Développement d'une méthode diélectrique radiofréquence (RF) pour le suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires

Sofiane Ait Hamadouche

▶ **To cite this version:**

Sofiane Ait Hamadouche. Développement d'une méthode diélectrique radiofréquence (RF) pour le suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires. Electromagnétisme. Université Paris-Saclay, 2024. Français. ⟨NNT : 2024UPAST148⟩. ⟨tel-05374844⟩

HAL Id: tel-05374844

https://theses.hal.science/tel-05374844v1

Submitted on 20 Nov 2025

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.

HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2024UPAST148

université PARIS-SACLAY

Développement d'une méthode diélectrique radiofréquence (RF) pour le suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires

Development of a radiofrequency (RF) dielectric method for monitoring the hydration of cementitious materials

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 575, electrical, optical, bio-physics and engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat : électronique, photonique et micro-nanotechnologies
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes. Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée dans les unités de recherche **SATIE (Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, Cnam, CY Université, UGE, CNRS)**, et **LMPS (Université Paris-Saclay, CentraleSupelec, ENS Paris-Saclay, CNRS)** sous la direction de **Eric VOURC'H**, maître de conférences HDR, le co-encadrement de **Tulio HONORIO**, ingénieur de recherche HDR, et de **Franck DAOUT**, maître de conférences.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 26 Novembre 2024, par

Sofiane AIT HAMADOUCHE

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Aveline DARQUENNES Professeure, INSA Rennes	Présidente
Ouali AMIRI Professeur, Nantes université	Rapporteur
Pierre SABOUROUX Maître de conférences HDR, Institut Fresnel	Rapporteur
Pierre-Yves JOUBERT Professeur, Université Paris-Saclay	Examinateur
Jean-François LATASTE Professeur, Université de Bordeaux	Examinateur

université PARIS-SACLAY

DOCTORAL SCHOOL
Electrical, Optical, Bio: Physics and Engineering (EOBE)

Titre : Développement d'une méthode diélectrique radiofréquence (RF) pour le suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires.

Mots clés : Contrôle santé intégré, matériaux cimentaires, hydratation, permittivité diélectrique, modélisation multi-échelles, capteurs RF.

Résumé : Le développement de la microstructure des matériaux cimentaires au jeune âge est responsable du développement des propriétés de ces matériaux, notamment mécaniques et rhéologiques. Il est donc important de pourvoir suivre, par des mesures, les processus d'hydratation des matériaux cimentaires, à savoir la réaction chimique entre ciment et eau au début de la vie d'un tel matériau. Les méthodes calorimétriques, habituellement utilisées, nous renseignent sur l'évolution de la réaction et sur le degré d'hydratation. Cependant, elles sont destructives et inadaptées à une application in-situ.

Cette thèse propose une méthode de mesure diélectrique RF en vue du suivi non destructif de l'hydratation des matériaux cimentaires. Elle s'appuie sur des développements expérimentaux et de modélisation. Nous avons conçu une sonde et un protocole de mesure RF large bande – de 50 MHz à 3 GHz – adaptés aux mesures sur une pâte de ciment en cours d'hydratation. Le modèle développé est un modèle multi-échelle permettant de prédire l'évolution de la permittivité diélectrique d'une pâte de ciment en cours d'hydratation. Il combine simulations de dynamique moléculaire à l'échelle nanométrique, modèles d'homogénéisation pour passer à l'échelle mésoscopique du gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), puis à l'échelle macroscopique de la pâte de ciment. Enfin, nous présentons et analysons des mesures de spectroscopie diélectrique RF de suivi d'hydratation, faites sur 28 jours, sur différentes pâtes de ciment (se différenciant par leurs rapports massiques eau/ciment). Les mesures RF s'avèrent sensibles aux variations des propriétés hydriques au cours de l'hydratation, ainsi qu'à différentes évolutions du matériau : comme celles concernant la connectivité de son réseau capillaire, ou encore la prise de la pâte de ciment. De plus, les mesures sont en bon accord avec les prédictions du modèle multi-échelle, particulièrement lorsqu'il prend en compte la densification du C-S-H.

université PARIS-SACLAY

DOCTORAL SCHOOL
Electrical, Optical, Bio: Physics and Engineering (EOBE)

Title : Development of a radiofrequency (RF) dielectric method for monitoring the hydration of cementitious materials.

Keywords : Structural health monitoring, cementitious materials, hydration, dielectric permittivity, multi-scale modeling, RF sensors.

Abstract : The development of the microstructure of cementitious materials at a young age is responsible for the development of these materials' properties, particularly mechanical and rheological. It is therefore important to be able to use measurements to monitor the hydration processes of cementitious materials, i.e. the chemical reaction between cement and water at the beginning of the life of such a material. The calorimetric methods usually used provide information on the evolution of the reaction and the degree of hydration. However, they are destructive and unsuitable for in-situ application.

This thesis proposes a method of RF dielectric measurement for the non-destructive monitoring of hydration in cementitious materials. It is based on experimental and modelling developments. We have designed a probe and a broadband RF measurement protocol from 50 MHz to 3 GHz adapted to measurements on cement paste during hydration.

The model developed is a multi-scale model for predicting the evolution of the dielectric permittivity of a cement paste during hydration. It combines molecular dynamics simulations at the nanometric scale, homogenisation models to pass to the mesoscopic scale of the hydrated calcium silicate (C-S-H) gel, and then to the macroscopic scale of the cement paste. Finally, we present and analyse RF dielectric spectroscopy measurements of hydration monitoring, carried out over 28 days, on different cement pastes (differing in their water/cement mass ratios). The RF measurements proved to be sensitive to variations in hydric properties during hydration, as well as to various changes in the material, such as those affecting the connectivity of its capillary network, or the setting of the cement paste. In addition, the measurements are in good agreement with the predictions of the multi-scale model, particularly when it takes into account the densification of C-S-H.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'équipe d'encadrement composée de messieurs Eric Vourc'h, Tulio Honorio et Franck Daout, qui m'ont beaucoup apporté avec leurs expertises dans les domaines de l'instrumentation, l'hyperfréquence, la simulation en dynamique moléculaire et la modélisation multi-échelle. Je les remercie également pour leur disponibilité et leur bienveillance, c'était un véritable plaisir de travailler avec eux.

Je remercie également messieurs Farid Benboudjema et Thierry Bore qui ont aussi participé à l'encadrement de cette thèse. J'ai eu l'occasion et la chance d'échanger avec Farid que ce soit sur des aspects scientifiques ou personnels, il m'a soutenu tout au long de la thèse. Avec Thierry, j'ai beaucoup appris sur les mesures diélectriques, je le remercie également pour les moments conviviaux qu'on a pu passer ensemble (God bless le kebab de Jussieu).

Je présente mes sincères remerciements à messieurs Ouali Amiri et Pierre Sabouroux pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Je remercie également madame Aveline Darquennes et messieurs Jean-François Lataste et Pierre-Yves Joubert d'avoir accepté d'examiner cette thèse. Je remercie monsieur Frédéric Taillade d'avoir accepté l'invitation à ma soutenance de thèse. Merci à l'ensemble des membres du jury pour les échanges intéressants et très constructifs qu'on a pu avoir.

Je remercie monsieur Patrice Vallade, mécanicien au laboratoire ESYCOM de l'université Gustave Eiffel, qui a fabriqué les sondes utilisés dans le cadre de cette thèse. Je remercie également monsieur Rémi Legroux , technicien de recherche au LMPS, qui a également contribué à la réalisation de ces sondes.

J'adresse mes remerciements à monsieur Floran Pierre, ingénieur de recherche chez Vicat, qui nous a fourni le ciment sur lequel les mesures ont été réalisées.

Je remercie les gens que j'ai pu rencontrer en thèse que ce soit au LMPS, au SATIE, ou en dehors. Je pense notamment à Pierre BuSnel, Héloise, Brendan et Antoine, merci pour tout ces poulet-frites, soirées au Massy Pale, demi-tour du Péloponnèse et autres (c'était

vraaaiment pas mal). Merci à Rodrigo, Valentin pour ces répétitions infinies de Californication dans la salle de musique de l'ENS (On aurait pu être des rockstars dans une autre vie). Merci à Mahmoud pour toutes ces discussions philosophiques qui n'avait aucun sens (sauf ta théorie du cycle éternel de vie bien sûr). Merci à Marc pour l'aide avec le DRX, la laque d'argent et les discussions qu'on a pu avoir autour d'un café. Merci à Marie et Sahar pour leurs bonnes humeurs qui remonte à chaque fois le morale. Merci à tous les gens avec qui j'ai pu jouer au foot pendant ces 3 années de thèse, ça a été un plaisir d'organiser ces matchs et de les jouer avec vous. Merci au groupe des JF : Elyse, Laura et Marie-Maguette pour tous les bons moments qu'on a pu passer ensemble. Merci à Valentino et Caspar pour toutes ces soirées Koh-Lanta. Enfin, merci à Breno pour le soutien apporté pendant ces années de master et de thèse par la suite (on est ensemble tu connais), merci aussi pour toutes les discussions enrichissantes (même si 90% du temps ce n'était pas le cas) et les moments très marrants qu'on a pu passer ensemble.

Je tiens à remercier ma compagne Julie, tu as été d'un grand soutien pendant cette dernière année de thèse et tu m'as aidé à tenir le coup. Enfin, je remercie mon père Abdelhamid, ma mère Fadela et ma sœur Sabrina pour leur soutien infini durant tout mon parcours en France et antérieur, je vous aime très fort.

Table des matières

Remerciements i
Table des matières iii
Glossaire vii

Introduction **1**

1 Problématique et état de l'art **5**
1 Problématique 5
2 Hydratation des matériaux cimentaires 6
2.1 Généralités sur l'hydratation 6
2.2 Les phases constitutives d'un ciment 7
2.3 Les étapes de l'hydratation vues au travers de mesures de calorimétrie . 7
3 Méthodes conventionnelles de suivi d'hydratation 11
3.1 Calorimétrie isotherme 12
3.2 Diffraction à rayons X (DRX) 14
3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) 15
4 Méthodes électromagnétiques 15
4.1 Le spectre diélectrique : une riche source d'informations 15
4.2 Typologie des mesures électromagnétiques de caractérisation diélectrique 19
4.3 Etat de l'art des méthodes électromagnétiques appliquées à la caractérisation diélectrique des matériaux cimentaires 26
5 Les enseignements de l'état de l'art 27
6 Méthode de suivi diélectrique d'hydratation 27
6.1 Démarche scientifique 27
6.2 Choix du dispositif de mesure 29
6.3 Choix de modélisation 30

7 Conclusion 32

2 Développement d'un banc et d'un protocole de mesure de réflectométrie RF 35

1 Introduction 35

2 Mesures de réflectométrie radiofréquence (RF) 35

2.1 Principes généraux d'une mesure de réflectométrie RF 35

2.2 Etalonnage du VNA 36

2.3 Etalonnage de la sonde 37

3 Conception d'une sonde 40

3.1 Cahier des charges 40

3.2 Choix de topologie : sonde coaxiale à extrémité ouverte 41

3.3 Concepts généraux et outils de dimensionnement des sondes coaxiales : 42

3.4 Dimensionnement 44

3.5 Réalisation de deux sondes de réflectométrie 50

4 Mise au point du banc expérimental 51

4.1 Evaluation des incertitudes de mesure 51

4.2 Banc de mesure retenu 55

4.3 Caractérisation de la bande passante des sondes 56

5 Choix des étalons du modèle de sonde 57

5.1 Choix du court-circuit 58

5.2 Validité du modèle de sonde capacitif 58

6 Conclusion 66

3 Modélisation multi-échelle 71

1 Introduction 71

2 Echelle moléculaire 72

2.1 Permittivité diélectrique à l'échelle moléculaire 72

2.2 Modèle moléculaire et détail des simulations 74

2.3 Réponse diélectrique statique 78

2.4 Réponse diélectrique dépendante de la fréquence 80

3 Echelle du gel de C-S-H 85

3.1 Passage de l'échelle moléculaire à l'échelle du gel de C-S-H 85

3.2 Modèle micromécanique 86

3.3 Réponse diélecrique du gel de C-S-H . . . 87
4 Echelle de la pâte de ciment . . . 92
4.1 Loi d'homogénéisation . . . 92
4.2 Fractions volumiques . . . 92
4.3 Permittivités intrinsèques . . . 98
5 Conclusion . . . 99

4 Expérimentations **105**
1 Introduction . . . 105
2 Échantillons de pâte de ciment . . . 106
3 Mesures calorimétriques de suivi d'hydratation . . . 107
3.1 Degré d'hydratation . . . 107
3.2 Influence du rapport E/C . . . 111
4 Mesures diélectriques de suivi d'hydratation . . . 113
4.1 Coefficient de refléxion $S_{11}(f)$ . . . 117
4.2 Partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ . . . 119
4.3 Partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$ . . . 126
5 Confrontation mesures-modèle . . . 128
5.1 Caractéristique $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ . . . 129
5.2 Estimation de la conductivité . . . 132
6 Conclusion . . . 136

Conclusion **139**

Annexe **143**

A Calcul de corrélation à l'échelle moléculaire **145**
1 Corrélation entre les fonctions polynomiale et Debye avec $\phi(t)$ . . . 145
2 Corrélation entre ε^{Poly} et le fit Cole-Cole . . . 145

B Les paramètres Cole-Cole des C-S-H LD and HD. **147**

C Tangente de pertes $tan\delta$ **149**

D Erreurs relatives **150**

1 Erreur relative de l'inversion ONaS vis à vis des valeurs de référence de *NaCl 1,93 S/m* . . . 150

2 Erreur relative de l'inversion NaNaS vis à vis des valeurs de référence de *NaCl 1,93 S/m* . . . 150

E Données d'entrée de la modélisation thermodynamique de l'hydratation **153**

F Estimation de la conductivité DC **155**

G Polarisation d'électrode **157**

H Mesure à l'aiguille de Vicat **159**

I Approximation des coefficients empiriques du modèle mP&K **161**

J Données d'entrée de la modélisation à l'échelle de la pâte de ciment **164**

1 Configuration 1 . . . 164

2 Configuration 2 . . . 165

3 Configuration 3 . . . 166

K Estimation de la concentration ionique et de la conductivité de la solution porale **167**

L Dépercolation capillaire selon la théorie des milieux effectifs **168**

M Perpespectives : quelques points d'amélioration **171**

N Utilisation du module EP de PyOECP **173**

Bibliographie **176**

Glossaire

C-S-H	Silicate de calcium hydraté
E/C	Rapport massique eau/ciment
ClayFF	Clay Force Field
SPC/E	Simple Point Charge Extended
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
DM	Dynamique Moléculaire
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
PDC	Pâte De Ciment
VNA	Vectorial Network Analyzer
MUT	Material Under Test

Introduction générale

Le contrôle santé intégré, ou SHM (Structural Health Monitoring), appliqué au génie civil (GC) et consistant à suivre, au moyen de capteurs, l'évolution des caractéristiques THMC (thermiques, mécaniques, hydriques et chimiques) des matériaux cimentaires est un moyen de contribuer à l'analyse de la sûreté des ouvrages, à l'amélioration de leur maintenance et à l'optimisation de leur durée de vie. S'agissant d'ouvrages en béton, la caractérisation hydrique est particulièrement importante car l'eau agit sur les propriétés mécaniques et l'apparition de pathologies telles que la corrosion ou l'agression chimique. C'est dans cette optique que s'inscrit cette thèse portant sur le développement d'une méthode de suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires combinant mesures électromagnétiques radiofréquences (RF) et modélisation diélectrique multi-échelle. Suivre le processus d'hydratation du ciment (réaction chimique entre le ciment et l'eau) c'est suivre le développement de la microstructure du matériau au jeune âge, lequel est responsable du développement des propriétés mécaniques du matériau. D'où l'importance d'un tel suivi. Les méthodes historiques utilisées à cette fin sont calorimétriques : elles reposent sur la mesure de la chaleur dégagée par la réaction. Leur inconvénient est d'être destructives. Or, il serait utile de disposer d'une méthode non destructive, applicable in situ (i.e. sur des ouvrages). Pour cela les mesures électromagnétiques RF paraissent pertinentes. En effet, la grandeur intermédiaire mesurée, à savoir la permittivité diélectrique du matériau cimentaire, dépend fortement des caractéristiques hydriques, rendant les mesures diélectriques fortement sensibles à ces dernières. En outre, il est possible de réaliser des mesures RF non destructives grâce à des sondes de réflectométrie, c.a.d. mesurant le coefficient de réflexion des ondes à l'interface sonde matériau sous test. Telle est l'approche d'instrumentation que nous adoptons.

Instrumentation allant de pair avec la modélisation, si l'on veut pouvoir interpréter les mesures et progresser dans la compréhension des phénomènes en jeu (ici l'hydratation), outre le développement d'un approche expérimentale, cette thèse s'attache à modéliser les

variations de la permittivité diélectrique d'un ciment en cours d'hydratation.

Nous développons donc une approche de réflectométrie RF, large bande (50 MHz-3 GHz) afin d'enrichir les données mesurées. Ceci recouvre notamment la conception et le dimensionnement de sondes à effet de bout, la conception d'un banc de mesure et d'une méthode d'étalonnage adaptée aux matériaux visés. L'approche est appliquée au suivi, sur 28 jours, de l'hydratation d'échantillons de pâte de ciment dans différentes conditions initiales (ratios eau/ciment). D'autre part, à titre de comparaison, nous appliquons une méthode standard de calorimétrie isotherme pour suivre le degré d'hydratation.

Côté modélisation, nous développons une approche multi-échelles afin de prédire la permittivité diélectrique d'une pâte de ciment en fonction de son degré d'hydratation. Nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire (échelle nanoscopique) notamment pour tenir compte de la dispersion en fréquence due à l'eau confinée dans le C-S-H (silicates de calcium hydratés). Obtenant ainsi des données que nous exploitons dans un modèle d'homogénéisation afin d'estimer la permittivité du gel de C-S-H à l'échelle mesoscopique. Puis, via un second modèle d'homogénéisation, nous passons à l'échelle macroscopique de la pâte de ciment.

Enfin, nous confrontons données expérimentales et modèles, lesquelles s'avèrent en bon accord sur la bande de fréquence considérée.

Le présent travail est organisé en quatre chapitres. Dans le premier nous introduisons la problématique ainsi que l'état de l'art associé. Le chapitre 2 porte sur le développement d'un banc et d'un protrocole expérimentaux en vue de suivre l'hydratation de pâtes de ciment via des mesures diélectriques RF. Dans le Chapitre 3, nous présentons l'approche de modélisation multi-échelles considérée afin de représenter la permittivité diélectrique des pâtes de ciment étudiées. Dans le quantième et dernier chapitre, nous analysons les résultats expérimentaux issus de deux compagnes de mesures sur diverses pâtes de ciment, et nous les confrontons aux modèles multi-échelles.

1

Problématique et état de l'art

1 Problématique

Le contrôle santé intégré — alias SHM (Structural Health Monitoring) — des ouvrages et constructions en béton, lequel consiste à suivre au moyen de capteurs intégrés aux ouvrages l'évolution des variables d'état des matériaux cimentaires, est un moyen de contribuer à une meilleure analyse de la sûreté de ces ouvrages. C'est aussi un outil pour améliorer leur maintenance et par suite optimiser leur durée de vie, notamment dans une optique de développement soutenable. L'un des principaux challenges consiste à mesurer les caractéristiques hydriques, et plus largement THMC (thermiques, mécaniques, hydriques, chimiques) des matériaux cimentaires, car elles ont un impact sur leurs propriétés mécaniques (résistance...) et sur l'apparition de pathologies telles que la corrosion ou l'agression chimique. Le jeune âge d'un matériau cimentaire, à savoir les premières semaines suivant immédiatement sa fabrication, c'est à dire la phase où la plupart des processus d'hydratation du ciment se produisent, est à ce titre déterminante. Il serait utile — chose que ne permettent pas les méthodes de mesure habituelles que sont la calorimétrie, la thermogravimétrie ou la diffraction à rayons X — de disposer d'une méthode de mesure non destructive, applicable in situ, sensible aux caractéristiques hydriques des matériaux cimentaires et permettant d'en suivre l'hydratation. Ceci afin d'analyser finement les phénomènes physico-chimiques en jeu, que ce soit à des fins scientifiques ou applicatives (SHM des ouvrages de génie civil). Les mesures électromagnétiques, qui sont sensibles aux caractéristiques hydromécaniques des matériaux poreux du génie civil, que ce soient les géomatériaux (sols, argiles...) ou les matériaux cimentaires, permettent d'envisager un suivi qui soit non destructif. Si elles ont

été utilisées pour la caractérisation hydromécanique de matériaux du génie civil en général (Al-Qadi et al., 1995; Miura et al., 1998; Guihard et al., 2018; Bore et al., 2021b; Schwing, 2016; Adous, 2006), leur application au suivi d'hydratation des matériaux cimentaires a été relativement peu investiguée, en particulier sous une forme non destructive (Van Beek et Milhorst, 2000; Hager et Domszy, 2004). L'objet de cette thèse est de développer une méthode de ce type. La méthode que nous proposons repose sur deux aspects :

— un dispositif de mesure électromagnétique radiofréquence (RF) adapté aux milieux à caractériser (matériaux cimentaires au jeune âge) et permettant d'en mesurer la permittivité diélectrique (c.a.d. des propriétés électromagnétiques) ;
— une modélisation diélectrique du milieu à caractériser reposant sur des lois de mélange et tenant compte des phénomènes multi-échelles en jeu dans l'hydratation et influençant la permittivité diélectrique du milieu.

Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler les bases sur les matériaux cimentaires et la réaction d'hydratation. Dans une seconde partie faisons un état de l'art des méthodes conventionnelles de suivi d'hydratation, en nous attardant sur la principale d'entre elles, la calorimétrie isotherme, puis en décrivant plus brièvement les autres, à savoir la diffraction à rayons X et la thermogravimétrie. La troisième partie est consacrée aux méthodes électromagnétiques de caractérisation diélectrique. Elle commence par des rappels concernant le spectre diélectrique, dont la richesse explique l'intérêt de ce type de mesures, et se poursuit par un état de l'art des variantes de mesure en question qui se conclut sur leur application aux matériaux cimentaires. Dans une quatrième et dernière partie, nous aboutissons au choix qui est le nôtre d'une approche de suivi diélectrique RF de l'hydratation des matériaux cimentaires associant mesures de réflectométrie et modélisation multi-échelle.

2 Hydratation des matériaux cimentaires

2.1 Généralités sur l'hydratation

L'hydratation des matériaux cimentaires est une réaction complexe : lors de la fabrication d'un tel matériau, c'est à dire lorsque l'on mélange l'eau au ciment, une série de réactions chimiques s'enclenche et forme les produits d'hydratation, aussi appelés hydrates. Du point de vue de l'état du matériau, la pâte de ciment issue du mélange eau-ciment se densifie au fur de la réaction, passant d'un fluide complexe à un solide, ce passage étant appelé prise.

2.2 Les phases constitutives d'un ciment

Avant de décrire les étapes de l'hydratation, introduisons les éléments constituant un ciment, aussi appelés phases. Nous les identifions à l'aide, non des notations chimiques, mais de celles, abrégées, d'usage en chimie du ciment. Considérons un ciment Portland CEM I. Il est généralement constitué à 97 % de clinker et à 3 % de gypse. Le clinker contient l'alite C_3S, la belite C_2S, qui sont des oxydes, la celite C_3A, qui est une phase aluminate, et du C_4AF, qui est une phase ferrite (SCRIVENER et NONAT, 2011). Outre le cliker, le ciment contient 3 % de gypse. La majorité des études sur l'hydratation du ciment Portland se focalise sur l'alite (C_3S) (BULLARD et al., 2011) qui représente 50 à 70 % de la masse du ciment et qui domine le début de l'hydratation où se produit la prise et où se développe la résistance mécanique au jeune âge (BULLARD et al., 2011). Quant à la réaction du C_2S, elle ne devient significative qu'au bout d'une dizaine de jours (SCRIVENER et al., 2015b).

2.3 Les étapes de l'hydratation vues au travers de mesures de calorimétrie

Dans ce qui suit, nous décrivons l'influence des différentes phases du clinker sur l'hydratation du ciment Portland, à commencer celle du C_3S. Cette description se base sur la chaleur dégagé par l'hydratation (qui est une réaction exothermique), mesurable par calorimétrie isotherme. Conventionnellement une courbe calorimétrique d'hydratation (représentant le flux de chaleur dégagé au cours du temps) est divisée en quatre périodes : (I) pré-induction, (II) induction, (III) accélération et (IV) décélération (Fig. 1.1).

Hydratation du C_3S

Différentes études ont été consacrées à l'hydratation du C_3S (BULLARD et al., 2011) notamment à l'aide de mesures de calorimétrie faites sur du C_3S pur mélangé à de l'eau. La Fig. 1.1 est une représentation qualitative du flux de chaleur dégagé par l'hydratation du C_3S.

Pré-induction et induction

La période de pré-induction est caractérisée par un pic de chaleur dû à une réaction rapide entre le C_3S et l'eau, immédiatement après leur mise en contact (BULLARD et al., 2011). S'ensuit la période d'induction, appelée également période dormante, car aucune activité chimique n'est décelable sur la courbe calorimétrique. Cette période est caractérisée par un ralentissement de la réaction. Dans les années 1960, STEIN et STEVELS, 1964 propose une

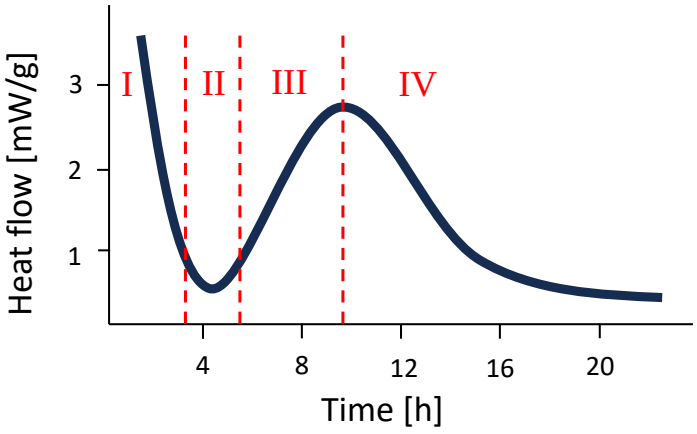

FIGURE 1.1 • Représentation qualitative du flux de chaleur dégagée lors de l'hydratation du C_3S.

hypothèse pour expliquer ce phénomène : il l'attribue à la formation d'une couche fine et métastable de silicates de calcium hydraté (C-S-H) autour du C_3S, qui, limitant son accès à l'eau, ralentirait son hydratation. L'hypothèse de la couche métastable, bien qu'intuitive, présente plusieurs problèmes : des observations faites au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que les grains de ciment ne sont pas recouverts de manière uniforme par une couche de C-S-H (Fig. 1.2), de plus, des piqûres de gravure (*etch pits*) se forment à la surface des grains de ciment. Selon SCRIVENER et NONAT, 2011, les bords tranchants de ces piqûres rendent la présence d'une telle couche improbable.

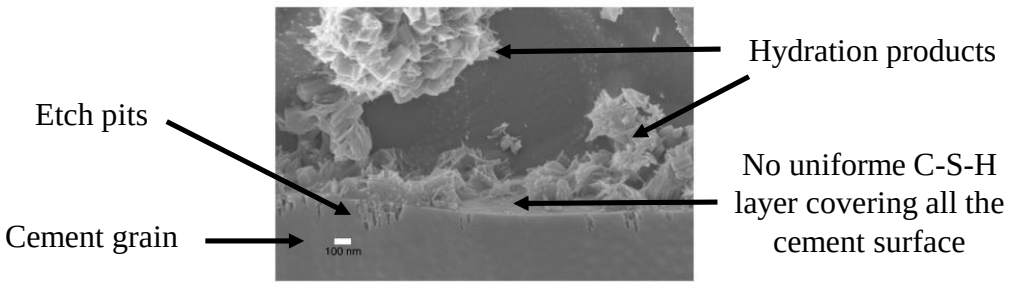

FIGURE 1.2 • Observations au MEB de la morphologie du ciment Portland hydraté pendant 360 minutes (SCRIVENER et NONAT, 2011).

D'autres auteurs attribuent le ralentissement de l'hydratation au ralentissement de la dissolution du C_3S (BULLARD et al., 2011). La cause de ce ralentissement est également sujette à débat : dans SKALNY et YOUNG, 1980 les auteurs affirment que la dissolution est réduite par une double couche électrique formée suite à l'accumulation d'ions calcium près de la surface des grains de ciment. D'autres auteurs relient le ralentissement de la dissolution du C_3S à sa sous-saturation (JUILLAND et al., 2010).

Accélération

Cette période est marquée par une croissance rapide du C-S-H et de la porlandite (noté CH dans la chimie des matériaux cimentaires). Le phénomène à l'origine de l'accélération de la cinétique d'hydratation reste un sujet controversé dans la littérature (SCRIVENER et al., 2015b). Certains auteurs pensent que la précipitation du CH est l'élément déclencheur de la période d'accélération, étant donné que pendant la période d'induction le CH ne précipite pas (SCRIVENER et al., 2015b).

D'autres sources attribuent l'accélération de l'hydratation à la croissance et la nucléation du C-S-H, cette idée est corroborée par un nombre important d'études expérimentales et de modélisation (BULLARD et al., 2011). En considérant cette deuxième hypothèse, BAZZONI, 2014 postule que la cinétique d'hydratation jusqu'au pic principal de la courbe de chaleur est contrôlée par la croissance des « aiguilles » de C-S-H. La Fig. 1.3 illustre la relation entre la croissance du C-S-H et la courbe calorimétrique selon BAZZONI, 2014. Lors de la période d'accélération, les aiguilles se forment sur la surface des grains de ciment. Le principal pic apparaissant ensuite correspondrait au moment où la surface du grain est entièrement recouverte d'aiguilles, il n'est plus possible alors pour le C-S-H de croître de cette manière, et un produit intérieur dense commence à se former.

Décélération

La période de décélération est souvent considérée comme étant principalement contrôlée par un processus de diffusion. Toutefois, d'autres facteurs peuvent y contribuer (BULLARD et al., 2011) :

— Le manque d'eau : suite au durcissement de la pâte de ciment son volume diminue, un phénomène connu sous le nom du retrait d'autodessication ou contraction le Chatelier. Cette perte de volume induit la formation de pores remplis de gaz après la prise et une diminution de l'humidité relative interne, ce qui a pour conséquence de ralentir l'hydratation.

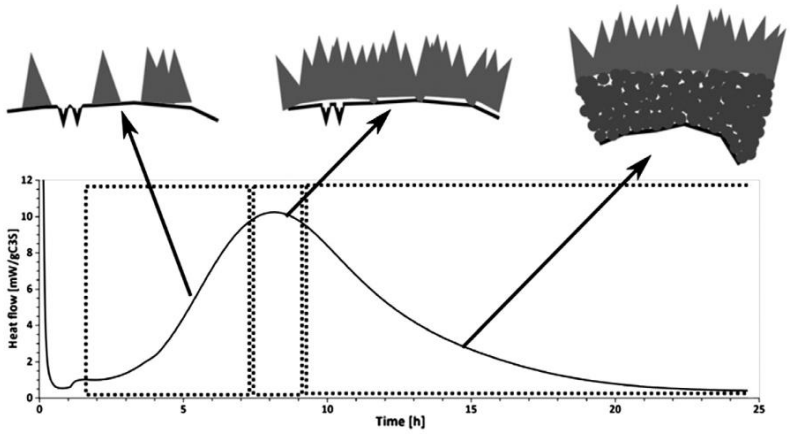

FIGURE 1.3 • Représentation schématique de la relation entre la courbe calorimétrique et la croissance du C-S-H selon BAZZONI, 2014 (SCRIVENER et NONAT, 2011).

— Le manque d'espace : la formation d'hydrates tels que le C-S-H et la portlandite a pour effet de réduire l'espace disponible de nouveaux hydrates. À partir du moment où il n'y a plus assez de place dans la matrice cimentaire pour former de nouveaux hydrates, l'hydratation ralentit.

Ainsi, selon BULLARD et al., 2011, il est improbable que la diffusion contrôle la diminution qui survient immédiatement après le premier pic, mais il se peut qu'elle contrôle la cinétique d'hydratation à des âges avancés.

Influence du C_3A

Dans le ciment Portland, le C_3A est la phase qui, après le C_3S, affecte le plus la cinétique d'hydratation des premiers jours. Contrairement à l'alite, le C_3A ne présente pas de période dormante et sa prise se produit presque instantanément (BULLARD et al., 2011). Toutefois, ce comportement n'est pas souhaité dans un béton, dont l'état liquide doit être préservé pendant quelques heures pour des raisons de maniabilité. C'est pourquoi on ajoute au ciment une source de sulfates telle que le gypse, ce qui ralentit la réaction du C_3A.

Comparée à celle du C_3S, la courbe du flux de chaleur du ciment au cours du temps présente deux pics supplémentaires. Dès le début d'hydratation, la réaction du C_3A avec le gypse produit principalement de l'ettringite (AFt), le deuxième pic observé après celui du C_3S

correspond au moment où tout le gypse a été consommé, ce qui implique une accélération de l'hydratation du C_3A (BULLARD et al., 2011). Toutefois, ce second pic est également attribué à la formation secondaire d'ettringite à partir de sulfate absorbé dans le C-S-H (GALLUCCI et al., 2010). Quant au troisième pic, il correspond à la formation de calcium monosulfoaluminate (AFm), issu également de l'hydratation du C_3A et qui se forme en général après 24 heures d'hydratation (SCRIVENER et al., 2015b).

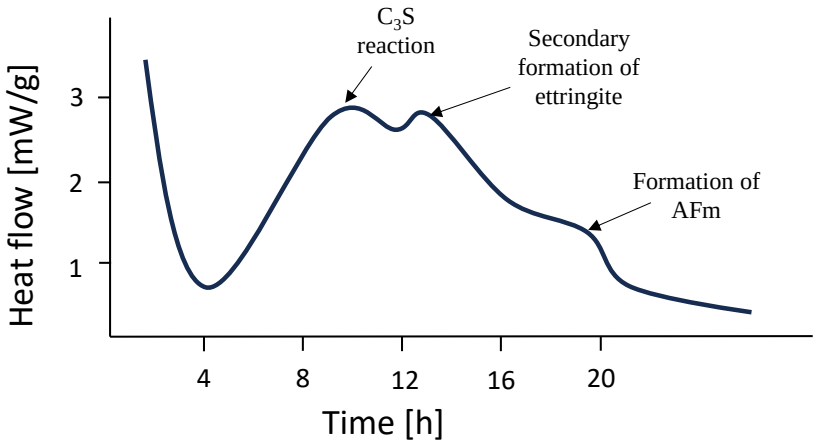

FIGURE 1.4 • Flux de chaleur dégagé au cours du temps par la réaction d'hydratation d'un ciment portland obtenue par une mesure au calorimètre isotherme. D'après (BULLARD et al., 2011).

3 Méthodes conventionnelles de suivi d'hydratation

Différentes méthodes de mesure sont utilisées pour suivre la réaction d'hydratation. Les plus répandues sont thermiques : elles consistent à suivre le dégagement de chaleur de la réaction, puisque celle-ci est exothermique. Différentes variantes existent : calorimétrie isotherme, essai adiabatique, essai semi-adiabatique. Nous nous limiterons à décrire la première. Autres méthodes relativement conventionnelles de suivi d'hydratation méritant d'être cités : l'analyse thermogravimétrique et la diffraction à rayons X. Nous en décrirons succinctement les principes.

3.1 Calorimétrie isotherme

Un calorimètre isotherme est un appareil de laboratoire mesurant, à température constante, le flux de chaleur dégagé par l'hydratation d'un matériau cimentaire. Une échantillon de matériau est placé dans une capsule, elle même placée dans un porte-capsule. Le flux est mesuré par un fluxmètre placé à proximité du mélange (KADA-BENAMEUR et al., 2000; WADSÖ, 2010). L'avantage de cette méthode thermique est de pouvoir fixer la température, un paramètre qui influence l'hydratation, celle-ci étant thermoactivée. Inconvénient de cette méthode : elle est bien entendu destructive, puisqu'il est nécessaire de prélever un échantillon pour l'insérer dans le calorimètre.

Le suivi d'hydratation d'un matériau cimentaire par calorimétrie isotherme permet de mesurer le flux de chaleur dégagé au cours du temps, ce qui permet de suivre les étapes de la réaction (pré-induction, induction etc. : voir plus haut) et d'identifier certains phénomènes liées à la formation d'hydrates.

Cette méthode permet en outre, en s'appuyant sur un modèle empirique, de suivre au cours du temps le degré d'hydratation α, lequel est un indicateur de l'avancement de la réaction. Par la suite nous serons nous-mêmes amenés, tant pour des besoins de modélisation qu'expérimentaux, à utiliser ce paramètre et sa mesure par calorimétrie. C'est pourquoi nous développons ce point dans la section qui suit.

Du suivi calorimétrique de l'hydratation au suivi du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation α est défini comme le rapport entre la masse de ciment hydratée $m_c(t)$ et celle de ciment initiale m_{ci} (PARROTT et al., 1990) :

$$\alpha(t) \triangleq \frac{m_c(t)}{m_{ci}} \tag{1.1}$$

α varie de 0, au début de l'hydratation, à 1, à la fin de la réaction, quand tout le ciment est hydraté.

La calorimétrie isotherme permet, comme il vient d'être expliqué, de mesurer le flux de chaleur (en Watts) dégagé par l'hydratation et de déduire le dégagement cumulé de chaleur (en Joules), noté $q(t)$. $\alpha(t)$ dépend de $q(t)$ comme suit :

$$\alpha(t) = \frac{q(t)}{q_\infty} \tag{1.2}$$

où q_∞ est la chaleur produite lorsque l'hydratation est achevée. Il est admis que q_∞ est la chaleur totale libérée par une pâte de ciment finement broyée après environ 3 ans, dans des conditions saturées (LACARRIÈRE et al., 2019). En pratique, généralement, les mesures sont faites sur un laps de temps nettement inférieur à trois ans. La valeur finale du dégagement de chaleur à considérer n'est alors plus celle liée à la fin de l'hydratation, mais à la fin de l'essai. On définit le degré d'avancement de l'hydratation $\xi(t)$ par rapport à la fin de l'essai comme suit :

$$\xi(t) = \frac{q(t)}{q_{max}} \tag{1.3}$$

où q_{max} est le dégagement de chaleur à la fin de l'essai. Conventionnellement, pour un ciment Portland, on le détermine à 28 jours (LACARRIÈRE et al., 2019). Il s'ensuit que le degré d'avancement à 28 jours d'un tel ciment est égal à 1. Le degré d'hydratation peut être calculé à partir de $\xi(t)$ via l'équation suivante :

$$\alpha(t) = \alpha_u \times \xi(t) \tag{1.4}$$

où α_u est le degré d'hydratation ultime, au-delà duquel il ne reste plus de place dans la matrice cimentaire pour former des hydrates (VAN BREUGEL, 1997). Plusieurs modèles analytiques permettent d'estimer α_u en fonction du rapport E/C (POWERS et BROWNYARD, 1946 ; MILLS, 1966 ; HANSEN, 1986 ; WALLER, 1999). POWERS et BROWNYARD, 1946 propose de calculer α_u comme suit :

$$\begin{aligned} &\text{Si E/C} < 0{,}43 \qquad \alpha_u = \frac{E/C}{0{,}43} \\ &\text{Si E/C} \geqslant 0{,}43 \qquad \alpha_u = 1 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Cette formule considère qu'il existe un rapport E/C critique, égal à 0,43, en dessous duquel il n'y a plus suffisamment d'eau pour réagir avec le ciment pour former des hydrates. En deçà, toute l'eau réagit avec le ciment et $\alpha_u = 1$. Dans une étude menée 40 ans plus tard, HANSEN, 1986 a modifié le modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946 en prenant en compte l'échange hydrique de la pâte de ciment avec le milieu extérieur. Si la matrice cimentaire est isolée, c.-à-d. sans échange hydrique avec le milieu, α_u se calcule à partir de l'équation 1.6. Par contre, avec échange hydrique, α_u se calcule avec l'équation 1.7

$$\begin{aligned} &\text{Si E/C} < 0{,}42 \qquad \alpha_u = \frac{E/C}{0{,}42} \\ &\text{Si E/C} \geqslant 0{,}42 \qquad \alpha_u = 1 \end{aligned} \tag{1.6}$$

$$\begin{aligned} &\text{Si E/C} < 0{,}36 \qquad \alpha_u = \frac{E/C}{0{,}36} \\ &\text{Si E/C} \geqslant 0{,}36 \qquad \alpha_u = 1 \end{aligned} \tag{1.7}$$

Dans MILLS, 1966, l'auteur propose un modèle différent pour estimer α_u. Il ne se base pas sur une notion de E/C critique. Quel que soit le rapport E/C α_u est calculé à partir de :

$$\alpha_u = \frac{1{,}031 E/C}{0{,}194 + E/C} \tag{1.8}$$

Vers la fin des années 1990, WALLER, 1999 a comparé les degrés d'hydratation ultimes prédits par les modèles de POWERS et BROWNYARD, 1946 et MILLS, 1966 avec des mesures expérimentales faites pour plusieurs rapports E/C. Il a constaté que le modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946 a tendance à sur-estimer α_u, alors que celui de MILLS, 1966 le sous-estime. L'auteur propose le modèle suivant :

$$\alpha_u = 1 - e^{-3{,}3 E/C} \tag{1.9}$$

En résumé, les mesures de calorimétrie isotherme permettent d'obtenir des informations sur les phénomènes qui gouvernent la réaction d'hydratation (voir la section 2.3) et de suivre de manière continue l'évolution temporelle du degré d'hydratation $\alpha(t)$ en s'appuyant sur un modèle empirique. Cependant, elles présentent l'inconvénient d'être destructives et réservées aux études de laboratoire.

3.2 Diffraction à rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction à rayons X (DRX) consiste à identifier et à quantifier les phases cristallines présentes dans un matériau en analysant le motif de diffraction produit lorsque les rayons X interagissent avec l'échantillon (SCRIVENER et al., 2004). En ce qui concerne l'hydratation des matériaux cimentaires, les mesures par DRX permettent de quantifier aussi bien les phases du ciment anhydre que celle du ciment hydraté (SCRIVENER et al., 2015a), et ainsi de déterminer les quantités d'hydrates formées à un instant donné de l'hydratation.

3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur la mesure de la perte de masse d'un matériau exposé à une augmentation de température au cours du temps. En combinant la perte de masse et sa dérivée en fonction du temps il est possible de quantifier les phases constituantes du matériaux. Dans le domaine des matériaux cimentaires l'ATG est largement utilisé pour quantifier les phases de la matrice cimentaire lors de son hydratation, notamment la portlandite, qui se décompose généralement entre 400°C et 500°C (Scrivener et al., 2015a).

4 Méthodes électromagnétiques

Les milieux poreux tels que les matériaux cimentaires et les géomatériaux ont des propriétés diélectriques. Ils sont caractérisés par une permittivité diélectrique complexe ε_r^* qui dépend des éléments dont ils sont constitués ainsi que des paramètres THMC. Généralement, ε_r^* dépend de la fréquence f, autrement dit ces milieux sont dispersifs.

Leur spectre diélectrique — c'est à dire les variations de $\varepsilon_r^*(f)$ — est a priori une riche source d'informations sur leurs caractéristiques THMC (Komarov et al., 2005). Selon la gamme de fréquence considérée, $\varepsilon_r^*(f)$ reflète différents phénomènes de polarisation, de relaxation et de pertes diélectriques se manifestant lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué.

C'est pourquoi il peut être intéressant d'utiliser des mesures électromagnétiques — dans telle ou telle gamme de fréquence selon le besoin — afin de caractériser les matériaux cimentaires et, plus spécifiquement en ce qui nous concerne, pour suivre l'hydratation de ces derniers. Le spectre diélectrique étant la source d'information, commençons par en décrire le contenu, avant de dresser un état de l'art des méthodes de mesure électromagnétiques permettant de l'exploiter.

4.1 Le spectre diélectrique : une riche source d'informations

Dans cette section, nous rappelons les principales notions relatives au spectre diélectrique d'un matériau et aux phénomènes de polarisation, de relaxation et de pertes diélectriques dont il est le siège.

La permittivité diélectrique $\varepsilon^*(f)$ d'un matériau ou milieu représente sa capacité à stocker ou à libérer de l'énergie électromagnétique (EM) (CASSIDY, 2009). Par comparaison à celle ε_0 du vide, on définit la permittivité diélectrique relative d'un matériau comme $\varepsilon_r^*(f) = \varepsilon^*(f)/\varepsilon_0$ (CHEN et al., 2004). **Par commodité nous pourrons dans la suite du manuscrit appeler permittivité diélectrique la permittivité relative** $\varepsilon_r^*(f)$. C'est une grandeur complexe :

$$\varepsilon_r^*(f) = \varepsilon_r^{'}(f) - j\varepsilon_r^{''}(f) \tag{1.10}$$

dont les parties réelle $\varepsilon_r^{'}(f)$ et imaginaire $\varepsilon_r^{"}(f)$ correspondent respectivement au stockage et la dissipation [1] de l'énergie EM dans le milieu (CHEN et al., 2004). Ces deux grandeurs sont influencées par des phénomènes de polarisation et de relaxation se produisant lorsqu'on soumet le milieu à champs EM de fréquence f ou que l'on cesse d'appliquer ce champ.

Les phénomènes de polarisation se produisent à des échelles d'autant plus petites que la fréquence du champ EM est élevée. Aux échelles atomique et moléculaire — rappelons qu'un atome a un noyau chargé positivement et un nuage d'électrons chargé négativement et que certaines molécules telles que l'eau sont polaires — (CASSIDY, 2009), par exemple, l'application d'un champ EM déplace physiquement les charge ou les polarise par rapport à leur position d'origine.

Cas des milieux homogènes

Au sein d'un milieu homogène trois types de polarisations peuvent être observés (VAN BEEK, 2000; SCHWING, 2016) (Fig. 1.5) :

- **Polarisation électronique :** elle représente le déplacement du nuage d'électrons par rapport à un noyau atomique. Elle se manifeste à des fréquences de l'ordre du THz.
- **Polarisation atomique :** elle est due à un changement de distance entre les atomes. Elle se manifeste également aux fréquences de l'ordre du THz.
- **Polarisation dipolaire :** les molécules d'eau se comportent comme des dipôles : en l'absence de champ EM elles s'orientent de manière aléatoire, mais sous l'effet d'un champ EM, elles se polarisent, les dipôles s'alignant dans la direction du champ. Cette polarisation se manifeste à des fréquences inférieures à 10 GHz.

Lorsque l'on cesse d'appliquer le champ EM, les charges reviennent à leur position initiale au bout d'un temps de relaxation τ, que l'on peut relier à la partie imaginaire $\varepsilon_r^{''}(f)$. τ

1. c-à-d la conversion de l'énergie EM en d'autres formes d'énergie (CLARKE et al., 2003)

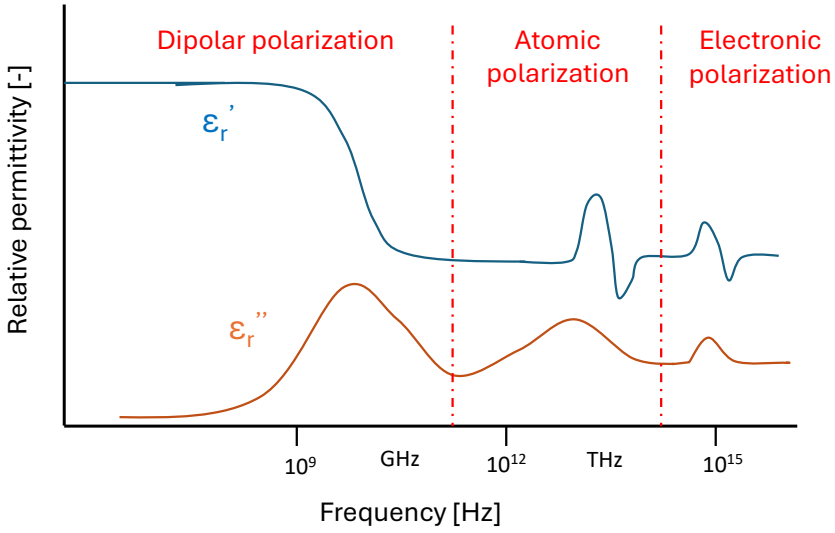

FIGURE 1.5 • Représentation schématique du spectre diélectrique d'un milieu homogène.

correspond à une fréquence de relaxation $f_r = 1/(2\pi\,\tau)$. Les phénomènes de polarisation et de relaxation sont intimement liés. La dépendance à la fréquence du processus de polarisation est due au phénomène de relaxation (Fig. 1.6). Les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon_r^*(f)$ sont influencées de la manière suivante (CLARKE et al., 2003 ; CASSIDY, 2009) [2] :

— À des fréquences $f \ll f_r$, les dipôles s'alignent facilement dans le sens du champ EM. La polarisation est maximale, ce qui permet aux dipôles alignés de contribuer pleinement à la valeur de la partie réelle $\varepsilon_r^{'}(f)$. L'énergie EM est essentiellement stockée dans la polarisation des molécules et peu est convertie en chaleur ; par conséquent la partie imaginaire $\varepsilon_r^{''}(f)$ est faible.

— À des fréquences proches de f_r, les molécules dipolaires suivent difficilement le champ EM alternatif appliqué, ce qui implique une baisse des valeurs de $\varepsilon_r^{'}(f)$ par rapport aux basses fréquences. $\varepsilon_r^{''}(f)$ atteint sa valeur maximale à f_r, ce qui correspond à une perte diélectrique significative.

— Au delà de f_r, pour $f \gg f_r$, les dipôles réagissent encore plus difficilement au champ alternatif. Ils contribuent de moins en moins aux parties réelle et imaginaire, $\varepsilon_r^{'}(f)$ et $\varepsilon_r^{''}(f)$ diminuent jusqu'à leurs valeurs limites respectives $\varepsilon_r^{'}(f \to \infty) \to 1$ et $\varepsilon_r^{''}(f \to \infty) \to 0$.

2. Cette description est relative à la relaxation dipolaire, toutefois elle est représentative de tout processus de relaxation (CLARKE et al., 2003)

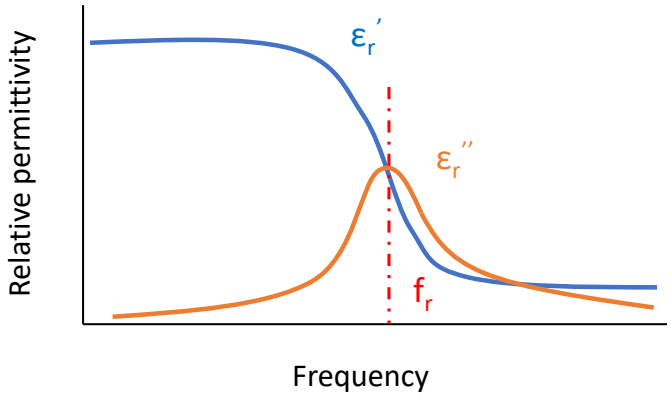

FIGURE 1.6 • Représentation schématique d'un processus de relaxation. D'après (SCHWING, 2016).

Cas des milieux poreux hétérogènes et multiphasiques

Considérons maintenant le cas des milieux poreux, hétérogènes et multiphasiques (constitués d'éléments solides, liquides et gazeux) dont font partie les matériaux cimentaires et les géomatériaux. Par rapport aux milieux homogènes, ils sont soumis à des processus de polarisation et de relaxation supplémentaires. En outre, des pertes par conduction peuvent apparaître en présence d'espèces ioniques (Fig. 1.7) :

— **Polarisation de l'eau liée :** elle se produit à des fréquences inférieures au GHz, typiquement dans la gamme des MHz (SCHWING, 2016). Elle est similaire à la polarisation dipolaire. Mais contrairement à l'eau libre, les molécules d'eau à proximité des surfaces solides sont soumises à des forces qui entravent leur polarisation. C'est pourquoi la relaxation de l'eau liée se produit à des fréquences plus basses que celle de l'eau libre (DOBSON et al., 1985). Dans MIURA et al., 1998, les auteurs ont observé la relaxation de l'eau liée dans une pâte de ciment au voisinage de 100 MHz.

— **Polarisation Maxwell-Wagner et double couche électrique :** ces deux types de polarisations apparaissent à des fréquences de l'ordre du kHz (SCHWING, 2016). La polarisation Mawxell-Wagner est due à l'accumulation de charges au niveau des interfaces solide-liquide (VAN BEEK, 2000 ; CLARKE et al., 2003). La double couche électrique est présente au niveau de la surface d'une particule solide, sa polarisation induit un déplacement de charges positives dans la double couche, par rapport à la particule solide chargée négativement (FAM et SANTHAMARIAN, 1997).

— **Pertes par conduction :** lorsqu'un matériau contient des espèces ioniques des pertes

par conduction apparaissent qui engendrent une augmentation de la partie imaginaire $\varepsilon_r^{"}(f)$. Selon KOMAROV et al., 2005, dans les matériaux poreux la conductivité DC joue un rôle majeur aux fréquences inférieures à 200 MHz, si bien que les pertes par conduction peuvent dominer la partie imaginaire et masquer les autres polarisations.

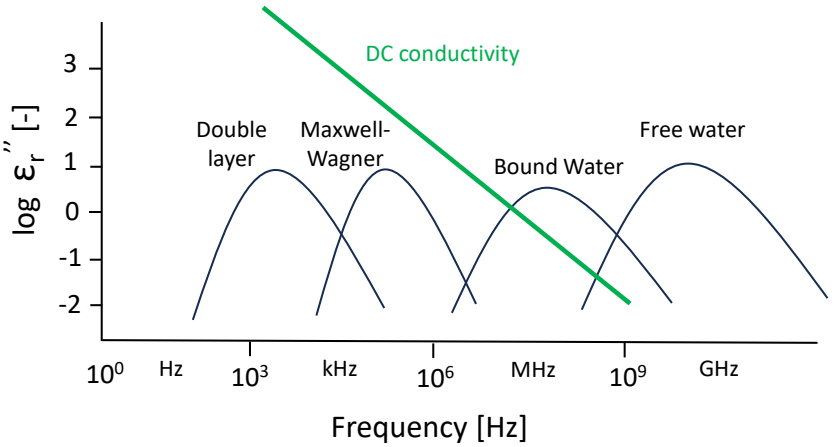

FIGURE 1.7 • Représentation du spectre de la partie imaginaire $\varepsilon_r^{''}(f)$ de la permittivité diélectrique d'un matériau hétérogène multi-phasique. D'après (METAXAS et MEREDITH, 1988).

4.2 Typologie des mesures électromagnétiques de caractérisation diélectrique

Cette section présente, en les classant par type de dispositif expérimental, les méthodes permettant de mesurer la permittivité diélectrique d'un milieu (VENKATESH et RAGHAVAN, 2005 ; ADOUS, 2006 ; TERESHCHENKO et al., 2011 ; YAW, 2012 ; MAKUL et al., 2014).

Cavité résonante : les cavités résonantes sont largement utilisées pour mesurer les propriétés diélectriques des matériaux, notamment de ceux à faibles pertes. Le principe est le suivant : l'introduction d'un échantillon de matériau diélectrique dans une cavité (Fig. 1.8) entraîne des modifications mesurables de sa fréquence de résonance et de son facteur de qualité Q. Ces changements sont directement liés à la permittivité diélectrique du matériau sous test (MUT).

Une cavité résonante, pour laquelle les mesures se font dans un environnement haute impédance, est destinée à réaliser des mesures à des fréquences bien précises ou sur des bandes très étroites (dans la gamme des GHz). Ces mesures utilisent des échantillons de taille

réduite (AGILENT, 2006).

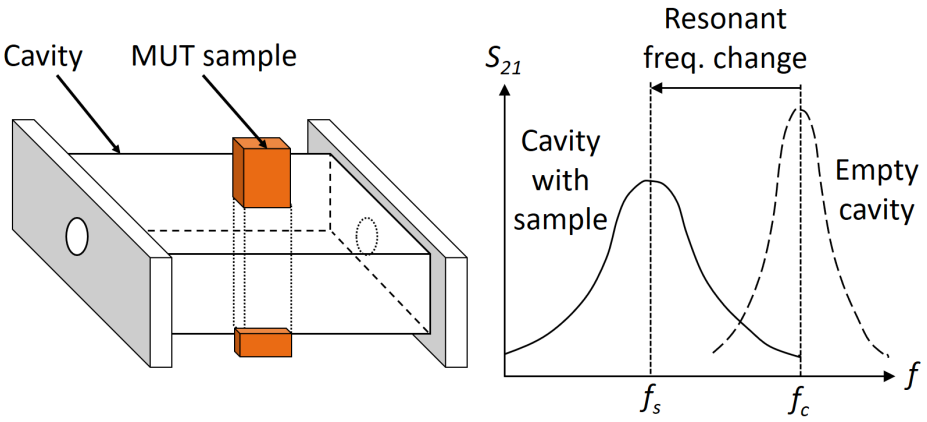

FIGURE 1.8 • Représentation schématique de mesures diélectriques en cavité résonante.

Mesures capacitives : elles sont utilisées pour mesurer la permittivité de matériaux diélectriques entre quelques Hz à quelques centaines de MHz : on place le MUT entre deux armatures métalliques (électrodes), l'ensemble formant un condensateur (Fig. 1.9). On détermine la permittivité diélectrique du MUT à partir de l'admittance mesurée entre les armatures, en tenant compte des caractéristiques géométriques du dispositif.

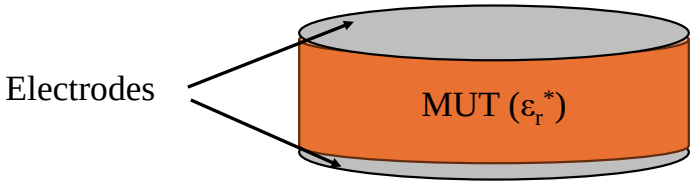

FIGURE 1.9 • Représentation schématique d'un dispositif de mesure diélectrique capacitif à plaques parallèles.

Mesures en cellule de transmission/réflexion : cette méthode utilise une cellule fermée en guides d'ondes électromagnétiques (le plus souvent de géométrie coaxiale ou rectangulaire) dans laquelle on vient placer l'échantillon de matériau diélectrique à caractériser, sa géométrie devant correspondre à la cellule (Fig. 1.10(A)). Au moyen d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA, alias Vector Network Analyser), on mesure les coefficients de transmission et de réflexion des ondes électromagnétiques au travers de l'échantillon (c.a.d. les paramètres

S (Fig. 1.10(B)) et on déduit sa permittivité diélectrique à l'aide d'un modèle analytique de propagation des ondes, éventuellement associé à une méthode d'optimisation.

Les cellules en guides d'ondes permettent de caractériser la permittivité diélectrique d'un matériau sur une large bande de fréquence pouvant aller de quelques MHz à plusieurs GHz (tout dépend du type de cellule utilisé et de ses dimensions). Cette méthode est particulièrement adaptée aux matériaux à faibles pertes. Notons qu'elle exige que les matériaux soient suffisamment homogènes, qu'ils présentent des faces lisses et que l'échantillon à caractériser épouse la forme du guide (les "gaps" d'air par rapport aux faces métalliques du guide sont à éviter). Ces contraintes excluent certains matériaux. Généralement il faut que les matériaux soient solides, sauf avec certaines cellules coaxiales conçues spécialement pour la caractérisation de liquides (SABOUROUX et BA, 2011).

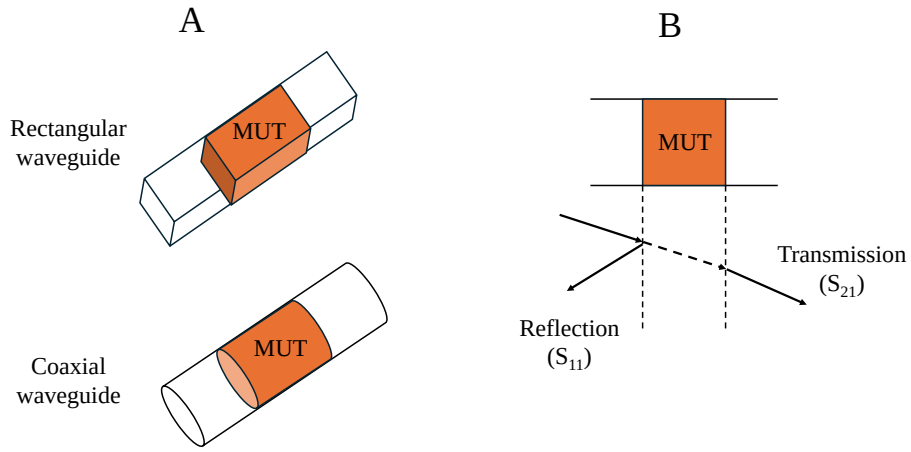

FIGURE 1.10 • Principe des mesures diélectriques utilisant des cellules en guides d'ondes (A) rectangulaire et (B) coaxiale. S_{11} et S_{21} sont respectivement des coefficients de réflexion et de transmission des ondes EM aux interfaces du MUT.

Mesures en espace libre : cette méthode utilise deux antennes microondes focalisant leur énergie sur l'échantillon diélectrique à caractériser, placé sur un support (Fig. 1.11). Un VNA mesure les coefficients de transmission et de réflexion au travers du MUT. Ces mesures nécessitent un calibrage, qui n'est pas nécessairement trivial, pour estimer les gains des antennes et l'atténuation des ondes (GHODGAONKAR et al., 1989).

Les mesures en espace libre sont par essence non destructives et sans contact avec le MUT. Il faut des échantillons plats et de taille importante : leur surface vis à vis des antennes

doit être grande afin de d'éviter les phénomènes de diffraction. Elles doivent être faites en chambre anéchoïque pour éliminer les réflexions multiples perturbatrices. Ces mesures microondes sont large bande mais avec une fréquence de coupure basse limitée par la taille des échantillons et celle des antennes.

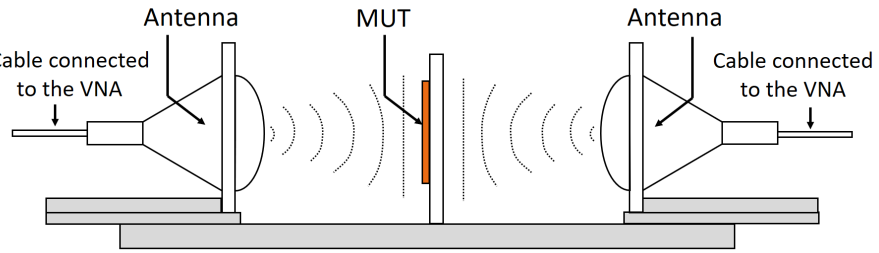

FIGURE 1.11 • Schéma de principe d'une mesure diélectrique en espace libre.

Mesures de réflectométrie par sonde à extrémité ouverte : cette méthode est utilisée pour mesurer la permittivité diélectrique de matériaux très divers, y compris de matériaux cimentaires et de sols (SCHWING, 2016; GUIHARD et al., 2020b; FERHAT et al., 2023), avec des applications sur la surveillance de la concentration des suspensions (MISHRA et al., 2018), des études de l'effet de la température sur les propriétés électriques des argiles (BORE et al., 2021b) ou la surveillance du séchage des sols argileux (MISHRA et al., 2020; BORE et al., 2021a, 2022). Elle implique de mettre en contact une sonde coaxiale à extrémité ouverte avec la surface du matériau à caractériser et de mesurer le coefficient de réflexion de l'onde (paramètre S_{11}) à l'extrémité de la sonde (Fig. 1.12).

Cette méthode a l'avantage d'être non-destructive et de permettre des mesures sur une large gamme de fréquences pouvant, selon le cas (en fonction du matériau et des dimensions de la sonde), aller de quelques MHz à la dizaine de GHz. Elle a par ailleurs le mérite de convenir à la caractérisation de liquides, de gels, de semi-solides (poudres), de solides. Le MUT doit être isotrope et homogène (du moins il faut que le volume sondé, dont la profondeur est typiquement de l'ordre de grandeur de l'ouverture de la sonde, soit supérieur de quelques facteurs au volume élémentaire représentatif du MUT...). La surface du MUT en contact avec l'ouverture de la sonde doit être plate et ne pas présenter de "gap" d'air par rapport à celle-ci.

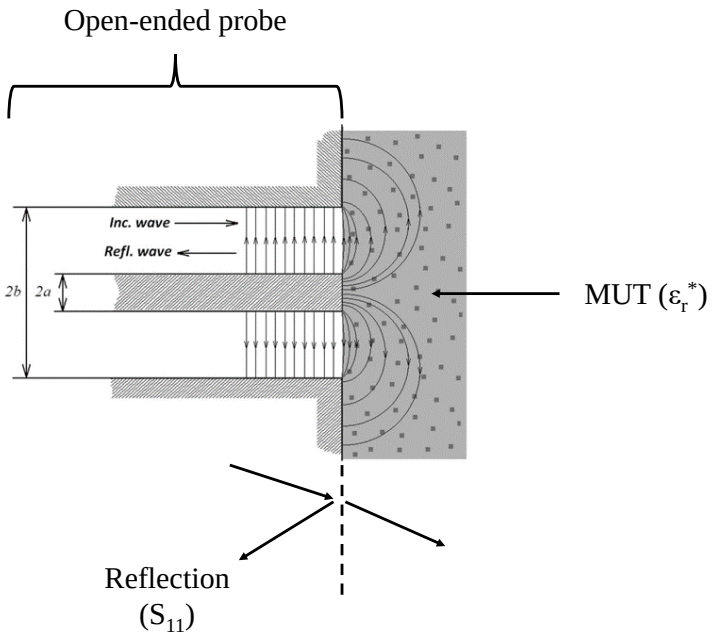

FIGURE 1.12 • Représentation schématique d'une mesure diélectrique au moyen d'une sonde à extrémité ouverte (KOMAROV et al., 2016).

Mesures impulsionnelles ou TDR (Time Domain Reflectometry) : cette méthode utilise une sonde comportant des tiges métalliques de longueur L introduites dans le milieu à caractériser (Fig. 1.13). On estime la partie réelle ε_r' de la permittivité diélectrique du MUT en mesurant le temps de vol $\tau = 2L/v$ d'une impulsion électrique le long des tiges (temps aller-retour de l'onde qui se propage dans le MUT (RAMO et al., 1984 ; JONES et al., 2002 ; YU et YU, 2009), sachant que l'onde se propage à la vitesse $v = c/\sqrt{\varepsilon_r'}$, avec c vitesse de la lumière dans le vide.

La méthode TDR repose sur un principe simple à mettre en oeuvre. La bande passante des sondes limite l'utilisation de la méthode à la centaine 100 MHz. Ces mesures sont invasives. Avec certains matériaux des "gaps" d'air entre ceux-ci et les tiges affectent la précision des mesures.

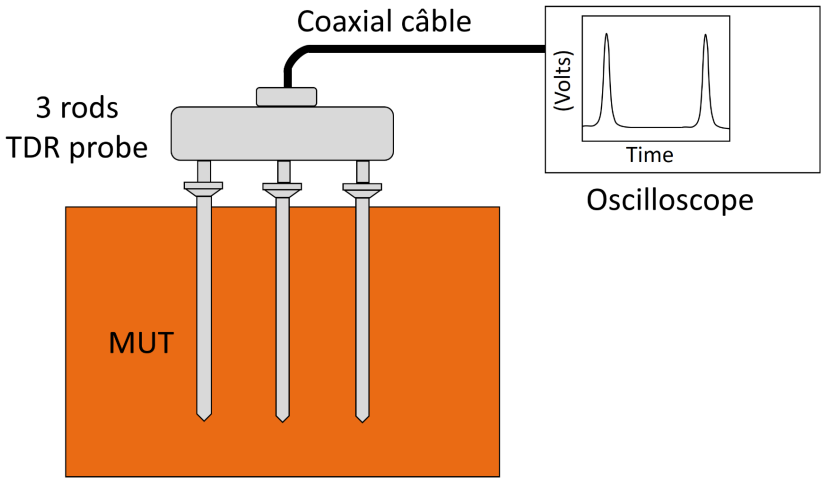

FIGURE 1.13 • Méthode TDR.

Mesures de résistivité : la résistivité ρ (Ω.m) est la propriété d'un matériau reflétant sa résistance à la circulation des charges électriques (électrons ou ions). C'est l'inverse de la conductivité électrique σ (S/m). Les mesures de résistivité s'effectuent typiquement au moyen de quatre électrodes : deux servant à injecter un courant électrique I dans le MUT, les deux autres à mesurer une tension électrique V (Fig. 1.14). On détermine ρ à partir de I et V en se servant de la loi d'Ohm et en tenant compte d'un facteur géométrique k (dépendant du dispositif de mesure) que l'on détermine par étalonnage. Dans le cas d'une mesure surfacique, k dépend de la distance inter-électrodes, il dépend aussi de la taille des électrodes lorsque la mesure est invasive (PALACKY, 1987 ; CARINO, 1999 ; NGUYEN, 2016).

Les mesures de résistivité sont généralement non invasives, les électrodes étant posées à la surface du MUT. Elles se font à partir de signaux continus (DC) ou très basses fréquences (dans la gamme des mHz et des kHz). Elles permettent également, en multipliant les points de mesure, de cartographier la résistivité d'un milieu. Toutefois, le placement des électrodes comporte souvent des incertitudes, sources d'imprécisions de mesure. Par ailleurs, ces mesures peuvent être affectées par l'existence d'une résistance de contact ainsi que par le phénomène de polarisation d'électrode, sources de biais de mesure (KARHUNEN et al., 2010 ; SHARIFI et YOUNG, 2013 ; PLOOY, 2013).

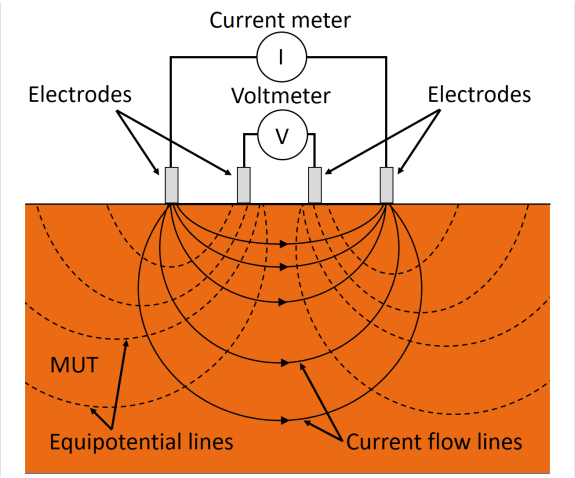

FIGURE 1.14 • Mesures de résistivité.

GPR (Ground Penetrating Radar) : cette méthode repose sur l'émission et la réception d'une impulsion microonde au moyen d'antennes et sur l'estimation de la permittivité diélectrique du milieu sous test à partir de la mesure des coefficients de réflexion R et de transmission T de l'impulsion. Elle est principalement utilisée en génie civil (imagerie des bétons (LAURENS et al., 2005; DÉROBERT et al., 2008) et en géophysique (GREAVES et al., 1996; GRASMUECK et al., 2004)) pour imager des milieux et en détecter les inhomogénéïtés grâce aux réflexions aux interfaces, liées aux différences de permittivité diélectrique ou de conductivité électrique. Un GPR peut utiliser la même antenne en émission et en réception (GPR mono-statique) (DÉROBERT et al., 2008; LEI et al., 2014) ou bien deux antennes séparées (GPR bi-statique) (Fig. 1.15).

La méthode GPR a l'intérêt d'être non destructive et sans contact. Sa sensibilité est limitée par les effets d'interfaces qui affectent la profondeur d'investigation. Le choix des fréquences (typiquement entre 200 MHz et 2 GHz pour les applications au génie civil) résulte d'un compromis entre profondeur de pénétration et résolution spatiale. En abaissant la fréquence ont augmente la profondeur sondée mais on diminue la résolution. Il est à noter que l'inversion des signaux pour estimer la permittivité diélectrique n'est pas triviale.

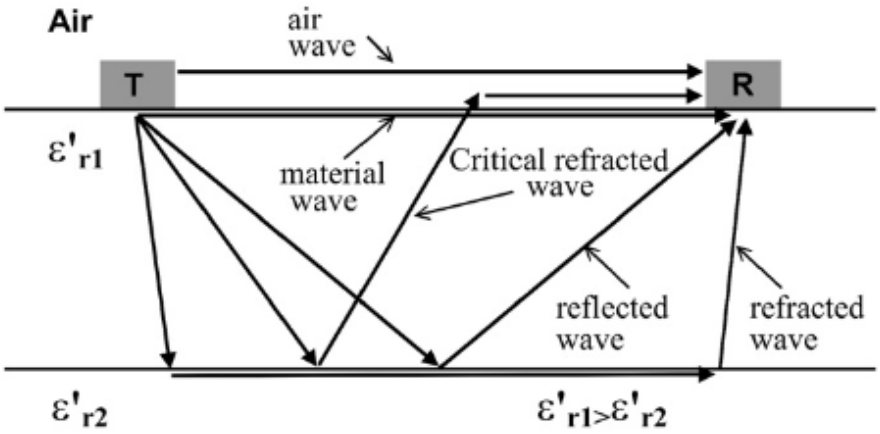

FIGURE 1.15 • Principe des mesures GPR en configuration bi-statique (DÉROBERT et al., 2008).

4.3 Etat de l'art des méthodes électromagnétiques appliquées à la caractérisation diélectrique des matériaux cimentaires

Dans cette section, nous présentons sous forme de tableau (1.1) un état de l'art sélectif des mesures électromagnétiques appliquées à la caractérisation diélectrique des matériaux cimentaires.

TABLE 1.1 • Etat de l'art sélectif des méthodes électromagnétiques appliquées à la caractérisation diélectrique des matériaux cimentaires.

Référence	Type de mesure	Gamme de fréquence	MUT
MIURA et al., 1998	TDR	1 MHz — 10 GHz	Pâte de ciment
HAGER et DOMSZY, 2004	TDR	10 kHz — 8 GHz	Pâte de ciment
KLYSZ et BALAYSSAC, 2007	GPR	200 MHz — 1 GHz	Béton
AL-QADI et al., 1995	Mesures capacitives	0,1 MHz — 40 MHz	Pâte de ciment
LEROY et al., 2019	Mesure de résisitivité	100 mHz — 45 kHz	Pâte de ciment et béton
GUIHARD et al., 2020b	Sonde à extrémité ouverte	1 MHz — 2 GHz	Béton
FERHAT et al., 2023	Sonde à extrémité ouverte	100 MHz — 9 GHz	Mortier

5 Les enseignements de l'état de l'art

La problématique de cette thèse concerne le suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires. On a vu qu'il existe des méthodes de mesure pour réaliser ce suivi, en premier lieu la calorimétrie, mais leur caractère destructif empêche de les déployer sur les ouvrages de génie civil et donc d'en faire un outil de SHM. Dans cette perspective, il faudrait disposer d'une méthode de mesure alternative qui soit non destructive. Que cette alternative vienne enrichir la caractérisation de l'hydratation serait également bénéfique d'un point de vue purement scientifique.

On a vu que le spectre diélectrique des milieux poreux multiphasiques, dont font partie les matériaux cimentaires, est le siège de plusieurs phénomènes de polarisation, relaxation diélectrique ou conductivité électrique, et qu'il constitue une riche source d'information sur les caractéristiques THMC de ces milieux. On a vu également qu'une variété de dispositifs électromagnétiques — associés à des modèles et à un traitement du signal appropriés — permettent de mesurer ce spectre sur diverses gammes de fréquences, et indirectement de caractériser ces milieux. Par ailleurs, certains dispositifs de caractérisation diélectrique ou électrique ont le mérite d'être non invasifs.

Tels sont les éléments qui nous conduisent à développer une méthode de suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires reposant sur des mesures diélectriques non destructives. Il nous reste maintenant à fixer la démarche scientifique que nous allons suivre pour développer une telle méthode de mesure et les principaux choix expérimentaux et de modélisation qui en découlent.

6 Méthode de suivi diélectrique d'hydratation

6.1 Démarche scientifique

Pour concevoir une méthode de mesure il convient idéalement de suivre une démarche scientifique que l'on peut qualifier d'approche système (Fig. 1.16). Cela consiste à tenir compte des différents aspects du problème, à savoir l'espace d'observation, le dispositif de mesure, la modélisation des interaction entre ce dernier et l'espace d'observation et enfin, le problème inverse.

— **L'espace d'observation** désigne le contexte des mesures. Dans notre cas il s'agit d'un matériau cimentaire en cours d'hydratation. Cet espace comporte des paramètres d'intérêt θ, autrement dit des informations que l'on cherche à mesurer. Dans notre cas il s'agit de la permittivité diélectrique $\varepsilon_r^*(f)$ et d'informations sous-jacentes.

— **Le dispositif de mesure** est le moyen expérimental que l'on utilise pour sonder l'espace d'observation. Il doit être choisi, conçu, optimisé, configuré, calibré... afin d'être adapté à cet espace et le plus sensible possible aux paramètres d'intérêt θ. Le dispositif fournit un signal s.

— **La modélisation** est la description des interactions entre le dispositif expérimental et l'espace d'observation : il peut s'agir d'un modèle physique (i.e. établi par les lois de la physique ou autres), ou comportemental (i.e. établi par apprentissage sur des cas connus...). Idéalement, elle fournit le lien théorique ou empirique $s(\theta)$ entre le signal s issus du dispositif de mesure et les paramètres d'intérêt θ.

— **Le problème inverse** consiste à estimer les paramètres d'intérêt θ à partir du signal mesuré s, connaissant un modèle $s(\theta)$. Ceci peut faire appel à des algorithmes de traitement du signal dits algorithmes d'inversion (ou de résolution de problème inverse), opération que l'on peut symboliser par $\theta = f^{-1}(s)$.

Pour développer notre méthode diélectrique de suivi d'hydratation des matériaux cimentaires nous avons suivi une démarche correspondant autant que possible à cette approche système.

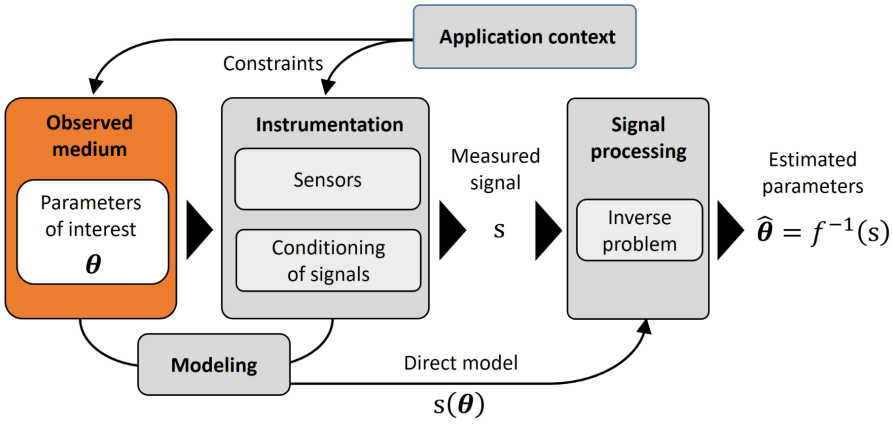

FIGURE 1.16 • Démarche scientifique de développement d'une méthode de mesure dite *approche système*.

6.2 Choix du dispositif de mesure

Conformément à la démarche ci-dessus, il convient de choisir un dispositif expérimental adapté au contexte de mesure. Notre choix de dispositif est le fruit trois principales contraintes :

- **Une gamme de fréquence permettant d'être sensible aux propriétés hydriques du MUT :** Au cours de l'hydratation d'un matériau cimentaire l'eau est progressivement consommée par la réaction chimique. Qu'il s'agisse de l'eau libre contenue dans les pores capillaires ou de l'eau liée contenue dans les hydrates tels que le C-S-H, l'influence de l'eau sur la permittivité diélectrique du matériau est prépondérante dans la gamme des radiofréquences (RF) allant du MHz à quelques GHz. C'est pourquoi nous choisissons de faire des mesures diélectriques à ces fréquences.
- **Un dispositif RF permettant des mesures non destructives :** Le dispositif de mesure diélectrique RF doit opérer de manière non-destructive.
- **Un dispositif adapté à un MUT passant d'un état fluide à solide :** Durant l'hydratation, un matériau cimentaire passe d'un état initialement fluide à un état solide. Il faut donc que le dispositif de mesure convienne aussi bien à un MUT dans un état fluide ou solide.

Le tableau 1.2 compare la plupart des types de mesures électromagnétiques présentés plus haut. Compte-tenu des contraintes ci-dessus, **notre choix de dispositif expérimental se porte sur une sonde à extrémité ouverte**. Notons qu'au Chapitre 2 nous traiterons en détail des contraintes de mesure et de leur prise en compte dans le dimensionnement des sondes.

TABLE 1.2 • Comparaison de dispositifs de mesures électromagnétiques de caractérisation diélectrique.

Dispositif	Gamme de fréquence	Mise en oeuvre	Nature du MUT
Cavité résonante	Fréquence fixe ou gamme étroite (GHz)	Destructive	Solide, poudre, liquide
Mesures capacitives	Hz — MHz	Destructive	Solide, liquide
Ligne de transmission/réflexion	MHz — GHz	Destructive	Solide, poudre, liquide
Sonde à extrémité ouverte	MHz — GHz	Non-destructive	Solide, poudre, fluide complexe, liquide

6.3 Choix de modélisation

Afin de pouvoir analyser les mesures diélectriques et en tirer des informations sur l'hydratation des matériaux cimentaires nous avons besoin d'un modèle approprié.

A ce titre la littérature propose deux principales approches : les modèles de relaxation diélectriques et les lois de mélange.

— **Modèles de relaxation diélectrique** : ces modèles[3] représentent sous une forme analytique les variations de permittivité diélectrique d'un milieu en fonction de la fréquence, en tenant compte des contribution des phénomènes de polarisation, de relaxation et de conduction en jeu aux fréquences considérées. En dehors de caractéristiques purement diélectriques ou électriques (temps de relaxation, conductivité DC...) ils ne permettent pas de remonter à des informations implicites concernant les variables d'état du milieu ou autres. Concernant les matériaux cimentaires, les travaux de MIURA et al., 1998 et de HAGER et DOMSZY, 2004 font appel aux modèles de relaxation.

— **Modèles à base de lois de mélange** : ils s'appliquent aux milieux multiphasiques tels que les matériaux cimentaires. Ils en calculent la permittivité diélectrique en prenant en compte les contributions des constituants du milieu. Ils nécessitent de connaître leurs fractions volumiques et leurs permittivités diélectriques respectives. Outre le

3. Tels que les modèles de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson et Havriliak-Negami (CLARKE et al., 2003).

comportement diélectrique ou électrique, ces modèles contiennent des informations sur la constitution du milieu. Concernant la caractérisation diélectrique des matériaux cimentaires, les travaux de GUIHARD et al., 2020a et FERHAT et al., 2023 utilisent des modèles à base de lois de mélange.

Dans un matériau cimentaire en cours d'hydratation les constituants évoluent à mesure que la réaction chimique avance. Des deux types de modèles ci-dessus seul le second peut rendre compte de ces évolutions. C'est pourquoi **nous optons pour une modélisation basée sur des lois de mélange.** Mais afin de rendre compte fidèlement de la complexité du milieu et de son impact sur sa permittivité diélectrique **nous adoptons une approche multi-échelle s'appuyant sur des simulations en dynamique moléculaire**.

Pourquoi des simulations en dynamique moléculaire :

Estimer la permittivité diélectrique des matériaux cimentaires à partir de lois de mélange nécessite de connaître la permittivité intrinsèque des différentes phases du milieu, à commencer par celle des silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui constituent la principale phase hydratée des matériaux à base de ciment de Portland. Des études expérimentales et numériques ont précédemment été menées pour estimer leur réponse diélectrique (i.e. les variations de leur permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence). Dans GUIHARD et al., 2020a les auteurs ont effectué des mesures sur du C-S-H synthétique, estimant sa permittivité diélectrique par une analyse inverse, moyennant l'hypothèse qu'il s'agit d'une grandeur réelle (i.e. de partie imaginaire nulle) qui reste constante sur la gamme de fréquences étudiée [100 MHz — 1 GHz]. Or, cette hypothèse est sujette à caution car le C-S-H présente une micro et une méso-porosité contenant de l'eau susceptible de faire varier la permittivité complexe sur une large gamme de fréquence RF. Le confinement de l'eau dans les micro et mésopores est en effet connu pour affecter la réponse diélectrique des matériaux nanoporeux (BALLENEGGER et HANSEN, 2005 ; BONTHUIS et al., 2011 ; ZHANG et al., 2013 ; FUMAGALLI et al., 2018). Ici apparaît l'intérêt des simulations moléculaires, qui sont particulièrement bien adaptées à l'évaluation du comportement des fluides confinés dans des conditions de composition et de thermodynamique contrôlées. Elles ont d'ores et déjà permis de quantifier la réponse diélectrique statique du C-S-H (MASOUMI et al., 2019) et de démontrer qu'elle dépend de la taille des pores. Par contre, le spectre diélectrique complexe de l'eau dans le C-S-H (en fonction de la fréquence) reste à modéliser. Du point

de vue scientifique, une telle étude doit permettre de faire avancer non seulement la compréhension de la réponse diélectrique du C-S-H, mais aussi celle des matériaux cimentaires. Les caractéristiques diélectriques du C-S-H issues de simulations moléculaires méritent d'être effectuées pour elles-mêmes et exploitées dans une modélisation multi-échelle de la permittivité diélectrique des matériaux cimentaires.

Dans ce ce travail de thèse, nous développerons donc une modélisation multi-échelle basée sur le schéma auto-cohérent (Bruggeman), enrichie par des informations à l'échelle moléculaire, afin de modéliser la permittivité diélectrique de pâtes de ciment à l'échelle macroscopique. Ces aspects seront traités au Chapitre 3.

7 Conclusion

Considérant la problématique du suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires et le contexte du SHM des ouvrages de génie civil, au regard de l'état de l'art dressé dans ce chapitre nous avons expliqué pourquoi une méthode de suivi d'hydratation basée sur des mesures de spectroscopie diélectriques RF par réflectométrie méritait d'être développée. Telle est la tâche que nous nous assignons dans cette thèse. Nous avons également exposé la démarche scientifique à suivre, du moins idéalement, à savoir une approche système reposant sur une instrumentation conçue en fonction du contexte de mesure, une modélisation du problème permettant de relier les signaux mesurés aux paramètres d'intérêt du MUT et enfin, une résolution de problème inverse afin d'extraire les paramètres d'intérêt des mesures à l'aide d'un modèle.

Nous avons mené nos travaux en suivant au mieux cette démarche. Elle constitue d'ailleurs le fil conducteur de ce mémoire : ainsi le Chapitre 2 est consacré au développement d'un dispositif et d'un protocole expérimentaux adaptés au contexte de mesure. Le Chapitre 3 porte sur le développement d'une modélisation diélectrique multi-échelle de l'hydratation de matériaux cimentaires. Le Chapitre 4, enfin, porte sur l'application du dispositif et du protocole de mesure en question au suivi diélectrique de pâtes de ciment et sur l'analyse des mesures au regard, notamment, de la modélisation multi-échelle proposée. En dehors de l'utilisation d'un modèle inverse de sonde (Chapitre 2), les questions d'inversion des mesures restent à étudier et font partie des perspectives.

2

Développement d'un banc et d'un protocole de mesure de réflectométrie RF

1 Introduction

Comme nous l'avons expliqué précédemment, nos travaux visent à développer une méthode de suivi d'hydratation des pâtes de ciment basée sur des mesures diélectriques RF, car celles-ci sont sensibles aux variations des propriétés hydriques des matériaux poreux et aussi parce-qu'une mise en oeuvre non destructive est possible grâce à des mesures de réflectométrie. Pour développer cette méthode nous nous appuyons sur des développements expérimentaux et sur une modélisation diélectrique multi-échelle de l'hydratation. Cette dernière est présentée au chapitre 3. Le présent chapitre est, lui, consacré au développement d'un banc et d'un protocole de mesure de réflectométrie RF adaptés au suivi de l'hydratation des pâtes de ciment.

2 Mesures de réflectométrie radiofréquence (RF)

2.1 Principes généraux d'une mesure de réflectométrie RF

Un banc de réflectométrie RF est typiquement constitué d'un analyseur de réseau vectoriel (*Vector Network Analyzer* - VNA) relié via un câble à une sonde à extrémité ouverte (*Open Ended Probe*) placée au contact du matériau sous test (*Material Under test* - MUT) (Fig. 2.1). Un VNA est un appareil de mesure en général muni de deux sorties, communément appelées

ports, au niveau desquelles sont mesurées les amplitudes et phases des ondes entrantes et sortantes, sur une bande de fréquence pouvant typiquement s'étendre du MHz jusqu'à plusieurs GHz. Dans le cas de la réflectométrie, on mesure avec le VNA le coefficient de réflexion entre ondes entrantes et sortantes au niveau du port utilisé, en d'autres termes dans le plan de référence du VNA. Or, ce n'est pas ce plan qui intéresse l'opérateur mais celui situé à l'interface sonde-MUT, où le coefficient de réflexion en fonction de la fréquence $\Gamma(f)_{MUT}$ est différent en raison de l'atténuation et du déphasage des ondes causés d'une part par le câble et les éventuels connecteurs et d'autre part par la sonde. Pour tenir compte des effets respectifs du câble et de la sonde sur les signaux il est nécessaire de procéder à deux étalonnages distincts en amont de la mesure sur un MUT :

— **l'étalonnage du VNA** : permet de quantifier les erreurs de mesure du VNA ainsi que l'effet du câble et de la connectique jusqu'à l'entrée de la sonde et d'en obtenir le coefficient de réflexion $S_{11}^{MUT}(f)$;

— **l'étalonnage de la sonde**, i.e. du modèle de sonde : permet de tenir compte de l'effet de la sonde sur les signaux et in fine, dans le cas précis qui nous concerne, d'estimer la permittivité diélectrique du MUT.

Nous en développons les principes dans les deux sections qui suivent.

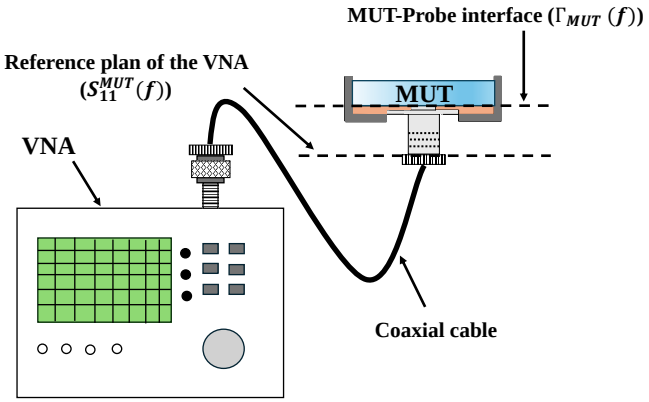

FIGURE 2.1 • Représentation schématique d'un banc de réflectométrie RF constitué d'un VNA, d'un câble coaxial et d'une sonde à extrémité ouverte.

2.2 Etalonnage du VNA

L'étalonnage du VNA a pour but d'une part de quantifier les erreurs de mesure du VNA et de s'en affranchir et d'autre part de déplacer le plan de référence des mesures depuis le port

du VNA, où l'appareil réalise effectivement les mesures (coefficient de réflexion $S_{11}^{VNA}(f)$) jusqu'à celui situé à l'extrémité du câble où sera raccordée la sonde (coefficient de réflexion $S_{11}^{MUT}(f)$). En pratique l'étalonnage est réalisé en branchant au câble des charges connues, ou étalons (typiquement le circuit ouvert, court-circuit, charge adaptée 50 Ω ; alias un calibrage *Open-Short-Load*, ou OSL). Les mesures de $S_{11}^{VNA}(f)$ ainsi obtenues permettent de quantifier l'atténuation et le déphasage des ondes causés par le câble. Une fois cet étalonnage effectué, le VNA prend son résultat en compte et corrige la mesure $S_{11}^{VNA}(f)$ pour fournir $S_{11}^{MUT}(f)$. Toutefois, $S_{11}^{MUT}(f)$ diffère du coefficient de réflexion à l'interface sonde-MUT $\Gamma(f)_{MUT}$ (Fig. 2.2), car les effets de la sonde ne sont pas pris en compte dans l'étalonnage du VNA. Il est donc nécessaire d'étalonner la sonde également.

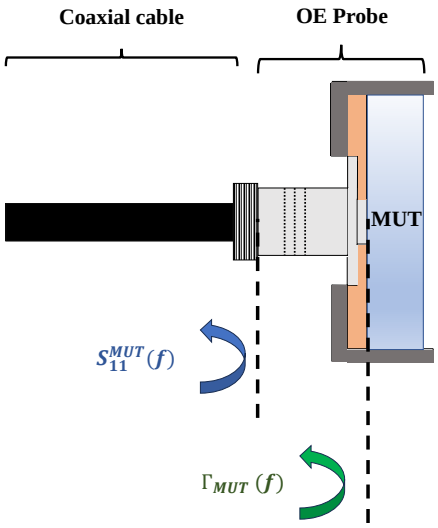

FIGURE 2.2 • Vue en coupe d'une sonde à extrémité ouverte contenant un MUT. Les lignes pointillées matérialisent les plans de référence d'entrée de la sonde et d'interface avec le MUT où les coefficients de réflexion sont respectivement $S_{11}^{MUT}(f)$ et $\Gamma_{MUT}(f)$.

2.3 Etalonnage de la sonde

Via le câble, le générateur RF du VNA fournit à la sonde l'onde que celle-ci guide finalement jusqu'au MUT. Le coefficient de réflexion dans le plan de référence situé à l'interface sonde-MUT, $\Gamma_{MUT}(f)$ est lié à l'impédance équivalente du MUT $Z_{MUT}(f)$ par la relation suivante (CLARKE et al., 2003) :

$$\Gamma_{MUT}(f) = \frac{Z_{MUT}(f) - Z_0}{Z_{MUT}(f) + Z_0} \tag{2.1}$$

où Z_0 est l'impédance caractéristique, que l'on prend conventionnellement égale à 50 Ω.

Comme on souhaite déterminer la permittivité diélectrique du MUT, il faut pouvoir la relier à une grandeur mesurée par réflectométrie, à savoir $S_{11}^{MUT}(f)$. Or, modéliser la relation entre ces grandeurs revient à modéliser les interactions de la sonde avec le MUT. Et nous verrons qu'une fois le modèle de sonde choisi, et pour une sonde donnée, un étalonnage est nécessaire pour déterminer certains coefficients du modèle.

La littérature propose plusieurs modèles de sondes coaxiales à extrémité ouverte, tels le modèle capacitif (STUCHLY et al., 1982), le modèle radiatif (MARSLAND et EVANS, 1987), ou encore le modèle du mode TEM (*Transverse Electromagnetic Mode*)(MISRA et al., 1990). Ils permettent d'obtenir la permittivité diélectrique complexe du MUT $\varepsilon^*_{r,MUT}(f)$ à partir des mesures de $S_{11}^{MUT}(f)$, tout en prenant en compte les erreurs induites par la sonde lors de la mesure. Le modèle capacitif est l'un des plus utilisés (BAO et al., 1994 ; WAGNER et al., 2014 ; GONZÁLEZ-TERUEL et al., 2022). Il représente la sonde et l'échantillon sous test par un circuit équivalent constitué de deux condensateurs en parallèle (STUCHLY et al., 1982 ; BAO et al., 1994), (Fig. 2.3). Il permet d'écrite l'impédance du MUT comme suit :

$$Z_{MUT}(f) = \frac{1}{j2\pi f(C_f(f) + \varepsilon^*_{r,MUT}(f)C_0(f))} \tag{2.2}$$

où $C_f(f)$ est la capacité dépendante des effets des champs fringants (*Fringing field*) à l'intérieur de la sonde, $C_0(f)$ est la capacité dépendante des effets des champs fringants à l'interface sonde-MUT et $\varepsilon^*_{r,MUT}(f) = \varepsilon'_{r,MUT}(f) - j\varepsilon''_{r,MUT}(f)$ la permittivité complexe du MUT. Partant des Eqs. 2.1 et 2.2 on peut exprimer $\varepsilon^*_{r,MUT}(f)$ en fonction de $S_{11}^{MUT}(f)$ (BAO et al., 1994) :

$$\varepsilon^*_{MUT}(f) = \frac{c_1(f).S_{11}^{MUT}(f) - c_2(f)}{c_3(f) - S_{11}^{MUT}(f)} \tag{2.3}$$

où $c_1(f)$, $c_2(f)$ et $c_3(f)$ sont des coefficients complexes fonction de la fréquence, que l'on peut déterminer via des mesures d'étalonnage sur trois matériaux de référence, i.e. de spectres diélectriques connus. Le trio d'étalons de sonde le plus utilisé est constitué d'un circuit-ouvert (*Open*), d'un court-circuit (*Short*) et d'un liquide de référence (liquide polaire bien caractérisé tel que l'eau pure) (GANCHEV et al., 1995). Le circuit ouvert est obtenu en faisant

une mesure sur l'air, tandis que le court-circuit est généralement obtenu en pressant une plaque conductrice (par exemple en cuivre) contre l'ouverture de la sonde (BAO et al., 1994 ; GANCHEV et al., 1995). Les auteurs de BAO et al., 1994 ont démontré : (i) que $c_3(f)$ est égale au coefficient de réflexion mesuré sur un court-circuit $S_{11}^S(f)$ et (ii) que $c_1(f)$ et $c_2(f)$ sont fonction de C_f, C_0 et Z_0. Il s'ensuit que l'on peut déterminer ces trois coefficients à partir des équations suivantes :

$$c_3(f) = S_{11}^S(f) \tag{2.4}$$

$$S_{11}^O(f).c_1(f) - c_2(f) - \varepsilon_{r,O}^* c_3(f) = -\varepsilon_{r,O}^*.S_{11}^O(f) \tag{2.5}$$

$$S_{11}^L(f).c_1(f) - c_2(f) - \varepsilon_L^*(f) c_3(f) = -\varepsilon_{r,L}^*(f).S_{11}^L(f) \tag{2.6}$$

où les coefficient de réflexion $S_{11}^O(f)$, $S_{11}^S(f)$ et $S_{11}^L(f)$ correspondent respectivement aux mesures sur circuit ouvert, court-circuit et liquide de référence. La permittivité diélectrique de l'air ne dépend pas de la fréquence et vaut $\varepsilon_{r,O}^* = 1$. Celle du liquide de référence $\varepsilon_{r,L}^*(f)$ doit, par définition, être connue a priori et avec précision. Ce type d'étalonnage est appelé *OLS*. Soulignons qu'il est nécessaire que les propriétés diélectriques d'au moins un étalon soient proches de celles du MUT $\varepsilon_{r,MUT}^*(f)$ que l'on se propose de caractériser afin de pouvoir le faire avec précision (BAO et al., 1996). Pour cette raison, nous serons amenés un peu plus loin à déterminer quels étalons sont les mieux adaptés aux matériaux que nous voulons étudier, à savoir des pâtes de ciment.

Notons qu'avec certaines sondes il peut s'avérer difficile de réaliser un court-circuit satisfaisant, notamment à cause de mauvais contacts électriques. Dans ce cas, un second liquide de référence peut être utilisé comme étalon à la place du court-circuit (GREGORY et CLARKE, 2007). WAGNER et al., 2014 ont proposé un étalonnage dit OWL (*Open-Water-Liquid*), avec pour étalons l'air, l'eau pure et un autre liquide de référence. Il convient alors de remplacer l'Eq. 2.4 par :

$$S_{11}^W(f).c_1(f) - c_2(f) - \varepsilon_W^*(f) c_3(f) = -\varepsilon_W^*(f).S_{11}^W(f) \tag{2.7}$$

où l'indice W désigne l'eau (*Water*). On verra dans la suite que l'utilisation de l'eau pure dans l'étalonnage peut entraîner d'autres problèmes.

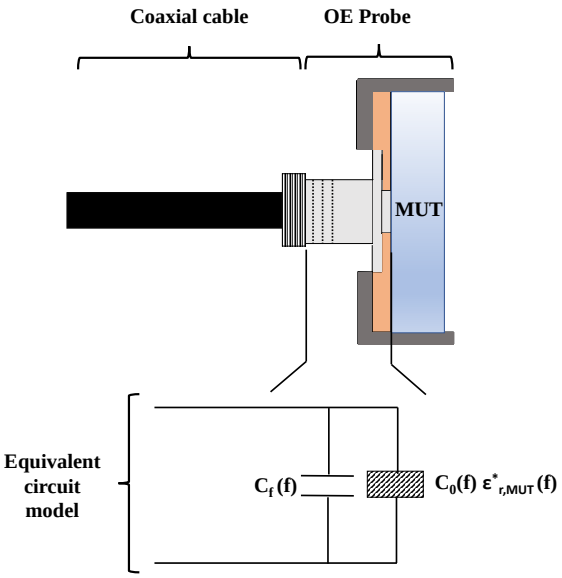

FIGURE 2.3 • Circuit équivalent du modèle capacitif. D'après SCHWING, 2016.

3 Conception d'une sonde

3.1 Cahier des charges

Les contraintes dictant notre le choix d'une topologie de sonde de spectroscopie diélectrique et l'optimisation de ses caractéristiques de mesure sont les suivantes :

— **La nature du milieu à caractériser** : il s'agit d'une pâte de ciment, qui est un fluide complexe en début d'hydratation, avec lequel la sonde doit pouvoir être mise en contact sans qu'il ne coule à l'intérieur et n'en dénature le fonctionnement, ce qui exclut a priori les sondes de type "guide à air".

— **La facilité de mise en oeuvre** : ce point est aussi lié à la nature du milieu à caractériser : il serait pratique de disposer d'une sonde pleine dont l'extrémité puisse être placée au fond d'un réservoir où verser la pâte de ciment.

— **L'hétérogénéïté du milieu à caractériser** et par suite son volume élémentaire représentatif (VER) : les hétérogénéïtés les plus grandes d'une pâte de ciment n'excédant pas 100 µm, un volume sondé de l'ordre de quelques mm^3 est suffisant. Les dimensions de la sonde doivent être choisies pour qu'elle puisse interagir avec un volume de MUT de cet ordre de grandeur.

— **La sensibilité** : la sonde devant servir à réaliser une mesure de réflectométrie pour déterminer la permittivité diélectrique d'un MUT (en l'espèce une pâte de ciment)

$\varepsilon^*_{r,MUT}$, il faut que les variations du coefficient de réflexion mesuré $S_{11}^{MUT}(f)$ soient maximum vis à vis de celles de $\varepsilon^*_{r,MUT}$.

— **La bande passante** : une topologie de sonde coaxiale permet des mesures allant du DC (0 Hz) au GHz ou plus, une topologie de guide d'ondes rectangulaire présente une fréquence de coupure basse ainsi qu'une fréquence au delà de laquelle les mesures ne sont plus exploitables. Mieux vaut une sonde n'ayant pas de fréquence de coupure basse, donc coaxiale.

— **Un coût raisonnable** : la pâte de ciment étant appelée à se coller à la sonde au cours de l'hydratation, la sonde devra être sacrifiée à l'issue des mesures. Il est donc souhaitable qu'elle soit d'un coût raisonnable, et ce d'autant plus que nous prévoyons de paralléliser les mesures, c.a.d. de les faire sur plusieurs échantillons à la fois, notamment pour estimer la variabilité des échantillons.

3.2 Choix de topologie : sonde coaxiale à extrémité ouverte

Une topologie de sonde coaxiale pleine (i.e. dont le diélectrique interne ne soit pas de l'air) à extrémité ouverte, de quelques mm d'ouverture, permet de satisfaire l'ensemble de ces contraintes. C'est ce qui nous a amenés à la choisir. Sa structure consiste en une terminaison planaire d'un guide d'onde coaxial avec un plan de masse étendu, la bride (*Flange*), de rayon R_f (Fig. 2.4). Ce choix de topologie étant fait, il restera, par un dimensionnement judicieux (voir section 3.4) à optimiser la sensibilité et la bande passante de la sonde.

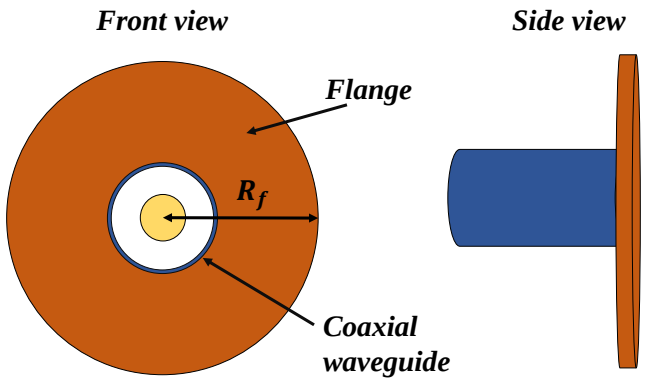

FIGURE 2.4 • Schéma d'une sonde coaxiale à extrémité ouverte composée d'un guide d'onde coaxial et d'une bride de rayon R_f.

3.3 Concepts généraux et outils de dimensionnement des sondes coaxiales :

La sonde a vocation à être insérée dans banc de réflectométrie afin de mesurer la permittivité diélectrique du MUT sur une large bande de fréquence. Aussi, **deux caractéristiques méritent d'être optimisées :**

— **La sensibilité de la sonde** : il s'agit que les variations de coefficient de réflexion $\Gamma_{MUT}(f)$ et $S_{11}^{MUT}(f)$ soient les plus importantes possibles en fonction de celles de la permittivité diélectrique $\varepsilon^*_{r,MUT}(f)$ du MUT considéré.

— **La "bande passante" de la sonde** : c.a.d. la plage de fréquence sur laquelle on peut effectuer la mesure.

Ayant à l'esprit ces considérations, nous présentons ici succinctement les concepts théoriques généraux sur les sondes coaxiales à extrémité ouverte, puis les outils de modélisation et formules utiles en vue d'optimiser leur sensibilité et leur bande passante.

Le guide d'onde coaxial de la sonde est constitué d'un conducteur électrique interne de rayon a et d'un conducteur externe de rayon b séparés par un isolant de permittivité diélectrique $\varepsilon_{r,i}$ (Fig. 2.5 A). Le mode de propagation dominant de ce guide est le mode TEM (*Transverse Electromagnetic Mode*), dont les lignes de champ électrique $\vec{E}$ sont orientées d'un conducteur à l'autre et les lignes de champ magnétique $\vec{H}$ s'enroulent autour du conducteur central (Fig. 2.5 B). $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont entièrement contenus à l'intérieur du guide, aucun ne s'étend à l'espace environnant.

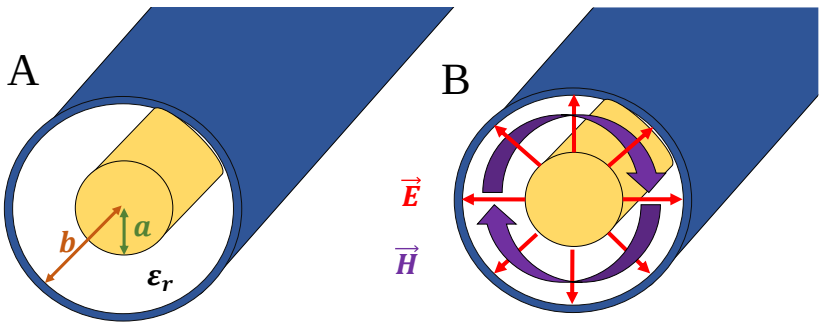

FIGURE 2.5 • Schéma d'un guide d'onde coaxial.

Une sonde coaxiale à extrémité ouverte peut être modélisée comme un guide d'ondes coaxial à bride semi-infinie (Fig.2.6).

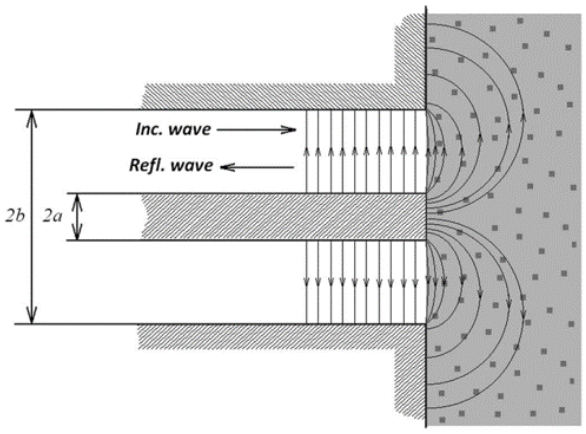

FIGURE 2.6 • Vue en coupe d'une sonde coaxiale à extrémité ouverte et des lignes de champ électrique (KOMAROV et al., 2016).

Le mode TEM incident se propage le long du guide et, au voisinage de l'ouverture, l'onde se déforme de sorte que le champ $\vec{E}$ commence à prendre une composante perpendiculaire au plan de l'ouverture (KOMAROV et al., 2016). L'énergie de l'onde incidente est partiellement rayonnée dans le demi-espace diélectrique extérieur (MUT) et partiellement réfléchie vers le guide d'ondes coaxial (Fig. 2.6). L'onde réfléchie dépend de manière significative des propriétés diélectriques du MUT. Son coefficient de réflexion Γ_{MUT} s'exprime par l'Eq.2.1, ou, de façon équivalente, en fonction de l'admittance normalisée ($y = Z_0/Z_{MUT}$), laquelle dépend des paramètres géométriques de la sonde et du milieu sous test :

$$\Gamma_{MUT} = \frac{1-y}{1+y} \tag{2.8}$$

Une valeur théorique $y = y(\varepsilon^*_{r,MUT})$, et par suite de Γ_{MUT}, peut être obtenue en résolvant le problème du rayonnement des ondes à partir du guide d'ondes à bride semi-infinie (KOMAROV et al., 2016). Toutefois, ceci conduit à une forme intégrale qu'il est difficile de calculer numériquement. Une autre approche consiste à utiliser un code numérique tel qu'HFSS (basé sur la résolution des équations de Maxwell par une méthode d'éléments finis). Ce type d'outil de simulation est a priori le plus pertinent pour évaluer la sensibilité d'une sonde, à savoir les variations de Γ_{MUT} vs. $\varepsilon^*_{r,MUT}$, en fonction des dimensions de la sonde.

D'autre part, on dispose de formules analytiques permettant d'estimer correctement l'impédance caractéristique et la bande passante d'une sonde coaxiale en fonction de ses

dimensions et de la permittivité diélectrique de son isolant. L'impédance caractéristique de la ligne coaxiale Z_0 s'exprime par le formule suivante :

$$Z_0 = \frac{\ln(b/a)}{2\pi}\eta \tag{2.9}$$

où η est l'impédance intrinsèque de l'isolant se trouvant entre les conducteurs.

Quant à la fréquence de coupure f_c du premier mode d'ordre supérieur du guide (TE_{11}), que l'on peut assimiler à la bande passante de la sonde, elle s'exprime comme suit :

$$f_c = \frac{1}{\pi(a+b)\sqrt{\mu_0\varepsilon_0\varepsilon_{r,i}}} \tag{2.10}$$

où μ_0 et ε_0 sont respectivement la perméabilité magnétique et la permittivité diélectrique du vide et $\varepsilon_{r,i}$ la permittivité diélectrique de l'isolant. L'avantage des guides d'ondes coaxiaux est que f_c du premier mode d'ordre supérieur TE_{11} est suffisamment élevée pour permettre un fonctionnement monomode (TEM) sur une bande de fréquence très large. Le Tableau 2.1 indique la bande passante théorique des différentes sondes que nous l'envisageons (calculs faits à partir des caractéristiques des connecteurs).

Notons que nous avons fait abstraction, dans cette section, du plan de masse (bride). Or celui-ci va limiter la bande passante des sondes. Ce point est pris en compte dans l'étape de dimensionnement présentée à la section suivante.

3.4 Dimensionnement

Nous avons expliqué plus haut que la contrainte de dimensionnement de notre sonde de réflectométrie RF était double : **optimiser sa sensibilité et sa bande passante pour un MUT de type pâte de ciment**. La sonde sera réalisée à partir d'un connecteur RF coaxial qui sera usiné et dont le conducteur de masse sera relié à un plan de masse (bride). Une contrainte de conception non mentionnée précédemment, car implicite, est de réaliser la sonde à partir d'un connecteur d'impédance 50 Ω. Ceci afin d'éviter une désadaptation d'impédance entre le système de mesure (VNA), l'éventuel câble coaxial (dont les impédances caractéristiques sont de 50 Ω) et la sonde. Bien que l'algorithme d'étalonnage du VNA dissimule artificiellement cette réflexion indésirable, elle est néanmoins physiquement présente et affecte la dynamique de mesure (Gregory et Clarke, 2007). Il est préférable de maximiser la puissance transmise à la sonde. Par ailleurs, nous envisageons des mesures pouvant aller jusqu'à 6 GHz, au moyen d'un VNA fontionnant jusqu'à cette fréquence. Aussi devons-nous sélectionner

des connecteurs de fréquence de coupure supérieure à 6 GHz. Le tableau 2.1 précise les caractéristiques des connecteurs que nous avons retenus conformément à ces critères.

TABLE 2.1 • Caractéristiques géométriques des connecteurs envisagés lors de la conception de la sonde. Le paramètre $\varepsilon_{r,i}$ est la permittivité diélectrique de l'isolant. Pour l'ensemble des connecteurs il s'agit de téflon (PTFE). Les paramètres a, b et $\varepsilon_{r,i}$ sont tels que l'impédance caractéristique des connecteurs vaut 50 Ω.

Type de connecteur	a (mm)	b (mm)	$\varepsilon_{r,i}$	Fréquence de coupure (GHz)
SMA	0,6	2,01	2,1	25,2
N	1,2	4,0	2,1	12,7
7/16	2,4	8,0	2,1	6,4

Une fois définis les connecteurs possibles la démarche de dimensionnement comporte deux étapes :

— **Optimiser la sensibilité de la sonde** : celle-ci dépendant des dimensions du connecteur, il s'agit, de comparer, au moyen de simulations éléments finis (via le logiciel HFSS), les sensibilités de sondes faites à partir des différents connecteurs mais ayant un même diamètre de bride.

— **Optimiser la bande passante de la sonde** : partant du meilleur choix de connecteur, il s'agit, à nouveau à l'aide de simulations via HFSS, d'optimiser le diamètre de la bride, lequel (pour un MUT donné) est responsable de résonances limitant la bande passante.

Optimisation de la sensibilité

Optimiser la sensibilité de la sonde de réflectométrie revient à maximiser les variations de la mesure, c.a.d. du coefficient de réflexion S_{11}^{MUT}, pour une plage donnée de variations du mesurande $\varepsilon^*_{r,MUT}$.

Sachant que les paramètres de la sonde influençant la sensibilité sont les dimensions de son connecteur, nous avons effectué des simulations numériques (avec le logiciel HFSS) de sondes coaxiales correspondant aux différents connecteurs sélectionnés (tableau 2.1), en fixant pour chacune le diamètre de bride à d_{bride} à 40 mm et en considérant un porte-échantillon de PVC de 80 mm de diamètre et de hauteur de 20 mm (Fig. 2.7).

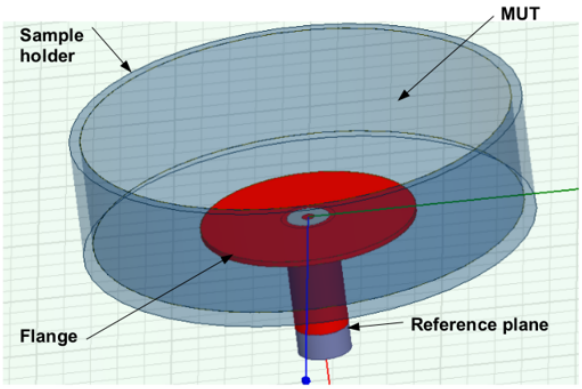

FIGURE 2.7 • Représentation de la sonde de type N sur HFSS.

Quant à la plage de variation du mesurande $\varepsilon^*_{r,MUT}$, nous avons sélectionné, d'après ROBERT, 1997, des valeurs représentatives de bétons et de mortiers à différents degrés de saturation en eau. La matrice de permittivité du MUT pour laquelle nous avons fait des simulations correspond à une partie réelle variant entre 1 et 15, par pas de 1, et à trois valeurs de partie imaginaire dont les tangentes de pertes sont les suivantes : $\tan\delta = (0\,;\,0{,}167\,;\,0{,}5)$.

Les résultats de l'étude de sensibilité sont illustrés Fig. 2.8. Les lieux des coefficients de réflexion des différentes sondes en fonction de la fréquence y sont représentés sur des abaques de Smith (représentation de S_{11}^{MUT} dans le plan complexe), ce qui permet d'analyser facilement les résultats : plus les arcs de cercles sont étendus (ou plus la surface sous la courbe est grande), plus une sonde est sensible.

On constate que plus l'ouverture de connecteur est grande, plus la sensibilité de la sonde est élevée. Quantitativement, pour les plages de $\varepsilon^*_{r,MUT}$ considérées, la sensibilité de la sonde au connecteur "7/16" est respectivement 10 fois et 3 fois supérieure à celles des sondes à connecteurs SMA et N. Ces estimations ont été faites à partir du calcul de l'aire sous la courbe de S_{11}^{MUT} dans le plan complexe (abaque de Smith).

Optimisation de la bande passante

La bride de la sonde fait office de plan de masse. De façon empirique, il est admis qu'un diamètre de bride d_{bride} trois fois supérieur au conducteur extérieur du connecteur est suffisant pour considérer le plan de masse comme infini (GREGORY et CLARKE, 2007 ; OKONIEWSKI et al., 1995). Or, en pratique ce plan n'est pas physiquement infini et en présence d'un MUT caractérisé par de faibles pertes diélectriques ($tan\delta = \varepsilon_r''/\varepsilon_r' < 0{,}3$) (GREGORY et CLARKE, 2007) la bride provoque des résonances vers les hautes fréquences (> quelques 100 MHz). Au delà

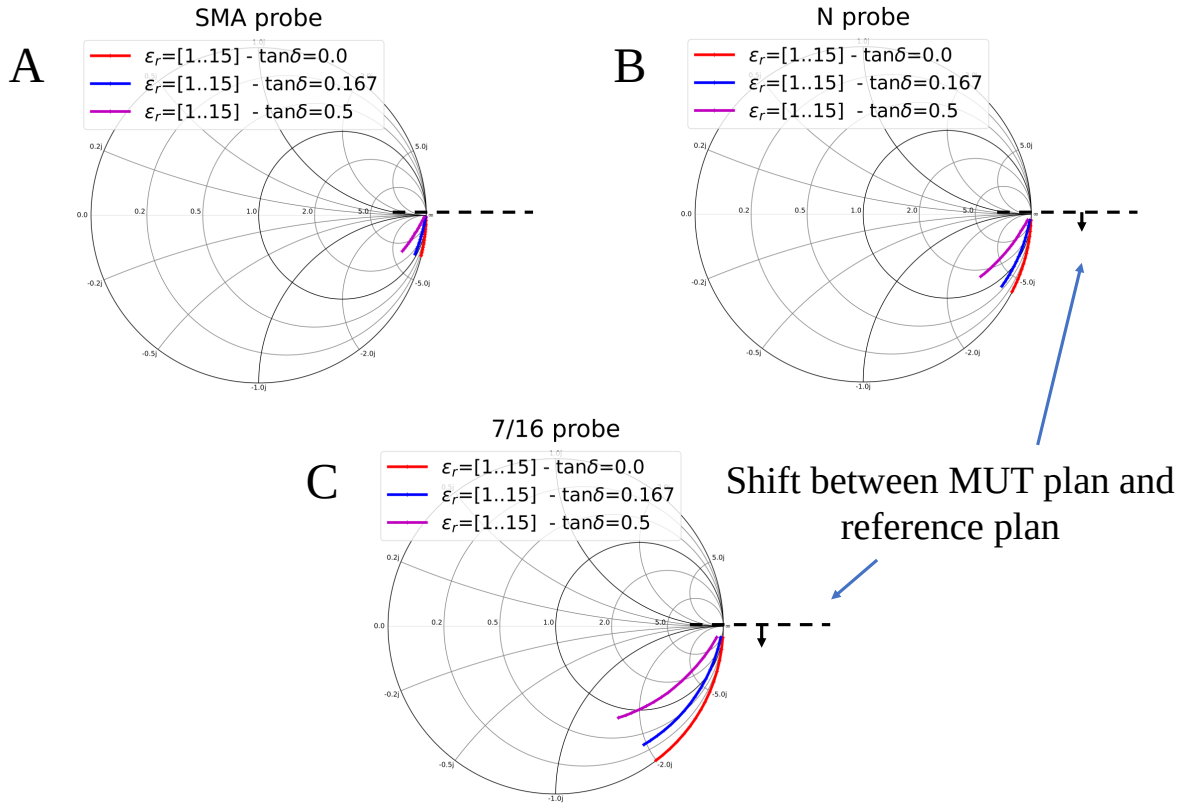

FIGURE 2.8 • Simulations (HFSS) de trois sondes de réflectométrie, différant par leurs connecteurs : respectivement (A) SMA, (B) N et (C) 7/16. Les lieux des points de $S_{11}^{MUT}(f)$ obtenus pour différentes valeurs de $\varepsilon^*_{r,MUT}$ sont représentés sur un abaque de Smith.

de la première résonance il peut s'avérer difficile d'exploiter les mesures. Par ailleurs, plus d_{bride} est grand, plus la première fréquence de résonances est basse. On retiendra qu'**en présence d'un MUT à faibles pertes ($tan\delta$ < 0,3) , la bande passante de la sonde est limitée à la fréquence de coupure f_{max} correspondant à la première résonance causée par la bride**.

Afin d'optimiser la bande passante de la sonde, nous avons effectué des simulations numériques (avec le logiciel HFSS) pour les mêmes dimensions de sondes que précédemment, y compris d_{bride} = 40 mm (Note [1]). Mais cette fois, deux MUT de nature à engendrer des résonances via la bride ont été considérés :

— $\varepsilon'_{r,MUT} = 8$ et $\tan\delta = 0$ (milieu sans pertes).

— $\varepsilon'_{r,MUT} = 8$ et $\tan\delta = 0{,}167$ (milieu à faibles pertes).

1. Nous avons simulé une sonde similaire dont d_{bride} = 70 mm. Sa bande passante s'avère effectivement inférieure à celle dont d_{bride} = 40mm.

Ces simulations ont été effectuées sur la bande de fréquence [100 MHz — 6 GHz], avec un pas d'échantillonnage de 10 MHz. Leurs résultats sont illustrés respectivement sur la Fig. 2.9 (milieu sans pertes) et Fig. 2.10 (milieu à faibles pertes), sous la forme du module du coefficient de réflexion des sondes $|S_{11}^{MUT}(f)|$.

Dans le cas sans pertes, des résonances dues à la bride apparaissent comme prévu. La première se situe vers 2,5 GHz. Son effet est d'autant plus marqué que l'ouverture de la sonde est importante. Nous avons estimé la fréquence de coupure f_{max} de la sonde en considérant un seuil arbitraire d'atténuation de 0,1 dB par rapport à la valeur "statique" de $|S_{11}^{MUT}|$ (Tableau 2.2).

Lorsque $\tan\delta$ = 0,167, l'effet de la bride est moins marqué, voire inexistant. La sonde peut être utilisée sur une bande de fréquence plus importante, sauf pour celle à connecteur "7/16".

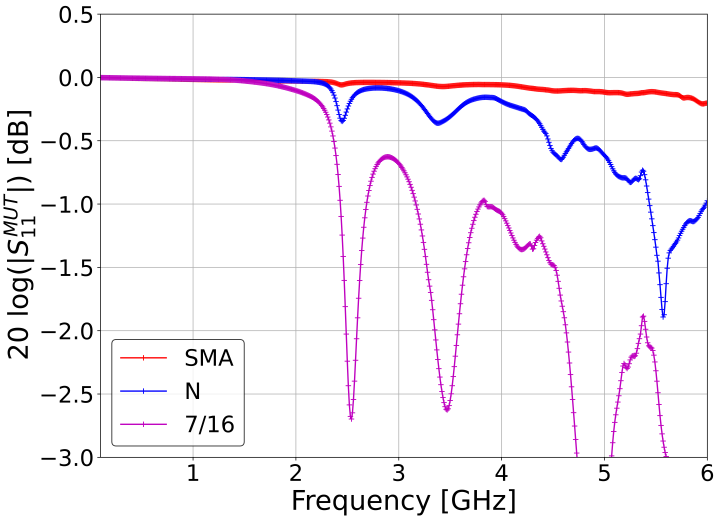

FIGURE 2.9 • Simulations HFSS de $|S_{11}^{MUT}(f)|$ pour trois sondes de réflectométrie à connecteur SMA, N, ou "7/16", de diamètre de bride 40 mm, avec un MUT dont $\varepsilon_r^{'} = 8$ et $tan\delta = 0$ (sans pertes).

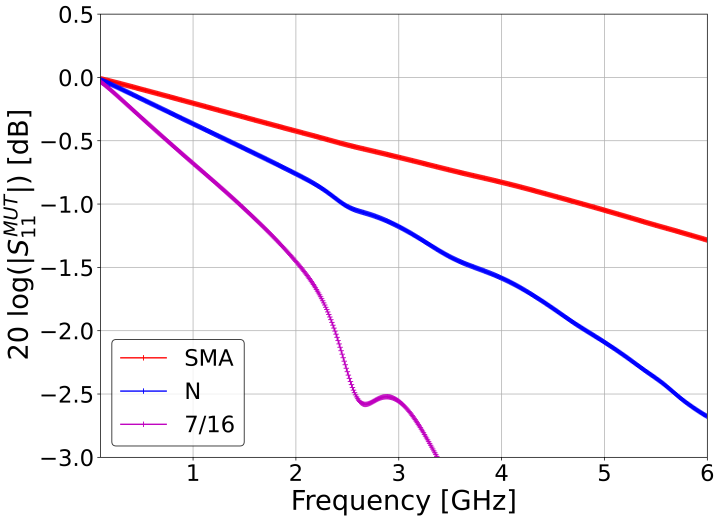

FIGURE 2.10 • Simulations HFSS de $|S_{11}^{MUT}(f)|$ pour trois sondes de réflectométrie à connecteur SMA, N, ou "7/16", de diamètre de bride 40 mm, avec un MUT dont $\varepsilon_r^{'} = 8$ et $tan\delta = 0{,}167$ (faibles pertes).

TABLE 2.2 • Bande passante f_{max} des trois sondes simulées, pour un MUT de permittivité $\varepsilon_r^{'} = 8$ et sans pertes. Le diamètre la bride est de 40 mm et le porte échantillon en PVC a un diamètre de 80 mm et une hauteur de 20 mm.

Type de sonde	bande passante f_{max} (GHz)
SMA	4,47
N	2,35
7/16	2,00

Conclusion

Le tableau 2.3 synthétise les résultats de l'étude de dimensionnement de sonde. Il apparaît qu'**une sonde à connecteur N offre le meilleur compromis entre sensibilité et bande passante**.

TABLE 2.3 • Synthèse du dimensionnement de sonde.

Référence de la sonde	Sensibilité	Bande passante f_{max}
Sonde SMA	+	+++
Sonde N	++	++
Sonde 7/16	+++	+

3.5 Réalisation de deux sondes de réflectométrie

Compte-tenu de l'étude qui précède, nous avons choisi de fabriquer des sondes à connecteur N (de diamètre extérieur 8 mm), de diamètre de bride d_{bride} = 40 mm. Elles devraient présenter un compromis sensibilité - bande passante f_{max} correspondant à nos besoins. D'après les simulations précédentes (Tableau 2.2), en présence d'un MUT sans pertes f_{max} devrait avoisiner les 2 GHz. Par ailleurs, un capteur de bride de 40 mm posé (collé) au fond d'un porte échantillon cylindrique en PVC de 80 mm est adapté pour accueillir un échantillon frais de pâte de ciment.

Nous avons aussi fabriqué des sondes à connecteur N avec une bride de 70 mm placées au fond d'un porte échantillon en PVC cylindrique de 80 mm. Sachant qu'en théorie les fréquences auxquelles apparaissent les résonances sont d'autant plus élevées que d_{bride} est réduite, la bande passante f_{max} de ces sondes devrait être plus petite que lorsque d_{bride} = 40 mm. Ce point sera étudié expérimentalement.

Les étapes de la fabrication d'une sonde consistent (i) à usiner un connecteurs N, (ii) à en relier le conducteur externe du connecteur à une bride de cuivre ajustée, (iii) à poser et coller l'ensemble dans un porte échantillon cylindrique de PVC et enfin, à assurer l'étanchéité avec un joint en silicone (Fig. 2.12 et Fig. 2.11). Notons que le joint en silicone peut impacter le fonctionnement de la sonde, en particulier sa bande passante, et que ceci peut varier d'une sonde à l'autre étant donné le caractère artisanal de la réalisation du joint[2].

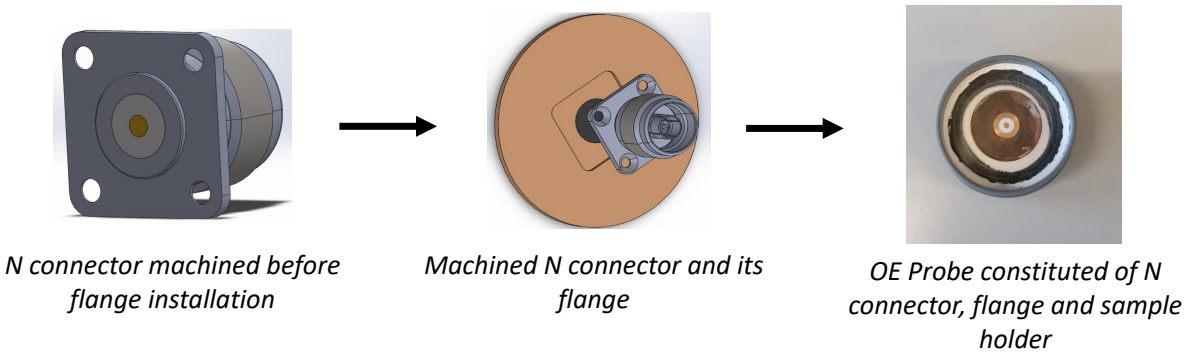

FIGURE 2.11 • Étapes de la conception de sondes coaxiales à extrémité ouverte.

2. Toutes nos sondes ont été fabriquées par Patrice Vallade, mécanicien au laboratoire ESYCOM de l'université Gustave Eiffel.

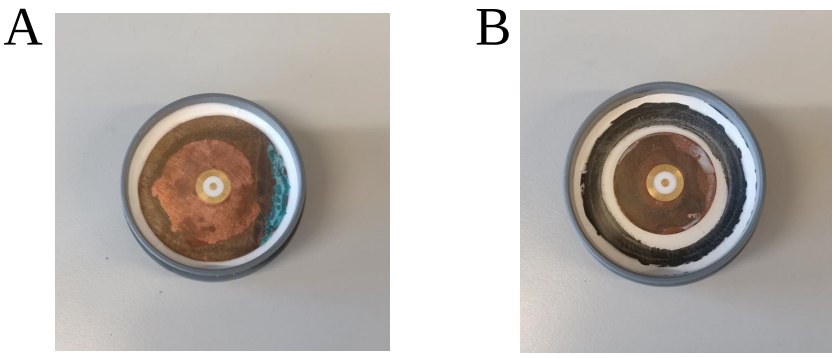

FIGURE 2.12 • Sondes de diamètre de bride (A) d_{bride} = 70 mm et (B) d_{bride} = 40 mm.

Nous présenterons en section 4.3 la caractérisation expérimentale des capteurs qui ont été fabriqués et en particulier leur bande passante. Mais avant cela il nous faut mettre au point le banc expérimental dont la sonde est partie intégrante, à partir de l'étude des incertitudes de mesures dues aux différents éléments du montage (VNA, câble coaxial et sonde).

4 Mise au point du banc expérimental

Les sondes de réflectométrie dont nous venons de présenter la conception et la réalisation doivent être mises en oeuvre au sein d'un banc d'instrumentation. A partir de l'étude des incertitudes de mesure dues aux différents circuits susceptibles d'en faire partie, nous allons mettre au point un banc adapté à nos besoins.

4.1 Evaluation des incertitudes de mesure

Nous allons quantifier les dérives en température des différents circuits pouvant faire partie du banc de réflectométrie (VNA, câble et sonde). Ceci est d'autant plus nécessaire que nous prévoyons des mesures s'étendant sur 28 jours (suivi de l'hydratation de ciments). On sait que la température influe sur les caractéristiques des matériaux diélectriques des circuits, en particulier celles du câble et de la sonde. Il s'ensuit des variations par rapport aux coefficients d'erreur déterminés durant la calibration OSL du VNA (ZEIER et al., 2018). D'où, toutes choses égales par ailleurs, une dérive du coefficient S_{11} en fonction de la température. Afin de la quantifier, nous choisissons d'effectuer des mesures sur court-circuit dans quatre configurations, après avoir, dans chaque cas, fait un étalonnage OSL :

— VNA + court-circuit (du kit de calibration) (Fig. 2.13(A)).

— VNA + câble + court-circuit (du kit de calibration) (Fig. 2.13(B)).

— VNA + sonde + court-circuit (plaque de cuivre)(Fig. 2.13(C)).

— VNA + câble sonde + court-circuit (plaque de cuivre) (Fig 2.13(D)).

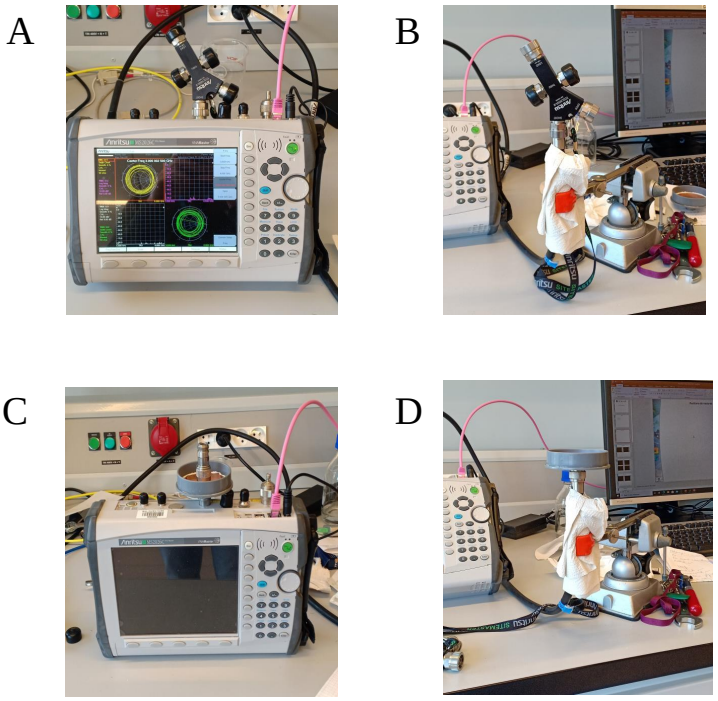

FIGURE 2.13 • Mesure du coefficient de réflexion d'un court-circuit dans quatre configurations : (A) VNA, (B) VNA + sonde (C) VNA + câble et (D) VNA + câble + sonde.

Le choix de mesures sur court-circuit est motivé par le fait que son coefficient de réflexion ne varie pas en fonction de la fréquence et de la température (Γ_{Short} = -1). Nous avons réalisé des mesures sur 24h, par pas de 15 minutes, sur la bande de fréquence [100 MHz - 6 GHz]. Parallèlement nous avons suivi le température au moyen d'un thermocouple permettant l'acquisition de la température dans le temps. Le VNA utilisé est de modèle Anritsu MS2026C. Le kit de calibration est le modèle Antritsu TOSLN50A-8 avec un connecteur de type N mâle. Le câble coaxial est de modèle Anritsu 15NF50-1.5C de longueur 1,5 m, à connecteurs N mâle en entrée et femelle en sortie. Sa position durant les mesures est maintenue à l'aide d'une pince (Fig. 2.13(C) et Fig. 2.13(D)).

La mise en court-circuit de la sonde a consisté à poser une plaque de cuivre dessus, de façon à en relier électriquement l'âme centrale et le plan de masse (Fig. 2.14), une seconde plaque de cuivre pesant sur la première pour garantir le contact électrique. Les mesures ont

été automatisées à l'aide d'un programme Python. Les données mesurées ont été extraites sous forme de fichiers S1p contenant les parties réelles et imaginaires de $S_{11}(f)$.

FIGURE 2.14 • Mesure du coefficient de réflexion d'une sonde en court-circuit, celui-ci étant réalisé au moyen d'un plaque de cuivre.

La Fig. 2.15 présente, pour chacune des 4 configurations expérimentales considérées, la superposition des spectres du coefficient $|S_{11}|$ mesurés à 0 minutes, 15 minutes, 30 minutes et 24 heures. Afin d'analyser les incertitudes de mesure des différentes montages, ayons à l'esprit qu'avec un court-circuit la valeur théorique de $|S_{11}|$ est de 0 dB. Les résultats expérimentaux appellent les remarques suivantes :

— VNA (Fig.2.15(A)) : $|S_{11}|$ est proche de la valeur théorique de 0 dB, les valeurs ne dépassant pas 0,1 dB. De plus, ses variations sur 24 heures sont très faibles.

— VNA + câble (Fig. 2.15(B)) : on observe que le câble induit des ondulations. Au bout de 30 minutes les variations de $|S_{11}|$ par rapport à 0 dB ne dépassent pas 0,05 dB. Par contre, à 24h elles sont devenues significatives, avec une valeur maximale de -0,18 dB observée à 3,2 GHz.

— VNA + sonde (Fig. 2.15(C)) : on remarque une stabilité des valeurs sur 24h. L'effet de la sonde est observable au delà de 2 GHz avec des mesures s'éloignant de la valeur théorique et atteignant -0,305 dB.

— VNA + câble + sonde (Fig. 2.15(D)) : on retrouve l'effet du câble mentionné ci-dessus (ondulations), ainsi que les variations de $|S_{11}|$ significatives entre le début et la fin de l'expérimentation (24 heures). De plus, utiliser à la fois le câble et la sonde engendre un écart important par rapport à la valeur théorique : -0,7 dB à la fréquence 6 GHz.

Afin de représenter la variation de S_{11} dans le temps, nous avons calculé l'écart relatif δ

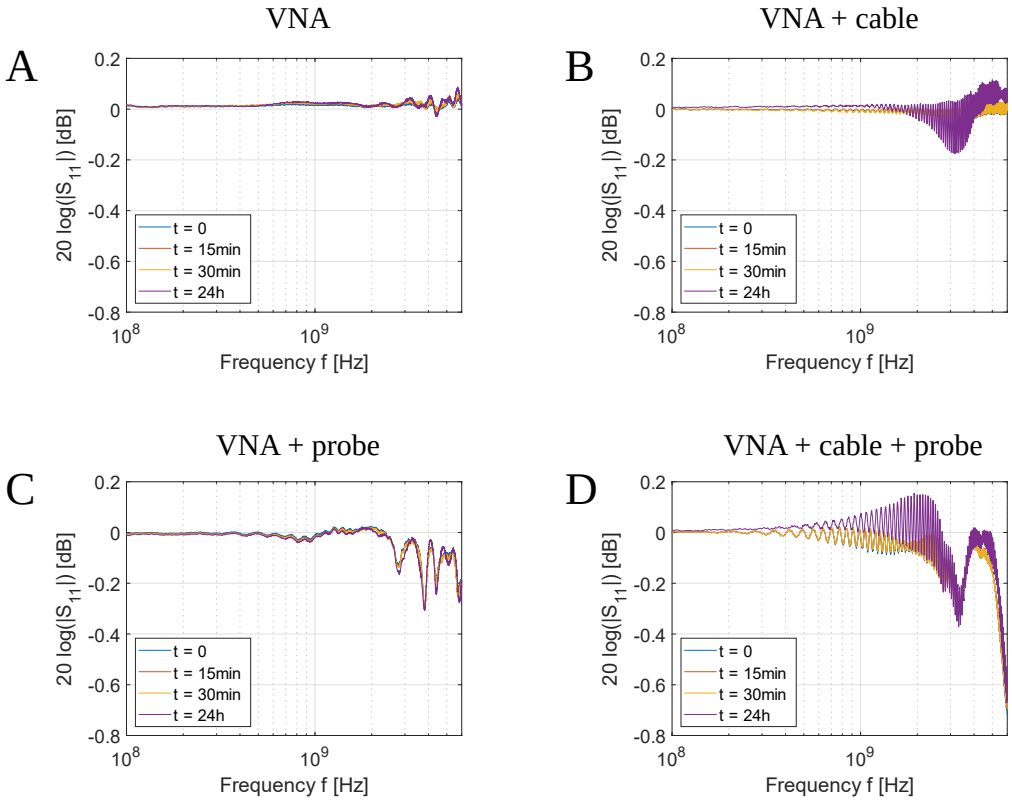

FIGURE 2.15 • Evolution du spectre de $|S_{11}|$ pour quatre montages en court-circuit : (A) VNA, (B) VNA + sonde, (C) VNA + câble et (D) VNA + câble + sonde.

de $S_{11}(t)$ par rapport à $S_{11}(t=0)$ et ceci pour ses parties réelle $\mathrm{Re}(S_{11})$ et imaginaire $\mathrm{Im}(S_{11})$. Ce calcul a été fait à la fréquence de 2,8 GHz. Un choix motivé par le fait qu'à cette fréquence S_{11} dévie de la valeur théorique dans toutes les configurations expérimentales (sauf pour le VNA seul) :

$$\delta(t) = \frac{S_{11}(t) - S_{11}(0)}{S_{11}(0)} \times 100 \tag{2.11}$$

La Fig. 2.16 représente l'évolution de $\delta(\mathrm{Re}(S_{11}))$ et de la température en fonction du temps. Elle met en évidence deux choses :

— Il y a corrélation entre les variations de température et $\mathrm{Re}(S_{11})$ (Fig. 2.16(b), (c) et (d)), sauf pour la mesure avec le VNA seul (Fig. 2.16(a)).

— L'utilisation du câble augmente considérablement les écarts mesurés dans le temps, ce que l'on constate également dans le tableau 2.4 donnant les erreurs relatives maximales de $\mathrm{Re}(S_{11})$ et $\mathrm{Im}(S_{11})$. Les valeurs les plus élevées sont en caractères gras. Elles correspondent aux configurations où le câble est utilisé.

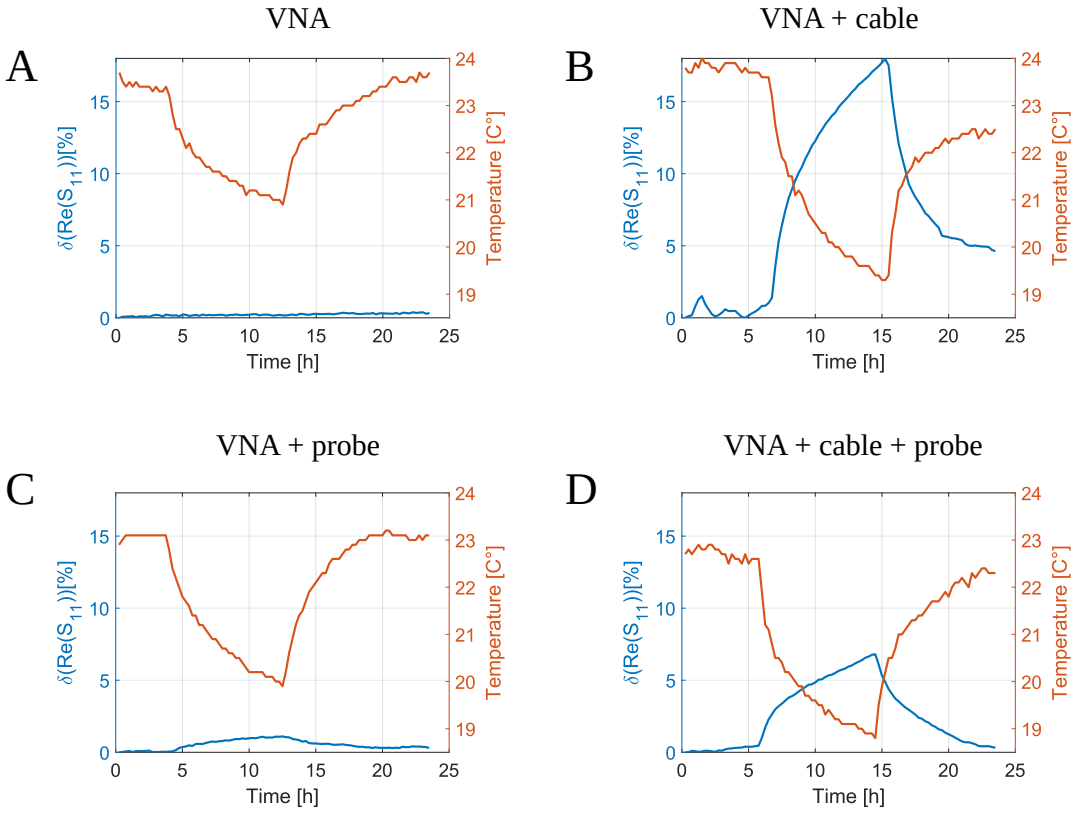

FIGURE 2.16 • Evolution de $\delta(Re(S_{11}))$ en fonction du temps à f = 2,8 GHz pour les quatre montages en court-circuit considérés.

TABLE 2.4 • Erreurs relatives maximales pour Re(S_{11}(t)) et Im($S_{11}(t)$) à 2,8 GHz.

Configrations	δ_{max} (Re(S_{11}(t))) [%]	δ_{max} (Im(S_{11}(t))) [%]
VNA	0,39	0,33
VNA + sonde	1,10	0,68
VNA + câble	**18**	5,45
VNA + câble + sonde	6,80	**15,35**

4.2 Banc de mesure retenu

En résumé, l'estimation des incertitudes de mesure faite à partir de mesures sur court-circuit réalisées sur 24 heures montrent que les incertitudes dues au VNA sont très faibles, $|S_{11}|$ restant très proche de la valeur théorique de 0 dB. Elles le sont aussi pour le montage VNA + sonde en court-circuit. Par contre, les deux montages incluant le câble sont caractérisés par des incertitudes de mesure significatives. On constate en particulier des ondulations qui signifient que le câble utilisé est défectueux (probable désadaptation d'impédance du câble

par rapport aux autres éléments du montage). Quantitativement, les dérives sur 24 heures en termes d'écart relatif maximum δ_{max} du coefficient $S_{11}(t)$, estimés à la fréquence de 2,8 GHz ne dépassent pas 1,10 % pour les montages sans câble. Pour ceux avec câble, elles atteignent 18 %. La température contribue également à ces variations, comme le montre la Fig. 2.16.

Cette étude permet donc de conclure que l'on a intérêt d'une part à s'affranchir de câble et d'autre part travailler à température contrôlée.

Par conséquent, **le banc expérimental que nous retenons consiste à brancher la sonde directement à l'entrée du VNA et à s'affranchir de l'effet de la température ambiante sur la sonde en plaçant l'ensemble VNA, sonde, MUT dans une enceinte climatique à température contrôlée.**

4.3 Caractérisation de la bande passante des sondes

Ayant défini un banc expérimental permettant de minimiser les incertitudes de mesures, nous avons pu passer à la caractérisation de la bande passante des deux modèles de sondes réalisées (de diamètres de bride 40 mm et 70 mm). Pour cela nous avons fait des mesures en prenant comme MUT de l'eau pure, un liquide polaire dont la réponse diélectrique est très bien caractérisée (Gregory et Clarke, 2007). Il faut savoir que la permittivité diélectrique des liquides varie en fonction de la température. Lors des mesures avec la sonde dont d_{bride} = 40 mm et de celle dont d_{bride} = 70 mm la température de l'eau pure utilisée était respectivement de 19,9 °C et 20,6 °C. Nous avons dans chaque cas évalué la tangente des pertes $\tan\delta$ du liquide, via le modèle de Kaatze, 1989 (Fig.2.17) qui permet d'obtenir la permittivité diélectrique de l'eau pure en fonction de la fréquence et de la température. Il apparaît qu'aux températures considérées l'eau pure présente théoriquement des pertes diélectriques similaires. Par conséquent, les différences expérimentales observées au niveau de $S_{11}(f)$ sont attribuables aux effets de résonance causés par la dimension finie des brides.

La Fig 2.18 compare $|S_{11}(f)|$ mesuré sur l'eau pure avec les deux sondes. L'eau, diélectrique à faible pertes, entraîne des résonances qui apparaissent à partir de 800 MHz pour d_{bride} = 70 mm et à partir de 1,5 GHz pour d_{bride} = 40 mm, limitant de fait la bande de fréquence utilisable. Ce résultat prévisible confirme notre intention d'opter pour une bride ayant un diamètre de 40 mm afin de repousser les fréquences de résonance au-delà de 1 GHz [3].

3. Gregory et Clarke, 2007 ont réalisé des mesures sur de l'eau pure avec plusieurs géométries de sondes. Pour une sonde ayant un diamètre de conducteur extérieur d_{CE} = 15,1 mm et un diamètre de bride d_{bride} = 50

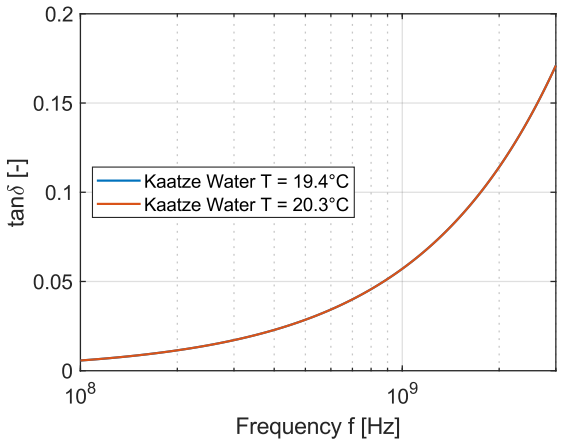

FIGURE 2.17 • Modélisation de $tan\delta$ de l'eau pure à T = 19,9°C et 20,6°C.

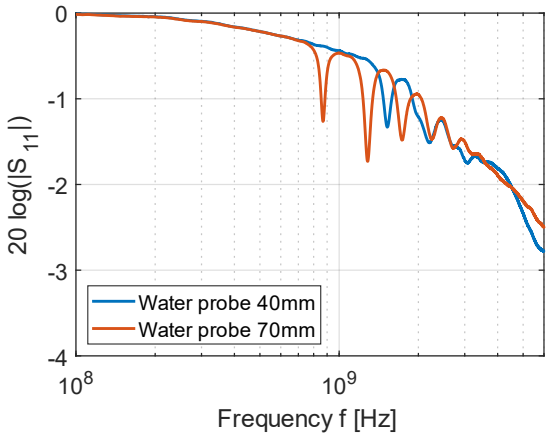

FIGURE 2.18 • $|S_{11}(f)|$ mesuré avec deux sondes de d_{bride} 40 mm et 70 mm sur de l'eau pure respectivement à 19,9°C et 20,6°C.

5 Choix des étalons du modèle de sonde

Les mesures de réflectométrie que nous nous proposons de faire sur des pâtes de ciment consistent à mesurer, sur une gamme de fréquence RF donnée, le coefficient de réflexion $S_{11}^{MUT}(f)$ en entrée de la sonde et à en déduire la permittivité diélectrique complexe du milieu $\varepsilon^*_{MUT}(f)$. Ceci nécessite un étalonnage du modèle de sonde reliant $\varepsilon^*_{MUT}(f)$ à $S_{11}(f)$ (voir section 2.3). Cette section étudie quels étalons sont pertinents afin de caractériser une pâte de ciment, ainsi que la validité du modèle de sonde utilisé.

mm, la résonance apparaît à 580 MHz approximativement, alors qu'avec une sonde ayant d_{CE} = 7 mm et d_{bride} = 25 mm elle apparaît autour de 1,1 GHz.

5.1 Choix du court-circuit

Le court-circuit fait partie des étalons de notre modèle de sonde. Dans le domaine des mesures diélectriques, obtenir un bon court-circuit afin d'étalonner les modèles de sonde est un problème assez fréquent. Généralement on procède en pressant des plaques conductrices (par exemple en cuivre) contre l'ouverture de la sonde afin de mettre l'âme centrale du capteur en contact électrique avec la masse. Mais avec cette méthode un gap d'air peut exister si les plaques ne sont pas parfaitement droites ou si les hauteurs de l'âme centrale et de la masse diffèrent. De plus, la mesure en court-circuit est fortement dépendante des incertitudes liées à l'expérimentateur, selon la manière dont il pose la plaque à chaque mesure.

Pour éviter ces problèmes, nous proposons de réaliser le court-circuit avec de la laque d'argent, une peinture conductrice permettant d'assurer le contact physique entre âme centrale et masse en épousant la géométrie de l'ouverture.

Pour évaluer la pertinence de cette solution, tout en tenant compte des aléas liées à l'expérimentateur, nous avons effectué, sur la bande [100 MHz — 6 GHz], trois mesures au moyen de trois sondes différentes pour les deux types de courts-circuits (Fig. 2.19).

On remarque que la laque d'argent permet d'obtenir des valeurs proches de la valeur théorique sur toute la gamme de fréquence, alors que les valeurs obtenues avec la plaque en cuivre commencent à s'éloigner de la valeur théorique à partir de 1 GHz. De plus, la laque d'argent permet d'avoir une meilleure répétabilité des mesures. En effet, celles-ci diffèrent peu d'une sonde à l'autre. Au contraire, les mesures faites avec une plaque de cuivre dépendent fortement du placement de la plaque. **Ceci valide la solution consistant à réaliser le court-circuit d'étalonnage avec de la laque d'argent.**

5.2 Validité du modèle de sonde capacitif

Avant d'effectuer des mesures diélectriques sur des matériaux cimentaires, il est nécessaire d'étudier la validité du modèle de sonde capacitif que nous nous proposons d'utiliser pour calculer $\varepsilon^*_{r,MUT}(f)$ à partir de la mesure $S_{11}(f)$.

Il s'agit pour cela de faire des mesures de réflectométrie sur des matériaux étalons, i.e. dont la permittivité diélectrique est très bien caractérisée, tels que les liquides polaires, et de comparer les $\varepsilon^*_{r,MUT}(f)$ obtenues aux valeurs de référence. Nous avons donc réalisé une mesure sur de l'éthanol, sur la gamme de fréquence [1 MHz 3 GHz], avec un pas fréquentiel

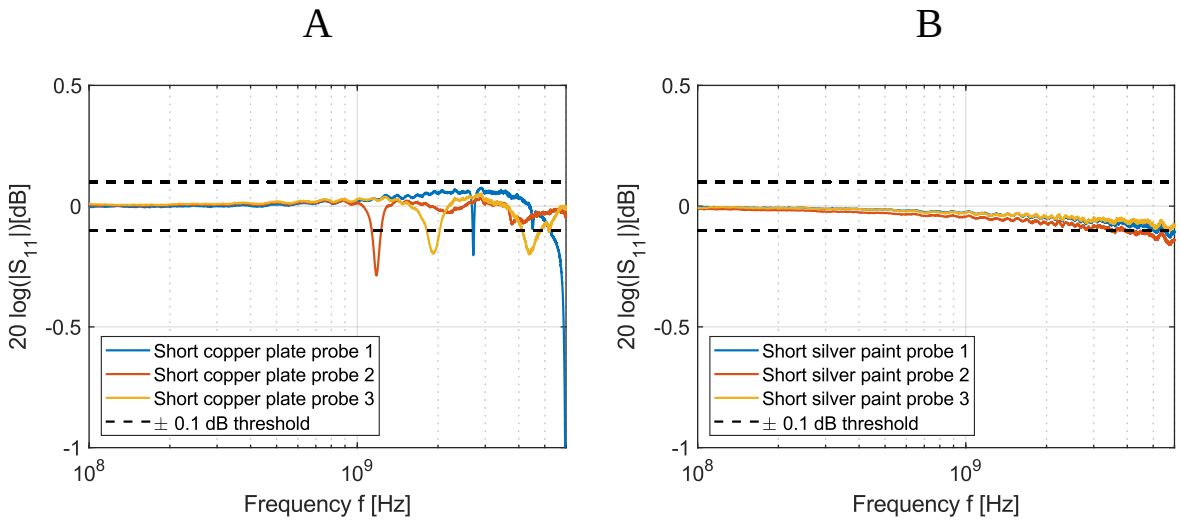

FIGURE 2.19 • Mesure de $|S_{11}(f)|$ pour trois sondes en court-circuit, celui-ci étant réalisé soit (A) avec une plaque en cuivre, soit (B) avec de la laque d'argent. Un seuil arbitraire de ± 0,1 dB est matérialisé sur les figures afin de mettre en évidence l'écart des valeurs expérimentales par rapport à la valeur théorique de 0 dB.

de 3 MHz. Quant à l'étalonnage du modèle de sonde, nous avons utilisé les étalons suivants : l'air (Open), la laque d'argent (Short) le méthanol (Liquid) et l'eau pure (Water). Le tableau 2.5 indique les températures des différents liquides mesurés, sachant que la température influe sur leurs caractéristiques diélectriques.

TABLE 2.5 • Températures des liquides de référence lors des mesures.

Liquide	Température [°C]
Eau pure	21
Méthanol	19,9
Ethanol	20,3

La Fig 2.20 représente $|S_{11}(f)|$ des mesures sur l'éthanol et les différents étalons au moyen d'une sonde dont d_{bride} = 40 mm. La résonance due à la bride apparaît à partir de 900 MHz pour la mesure sur l'eau pure. Toutefois, les mesures sur l'éthanol et le méthanol ne présentent pas de résonances sur la bande de fréquence considérée. Ceci vient du fait que ces deux liquides ont des pertes diélectriques plus importantes que l'eau pure (Annexe C.1).

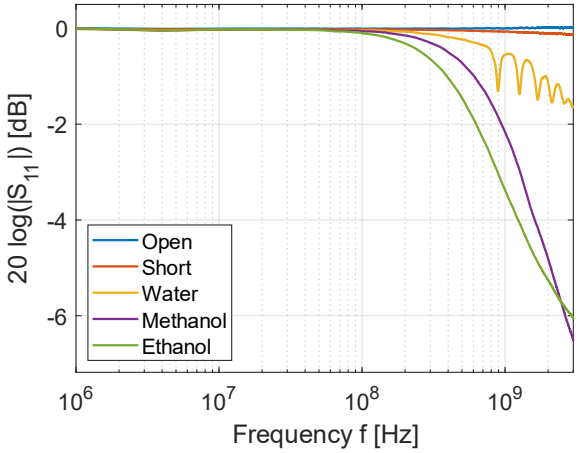

FIGURE 2.20 • Mesures, avec une sonde dont $d_{bride} = 40$ mm, de $|S_{11}(f)|$ sur de l'éthanol, de l'air, un court-circuit en laque d'argent, de l'eau pure et du méthanol.

Afin d'étudier l'influence des étalons sur la caractérisation de l'éthanol, considérons trois configurations d'étalonnage du modèle de sonde :

— OMS : Open(air) - Methanol - Short (laque d'argent).

— OWS : Open - Water - Short.

— OWM : Open - Water - Methanol.

La Fig. 2.21 représente la permittivité diélectrique de l'éthanol calculée d'après nos mesures en utilisant le modèle capacitif, pour les trois étalonnage de modèle considérés, et les compare à la référence expérimentale de GREGORY et CLARKE, 2005.

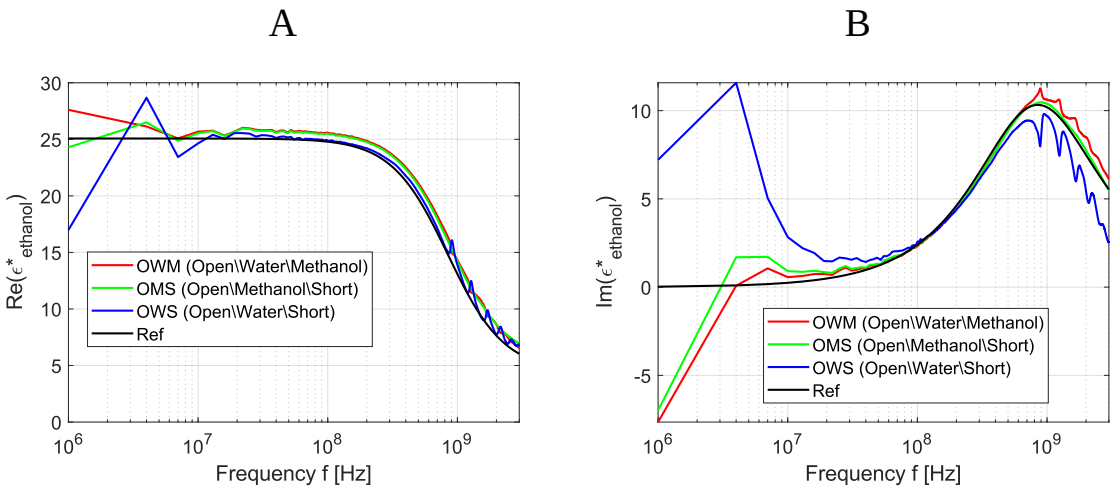

FIGURE 2.21 • ε_r^* de l'éthanol calculée d'après les mesures pour trois configurations d'étalonnage du modèle de sonde : (A) partie réelle et (B) partie imaginaire.

Concernant la partie réelle $\varepsilon'_{r,ethanol}(f)$, on remarque que le modèle capacitif donne de bons résultats entre 11 MHz et 3 GHz. La configuration OWS est la plus proche de la référence. Néanmoins, la bride cause des ondulations (résonances) à partir de 900 MHz à cause de l'utilisation de l'eau comme étalon du modèle de sonde. Concernant la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,ethanol}(f)$, la configuration OMS donne les meilleurs résultats, avec un $\varepsilon''_{r,ethanol}(f)$ représentatif entre 11 MHz et 3 GHz, étant donné que l'éthanol et le méthanol ont des réponses diélectriques assez similaires (BAO et al., 1996). On en conclut que le modèle capacitif calibré avec un court-circuit, un circuit ouvert et un liquide de référence ayant une permittivité proche de celle du MUT, permet d'obtenir une réponse diélectrique représentative du MUT entre 11 MHz et 3 GHz.

Avoir déterminé la bande de fréquence et les liquides d'étalonnage de sonde adaptés à la caractérisation diélectrique de l'éthanol n'est pas suffisant dans la perspective d'une caractérisation diélectrique de pâte de ciment. En effet, l'éthanol et le méthanol ont des conductivités électriques très faibles (inférieure à $2 \times 10^{-4}\ S/m$ (LU et al., 2020)), alors qu'une pâte de ciment est plusieurs ordres de grandeur plus conductrice, en particulier pendant les premières heures d'hydratation, avec une conductivité de l'ordre de $1\ S/m$ (CHRISTENSEN et al., 1994 ; VAN BEEK et MILHORST, 2000). Dans ce contexte, deux problèmes se posent dans le cadre des mesures sur des matériaux conducteurs :

— Les pertes par conduction : leur conséquence directe est l'augmentation de la partie imaginaire $\varepsilon''_r(f)$ aux basses fréquences (jusqu'à une centaine de MHz, voir la section 4.1 du chapitre 1). Afin de pouvoir mesurer ε''_r d'un matériau conducteur mieux vaut étalonner le modèle de sonde avec un matériau ayant une conductivité similaire.

— La polarisation d'électrode : Ce phénomène de polarisation n'est pas intrinsèque au matériau mesuré, il est dû à l'interaction entre l'électrode de la sonde et les espèces ionique présentes dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de la partie réelle $\varepsilon'_{r,MUT}$ mesurée aux basses fréquences (DAVEY et KELL, 1998 ; VAN BEEK et MILHORST, 2000 ; OHKI, 2022). Cet effet dépend de la concentration ionique. Pour de l'eau pure, la polarisation d'électrodes est négligeable en dessous de 200 kHz, alors qu'elle peut persister jusqu'à 10-100 MHz pour les solutions ioniques (GREGORY et CLARKE, 2007).

Afin d'étudier l'influence des pertes par conduction et de la polarisation d'électrodes susceptibles de se produire lors de mesures sur pâte de ciment, nous avons choisi d'étudier

des solutions salines à base d'eau pure et de chlorure de sodium (NaCl). Ces dernières ayant théoriquement une conductivité proche de celle d'une pâte de ciment en cours d'hydratation. CHRISTENSEN et al., 1994 ont déterminé expérimentalement la conductivité d'une pâte de ciment (à base de ciment Portland) en cours hydratation, pour un rapport E/C = 0,4, à partir de mesures d'impédance. Ils ont trouvé que celle-ci variait entre 1 et 2 S/m pendant les 5 premières heures, puis diminuait jusqu'à 0,1 S/m après 100 heures d'hydratation et ne faisait ensuite que diminuer. Nous avons donc préparé trois solutions salines ayant des conductivités d'environ 2, 1 et 0,1 S/m.

Afin d'atteindre ces valeurs, nous avons estimé les quantités de NaCl à ajouter à l'eau pure à partir du modèle empirique de SEN et GOODE, 1992 :

$$\sigma_{solution}(M,T) = (5,6 + 0,27T - 1,5.10^{-4}T^2)M - \frac{2,36 + 0,099T}{1 + 0,214M}M^{(3/2)} \tag{2.12}$$

où $\sigma_{solution}$ est la conductivité de la solution saline à atteindre, M est la molarité (en mol par litre), T est la température (en K). La température considérée pour le calcul théorique étant de 20 °C. Nous avons vérifié expérimentalement les températures des solutions ainsi que leurs conductivités. Le tableau 2.6 indique les conductivités des solutions salines données par le modèle de SEN et GOODE, 1992 et les mesures sur nos solutions, faites au conductimètre. Pour faciliter la lecture, dans la suite de cette section chaque solution saline sera désignée par le terme *NaCl* suivi de la valeur de sa conductivité (*NaCl 0,18 S/m*; *NaCl 1,10 S/m* et *NaCl 1,93 S/m*).

TABLE 2.6 • Comparaison des conductivités théoriques (modèle de SEN et GOODE, 1992) et expérimentales (mesures au conductimètre) des solutions salines.

$T_{solution}$ [°C]	$\sigma_{solution}$ modèle [S/m]	$\sigma_{solution}$ expérimental [S/m]
21,3	0,10	0,18
20,9	1,02	1,10
21,5	2,07	1,93

La Fig.2.22 illustre les permittivités diélectriques théoriques de l'eau pure et des trois solutions salines considérées. La réponse diélectrique de l'eau pure a été calculée à partir du modèle de KAATZE, 1989, alors que celles des solutions salines ont été calculées à partir de modèle de PEYMAN et al., 2007. Ces derniers auteurs ont modélisé la réponse diélectrique de

solutions à base de $NaCl$ en fonction de la concentration ionique ainsi que la température. Les températures de l'eau pure et des solutions salines utilisées étant toutes ≈ 21°C, on s'affranchit donc de l'effet de la température sur leurs réponses diélectriques. Il est ainsi possible de voir l'effet de la conductivité. En augmentant la conductivité de l'eau pure par l'ajout de chlorure de sodium, on augmente les pertes par conduction $\varepsilon''_\sigma = \sigma/(j\varepsilon_0 f)$ et de ce fait les pertes totales $\varepsilon''_{tot} = \varepsilon''_{dipole} + \varepsilon''_\sigma$. De plus, la gamme de fréquence sur laquelle la conduction ionique influe augmente également avec l'augmentation de la conduction, on remarque que pour la solution saline *NaCl 0,18 S/m* cette influence perdure jusqu'à $f \approx 600$ MHz, alors que pour les *NaCl 1,10 S/m* et *NaCl 1,93 S/m* elle va jusqu'à 1 GHz. Enfin, sur la partie réelle, l'augmentation de la conductivité provoque une baisse des valeurs sur toute la gamme de fréquence.

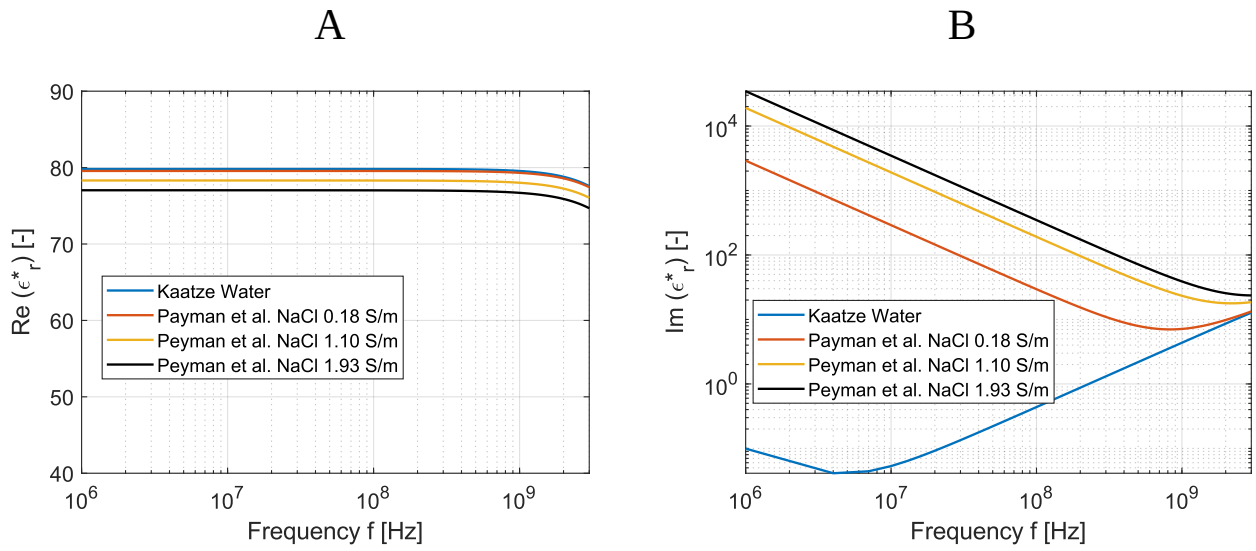

FIGURE 2.22 • Valeurs théoriques des permittivités diélectriques de : l'eau pure (modèle de KAATZE, 1989), et des solutions salines étudiées (modèle de PEYMAN et al., 2007).

L'effet de l'augmentation des pertes diélectriques peut également se voir au niveau des coefficients de réflexion, notamment via les résonances dues à la bride. la Fig.2.23 compare la mesure du coefficient S_{11} de l'eau pure et des solutions salines. La solution *NaCl 0,18 S/m* engendre, comme l'eau pure, des résonances à partir de 900 MHz, mais avec des ondulations moins marquées. Les mesures sur des solutions salines de conductivités 1,10 et 1,93 S/m (milieu à perte significatives) ne présentent pas de résonance (Fig 2.23).

La Fig. 2.24 compare les permittivités obtenues expérimentalement sur la solution *NaCl*

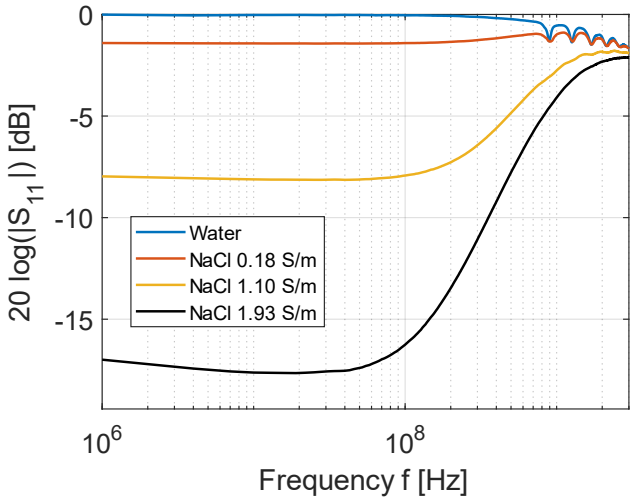

FIGURE 2.23 • $|S_{11}(f)|$ mesuré sur l'eau pure et les solutions salines considérées.

1,93 S/m, après étalonnage ONaS (Open - NaCl 1,10 S/m - Short) du modèle capacitif, avec celle fournie par le modèle de PEYMAN et al., 2007. Ces résultats appellent les remarques suivantes :

— **L'utilisation d'un étalon ayant une conductivité électrique proche de celle du MUT permet d'obtenir une bonne estimation de la partie imaginaire $\varepsilon_r^{''}$:** l'utilisation de la solution *NaCl 1,10 S/m*, permet d'avoir une partie imaginaire représentative entre 4 MHz et 3 GHz, avec une erreur relative par rapport à la référence ne dépassant pas 7 % sur cette gamme de fréquence (Annexe D.1). Toutefois, en dessous de 4 MHz, les résultats de l'inversion divergent par rapport aux valeurs de référence, étant donné que le liquide de calibration *NaCl 1,10 S/m* n'a pas exactement la même conductivité que le MUT (*NaCl 1,93 S/m*).

— **L'utilisation du circuit ouvert ne permet pas d'obtenir une bonne estimation de la partie réelle $\varepsilon_r^{'}$** : le circuit ouvert à une permittivité diélectrique ε_r égale à $1+0\,j$ (milieu sans pertes). Pour des matériaux avec une faibles conductivité, la calibration OLS est suffisante (voir ci-dessus les mesures sur éthanol). Néanmoins, pour la solution saline *NaCl 1,93 S/m*, l'utilisation du circuit ouvert entraîne une augmentation des valeurs de la partie réelle en dessous de 700 MHz (Fig. 2.24). Il se peut que l'utilisation d'un circuit-ouvert prolonge l'effet de polarisation d'électrode dans le hautes fréquences. À la connaissance de l'auteur, ce phénomène n'est pas expliqué dans la littérature.

Afin d'améliorer l'estimation de $\varepsilon_r^{'}$ à partir du modèle capacitif, nous proposons une calibration NaNaS (NaCl 0,18 S/m - NaCl 1,10 S/m - Short), où le circuit ouvert est remplacé

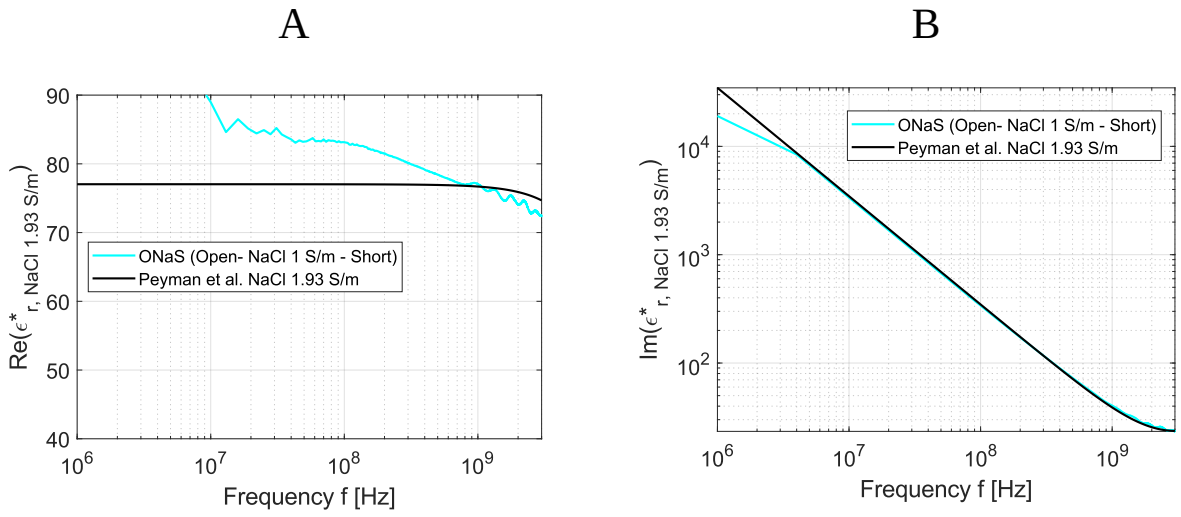

FIGURE 2.24 • Permittivité diélectrique de la solution saline *NaCl 1,93 S/m* obtenue avec une calibration ONaS : (A) Partie réelle et (B) partie imaginaire.

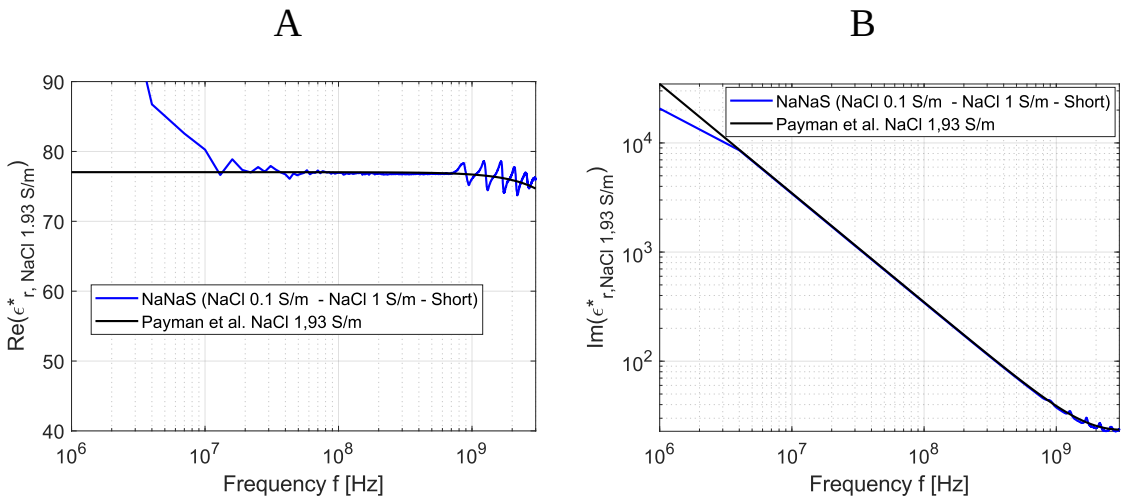

FIGURE 2.25 • Permittivité diélectrique de la solution saline *NaCl 1,93 S/m* obtenue avec une calibration NaNaS : (A) Partie réelle et (B) partie imaginaire.

par un étalon ayant une partie réelle proche de celle du MUT. Cet étalonnage permet d'estimer $\varepsilon_r^{'}$ de façon satisfaisante entre 13 MHz et 800 MHz (Fig.2.25), avec une erreur relative ne dépassant pas les 3 % (Annexe D.2). Les fortes valeurs de $\varepsilon_r^{'}$ obtenues en dessous de 13 MHz ne sont pas liées à une limitation du modèle capacitif mais à l'impact de la polarisation d'électrode sur la mesure. Quant aux oscillations au-delà de 800 MHz, elles sont dues à l'utilisation de *NaCl 0,18 S/m* comme liquide d'étalonnage.

En ce qui concerne le choix des étalons pour le suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment (PDC), il est important de souligner que la partie réelle de la permittivité d'une PDC $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$ varie en fonction de la fréquence, du temps et du rapport E/C (rapport massique eau/ciment) (GU et BEAUDOIN, 1997). Pour un rapport E/C = 0,5, quand les mesures diélectriques ne sont pas perturbées par la polarisation d'électrode, les valeurs de $\varepsilon'_{r,PDC}(f,t)$ peuvent varier de 100 à 50 entre 10 MHz et 100 MHz, et entre 50 et 20 entre 100 MHz et 1 GHz (VAN BEEK et MILHORST, 2000). De plus, la conductivité d'une PDC varie beaucoup pendant le début de l'hydratation, ce qui implique de préparer plusieurs solutions salines, afin d'approximer au mieux la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f,t)$.

Finalement, il ressort de cette étude concernant l'étalonnage d'une sonde coaxiale à extrémité ouverte destinée au suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment qu'il est judicieux d'utiliser comme étalons :

- **Un court circuit** réalisé avec de la laque d'argent.
- **Un liquide référence ayant des valeurs de ε'_r proches de celles de la PDC dans les hautes fréquences [100 MHz — 1GHz]** tel que le méthanol. La partie réelle de la permittivité diélectrique du méthanol, pour une température de 20°C, varie entre 34 et 19 dans la gamme de fréquence [100 MHz — 1 GHz] [4].
- **Un liquide référence ayant une conductivité et des valeurs de ε'_r proches de celles de PDC dans les basses fréquences [10 MHz — 100 MHz]** tels que les solution salines étudiées ci-dessus. Elles ont une partie réelle $\varepsilon'_{r,NaCl} \approx 78$, entre 10 MHz et 100 MHz (pour $T \approx 21$°C) (Fig. 2.22). De plus, elles ont des conductivités proches de celle de la PDC pendant l'hydratation.

6 Conclusion

De ce chapitre sur l'élaboration d'une sonde et d'un protocole de mesure pour le suivi diélectrique RF de l'hydratation de matériaux cimentaires on retiendra ce qui suit.

Conception des sondes : Nous avons mené une étude de conception et de dimensionnement de sondes de réflectométrie coaxiales à extrémité ouverte en nous fixant un cahier des charges tenant compte du matériau à caractériser et de son état (une PDC passant d'un fluide complexe à un solide durant l'hydratation), de la bande passante requise, de la sensibilité de la

4. Ces valeurs ont été obtenues à partir de modèle de GREGORY et CLARKE, 2005

sonde. Ceci nous a conduits à des sondes faites à partir d'un connecteur coaxial d'impédance 50 Ω, de type N, prolongé d'un plan de masse circulaire de 40 mm de diamètre externe, le tout placé dans un récipient étanche permettant d'accueillir la PDC. La bande passante du dispositif, en présence d'un MUT comme l'éthanol, s'étend sur la plage [11 MHz — 3GHz], ce qui est adapté aux phénomènes diélectriques auxquels nous cherchons à être sensibles.

Mise au point du banc expérimental : Nous avons mené une étude sur différentes configurations de bancs de mesure de réflectométrie et estimé leurs incertitudes. Ceci nous a conduits au choix d'un banc constitué d'un VNA connecté directement à la sonde, le tout placé dans une enceinte climatique, afin de contrôler la température ambiante.

Validité du modèle de sonde : Pour les sondes considérées, un modèle capacitif permet d'estimer la permittivité diélectrique complexe du MUT $\varepsilon'_{r,MUT}(f)$ à partir des mesures du coefficient de réflexion $S_{11}^{MUT}(f)$. Nous avons réalisé une étude qui a démontré, à l'aide de mesures, la validité du modèle en question en présence de MUTs aux caractéristiques diélectriques et aux conductivités représentatives de pâtes de ciment.

Étalonnage des sondes : L'utilisation du modèle de sonde capacitif permettant d'estimer la permittivité diélectrique du MUT passe par une étape préalable d'étalonnage du modèle. Celui-ci doit être robuste et construit à partir d'étalons adaptés au milieu à caractériser. A priori, il est judicieux que l'un d'entre eux soit un court-circuit. En ce qui concerne les PDC, il est nécessaire d'utiliser également des liquides de référence comme étalons. Nous avons mené une étude approfondie à ce sujet, dont nous rappelons ci-après les principales conclusions :

- **Choix du court-circuit :** nous avons démontré expérimentalement qu'un court-circuit en laque d'argent offrait — grâce à un contact électrique optimal entre l'âme centrale et le plan de masse de la sonde — une réflexion optimale des ondes et une bonne répétabilité de mesures, et qu'il convenait d'utiliser ce type de court-circuit de préférence à une simple plaque électriquement conductrice, source d'importantes incertitudes.
- **Choix des étalons en vue du suivi d'hydratation d'une pâte de ciment :** l'étude que nous avons menée a conclu qu'il était judicieux d'étalonner la sonde de réflectométrie avec un court-circuit, du méthanol et des solutions salines ayant des conductivités de 2 S/m, 1 S/m et 0,1 S/m : le méthanol étant pertinent pour l'étalonnage en haute fréquence [100 MHz — 1 GHz], les solutions saline pour l'étalonnage aux fréquences plus basses [10 MHz — 100 MHz].

Ajoutons pour finir qu'une étude de sensibilité aux étalons des coefficients c_1, c_2 et c_3 du modèle capacitif est à envisager. Ceci afin de comprendre leur impact sur l'estimation de permittivité diélectrique, et éventuellement d'optimiser le choix des étalons.

3

Modélisation multi-échelle

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de modéliser la réponse diélectrique d'une pâte de ciment en cours d'hydratation. Le but recherché est de prédire la permittivité $\varepsilon^*_{r,PDC}$ en fonction du degré d'hydratation α [1]. Le modèle que nous proposons repose sur une approche multi-échelle allant de l'échelle moléculaire jusqu'à celle de la pâte de ciment (Fig. 3.1). Premièrement, il s'agit d'effectuer des simulations en dynamique moléculaire (DM) classique pour estimer la réponse de l'eau confinée dans le C-S-H à l'échelle moléculaire (0,1 nm à 10 nm) ; ceci pour plusieurs tailles de pores. Deuxièmement, il s'agit d'utiliser ces données dans un modèle d'homogénéisation afin d'estimer la permittivité du gel de C-S-H à l'échelle mesoscopique (100 nm à 10 μm). Ensuite, il s'agit de faire appel à un second modèle d'homogénéisation, afin de passer à l'échelle de la pâte de ciment (échelle macroscopique) et de prédire $\varepsilon^*_{r,PDC}(\alpha)$. Les données d'entrée de ce second modèle sont : (i) la permittivité du gel de C-S-H estimée dans ce travail, (ii) les permittivités des autres phases (issues de la littérature) et (iii) la fraction volumique de chaque phase. Notons que le contenu des sections 2 et 3 de ce chapitre a fait l'objet d'un article que nous avons publié en 2023 (Ait Hamadouche et al., 2023). Pour valider notre modèle multi-échelle, nous le confronterons au Chapitre 4 à des données expérimentales.

1. Rapport entre la masse du ciment hydraté et la masse de ciment initiale.

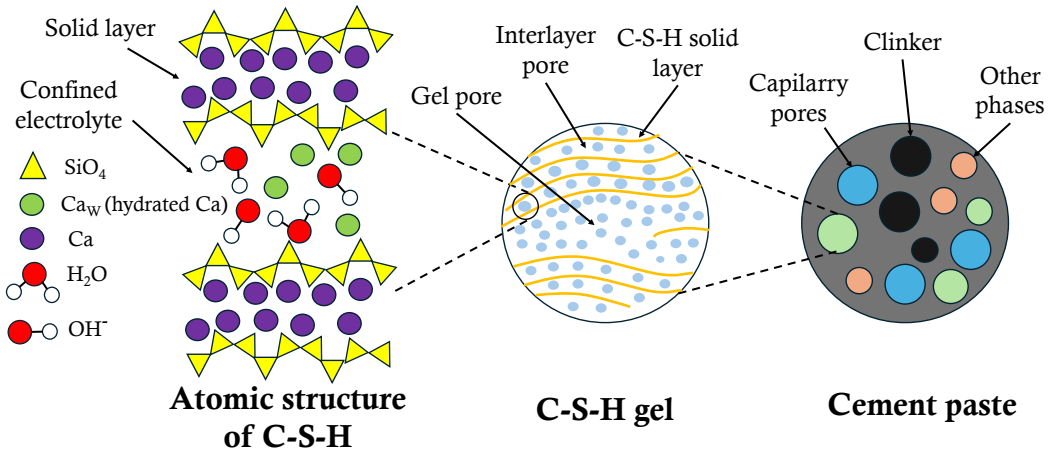

FIGURE 3.1 • Représentation de l'approche multi-échelle en partant de l'échelle atomique et en allant jusqu'à celle de la pâte de ciment.

2 Echelle moléculaire

2.1 Permittivité diélectrique à l'échelle moléculaire

Les simulations en dynamique moléculaire permettent de calculer l'évolution du moment dipolaire total en fonction du temps $\vec{M}(t)$. Celui-ci est la somme des moments dipolaires de chaque particule i de charge q_i. Pour un système comportant N particules :

$$\vec{M}(t) = \sum_{i}^{N} \vec{\mu}(t) = \sum_{i}^{N} q_i \vec{r}_i(t) \tag{3.1}$$

avec $\vec{r}_i(t)$ la position du centre de la particule i.

La réponse diélectrique de l'eau résulte de processus de relaxation microscopiques décrits par la fonction d'auto-corrélation de la polarisation de l'eau $\phi_{ij}(t)$ (pour $i, j = x, y, z$) (RINNE et al., 2014a) :

$$\phi_{ij}(t) = \frac{\langle M_i(0) M_j(t) \rangle}{V_{cav} k_B T \varepsilon_0} \tag{3.2}$$

où $k_b = 1{,}38 \times 10^{-23}$ m^2 kg s^{-2} K^{-1} est la constante de Boltzmann, T la température (en Kelvin), ε_0 la permittivité diélectrique du vide et V_{cav} le volume du pore occupé par l'eau confinée. Une façon de calculer ce dernier consiste à utiliser la somme des volumes Voronoï des atomes d'oxygène des molécules d'eau. Pour une relaxation de type Debye, $\phi_{ij}(t)$ présente une décroissance exponentielle. Cependant, l'interaction fluide-paroi peut conduire à des

déviations de la relaxation de Debye, en particulier dans les micropores.

La dépendance en fréquence est calculée par la transformée de Fourier des composantes du tenseur de susceptibilité diélectrique (FROLTSOV et KLAPP, 2007) :

$$\chi_{ij}(f) = -\int_0^\infty e^{-2\pi i f t} \frac{d\phi_{ij}(t)}{dt} dt \tag{3.3}$$

où f est les fréquence. A partir des équations 3.2 et 3.3 la susceptibilité diélectrique peut être écrite comme suit (RINNE et al., 2014a) :

$$\chi_{ij}(f) = \phi_{ij}(0) - 2\pi i f \int_0^\infty e^{-2\pi i f t} \phi_{ij}(t) dt \tag{3.4}$$

Le tenseur de permittivité diélectrique $\boldsymbol{\varepsilon}(f)$ peut être calculé directement à partir du tenseur de susceptibilité. Certaines simplifications peuvent être faites en l'absence de champ magnétique externe et en considérant une géométrie de pore à fente (*slit pore*). Dans un pore à fente avec une plaque infinie de fluide confinée entre deux parois, le tenseur diélectrique peut être écrit comme une fonction des composantes parallèles $\varepsilon_\parallel$ et perpendiculaires $\varepsilon_\perp$ au plan du pore (FROLTSOV et KLAPP, 2007) :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(f) = \begin{pmatrix} \varepsilon_\parallel(f) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\parallel(f) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\perp(f) \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

dans un repère cartésien. Les composantes du tenseur de permittivité diélectrique dépendant de la fréquence sont obtenues comme suit :

$$\varepsilon_\parallel(f) = 1 + \chi_\parallel(f) \tag{3.6}$$

$$\frac{1}{\varepsilon_\perp(f)} = 1 - \chi_\perp(f) \tag{3.7}$$

Dans le cas du C-S-H, nous devons vérifier si la réponse dans le plan du pore — en particulier dans les petits pores — peut être approximée comme $\varepsilon_\parallel(f) \approx \varepsilon_{xx}(f) \approx \varepsilon_{yy}(f)$.

Enfin, rappelons la formule de fluctuation habituelle utilisée pour calculer la permittivité diélectrique statique des fluides isotropes non-confinés (ou *bulk*) (e.g. BALLENEGGER et HANSEN, 2005) :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\langle|\vec{M}|^2\rangle - \langle|\vec{M}|\rangle^2}{3k_B T \varepsilon_0 V} \tag{3.8}$$

avec V le volume du fluide. Cette expression peut être facilement obtenue à partir de l'Eq. 3.6 et de diverses valeurs de $\phi_{ij}(t)$ évaluées à $t = 0$, en considérant que le moment dipolaire moyen $\langle|\overrightarrow{M}|\rangle$ devrait être nul dans un fluide isotrope.

2.2 Modèle moléculaire et détail des simulations

Le C-S-H présente une formule stœchiométrique variable $C_xS_yH_z$, où les lettres C, S et H représentent respectivement les oxydes CaO, SiO_2 et H_2O dans la notation du ciment. Le modèle atomique de C-S-H que nous adoptons est basé sur KUNHI MOHAMED et al., 2018, avec la formule moléculaire $C_{1,7}SiO_{3,7}.nH_2O$, correspondant à un rapport Ca/Si de 1,67, ce qui est cohérent avec les valeurs du rapport Ca/Si de C-S-H observées dans le ciment Portland (RICHARDSON, 2004 ; ALLEN et al., 2007). La Fig. 3.2 représente schématiquement la structure atomique du C-S-H, constituée de feuillets solides et de pores inter-feuillets contenant de l'eau moléculaire, ions hydroxydes et contre-ions Ca.

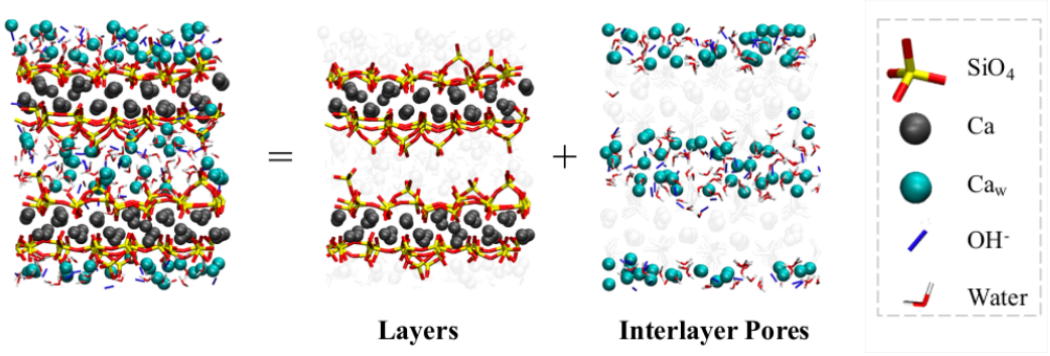

FIGURE 3.2 • Structure atomique du C-S-H (HONORIO et al., 2021).

Les interactions entre les atomes de C-S-H sont décrites à l'aide du modèle ClayFF (CYGAN et al., 2004) et du modèle d'eau SPC/E (*Simple Point Charge Extended*) (BERENDSEN et al., 1987). Ces champs de force non-polarisables ont été déployés avec succès pour obtenir la réponse diélectrique d'une vaste gamme de matériaux nanoporeux (BONTHUIS et al., 2012 ; MASOUMI et al., 2019 ; UNDERWOOD et BOURG, 2022 ; DRAGULET et al., 2022). La même stratégie de modélisation atomistique a été utilisée pour calculer les propriétés thermoélastiques et interfaciales de l'eau confinée dans le C-S-H (HONORIO et al., 2021 ; MASARA et al., 2022), et l'auto-diffusion (HONORIO et al., 2022). Une analyse des caractéristiques structurelles du modèle de C-S-H combinée à ce champ de force est également fournie dans (HONORIO et al., 2021), ainsi qu'une analyse de la stabilité en cas de sorption.

Pour étudier l'influence du confinement, nous considérons différentes tailles de pores inter-feuillets allant de 11,8 à 106,3 Å (Fig. 3.3), ce qui couvre les tailles associées aux pores inter-feuillets et aux pores de gel dans le C-S-H comme dans (HONORIO et al., 2021). Des simulations Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) ont été réalisées pour remplir le système avec la teneur en eau correspondant aux conditions ambiantes et aux conditions saturées (liquides) (T = 300 K et HR = 100 %) (voir HONORIO et al., 2021 pour plus de détails). Deux couches sont simulées, donc deux espaces poreux sont présents dans les systèmes simulés. Un pore est maintenu à l'espacement basal d'équilibre de d_{eq} = 13,7 Å, tandis que l'autre est modifié (voir Fig. 3.3). L'analyse suivante porte sur l'eau présente uniquement dans ce deuxième pore. Le liquide dans les pores est un électrolyte contenant de l'eau, du calcium et des ions hydroxydes. Dans les simulations GCMC aucun échange d'ions n'est pris en compte. Il convient de noter que les solutions des pores dans les systèmes cimentaires sont des électrolytes avec une composition ionique complexe à plusieurs composants, des échanges ioniques avec les espèces présentes dans les pores inter-feuillets y sont possibles (KULIK, 2011). Ces aspects ne sont pas traités dans la suite.

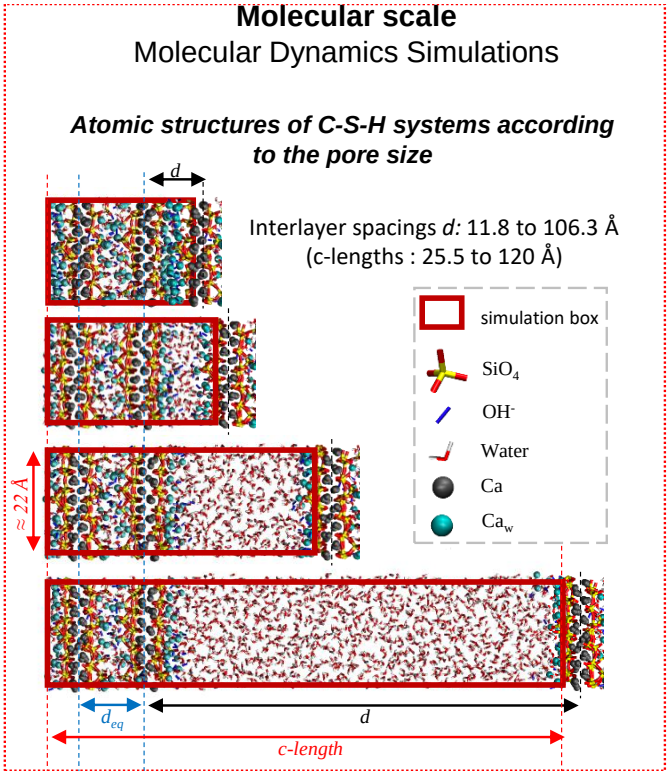

FIGURE 3.3 • Configurations de C-S-H simulées à l'échelle moléculaire en faisant varier l'espace inter-feuillets d.

Nous utilisons le logiciel LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*)(PLIMPTON, 1995) pour les simulations en DM. Elles sont effectuées avec un pas de temps de dt =1 fs et des conditions aux limites périodiques. Les molécules d'eau sont contraintes avec l'algorithme SHAKE (RYCKAERT et al., 1977). Pour chaque taille de pore, sept configurations obtenues à partir de simulations GCMC sont considérées. Les simulations sont réalisées en utilisant les ensembles canoniques (NVT) et microcanonique (NVE). Ces ensembles thermodynamiques sont définis en physique statistique. Dans l'ensemble NVT, le nombre de particules N, le volume V et la température T sont fixés, le système est en équilibre thermique (échange d'énergie possible) avec un autre système, appelé réservoir ou thermostat. Dans l'ensemble NVE, au lieu de la température c'est l'énergie E qui est fixée, le système est isolé thermodynamiquement (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur). Tout d'abord, une simulation avec l'ensemble canonique (NVT) de 0,1 ns à T = 300 K avec le thermostat Nosé-Hoover est effectuée, suivie d'une simulation dans l'ensemble microcanonique (NVE) de 0,1 ns pour atteindre une température d'équilibre. Des simulations sont ensuite effectuées, toujours dans l'ensemble NVE, "pendant" 10 ns. Les auto-corrélations des moments dipolaires sont calculées avec *fix ave/ correlate* dans LAMMPS en utilisant des valeurs d'entrée toutes les 10 fs, avec 10 000 fenêtres temporelles de corrélation accumulées, et en calculant les moyennes des fenêtres temporelles toutes les 100 ps. Les moyennes et les écarts-types sont calculés en fonction des sept trajectoires différentes.

Seuls l'eau et les ions dans l'espace inter-feuillets sont intégrés dans le temps au cours des simulations DM afin de gagner en efficacité de calcul et de réduire les fluctuations dans le calcul de $\phi_{ij}(t)$. Comme la fonction d'auto-corrélation dépend du volume de la cavité (Eq. 3.2), l'intégration temporelle des particules dans la couche solide ajoute une variabilité plus considérable aux valeurs de $\phi_{ij}(t)$, en particulier pour les petits espacements entre les couches, dans lesquels les fluctuations dues à la déformabilité de la couche solide sont plus importantes par rapport au volume total du pore. Nous avons comparé les résultats des simulations avec le cas d'une couche solide rigide et des atomes non contraints dans le solide. Les valeurs moyennes sont similaires, mais avec une plus grande variabilité dans le second cas.

Pour l'intégration de $\phi_{ij}(t)$ dans l'Eq. 3.3, la limite supérieure d'intégration doit être choisie de manière à ce que la décroissance de la fonction soit intégrée correctement, en évitant l'intégration du bruit présent dans le signal de la simulation (RINNE et al., 2014b).

Étant donné que les simulations DM sont basées sur des algorithmes de différences finies, les très longues exécutions sont susceptibles d'accumuler des erreurs numériques, ce qui entraîne la présence de bruit dans les spectres de $\phi_{ij}(t)$. Pour éviter d'intégrer ce bruit et réduire le temps nécessaire au calcul des transformées de Fourier des grandes listes, nous utilisons deux équations obtenues en approximant $\phi_{ij}(t)$ avec :

— Une décroissance exponentielle, conduisant à une relaxation de Debye au niveau microscopique :

$$\phi_{ii}^{Deb}(t) = \varepsilon_s \exp\left[-t/\tau_{Deb}\right] \tag{3.9}$$

— Un polynôme à décroissance exponentielle visant à capturer les oscillations potentielles dans les profils de $\phi(t)$:

$$\phi_{ii}^{Poly}(t) = \varepsilon_s \exp\left[-t/\tau_{Poly}\right]\left(a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3\right) \tag{3.10}$$

avec ε_s la permittivité diélectrique statique, τ_{Deb} et τ_{Poly} sont les temps de relaxation pour chaque modèle. Cependant, comme nos simulations durent 1 ns, les processus de relaxation diélectrique de longue durée (supérieures aux 1 ns utilisées dans nos simulations) ne peuvent pas être explicitement capturés. Comme le montre la section 2.4, la plupart des systèmes étudiés présentent des temps de relaxation inférieurs à 100 ps (c'est-à-dire qu'ils peuvent être considérés comme $\ll$ 1 ns). Pour les pores de très petite taille, cependant, des temps de relaxation allant jusqu'à 500 ps ont été obtenus. Pour ces systèmes nous supposons que le processus microscopique de relaxation suit une décroissance exponentielle (simple ou modulée par un polynôme). En outre, il convient de mentionner que la fonction polynomiale n'a pas nécessairement une signification physique et a été utilisée pour capturer les oscillations faibles mais identifiables dans le profil $\phi(t)$ obtenu à partir des simulations moléculaires. Les recherches sur les mécanismes microscopiques à l'origine du processus diélectrique montrent que même pour des modèles simples comme celui de Cole-Cole, aucune expression simple ne peut être obtenue (e.g., KHAMZIN et al., 2012), comme la décroissance exponentielle du modèle de Debye. Pour cette raison, nous avons opté pour une solution heuristique, avec la fonction polynomiale.

Nous fournissons des résultats jusqu'à 1000 GHz, ce qui permet de simuler la diminution de la réponse imaginaire dans le cas de l'eau libre. Il convient de noter que les phénomènes physiques impliquant des échelles plus petites pourraient apparaître à des fréquences plus

élevées (YADA et al., 2008 ; BRODIE, 2021). L'utilisation de la simulation moléculaire classique avec des champs de force non-polarisables ne peut évidemment pas rendre compte des effets associés à la polarisation des électrons. Les résultats supérieurs à quelques centaines de GHz présentés ici doivent être considérés uniquement comme la contribution de la polarisation de l'eau.

2.3 Réponse diélectrique statique

La Fig. 3.4 illustre les composantes du tenseur de permittivité diélectrique dans la limite statique. La composante parallèle $\varepsilon_{||}$ (= $(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$) de la permittivité de l'eau confinée dans le C-S-H dépend de la taille des pores, avec un comportement d'eau libre pour les distances inter-feuillets dépassant environ 6 nm (environ 5 nm si l'épaisseur de la couche de solides est exclue) et une forte diminution de la permittivité diélectrique avec le confinement de l'eau. Ce résultat a été également observé par MASOUMI et al., 2019. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les molécules d'eau près des surfaces solides sont soumises à des forces qui entravent leur polarisation (un effet qui serait plus prononcé dans les systèmes hydrophiles comme le C-S-H). Nos résultats corroborent le fait que l'eau confinée dans C-S-H suit la réduction universelle de la réponse diélectrique observée pour d'autres fluides confinés entre des couches hydrophiles (SENAPATI et CHANDRA, 2001 ; ZHANG et al., 2013 ; MOTEVASELIAN et ALURU, 2020). A des fins de comparaison avec $\varepsilon_{||}$, nous avons également calculé la constante diélectrique de l'eau SPC/E rigide dans des conditions ambiantes (dans une simulation avec 900 molécules). Nous avons obtenu ε = 71,2 $\pm$ 2,11 (en accord avec d'autres simulations SPC/E dans la littérature (RAMI REDDY et BERKOWITZ, 1989 ; FUENTES-AZCATL et al., 2015 ; RINNE et al., 2014b)), ce qui est assez proche de la valeur expérimentale ε = 78,02 $\pm$ 0,20 (valeur interpolée pour T = 300 K à partir de l'étude expérimentale de GREGORY et CLARKE, 2005). À titre de comparaison, les valeurs numériques et expérimentales de l'eau libre sont représentées Fig. 3.4(A).

La réponse dans le plan parallèle $\varepsilon_{||}$ obtenue avec nos simulations peut être approximée à l'aide de l'expression suivante :

$$\varepsilon_{||} = \varepsilon_{inf} \exp\left(-\frac{d - B}{h_{charac}}\right) \tag{3.11}$$

où ε_{inf} est la constante diélectrique de l'eau libre calculée par les simulations en DM (=71,2), d est a distance inter-feuillets, B = 7,1 Å est un décalage de la distance inter-feuillets et h_{charac}

= 20 Å est la distance caractéristique au-dessous de laquelle la réponse diélectrique de l'eau confinée dépend de la taille des pores. Quand $d \gg h_{charac}$, la réponse diélectrique statique du C-S-H s'approche de celle de l'eau libre. MASOUMI et al., 2019 ont utilisé une expression similaire afin de d'approximer leurs résultats. Ils ont obtenu un h_{charac} du même ordre de grandeur (13,22 Å). Soulignons que ces auteurs ont utilisé un modèle d'eau rigide SPC, lequel est connu pour donner une constante diélectrique plus faible que le modèle d'eau rigide SPC/E, qui, lui-même, sous-estime la constante diélectrique de quelques unités en termes de permittivité relative. Pour la même température, ces auteurs ont obtenu une réponse statique $\varepsilon_{||} = 64$ pour l'eau libre.

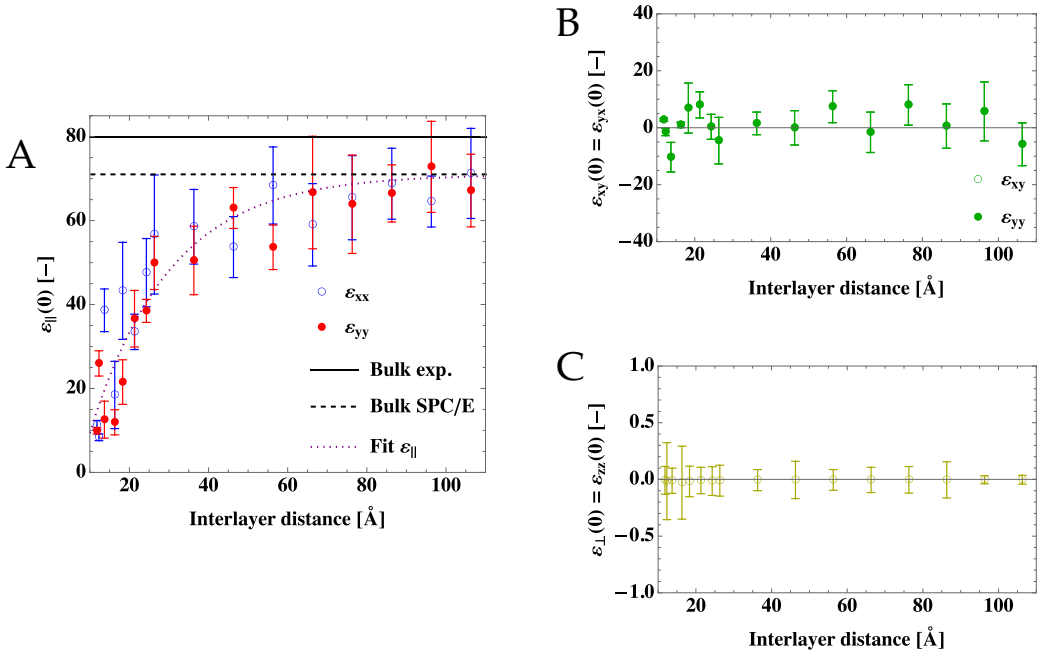

FIGURE 3.4 • Tenseur de permittivité dielectrique du C-S-H à l'échelle moléculaire en fonction de la distance inter-feuillets d : composantes (A) parallèles ε_{xx}, ε_{yy}, (B) hors diagonale $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}$, (C) perpendiculaire $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz}$.

Nos résultats suggèrent un certain degré d'anisotropie de la réponse parallèle $\varepsilon_{||}$, en particulier pour les distances inter-feuillets inférieures à 25 Å. Des approximations indépendantes de ε_{xx} et ε_{yy} en utilisant l'Eq. 3.11 donnent des résultats similaires (avec des coefficients de détermination de $R^2 = 0{,}845$ et $R^2 = 0{,}922$, respectivement). En tenant compte de la variabilité/incertitude associée aux résultats de la DM, l'approximation $\varepsilon_{||} \approx \varepsilon_{xx} \approx \varepsilon_{yy}$ apparaît raisonnable.

Sur la Fig. 3.4(B) on peut observer que la composante hors-diagonale $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}$ fluctue

autour de 0. La Fig. 3.4(C) montre que les valeurs de la composante perpendiculaire $\varepsilon_\perp$ sont négligeables, comme observé dans FROLTSOV et KLAPP, 2007. Ce qui montre une orientation préférentielle des molécules d'eau dans le plan parallèle. Enfin, ces résultats sont en accord avec la forme du tenseur diélectrique de l'Eq. 3.5.

2.4 Réponse diélectrique dépendante de la fréquence

La Fig. 3.5 représente les fonctions de corrélation de polarisation des molécules d'eau dans les pores du C-S-H, telles qu'elles ont été obtenues par les simulations en DM. Les fonctions relatives à chaque distance inter-feuillets sont décalées de 50 unités vers le haut pour des raisons de lisibilité (la ligne grise horizontale marque le zéro pour chaque courbe). Les lignes fines représentent ±, un écart-type calculé sur les sept trajectoires considérées.

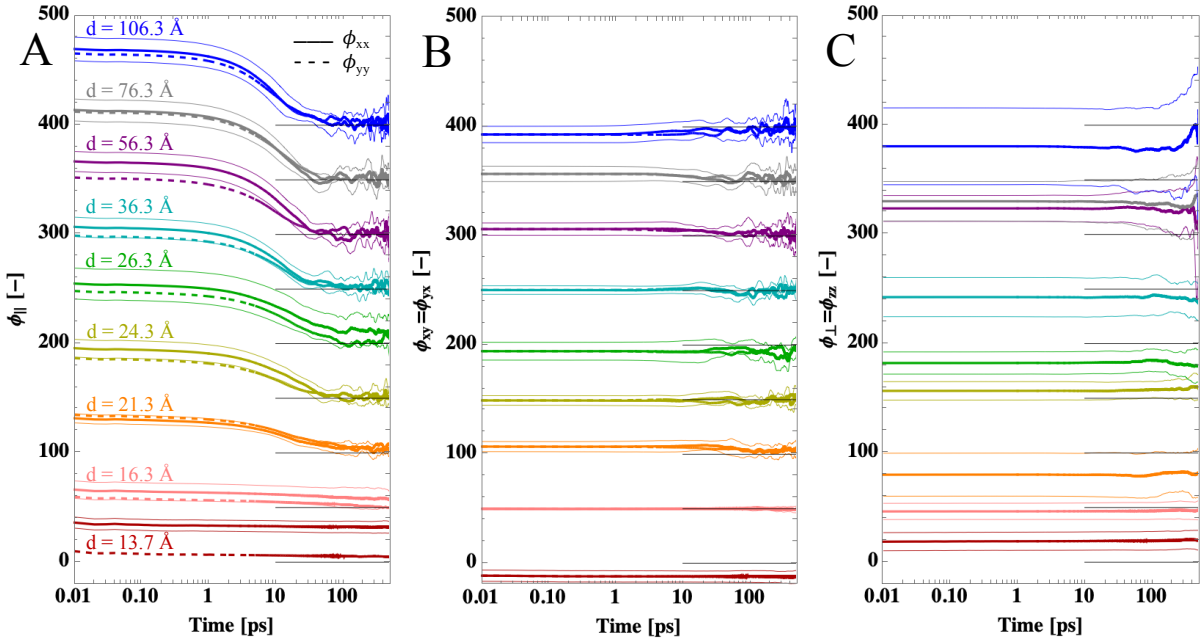

FIGURE 3.5 • Fonctions de corrélation de polarisation de l'eau dans le C-S-H pour différentes distances inter-feuillets : composantes (A) parallèles ϕ_{xx} (ligne pleine), ϕ_{yy} (ligne pointillée), (B) hors diagonale $\phi_{xy} = \phi_{yx}$, et (C) perpendiculaire $\phi_\perp = \phi_{zz}$.

La principale contribution à la réponse diélectrique provient des composantes parallèles $\phi_{xx}(t)$ et $\phi_{yy}(t)$. On observe que l'augmentation du confinement diminue significativement la valeur statique (en accord avec la Fig. 3.4) et augmente le temps de relaxation (c.a.d. que les fonctions de corrélation deviennent nulles à des échelles de temps plus grandes). Les valeurs de la composante hors diagonale $\phi_{xy}(t) = \phi_{yx}(t)$ et de la composante perpendiculaire

$\phi_{\perp}(t)$ indiquent des réponses négligeables en fonction de la fréquence, comme observé sur la réponse statique (voir section 2.3).

La Fig. 3.6 représente la permittivité de l'eau confinée dans le C-S-H en fonction de la fréquence. Le calcul a été réalisé en intégrant les fonctions de corrélation dans l'Eq. 3.4. Comme indiqué en section 2.2, on ajuste les composantes parallèles $\phi_{xx}(t)$ et $\phi_{yy}(t)$ à l'aide des Eqs. 3.9 et 3.10 pour s'affranchir du bruit dans les résultats de DM et gagner en précision et en efficacité dans le calcul des intégrales de l'équation 3.4. Les deux profils de permittivité obtenus $\varepsilon_{Deb}(f)$ et $\varepsilon_{Poly}(f)$ sont représentés dans la Fig. 3.6, ainsi que la réponse isotrope de l'eau libre fournie par les valeurs expérimentales selon BUCHNER et al., 1999 et les valeurs de simulation utilisant l'eau SPC/E selon RINNE et al., 2014b. Les fonctions relatives à chaque distance inter-feuillets sont décalées de 50 unités vers le haut pour des raisons de lisibilité (la ligne grise horizontale marque le zéro pour chaque courbe) ; les valeurs de l'eau $bulk$ sont décalées de 500 unités vers le haut.

Concernant la partie imaginaire, nous pouvons voir que la fréquence de relaxation diminue à mesure qu'augmente la distance entre les feuillets. Ce qui montre que les fréquences de relaxation de l'eau liée sont inférieures à celles de l'eau libre, comme le suggère DOBSON et al., 1985. La fréquence de relaxation f_{relax} étant l'inverse du temps de relaxation $\tau = 1/(2\pi f_{relax})$, on a $\tau_{eau-liée} > \tau_{eau-libre}$. En effet, plus l'eau est confinée, plus le mouvement de ces molécules est retreint, ce qui fait que leur relaxation, une fois que le champ électromagnétique n'est plus appliqué, prend plus de temps (voir la section 4.1 du Chapitre 1 pour l'explication du sens physique du temps de relaxation).

Les Fig. 3.6(C) et (F) illustrent la différence $\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}$ pour les parties réelles et imaginaires, quantifiant ainsi la possible anisotropie dans la réponse du plan parallèle. Toujours pour quantifier l'anisotropie, on calcule l'erreur $e_{ani} = \int_0^{\infty} |\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}| df / \int_0^{\infty} \varepsilon_{bulk} df$, en prenant comme référence la réponse de l'eau libre. Avec cette définition, la difference en termes d'anisotropie est de l'ordre de 34 % pour d = 13,7 Å, et varie entre 3 % et 22 % pour les autres distances inter-feuillets ; elle est plus prononcée dans la gamme 1-10 GHz pour les distances inter-feuillets supérieures à 25 Å et dans la gamme 0-1 GHz pour des pores plus petits. L'anisotropie peut également être évaluée à partir de la Fig. 3.5, où l'on peut voir que pour des distances inter-feuillets > 13,7 Å le spectre de $\phi_{yy}(t)$ se situe dans les limites $\phi_{xx} \pm$ l'écart type, sauf pour d = 56,3 Å.

Il est intéressant d'approximer la réponse diélectrique microscopique obtenue avec ces

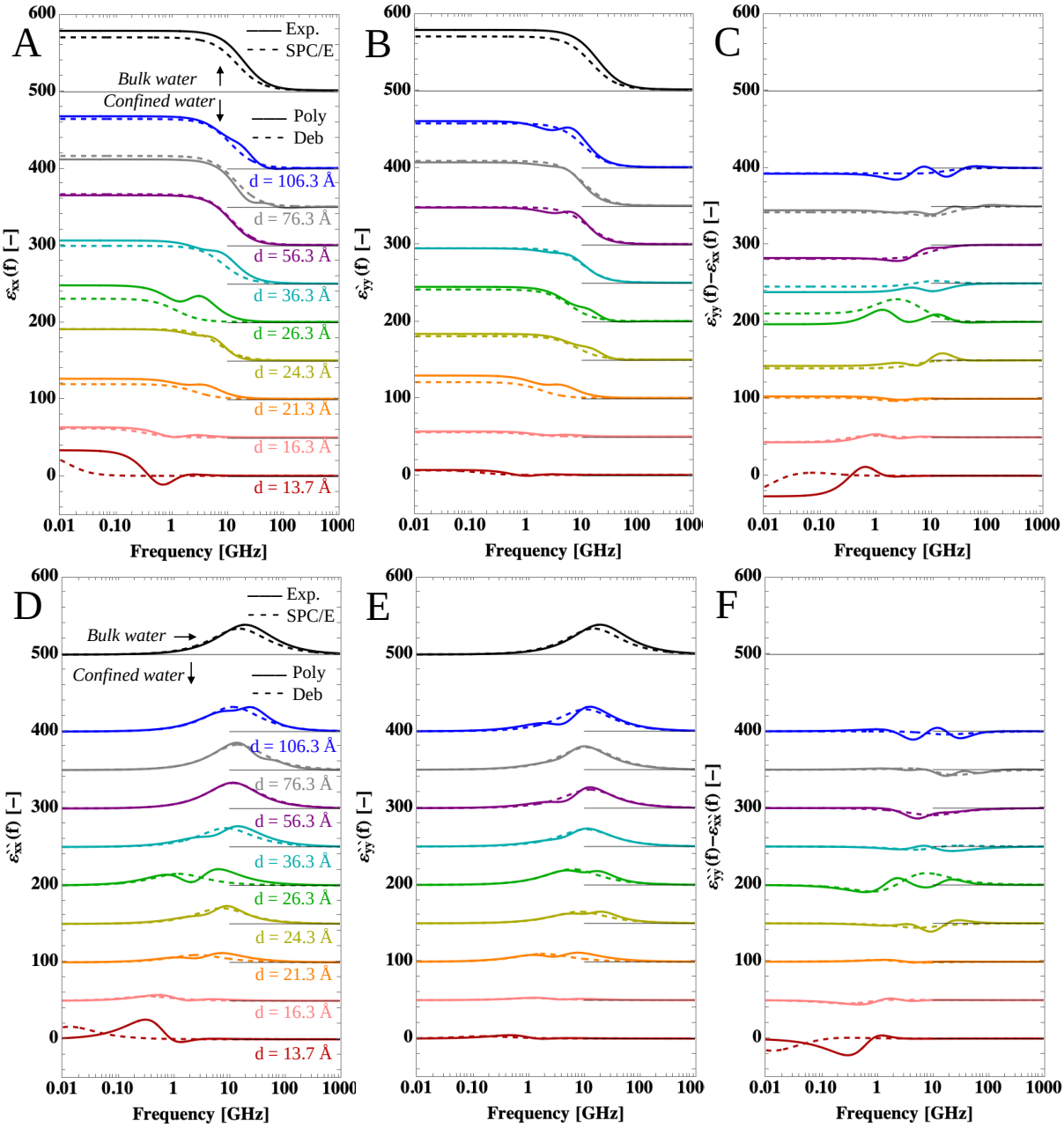

FIGURE 3.6 • Permittivité diélectrique de l'eau confinée dans le C-S-H en fonction de la fréquence : (A) et (B) partie réelle, (D) et (E) partie imaginaire, (C) et (F) anisotropie.

simulations DM à des modèles analytiques, soit des modèles de relaxation diélectrique standards, soit au modèle polynomial. On constate, comme attendu, que $\varepsilon^{Deb}(f)$ présente un profil de relaxation de type Debye ; par contre, $\varepsilon^{Poly}(f)$ présente quant à elle des oscillations dépourvues de signification physique. On constate notamment qu'autour de 1 GHz la partie réelle de ε^{Poly} présente des valeurs négatives pour $d = 13{,}7$ Å dans la direction xx, alors que la permittivité diélectrique des matériaux courants (y compris diélectriques) est généralement

positive (FAN et al., 2021). Néanmoins, la fonction polynomiale (Eq. 3.10) est en meilleure adéquation avec $\phi_{xx}(t)$ et $\phi_{yy}(t)$, que la fonction Debye (voir Annexe A.1). C'est pourquoi, pour la suite de la démarche, c'est elle que nous choisissons d'utiliser $\varepsilon^{Poly}(f)$.

Nous pouvons nous servir des résultats précédents pour déduire les variations de la réponse diélectrique complexe en fonction de la taille des pores dans le C-S-H. Le modèle de relaxation dit Cole-Cole (COLE et COLE, 1941), qui est l'un des plus utilisés, permet d'approximer correctement $\varepsilon^{Poly}(f)$. L'expression analytique du modèle Cole-Cole est la suivante :

$$\varepsilon_r^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{cc} - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f \tau_{cc})^{1-\alpha_{cc}}} \tag{3.12}$$

où ε_{cc} et ε_∞ sont respectivement la permittivité diélectrique statique et la permittivité diélectrique à fréquence infinie, τ_{cc} le temps de relaxation et α_{cc} un exposant dont la valeur est comprise entre 0 et 1 (avec α_{cc} = 0 correspondant à un modèle de Debye). Pour ε_{cc} , nous avons fixé les valeurs de la réponse statique obtenues dans la section 2.3 en utilisant l'Eq. 3.11 ; ε_∞ est pris égal à 1, puisque les champs de force utilisés dans les simulations DM n'incluent pas la polarisation atomique (HONORIO et al., 2020a). Les paramètres α_{cc} et τ sont déterminés à partir du modèle Cole-Cole pour approximer $\varepsilon^{Poly}(f)$. Le modèle Cole-Cole ne permet pas d'approximer les valeurs négatives ni les bosses observées sur le spectre diélectrique $\varepsilon^{Poly}(f)$. Il y a un bon accord entre $\varepsilon^{Poy}(f)$ et le le modèle Cole-Cole, tant pour la partie réelle que pour la partie imaginaire (voir Annexe B.2).

La Fig. 3.7 illustre les variation des paramètres du modèle Cole-Cole τ_{cc} et α_{cc} en fonction des distances inter-feuillets. L'estimation de ces paramètres a été faite à l'aide des expressions suivantes :

$$\tau_{cc} = A \exp\left(-\frac{d - A_0}{h^P_{charac}}\right) + \tau_{inf} \tag{3.13}$$

$$\alpha_{cc} = -A_1\{1 - \exp\left[-A_2(d - A_3)\right]\}^2 + A_4 \tag{3.14}$$

avec d distance inter-feuillets, h^P_{charac} = 2,90 Å distance caractéristique, τ_{inf} = 14 ps valeur vers laquelle convergent les données. A, A_0, A_1, A_2, A_3 et A_4 sont des coefficients identifiés, leurs valeurs sont données dans le tableau 3.1.

Les paramètres τ_{cc} et α_{cc} de l'eau libre issus de l'étude expérimentale de BUCHNER et al., 1999 et des simulations SPC/E de RINNE et al., 2014b sont également illustrés Fig. 3.7. Moins l'eau est confinée, plus son temps de relaxation diminue et tend vers la valeur de l'eau libre,

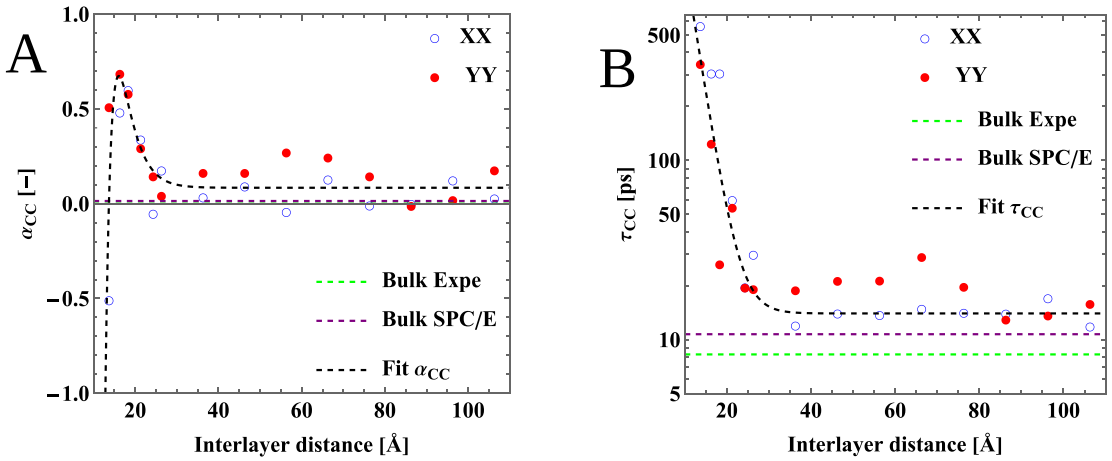

FIGURE 3.7 • Variations en fonction des distances inter-feuillets des paramètres Cole-Cole de l'eau confinée dans le C-S-H à l'échelle moléculaire (A) α_{cc} et (B) τ_{cc}.

TABLE 3.1 • Coefficients identifiés des équations d'approximation des paramètres α_{CC} et τ_{CC}.

Coefficients	Valeurs
A [ps]	12655
A_0 [Å]	3,33
A_1 [-]	0,589
A_2 [1/Å]	0,307
A_3 [Å]	16,046
A_4 [-]	0,673

comme expliqué précédemment. Ainsi, le temps de relaxation de l'eau liée (confinée) est supérieur à celui de l'eau libre.

Enfin, les Eqs. 3.11, 3.13 et 3.14 seront utilisées comme données d'entrée dans le modèle micromécanique visant à estimer la réponse diélectrique à l'échelle du gel C-S-H.

3 Echelle du gel de C-S-H

3.1 Passage de l'échelle moléculaire à l'échelle du gel de C-S-H

La Fig. 3.8 illustre la stratégie multi-échelle utilisée afin d'estimer la permittivité diélectrique du gel de C-S-H. À l'échelle moléculaire, la réponse diélectrique de l'eau confinée dans le C-S-H est calculée pour des distances inter-feuillets d allant de 11,8 à 106,3 Å (voir section 2). Ces résultats sont utilisés comme données d'entrée dans un modèle micromécanique permettant d'estimer la réponse diélectrique du gel de C-S-H pour plusieurs compacités η.

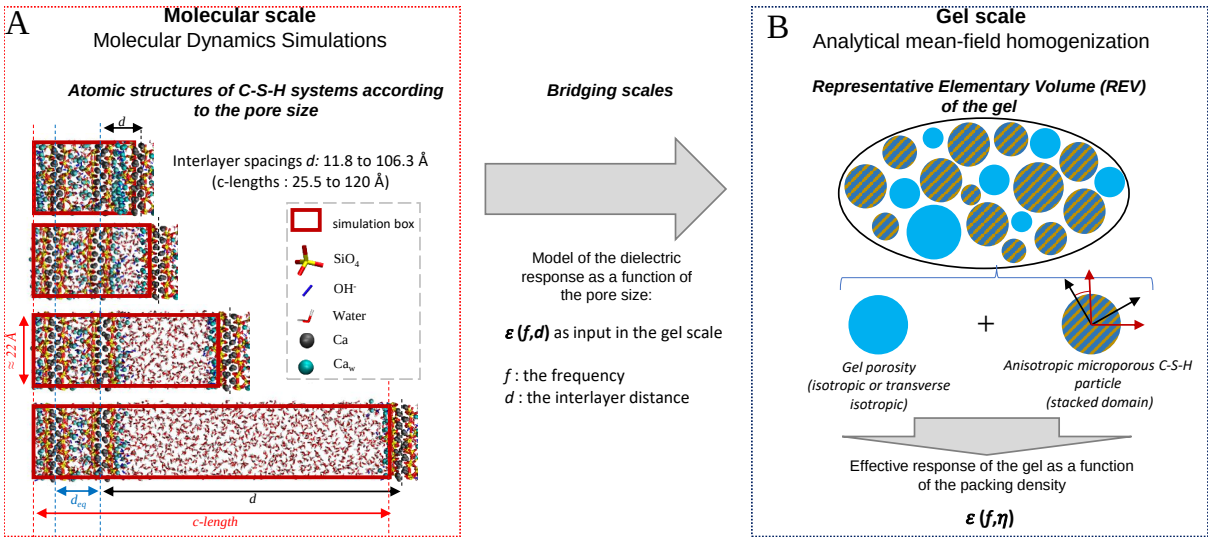

FIGURE 3.8 • Stratégie multi-échelle adoptée pour estimer $\varepsilon_r^*(f)$ du gel de C-S-H.

Dans la représentation microstructurelle du gel de C-S-H adoptée (Fig. 3.8 (B)), nous supposons qu'il est composé de deux phases : les particules solides microporeuses et la porosité du gel. La première phase est représentée comme une inclusion isotrope transverse composée de feuillets de C-S-H empilés selon l'espacement basal d'équilibre d_{eq} = 13,7 Å, qui devrait être la configuration la plus répandue dans les domaines de corrélation translationnelle et rotationnelle des feuillets de C-S-H (HONORIO et al., 2021). La porosité du gel peut également être considérée comme présentant un comportement isotrope transverse ou isotrope. Diverses conventions sont utilisées dans la littérature pour classer les différents types de porosité dans les C-S-H en fonction de leurs tailles. ABDOLHOSSEINI QOMI et al., 2021 considèrent que la taille de la porosité du gel est comprise entre 0,5 nm et 8 nm, tandis que NGUYEN-TUAN et al., 2020 la définissent comme étant comprise entre 1,5 nm et 10 nm. JENNINGS, 2008 a proposé deux tailles de pores caractéristiques pour la porosité des gels

C-S-H à partir de données expérimentales de SAXS (*Small-angle X-ray scattering*) : les petits pores du gel [1-3 nm] et les grands pores du gel [3-12 nm]. Nous décidons d'adopter quatre diamètres de pores couvrant la gamme typique des tailles de pores de gel : 2, 3, 4 et 10 nm.

Ainsi, nous utilisons comme données d'entrée les informations obtenues à partir de simulations moléculaires concernant les distances inter-feuillets de 1,37 nm (= d_{eq}) pour les particules solides microporeuses et de 2, 3, 4 et 10 nm pour le pore du gel. En raison de la dépendance de la réponse diélectrique de l'eau au confinement, chaque taille de pore présente un comportement distinct, cette taille peut être traitée comme un "constituant" individuel du matériau dans le processus d'homogénéisation. Différentes tailles de pores de gel peuvent facilement être testées. Dans cette optique, nous fournissons dans ce qui suit des expressions correspondant au comportement à l'échelle moléculaire, ainsi qu'un schéma d'homogénéisation.

3.2 Modèle micromécanique

Nous utilisons des schémas micromécaniques analytiques afin d'estimer la permittivité diélectrique du gel de C-S-H, comme cela a été fait pour ses propriétés de transport de masse (HONORIO et al., 2022 ; HONORIO, 2024). Par analogie mathématique, la formule d'homogénéisation de la diffusivité et des conductivités (thermique et électrique) peut également être utilisée pour estimer la permittivité diélectrique (TORQUATO, 2002).

La formule suivante permet d'estimer la permittivité diélectrique effective d'un matériau hétérogène macroscopiquement isotrope composé de N ellipsoïdes (microscopiquement) anisotropes (e.g. TORQUATO, 2002) :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{hom} = \sum_{i=1}^{N} v_i \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{A}_i \tag{3.15}$$

où v_i, $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ et $\boldsymbol{A_i}$ sont respectivement la fraction volumique, le tenseur de permittivité diélectrique et le tenseur de localisation de la phase i. Le tenseur de localisation $\boldsymbol{A}$ peut être approximé en utilisant la stratégie proposée pour la conductivité thermique (HATTA et TAYA, 1985), inspirée de la solution d'Eshelby (ESHELBY, 1961) en élasticité. Nous adoptons le formalisme du schéma auto-cohérent (ou de Bruggeman), car il suppose que chaque constituant a le même statut, et que le milieu effectif lui-même sert de médiateur aux interactions entre chaque constituant (contrairement, par exemple, au modèle de Maxwell-Garnett qui exige qu'un constituant soit défini comme la matrice d'accueil, qui fonctionnera comme le princi-

pal médiateur de l'interaction entre les autres constituants inclusifs). Dans le cas d'inclusions elliptiques aléatoirement distribuées et orientées dans un volume élémentaire représentatif (VER), et sous l'hypothèse du schéma auto-cohérent, nous obtenons (HONORIO et al., 2022) :

$$\boldsymbol{A}_i^{SC} = \boldsymbol{A}_i^d (\sum_{r=1}^{N} v_r \boldsymbol{A}_r^d)^{-1} \approx \boldsymbol{A}_i \tag{3.16}$$

avec $\boldsymbol{A}_i^d = (\boldsymbol{I} + \boldsymbol{S}_i^E((\boldsymbol{\varepsilon}^{hom})^{-1}\boldsymbol{R}\boldsymbol{\varepsilon}_i\boldsymbol{R}^T - \boldsymbol{I}))^{-1}$ le tenseur de localisation dans le cas dilué, $\boldsymbol{R}$ la matrice de rotation, $\boldsymbol{I}$ la matrice d'identité et $\boldsymbol{S_i^E}$ les composantes du tenseur diagonal (de second rang) de type Eshelby (ESHELBY, 1961). En supposant que toutes les orientations des inclusions équiaxes ("sphériques") sont également possibles, l'expression de la permittivité diélectrique homogénéisée pour un matériau hétérogène biphasé composé de phases isotropes transverses est donnée par l'équation implicite suivante :

$$\varepsilon^{hom} = \frac{\frac{7\eta_g\varepsilon_{\parallel,s}}{\varepsilon_{\parallel,s}+2\varepsilon^{hom}} + \frac{5\eta_g\varepsilon_{\perp,s}}{\varepsilon_{\perp,s}+\varepsilon^{hom}} - \frac{7(1-\eta_g)\varepsilon_{\parallel,g}}{\varepsilon_{\parallel,g}+\varepsilon^{hom}} - \frac{5(1-\eta_g)\varepsilon_{\perp,g}}{\varepsilon_{\perp,g}+2\varepsilon^{hom}}}{\frac{7\eta_g}{\varepsilon_{\parallel,s}+2\varepsilon^{hom}} + \frac{5\eta_g}{\varepsilon_{\perp,s}+2\varepsilon^{hom}} - \frac{7(1-\eta_g)}{\varepsilon_{\parallel,g}+2\varepsilon^{hom}} - \frac{5(1-\eta_g)}{\varepsilon_{\perp,g}+2\varepsilon^{hom}}} \tag{3.17}$$

où $\varepsilon_{\parallel,p} = \varepsilon_{x,p} = \varepsilon_{y,p}$, $\varepsilon_{z,p} = \varepsilon_{\perp,p}$ les indices $_{,s}$ et $_{,g}$ désignent respectivement la particule solide de C-S-H et la porosité du gel, η_g représente la compacité du gel de C-S-H. L'Eq. 3.17 peut être écrite sous une forme explicite, mais le résultat est trop long pour être rapporté ici. Parmi les différentes solutions de cette équation, nous n'utilisons que celle qui donne des valeurs non-complexes positives pour la réponse statique. Cette même solution est utilisée dans le calcul des spectres complexes complets. Cette formulation générale permet de tenir compte de l'anisotropie de la réponse diélectrique au niveau de la porosité du gel. Nous discuterons de l'importance de cette caractéristique dans la section 3.3.

3.3 Réponse diélecrique du gel de C-S-H

Les composantes statique et variable du gel de C-S-H sont estimées à l'aide de l'Eq. 3.17, conformément à la représentation du gel de C-S-H détaillée dans la section 3.1. Dans tous les cas, les particules solides microporeuses sont représentées comme des inclusions isotropes transverses avec des feuillets empilés selon l'espacement basal d'équilibre d_{eq} = 13,7 Å. Dans le cas de la porosité du gel, deux configurations sont considérées :

— Une réponse 2D (comme dans l'Eq. 3.5) avec $\varepsilon_{x,g}(f) = \varepsilon_{y,g}(f) = \varepsilon_{||,g}(f)$ et $\varepsilon_{z,g}(f) = 0$

— Une réponse isotropique avec $\varepsilon_{x,g}(f) = \varepsilon_{y,g}(f) = \varepsilon_{z,g}(f)$

Lors de l'hydratation le gel de C-S-H se densifie jusqu'à atteindre une compacité maximale (MULLER et al., 2012). Deux types de C-S-H sont alors définis selon les compacités qu'ils atteignent : (i) le C-S-H à basse densité (*Low Density*-LD) avec une compacité η = 0,64 et (ii) le C-S-H à haute densité (HD) avec une compacité η = 0,74 (JENNINGS, 2008). La Fig. 3.9 illustre la réponse statique du gel de C-S-H $\varepsilon_{gel}(0)$ en fonction de la compacité η. Les cercles pleins et creux à η = 0,64 et η = 0,74 représentent les permittivités statiques des C-S-H LD et HD, respectivement. Les valeurs de la réponse statique des C-S-H LD et HD pour les cas 2D et isotropes sont résumées dans le tableau 3.2. Dans l'application de notre version généralisée du schéma de Bruggeman (tenant compte de l'anisotropie locale), les deux phases contribuent à la réponse : à basse densité, la porosité du gel (comportement approximativement similaire à celui de l'eau libre avec une réponse statique proche de 70) domine, tandis qu'à haute densité, le comportement microporeux domine (avec une réponse statique proche de 10 - voir Fig. 3.4(A)). Les simulations dans les cas 2D ou isotrope donnent des réponses différentes, comme on peut le voir sur la même figure dans la comparaison pour les pores de gel. Quelque soit les hypothèses de modélisation, nos valeurs sont supérieures à celle de GUIHARD et al., 2020a, qui donnent une permittivité de C-S-H égale à 4,8. Dans cette référence, cette valeur est obtenue par une analyse inverse de données expérimentales dans la gamme de fréquences [100 MHz — 1 GHz], en supposant que le gel de C-S-H présente une réponse diélectrique constante sur cette gamme. Nos résultats font quant à eux apparaître une certaine dépendance à la fréquence dans le C-S-H, même dans cette gamme de fréquence relativement basse, et ce en raison de la contribution des pores inter-feuillets, comme nous le verrons plus loin.

TABLE 3.2 • Permittivités statiques des C-S-H LD et HD. Un comportement 2D ou isotrope est supposé pour les configurations de porosité du gel.

	configuration	d_g = 2 nm	d_g = 3 nm	d_g = 4 nm	d_g = 10 nm
$\varepsilon_{gel}(0)$ (LD)	2D	8,75	9,86	10,40	11,08
$\varepsilon_{gel}(0)$ (HD)	2D	8,30	9,03	9,36	9,77
$\varepsilon_{gel}(0)$ (LD)	Iso	15,14	18,20	19,87	22,14
$\varepsilon_{gel}(0)$ (HD)	Iso	12,72	15,58	15,53	16,77

La Fig. 3.10 montre la dépendance en fréquence de la réponse diélectrique du gel de C-S-H. Elle illustre les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon_{gel}(f)$ pour les configurations 2D

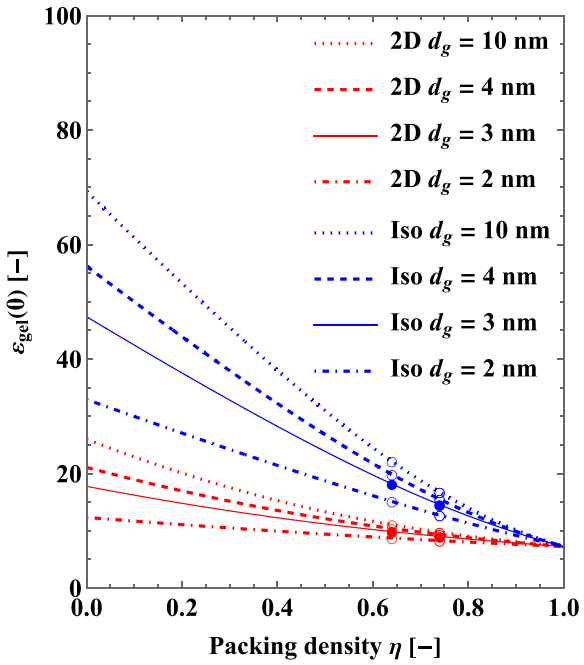

FIGURE 3.9 • Réponse statique du gel de C-S-H en fonction de la compacité.

et isotrope en fonction de la compacité (allant de 0,1 à 1) et pour les quatre tailles de pores caractéristiques du gel considérées ici (2, 3, 4 et 10 nm). Les graphiques pour chaque compacité sont décalés vers le haut de 10 unités dans Fig. 3.10(A) et de 50 unités dans Fig. 3.10(B), toujours pour des raisons de lisibilité.

On observe que la réponse diélectrique à l'échelle du gel dépend de la taille des pores de gel considérée d_g. La réponse diélectrique du gel de C-S-H est approximée à l'aide d'un modèle de Cole-Cole. Comme à l'échelle moléculaire, nous fixons les valeurs de la réponse statique (Fig. 3.9) pour ε_{cc} . Les variations des deux paramètres de Cole-Cole restants (α_{cc} et τ_{cc}) en fonction de la compacité et pour plusieurs d_g sont illustrées Fig. 3.11. Le comportement du système avec des pores > 2 nm présente la même tendance. Par conséquent, α_{cc} et τ_{cc} présentés pour d_g = 4 nm sont également valables pour les gels à pores moyens ou larges, ce qui explique que les systèmes avec d_g > 2 nm aient une fréquence de relaxation distincte de celle du système avec d_g = 2 nm (Partie imaginaire de la Fig. 3.10). Néanmoins, la réponse statique à d_g = 10 nm présente des valeurs plus élevées qu'à d_g = 4 nm (Fig. 3.9), ce qui induit des différences au niveau de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence (Fig. 3.10). Le tableau en annexe B présente α_{cc} et τ_{cc} des C-S-H LD et HD.

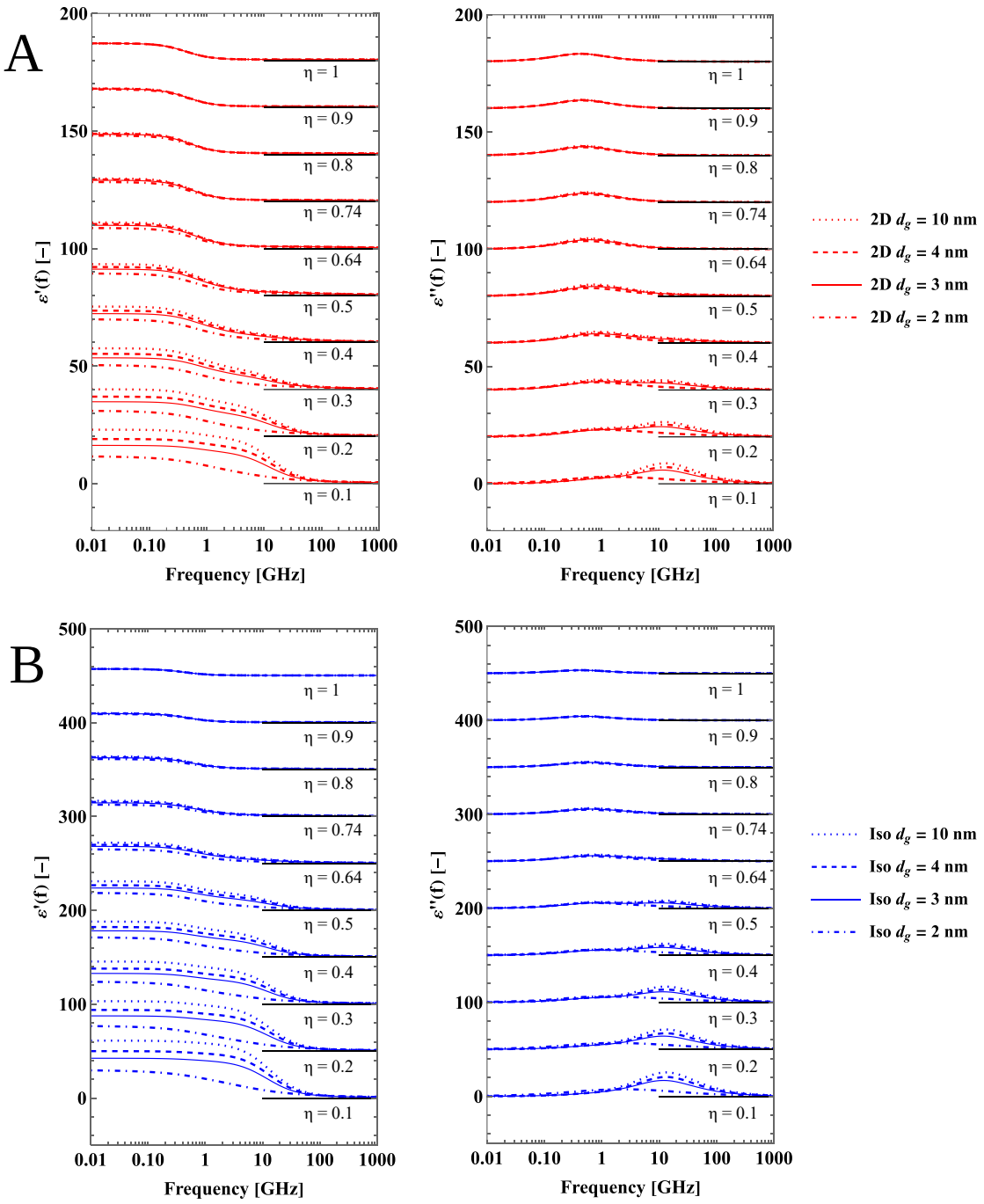

FIGURE 3.10 • Réponse diélectrique du gel de C-S-H en fonction de la fréquence pour plusieurs compacités : (A) comportement 2D et (B) comportement isotrope de la porosité du gel.

Enfin, selon DE LUCA et al., 2016, l'eau confinée a un comportement anisotrope ($\varepsilon_{||} \neq \varepsilon_{\perp}$) dans des pores allant jusqu'à 100 nm. Les auteurs ont étudié la réponse diélectrique des molécules d'eau confinées entre des surfaces hydrophobes, sous l'influence de champs électriques externes. Le comportement de l'eau confinée dépend en général de la nature de la

surface "confinante". Certains auteurs affirment cependant que la nature des surfaces entre lesquelles les molécules d'eau sont confinées a peu d'influence sur la réponse diélectrique (ZHANG et al., 2013). Ainsi, il est possible de supposer que $\varepsilon_{||} \neq \varepsilon_{\perp}$ dans la porosité du gel de notre système hydrophile. Nous considérons donc le cas 2D comme le plus pertinent.

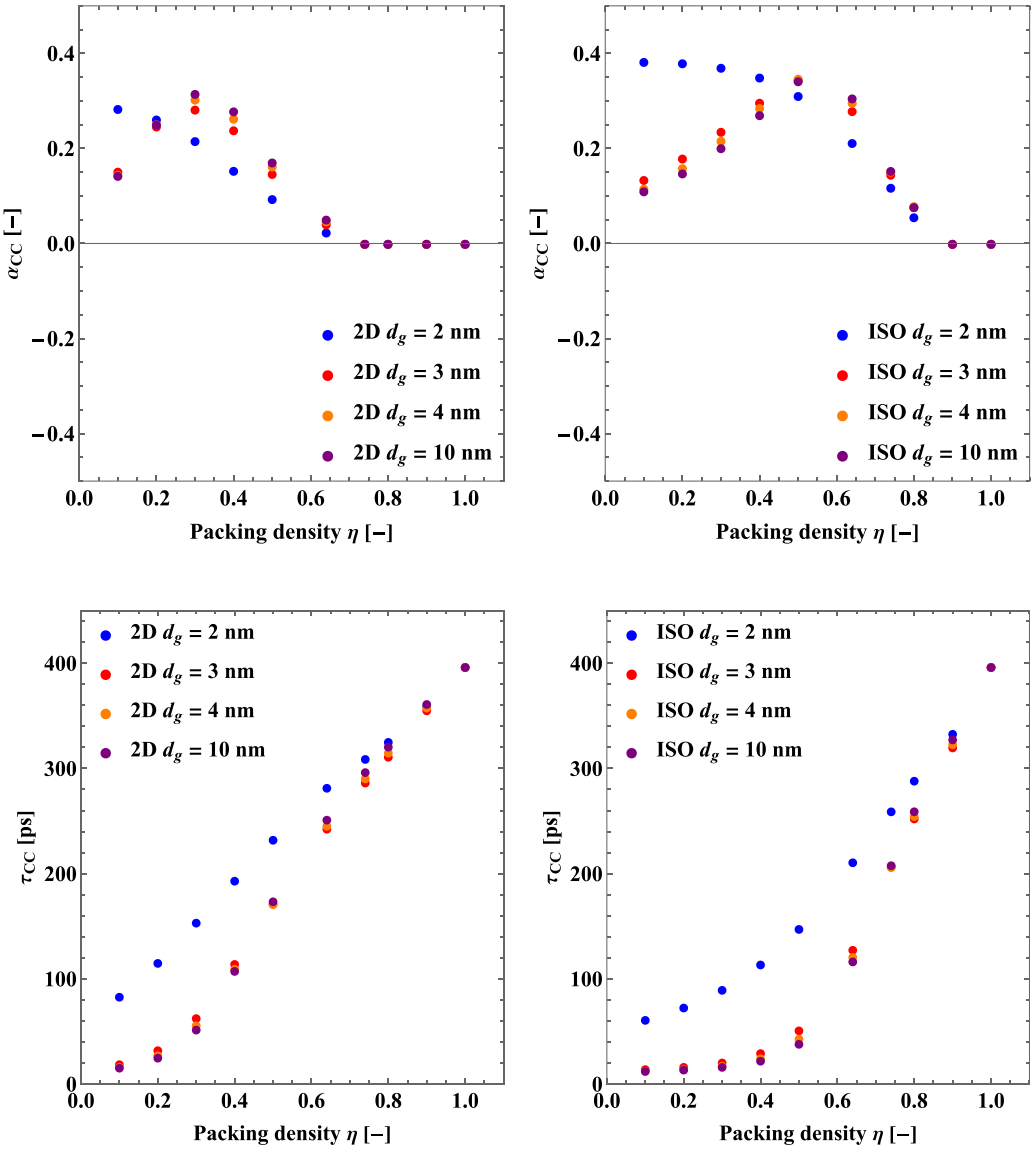

FIGURE 3.11 • Variations des paramètres α_{cc} et τ_{cc} du gel de C-S-H en fonction de la compacité η.

4 Echelle de la pâte de ciment

4.1 Loi d'homogénéisation

Dans cette partie, le but recherché est de prédire la permittivité de la pâte de ciment $\varepsilon^*_{r,PDC}$ en fonction de son degré d'hydratation α. Pour cela, nous optons pour un modèle mécanistique, multi-échelle, basé sur le formalisme de Bruggeman (auto-cohérent). Comme pour le gel de C-S-H, nous adoptons le formalisme de Bruggeman pour la pâte de ciment, car chaque phase constituante a le même statut, aucune ne servant d'hôte aux autres. Ce choix est en effet approprié pour la description des changements de propriétés au jeune âge, comme discuté, par exemple, dans HONORIO et al., 2020b. Durant son hydratation la pâte de ciment passe d'une phase fluide complexe, avant la prise, à une phase solide après. La phase de percolante (matrice) change, en raison de l'hydratation, d'un liquide à une matrice solide composée principalement de C-S-H. De ce fait, une morphologie polycristalline sans matrice définie est bien adaptée pour représenter l'échelle de la pâte de ciment lors de son hydratation. Dans cette configuration polycristalline, pour un matériau hétérogène macroscopiquement isotrope, constitué de N inclusions équiaxes isotropes distribuées de manière aléatoire dans un VER, la prédiction de la permittivité de la pâte de ciment avec le schéma auto-cohérent (ou Bruggeman) se fait à partir de l'équation implicite suivante :

$$\sum_{n=1}^{N} v_i(\alpha)\frac{\varepsilon^*_{r,i}-\varepsilon^*_{r,PDC}(\alpha)}{\varepsilon^*_{r,i}+2\varepsilon^*_{r,PDC}(\alpha)}=0 \tag{3.18}$$

avec N étant le nombre de phases dans la pâte de ciment, i l'indice relatif à une phase donnée, v_i sa fraction volumique et $\varepsilon^*_{r,i}$ sa permittivité intrinsèque.

4.2 Fractions volumiques

Le calcul des fractions volumiques des phases constituantes est réalisé en utilisant des modèles d'hydratation. Trois modèles sont considérés : (i) le modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946, (ii) le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016 et (iii) une modélisation thermodynamique en utilisant l'outil de simulation cemGEMS (KULIK et al., 2021).

Modèle de Powers et Brownyard : Dans ce modèle, quatre phases sont représentées dans le système : ciment anhydre (plus précisément le clinker), les hydrates, l'eau et l'air. Leurs fractions volumiques sont calculées en fonction du degré d'hydratation α et du rapport massique Eau/Ciment (E/C) :

$$v_{clinker}(\alpha, E/C) = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}}E/C} \tag{3.19}$$

$$v_{hydrates}(\alpha, E/C) = \frac{1,42\alpha\rho_{clinker}}{\rho_{hydrates}[1+\frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}}E/C]} \tag{3.20}$$

$$v_{eau}(\alpha, E/C) = \frac{\rho_{clinker}[E/C-0,42\alpha]}{\rho_{eau}[1+\frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}}E/C]} \tag{3.21}$$

$$v_{air}(\alpha, E/C) = 1 - v_{clinker} - v_{hydrates} - v_{eau} \tag{3.22}$$

où $\rho_{clinker}$, $\rho_{hydrates}$ et ρ_{eau} représentent les masses volumiques du clinker, hydrates et de l'eau respectivement. La Fig. 3.12 illustre l'évolution des fractions volumiques des phases calculées avec le modèle de Powers en fonction de α, pour un rapport E/C = 0,4.

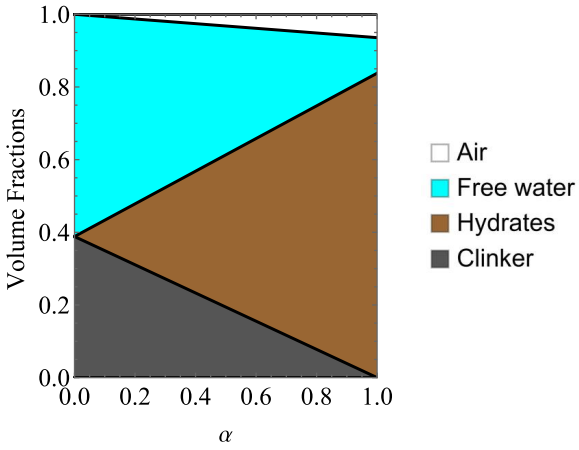

FIGURE 3.12 • Fractions volumiques des phases en fonction de α avec le modèle de Powers et Brownyard pour un rapport E/C = 0,4.

Modèle de Königsberger et al. : Ce modèle est une modification du modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946 avec une séparation des hydrates en C-S-H solide et portlandite (CH dans la notation cimentaire). De plus, contrairement au modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946, le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016 prend en compte la densification du gel de C-S-H

lors de l'hydratation (comme expliqué en 3.3), ceci est fait en considérant trois régimes pour la porosité du gel :

— Régime I : il couvre les premières heures après le mélange du ciment avec l'eau (malaxage). Il est caractérisé par une précipitation de plaquettes solides de C-S-H sur la surface du clinker, les porosités de gel ne sont pas encore formées.

— Régime II : il se produit quelques heures après le malaxage. Le gel de C-S-H commence à se développer de telle sorte que les pores du gel sont fermés.

— Régime III : à ce stade le C-S-H ne précipite qu'à l'intérieur des pores du gel. Le gel de C-S-H a complètement rempli la porosité capillaire.

Le passage d'un régime d'hydratation au suivant est marqué par des degrés d'hydratation de transition α_{1-2} et α_{2-3} tels que :

$$\alpha_{1-2} = 0,170 E/C \tag{3.23}$$

$$\alpha_{2-3} = 0,2022 E/C \tag{3.24}$$

Ainsi, les fractions volumiques des phases sont calculées comme suit :

$$v_{CH}(\alpha, E/C) = \frac{0,484\alpha}{1 + \frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} E/C} \tag{3.25}$$

$$v_{CSH}(\alpha, E/C) = \frac{1,105\alpha}{1 + \frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} E/C} \tag{3.26}$$

$$v_{gw} = \begin{cases} 0 & si \quad 0 \leqslant \alpha \leqslant \alpha_{1-2} \\ \dfrac{-0,799(E/C)^2 + 4,824\alpha(E/C) - 0,793\alpha^2}{(1 + 3,185E/C)(0,864(E/C) + 1,278\alpha)} & si \quad \alpha_{1-2} < \alpha < \alpha_{2-3} \\ \dfrac{\frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} E/C - 0,755\alpha}{1 + \frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} E/C} & si \quad \alpha_{2-3} \leqslant \alpha < 1 \end{cases} \tag{3.27}$$

$$v_{cw} = \frac{\frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} - 0,755\alpha}{1 + \frac{\rho_{clinker}}{\rho_{eau}} E/C} - v_{gw} \tag{3.28}$$

où v_{gw} et v_{cw} représentent les fractions volumiques de l'eau des pores de gel et de l'eau libre, respectivment. La fraction volumique du clinker reste la même que dans le modèle de Powers et est calculée avec l'Eq. 3.19. La Fig. 3.13 présente l'évolution des fractions volumiques des phases en fonction de α en utilisant le modèle de Königsberger et al., pour E/C = 0,4.

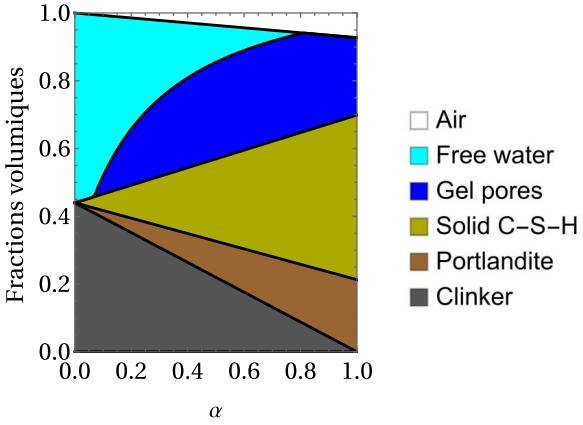

FIGURE 3.13 • Fractions volumiques des phases en fonction de α avec le modèle de Königsberger et al., pour E/C = 0,4.

Modélisation themodynamique : Les calculs d'équilibre thermodynamique sont basés sur la connaissance des données thermodynamiques (e.g. la solubilité, enthalpies, entropies et énergies libres, capacité calorifiques) de toutes les espèces solides, aqueuses et gazeuses qui peuvent se former dans un système chimique (KULIK et al., 2021). Dans ce travail, la modélisation thermodynamique est réalisée en utilisant l'outil de simulation cemGEMS (KULIK et al., 2021). Il permet de modéliser la réaction d'hydratation en couplant les deux modèles suivants :

— **Le modèle mP&K (*modified Parrot & Killoh*) (LOTHENBACH et al., 2008) :** Ce modèle a initialement été développé par PARROTT et KILLOH, 1984, et a été modifié par LOTHENBACH et al., 2008. Il permet de calculer les degrés de dissolution des phases du clinker, en fonction du temps, de la température, de la surface spécifique et de la composition du ciment.

— **un modèle d'équilibre thermodynamique** : Ce modèle suppose un équilibre thermodynamique entre la solution et les hydrates solides, il permet de décrire les types et quantités d'hydrates formés (KULIK et al., 2021). Pour cela, cemGEMS exécute le programme de minimisation de l'énergie libre de Gibbs GEMS, en utilisant les bases de données chimiques thermodynamiques PSI/Nagra et Cemdata18.

Dans le modèle mP&K modifié (LOTHENBACH et al., 2008), le taux d'hydratation R de chaque phase du clinker (C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF) est défini par trois équations représentant 3 processus. Le processus avec la valeur de R la plus faible à chaque instant t est considéré comme celui qui contrôle le taux d'hydratation de la phase considérée (KULIK et al., 2024) :

$$\begin{aligned}
&\text{Nucléation et croissance} \quad R_t = \frac{K_1}{N_1}(1-\alpha_t)(-ln(1-\alpha_t))^{1-N_1}\left(\frac{rh-0,55}{0,45}\right)^4 \frac{S_s}{385} e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})} \\
&\text{Diffusion} \quad R_t = \frac{K_2(1-\alpha_t)^{2/3}}{1-(1-\alpha_t)^{1/3}}\left(\frac{rh-0,55}{0,45}\right)^4 e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})} \\
&\text{Formation d'une couche d'hydratation} \quad R_t = K_3(1-\alpha_t)^{N_3}\left(\frac{rh-0,55}{0,45}\right)^4 e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

où K_1, N_1, K_2 et N_2 sont des coefficients empiriques, leurs valeurs sont données dans LOTHENBACH et al., 2008, rh est l'humidité relative (pour une hydratation en système fermé $rh = 1$). S_s est la surface spécifique en m^2/kg, E_a est l'énergie d'activation en J/mol, R est la constante des gaz parfait en $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$, T est la température du milieu en K, tandis que T_0 représente la température de référence (298 K). Enfin, α_t est le degré d'hydratation à l'instant t, il est calculé comme suit :

$$\begin{aligned}
&\text{Initiale} \quad \alpha_t = \alpha_{t-1} + \Delta t R_{t-1} \\
&\text{Pour } \alpha_{t-1}(\text{total}) > \alpha_{cr} \quad \alpha_t = \alpha_{t-1} + \Delta t R_{t-1}(1 + 3,333(\alpha_{cr} - \alpha_t))^4
\end{aligned} \tag{3.30}$$

où α_{t-1} (total) est la somme des degrés d'hydratation de toutes les phases du clinker à l'instant *t-1*, α_{cr} est le degré d'hydratation critique, il dépend du rapport E/C comme suit : $\alpha_{cr} = H.E/C$, où H est un coefficient empirique. Une fois le degré d'hydratation de chaque phase du clinker obtenu, le degré d'hydratation de la pâte de ciment est calculé comme suit :

$$\alpha_{PDC}(t) = \frac{\alpha_{C_3S} \times C_3S\% + \alpha_{C_2S} \times C_2S\% + \alpha_{C_3A} \times C_3A\% + \alpha_{C_4AF} \times C_4AF\%}{C_3S\% + C_2S\% + C_3A\% + C_4AF\%} \tag{3.31}$$

avec $C_3S\%$, $C_2S\%$, $C_3A\%$ et $C_4AF\%$, les fractions massiques des phases du clinker.

La Fig. 3.14 donne l'évolution des fractions volumiques des phases en fonction de α obtenues avec cemGEMS. La simulation a été réalisée pour (i) une température de 20°C, (ii) un ciment CEM I avec un rapport E/C = 0,4 et (iii) une hydratation de 417 jours pour laquelle α atteint une valeur de 0,87. La composition minérale du clinker donnée par défaut par cemGEMS a été gardée : 64,5 % de C_3S, 9,3 de % $C2S$, 7,4 de % C_3A et 7,8 % de C_4AF.

Comparées aux modèles de POWERS et BROWNYARD, 1946 et KÖNIGSBERGER et al., 2016, les simulations cemGEMS permettent d'obtenir une meilleure représentation de la composition avec (i) une séparation entre les composantes du clinker (C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF), (ii) la

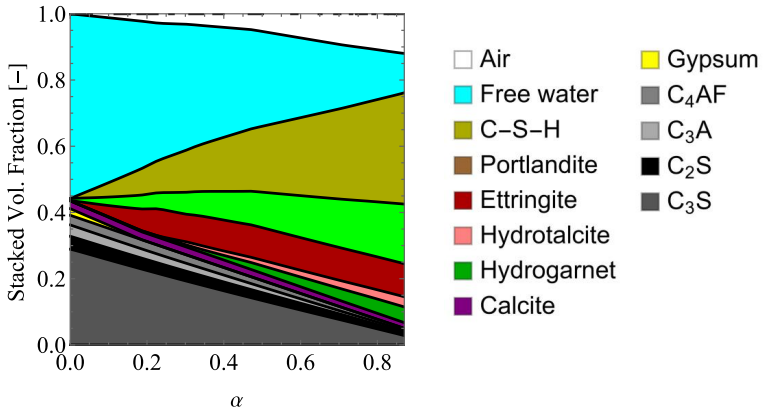

FIGURE 3.14 • Fractions volumiques des phases en fonction de α en utilisant cemGEMS pour un ciment de type CEM I avec un rapport E/C = 0,4.

prise en compte du gypse et d'autres phases (e.g. calcite) et (iii) une quantification d'autres hydrates (ettringite, portlandite, hydrogarnet et hydrotalcite), en plus du C-S-H. Par ailleurs, les modèles de POWERS et BROWNYARD, 1946 et KÖNIGSBERGER et al., 2016 ne prennent en compte les effets sur la réaction d'hydratation ni de la température, ni de la composition du ciment, ni de sa surface spécifique. Or, ces paramètres influencent la réaction de la manière suivante :

— Une augmentation de la température du milieu où se trouve la pâte de ciment engendre une accélération de l'hydratation (SCRIVENER et al., 2015a).

— Le remplacement d'une partie du clinker par minéraux dans la composition du ciment peut engendrer une accélération de l'hydratation (BERODIER et SCRIVENER, 2014). Ce phénomène est connu sous le nom de *Filler effect*.

— Une augmentation de la surface spécifique du ciment signifie une augmentation de la surface de contact avec l'eau, ce qui implique une accélération de l'hydratation.

La représentation du C-S-H dans cemGEMS est basé sur le modèle CSHQ (KULIK, 2011) inclus dans la base de données thermodynamique Cemdata18 (LOTHENBACH et al., 2019). Son rapport stœchiométrique H_2O/Si est approximativement égal à 3. Dans l'étude expérimentale de GAJEWICZ-JAROMIN et al., 2019 les auteurs ont estimé le rapport H_2O/Si du C-S-H via des données de résonance magnétique nucléaire. Les essais ont été réalisés sur une pâte de ciment avec un rapport E/C = 0,4. Pour une température de 20°C, ils ont trouvé que la teneur en eau du C-S-H sans eau de gel était de 2 par Si, alors que celle du C-S-H avec eau de gel était autour de 4 par Si à 28 jours et 90 jours d'hydratation.

4.3 Permittivités intrinsèques

L'approche multi-échelle adoptée (section 4.1) nécessite la connaissance des permittivités intrinsèques des phases constituantes. Or, ces dernières ne sont pas toutes connues. Aussi avons-nous estimé la permittivité du gel de C-S-H en fonction de la fréquence et pour une température de 300 K en nous servant d'une approche multi-échelle partant de l'échelle atomique (sections 2 et 3 de ce chapitre). La permittivité de l'air est quant à elle connue, elle ne dépend ni de la fréquence ni de la température et est égale à 1. Quant à la permittivité des pores capillaires du ciment et de la portlandite, nous avons utilisé les données de la littérature (KAATZE, 1989 ; GUIHARD et al., 2020a) :

Eau libre : La permittivité attribuée à l'eau libre est celle de l'eau pure issue de l'étude expérimentale de KAATZE, 1989. L'auteur a mesuré la permittivité de l'eau pure pour neuf températures comprises entre 0 et 50°C et dans une bande de fréquence comprise entre 1,1 et 57 GHz. Dans la même étude, la réponse de l'eau pure en fonction de la fréquence a été approximée en utilisant le modèle de relaxation de Debye :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f\tau)} \tag{3.32}$$

où ε_s et ε_∞ sont respectivement la permittivité diélectrique statique et la permittivité diélectrique à fréquence infinie, et où τ est le temps de relaxation. Ensuite, la dépendance des paramètres ε_s, ε_∞ et τ à la température T (en Kelvin) ont été décrites empiriquement par l'auteur au moyen des équations suivantes :

$$\varepsilon_s = 10^{1,94404 - 1,991\times10^{-3}K^{-1}(T-273,15K)} \tag{3.33}$$

$$\varepsilon_\infty = 5,77 - 2,75\times10^{-2}K^{-1}(T - 273,15K) \tag{3.34}$$

$$\tau = (3,745\times10^{-15}s)(1 + (7\times10^{-5}K^2)\times(T - 300,65K)^2 \times exp(2,2957\times10^3 K/T) \tag{3.35}$$

où K et s représentent les unités Kelvin et secondes. Il est important de souligner que l'eau libre présente dans les pores capillaires des matériaux cimentaires n'est pas de l'eau pure, c'est une solution ionique dont la composition change avec le veillissement du matériau (HONORIO et al., 2020a). La nature des ions et leurs concentration impactent la réponse

diélectrique de la solution porale. Ainsi, la permittivité statique pourrait varier de 80 au jeune âge (jusqu'à 1 jour) à 55 (après 20 jours d'hydratation) (HONORIO et al., 2020a). Néanmoins, en l'absence d'un modèle permettant d'obtenir la permittivité de la solution ionique en fonction du vieillissement, nous avons choisi de lui attribuer la permittivité de l'eau pure qui est constante en fonction du temps, étant donné qu'au jeune âge la permittivité de la solution ionique est proche de celle de l'eau pure.

Ciment anhydre et Portlandite : Dans GUIHARD et al., 2020a, des mesures diélectriques sur des poudres de ciment Portland anhydre (CEM I 52,5 N CE CP2 NF) et de portlandite ont été réalisées. Les réponses diélectriques obtenues dépendent de la manière dont les poudres de portlandite et de ciment sont tassées, i.e. la quantité d'air présente entre les grains solides de portlandite et de ciment. Afin d'isoler les contributions des grains solides à la réponse diélectrique des mélanges de portlandite + air et ciment + air, les auteurs ont estimé la porosité de chacun des mélanges, ce qui a permis d'avoir les fractions volumiques de l'air et des grains solides. Ensuite, une analyse inverse a été réalisée à l'aide du modèle de Bruggeman. En partant de la réponse des mélange, sachant que $\varepsilon_{air} = 1$ et connaissant les fractions volumiques de l'air et des grains solides, les permittivités de la portlandite solide et du ciment solide ont été estimées, donnant $\varepsilon_{CH} = 7{,}6 \pm 0{,}3$ et $\varepsilon_{ciment} = 9{,}1 \pm 0{,}3$; les deux réponses diélectriques étant constantes entre 100 MHz et 1 GHz.

Quant aux autres phases (ettringite, hydrotalcite...etc.), leurs permittivités sont inconnues. Par conséquent, nous choisissons de leur attribuer la permittivité du ciment.

5 Conclusion

L'approche multi-échelle adoptée permet (i) d'estimer la réponse diélectrique du C-S-H en fonction de la fréquence et de sa compacité, (ii) de proposer un modèle permettant de prédire la permittivité diélectrique d'une pâte de ciment ε_{PDC} en fonction de son degré d'hydratation α. Ce dernier nécessite la connaissance des fractions volumiques des phases constituantes et de leurs permittivités intrinsèques. La permittivité du gel de C-S-H estimée dans ce travail peut être utilisée comme donnée d'entrée afin de prédire la réponse diélectrique de la pâte de ciment. Les principaux enseignements que l'on peut tirer de l'étude présentée dans ce chapitre sont les suivantes :

Réponse diélectrique de l'eau confiné dans le C-S-H à l'échelle moléculaire : La réponse diélectrique statique de l'eau confinée dans le C-S-H diminue avec le confinement, confirmant que la réduction de la réponse diélectrique des fluides confinés (SENAPATI et CHANDRA, 2001; ZHANG et al., 2013; MOTEVASELIAN et ALURU, 2020; MASOUMI et al., 2019) est également valable dans le C-S-H. Pour des distances inter-feuillets supérieures à environ 6 nm, la réponse diélectrique parallèle au plan du pore $\varepsilon_{||}$ tend vers celle de l'eau libre. La composante parallèle de la permittivité diélectrique de l'eau confinée dans le C-S-H, qui dépend de la fréquence, est correctement approximée par un modèle de relaxation de type Cole-Cole dont les paramètres dépendent de la taille des pores. Les résultats de la réponse diélectrique de l'eau confinée en fonction de la taille des pores sont également instructifs, car ils montrent que les pores inter-feuillets se comportent différemment des pores de gel. L'eau dans les pores inter-feuillets présente une constante diélectrique environ 7 fois inférieure à celle de l'eau libre (mais cette valeur reste supérieure à celle généralement rapportée pour les phases cristallines tels que la portlandite GUIHARD et al., 2020a), et le temps de relaxation est significativement plus élevé. Pour la gamme de pores de gel généralement considérée pour le C-S-H, la constante diélectrique peut varier de la valeur globale (pour les grands pores de gel, c'est-à-dire au-dessus de 7 nm) à près de la moitié de celle-ci pour les petits pores de gel (2 à 3 nm d'épaisseur). Dans la gamme de tailles de pores de 2 à 3 nm, le temps de relaxation et le facteur α_{cc} changent également de façon marquée.

Anisotropie de la réponse diélectrique à l'échelle moléculaire : Les deux directions des pores dans le plan (x et y) présentent une réponse similaire, ce qui justifie d'attribuer un comportement isotrope transverse au C-S-H à l'échelle moléculaire, et ce même pour les petits pores inter-feuillets. La composante perpendiculaire du tenseur diélectrique $\varepsilon_{\perp}$ est très petite par rapport à composante parallèle $\varepsilon_{||}$. L'étude de DE LUCA et al., 2016 sur l'eau confinée dans de grands mésopores (pores de gel) suggère que le caractère anisotrope de la réponse persiste jusqu'à des tailles de pores allant jusqu'à 100 nm, ce qui justifie l'adoption d'un comportement isotrope transversal, même pour les pores de gel. Les composantes hors diagonale du tenseur diélectrique fluctuent autour de 0. La prise en compte de l'anisotropie au niveau moléculaire est essentielle pour déterminer la réponse de C-S-H.

Réponse diélectrique du gel de C-S-H : Nous avons quantifié la réponse diélectrique complexe du C-S-H en fonction de la compacité, ce qui constitue une donnée d'entrée pour les approches multi-échelle prenant en compte la densification des C-S-H (MULLER et al., 2012).

Pour ce faire, nous déployons un schéma d'homogénéisation adapté qui tient compte de l'anisotropie locale de la réponse diélectrique. Les valeurs de la réponse statique des C-S-H LD et HD sont comprises entre 8 et 22. Le modèle de Cole-Cole permet d'approximer assez bien les résultats à l'échelle du gel. Dans notre analyse, nous avons pris en compte différentes tailles de pores de gel. Nos résultats fournissent donc une caractérisation complète de la variabilité de la réponse diélectrique complexe du gel C-S-H, en tenant compte de toute la gamme de compacité et de la taille des pores du gel. Nous observons que son comportement en fonction de la compacité est complexe : il commence par une réponse semblable à celle de l'eau libre, mais avec l'augmentation de la compacité la réponse est affectée par l'anisotropie et la contribution du solide microporeux. Même dans le cas où la compacité est égale à 1 (impossible à atteindre dans les systèmes réels), la réponse du gel ne serait contante (lorsqu'elle est tracée en fonction de la fréquence) car la contribution du solide microporeux est nettement plus importante que celle du vide ou des phases cristallines que l'on trouve dans les systèmes cimentaires. Dans les futures modélisations micromécaniques des propriétés diélectriques des matériaux à base de ciment, le C-S-H devra être considéré comme une phase présentant un comportement complexe dépendant de la fréquence.

Réponse diélectrique de la pâte de ciment : La loi d'homogénéisation utilisée afin de prédire la permittivité de la pâte de ciment en fonction du degré d'hydratation est introduite. Elle requiert la connaissance des fractions volumique des phases et leurs permittivités intrinsèques. Les fractions volumiques sont calculées avec des modèles d'hydratation, il est important de souligner que ce n'est pas leur seule fonction. En effet, les modèles d'hydratation décrivent le développement de la microstructure lors de la réaction d'hydratation. Ainsi, le choix d'un modèle d'hydratation reflète la manière dont la microstructure est considérée dans la modélisation de la réponse diélectrique de la pâte de ciment. Nous avons retenu trois modèles d'hydratation. Du plus simple au plus complexe il s'agit respectivement (i) du modèle de Powers et Brownyard, 1946, (ii) du modèle de Königsberger et al., 2016 et (iii) d'une modélisation thermodynamique avec cemGEMS (Kulik et al., 2021). Dans le modèle de Powers et Brownyard, 1946 il n'y a pas distinction entre les différents hydrates (auxquels il faut donc donner la même valeur de permittivité) et celui-ci, de facto, ne prend pas en compte la densification du C-S-H. Le modèle de Königsberger et al., 2016 modifie celui de Powers et Brownyard, 1946 en tenant compte de la densification du C-S-H, qui est faite en séparant celui-ci en C-S-H solide d'une part, et pore de gel de C-S-H d'autre part. On peut

ainsi leur attribuer les valeurs de permittivité du C-S-H solide micoporeux et du pore de gel estimées dans la section 2.4 (voir section 3.1 pour l'explication). Le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016 permet également de quantifier la fraction volumique de la portlandite. Toutefois, il ne tient pas compte des autres hydrates (e.g. ettringite). Enfin, les simulations cemGEMS permettent d'avoir une meilleure représentation de l'assemblage de phases à l'équilibre avec la prise en compte de toutes les phases se formant lors de la réaction d'hydratation. Il est basé sur une modélisation thermodynamique de l'hydratation, avec (contrairement aux deux modèles précédents) une prise en compte de la température du milieu extérieur, du type de ciment (sa composition et sa surface spécifique). Ces paramètres ont un impact sur la réaction d'hydratation (voir section 4.2). Cependant, le C-S-H représenté dans cemGEMS a un rapport stœchiométrique H_2O/Si de 3, ce qui est supérieur à celui d'un C-S-H sans eau de gel ($H_2O/Si = 2$), mais inférieur celui d'un C-S-H avec de l'eau de gel ($H_2O/Si = 4$ à 28 jours). Ce qui pose la question de la valeur de permittivité à attribuer au C-S-H. Celle du gel de C-S-H, ou celle du solide microporeux sans prise en compte du pore de gel ? De plus, l'inconvénient avec cemGEMS est que les permittivités intrinsèques des phases de la pâte de ciment ne sont pas toutes connues.

Au Chapitre 4, le modèle proposé dans le présent chapitre afin de prédire $\varepsilon_{PDC}(\alpha)$ sera confronté aux résultats de l'étude expérimentale. Si ce modèle est suffisamment fidèle aux résultats expérimentaux, il pourrait être envisagé, à partir des seules mesures diélectriques (i.e. sans calorimétrie), de remonter au degré d'hydratation.

4

Expérimentations

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures diélectriques de suivi d'hydratation de pâtes de ciment faites selon le protocole expérimental établi au Chapitre 2 et nous en analysons les résultats. Pour les besoins de cette analyse, nous nous appuyons en partie sur des mesures de suivi calorimétrique d'hydratation et sur une confrontation aux modèles diélectriques multi-échelles développés au Chapitre 3. Le présent chapitre s'organise comme suit :

Pour commencer, nous décrivons les propriétés des divers échantillons de pâte de ciment (PDC) dont la caractérisation expérimentale est présentée ensuite. Tous ont été fabriqués avec le même ciment, de composition standard. Des échantillons de ratios massiques "eau sur ciment" (E/C) valant 0,3, 0,4 ou 0,5 ont été caractérisés au cours de deux campagnes de suivi d'hydratation distinctes, de 28 jours chacune.

Dans une deuxième partie, nous présentons et analysons — après en avoir rappelé le principe et l'intérêt pour cette étude (à savoir notamment de déterminer l'évolution $\alpha(t)$ du degré d'hydratation) — les mesures calorimétriques (calorimétrie isotherme) de suivi d'hydratation des PDC.

La troisième partie porte sur la présentation et l'analyse des mesures diélectriques de suivi d'hydratation. Nous y étudions d'abord l'évolution du coefficient de réflexion mesuré au long de l'hydratation, puis celles des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique des PDC. Nous comparons également les mesures diélectriques aux mesures calorimétriques afin d'identifier les caractéristiques supplémentaires auxquelles elles permettent d'accéder.

La quatrième partie approfondit l'analyse des mesures en les confrontant à des modèles diélectriques multi-échelles.

2 Échantillons de pâte de ciment

Nous avons choisi d'effectuer des mesures de suivi d'hydratation sur des PDC présentant les trois rapports E/C : 0,3, 0,4 et 0,5. La durée du suivi d'hydratation est fixée à 28 jours. Ce suivi a été fait parallèlement sous forme de mesures de réflectométrie RF (spectroscopie diélectrique) et de calorimétrie isotherme [1]. "Parallèlement" signifiant que les deux mesures furent simultanées et faites sur des échantillons de PDC identiques, c'est à dire issus des mêmes gâchées. Nous avons effectué en tout deux campagnes de mesures. La première sur une PDC de E/C = 0,4 ; la seconde sur des PDC dont E/C = 0,3 et 0,5. Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations PDC EC03, PDC EC04 et PDC EC05 pour désigner les pâtes de ciment présentant respectivement des rations E/C de 0,3, 0,4 et 0,5.

Toutes nos échantillons de PDC ont été fabriqués avec le même ciment. A savoir un ciment de type CEM I 52,5 R, produit par Vicat à l'usine La Grave de Peille, composé à 97 % de clinker et à 3 % de constituants secondaires. Le tableau 4.1 donne la composition minéralogique du clinker issue de la fiche technique du ciment.

TABLE 4.1 • Composition minéralogique du clinker présent dans le ciment utilisé.

Phases minéralogiques	Fractions massiques [%] (Bogue)
C_3S	55,4
C_2S	18,6
C_3A	7,3
C_4AF	10,7

Toutes les pâtes de ciment étudiées ont été préparées selon le même protocole. Le malaxage a été réalisé avec un malaxeur à mortier, selon la norme EN 196-3, en suivant les étapes ci-après :

— Placer le bol de ciment dans le malaxeur. Lancer le malaxeur à une vitesse de 140 ± 5 min^{-1} tout en ajoutant l'eau.

1. Les deux types de mesures ont été faites dans les mêmes conditions de température : à 22°C pour la pâte de ciment E/C = 0,4 et à 23°C pour les deux autres.

— Arrêter le malaxeur après 90 s, et racler les côtés et le fond du bol afin d'enlever la pâte de ciment qui y adhère, durant 30 s.
— Relancer le malaxeur pendant 90 s supplémentaires.

3 Mesures calorimétriques de suivi d'hydratation

L'hydratation des pâtes de ciment est une réaction exothermique. Mesurer la chaleur dégagée est le moyen classiquement employé pour suivre l'évolution de cette réaction au cours du temps. Par ailleurs, différents modèles permettent de relier la chaleur dégagée au degré d'hydratation α (voir la section 3.1 du Chapitre 1), un paramètre qui permet d'alimenter des modèles macroscopiques pour déterminer l'évolution des propriétés des matériaux cimentaires.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, où il s'agit de suivre l'hydratation de pâtes de ciment par des mesures diélectriques, le suivi calorimétrique de l'hydratation est lui aussi utile, et ce à deux titres : premièrement à titre de comparaison avec les mesures diélectriques ; deuxièmement parce que nous avons développé (au Chapitre 3) un modèle diélectrique qui, afin d'être comparé aux mesures, nécessite de connaître les variations du degré d'hydratation au cours du temps. D'où l'intérêt de faire des mesures calorimétriques parallèlement aux mesures diélectriques de suivi d'hydratation.

Nos mesures calorimétriques ont été réalisées au moyen d'un calorimètre isotherme TAM Air. Ce type d'appareil dispose de deux flacons : l'un pour l'échantillon de PDC et l'autre pour une référence qui doit avoir une capacité thermique similaire à celle de la PDC, mais sans production de chaleur (Scrivener et al., 2015a). Le matériau de référence que nous avons utilisé est constitué de 5 g de sable et de 2,5 g d'eau.

3.1 Degré d'hydratation

Pour estimer le degré d'hydratation d'une PDC à partir de mesures calorimétriques il faut passer par des modèles : soit des modèles comportementaux décrits par des formules analytiques (modèles de Hansen, 1986 ; Mills, 1966 ; Waller, 1999), soit des modèles thermodynamiques mis en oeuvre à l'aide d'outils numériques, tels que le logiciel cemGEMS (Kulik et al., 2021). Dans cette section, nous rappelons des notions utiles concernant ces modèles et cherchons à analyser avec quelle précision ils permettent d'estimer le degré

d'hydratation à partir de mesures de calorimétrie isotherme, dans les cas qui nous intéressent.

Nous nous sommes appuyés sur les différents travaux cités ci-dessus. Nous avons calculé le degré d'hydratation ultime α_u pour E/C = 0,4 à partir des modèles de HANSEN, 1986, MILLS, 1966 et de WALLER, 1999. Ayant réalisé la mesure calorimétrique dans un calorimètre isotherme (sans échange hydrique avec le milieu extérieur), nous avons utilisé l'Eq. 1.6 afin de calculer $\alpha_{u,Hansen}$. Le tableau 4.2 donne les valeurs de α_u obtenues avec les différents modèles. On constate que ceux de MILLS, 1966 et de WALLER, 1999 donnent des degrés d'hydratation assez proches, tandis que celui de HANSEN, 1986 donne des $\alpha(t)$ supérieurs aux deux autres (Fig.4.1).

Modèles	Hansen	Mills	Waller
α_u	0,95	0,69	0,74

TABLE 4.2 • Valeurs de α_u, pour un rapport E/C = 0,4; calculées via les modèles de HANSEN, 1986, MILLS, 1966 et WALLER, 1999

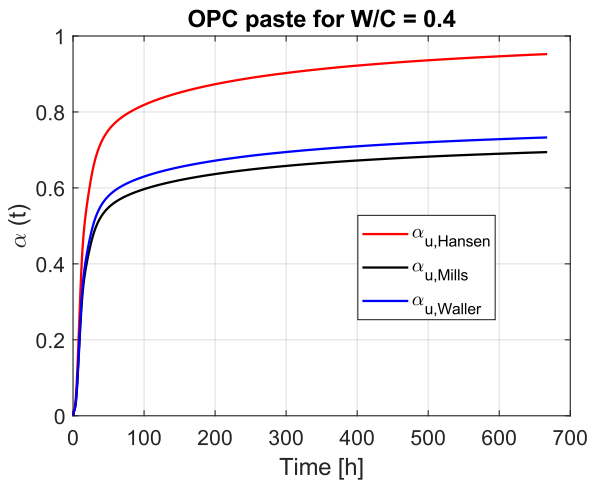

FIGURE 4.1 • Évolution du degré d'hydratation de la PDC EC04, avec les modèles de HANSEN, 1986, MILLS, 1966 et WALLER, 1999.

Toutefois, il faut souligner une lacune de ces modèles : ils ne prennent en compte ni la température du milieu, ni la composition du ciment, ni sa surface spécifique. Or, ces paramètres influencent la cinétique d'hydratation (comme précisé dans la section 4.2 du Chapitre 3).

La modélisation thermodynamique introduite dans la section 4.2 du Chapitre 3 prend quant à elle ces paramètres en compte. Aussi, en vue d'estimer plus finement les degrés

d'hydratation que devraient atteindre les PDC à 28 jours, il nous semble judicieux d'utiliser une modélisation thermodynamique. Nous disposons pour cela de l'outil de simulations cemGEMS (KULIK et al., 2021). La composition du ciment et la température font partie des données d'entrée de cet outil (voir l'annexe E) ; la surface spécifique est quant à elle imposée par cemGEMS, avec une valeur de 402,02 m^2/kg, qui est du même ordre de grandeur que celle donnée par la fiche technique du ciment (voir également l'annexe E pour la comparaison avec la fiche technique du ciment).

Il est cependant nécessaire de vérifier que cemGEMS estime avec précision le degré d'hydratation à 28 jours. Rappelons que cet outil de simulation permet également d'estimer les quantités d'hydrates formées, en termes de volume et de masse. La portlandite (notée CH dans la chimie des matériaux cimentaires) est l'un des hydrates formés lors de la réaction d'hydratation. Les fractions massiques de CH peuvent être déterminées expérimentalement, à des instants t donnés, par analyse thermogravimétrique (ATG). Pour cette raison, dans ce qui suit, nous comparons les fractions massiques de CH obtenues par cemGEMS à des résultats expérimentaux d'ATG.

Mesures ATG

Comme souligné dans la section 3.3 du Chapitre 1, la mesure par ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température qui lui est imposée . Cette perte est due à une déshydratation des phases constituantes. La décomposition de la portlandite survient généralement entre 400°C et 500°C (SCRIVENER et al., 2015a), ce qui permet de quantifier sa fraction massique dans la pâte de ciment, comme nous le verrons par la suite.

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures ATG sur des échantillons de PDC EC04 aux échéances suivantes : 1 jour, 3 jours, 7 jours, 28 jours et 33 jours d'hydratation. Chaque échantillon a été broyé manuellement en amont de la mesure. Le tableau 4.3 donne les masses de chacun d'eux. La température appliquée au cours des mesures s'est échelonnée de 20°C à 1000°C, avec une augmentation de 20°C/min. L'essai a été réalisé sous atmosphère inerte (argon).

TABLE 4.3 • Masses des échantillons de PDC EC04 mesurées via l'ATG.

Age de l'échantillon [jour]	1	3	7	28	33
Masse de l'échantillon [mg]	110	105	90,8	92,8	105,8

La Fig. 4.2 illustre les résultats des mesures ATG. La dérivée par rapport au temps des pertes de masse (dTG), représentée sur cette figure, permet notamment d'identifier dans quelle gamme de température se produit la décomposition de la portlandite. D'après ces mesures, elle survient entre 440°C et 570°C (Fig. 4.2(B)). Les pertes de masse entre 440°C et 570°C étant dues à la décomposition de la portlandite (Fig. 4.2(A)), on peut déterminer la masse de portlandite présente dans chaque échantillon à partir de la formule suivante :

$$m_{CH} = \Delta TG_{450°C-570°C} \times \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \tag{4.1}$$

où m_{CH} est la masse de portlandite en g, ΔTG_{CH} la perte de masse entre 450°C et 570°C en g, $M_{CH} = 74$ g/mol et $M_{H_2O} = 18$ g/mol les masses molaires de la portlandite et de l'eau. Le tableau 4.4 donne les valeurs de m_{CH} et celles des fractions massiques de portlandite aux échéances considérées.

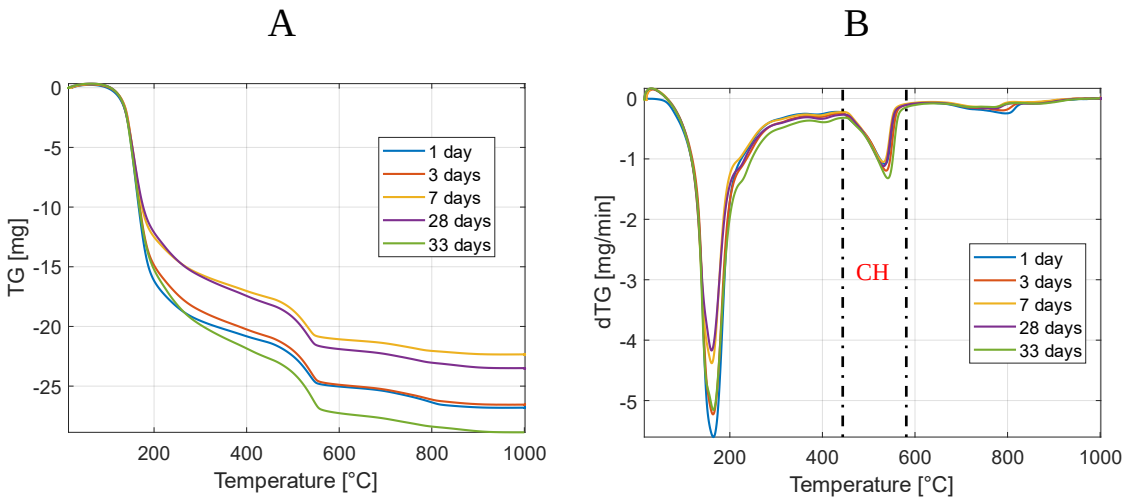

FIGURE 4.2 • Résultats expérimentaux des mesures ATG sur une PDC avec un rapport E/C = 0,4 : (A) perte de masse (TG) et (B) la dérivée de la perte de masse par rapport au temps (dTG).

TABLE 4.4 • Masses et fractions massiques de portlandite déterminées par ATG pour des mesures s'échelonnant entre 1 et 33 jours.

Age de l'échantillon [jour]	1	3	7	28	33
m_{CH} [mg]	14,97	16,29	14,94	14,42	18,54
Fraction massique [%]	13,61	15,52	15,59	16,45	17,53

Comparaison entre mesures ATG et simulations thermodynamiques via cemGEMS

La Fig. 4.3 compare les fractions massiques de portlandite obtenues par ATG et par des simulations cemGEMS de $t = 0$ à $t = 35$ jours d'hydratation. Les résultats montrent que cemGEMS sous-estime les quantités de portlandite à 1, 3 et 7 jours d'hydratation, avec par rapport aux mesures, des écarts relatifs respectivement de 38,57 %, 19,52 % et 15,39 %. Dans KULIK et al., 2021 les auteurs expliquent que le modèle mP&K utilisé dans cemGEMS (voir la section 4.2 du Chapitre 3) ne parvient pas à bien restituer la cinétique d'hydratation lors des premières heures, ceci parce que ce modèle a été développé uniquement sur la base de données DRX (Diffraction à Rayons X) à long terme. Il apparaît, dans notre cas, que le modèle mP&K ne parvient pas à restituer la cinétique d'hydratation des 10 premiers jours (Fig. 4.4), comme l'indiquent les écarts importants entre mesures et simulations à 1 jour, 3 jours et 7 jours. Par contre, cemGEMS estime avec une bonne précision les quantités de portlandite à 28 et 33 jours, puisque, par rapport aux mesures, les écarts relatifs ne sont respectivement que de 3,53 % et 1,60 %.

Ceci nous autorise donc à utiliser le degré d'hydratation à 28 jours donné par cemGEMS $\alpha_{cemgems}(t = 28 \text{ jours})$ (tableau 4.5) pour calculer les variations $\alpha(t)$ du degré d'hydratation des échantillons de PDC caractérisés par calorimétrie isotherme (mesures $\xi(t)$) : $\alpha(t) = \xi(t) \times \alpha_{cemgems}(t = 28 \text{ jours})$.

Enfin, en vue d'utiliser cemGEMS dans la suite de ce travail, et étant donné que celui-ci ne parvient pas à bien restituer la cinétique d'hydratation lors des 10 premiers jours, nous avons approximé les coefficients du modèle mP&K afin de nous rapprocher du α expérimental (voir annexe I).

TABLE 4.5 • Degré d'hydratation à 28 jours obtenu par simulations thermodynamiques cemGEMS pour les PDC EC03, EC04 et EC05 considérées dans ce travail.

Rapport E/C	0,3	0,4	0,5
$\alpha_{cemGEMS}(t = 28 \text{ jours})$	0,66	0,77	0,78

3.2 Influence du rapport E/C

Le degré d'hydratation de chaque PDC $\alpha(t)$ a été calculé en couplant le degré d'avancement $\xi(t)$ (déterminé expérimentalement), avec le degré d'hydratation à 28 jours $\alpha(t =$

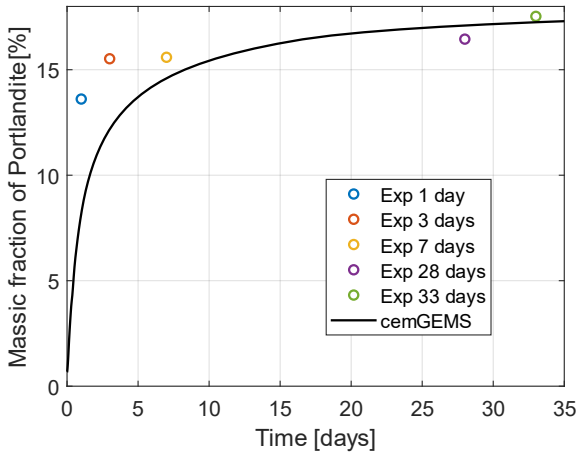

FIGURE 4.3 • Fractions massiques de portlandite de la PDC EC04, déterminées expérimentalement (par ATG) à 1 jour, 3 jours, 7 jours et 28 jours d'hydratation, et par modélisation thermodynamique, via cemGEMS, entre $t = 0$ et $t = 35$ jours.

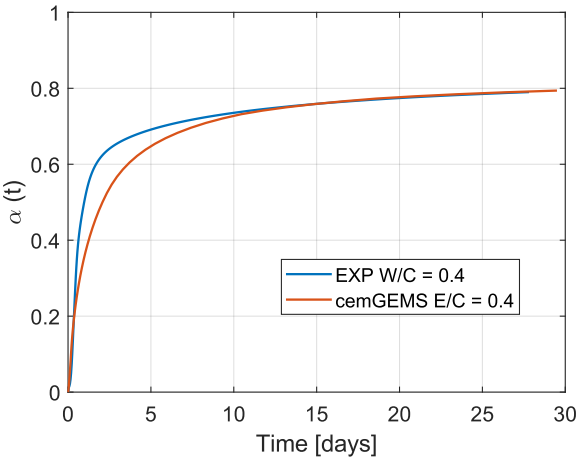

FIGURE 4.4 • Degrés d'hydratations de la PDC EC04 : (i) issu de mesures $\xi(t)$ de suivi d'hydratation par calorimétrie isotherme : $\alpha_{Exp}(t) = \xi(t) \times \alpha_{cemgems}(t = 28 \text{ jours})$; (ii) obtenu par des simulations thermodynamiques cemGEMS : $\alpha_{cemgems}(t)$.

28 jours) (estimé via cemGEMS), tels que $\alpha(t) = \xi(t) \times \alpha(t = 28 \text{ jours})$. La Fig. 4.5 représente l'évolution du degré d'hydratation des différentes PDC étudiées. On remarque que durant les 15 premières heures de l'hydratation la cinétique d'hydratation est d'autant plus importante que le rapport E/C est faible (Fig.4.5(A)). Ceci s'explique par une plus grande concentration en ions alcalins dans la solution porale (DANIELSON, 1962 ; SCRIVENER et al., 2015a). En effet, lorsque l'eau entre en contact avec les grains de ciment ceux-ci libèrent dans l'eau des ions tels que Ca^{2+} et OH^{-} (LIU et al., 2019). Donc, plus la proportion de ciment est grande

(rapport E/C faible) plus la concentration ionique est importante. D'après DANIELSON, 1962, une plus grande concentration ionique favorise la dissolution des phases anhydres, et de ce fait accélère l'hydratation.

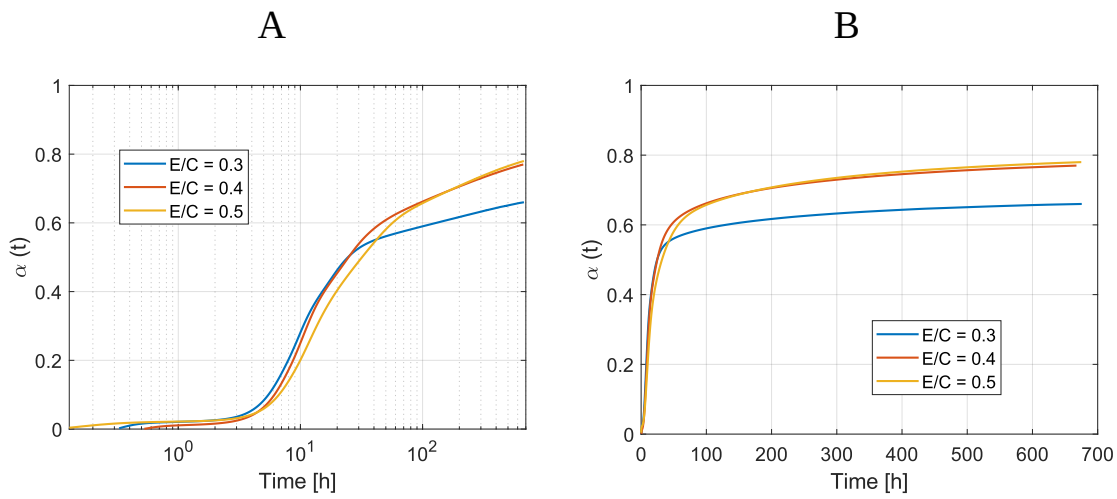

FIGURE 4.5 • Évolution du degré d'hydratation expérimental des PDC EC03, PDC EC04 et PDC EC05 représentée sur deux échelles de temps : (A) semi-logarithmique et (B) linéaire.

Cependant, sur le long terme la tendance constatée au début de l'hydratation s'inverse : plus le rapport E/C initial est faible plus l'hydratation ralentit (Fig.4.5(B)). En effet, à long terme, plus le rapport E/C est faible moins il y a d'eau pour réagir avec les phases anhydres et moins il y a d'espace pour former des hydrates (Fig. 4.6).

4 Mesures diélectriques de suivi d'hydratation

Comme nous venons de le voir, les mesures calorimétriques, méthode classique de suivi d'hydratation des matériaux cimentaires en laboratoire, et en particulier des pâtes de ciment, ont le mérite de permettre de déterminer le degré d'hydratation, lequel constitue un marqueur de l'avancement de la réaction.

Rappels sur le contenu des mesures diélectriques

Nous allons à présent présenter et analyser nos mesures diélectriques RF de suivi d'hydratation de pâtes de ciment. Ce type de mesure constitue potentiellement une riche source

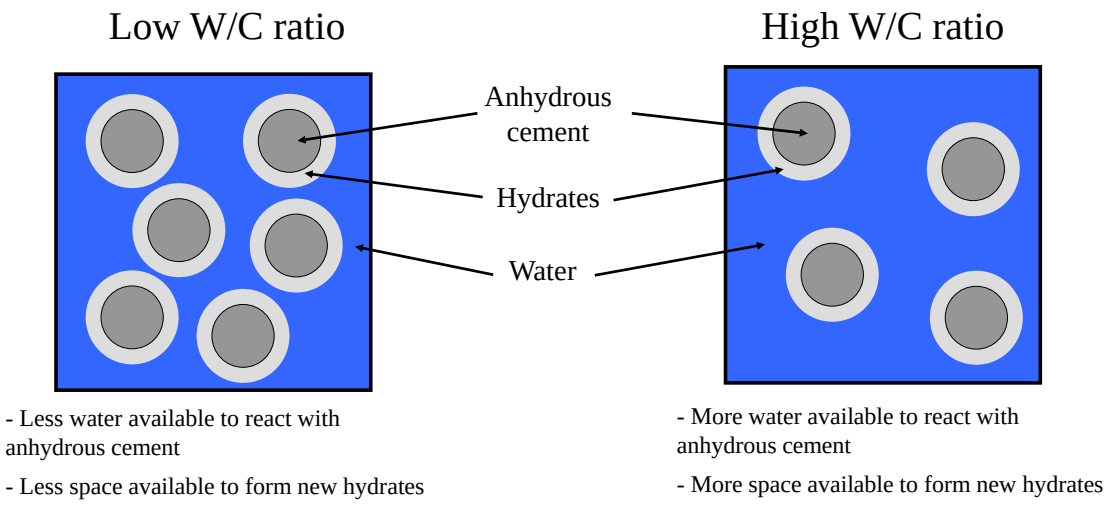

FIGURE 4.6 • Illustration schématique de deux matrices cimentaires avec un rapport E/C faible et élevé.

d'informations sur l'hydratation, via les phénomènes de conduction et de polarisation dont le milieu est le siège.

Afin d'éclairer l'analyse des mesures qui va suivre, rappelons brièvement quelques points essentiels développés au Chapitre 1 :

La partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}$ de la permittivité diélectrique d'une PDC reflète des phénomènes de polarisation affectant sa microstructure (HAGER et DOMSZY, 2004). Elle recèle donc des informations sur la microsctructure. Quant à la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$, elle est dominée par la conduction ionique. De ce fait, elle est influencée par le réseau capillaire et potentiellement sensible à la prise de la pâte de ciment (passage d'un liquide complexe à un solide) (MCCARTER et EZIRIM, 1998 ; CHRISTENSEN et al., 1994). Toutefois, comme souligné au Chapitre 2, la conduction ionique provoque un phénomène de polarisation d'électrode dont l'effet peut persister jusqu'à 700 MHz. S'il n'influence pas la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$, il provoque par contre une augmentation exponentielle de la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$ mesurée, et restreint donc la gamme de fréquence exploitable.

Conditions expérimentales

Première campagne de mesures : 6 échantillons de PDC EC04

La première campagne de mesures a porté sur le suivi diélectrique RF de 6 échantillons d'une PDC EC04, c'est à dire présentant un rapport massique eau sur ciment E/C = 0,4. Les

mesures ont été réalisées parallèlement sur 6 échantillons issus de la même gâchée afin de pouvoir en estimer la variabilité.

Quant au banc expérimental et au protocole de mesure, ils correspondent, sauf pour l'étalonnage, à ceux proposés au Chapitre 2. Les principales conditions de mesure sont indiquées dans le tableau 4.6.

Pour cette première campagne, les mesures ont été faite sur la bande [100 MHz — 3 GHz]. Le choix de la borne inférieure appelle un commentaire : si nous avons choisi de commencer les mesures à 100 MHz c'est à cause du phénomène dit de "polarisation d'électrode" qui est réputé affecter ce type de mesures RF (cela impacte la partie réelle $\varepsilon_r^{'}(f)$ de la permittivité diélectrique mais pas sa partie imaginaire $\varepsilon_r^{''}(f)$) jusqu'à la centaine de MHz (GREGORY et CLARKE, 2007). A l'examen des résultats, il s'avère que nous restons confrontés à ce problème jusqu'à 200 MHz environ (Fig. G.1 de l'annexe G). C'est du moins l'interprétation que nous faisons de l'importante variabilité des caractéristiques diélectriques des 6 échantillons jusqu'à cette fréquence. A ce sujet nous renvoyons le lecteur à l'analyse faite en annexe G. Nous y concluons notamment qu'un choix plus judicieux des liquides d'étalonnage doit permettre d'affranchir les mesures RF plus bas en fréquence des effets de la polarisation d'électrode.

Au delà de 200 MHz, la polarisation d'électrode a disparu et l'on peut considérer que la variabilité des mesures sur les 6 échantillons est relativement faible (Fig. G.1 de l'annexe G). En effet, l'écart-type de la partie réelle de la permittivité diélectrique $\varepsilon_r^{'}(f)$ ne dépasse pas 2, sachant que $\varepsilon_r^{'}(f)$ varie typiquement entre 40 et 15 au long de l'hydratation.

Deuxième campagne de mesures : 1 échantillon de PDC EC03 et 1 de PDC EC05

La seconde campagne de mesures a porté sur le suivi diélectrique RF de deux échantillons : un échantillon d'une PDC EC03 et un autre d'une PDC EC05 . Ajoutées à celles de la première campagne sur une PDC EC04, ces données ont vocation permettre d'observer l'influence du paramètre E/C sur la permittivité diélectrique d'une PDC et sur son évolution au cours de l'hydratation. La première campagne, faite sur 6 échantillons d'une même PDC, ayant permis de constater que la variabilité des mesures entre échantillons issus d'une même gâchée était faible, pour cette seconde campagnes nous limitons à 1 le nombre d'échantillons pour chacune des deux PDC étudiées, PDC EC03 et PDC EC05. Les principales conditions de mesure sont indiquées dans le tableau 4.7. Par rapport à la première campagne, nous avons choisi une gamme de fréquence plus étendue vers les basses fréquences : [1 MHz — 3 GHz]. Par un choix plus approprié des liquides d'étalonnage des sondes, à savoir MNa2S,

MNa1S et MNa01S [2], nous avons cherché à repousser le problème de polarisation d'électrode aussi bas en fréquence que possible, espérant ainsi parvenir à obtenir des mesures sensibles à la polarisation de Maxwell-Wagner qui peut influencer la permittivité diélectrique vers quelques MHz. Nous sommes effectivement parvenus à repousser significativement l'effet de la polarisation d'électrode, mais pas en deçà de 50 MHz (voir Fig. G.2 dans l'annexe G). Nous ne sommes donc pas en mesure d'observer la polarisation Maxwell-Wagner.

TABLE 4.6 • Conditions expérimentales de la première campagne de suivi diélectrique d'hydratation.

Matériaux sous test	6 échantillons de PDC EC04
Appareils de mesure	1 VNA (Anritsu 2026C) et 5 NanoVNA (V2 SAA2N)
Sonde	6 sondes telles que conçues dans la section 3 du Chapitre 2
Étalonnage des sondes	OES (*Open-Ethanol-Short*)
Gamme de fréquences	[100 MHz — 3 GHz]
T° de l'enceinte climatique	23°C
Durée de la mesure	28 jours
Pas temporel Δt	Δt = 5 min (1ère semaine) et Δt = 1 h (3 semaines)

TABLE 4.7 • Conditions expérimentales de la seconde campagne de suivi diélectrique d'hydratation.

Matériaux sous test	1 échantillon de PDC EC03 et PDC EC05
Appareil de mesure	1 VNA (Anritsu 2026C)
Sonde	2 sondes telles que conçues dans la section 3 du Chapitre 2
Étalonnage des sondes	MNa01S, MNa1S et MNa2S (voir la note en bas de page)
Gamme de fréquences	[1 MHz — 3 GHz]
T° de l'enceinte climatique	22°C
Durée de la mesure	28 jours
Pas temporel Δt	Δt = 5 min (1ère semaine) et Δt = 1 h (3 semaines)

2. *Methanol-NaCl-Short*, Na2, Na1 et Na01 représentent les solutions salines de conductivité 2 S/m, 1 S/m et 0,1 S/m.

Les conditions expérimentales de nos campagnes de suivi d'hydratation ayant été explicitées, nous allons maintenant présenter leurs résultats et les analyser. Nous nous intéresserons pour commencer aux mesures du coefficient de réflexion $S_{11}(f)$ à l'interface sonde-milieu, puis à la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$ des PDC déterminée à partir des mesures. Nous approfondirons ensuite l'analyse en confrontant les mesures aux modèles diélectriques d'hydratation développés au Chapitre 3.

4.1 Coefficient de refléxion $S_{11}(f)$

Pour commencer l'analyse des mesures diélectriques de suivi d'hydratation, considérons le coefficient de réflexion $S_{11}(f)$ à l'interface sonde-MUT (milieu sous test) (Fig. 4.7).

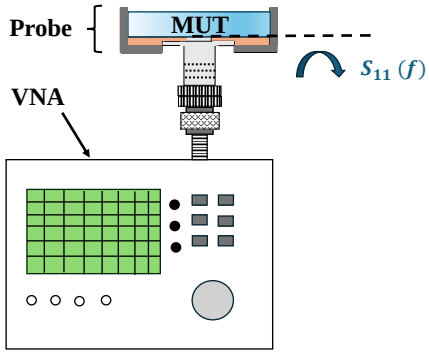

FIGURE 4.7 • Représentation schématique du banc de réflectométrie RF retenu. Le coefficient de réflexion S_{11} est mesuré à l'interface sonde-MUT après l'étalonnage et de la sonde et du VNA (voir les sections 2.2 et 2.3 du Chapitre 2)

.

La Fig. 4.8 représente, pour chacune des trois PDC étudiées, le spectre du module de $S_{11}(f)$ exprimé en dB, pris à différents moments t[3] de l'hydratation, du tout début (1h) à la fin du suivi (28 jours). Il est intéressant de comparer ces spectres à ceux des solutions salines mesurés au Chapitre 2, dont le module de $S_{11}(f)$, représenté en échelle logarithmique, s'approchait d'autant plus de 0 dB (indiquant une réflexion totale du signal sur le MUT) que la conductivité σ diminuait. La comparaison laisse supposer deux choses :

3. Ces instants t correspondent au temps après le malaxage.

— une chute brutale de la conductivité dès les 4 premières heures d'hydratation (entre 3 et 4 heures) pour la PDC EC03 ;

— une diminution plus progressive de la conductivité des PDC EC04 et EC05 sur les 28 jours de mesure.

Ces conclusions sur la conductivité des PDC sont corroborées un peu plus loin, lors de l'analyse de la permittivité diélectrique $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$ obtenue à partir des mesures de $S_{11}(f)$, la conductivité du milieu pouvant être estimée à partir de $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$.

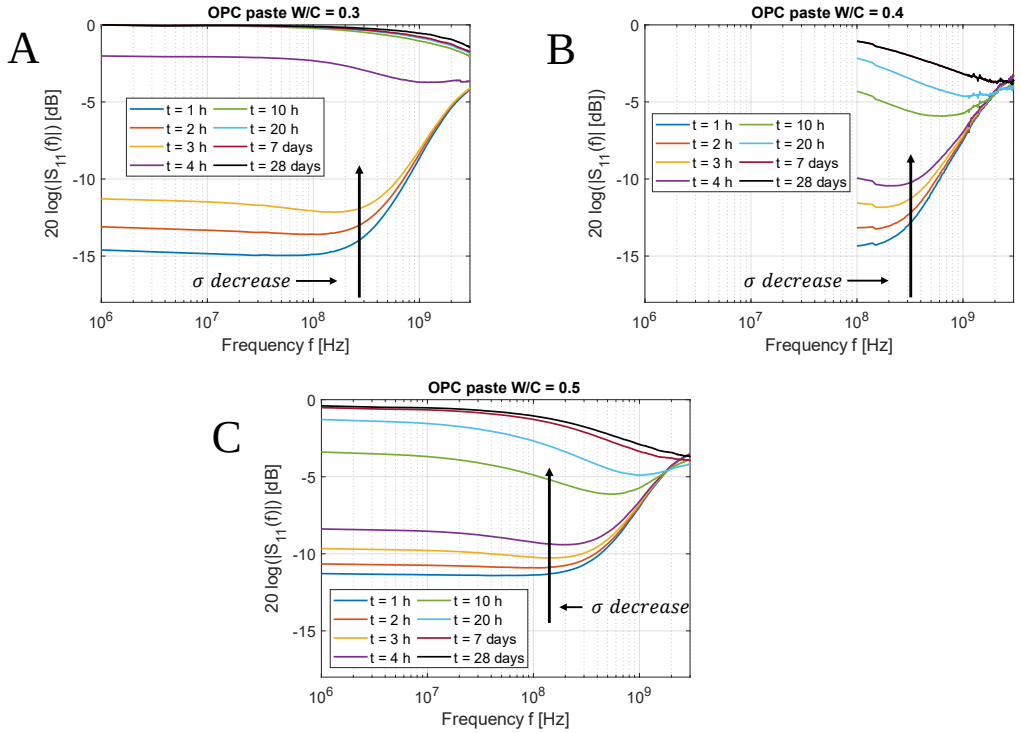

FIGURE 4.8 • $|S_{11}(f)|$ des mesures réalisées sur les PDC EC03, EC04 et EC05 à différents instants.

Dans les deux sections qui suivent, nous poursuivons l'analyse des mesures diélectriques de suivi d'hydratation de PDC en étudiant la permittivité diélectrique complexe "mesurée" $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$. Celle-ci s'obtient, rappelons-le, par inversion des mesures $S_{11}(f)$, les deux grandeurs étant liées par un modèle des interactions entre la sonde et le milieu sous test, alias modèle de sonde (section 2.3 du Chapitre 2). Nous analysons successivement la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ et la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$.

4.2 Partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$

Dans cette section, nous analysons la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ de la permittivité diélectrique mesurée $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$ lors des expérimentations de suivi d'hydratation de PDC. Celle-ci se calcule par inversion d'un modèle de sonde qui, comme expliqué au Chapitre 2, nécessite un étalonnage. Afin que l'inversion donne une bonne estimation de la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ sur une gamme étendue de fréquence (en l'espèce [4 MHz et 3 GHz]), il importe d'étalonner la sonde (i.e. le modèle de sonde) avec au moins un étalon ayant une conductivité proche de celle de la pâte de ciment. Comme mentionné plus haut (conditions expérimentales), le choix des étalons pour les mesures sur la PDC EC04 n'est pas satisfaisant de ce point de vue, contrairement à l'étalonnage des mesures sur les PDC EC03 et EC05. De plus les mesures sur la PDC EC04 ont été faites sur la bande [100 MHz — 3 GHz] et celles sur les PDC EC03 et PDC EC05 sur la bande [1 MHz — 3 GHz].

Malgré leurs étalonnages différents, il est possible de comparer les mesures faites sur les PDC EC03, EC04 et EC05 à 100 MHz car à cette fréquence l'étalonnage n'influence pas la cinétique d'évolution de la partie imaginaire $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ en fonction du temps.

Conductivité σ_{DC}

Etant donné que durant les premières heures d'hydratation $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ est sensible à la conductivité ionique quelle que soit la fréquence considérée, nous choisissons d'exploiter les mesures à 100 MHz afin d'étudier l'effet du rapport E/C sur la conductivité, mais aussi la relation entre $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ et la cinétique d'hydratation au jeune âge.

L'évolution au cours du temps, jusqu'à 28 jours, de $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ à f = 100 MHz est illustrée Fig. 4.9(A). A partir des mesures faites durant les 20 premières heures d'hydratation [4], et à l'aide d'un modèle diélectrique de relaxation, nous avons estimé la conductivité DC σ_{DC} des PDC (Fig. 4.9(B)) (voir annexe F). $\varepsilon''_{r,PDC}$ suit les mêmes tendances que σ_{DC} pour toutes les PDC. Ceci reflète une forte dépendance de $\varepsilon''_{r,PDC}$ à σ_{DC} .

4. Avec un pas de temps de 5 minutes jusqu'à 10h, et un pas de temps de 1 heure entre 10h et 20h d'hydratation.

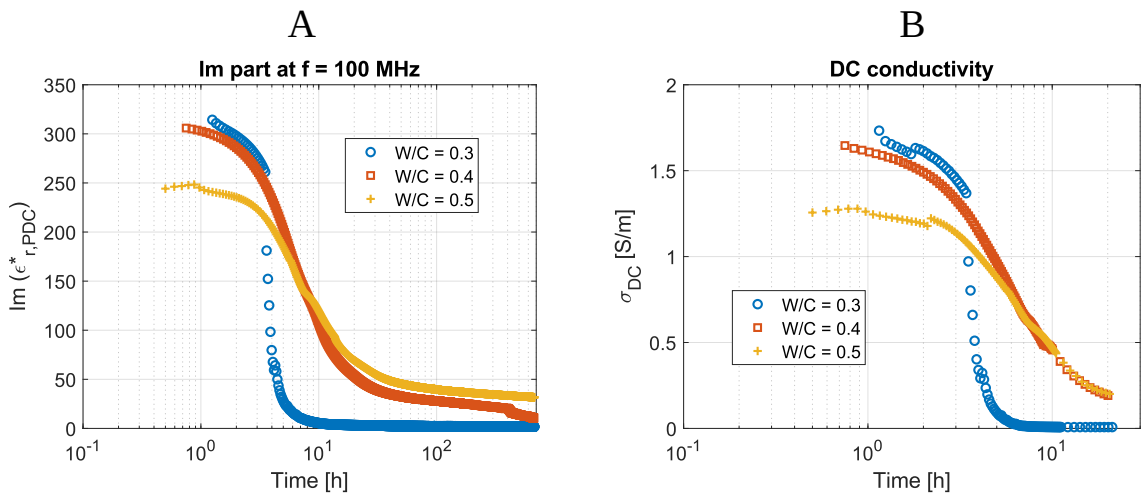

FIGURE 4.9 • Evolution au cours de l'hydratation (i.e. du temps) (A) des mesures de $\varepsilon''_{r,PDC}$ et (B) de σ_{DC}, des trois pâtes de ciment caractérisées.

Influence de la concentration ionique et de la connexion du réseau capillaire sur $\varepsilon''_{r,PDC}$

La conductivité d'une pâte de ciment est principalement influencée par la concentration ionique des pores capillaires et leur connexion (TANG et al., 2017). Ces paramètres influencent de facto $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$.

Pour chaque PDC étudiée, nous avons calculé la concentration ionique de la porosité capillaire à partir d'une modélisation thermodynamique par cemGEMS (Fig. 4.10) (Voir l'annexe K). Nous constatons que plus E/C est faible, plus la concertation ionique est importante, notamment en termes d'hydroxyde OH^- et de potassium K^+, ce qui explique pourquoi pendant les trois premières heures d'hydratation plus E/C est faible plus les valeurs de $\varepsilon''_{r,PDC}(f)$ sont importantes. En effet, en début d'hydratation la conductivité de la PDC est gouvernée par la concentration ionique des pores capillaires.

Au-delà de trois heures d'hydratation, la PDC EC03 est marquée par une brusque chute de conductivité. Celle-ci devient plus faible que celles des PDC EC04 et EC05, et ce bien que la porosité capillaire de la PDC EC03 ait une concentration ionique plus importante que celles des PDC EC04 et EC05. Ceci peut être dû à la perte de "connectivité" du réseau capillaire, appelée également dépercolation capillaire, un phénomène dû à la formation des hydrates (Fig. 4.11).

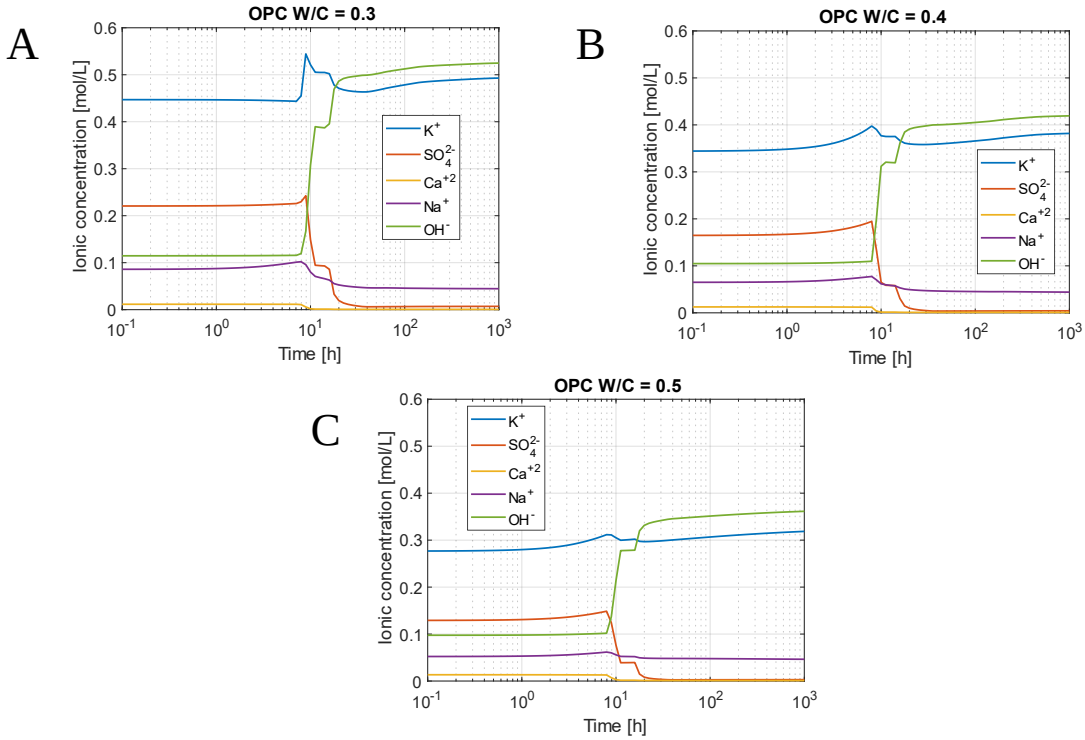

FIGURE 4.10 • Concentration ionique des PDC EC03, EC04 et EC05 obtenues à partir d'une modélisation thermodynamique par cemGEMS.

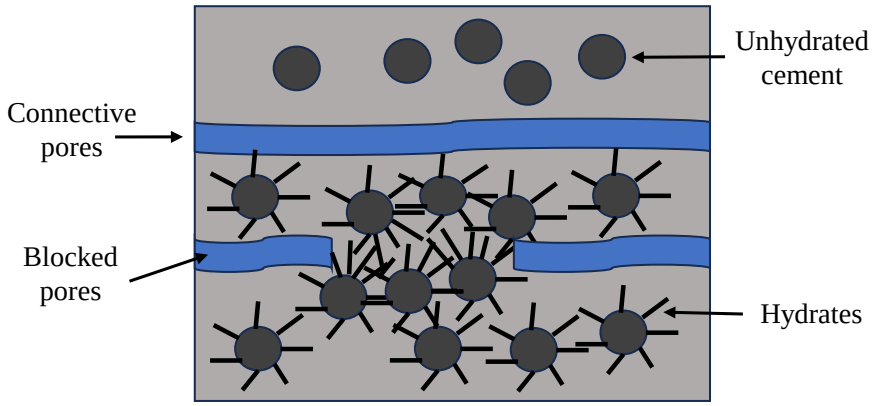

FIGURE 4.11 • Représentation schématique d'un réseau capillaire dans une pâte de ciment. D'après (VAN BEEK, 2000).

Afin d'étudier la relation entre l'évolution de $\varepsilon''_{r,PDC}$ et la dérpercolation capillaire, nous calculons les fractions volumiques des pores capillaires pour chacune des PDC étudiées en utilisant cemGEMS. Nous comparons ensuite ces résultats à la théorie des milieux effectifs du modèle auto-cohérent (Bruggeman).

En considérant la matrice cimentaire comme un milieu bi-phasé avec des inclusions sphériques, le modèle auto-cohérent indique que la dépercolation totale du réseau capillaire (perte totale de la connectivité du réseau) devrait arriver pour une porosité capillaire de 33% (fraction volumique égale à 0,33) concernant la conductivité. Toutefois, tout changement de forme d'inclusion (e.g., inclusions plus allongées ou plus aplaties) est accompagné d'une réduction du seuil de dépercolation. Ainsi, la valeur de 33% de porosité capillaire doit être considérée comme une borne supérieure pour l'estimation de la dépercolation. Nous renvoyons le lecteur à l'annexe L pour plus de détails sur l'aspect théorique.

La Fig. 4.12 donne l'estimation des fractions volumiques des pores capillaires par cemGEMS. Le seuil de dépercolation capillaire (0,33) donné par le schéma auto-cohérent avec des inclusions sphériques y est également représenté. Nous constatons que les PDC EC03, EC04 et EC05 devrait arriver à une dépercolation totale à des temps supérieurs à 10h, 25h, 70h d'hydratation, respectivement, étant donné que dans les matériaux cimentaires des déviations de forme sphérique pour les inclusions sont présentes. Ce qui indique que la chute brusque de la conductivité de la PDC EC03 vers 3h d'hydratation n'est pas due à une dépercolation totale du réseau capillaire. Afin de l'expliquer nous postulons que le phénomène de dépercolation capillaire s'accélère après 3h d'hydratation, suite à la densification du C-S-H, qui devrait déboucher sur une perte totale de la connectivité du réseau capillaire bien plus tard. De plus, dans McCarter et Ezirim, 1998 les auteurs relient la diminution rapide de la conductivité au durcissement de la matrice cimentaire. C'est pourquoi dans ce qui suit nous analysons la cinétique de diminution des parties imaginaires des PDC étudiées en calculant leurs dérivées en fonction du temps, et nous étudions la relation entre la dérivée de la partie imaginaire et le temps de prise des PDC étudiées.

Estimation du temps de prise à partir de $\varepsilon''_{r,PDC}$

Comme expliqué ci-dessus, la perte de connectivité du réseau capillaire influence les parties imaginaires des PDC étudiées. Les cinétiques de diminution de $\varepsilon''_{r,PDC}$ sont différentes selon le rapport E/C. La Fig. 4.13 illustre la dérivée des parties imaginaires des pâtes de ciment étudiées jusqu'à 50h d'hydratation. Pour la PDC EC03 le premier pic correspond à la diminution rapide de la partie imaginaire, il pourrait être lié à l'augmentation de la rigidité de la pâte de ciment (McCarter et Ezirim, 1998). Un pic similaire est également observable avec les PDC EC04 et EC05.

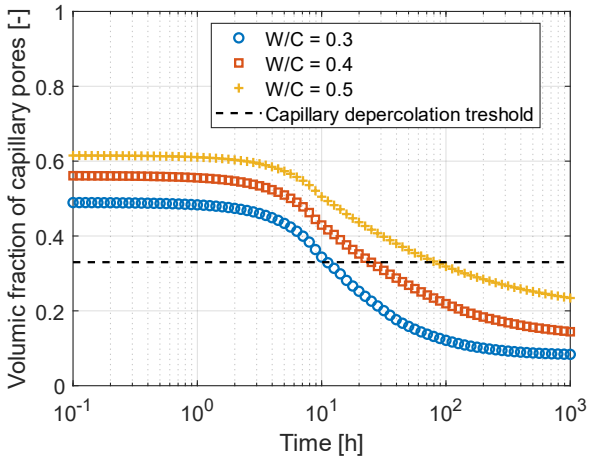

FIGURE 4.12 • Fractions volumiques des pores capillaire, calculées via cemGEMS, pour les différentes PDC étudiées. Le seuil de dépercolation totale du réseau capillaire correspond à une porosité de 33% (fraction volumique égale à 0,33).

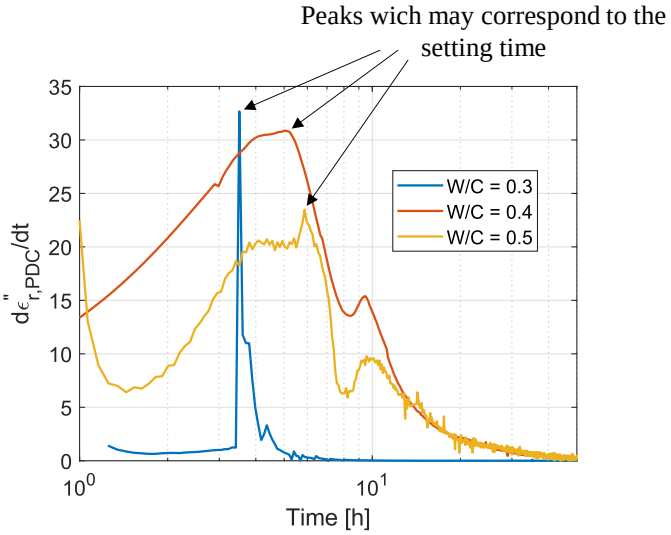

FIGURE 4.13 • Dérivée temporelle $d\varepsilon''_{r,PDC}/dt$ des mesures diélectriques à 100 MHz, pour les PDC EC03, EC04 et EC05.

Afin de relier l'évolution de la cinétique de $\varepsilon''_{r,PDC}$ à la prise des pâtes de ciment nous avons réalisé des mesures à l'aiguille de Vicat sur les PDC EC03 et EC05 [5]. Elles permettent d'estimer les temps de début et de fin de prise (voir annexe H). Le tableau 4.8 donne ces résultats, ainsi que les instants auxquels se présentent les pics de la dérivée par rapport au temps de $\varepsilon''_{r,PDC}$. On remarque qu'ils sont assez proches du temps de fin de prise, avec,

5. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons issus du mélange utilisé pour la campagne expérimentale.

respectivement, des décalage de 30 minutes et 12 minutes pour les PDC EC03 et EC05. Ils pourraient s'expliquer par la différence des conditions expérimentales. En effet, les mesures diélectriques ont été réalisées dans une enceinte climatique à 22°C, alors que celles à l'aiguille de Vicat ont été faites dans une salle à température non contrôlée. On peut raisonnablement en conclure que, pour les pâtes de ciment étudiées, $\varepsilon''_{r,PDC}$ permet une bonne estimation du temps de fin de prise.

TABLE 4.8 • Temps de début et de fin de prise des PDC EC04 et EC05 déterminés par essais à l'aiguille Vicat, et temps correspondant au pic de la dérivée temporelle de $\varepsilon''_{r,PDC}$ mesurée à 100 MHz.

	Début de prise [h]	Fin de prise [h]	Pic de $d\varepsilon''_{r,PDC}/dt$[h]
PDC EC03	1,16	entre 2,80 et 3,10	3,51
PDC EC05	entre 2,25 et 3	entre 5,60 et 5,80	5,87

Comparaison entre flux de chaleur et $\varepsilon''_{r,PDC}$

Dans cette section nous recensons les informations que les mesures de suivi diélectrique d'hydratation permettent d'obtenir via $\varepsilon''_{r,PDC}$, comparativement à celles offertes par un suivi calorimétrique. Nous le faisons essentiellement à partir des mesures sur les PDC EC04 et EC05.

La Fig. 4.14 compare le flux de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme à la dérivée temporelle des mesures $\varepsilon''_{r,PDC}$, pour les PDC EC04 et EC05. Quatre étapes identifiées classiquement sut une courbe calorimétrique y sont mises en évidence : pré-induction (I), induction (II), accélération (III) et décélération (IV) (voir la section 2.3 du Chapitre 1). En se basant sur les données des PDC EC04 et EC05, la comparaison des deux courbes sur la période d'accélération appelle les remarques suivantes : sur la courbe de flux de chaleur l'accélération est considérée comme le signe de la densification du C-S-H. Ce phénomène se traduit également sur les mesures $\varepsilon''_{r,PDC}$. En effet, nous constatons que l'accélération de la cinétique de $\varepsilon''_{r,PDC}$ correspond à la période d'accélération de la courbe calorimétrique. Ainsi, plus le C-S-H se densifie, plus il isole les pores capillaires (Fig. 4.11), ce qui influence la cinétique de $\varepsilon''_{r,PDC}$. En outre, contrairement au flux de chaleur, $\varepsilon''_{r,PDC}$ permet d'estimer quand a lieu la fin de prise (Fig. 4.14 (A) et (B)).

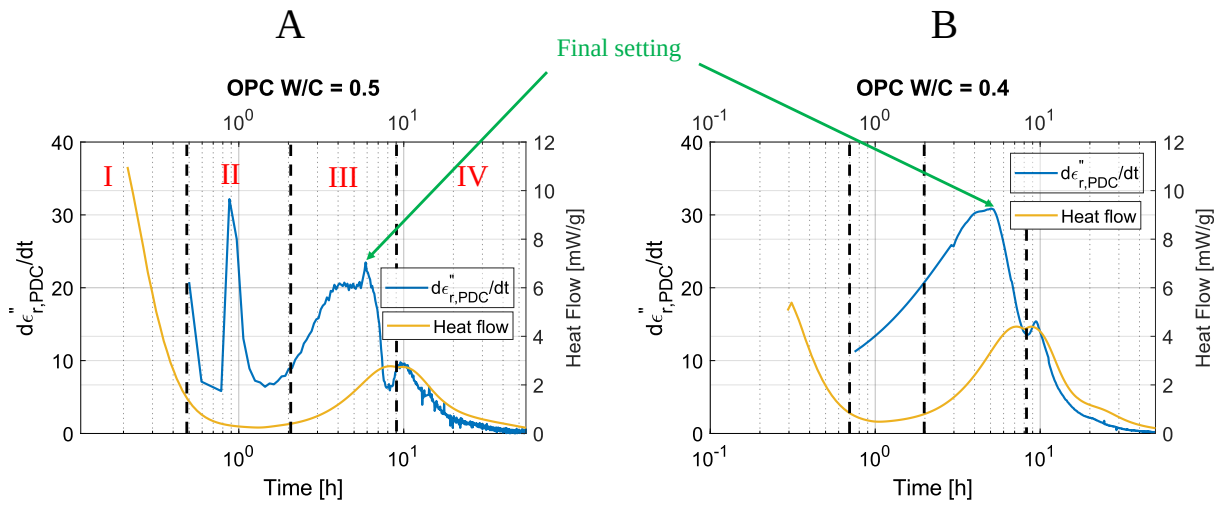

FIGURE 4.14 • Comparaison entre $d\varepsilon''_{r,PDC}/dt$ issu des mesures diélectriques et le flux de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme, pour la PDC EC05 (A) et la PDC EC04 (B). Signification des légendes : (I) pré-induction, (II) induction, (III) accélération et (IV) décélération.

L'interprétation de $\varepsilon''_{r,PDC}$ durant la phase d'induction (zone II) et de décélération (zone IV) reste, elle, à creuser. Sur la période d'induction nous constatons l'apparition d'un pic pour la PDC EC05, alors que la réaction d'hydratation est censée ralentir et que peu d'hydrates sont formés. Sur la période de décélération un pic post-prise peut être observé pour les PDC EC04 et EC05. On peut noter d'une part que ce pic apparaît en même temps que le deuxième pic du flux de chaleur, que l'on attribue à la formation secondaire de l'ettringite (voir la section 2.3 du Chapitre 1). Mais d'autre part, avec la PDC EC03, le pic post-prise apparaît avant la formation secondaire de l'ettringite (Fig. 4.15).

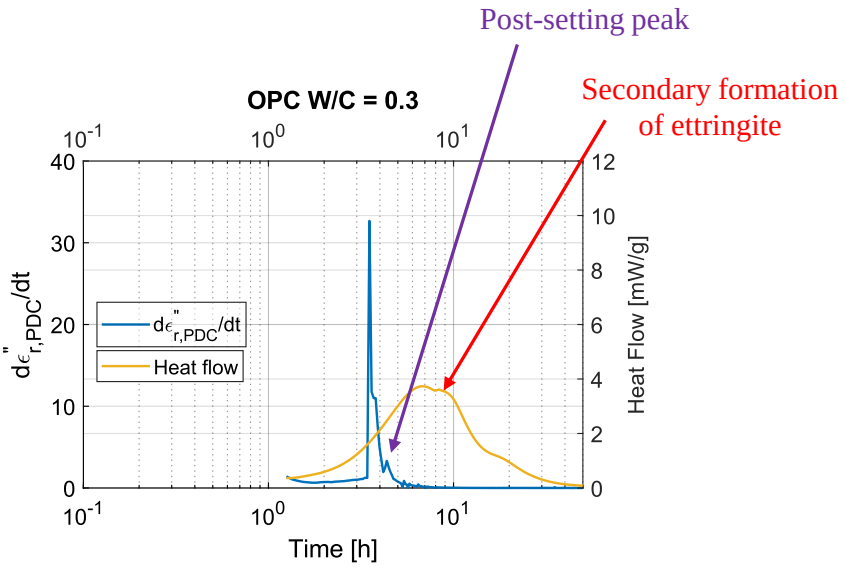

FIGURE 4.15 • Comparaison entre $d\varepsilon''_{r,PDC}/dt$ des mesures diélectriques et le flux de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme, pour la PDC EC03.

4.3 Partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$

Dans cette section, nous analysons la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$ de la permittivité diélectrique mesurée $\varepsilon^*_{r,PDC}(f)$ lors des expérimentations de suivi d'hydratation de PDC.

La Fig. 4.16 illustre l'évolution au cours du temps des mesures $\varepsilon'_{r,PDC}(f)$ pour quelques fréquences sélectionnées entre 50 MHz et 1 GHz. Sur les mesures à 50 MHz, 100 MHz et 200 MHz, $\varepsilon'_{r,PDC}$ commence par augmenter puis diminue. Un phénomène de ce genre a été mis en évidence dans la littérature à des fréquences de l'ordre du Hz et du kHz (McCarter et Afshar, 1988). Il serait dû à la polarisation d'une double couche électrique formée à l'interface des grains de ciment lors de l'hydratation. Or, ce type de polarisation n'influence la permittivité des matériaux cimentaires qu'en dessous de 1 MHz (Leroy et al., 2019). Par conséquent elle ne peut expliquer la croissance suivie d'une décroissance observées sur nos mesures à 50 MHz, 100 MHz et 200 MHz, et qui existe jusqu'à 400MHz (mesures non représentées sur la Fig. 4.16 pour ne pas l'alourdir). A ces fréquences, c'est à la polarisation de l'eau liée que les mesures diélectriques sont sensibles (voir la section 4.1 du Chapitre 1).

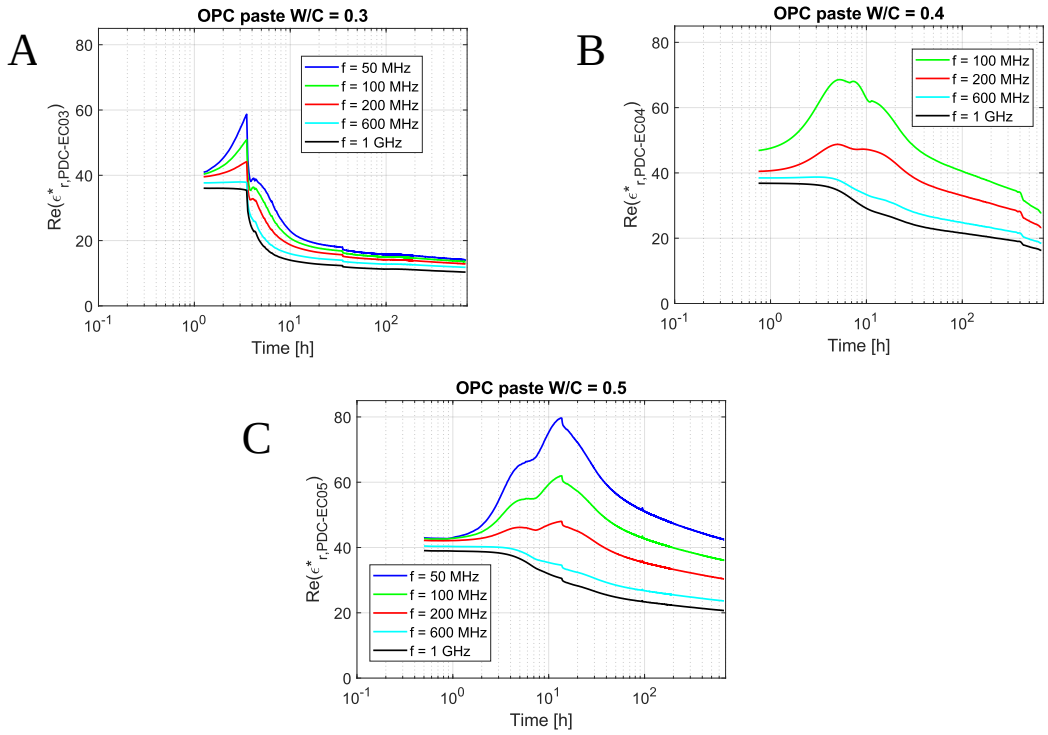

FIGURE 4.16 • Évolution au cours de l'hydratation (i.e. du temps) des mesures $\varepsilon'_{r,PDC}$ des PDC (A) EC03, (B) EC04 et (C) EC05, pour différentes fréquences.

Soulignons que la permittivité diélectrique des PDC EC03 et EC05 a été calculée par inversion des mesures $S_{11}(f)$ à partir d'un étalonnage MNa1S. Or, la cinétique de la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}$ entre 50 MHz et 700 MHz dépend de l'étalonnage utilisé. Sachant que les conductivités des PDC varient grandement au cours de l'hydratation (Fig. 4.9(B)), le choix d'un étalonnage qui s'avère judicieux à chaque instant t peut s'avérer difficile.

Toutefois, entre 800 MHz et 3 GHz, l'étalonnage n'influence plus la cinétique de la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}$ en fonction du temps. A ces fréquences, $\varepsilon'_{r,PDC}$ est dominée par la contribution de l'eau libre, ce qui implique que plus la quantité d'eau est importante dans la matrice cimentaire plus les valeurs de $\varepsilon'_{r,PDC}$ sont élevées (Fig. 4.17). De plus, $\varepsilon'_{r,PDC}$ diminue au fur et à mesure que la quantité d'eau libre diminue suite à la réaction d'hydratation.

En plus des mesures diélectriques de suivi d'hydratation présentées et analysées ci-dessus, nous disposons de mesures calorimétriques faites sur des pâtes de ciment identiques. Ceci va nous permettre de conduire une analyse mécanistique en reliant les variations au cours du temps de $\varepsilon^*_{r,PDC}$ à celles du α des PDC issues de la calorimétrie. Compte tenu des résultats qui précèdent, il convient pour cela d'utiliser $\varepsilon'_{r,PDC}$ à partir de 800 MHz et $\varepsilon''_{r,PDC}$ à 100 MHz.

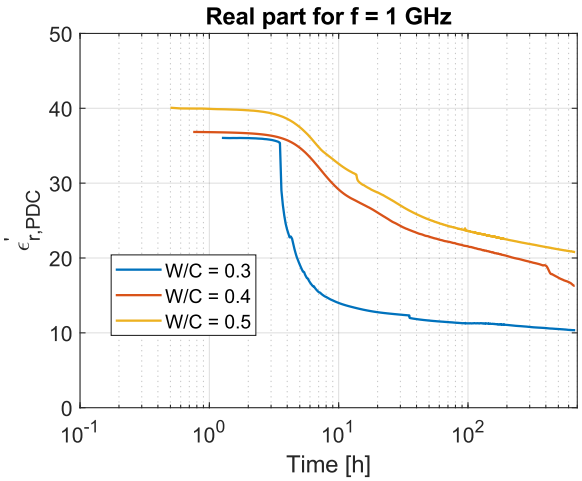

FIGURE 4.17 • $\varepsilon'_{r,PDC}(t)$ des PDC étudiées, à une fréquence de 1 GHz.

5 Confrontation mesures-modèle

Dans cette section nous combinons les mesures diélectriques de suivi d'hydratation de pâtes de ciment $\varepsilon'_{r,PDC}(t)$ aux mesures calorimétriques $\alpha(t)$ correspondantes pour en tirer les caractéristiques $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ et nous les confrontons aux caractéristiques correspondantes issues de la modélisation multi-échelles développée au Chapitre 3.

Rappelons que cette modélisation nécessite d'une part la connaissance des fractions volumiques des phases constituant la PDC et d'autre part leurs permittivités diélectriques intrinsèques. Nous considérons ici trois configurations de modélisation :

— Configuration 1 (alias modèle basé sur Powers) : les fractions volumiques sont calculées à partir du modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946.
— Configuration 2 (alias modèle basé sur Konigsberger) : les fractions volumiques sont calculées à partir du modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016.
— Configurations 3 (alias modèle basé sur cemGEMS) : les fractions volumiques sont calculées à partir d'une modélisation thermodynamique de l'hydratation via cemGEMS (KULIK et al., 2021).

Les permittivités intrinsèques des phases correspondant aux trois configurations de modèle ci-dessus sont fournies en annexe J.

5.1 Caractéristique $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$

Pour illustrer la comparaison entres données expérimentales et modélisation multi-échelles du suivi diélectrique d'hydratation, nous choisissons de présenter les résultats obtenus à la fréquence 1 GHz. Il s'avère que l'analyse des données correspondant aux PDC EC04 et EC05 donne lieu à des conclusions différentes de celles obtenues pour la PDC EC03. Nous traitons donc ces cas séparément.

Cas des PDC EC04 et EC05

La Fig. 4.18 compare les caractéristiques $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ expérimentales aux trois modèles (alias configurations de modélisation multi-échelles) considérés pour les PDC EC04 et EC05. On constate qu'ils permettent tous de prédire avec précision la valeur de $\varepsilon'_{r,PDC}$ lorsque α est proche de 0. Cela montre que la permittivité diélectrique du clinker est connue avec précision. Par ailleurs, les trois modèles sont qualitativement satisfaisants du point de vue de la diminution de $\varepsilon'_{r,PDC}$ en fonction de α. Ils parviennent à restituer l'allure et, avec moins de 12 % d'écart relatif (Fig. 4.19), les valeurs de la caractéristique expérimentale jusqu'à α = 0,2 (ce qui correspond à 10h et 9h d'hydratation pour les PDC EC05 et EC04, respectivement). Au-delà de α = 0,2, le modèle basé sur KÖNIGSBERGER et al., 2016 est celui qui, des trois, présente les erreurs relatives les plus faibles par rapport aux données expérimentales (Fig. 4.19).

Pertinence de la prise en compte de la densification du C-S-H par le modèle diélectrique multi-échelle

Une différence majeure entre les trois modèles concerne la représentation du C-S-H. Celui basé sur Konigsberger, qui sépare le C-S-H en particules solides microporeuses et en pores de gel (Fig. 3.13 du Chapitre 3), tient compte de la densification du C-S-H. Nos simulations à l'échelle moléculaire de l'eau confinée dans les pores de C-S-H (eau liée) montrent qu'avec des pores de taille d_g supérieure à 6 nm la partie réelle $\varepsilon'_{r,bw}$ de l'eau liée est proche de celle $\varepsilon'_{r,fw}$ de l'eau libre (voir les sections 2.3 et 2.4 du Chapitre 3). D'après ces simulations, à la fréquence 1 GHz $\varepsilon'_{r,bw}$ vaut 23 pour d_g = 2 nm, et 68 pour d_g = 10 nm. Or, pour l'eau libre $\varepsilon'_{r,fw}$ = 79. Fixer à 10 nm le paramètre d_g du modèle permet s'approcher au mieux des résultats expérimentaux (Fig. 4.20(A)).

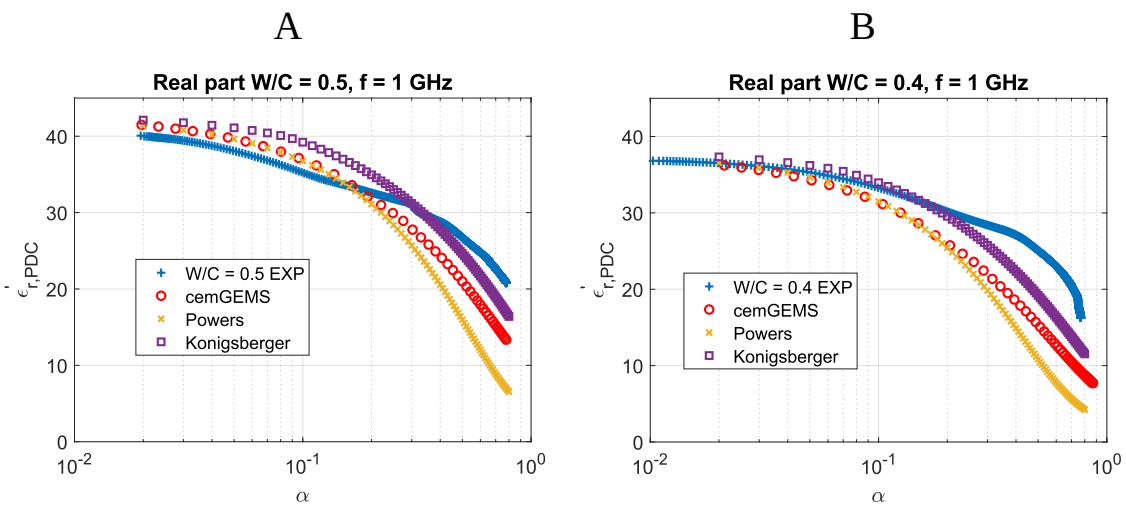

FIGURE 4.18 • Comparaison entre les caractéristiques $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ expérimentales à 1GHz et les modèles multi-échelles basés sur "Powers", "Konigsberger" et "cemGEMS", pour les PDC EC04 et EC05.

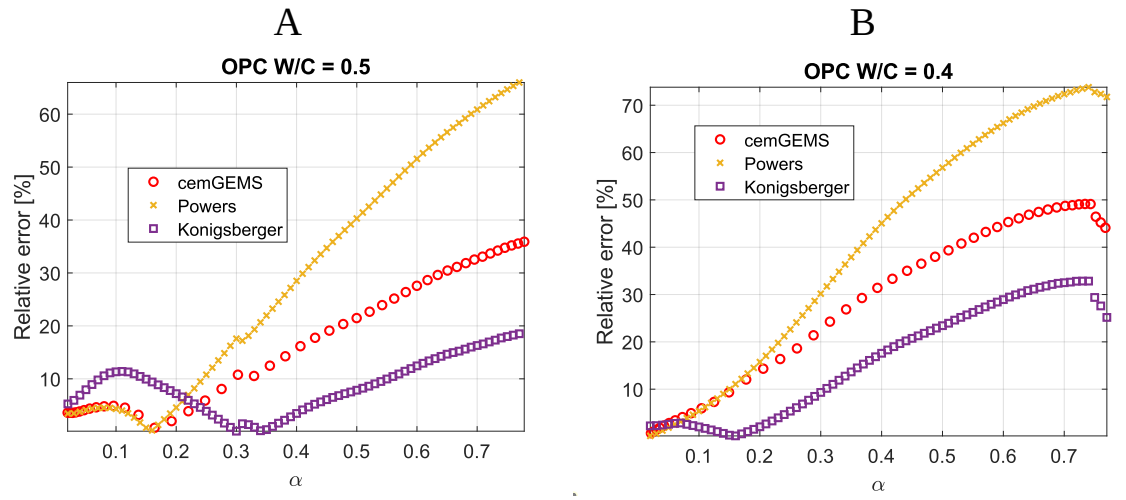

FIGURE 4.19 • Erreurs relatives des configurations de modélisation multi-échelles ("Powers", "Konigsberger" et "cemGEMS") par rapport aux données expérimentales.

Pour les modèles basés sur Powers ou sur la modélisation thermodynamique, nous considérons le gel de C-S-H (voir annexe J), ce qui signifie qu'ils ne prennent pas en compte la densification du C-S-H (néanmoins, des développements futurs pourraient inclure une densification dans ces modèles). Pour ces modèles, le choix de la taille des pores n'impacte que faiblement $\varepsilon'_{r,PDC}$, la différence ne dépassant pas les 10 % entre d_g = 2nm et d_g = 10 nm (Fig. 4.20(B)).

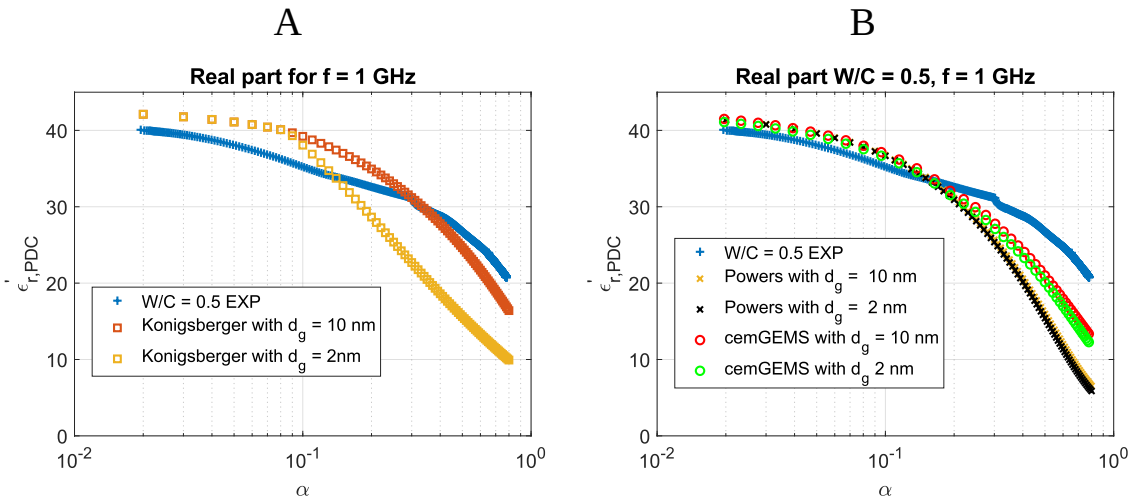

FIGURE 4.20 • Influence de la taille d_g des pores de gel sur les modèles diélectriques multi-échelles basés sur "Powers", "Konigsberger" et "cemGEMS".

D'après l'analyse qui précède, faite à partir de données diélectriques à la fréquence 1GHz, on peut conclure que dans les hautes fréquences (> 800 MHz), où l'eau libre est la phase contribuant le plus à la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}$ de la pâte de ciment, la prise en compte de la densification du C-S-H (modèle basé sur Konigsberger), en considérant des pores de gel relativement grands contribuant au même titre que l'eau libre, est l'approche de modélisation qui permet le mieux d'estimer la caractéristique $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$. Soulignons que le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016 est pertinent pour l'estimation des fractions volumiques du ciment Portland mais que ce type de ciment est amené à disparaître. En effet, le clinker, qui est le composant majoritaire du ciment Portland, est de plus en plus remplacé dans les formulations de ciment, notamment pour des raisons écologiques (la production de clinker étant le processus le plus polluant de la fabrication du ciment). Pour cette raison, il serait judicieux de concentrer les futurs efforts d'optimisation de modélisation sur la configuration utilisant cemGEMS, puisqu'elle prend en compte la composition du ciment.

Cas de la PDC EC03

En ce qui concerne la PDC EC03, les trois modèles sous-estiment $\varepsilon'_{r,PDC}$ en début d'hydratation : ils donnent une valeur de 30, contre 36 pour les mesures. Quant à l'allure des caractéristiques $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ modélisées, elle est éloignée de celle des données expérimentales (Fig. 4.21). Ces dernières sont caractérisées par une chute brutale de $\varepsilon'_{r,PDC}$ vers le début

de l'hydratation (vers α = 0,03), semblable à la chute de σ_{PDC} de cette PDC (voir section suivante). Ces phénomènes surviennent après la fin de prise de la PDC EC03 (voir plus haut, section 4.3). On peut supposer que comparée aux PDC EC04 et EC05, la PDC EC03 ayant proportionnellement plus de ciment, la dépercolation capillaire y isole les pores de manière plus marquée. On peut aussi supposer que cela provoque une réduction plus marquée de la taille des pores, accentuant la diminution de $\varepsilon'_{r,PDC}$. La modélisation multi-échelle proposée ne parvient donc pas à représenter qualitativement et quantitativement ces effets, même si, par comparaison avec les mesures, elle a le mérite de soulever ces interprétations.

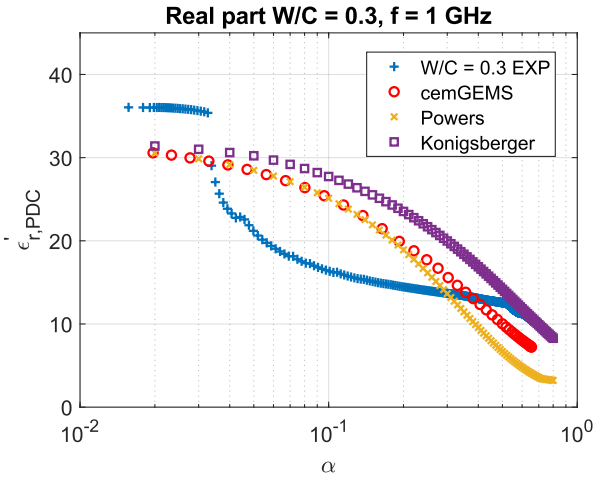

FIGURE 4.21 • Comparaison entre les caractéristiques $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$ expérimentales à 1GHz et les modèles multi-échelles basés sur "Powers", "Konigsberger" et "cemGEMS", pour la PDC EC03.

5.2 Estimation de la conductivité

La modélisation multi-échelle considérée permet de calculer la partie imaginaire de la permittivité due aux pertes dipolaires $\varepsilon''_{r,PDC,dipole}$, où seule la contribution des molécules d'eau est prise en compte [6]. Toutefois, afin d'obtenir la partie imaginaire totale $\varepsilon''_{r,PDC}$ il faut aussi prendre en compte les pertes par conduction $\varepsilon''_{r,PDC,\sigma}$, en utilisant l'expression suivante (KOMAROV et al., 2005) :

$$\varepsilon''_{r,PDC} = \varepsilon''_{r,PDC,dipole} + \varepsilon''_{r,PDC,\sigma} = \varepsilon''_{r,PDC,dipole} + \frac{\sigma_{PDC}}{\omega\varepsilon_0} \tag{4.2}$$

6. La permittivité de l'eau libre a été calculée via le modèle d'eau pure de KAATZE, 1989, et dans les simulations en dynamique moléculaire, seule la contribution des molécules d'eau a été prise en compte.

où σ_{PDC} est la conductivité de la pâte de ciment en S/m, $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}$ F/m la permittivité diélectrique du vide, et ω la vitesse angulaire en rad/s. En vue d'estimer $\varepsilon''_{r,PDC}(\alpha)$, il est donc nécessaire d'estimer la contribution $\sigma_{PDC}(\alpha)$, à savoir celle de la conductivité de la PDC. A cette fin, nous utilisons une approche de modélisation multi-échelle similaire à celle utilisée pour l'estimation de la permittivité diélectrique :

$$\sum_{i=1}^{N} v_i(\alpha) \frac{\sigma_i - \sigma_{PDC}(\alpha)}{\sigma_i + 2\sigma_{PDC}(\alpha)} = 0 \tag{4.3}$$

où σ_i est la conductivité intrinsèque de chaque phase constituante i. La phase qui contribue le plus à la conductivité de la pâte de ciment est la solution porale présente dans les pores capillaires. La conductivité de l'eau capillaire σ_{EC} dépend essentiellement de sa concentration ionique. Dans SNYDER et al., 2003 les auteurs ont proposé le modèle ci-après afin d'estimer σ_{EC} à partir des concentrations molaires des espèces ioniques présentes dans la solution :

$$\sigma_{EC} = \sum_{j}^{N} z_j c_j \frac{\sigma_j^O}{1 + G_j\sqrt{I}} \tag{4.4}$$

où N est le nombre d'ions, j l'indice relatif à un ion, c_j sa concentration molaire en mol/L, z_j son nombre de charge, G_j un coefficient empirique en cm^{2}S/m dont les valeurs sont données dans SNYDER et al., 2003, et enfin, I est la force ionique, telle que $I = \frac{1}{2}\sum_j^N c_j\, z_j^2$.

La modélisation thermodynamique cemGEMS permet d'obtenir l'évolution $c_j(\alpha)$ de la concentration molaire des espèces ioniques présentes dans l'eau capillaire en fonction du degré d'hydratation α. En injectant les $c_j(\alpha)$ obtenus avec cemGEMS dans le modèle SNYDER et al., 2003 nous avons estimé $\sigma_{EC}(\alpha)$ des PDC étudiées (Fig. 4.22(A)) (démarche détaillée dans l'annexe K). On remarque que plus E/C est grand, plus $\sigma_{EC}(\alpha)$ est petit, car moins il y a de ciment moins il y a d'ions alcalins libérés dans l'eau capillaire. Ceci est en accord avec ce que nous observons pour les σ_{PDC} estimées à partir des mesures (Fig. 4.22(B)), du moins au début de l'hydratation, lorsque $\alpha < 0{,}03$. Par contre, au-delà de $\alpha = 0{,}03$, la conductivité de la PDC EC03 devient inférieure à celles obtenues pour les EC04 et EC05. Un changement que l'on peut attribuer à la perte de connexion du réseau capillaire.

Comme souligné précédemment, la densification du C-S-H entraîne une perte de connexion du réseau capillaire. Aussi, afin d'estimer la conductivité des PDC étudiées, nous avons calculé les fractions volumiques des phases en utilisant seulement le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016, ce dernier permettant de rendre compte de la densification du C-S-H. Nous considérons ici que seul le C-S-H et l'eau capillaire contribuent à la conductivité de la matrice

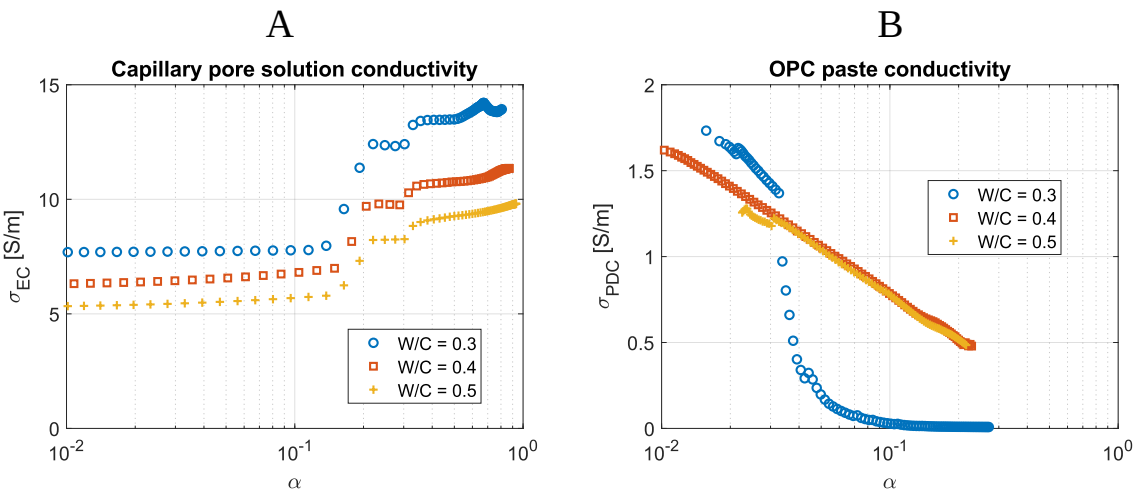

FIGURE 4.22 • Évolution de la conductivité en fonction du degré d'hydratation α pour (A) l'eau capillaire dont $\sigma_{EC}(\alpha)$ est estimée via le modèle de SNYDER et al., 2003 et (B) les PDC étudiées dont $\sigma_{PDC}(\alpha)$ correspond aux résultats expérimentaux.

cimentaire et que les autres phases sont isolantes ($\sigma = 0$). Selon la littérature (GARBOCZI et BENTZ, 1992 ; COVERDALE et al., 1995 ; MA et al., 2014 ; HONORIO et al., 2020b), la conductivité du gel de C-S-H varie entre 0,0025 S/m et 0,02 S/m. Nous considérons ici que le solide de C-S-H micro-poreux a une conductivité égale à 0,02. Concernant le pore de gel du C-S-H, l'étude de HONORIO et al., s. d. montre que la diffusivité du gel de C-S-H diminue d'un ordre de grandeur par rapport à celle de l'eau capillaire. Ainsi, étant donné que diffusivité et conductivité sont liées linéairement par l'équation de Nernst-Einstein (dans le cas de solutions aqueuses avec une force ionique inférieure à 1-2 mol/L, où des corrélations ion-ion dans la dynamique peuvent être négligées (HONORIO et al., 2020c)), nous pouvons considérer que la conductivité du gel de C-S-H est également inférieure d'un ordre de grandeur à celle de l'eau capillaire, nous lui attribuons la valeur arbitraire de 0,1 S/m.

La Fig. 4.23 confronte des résultats de modélisation de conductivité à celles estimées à partir des données expérimentales, pour la PDC EC03. On constate que le modèle estime précisément la conductivité lorsque α est proche de 0 (simulations et mesures donnant σ = 1,70 S/m). De plus, il restitue bien la cinétique d'évolution de la conductivité, mais avec un décalage (retard) par rapport aux données expérimentales. Ce qui laisse à penser que la densification du C-S-H arrive plus tôt que ce que prédit le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016.

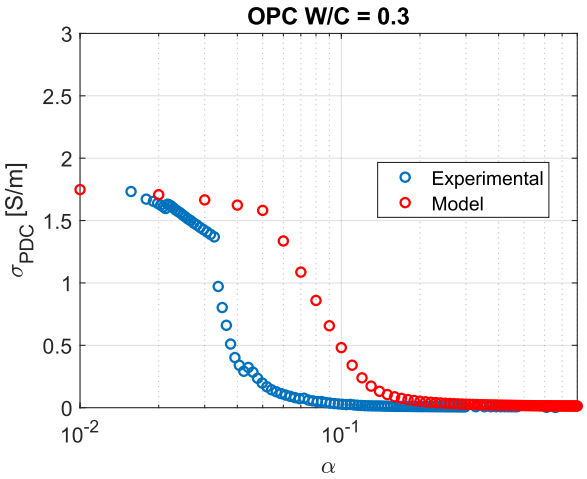

FIGURE 4.23 • Confrontation entre $\sigma_{PDC}(\alpha)$ issu des mesures et modélisation multi-échelles, pour la PDC EC03.

Cependant, pour les PDC EC04 et EC05, le modèle sur-estime la conductivité en début d'hydratation et n'arrive pas à restituer la cinétique (Fig. 4.24). En comparant ce que donne le modèle pour les différentes PDC (Fig. 4.25) on remarque que plus E/C est grand, plus σ_{PDC} est élevée. Ce qui indique que le modèle est plus influencé par la fraction volumique de l'eau capillaire que par sa conductivité.

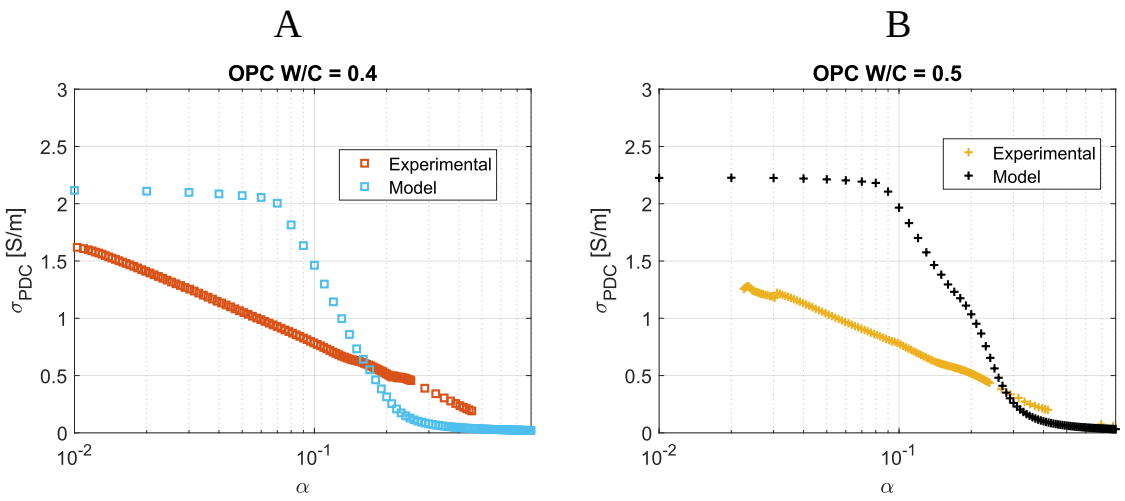

FIGURE 4.24 • Confrontation entre $\sigma_{PDC}(\alpha)$ issu des mesures et de modélisation multi-échelles, pour les PDC EC04 et EC05.

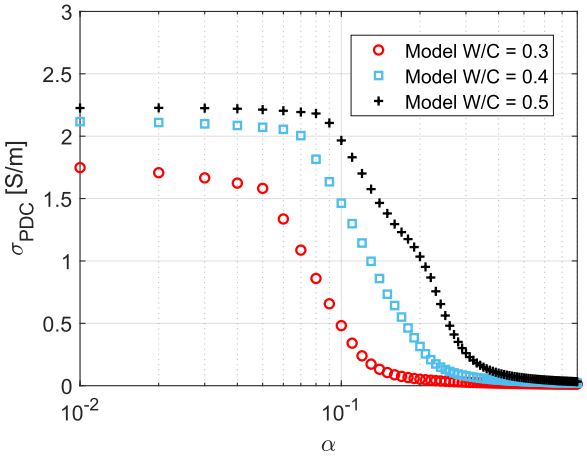

FIGURE 4.25 • Conductivité $\sigma_{PDC}(\alpha)$ obtenues par via la modélisation multi-échelles des PDC EC03, EC04 et EC05 .

Nous nous sommes efforcés tout au long de ce travail, et de ce chapitre en particulier, de justifier l'interprétation de nos résultats et d'argumenter, le cas échéant, nos hypothèses à leur sujet, en nous gardant d'être trop catégoriques. Il est clair que certaines analyses et interprétation demandent à être approfondies ou étayées par d'autres mesures et simulations (voir l'annexe M).

6 Conclusion

Les conclusions qui ressortent de l'analyse des résultats expérimentaux et de leurs confrontations à la modélisation multi-échelle sont en substance les suivantes :

$\varepsilon''_{r,PDC}(t)$ **: une source d'information sur le réseau capillaire et le temps de prise :** Jusqu'à présent, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique $\varepsilon''_{r,PDC}$ a été peu exploitée dans le domaine des matériaux cimentaires. S'agissant du suivi d'hydratation, nos résultats tendent à montrer que $\varepsilon''_{r,PDC}$ recèle des informations intéressantes. En effet, $\varepsilon''_{r,PDC}$ est influencée par la concentration ionique ainsi que par la connectivité du réseau capillaire. De plus, la dérivée $d\varepsilon''_{r,PDC}/dt$, qui illustre la cinétique de la réaction, comporte un pic que nous interprétons comme celui de la fin de prise (durcissement du ciment). Une information à laquelle les mesures de calorimétrie ne donnent pas accès.

$\varepsilon'_{r,PDC}(t)$ **: en vue de suivre α il est préférable d'exploiter les mesures de réflectométrie au-delà de 800 MHz :** Déterminer la permittivité diélectrique RF à partir de mesures de réflectométrie nécessite un étalonnage des sondes. Nos résultats expérimentaux montrent qu'entre

50 MHz et 700 MHz la mesure de la partie réelle $\varepsilon'_{r,PDC}$ de la permittivité diélectrique est fortement influencée par le choix des étalons. Mais, au-delà de 800 MHz ce n'est plus le cas et les mesures $\varepsilon'_{r,PDC}$ sont exploitables notamment pour estimer α ou d'autres caractéristiques, notamment hydriques.

Prédiction de $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$: la prise en compte de la densification du C-S-H enrichie par des informations à l'échelle moléculaire permet d'améliorer la prédiction : La confrontation des mesures aux différentes variantes de modèles multi-échelles de suivi d'hydratation a montré qu'il était pertinent de tenir compte d'une part de la densification du C-S-H, et d'autre part de la taille des pores de gel, celle-ci influençant la permittivité intrinsèque de ces derniers, comme l'ont montré nos simulations en dynamique moléculaire (sections 2.3 et 2.4 du chapitre 3).

La conductivité d'une pâte de ciment σ_{PDC}, en début d'hydratation, est gouvernée par la concentration ionique de la porosité capillaire : Nos estimations de la concentration ionique des pores capillaires et de leur conductivité, pour les différentes PDC étudiées, est en accord avec nos mesures de σ_{PDC} et confirment qu'en début d'hydratation la conductivité de la matrice cimentaire est gouvernée par la concentration ionique des pores capillaires.

L'estimation de $\sigma_{PDC}(\alpha)$ via la modélisation multi-échelle reste à améliorer : Notre estimation de $\sigma_{PDC}(\alpha)$ a donné des résultats encourageants, notamment pour la PDC EC03, que ce soit qualitativement ou quantitativement. Toutefois, le modèle surestime la conductivité des PDC EC04 et EC05 et n'arrive pas à retrouver l'allure expérimentale. En effet, pour ces deux PDC, la prise en compte de la densification du C-S-H dans le calcul des fractions volumiques ne suffit pas à reproduire l'effet de perte de connectivité du réseau capillaire sur $\sigma_{PDC}(\alpha)$.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons proposé et développé une méthode originale de suivi diélectrique RF de l'hydratation des matériaux cimentaires (réaction chimique entre le ciment et l'eau lors de la fabrication du matériau). Un travail qui s'inscrit dans le contexte du contrôle santé intégré (SHM) des ouvrages de génie civil, pour lequel des méthodes de mesure non destructives implantables sur les ouvrages sont nécessaires. La méthode proposée permet d'envisager de répondre à ce besoin, ce type de mesure étant sensible aux caractéristiques hydriques des milieux en question, tout en étant non destructif. Pour développer la méthode, nous avons suivi une démarche scientifique (section 6.1 du Chapitre 1) dite *approche système*. Celle-ci s'articule en trois points principaux :

— La conception et l'optimisation d'un dispositif de mesure en fonction de l'espace d'observation à caractériser et de ses paramètres d'intérêt, en l'occurrence un matériau cimentaire en cours d'hydratation et, s'agissant des paramètres d'intérêt, la permittivité diélectrique du milieu et des informations sous-jacentes.

— Le développement d'un modèle des interactions du dispositif de mesure avec l'espace des paramètres. Ici, il s'agit d'un modèle de permittivité diélectrique multi-échelle.

— La résolution du problème inverse, qui consiste — généralement par des méthodes de traitement du signal —, partant des signaux mesurés et en s'appuyant sur un modèle, à estimer les paramètres à partir des mesures.

Le dispositif que nous avons développé est une sonde coaxiale de réflectométrie RF large bande, opérant de quelques MHz à quelques GHz. Outre la conception et l'optimisation d'une telle sonde pour nos besoins, nous avons élaboré un protocole expérimental adapté au suivi diélectrique de l'hydratation des matériaux cimentaires. Un point essentiel du protocole étant le choix des étalons de sondes, sur duquel nous avons mené une étude approfondie, basée sur des mesures et des simulations.

Nous avons élaboré des modèles diélectriques reposant sur des lois de mélange, lesquelles

sont adaptées à la nature multiphasique des matériaux cimentaires. L'originalité de nos modèles tient à la prise en compte du caractère multi-échelle du milieu. Pour cela nous avons fait appel à des simulations en dynamique moléculaire, ce qui a permis de rendre compte de la complexité du spectre diélectrique de l'eau libre et de l'eau liée (confinée dans la porosité du milieu et dans le C-S-H, l'hydrate majoritaire produit par l'hydratation d'un ciment Portland).

Enfin, nous avons réalisé des mesures de suivi diélectrique RF d'hydratation sur différentes pâtes de ciment et les avons analysées et confrontées aux modèles diélectriques multi-échelles. Les résultats montrent une bonne sensibilité des mesures au phénomène d'hydratation. Les modèles multi-échelles, sans être encore parfaits, sont en relativement bon accord avec les mesures, en particulier celui tenant compte de la densification du C-S-H au cours de la réaction. L'analyse des mesures diélectriques a mis en évidence qu'elles pouvaient receler des informations supplémentaires par rapport aux mesures standard de calorimétrie, en particulier concernant la prise des pâtes de ciment.

Comme pour tout travail de thèse, certains points de nos travaux restent à améliorer, comme la modélisation diélectrique multi-échelles de l'hydratation. Certaines hypothèses que nous avons avancées concernant l'interprétation des mesures demandent à être confirmées par de nouvelles mesures et simulations. Il faut être conscient que l'étude du suivi d'hydratation passe par des mesures au long cours (la norme étant de 28 jours) et qu'asseoir les résultats sur une base de donnée expérimentale suffisamment riche nécessite du temps.

Une fois les modèles multi-échelles affinés et la base de données expérimentales élargie, la résolution du problème inverse fait partie des suites à donner à ces travaux. Il est envisageable, par résolution du problème inverse, d'estimer les variations des fractions volumiques des phases d'un matériau cimentaire au long de l'hydratation, ou encore son degré d'hydratation, voire d'autres informations. Tout ceci devant conduire à une méthode diélectrique de suivi d'hydratation autonome.

Pour finir, soulignons que si nous avons appliqué notre méthode de mesure à des ciments Portland, elle est bien sûr valable pour d'autres ciments. L'approche méthodologique suivie pour développer cette méthode RF peut également être étendue à des mesures diélectriques plus basses fréquences reposant sur des mesures d'impédance et utilisant, par exemple, des capteurs quatre points, ce qui viendrait enrichir la caractérisation diélectrique.

Annexe

A

Calcul de corrélation à l'échelle moléculaire

1 Corrélation entre les fonctions polynomiale et Debye avec $\phi(t)$

La Fig. A.1 montre l'approximation des fonctions d'autocorrélation ϕ_{xx} et ϕ_{yy} à l'aide d'une décroissance exponentielle simple et d'une décroissance exponentielle polynomiale pour des distances inter-couches sélectionnées. La qualité des fits est évaluée à l'aide du coefficient de détermination R^2 et de l'écart type global (en unités de permittivité diélectrique relative). Dans l'ensemble, le fit en utilisant la fonction polynomiale donne un meilleur R^2 et un écart-type plus faible que la décroissance exponentielle.

2 Corrélation entre ε^{Poly} et le fit Cole-Cole

La Fig. A.2 illustre le coefficient de détermination R^2 entre le fit Cole-Cole et les parties réelles et imaginaires de ε_{xx}^{Poly} et ε_{yy}^{Poly} en fonction des distances inter-couches. Les valeurs de R^2 sont toutes supérieures à 0,9 pour des distances inter-couches supérieures à 3 nm. Pour les pores plus petits, les valeurs de R^2 sont plus faibles mais restent dans le domaine de la bonne corrélation.

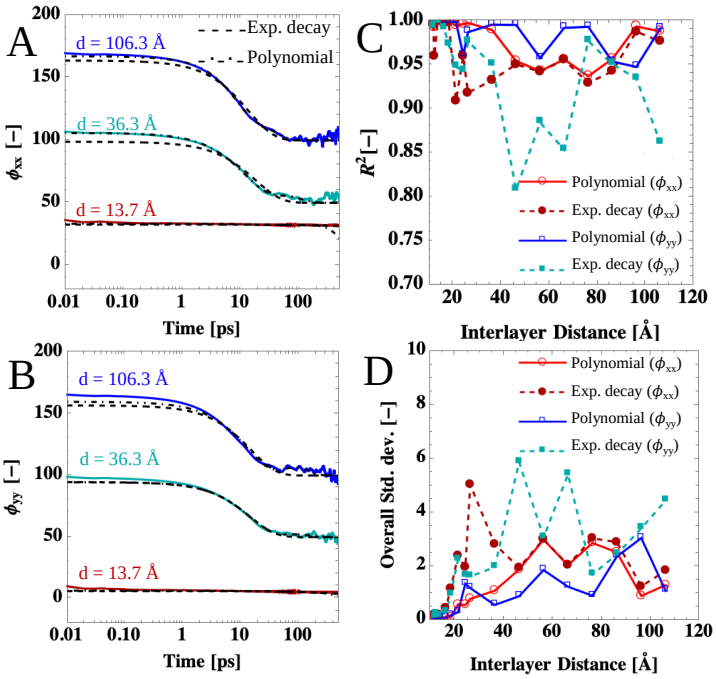

FIGURE A.1 • Fit des fonctions d'autocorrélation (A) ϕ_{xx} et (B) ϕ_{yy} pour des distances inter-couches selectionnées. (C) le coefficient de détermination R^2 et (D) l'écart type global (en unité de permittivité relative).

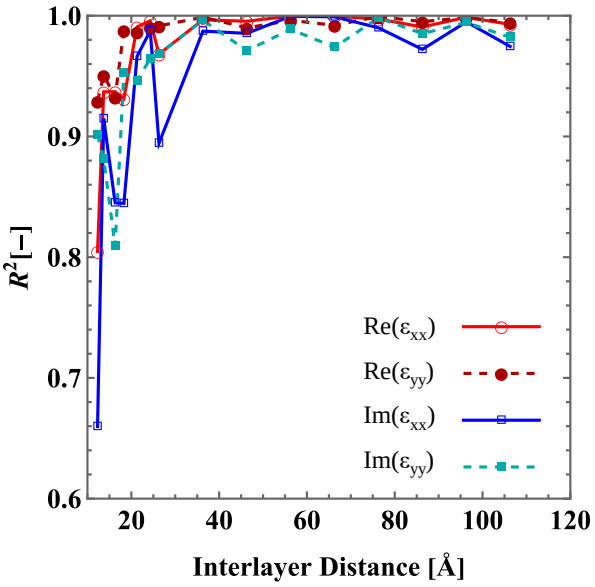

FIGURE A.2 • Le coefficient de détermination R^2 entre le fit Cole-Cole et les parties réelles et imaginaires de ε_{xx}^{Poly} et ε_{yy}^{Poly} en fonction des distances inter-couches.

B

Les paramètres Cole-Cole des C-S-H LD and HD.

	configuration	d_g = 2 nm	d_g = 3 nm	d_g = 4 nm	d_g = 10 nm
α_{cc} [-] (LD)	2D	0,024	0,041	0,048	0,051
τ_{cc} [ps] (LD)	2D	281	243	245	251
α_{cc} [-] (HD)	2D	$2{,}698 \times 10^{-7}$	$3{,}528 \times 10^{-7}$	$3{,}294 \times 10^{-7}$	$3{,}066 \times 10^{-7}$
τ_{cc} [ps] (HD)	2D	309	287	291	297
α_{cc} [-] (LD)	Iso	0,212	0,279	0,297	0,306
τ_{cc} [ps] (LD)	Iso	211	127	121	116
α_{cc} [-] (HD)	Iso	0,118	0,145	0,152	0,153
τ_{cc} [ps] (HD)	Iso	259	207	206	208

C

Tangente de pertes $tan\delta$

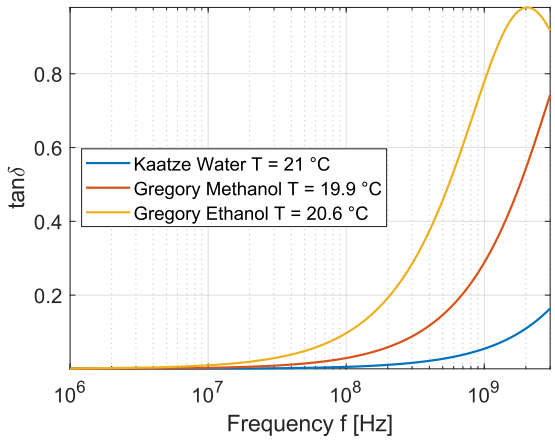

FIGURE C.1 • Tangentes de pertes de l'eau pure, méthanol et éthanol calculé avec les modèles de KAATZE, 1989 et GREGORY et CLARKE, 2005.

D

Erreurs relatives

1 Erreur relative de l'inversion ONaS vis à vis des valeurs de référence de *NaCl 1,93 S/m*

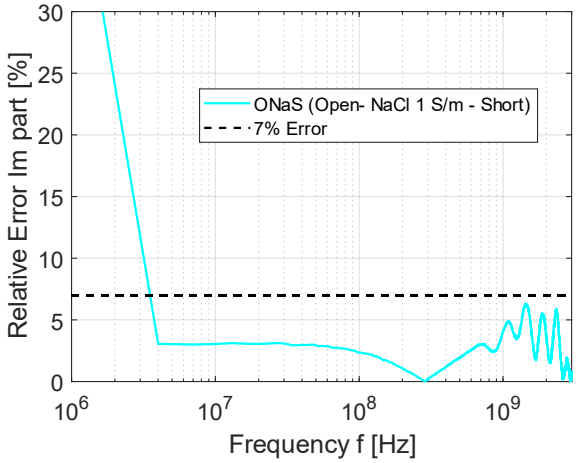

FIGURE D.1 • Erreur relative du modèle capacitif (calibré en ONaS) par rapport aux valeurs de référence du MUT (*NaCl 1,93 S/m*).

2 Erreur relative de l'inversion NaNaS vis à vis des valeurs de référence de *NaCl 1,93 S/m*

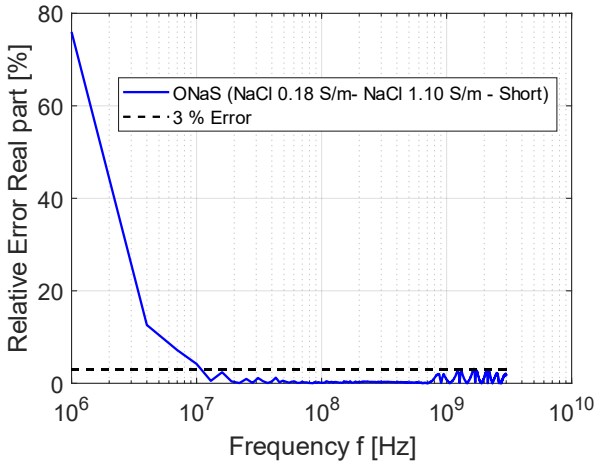

FIGURE D.2 • Erreur relative du modèle capacitif (calibré en NaNaS) par rapport aux valeurs de référence du MUT (*NaCl 1,93 S/m*).

E

Données d'entrée de la modélisation thermodynamique de l'hydratation

Le ciment utilisé est composé à 97% de clinker et de 3 % de constituants secondaires (gypse). La somme des fractions massiques du clinker, tels que donné par la fiche technique du ciment, donne 92 %. Ainsi, 8 % de la composition du clinker est manquante. Toutefois, cemGEMS prends en compte d'autres composant du clinker tels que la calcite, periclase et la chaux. En donnant les fractions massiques des composants principaux du clinker (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF), cemGEMS réparti les 8 % manquant sur les autres phases du clinker. Le tableau E.1 illustre les fractions massiques des phases composant le ciment tel qu'utilisé dans cemGEMS. De plus, cemGEMS permet de choisir quel type d'eau a été utilisé pour fabriquer la pâte de ciment, l'option *Lab water* a été choisie.

Une fois la composition du ciment, la température du milieu et le rapport E/C donné. Une étape de calibration du mélange est réalisée. Suite à cela, il est possible de voir que la surface spécifique de notre ciment imposée par cemGEMS est de 402,02 m^2/kg. La fiche technique du ciment indique, quant à elle, une surface spécifique de 435 m^2/kg (déterminée par un essai de finesse Blaine). La surface spécifique mesurée par l'essai de finesse de Blaine est déduite d'une mesure de débit d'air s'écoulant au travers d'un disque de grains comprimés, dont les deux faces sont soumises à des pressions différentes. Le calcul de la surface spécifique repose sur la loi de Kozeny-Carman. L'écoulement de l'air dans les vides inter-granulaires étant complexe, il est supposé que :

— La différence de pression étant assez faible entre les 2 faces, la compressibilité de l'air est négligée.

— Le régime d'écoulement est supposé laminaire, le fluide a un comportement visqueux newtonien.
— Les vides sont assimilés à un canal unique de section constante quelconque. La surface latérale du canal est supposée égale à la surface externe des grains (où se produit les forces de frottement solide/air).

Ainsi, la valeur Blaine mesurée n'est pas égale à la "vraie" surface spécifique et ne doit pas être comparée à la valeur utilisée par cemGEMS. Cet essai permet de comparer la finesse de plusieurs ciments (ou poudres de façon générale).

TABLE E.1 • Composition du ciment telle qu'introduite dans cemGEMS, les phases ayant un astérix * sont celles dont le pourcentage a été imposé, en se basant sur la fiche technique du ciment.

Phases du ciment	Fractions massiques [%]
C_3S*	54,12
C_2S*	18,17
C_3A*	7,14
C_4AF*	10,45
Periclase	0,83
Chaux	0,83
Calcite	4,23
Gypse*	2,76
Arcanite	1,20
Thernardite	0,18
Fluorite	0,09

F

Estimation de la conductivité DC

La conductivité DC σ_{DC} peut être estimée à partir des résultats d'inversion du modèle capacitif, en utilisant un modèle de relaxation. Toutefois, en amont, il faut connaître la gamme de fréquence dans laquelle les parties réelles et imaginaires sont toutes les deux exploitables.

Dans le cadre de cette étude, la gamme de fréquence dans laquelle la partie réelle est exploitable est [50 MHz ; 3 GHz], à cause de l'effet de la polarisation d'électrode. Ainsi, dans cette gamme de fréquence, les mesures diélectriques sont sensibles à deux phénomènes de polarisations : la polarisation de l'eau liée et la polarisation de l'eau libre. De ce fait, le modèle de relaxation permettant d'estimer la conductivité est un modèle double Cole-Cole :

$$\varepsilon_r^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{s,HF} - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f \tau_{HF})} + \frac{\varepsilon_{s,BF} - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi f \tau_{BF})^{1-\alpha_{BF}}} - i\frac{\sigma_{DC}}{2\pi f \varepsilon_0} \tag{F.1}$$

avec ε_∞ la constante diélectrique à l'infini, ε_s la constante diélectrique, τ, le temps de relaxation, α un coefficient dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Les indices $_{HF}$ et $_{BF}$ désignent les hautes fréquences et les basses fréquences. Dans les *HF*, la permittivité est influencée par la polarisation de l'eau libre, de ce fait, on considère une expression de type Debye (avec $\alpha = 0$). Toutefois en *BF* la permittivité est influencée par la polarisation de l'eau liée, et l'expression considérée est de type Cole-Cole ($\alpha \neq 0$). Enfin, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}\ A^2\ s^4\ kg^{-1}\ m^{-3}$ désigne la permittivité du vide.

Étant donné que l'étalonnage influence les résultats obtenus via le modèle capacitif, les conductivités DC des PDC EC03 et EC05 ont été estimé avec les résultats issus des trois étalonnages MNa2S, MNa1S, MNa01S et OES. Les tableaux F.1 et F.2 illustrent les valeurs de conductivité DC obtenues à chaque instant t considéré, avec les trois étalonnages, pour les PDC EC03 et EC05, respectivement. On remarque que les valeurs obtenues restent relative-

ment proches quel que soit l'étalonnage considéré. On choisit donc d'estimer la conductivité DC avec l'étalonnage MNa1S pour les PDC EC03 et EC05. Concernant la PDC EC04, l'étalonnage a été réalisé uniquement en OES (*Open - Ethanol - Short*). Toutefois, ce dernier donne également des valeurs proches des autres étalonnages.

TABLE F.1 • Conductivité DC de la PDC EC03 à plusieurs instant t.

Temps [h]	σ_{DC} [S/m] (MNa2S)	σ_{DC} [S/m] (MNa1S)	σ_{DC} [S/m] (MNa01S)
1	1,698	1,687	-
2	1,610	1,568	-
3	1,445	1,406	1,163
4	0,292	0,282	0,229
6	0,033	0,036	0,031
8	0,010	0,012	0,009
10	0,008	0,010	0,005
20	-	0,007	0,003

TABLE F.2 • Conductivité DC de la PDC EC05 à plusieurs instant t.

Temps [h]	σ_{DC} [S/m] (MNa2S)	σ_{DC} [S/m] (MNa1S)	σ_{DC} [S/m] (MNa01S)
1	1,402	1,250	-
2	1,376	1,216	-
3	1,308	1,175	-
4	1,157	1,052	0,987
6	0,882	0,932	0,766
8	0,658	0,822	0,559
10	0,579	0,492	0,463
20	-	0,200	0,183

G

Polarisation d'électrode

La Fig. G.1, illustre la partie réelle de la permittivité de la PDC EC04, en fonction de la fréquence, pour la première mesure diélectrique (correspondant à 0,75 h d'hydratation).

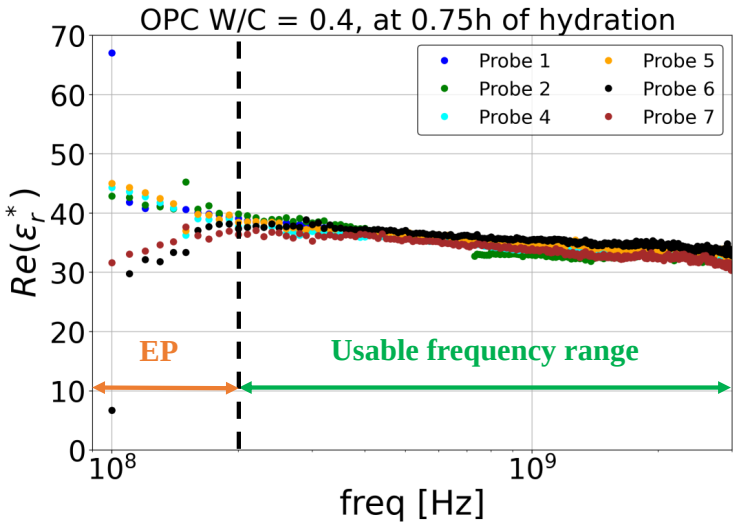

FIGURE G.1 • Partie réelle de la permittivité de la PDC EC04, en fonction de la fréquence, issue des 6 mesures réalisées en parallèle.

Au-delà de 200 MHz, toutes les mesures donnent des résultats similaires, avec un écart-type maximal égale à 2, ce qui montre la bonne répétabilité des mesures diélectriques. Toutefois, en dessous de 200 MHz, des comportements différents sont observés, ce qui peut être dû à la polarisation d'électrode (*Electrode polarization - EP*). Pour les sondes 1, 2, 4 et 5 ; la partie réelle augmente, ce qui est un indicateur de la polarisation d'électrode. Toutefois, pour les sondes 6 et 7 ; la partie réelle diminue. Théoriquement, les valeurs de la partie réelle ne diminuent pas quand la fréquence diminue (CLARKE et al., 2003). Cette diminution est

également observée pour les PDC EC03 et EC05 (Fig. G.2). Toutefois, elle apparaît à des fréquences plus basses (50 MHz à 1h, 2h et 20 MHz à 3h, 4h) du fait du choix d'un étalonnage judicieux selon les conductivités des PDC (tableau G.1).

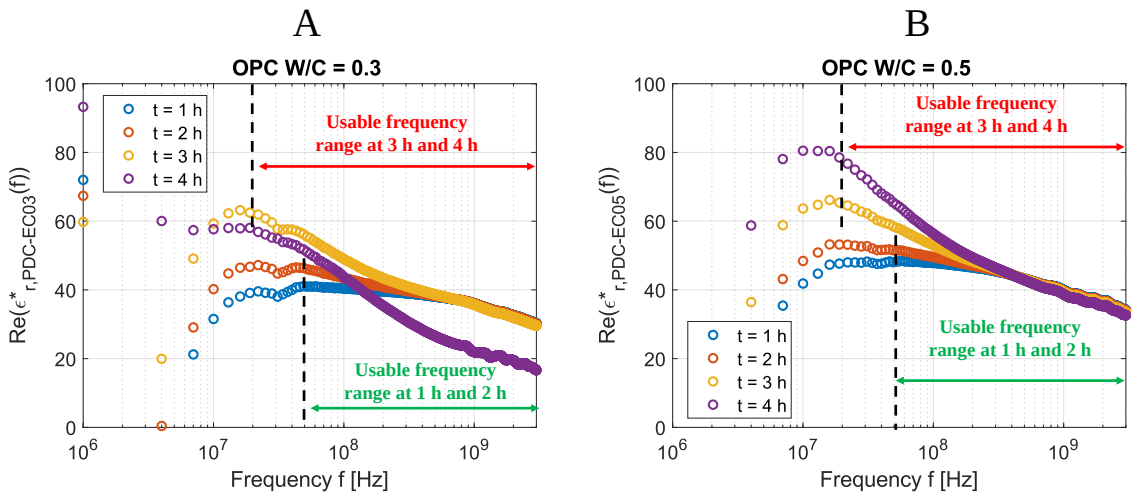

FIGURE G.2 • Partie réelle de la permittivité des PDC EC03 et EC05, en fonction de la fréquence, à 1h, 2h, 3h et 4h d'hydratation.

TABLE G.1 • Conductivités DC des PDC EC03 et EC05 ainsi que les étalonnages considérés à 1h, 2h, 3h et 4h d'hydratation.

Temps	$\sigma_{PDC-EC03}$ [S/m]	Étalonnage PDC EC03	$\sigma_{PDC-EC05}$ [S/m]	Étalonnage PDC EC05
1	1,69	MNa2S	1,40	MNa1S
2	1,61	MNa2S	1,37	MNa1S
3	1,44	MNa1S	1,30	MNa1S
4	0,29	MNa01S	1,15	MNa1S

On remarque que la fréquence à laquelle apparaît ce phénomène diminue au fur et à mesure que la conductivité diminue, ce qui est également un indicateur de la polarisation d'électrode. En effet, plus la conductivité du matériau étudié diminue, moins la polarisation d'électrode impacte les mesures. On en conclut donc que la diminution des valeurs de la partie réelle est également causé par la polarisation d'électrode.

Enfin, les gammes de fréquences exploitables durant toute la durée de l'hydratation sont [200 MHz ; 3 GHz] pour la PDC EC04, et [50 MHz ; 3 GHz] pour les PDC EC03 et EC05.

H

Mesure à l'aiguille de Vicat

La mesure à l'aiguille de Vicat est normalisée par la norme NF EN 196-3. Elle consiste à enfoncer un cylindre dans une pâte de ciment durant son hydratation. Le cylindre à une longueur effective de 50 mm et un diamètre de 10 mm. La pâte de ciment, est placée dans un moule cylindrique ayant un diamètre intérieur de 70 mm et une profondeur de 40 mm.

Ainsi, à chaque fois que le cylindre est lâché afin de s'enfoncer dans la pâte de ciment, sa pénétration est notée. Le début de prise de la pâte de ciment est considéré comme étant le moment où le cylindre s'enfonce de 36 mm dans la pâte. Tandis que le temps de fin de prise correspond au moment où l'aiguille s'enfonce à une distance inférieure à 0,5 mm. La Figure H.1 illustre nos résultats de mesure à l'aiguille de Vicat. En observant ces résultats, on peut en déduire le temps de début et de fin de prise pour chaque PDC mesurée (tableau H.1).

TABLE H.1 • Temps de début et de fin de prise des PDC EC03 et EC05, estimés via la mesure à l'aiguille de Vicat.

	Temps de début de prise [h]	Temps de fin de prise [h]
PDC EC03	1,16	entre 2,80 et 3,10
PDC EC05	entre 2,25 et 3	entre 5,60 et 5,80

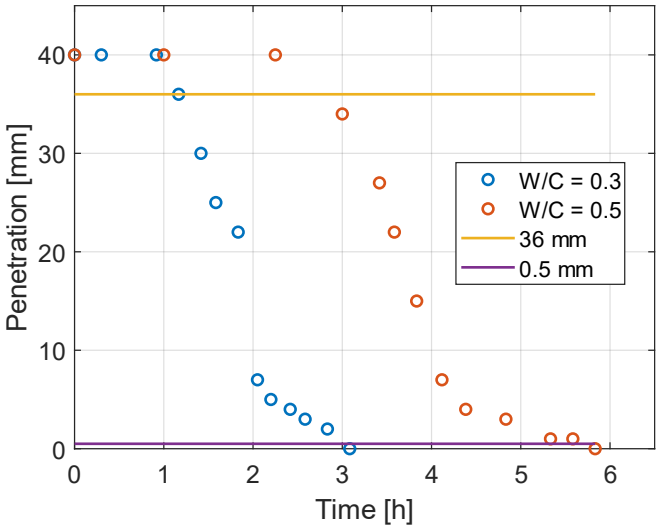

FIGURE H.1 • Distances de pénétration dans les PDC EC03 et EC05, en fonction du temps, obtenus via la mesure à l'aiguille de Vicat. Les pénétrations à des distances de 36 mm et 0,5 mm dans la pâte de ciment marquent le début et la fin de prise, respectivement.

I

Approximation des coefficients empiriques du modèle mP&K

La Fig. I.1 illustre la comparaison entre le degré d'hydratation expérimental et celui estimé par la modèle mP&K modifié (LOTHENBACH et al., 2008) en utilisant cemGEMS (KULIK et al., 2021). On constate que cemGEMS n'arrive pas à capturer la cinétique d'hydratation dès les premières heures. Ainsi, une approximation des coefficients empiriques du modèle mP&K est nécessaire (Eq. 3.29). Rappelons que ces coefficients sont relatifs aux trois processus qui, selon le modèle, gouvernent la réaction d'hydratation à des instant t différents.

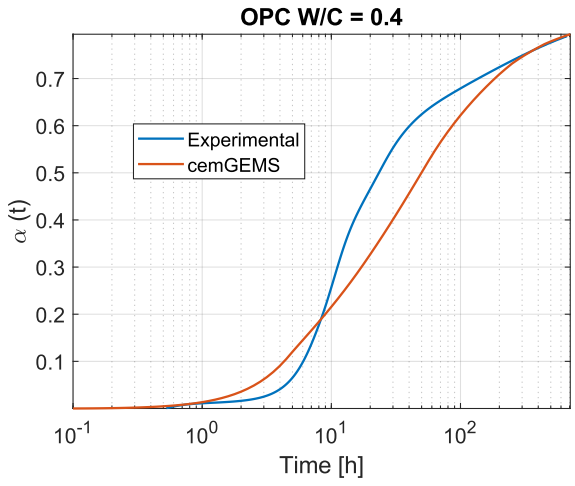

FIGURE I.1 • Comparaison entre le degré d'hydratation expérimental et celui estimé par la modèle mP&K modifié (LOTHENBACH et al., 2008) en utilisant cemGEMS (KULIK et al., 2021).

Chaque phase minérale du clinker a des valeurs différentes de coefficients. Nous choi-

sissons d'approximer les valeurs des coefficients du C_3S étant donné que c'est la phase majoritaire dans le clinker et qui contribue le plus à l'hydratation du ciment Portland (voir section 2.2 du chapitre 1). Le tableau I.1 illustre les valeurs des coefficients tels que considérés dans cemGEMS et celles issues de notre approximation.

TABLE I.1 • Valeurs des coefficients du modèle mP&K relatifs au C_3S tels que considéré dans cemGEMS et celle issues de notre approximation. Les valeurs modifiées par rapport à cemGEMS sont en gras.

Coefficients du C_3S	cemGEMS	Approximation
K_1	1,5	1,5
N_1	0,7	**0,5**
K_2	0,05	**0,2**
K_3	1,1	**1,8**
N_3	3,3	**2,8**
H	2	2

Ainsi, l'approximation des coefficients a permis de mieux capturer la cinétique d'hydratation des 7 premières heures (Fig. I.2), ce qui montre que les coefficients relatif à la nucléation et croissance (K_1 et N_1) ont bien été approximés. De plus, l'approximation des coefficients relatifs à la diffusion (K_2) et à la formation d'une couche d'hydratation (K_3) et N_3 a permit de plus s'approcher de la cinétique d'hydratation au-delà de 10 h. Cependant, cela entraîne une légère sur-estimation de α sur le long terme.

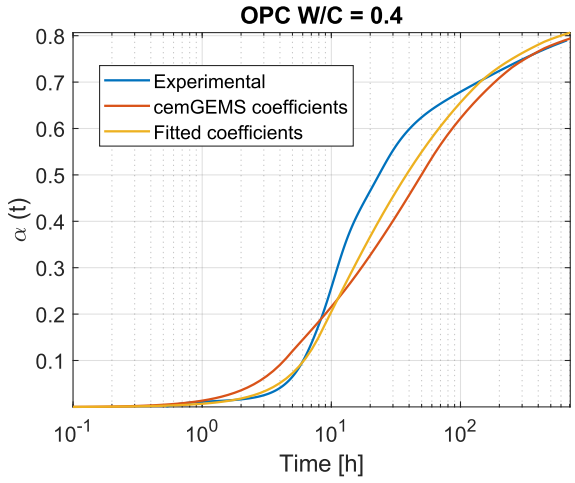

FIGURE I.2 • Comparaison entre le degré d'hydratation expérimental et celui estimé par la modèle mP&K en utilisant : (i) les coefficients tels que définit dans cemGEMS et (ii) ceux issus de notre approximation.

J

Données d'entrée de la modélisation à l'échelle de la pâte de ciment

1 Configuration 1

Le modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946 considère que la pâte de ciment est constituée de quatre phases : air, eau libre, hydrates et clinker. Le tableau J.1 illustre les valeurs des parties réelles de la permittivité de chaque phase considérée. Soulignons que les hydrates sont considérés, dans le cadre de notre étude, comme étant le gel de C-S-H, dont la permittivité est calculée à partir de l'équation 3.17.

TABLE J.1 • Permittivités intrinsèques des phases constituantes, en considérant le modèle de POWERS et BROWNYARD, 1946.

Phases	$\varepsilon'_{r,PDC}$(f = 1 GHz)
Air	1
Eau libre	79
Gel de C-S-H HD (d_g = 10 nm)	3,02
Clinker	9

La permittivité du C-S-H est calculée en considérant un C-S-H HD et une taille de pore de gel de 10 nm. Ni la taille des pores, ni le type de C-S-H (HD ou LD) n'influence de manière significative les résultats obtenus pour une fréquence de 1 GHz (tableau J.2).

TABLE J.2 • Valeurs de $\varepsilon_r^{'}$ (f = 1 GHz) du gel de C-S-H selon : (i) le type de C-S-H (LD ou HD) et (ii) la taille du gel de pore d_g considérée.

	$\varepsilon_r^{'}$ (C-S-H LD)	$\varepsilon_r^{'}$ (C-S-H HD)
d_g = 2 nm	2,98	2,58
d_g = 10 nm	4,1	3,02

2 Configuration 2

Le tableau J.4 illustre les permittivités intrinsèques des phases en considérant le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016.

TABLE J.3 • Permittivités intrinsèques des phases constituantes, en considérant le modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016.

Phases	$\varepsilon_{r,PDC}^{'}$(f = 1 GHz)
Air	1
Eau libre	79
Solide de C-S-H micro-poreux	4
Pore de gel de C-S-H (d_g = 10 nm)	68
Portlandite	7,4
Clinker	9

Dans cette configuration, le C-S-H est séparé en solide micro-poreux et pore de gel, les permittivités de ces deux phases sont calculé via les résultats de simulation à l'échelle moléculaire, en combinant les équations 3.11, 3.12, ;3.13 et 3.14. Ces dernières permettent d'obtenir la permittivité diélectrique de l'eau confinée dans le C-S-H en fonction de la taille du pore d_g. Rappelons que la permittivité du solide micro-poreux est calculée pour d_g = 1,37 nm, tandis que pour les pores de gel, leurs tailles vont de 2 nm à 12 nm (voir la section 3.1 du Chapitre 3).

Pour d_g > 6 nm, l'eau confinée dans le C-S-H a une permittivité diélectrique proche de celle de l'eau libre (voir les sections 2.3 et 2.4 du Chapitre 3) . Ainsi, étant donné que pour une fréquence de 1 GHz, l'eau libre est la phase qui contribue le plus à la partie réelle de la pâte de ciment, nous choisissons un pore de gel ayant d_g = 10 nm.

3 Configuration 3

Comme souligné dans le Chapitre 3, le C-S-H représenté dans cemGEMS a un rapport stœchiométrique H_2O/Si entre celui d'un C-S-H avec eau de gel (gel de C-S-H) et sans eau de gel (solide mirco-poreux). Ce qui pose la question de la représentation du C-S-H dans notre modélisation. Cependant, étant donné qu'il n'y a pas de différences significatives entre les $\varepsilon_r^{'}$ du solide micro-poreux et du gel de C-S-H (tableaux J.1, J.2 etJ.3). Nous choisissons de considérer un gel de C-S-H avec d_g = 10 nm comme pour la configuration 1.

Le tableau J.4 illustre les permittivités intrinsèques des phases en considérant la modélisation thermodynamique en utilisant cemGEMS.

TABLE J.4 • Permittivités intrinsèques des phases constituantes, en considérant le modélisation thermodynamique.

Phases	$\varepsilon_{r,PDC}^{'}$(f = 1 GHz)
Air	1
Eau libre	79
Gel de C-S-H HD (d_g = 10 nm)	3,02
Portlandite	7,4
Clinker	9
Autres	9

K

Estimation de la concentration ionique et de la conductivité de la solution porale

La modélisation thermodynamique en utilisant cemGEMS a permis d'obtenir le pH de la solution porale ainsi que la concentration molaires c de 10 espèces ioniques présentes dans la solution. Toutefois, seules les quatre d'entre elles ayant les plus grandes concentrations ont été retenues, à savoir : le potassium (K^+), le sulfate (SO_4^{2-}), le calcium (Ca^{2+}) et le sodium (Na^+).

Afin d'obtenir un équilibre électrostatique, tel que $\sum c_j z_j = 0$, les hydroxydes OH^- doivent également être pris en compte, leur concentration a été calculée à partir du pH de la solution. Toutefois, les valeurs de c_{OH^-} obtenue, n'assurent pas l'équilibre. La conductivité de l'eau capillaire σ_{EC} a été calculée en considérant : (i) c_{OH^-} obtenu à partir du pH et (ii) c_{OH^-} obtenu en imposant un équilibre électrostatique. La différence entre les deux configurations peut atteindre l'odre de 1 S/m. Pour la suite, nous choisissons de calculer σ_{SP} en imposant l'équilibre électrostatique.

L

Dépercolation capillaire selon la théorie des milieux effectifs

La notion de seuil de dépercolation capillaire abordé dans cette thèse est relative à la théorie du milieu effectif dans le modèle auto-cohérent (Bruggeman). Dans ce qui suit, nous faisons un parallèle entre la théorie du milieu effectif appliquée à un milieu composite bi-phasé, tels que décrite dans GILORMINI, 1995, et celle appliquée à une matrice cimentaire.

La matrice cimentaire est considérée comme étant un milieu bi-phasé, deux types d'inclusions sont présente dans le milieu effectif (la pâte de ciment) : (i) la porosité capillaire et (ii) les particules solides (Fig. 2.5), tels que la somme des fractions volumiques des pores capillaires v_p et des particules solides v_s est égale à 1.

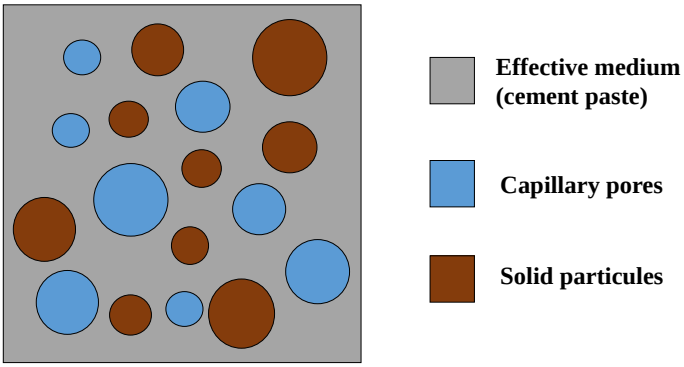

FIGURE L.1 • Représentation de la matrice cimentaire comme un milieu bi-phasé, constitué d'inclusions sphériques, en considérant le schéma auto-cohérent (Bruggeman).

Durant la réaction d'hydratation, la matrice cimentaire passe d'un fluide complexe à un solide après la prise. Cela se traduit par une baisse de la fraction volumique des pores capillaires v_p et une augmentation de celle des particules solides v_p, tels que $v_p = 1 - v_s$.

Pour les propriétés de type conductivité, nous parlons d'un seuil de dépercolation capillaire. Dans une matrice cimentaire, l'eau présente dans les pores capillaire est la phase qui contribue le plus à la conductivité effective du milieu (pâte de ciment). La porosité capillaire est considérée comme conductrice, tandis que les particules solides sont isolantes (conductivité nulle).

Au fur et à mesure que les hydrates se forment lors de la réaction d'hydratation (augmentation de v_s), elles réduisent la connectivité du réseau capillaire, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus connecté du tout (dépercolation capillaire totale). En termes de fractions volumiques, cela revient à une diminution des valeurs de v_p.

Durant ce processus, le milieu effectif passe d'un milieu conducteur (avant la dépercolation totale), à un milieu isolant (après la dépercolation totale) (GILORMINI, 1995). Cette transition est représentée via un seuil de dépercolation, ce dernier est considéré comme étant une fraction volumique des pores capillaires critique $v_{p,cr}$, tels que :

— Pour $v_p > v_{p,cr}$: le milieu effectif est conducteur.

— Pour $v_p \leqslant v_{p,cr}$: le milieu effectif est un isolant parfait (conductivité = 0).

La valeur de $v_{p,cr}$ dépend de la forme des inclusions (pores capillaires et particules solides). En effet, en considérant que les inclusions ont des formes sphériques (Fig. 2.5) , $v_{p,cr}$ est égal à 0,33 (33% de porosité capillaire). Toutefois, si la forme des inclusions diffèrent d'une sphère (ce qui est le cas dans les matériau cimentaires), la valeur de $v_{p,cr}$ varie selon un facteur de forme qu'on notera β (Fig. L.2).

La Fig. L.3 illustre la variation des valeurs de $v_{p,cr}$, selon β, pour des particules aléatoirement orientée, selon le modèle auto-cohérent. On remarque ainsi que toute déviation de la forme sphérique implique une diminution de la valeur de $v_{p,cr}$. Ainsi, $v_{p,cr} = 0{,}33$ doit être considérée comme une borne supérieure, la dépercolation capillaire, pouvant arriver à des valeurs de $v_{p,cr}$ plus faibles.

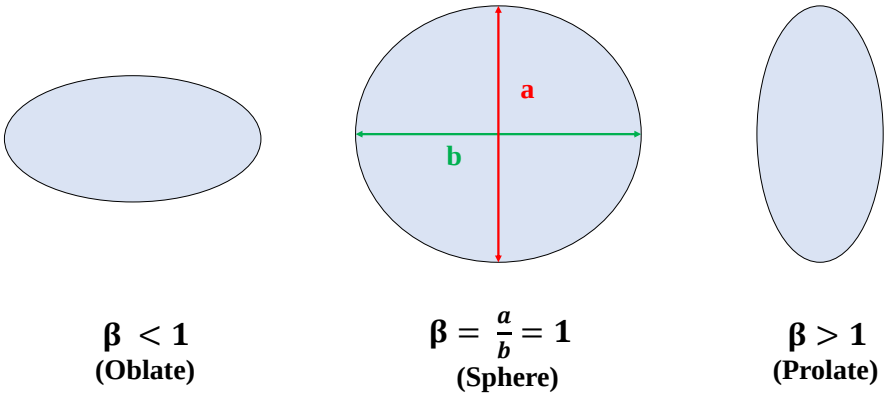

FIGURE L.2 • Différentes formes des pores capillaires et des particules solides selon le rapport de forme β.

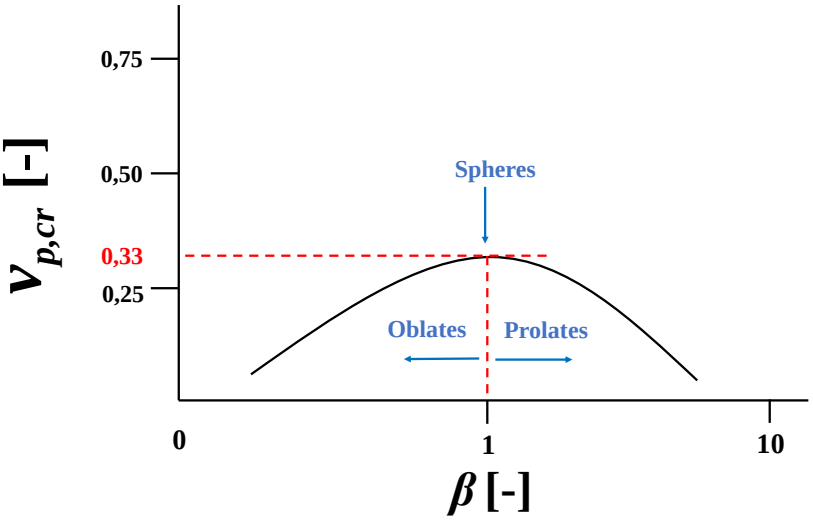

FIGURE L.3 • Seuil de dépercolation du réseau capillaire, en fonction du facteur de forme β, selon le modèle auto-cohérent. D'après GILORMINI, 1995.

M

Perpespectives : quelques points d'amélioration

Le présent travail montre que les mesures diélectriques sont capables de donner des informations pertinentes concernant le développement de la microstructure des matériaux cimentaire, durant leurs hydratations. De plus, nous avons montré qu'il est également possible, à partir de la permittivité diélectrique, de remonter au degré d'hydratation α. Toutefois, des points d'amélioration sont requis :

Une optimisation des choix des étalons pour l'étalonnage des sondes : Nous avons vu dans le cadre de cette étude que l'étalonnage des sondes influence les résultats obtenus à partir du modèle capacitif. Dans ce contexte, plusieurs pistes peuvent être proposées :

- Une étude de l'indice de sensibilité des coefficients c_1, c_2 et c_3 du modèle capacitif, sur les résultats obtenues, afin d'optimiser le choix des étalons.
- L'utilisation de simulations HFSS afin d'essayer, à partir des résultats de mesure de S_{11}, de remonter à la permittivité diélectrique, ce qui permettrait d'avoir des valeurs de référence auxquelles comparer les résultats obtenus via le modèle capacitif.

L'utilisation du module EP de PyOECP afin de s'affranchir des effets de polarisation d'électrode : Comme nous l'avons vu dans le présent travail, la polarisation d'électrode affecte nos mesures jusqu'à 50 MHz, et jusqu'à 700 MHz, dans le cas de l'utilisation d'étalons non adaptées. Pour résoudre cette problématique, le module EP de la bibliothèque python PyOECP pourrait être exploitée. Nous avons réalisé un test pour des mesures sur des solutions salines, le module EP montre des résultats encourageant (voir l'annexe N). Toutefois, une compréhension du sens physiques des paramètres utilisés dans le module EP est nécessaire

avant d'appliquer cela à des résultats de pâte de ciment.

Réalisation de mesures supplémentaires afin d'étayer les interprétations par rapport à la partie imaginaire : Nos résultats montrent que la dérivée de $\varepsilon''_{r,PDC}$ en fonction du temps peut renseigner sur le temps de prise. Toutefois, deux pics, l'un avant la prise et l'autre après, restent à étudier.

Celui arrivant avant la prise n'a été observé que pour la PDC EC05. Il serait intéressant de faire de nouvelles mesures sur des PDC EC03 et 04, en faisant en sorte qu'elles commencent immédiatement après le malaxage.

L'interprétation du pic relatif à la prise demande quant à elle à être étayée par des mesures à l'aiguille de Vicat dans des conditions de température similaires à celles des mesures diélectriques. Ceci afin de confirmer la sensibilité de $\varepsilon''_{r,PDC}$ au temps de fin de prise des pâtes de ciment.

Réalisation de mesures de conductivité : Les conductivités des pâtes de ciment, ont été estimées, dans le cadre de ce travail, via leurs permittivités diélectriques, en utilisant un modèle de relaxation. Il serait intéressant de confronter les résultats obtenus à partir du modèle de relaxation à des mesures directes de conductivités.

Optimisation de la modélisation multi-échelle en utilisant cemGEMS : Même si l'intégration du modèle de KÖNIGSBERGER et al., 2016 a amélioré les résultats en fin d'hydratation pour l'estimation de $\varepsilon'_{r,PDC}(\alpha)$. Il serait pertinent d'optimiser la configuration du modèle utilisant cemGEMS pour le calcul des fractions volumiques. En effet, le modèle proposé par KÖNIGSBERGER et al., 2016 s'applique principalement au ciment Portland classique. Cependant, compte tenu que le ciment Portland sera, à l'avenir, de moins en moins utilisé pour des raisons écologiques. Il serait judicieux de recourir à un modèle prenant en compte la composition du ciment.

Optimisation de cemGEMS : Nous avons vu que l'outil de simulation cemGEMS combine un modèle d'hydrataion empirique et un modèle d'équilibre thermodynamique. Pour le modèle d'hydratation, nous avons considréré le modèle mP&K, ce dernier nécessite comme données d'entré la composition du ciment. Toutefois, nous avons vu qu'il n'arrive pas à bien capturer la cinétique d'hydratation pendant les premières heures, et une optimisation de ses paramètres empiriques est nécéssaire. Soulignons que cemGEMS propose un autre modèle d'hydratation nommé 5 PL. Ainsi, il serait intéréssant d'utiliser ce second modèle et le comparer à ce que donne mP&K.

N

Utilisation du module EP de PyOECP

Dans PyOECP (YOON et al., 2023), le module EP permet de s'affranchir des effets de la polarisation d'électrode. Toutefois ce module dépend d'une fréquence de relaxation $f_{relaxation}$. Cette dernière est définit dans PyOECP comme étant inférieure à 50 MHz. Nous avons testé le module EP sur les résultats d'inversion issues de la mesure sur une solution saline ayant une conductivité de 2 S/m. La Fig. N.1 illustre les résultats d'inversion issus d'un étalonnage ONa1S, présentant un effet de polarisation d'électrode (courbe en bleu), les résultats d'inversion corrigés avec le module EP (courbe en rouge) et enfin les valeurs de référence calculées à partir du modèle de PEYMAN et al., 2007 (courbe en noir).On constate que l'utilisation du module EP permet en effet d'enlever l'effet de polarisation d'électrode. Toutefois, les résultats obtenus sont loin des résultats de références.

En modifiant le paramètre $f_{relaxation}$, tel que $f_{relaxation} < 30$ MHz, on remarque que cela améliore considérablement les résultats obtenus (Fig. N.2). Ce qui montre que le module EP pourrait potentiellement permettre d'obtenir les valeurs de la partie réelle dans les basses fréquences. Cependant, une compréhension de la signification physique du paramètre $f_{relaxation}$ s'impose en vue d'une application du module EP sur les résultats d'inversion des pâtes de ciment.

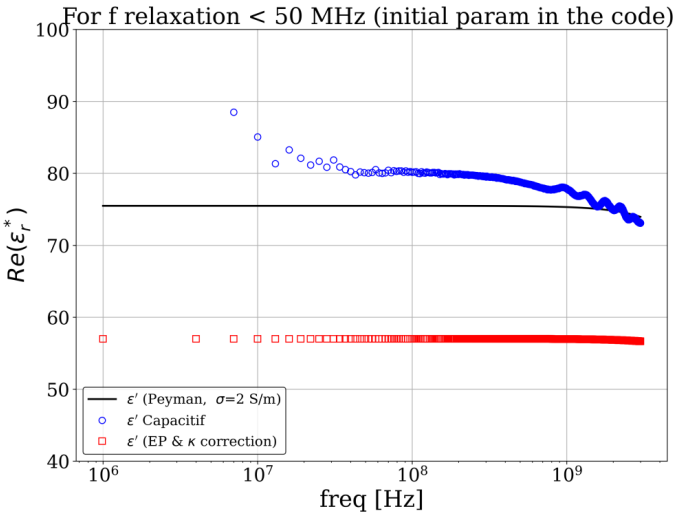

FIGURE N.1 • Partie réelle de la permittivité d'une solution saline ayant une conductivité de 2 S/m.

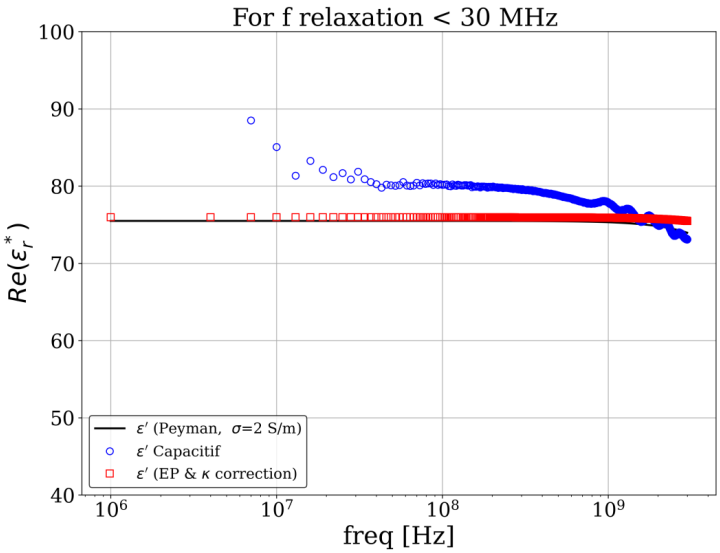

FIGURE N.2 • Partie réelle de la permittivité d'une solution saline ayant une conductivité de 2 S/m.

Bibliographie

Abdolhosseini Qomi, M. J., Brochard, L., Honorio, T., Maruyama, I. & Vandamme, M. (2021). Advances in atomistic modeling and understanding of drying shrinkage in cementitious materials. *Cement and Concrete Research, 148*, 106536. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106536 (cf. p. 85)

Adous, M. (2006). *Caractérisation électromagnétique des métariaux traités de génie civil dans la bande de fréquence 50 MHz - 13 GHz* (thèse de doct.). Université de Nantes. (Cf. p. 6, 19).

Agilent. (2006). *Basics of measuring the dielectric properties of materials* (Note d'application). Agilent. (Cf. p. 20).

Ait Hamadouche, S., Honorio, T., Bore, T., Benboudjema, F., Daout, F. & Vourc'h, E. (2023). Dielectric permittivity of C-S-H. *Cement and Concrete Research, 169*, 107178. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107178 (cf. p. 71)

Allen, A. J., Thomas, J. J. & Jennings, H. M. (2007). Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement. *Nature Materials, 6*(4), 311-316 (cf. p. 74).

Al-Qadi, I. L., Hazim, O. A., Su, W. & Riad, S. M. (1995). Dielectric Properties of Portland Cement Concrete at Low Radio Frequencies. *Journal of Materials in Civil Engineering, 7*(3), 192-198. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1995)7:3(192) (cf. p. 6, 26)

Ballenegger, V. & Hansen, J.-P. (2005). Dielectric permittivity profiles of confined polar fluids. *The Journal of Chemical Physics, 122*(11), 114711 (cf. p. 31, 73).

Bao, J. Z., Davis, C. C. & Swicord, M. L. (1994). Microwave dielectric measurements of erythrocyte suspensions. *Biophysical Journal, 66*(6), 2173-2180 (cf. p. 38, 39).

Bao, J.-Z., Swicord, M. L. & Davis, C. C. (1996). Microwave dielectric characterization of binary mixtures of water, methanol, and ethanol. *The Journal of Chemical Physics*, *104*(12), 4441-4450. https://doi.org/10.1063/1.471197 (cf. p. 39, 61)

Bazzoni, A. (2014). *Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy* (thèse de doct.). EPFL. https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6296. (Cf. p. 9, 10)

Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, *91*(24), 6269-6271 (cf. p. 74).

Berodier, E. & Scrivener, K. (2014). Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*, *97*(12), 3764-3773. https://doi.org/10.1111/jace.13177 (cf. p. 97)

Bonthuis, D. J., Gekle, S. & Netz, R. R. (2011). Dielectric Profile of Interfacial Water and its Effect on Double-Layer Capacitance. *Physical Review Letters*, *107*(16) (cf. p. 31).

Bonthuis, D. J., Gekle, S. & Netz, R. R. (2012). Profile of the Static Permittivity Tensor of Water at Interfaces: Consequences for Capacitance, Hydration Interaction and Ion Adsorption. *Langmuir*, *28*(20), 7679-7694. https://doi.org/10.1021/la2051564 (cf. p. 74)

Bore, T., Coperey, A., Wagner, N., Narayan Mishra, P., Scheuermann, A. & Revil, A. (2022). Experimental determination of frequency- and temperature-dependent electrical properties of water-saturated clays using spectral induced polarization and network analyzer technique. *Measurement*, *190*, 110653. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110653 (cf. p. 22)

Bore, T., Mishra, P. N., Bialkowski, K., Grieve, S., Wagner, N. & Scheuermann, A. (2021a). Multiple open ended probe for spatio-temporal dielectric spectroscopy: Application to evaporative dewatering. *Measurement*, *173*, 108521. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108521 (cf. p. 22)

Bore, T., Mishra, P. N., Wagner, N., Schwing, M., Honorio, T., Revil, A. & Scheuermann, A. (2021b). Coupled hydraulic, mechanical and dielectric investigations on kaolin.

Engineering Geology, 294, 106352. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106352 (cf. p. 6, 22)

Brodie, G. (2021). Modeling the very broad band dielectric properties of water. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 55*(1), 80-89. https://doi.org/10.1080/08327823.2021.1877243 (cf. p. 78)

Buchner, R., Hefter, G. T. & May, P. M. (1999). Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A, 103*(1), 1-9. https://doi.org/10.1021/jp982977k (cf. p. 81, 83)

Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L. & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research, 41*(12), 1208-1223. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011 (cf. p. 7, 9-11)

Carino, N. J. (1999). Nondestructive Techniques to Investigate Corrosion Status in Concrete Structures. *Journal of Performance of Constructed Facilities, 13*(3), 96-106. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0887-3828(1999)13:3(96) (cf. p. 24)

Cassidy, N. J. (2009). Chapter 2 - Electrical and Magnetic Properties of Rocks, Soils and Fluids. In H. M. Jol (Éd.), *Ground Penetrating Radar Theory and Applications* (p. 41-72). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53348-7.00002-8. (Cf. p. 16, 17)

Chen, L., Ong, C. K., Neo, C., Varadan, V. & Varadan, V. (2004). Electromagnetic Properties of Materials. In *Microwave Electronics* (p. 1-36). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0470020466.ch1. (Cf. p. 16)

Christensen, B. J., Coverdale, T., Olson, R. A., Ford, S. J., Garboczi, E. J., Jennings, H. M. & Mason, T. O. (1994). Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. *Journal of the American Ceramic Society, 77*(11), 2789-2804. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04507.x (cf. p. 61, 62, 114)

Clarke, R. N., Gregory, A. P., Cannell, D., Patrick, M., Wylie, S., Youngs, I. & Hill, G. (2003). *A guide to the characterisation of dielectric materials at RF and microwave*

frequencies. Institute of Measurement; Control / National Physical Laboratory. (Cf. p. 16-18, 30, 37, 157).

Cole, K. S. & Cole, R. H. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics, 9*(4), 341-351. https://doi.org/10.1063/1.1750906 (cf. p. 83)

Coverdale, R. T., Christensen, B. J., Jennings, H. M., Mason, T. O., Bentz, D. P. & Garboczi, E. J. (1995). Interpretation of impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling. *Journal of Materials Science, 30*(3), 712-719. https://doi.org/10.1007/BF00356331 (cf. p. 134)

Cygan, R. T., Liang, J.-J. & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B, 108*(4), 1255-1266 (cf. p. 74).

Danielson, U. (1962). Heat of Hydration of Cement as Affected by Water-Cement Ratio. *Proc. 4th Int. Symp. on the Chem. of Cem., Washington, 1962* (cf. p. 112, 113).

Davey, C. L. & Kell, D. B. (1998). The influence of electrode polarisation on dielectric spectra, with special reference to capacitive biomass measurements:: (II) Reduction in the contribution of electrode polarisation to dielectric spectra using a two-frequency method. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 46*(1), 105-114. https://doi.org/10.1016/S0302-4598(98)00132-9 (cf. p. 61)

De Luca, S., Kannam, S. K., Todd, B. D., Frascoli, F., Hansen, J. S. & Daivis, P. J. (2016). Effects of Confinement on the Dielectric Response of Water Extends up to Mesoscale Dimensions. *Langmuir, 32*(19), 4765-4773. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00791 (cf. p. 90, 100)

Dérobert, X., Iaquinta, J., Klysz, G. & Balayssac, J.-P. (2008). Use of capacitive and GPR techniques for the non-destructive evaluation of cover concrete. *NDT & E International, 41*(1), 44-52. https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2007.06.004 (cf. p. 25, 26)

Dobson, M. C., Ulaby, F. T., Hallikainen, M. T. & El-rayes, M. A. (1985). Microwave Dielectric Behavior of Wet Soil-Part II: Dielectric Mixing Models. *IEEE Transactions on*

Geoscience and Remote Sensing, GE-23(1), 35-46. https://doi.org/10.1109/TGRS.1985.289498 (cf. p. 18, 81)

Dragulet, F., Goyal, A., Ioannidou, K., Pellenq, R. J.-M. & Del Gado, E. (2022). Ion Specificity of Confined Ion–Water Structuring and Nanoscale Surface Forces in Clays. *The Journal of Physical Chemistry B, 126*(26), 4977-4989. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c01738 (cf. p. 74)

Eshelby, J. (1961). Progress in solid mechanics: Vol. 1. Edited by IN Sneddon and R. Hill, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960, 448 pp., 100s (cf. p. 86, 87).

Fam, M. & Santhamarian, J. C. (1997). A study of consolidation using mechanical and electromagnetic waves. *Géotechnique, 47*(2), 203-219. https://doi.org/10.1680/geot.1997.47.2.203 (cf. p. 18)

Fan, G., Sun, K., Hou, Q., Wang, Z., Liu, Y. & Fan, R. (2021). Epsilon-negative media from the viewpoint of materials science. *EPJ Applied Metamaterials, 8*, 11. https://doi.org/10.1051/epjam/2021005 (cf. p. 83)

Ferhat, M. S., Honorio, T., Bore, T., Benboudjema, F., Daout, F. & Vourc'h, E. (2023). Monitoring of Mortar Hydration Combining Microwave and Calorimetry Measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 72*, 1-11. https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3256462 (cf. p. 22, 26, 31)

Froltsov, V. A. & Klapp, S. H. L. (2007). Dielectric response of polar liquids in narrow slit pores. *The Journal of Chemical Physics, 126*(11), 114703. https://doi.org/10.1063/1.2566913 (cf. p. 73, 80)

Fuentes-Azcatl, R., Mendoza, N. & Alejandre, J. (2015). Improved SPC force field of water based on the dielectric constant: SPC/ε. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 420*, 116-123. https://doi.org/10.1016/j.physa.2014.10.072 (cf. p. 78)

Fumagalli, L., Esfandiar, A., Fabregas, R., Hu, S., Ares, P., Janardanan, A., Yang, Q., Radha, B., Taniguchi, T., Watanabe, K., Gomila, G., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2018). Anomalously low dielectric constant of confined water. *Science, 360*(6395), 1339-1342 (cf. p. 31).

Gajewicz-Jaromin, A. M., McDonald, P. J., Muller, A. C. A. & Scrivener, K. L. (2019). Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by 1H NMR relaxometry. *Cement and Concrete Research, 122*, 147-156. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.002 (cf. p. 97)

Gallucci, E., Mathur, P. & Scrivener, K. (2010). Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement and Concrete Research, 40*(1), 4-13. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.015 (cf. p. 11)

Ganchev, S., Qaddoumi, N., Bakhtiari, S. & Zoughi, R. (1995). Calibration and measurement of dielectric properties of finite thickness composite sheets with open-ended coaxial sensors. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 44*(6), 1023-1029. https://doi.org/10.1109/19.475149 (cf. p. 38, 39)

Garboczi, E. J. & Bentz, D. P. (1992). Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Materials Science, 27*(8), 2083-2092. https://doi.org/10.1007/BF01117921 (cf. p. 134)

Ghodgaonkar, D., Varadan, V. & Varadan, V. (1989). A free-space method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 38*(3), 789-793. https://doi.org/10.1109/19.32194 (cf. p. 21)

Gilormini, P. (1995). *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 généralisé.* (thèse de doct.). Institut national polytechnique de Lorraine. (Cf. p. 168-170).

González-Teruel, J. D., Jones, S. B., Robinson, D. A., Giménez-Gallego, J., Zornoza, R. & Torres-Sánchez, R. (2022). Measurement of the broadband complex permittivity of soils in the frequency domain with a low-cost Vector Network Analyzer and an Open-Ended coaxial probe. *Computers and Electronics in Agriculture, 195*, 106847. https://doi.org/10.1016/j.compag.2022.106847 (cf. p. 38)

Grasmueck, M., Weger, R. J. & Horstmeyer, H. (2004). Full-resolution 3D GPR imaging for geoscience and archeology. *Proceedings of the Tenth International Conference on Grounds Penetrating Radar, 2004. GPR 2004.* (cf. p. 25).

Greaves, R. J., Lesmes, D. P., Lee, J. M. & Toksöz, M. N. (1996). Velocity variations and water content estimated from multi-offset, ground-penetrating radar. *GEOPHYSICS, 61*(3), 683-695. https://doi.org/10.1190/1.1443996 (cf. p. 25)

Gregory, A. P. & Clarke, R. N. (2005). Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5–50 °C. *Measurement Science and Technology, 16*(7), 1506. https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/7/013 (cf. p. 60, 66, 78, 149)

Gregory, A. P. & Clarke, R. N. (2007). Dielectric metrology with coaxial sensors. *Measurement Science and Technology, 18*(5), 1372. https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/5/026 (cf. p. 39, 44, 46, 56, 61, 115)

Gu, P. & Beaudoin, J. J. (1997). Dielectric behaviour of hardened cementitious materials. *Advances in Cement Research, 9*(33), 1-8. https://doi.org/10.1680/adcr.1997.9.33.1 (cf. p. 66)

Guihard, V., Taillade, F., Balayssac, J. P., Steck, B., Sanahuja, J. & Deby, F. (2018). Prediction of Cement-Based Materials' Water Content with the Use of Electromagnetic Homogenisation Schemes In *2018 Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS-Toyama)*. 164-168. https://doi.org/10.23919/PIERS.2018.8597698. (Cf. p. 6)

Guihard, V., Patapy, C., Sanahuja, J., Balayssac, J.-P., Taillade, F. & Steck, B. (2020a). Effective medium theories in electromagnetism for the prediction of water content in cement pastes. *International Journal of Engineering Science, 150*, 103273. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2020.103273 (cf. p. 31, 88, 98-100)

Guihard, V., Taillade, F., Balayssac, J.-P., Steck, B., Sanahuja, J. & Deby, F. (2020b). Permittivity measurement of cementitious materials with an open-ended coaxial probe. *Construction and Building Materials, 230*, 116946. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116946 (cf. p. 22, 26)

Hager, N. E., III & Domszy, R. C. (2004). Monitoring of cement hydration by broadband time-domain-reflectometry dielectric spectroscopy. *Journal of Applied Physics, 96*(9), 5117-5128. https://doi.org/10.1063/1.1797549 (cf. p. 6, 26, 30, 114)

Hansen, T. C. (1986). Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Materials and Structures, 19*(6), 423-436. https://doi.org/10.1007/BF02472146 (cf. p. 13, 107, 108)

Hatta, H. & Taya, M. (1985). Effective thermal conductivity of a misoriented short fiber composite. *Journal of Applied Physics, 58*(7), 2478-2486. https://doi.org/10.1063/1.335924 (cf. p. 86)

Honorio, T. (2024). Permeability of C-S-H. *Cement and Concrete Research, 176*, 107408. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107408 (cf. p. 86)

Honorio, T., Bore, T., Benboudjema, F., Vourc'h, E. & Ferhat, M. (2020a). Dielectric properties of the pore solution in cement-based materials. *Journal of Molecular Liquids, 302*, 112548. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112548 (cf. p. 83, 98, 99)

Honorio, T., Carasek, H. & Cascudo, O. (2020b). Electrical properties of cement-based materials: Multiscale modeling and quantification of the variability. *Construction and Building Materials, 245*, 118461. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118461 (cf. p. 92, 134)

Honorio, T., Carasek, H. & Cascudo, O. (2020c). May self-diffusion of ions computed from molecular dynamics explain the electrical conductivity of pore solutions in cement-based materials? *Materials and Structures, 53*(3), 67. https://doi.org/10.1617/s11527-020-01507-7 (cf. p. 134)

Honorio, T., Carasek, H. & Cascudo, O. (2022). Water self-diffusion in C-S-H: Effect of confinement and temperature studied by molecular dynamics. *Cement and Concrete Research, 155*, 106775. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106775 (cf. p. 74, 86, 87)

Honorio, T., Carasek, H. & Casudo, O. (s. d.). Saturation degree dependence of the diffusivity, electrical conductivity and dielectric permittivity of cement-based materials modeled using micromechanics. *Article en préparation* (cf. p. 134).

Honorio, T., Masara, F. & Benboudjema, F. (2021). Heat capacity, isothermal compressibility, isosteric heat of adsorption and thermal expansion of water confined in C-S-H. *Cement*, 100015 (cf. p. 74, 75, 85).

Jennings, H. M. (2008). Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concrete Research*, *38*(3), 275-289. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006 (cf. p. 85, 88)

Jones, S. B., Wraith, J. M. & Or, D. (2002). Time domain reflectometry measurement principles and applications. *Hydrological Processes*, *16*(1), 141-153. https://doi.org/10.1002/hyp.513 (cf. p. 23)

Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R. & Scrivener, K. (2010). Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, *40*(6), 831-844. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012 (cf. p. 9)

Kaatze, U. (1989). Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *34*(4), 371-374. https://doi.org/10.1021/je00058a001 (cf. p. 56, 62, 63, 98, 132, 149)

Kada-Benameur, H., Wirquin, E. & Duthoit, B. (2000). Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research*, *30*(2), 301-305. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00250-1 (cf. p. 12)

Karhunen, K., Seppänen, A., Lehikoinen, A., Monteiro, P. J. M. & Kaipio, J. P. (2010). Electrical Resistance Tomography imaging of concrete. *Cement and Concrete Research*, *40*(1), 137-145. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.023 (cf. p. 24)

Khamzin, A. A., Nigmatullin, R. R. & Popov, I. I. (2012). Microscopic model of a non-Debye dielectric relaxation: The Cole-Cole law and its generalization. *Theoretical and Mathematical Physics*, *173*(2), 1604-1619. https://doi.org/10.1007/s11232-012-0135-1 (cf. p. 77)

Klysz, G. & Balayssac, J. .-. (2007). Determination of volumetric water content of concrete using ground-penetrating radar. *Cement and Concrete Research*, *37*(8), 1164-1171. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.010 (cf. p. 26)

Komarov, S. A., Komarov, A. S., Barber, D. G., Lemes, M. J. L. & Rysgaard, S. (2016). Open-Ended Coaxial Probe Technique for Dielectric Spectroscopy of Artificially Grown Sea Ice. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, *54*(8), 4941-4951. https://doi.org/10.1109/TGRS.2016.2553110 (cf. p. 23, 43)

Komarov, V., Wang, S. & Tang, J. (2005). Permittivity and Measurements. In *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471654507.eme308. (Cf. p. 15, 19, 132)

Königsberger, M., Hellmich, C. & Pichler, B. (2016). Densification of C-S-H is mainly driven by available precipitation space, as quantified through an analytical cement hydration model based on NMR data. *Cement and Concrete Research, 88*, 170-183. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.006 (cf. p. 92, 93, 96, 97, 101, 102, 128, 129, 131, 133, 134, 165, 172)

Kulik, D. A. (2011). Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research, 41*(5), 477-495. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.012 (cf. p. 75, 97)

Kulik, D. A., Winnefeld, F., Kulik, A., Miron, G. D. & Lothenbach, B. (2024). Redefining processes - nanocem CemGEMS. (Cf. p. 95).

Kulik, D. A., Winnefeld, F., Kulik, A., Miron, G. D. & Lothenbach, B. (2021). CemGEMS – an easy-to-use web application for thermodynamic modelling of cementitious materials. *RILEM Technical Letters, 6*, 36-52. https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2021.140 (cf. p. 92, 95, 101, 107, 109, 111, 128, 161)

Kunhi Mohamed, A., Parker, S. C., Bowen, P. & Galmarini, S. (2018). An atomistic building block description of C-S-H - Towards a realistic C-S-H model. *Cement and Concrete Research, 107*, 221-235 (cf. p. 74).

Lacarrière, L., Knoppik, A., Leal da Silva, W. R., Honorio, T., Šmilauer, V., Asamoto, S. & Fairbairn, E. M. R. (2019). Hydration and Heat Development. In E. M. Fairbairn & M. Azenha (Éd.), *Thermal Cracking of Massive Concrete Structures: State of the Art Report of the RILEM Technical Committee 254-CMS* (p. 13-46). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76617-1_2. (Cf. p. 13)

Laurens, S., Balayssac, J. P., Rhazi, J., Klysz, G. & Arliguie, G. (2005). Non-destructive evaluation of concrete moisture by GPR: Experimental study and direct modeling. *Materials and Structures, 38*(9), 827-832. https://doi.org/10.1007/BF02481655 (cf. p. 25)

Lei, W., Shi, R., Dong, J. & Shi, Y. (2014). A Multi-Scale Weighted Back Projection Imaging Technique for Ground Penetrating Radar Applications. *Remote Sensing, 6*(6), 5151-5163. https://doi.org/10.3390/rs6065151 (cf. p. 25)

Leroy, P., Hördt, A., Gaboreau, S., Zimmermann, E., Claret, F., Bücker, M., Stebner, H. & Huisman, J. A. (2019). Spectral induced polarization of low-pH cement and concrete. *Cement and Concrete Composites, 104*, 103397. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103397 (cf. p. 26, 126)

Liu, K., Cheng, X., Li, J., Gao, X., Cao, Y., Guo, X., Zhuang, J. & Zhang, C. (2019). Effects of microstructure and pore water on electrical conductivity of cement slurry during early hydration. *Composites Part B: Engineering, 177*, 107435. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107435 (cf. p. 112)

Lothenbach, B., Kulik, D. A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., Miron, G. D. & Myers, R. J. (2019). Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research, 115*, 472-506. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018 (cf. p. 97)

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E. & Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research, 38*(6), 848-860. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002 (cf. p. 95, 96, 161)

Lu, X., Xie, S., Zhang, J., Lei, Q. & Fang, W. (2020). Density, viscosity and electrical conductivity of alcohol solutions of 2,2-diethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)im *The Journal of Chemical Thermodynamics, 151*, 106241. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106241 (cf. p. 61)

Ma, H., Hou, D., Liu, J. & Li, Z. (2014). Estimate the relative electrical conductivity of C–S–H gel from experimental results. *Construction and Building Materials, 71*, 392-396. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.036 (cf. p. 134)

Makul, N., Rattanadecho, P. & Agrawal, D. K. (2014). Applications of microwave energy in cement and concrete – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37*, 715-733. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.054 (cf. p. 19)

Marsland, T. P. & Evans, S. (1987). Dielectric measurements with an open-ended coaxial probe. *IEE Proceedings H (Microwaves, Antennas and Propagation), 134*(4), 341-349. https://doi.org/10.1049/ip-h-2.1987.0068 (cf. p. 38)

Masara, F., Honorio, T. & Benboudjema, F. (2022). Sorption in C-S-H at the Molecular Scale: Disjoining Pressure, Effective Interactions, Hysteresis, and Cavitation. https://doi.org/10.2139/ssrn.4188703. (Cf. p. 74)

Masoumi, S., Zare, S., Valipour, H. & Abdolhosseini Qomi, M. J. (2019). Effective Interactions between Calcium-Silicate-Hydrate Nanolayers. *The Journal of Physical Chemistry C, 123*(8), 4755-4766 (cf. p. 31, 74, 78, 79, 100).

McCarter, W. J. & Afshar, A. B. (1988). Monitoring the early hydration mechanisms of hydraulic cement. *Journal of Materials Science, 23*(2), 488-496. https://doi.org/10.1007/BF01174674 (cf. p. 126)

McCarter, W. J. & Ezirim, H. C. (1998). Monitoring the early hydration of pozzolan—Ca(OH)2 mixtures using electrical methods. *Advances in Cement Research, 10*(4), 161-168. https://doi.org/10.1680/adcr.1998.10.4.161 (cf. p. 114, 122)

Metaxas, A. C. & Meredith, R. J. (1988). *Industrial Microwave Heating*. IET Digital Library. https://doi.org/10.1049/PBPO004E. (Cf. p. 19)

Mills, R. H. (1966). FACTORS INFLUENCING CESSATION OF HYDRATION IN WATER CURED CEMENT PASTES. *Highway Research Board Special Report,* (90) (cf. p. 13, 14, 107, 108).

Mishra, P. N., Bore, T., Jiang, Y., Scheuermann, A. & Li, L. (2018). Dielectric spectroscopy measurements on kaolin suspensions for sediment concentration monitoring. *Measurement, 121*, 160-169. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.02.034 (cf. p. 22)

Mishra, P. N., Bore, T., Scheuermann, A. & Li, L. (2020). Characterisation of pore fluid salinity dependent evaporative dewatering of kaolin using dielectric spectroscopy. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 12*(1), 112-125. https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2019.08.002 (cf. p. 22)

Misra, D., Chabbra, M., Epstein, B., Microtznik, M. & Foster, K. (1990). Noninvasive electrical characterization of materials at microwave frequencies using an open-ended coaxial line: test of an improved calibration technique. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 38*(1), 8-14. https://doi.org/10.1109/22.44150 (cf. p. 38)

Miura, N., Shinyashiki, N., Yagihara, S. & Shiotsubo, M. (1998). Microwave Dielectric Study of Water Structure in the Hydration Process of Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society, 81*(1), 213-216. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02317.x (cf. p. 6, 18, 26, 30)

Motevaselian, M. H. & Aluru, N. R. (2020). Universal Reduction in Dielectric Response of Confined Fluids. *ACS Nano, 14*(10), 12761-12770. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03173 (cf. p. 78, 100)

Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M. & McDonald, P. J. (2012). Densification of C–S–H Measured by 1H NMR Relaxometry. *The Journal of Physical Chemistry C, 117*(1), 403-412 (cf. p. 88, 100).

Nguyen, A. Q. (2016). *Evaluation non destructive du gradient de teneur en eau dans les structures en béton armé par résistivité électrique* (thèse de doct.). Université Paul Sabatier - Toulouse III. (Cf. p. 24).

Nguyen-Tuan, L., Etzold, M. A., Rössler, C. & Ludwig, H.-M. (2020). Growth and porosity of C-S-H phases using the sheet growth model. *Cement and Concrete Research, 129*, 105960. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105960 (cf. p. 85)

Ohki, Y. (2022). Broadband Complex Permittivity and Electric Modulus Spectra for Dielectric Materials Research. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 17*(7), 958-972. https://doi.org/10.1002/tee.23565 (cf. p. 61)

Okoniewski, M., Anderson, J., Okoniewska, E., Caputa, K. & Stuchly, S. (1995). Further analysis of open-ended dielectric sensors. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 43*(8), 1986-1989. https://doi.org/10.1109/22.402291 (cf. p. 46)

Palacky, G. (1987). Clay mapping using electromagnetic methods. *First Break* (cf. p. 24).

Parrott, L. J., Geiker, M., Gutteridge, W. A. & Killoh, D. (1990). Monitoring Portland cement hydration: Comparison of methods. *Cement and Concrete Research, 20*(6), 919-926. https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90054-2 (cf. p. 12)

Parrott, L. J. & Killoh, D. (1984). Prediction of cement hydration. *British Ceramic Proceedings*, (35), 41-53 (cf. p. 95).

Peyman, A., Gabriel, C. & Grant, E. H. (2007). Complex permittivity of sodium chloride solutions at microwave frequencies. *Bioelectromagnetics, 28*(4), 264-274. https://doi.org/10.1002/bem.20271 (cf. p. 62-64, 173)

Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics, 117*(1), 1-19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039 (cf. p. 76)

Plooy, R. L. D. (2013). *The development and combination of electromagnetic non-destructive evaluation techniques for the assesment of cover concrete condition prior to corrosion* (thèse de doct.). Université Nantes Angers Le Mans. (Cf. p. 24).

Powers, T. C. & Brownyard, T. L. (1946). STUDIES OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF HARDENED PORTLAND CEMENT PASTE. *BULLETIN RESEARCH LABORATORIES OF THE PORTLAND*, (22) (cf. p. 13, 14, 92, 93, 96, 97, 101, 128, 164).

Rami Reddy, M. & Berkowitz, M. (1989). The dielectric constant of SPC/E water. *Chemical Physics Letters, 155*(2), 173-176. https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85344-8 (cf. p. 78)

Ramo, S., Whinnery, J. & Duzer, T. V. (1984). *Fields and Waves in Communication Electronics*. John Wiley; Sons. (Cf. p. 23).

Richardson, I. G. (2004). Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research, 34*(9), 1733-1777 (cf. p. 74).

Rinne, K. F., Gekle, S. & Netz, N., Roland R. (2014a). Ion-specific solvation water dynamics: single water versus collective water effects. *The journal of physical chemistry. A, 118*(50). https://doi.org/10.1021/jp5066874 (cf. p. 72, 73)

Rinne, K. F., Gekle, S. & Netz, R. R. (2014b). Dissecting ion-specific dielectric spectra of sodium-halide solutions into solvation water and ionic contributions. *The Journal of Chemical Physics, 141*(21), 214502. https://doi.org/10.1063/1.4901927 (cf. p. 76, 78, 81, 83)

Robert, A. (1997). *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* (thèse de doct.). EPFL. Lausanne. https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-1577. (Cf. p. 46)

Ryckaert, J.-P., Ciccotti, G. & Berendsen, H. J. C. (1977). Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics, 23*(3), 327-341. https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5 (cf. p. 76)

Sabouroux, P. & Ba, D. (2011). EPSIMU, A TOOL FOR DIELECTRIC PROPERTIES MEASUREMENT OF POROUS MEDIA: APPLICATION IN WET GRANULAR MATERIALS CHARACTERIZATION. *Progress In Electromagnetics Research B, 29*, 191-207. https://doi.org/10.2528/PIERB10112209 (cf. p. 21)

Schwing, M. (2016). *Mechanical, hydraulic, and dielectric characterisation of fine-grained soils during densification* (PhD Thesis). The University of Queensland. https://doi.org/10.14264/uql.2016.94. (Cf. p. 6, 16, 18, 22, 40)

Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G. & Bermejo, E. (2004). Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research, 34*(9), 1541-1547. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.014 (cf. p. 14)

Scrivener, K., Snellings, R. & Lothenbach, B. (2015a). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.* (Cf. p. 14, 15, 97, 107, 109, 112).

Scrivener, K. L., Juilland, P. & Monteiro, P. J. M. (2015b). Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research, 78*, 38-56. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025 (cf. p. 7, 9, 11)

Scrivener, K. L. & Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research, 41*(7), 651-665. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026 (cf. p. 7, 8, 10)

Sen, P. N. & Goode, P. A. (1992). Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands. *GEOPHYSICS, 57*(1), 89-96. https://doi.org/10.1190/1.1443191 (cf. p. 62)

Senapati, S. & Chandra, A. (2001). Dielectric Constant of Water Confined in a Nanocavity. *The Journal of Physical Chemistry B, 105*(22), 5106-5109. https://doi.org/10.1021/jp011058i (cf. p. 78, 100)

Sharifi, M. & Young, B. (2013). Electrical Resistance Tomography (ERT) applications to Chemical Engineering. *Chemical Engineering Research and Design, 91*(9), 1625-1645. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.026 (cf. p. 24)

Skalny, J. & Young, J. (1980). Mechanisms of Portland cement hydration. (Cf. p. 9).

Snyder, K. A., Feng, X., Keen, B. D. & Mason, T. O. (2003). Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH-, K+ and Na+ concentrations. *Cement and Concrete Research, 33*(6), 793-798. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01068-2 (cf. p. 133, 134)

Stein, H. N. & Stevels, J. M. (1964). Influence of silica on the hydration of 3 CaO,SiO2. *Journal of Applied Chemistry, 14*(8), 338-346. https://doi.org/10.1002/jctb.5010140805 (cf. p. 7)

Stuchly, M. A., Brady, M. M., Stuchly, S. S. & Gajda, G. (1982). Equivalent circuit of an open-ended coaxial line in a lossy dielectric. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, IM-31*(2), 116-119. https://doi.org/10.1109/TIM.1982.6312533 (cf. p. 38)

Tang, S. W., Cai, X. H., He, Z., Zhou, W., Shao, H. Y., Li, Z. J., Wu, T. & Chen, E. (2017). The review of early hydration of cement-based materials by electrical methods. *Construc-*

tion and Building Materials, 146, 15-29. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.073 (cf. p. 120)

Tereshchenko, O. V., Buesink, F. J. K. & Leferink, F. B. J. (2011). An overview of the techniques for measuring the dielectric properties of materials In *2011 XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium*. 1-4. https://doi.org/10.1109/URSIGASS.2011.6050287. (Cf. p. 19)

Torquato, S. (2002). *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. Springer Science & Business Media. (Cf. p. 86).

Underwood, T. R. & Bourg, I. C. (2022). Dielectric Properties of Water in Charged Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry B, 126*(14), 2688-2698. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c09688 (cf. p. 74)

Van Beek, A. (2000). *Dielectric properties of young concrete : Non-destructive dielectric sensor for monitoring the strength development of young concrete* (thèse de doct.). Delft University of Technology. (Cf. p. 16, 18, 121).

Van Beek, A. & Milhorst, M. A. (2000). Dielectric measurements to characterize the microstructural changes of young concrete. *HERON, vol. 44 (1), 2000* (cf. p. 6, 61, 66).

Van Breugel, K. (1997). *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials* (thèse de doct.). (Cf. p. 13).

Venkatesh, M. & Raghavan, G. (2005). An overview of dielectric properties measuring techniques. *Canadian Biosystemps Engineering* (cf. p. 19).

Wadsö, L. (2010). Operational issues in isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research, 40*(7), 1129-1137. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.017 (cf. p. 12)

Wagner, N., Schwing, M. & Scheuermann, A. (2014). 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*(2), 880-893. https://doi.org/10.1109/TGRS.2013.2245138 (cf. p. 38, 39)

Waller, V. (1999). *Relations entre composition des betons, exothermie en cours de prise et resistance en compression* (thèse de doct.). Ecole des Ponts. (Cf. p. 13, 14, 107, 108).

Yada, H., Nagai, M. & Tanaka, K. (2008). Origin of the fast relaxation component of water and heavy water revealed by terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy. *Chemical Physics Letters, 464*(4), 166-170. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.015 (cf. p. 78)

Yaw, K. C. (2012). *Measurement of Dielectric Material Properties* (Note d'application). Rohde & Swhartz. (Cf. p. 19).

Yoon, T. J., Maerzke, K. A., Currier, R. P. & Findikoglu, A. T. (2023). PyOECP: A flexible open-source software library for estimating and modeling the complex permittivity based on the open-ended coaxial probe (OECP) technique. *Computer Physics Communications, 282*, 108517. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108517 (cf. p. 173)

Yu, X. & Yu, X. (2009). Time Domain Reflectometry Automatic Bridge Scour Measurement System: Principles and Potentials. *Structural Health Monitoring, 8*(6), 463-476. https://doi.org/10.1177/1475921709340965 (cf. p. 23)

Zeier, M., Allal, D. & Judaschke, R. (2018). *Guidelines on the Evaluation of Vector Network Analysers (VNA)*. EURAMET. (Cf. p. 51).

Zhang, C., Gygi, F. & Galli, G. (2013). Strongly Anisotropic Dielectric Relaxation of Water at the Nanoscale. *The Journal of Physical Chemistry Letters, 4*(15), 2477-2481 (cf. p. 31, 78, 91, 100).