD thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2013. 12

[19] A. Courtois, F. Taillade, and D. Placko. Pourquoi mesurer la teneur en eau dans les ouvrages en béton ? *Congrès Français de Mécanique*, 23, 2017. 13, 160, 173

[20] J.P. Balayssac and V. Garnier. *Non-destructive Testing and Evaluation of Civil Engineering Structures.* ISTE Press Ltd and Elsevier Ltd, 2018. 13, 20, 22, 23

[21] G. Villain, V. Garnier, Z.M. Sbartai, X. Dérobert, and J.P. Balayssac. Development of a calibration methodology to improve the on-site non-destructive evaluation of concrete durability indicators. *Materials and Structures*, 51, 04 2018. 13

[22] Y.L. Beck. *Evaluation de l'état hydrique d'un sol fin par méthodes électriques et électromagnétiques : application géotechnique.* PhD thesis, Université de Nantes, 2008. 16

[23] A. Moliton. *Basic Electromagnetism and Materials.* Springer, 2007. 16, 17

[24] Y. Guéguen and V. Palciauskas. *Introduction to the physics of rocks.* Princeton University Press, 1992. 17, 165

[25] T. Bore. *Amélioration du diagnostic de l'endommagement des gaines de précontrainte extérieure par sonde capacitive.* PhD thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2011. 17, 18, 26, 27, 36, 166

[26] G. Klysz. *Caractérisation des bétons d'enrobage par technique RADAR : exploitation de l'onde directe émetteur-récepteur.* PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2004. 18, 95, 97

[27] T.C. Mai. *Evaluation non-destructive des matériaux de construction par technique électromagnétique aux fréquences RADAR -Modélisation et expérimentation et laboratoire.* PhD thesis, Université de Bordeaux, 2015. 20

[28] A. Robert. Dielectric permittivity of concrete between 50 MHz and 1 GHz and GPR measurements for building materials evaluation. *Journal of Applied Geophysics*, 40 :89–94, 10 1998. 20, 27

[29] G. Villain, A. Ihamouten, and X. Dérobert. Determination of concrete water content by coupling electromagnetic methods : Coaxial/cylindrical transition line with capacitive probes. *NDT & E International*, 88, 02 2017. 20, 26

[30] X. Dérobert, G. Villain, R. Cortas, and J.L. Chazelas. EM characterization of hydraulic concretes in the GPR frequency band using a quadratic experimental design. *Non-Destructive Testing in Civil Engineering Nantes, France*, 06 2009. 20

[31] Compte rendu de fin de projet ANR. *SENSO Projet ANR-05-PGCU-0007*, 2009. 20

[32] A. Robert. *Recherche de méthodes d'interprétation des mesures géoradar et de thermographie infrarouge appliquées au contrôle non destructif et à l'auscultation in situ des matériaux de construction.* PhD thesis, EPFL Lauzanne, 1997. 20, 21, 165

[33] R. Haddad and I.L. Al-Qadi. Characterization of portland cement concrete using electromagnetic waves over the microwave frequencies. *Cement and Concrete Research*, 28 :1379–1391, 10 1998. 21

[34] A. van Beek and M. A. Hilhorst. Dielectric measurements to characterize the microstructural changes of young concrete. *Heron, 44 (1)*, 44, 01 1999. 21

[35] P. Azarsa and R. Gupta. Electrical resistivity of concrete for durability evaluation : A review. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017 :1–30, 01 2017. 22

[36] H. Layssi, P. Ghods, A. Alizadeh, and M. Salehi. Electrical resistivity of concrete. *Concrete International*, 37 :41–46, 05 2015. 22

[37] A.Q. Nguyen. *Évaluation non destructive du gradient de teneur en eau dans les structures en béton armé par résistivité électrique.* PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2016. 22, 23

[38] R. Du Plooy. *The development and combinaison of electromagnetic non-destructive evaluation techniques for the assessment of cover concrete condition prior to corrosion.* PhD thesis, Université Nantes Angers Le Mans, 2013. 22, 24, 26, 27, 50, 165

[39] M. Loke, J. Chambers, D. Rucker, O. Kuras, and P. Wilkinson. Recent developments in the direct-current geoelectrical imaging method. *Journal of Applied Geophysics*, 95 :135–156, 08 2013. 23

[40] K. Karhunen, A. Seppenen, A. Lehikoinen, P. Monteiro, and J. Kaipio. Electrical resistance tomography imaging of concrete. *Cement and Concrete Research*, 40 :137–145, 01 2010. 23

[41] M. Albrand. *Étude d'une solution d'évaluation des constantes diélectriques du béton d'ouvrages à risque par une approche problème inverse en électromagnétisme.* PhD thesis, Université Toulouse III : Paul Sabatier, 2017. 24, 165

[42] K. Agred. *Localisation automatique des aciers et caractérisation de la teneur en eau du béton armé par radar double-offset à grand rendement.* PhD thesis, Université Toulouse III : Paul Sabatier, 2017. 24

[43] S. Ramo and J.R. Whinnery. *Fields and Waves in Communication Electronics.* 1st. John Wiley and Sons, Inc., 1965. 24

[44] G.C. Topp, J.L. Davis, and A.P. Annan. Electromagnetic determination of soil water content : Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research*, 16 :574–582, 06 1980. 24, 50

[45] X. Yu, P. Drnevich, and J. Olek. Time domain reflectometry for measuring water-cement reatio of concrete. *International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering : A Tribute to Arnon Bentur*, 2004, 2004. 25

[46] Z. Suchorab, M. Widomski, G. Lagod, D. Barnat-Hunek, and P. Smarzewski. Methodology of moisture measurement in porous materials using time domain reflectometry. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 19 :97â€"107, 12 2014. 25

[47] D. Robinson, S. Jones, J.M. Wraith, D. Or, and S. Friedman. A review of advances in dielectric and electrical conductivity measurement in soils using time domain reflectometry. *Vadose Zone J.*, 2, 11 2003. 25

[48] S. Jones, J. M. Wraith, and D. Or. Time domain reflectometry measurement principles and applications. *Hydrological Processes*, 16 :141 – 153, 01 2002. 25, 62

[49] M. Fares, Y. Fargier, G. Villain, X. Dérobert, and S. Lopes. Determining the permittivity profile inside reinforced concrete using capacitive probes. *NDT & E International*, 79, 01 2016. 26, 62

[50] P. Sabouroux and D. Seydi Ba. Epsimu, a toolkit for permittivity and permeability measurement in microwave domain at real time of all materials : Applications to solid and semisolid materials. *Microwave and Optical Technology Letters*, 52, 12 2010. 26

[51] A M. Nicolson and G F. Ross. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, IM-19 :377 – 382, 12 1970. 27, 38

[52] W.B. Weir. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. *Proceedings of the IEEE*, 62 :33 – 36, 02 1974. 27, 38

[53] S. G. Millard, I. L. Al-Qadi, M. R. Shaw, S. M. Riad, A. Shaari, and J. H. Bungey. Coaxial transmission lines : Development of test procedures for concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering - J MATER CIVIL ENG*, 13, 06 2001. 27

[54] M. Adous. *Caractérisation électromagnétique des matériaux traités de génie civil dans la bande de fréquence 50 MHz 13 GHz*. PhD thesis, Université de Nantes, 2006. 27, 28, 29, 36, 40, 166

[55] L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V. Varadan, and V.K. Varadan. *Microwave Electronics : Measurement and Materials Characterization*. Wiley, 2004. 28, 29, 32, 38, 39, 166

[56] M. Stuchly and S. Stuchly. Coaxial line reflection methods for measuring dielectric properties of biological substances at radio and microwave frequencies-a review. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 29 :176 – 183, 10 1980. 29, 35

[57] D. Popovic, L. McCartney, C. Beasley, M. Lazebnik, M. Okoniewski, S. C. Hagness, and J. H. Booske. Precision open-ended coaxial probes for in vivo and ex vivo dielectric spectroscopy of biological tissues at microwave frequencies. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 53 :1713 – 1722, 06 2005. 29

[58] R. Zajicek, J. Vrba, and K. Novotny. Evaluation of a reflection method on an open-ended coaxial line and its use in dielectric measurements. *Acta Polytechnica*, 46(5), 2006. 29

[59] N.I. Sheen and I. Woodhead. An open-ended coaxial probe for broad-band permittivity measurement of agricultural products. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74 :193–202, 10 1999. 29, 40

[60] K.Y. You, H. Mun, L. You, J. Salleh, and Z. Abbas. A small and slim coaxial probe for single rice grain moisture sensing. *Sensors*, 13 :3652–3663, 03 2013. 29

[61] W. Skierucha and A. Wilczek. A FDR sensor for measuring complex soil dielectric permittivity in the 10-500 MHz frequency range. *Sensors*, pages 3314–3329, 01 2010. 29

[62] N. Wagner, M. Schwing, and A. Scheuermann. Numerical 3-d fem and experimental analysis of the open-ended coaxial line technique for microwave dielectric spectroscopy on soil. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 52 :880 – 893, 02 2014. 29, 40

[63] F. Demontoux, S. Razafindratsima, S. Bircher, G. Ruffie, F. Bonnaudin, F. Jonard, J.P. Wigneron, Z.M. Sbarta, and Y. Kerr. Efficiency of end effect probes for in-situ permittivity measurements in the 0.5-6ghz frequency range and their application for organic soil horizons study. *Sensors and Actuators A : Physical*, 254 :78–88, 12 2016. 29

[64] B. Filali, F. Boone, J. Rhazi, and G. Ballivy. Design and calibration of a large open-ended coaxial probe for the measurement of the dielectric properties of concrete. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 56 :2322 – 2328, 11 2008. 29

[65] S. van Damme, A. Franchois, D. De Zutter, and L. Taerwe. Nondestructive determination of the steel fiber content in concrete slabs with an open-ended coaxial probe. *IEEE Transactions On Geoscience and Remote Sensing*, 42 :2511–2521, 01 2009. 29

[66] S. A. Komarov, A. Komarov, D. G. Barber, M. Lemes, and S. Rysgaard. Open-ended coaxial probe technique for dielectric spectroscopy of artificially grown sea ice. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 54 :1–11, 08 2016. 29, 35, 166

[67] D. Grenier. *Electromagnétisme et transmission des ondes.* Cours Département de génie électrique et de génie informatique Université Laval, 2016. 29, 31, 166

[68] D. M. Pozar. *Microwave Engineering*, volume 2. 05 2004. 30, 32

[69] P. M. Meaney, A. Gregory, J. Seppala, and T. Lahtinen. Open-ended coaxial dielectric probe effective penetration depth determination. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 64 :1–9, 01 2016. 36, 46

[70] J. Baker-Jarvis, M.D. Janezic, P. D. Domich, and R. G. Geyer. Analysis of an open-ended coaxial probe with lift-off for nondestructive testing. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 43 :711 – 718, 11 1994. 36, 46

[71] P. M. Meaney, A. Gregory, N. Epstein, and K. D. Paulsen. Microwave open-ended coaxial dielectric probe : Interpretation of the sensing volume re-visited. *BMC Medical Physics*, 14, 06 2014. 36, 47

[72] M. Brandy, S. Symons, and S. Stuchly. Dielectric behavior of selected animal tissues in vitro at frequencies from 2 to 4 ghz. *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, BME-28 :305 – 307, 04 1981. 38

[73] V. Leus and D. Elata. Fringing effect in electrostatic actuators. Technical report, Israel Institute of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2004. 39

[74] M. Stuchly, T. Whit Athey, G. Samaras, and G. Taylor. Measurement of radio frequency permittivity of biological tissues with an open-ended coaxial line : Part ii - experimental results. *IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques*, 30 :87–92, 01 1982. 39

[75] P. McArthur. *Numerical Analysis of Open Ended Coaxial Line Probes and its Application to in vitro Dielectric Measurements*. PhD thesis, Kings College University of London, 1989. 39, 40

[76] A. Jusoh, Z. Abbas, M.A. Abd Rahman, C. Meng, M. Zainuddin, and F. Esa. Critical study of open ended coaxial sensor by finite element method (fem). *International Journal of Applied Science and Engineering*, 11(4), 2014. 40

[77] G. B. Gajda and S. S. Stuchly. Numerical analysis of open-ended coaxial lines. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques - IEEE TRANS MICROWAVE THEORY*, 31 :380–384, 05 1983. 40

[78] H. J. Liebe, G. A. Hufford, and T. Manabe. A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 thz. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 12 :659–675, 01 1991. 45

[79] K. Lichtenecker. Die dielektrizitatkonstante naturlicher und kunstlicher mischkorper. *Physikalische Zeitschrift*, 27, 1926. 50

[80] T. Zakri. *Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997. 50

[81] F. Tsui and S. L. Matthews. Analytical modelling of the dielectric properties of concrete for subsurface radar applications. *Construction and Building Materials - CONSTR BUILD MATER*, 11 :149–161, 04 1997. 50, 62

[82] A. Sihvola. Mixing rules with complex dielectric coefficients. *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, 1(4), 2000. 51, 53, 57

[83] J.D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *The Royal Society*, 241(1226) :376–396, 1957. 51

[84] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5) :1605–1609, 1973. 51

[85] R. Hill. A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4) :213–222, 1965. 51

[86] L. Dormieux, D. Kondo, and F.J. Ulm. *Microporomechanics*. Wiley, 2006. 51

[87] J.C. Maxwell-Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 1904. 51

[88] Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitatskonstanten und leitfahigkeiten der mischkarper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7), 1935. 51, 59

[89] A.H. Sihvola and I.V. Lindell. *Dielectric Properties of Heterogeneous Media, Chapter 3 Polarizability modeling of heterogenous media*. Elsevier, 1992. 52, 58

[90] J.D. Jackson. *Classic Electrodynamics, Second Edition, Chapter 4*. John Wiley & Sons, 1975. 53

[91] A. Sihvola. Macroscopic permittivity of dielectric mixtures with application to microwave attenuation of rain and hail. *IEEE Proceedings Part H Microwaves Antennas and Propagation*, 136, 1989. 53

[92] P. Gilormini. *Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique de matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences. Lois de mélange, lois de puissance et équations du milieu effectif généralisées*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. 55, 58, 61

[93] E. Klaus Kupfer. *Electromagnetic Aquametry*. Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. Springer, 2005. 57, 62

[94] D. Podler and J. VanSanten. The effective permeability of mixtures of solids. *Physica*, 12, 1946. 59

[95] P. Cosenza, C. Camerlynck, and A. Tabbagh. Differential effective medium schemes for investigating the relationship between high-frequency relative dielectric permittivity and water content of soils. *Water Resources Research*, 39 :1230, 09 2003. 60, 62

[96] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, and P.L. Leath. The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems. *Reviews of modern physics,*, 46, 1974. 61

[97] H. Looyenga. Dielectric constants of heterogenous mixtures. *Physica*, 31, 1965. 61

[98] P. Sheng. Theory for the dielectric function of granular composite media. *Physical Review Letters,*, 45, 1980. 61

[99] K. Yoshida. Percolative conduction in a composite system of metal and ceramics. *Journal of Physical Society of Japan,*, 59, 1990. 61

[100] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *Journal of Applied Physics*, 33, 1962. 61

[101] O. Wiener. Zur theorie der refraktionskonstanten. *Berichteüber Ver-handlungen Königlich-Sächsischen Gesellschaft Wisseschaften Leipzig*, pages 256–277, 1910. 61

[102] A. Endres and R. Knight. A theoretical treatment of the effect of microscopic fluid distribution on the dielectric properties of partially saturated rocks. *Geophysical Prospecting*, 40, 1992. 62

[103] S. Friedman. A saturation degree-dependent composite spheres model for describing the effective dielectric constant of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 34, 1998. 62

[104] S.B. Jones and S.P. Friedman. Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic or isotropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles. *Water Resources*, 36, 2000. 62, 112

[105] T. Miyamoto, T. Annaka, and J. Chirkushi. Extended dual composite sphere model determining dielectric permittivity of andisols. *Soil Science Society of America*, 69, 2005. 62

[106] P.N. Sen. Grain shape effects on dielectric and electrical properties of rocks. *Geophysics*, 49, 1984. 62

[107] P. Cosenza, A. Ghorbani, C. Camerlynck, F. Rejiba, R. Guérin, and A. Tabbagh. Effective medium theories for modelling the relationships between electromagnetic properties and hydrological variable in geomaterials : A review. *Near Surface Geophysics*, 7 :563–578, 10 2009. 62

[108] K. Bois, R. Mirshahi, and R. Zoughi. Dielectric mixing models for cement based materials. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 16, 1997. 62

[109] B. Halabe, K. Maser, and E. Kausel. Propagation characteristics of electromagnetic waves in concrete. Technical report, Massachusetts Institute of Technology US. Army Research Office, 1988. 62, 95

[110] J. Feder. Random sequential adsorption. *J. Theor. Biol*, 87(2) :237–254, 1980. 74

[111] B.D. Lubachevsky and F.H. Stillinger. Geometric properties of random disk packings. *J. Stat. Phys.*, 60 :561–583, 1990. 74

[112] F. Lavergne, K. Sab, J. Sanahuja, M. Bornert, and C. Toulemonde. Investigation of the effect of aggregates' morphology on concrete creep properties by numerical simulations. *Cement and Concrete Research*, 71, 05 2015. 74

[113] H. Haibo, S. Michael, and L. Xiyun. *Multiphase Lattice Boltzmann Methods : Theory and Application*. Wiley, 2015. 75

[114] W.L. Briggs, V.E. Henson, and S.F. McCormick. *A Multigrid Tutorial*. SIAM, Philadelphia, 2000. 77

[115] S. et al. Balay. PETSc Web page. http://www.mcs.anl.gov/petsc, 2018. 77

[116] AFPC AFREM. Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. *Compte-rendu des Journées Techniques, Toulouse*, 1997. 81, 127

[117] J.P. Ollivier and A. Vichot. *La Durabilité des Bétons*. 2nd. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées., 2008. 86, 87

[118] H.F.W. Taylor. *Cement Chemistry*. Academic Press., 1997. 86, 175

[119] M. Monasterio Jaqueti. *On the dielectric properties of water confined in cement-like materials*. PhD thesis, Université du pays Basque, 2015. 86, 87

[120] O. Regnault, V. Lagneau, and H. Schneider. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO2. *Chemical Geology*, 265 :113–121, 1989. 87

[121] W. Franus, R., Panek, and M. Wdowin. SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement. pages 105–112, 01 2015. 88, 169

[122] Hydratation du ciment Portland. http://doc.lerm.fr/lhydratation-du-ciment-portland/, 2009. 88, 90

[123] K. Kurtis. *Portland Cement Hydration*. School of Civil Engineering, Georgia Institute of Technology. 88, 89, 90, 169

[124] H. Jennings. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures*, 37 :59–70, 2004. 89

[125] R.F. Feldman and P.J. Sereda. The model for hydrated portland cement as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Materials and Constructions*, 1 :509–520, 1968. 89

[126] E. Tajuelo Rodriguez, I.G. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, and J. Skibsted. Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesized by silica-lime reaction and by the controlled hydration of tricalcium silicate (C3S). *Advances in Applied Ceramics*, 114 :509–520, 10 2015. 89, 169

[127] A.M. Neville and J.J. Brooks. *Concrete Technology (Second Edition)*. Pearson Education Ltd. Harlow, 2010. 90

[128] P.D. Tennis and H.M. Jennings. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6) :855–863, 2000. 91, 131

[129] I.G. Richardson. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22(2) :97–117, 2000. 91

[130] E. Stora. *Modélisation multi-échelle et simulations du comportement chimie-mécanique des matériaux cimentaires dégradés*. PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2007. 91, 92

[131] L. Granger. *Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires : analyse et modélisation*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1996. 92

[132] D.C. Okpala. Pore structure of hardened cement paste and mortar. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 11 :245–254, 1989. 92

[133] Z.P. Bazant and J.C. Chern. Concrete creep at variable humidity : constitutive law and mechanism. *Materials and Structures*, 18 :1–20, 01 1985. 92

[134] Hydratation du ciment Portland. http://www.iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph7_2.html, 2018. 93, 175

[135] X. Snydera, K.A.and Feng. Estimating the electricial conductivity of cement paste pore solution from OH, K and Na concentrations. *Cement and Concrete Research*, 33(6), 2003. 95

[136] W. Ali Mze. *Évaluation non destructive de la contamination du béton par les chlorures avec la technique radar*. PhD thesis, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2018. 97, 175

[137] S. Cerveny, S. Arrese-Igor, J.S. Dolado, J. Gaitero, A. Alegra, and J. Colmenero. Effect of hydration on the dielectric properties of C-S-H gel. *The Journal of chemical physics*, 134 :034509, 01 2011. 104

[138] S.A. Greenberg. Calcium silicate hydrate.(i). *The Journal of Physical Chemistry*, 58(4) :362–367, 1954. 104

[139] F. Sorrentino. Mineral research processing. http://www.tricalciumsilicate.com/fr/contact, 2017. 104

[140] E. Gallucci, X. Zhang, and K. Scrivener. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 48 :185–195, 2013. 105

[141] G. Le Saout, V. Kocaba, and K. Scrivener. Application of the rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*, 41(2) :133–148, 2011. 110, 128

[142] T. Powers. Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened portland cement paste. *Proceedings of International Conference On the Structure of Concrete, Cement and Concrete*, page 319–344, 1968. 114, 131, 132

[143] P. Debye. Polar molecules. *The Chemical Catalog Compan*, 18, 1929. 133

[144] H. Sogbossi. *Etude de l'évolution de la perméabilité du béton en fonction de son endommagement : transposition des résultats de laboratoire à la prédiction des débits de fuite sur site*. PhD thesis, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2017. 155

[145] Y. Le Pape. Vi(ca)2t virtual cement and concrete aging analysis toolbox. *7th International Conference on Multiscale Materials Modeling*, 2014. 163