

Suivi temporel de la microstructure de matériaux cimentaires par EIS

H. Gomart¹, A. Bouvet¹

¹ CY Cergy Paris Université, L2MGC, 5 Mail Gay-Lussac, Neuville-sur-Oise 95031 Cergy-Pontoise cedex

RÉSUMÉ : L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution au cours du temps de la microstructure de matériaux cimentaires à l'état durci par des mesures d'impédance spectrale (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) en les corrélant à la microstructure, ainsi qu'à la nature des granulats. Deux séries de matériaux ont été étudiées : (i) 5 pâtes de ciment et (ii) 5 mortiers avec différents rapport e/c et avec des granulats de natures différentes (sable naturel et recyclé, billes de verre). Ce suivi temporel montre que l'évolution de la résistivité électrique dépend du rapport e/c , et peut être expliqué par le degré d'hydratation et la lixiviation de la matrice cimentaire. L'influence des granulats (par ajout et substitution) est également discutée.

Mots-clés : Impédance spectrale, matériaux cimentaires, microstructure, évolution temporelle.

I. INTRODUCTION

La durabilité des ouvrages en béton est largement gouvernée par la quantité d'eau présente dans la matrice. L'eau est à l'origine de nombreux désordres : mécaniques (cycles de gel-dégel), chimiques (diffusion des ions, corrosion des armatures), etc. Il est donc important de mesurer et de suivre l'évolution de leur microstructure grâce à des indicateurs de durabilité, tels que la porosité, la diffusion des ions chlorure, la perméabilité ou encore la résistivité électrique.

Les propriétés électriques sont mesurées par EIS pendant une durée de 3 ans et sont corrélées à la microstructure de pâtes de ciment et de mortiers. La porosité totale est mesurée et calculée par un modèle d'hydratation proposé par (Jennings & Tennis, 1994). Les résultats sont analysés en fonction de l'évolution de la microstructure (distribution porale, porosité totale) et des granulats.

II. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Les spectres d'impédance ont été réalisés sur deux séries de matériaux cimentaires : (i) des pâtes de ciment et (ii) des mortiers. Au total 10 matériaux cimentaires ont été élaborés et testés : 5 pâtes de ciment de rapport e/c variant de 0,3 à 0,7 par pas de 0,1 et notées PC3 à PC7. Cinq mortiers ont également été élaborés : 3 mortiers avec des rapports $e/c = 0,4, 0,5$ et $0,6$, notés respectivement M4SN, M5SN et M6SN, et 2 mortiers de rapport $e/c = 0,5$ où le sable naturel (rapport $c/s = 0,48$) est substitué par des billes de verre (M5BV) et du sable recyclé (M5SR). Les propriétés physiques des granulats sont indiquées dans le Tableau 1. Les éprouvettes sont réalisées avec un ciment CEM I 52,5R CP2, de masse volumique $3,14 \text{ g/cm}^3$ et de résistance à la compression à 28 jours de 62 MPa.

Il est mélangé à de l'eau potable du robinet. Toutes les éprouvettes, démoulées après 24h, sont stockées dans l'eau du robinet à une température de 20 ± 2 °C.

TABLEAU 1. Propriétés physiques des granulats.

	Classe granulaire d/D (mm)	Masse volumique réelle ρ (kg/m ³)	Coefficient d'absorption W_{A24} (%)
Sable naturel	0/4	2560	1,2
Sable recyclé	0/4	2145	9,1
Billes de verre	1/1,25	2545	0,0

Des mesures d'EIS sont réalisées entre 100 Hz et 5 MHz sur des éprouvettes cylindriques (diamètre 4 cm) saturées en eau, grâce à une méthode « 2 points ». Le dispositif est constitué d'un générateur de fonctions d'ondes et d'un oscilloscope, comme indiqué aux Figures 1a et b (H. Gomart & A. Bouvet, 2019). Le courant alternatif sinusoïdal, de tension 10 V, est injecté dans les éprouvettes par l'intermédiaire d'électrodes métalliques. Des éponges, contenant 0,127 g/cm² d'eau potable du robinet, assurent l'interface entre l'électrode et l'éprouvette. Le contact est assuré par une vis de serrage (cf. Figure 1c).

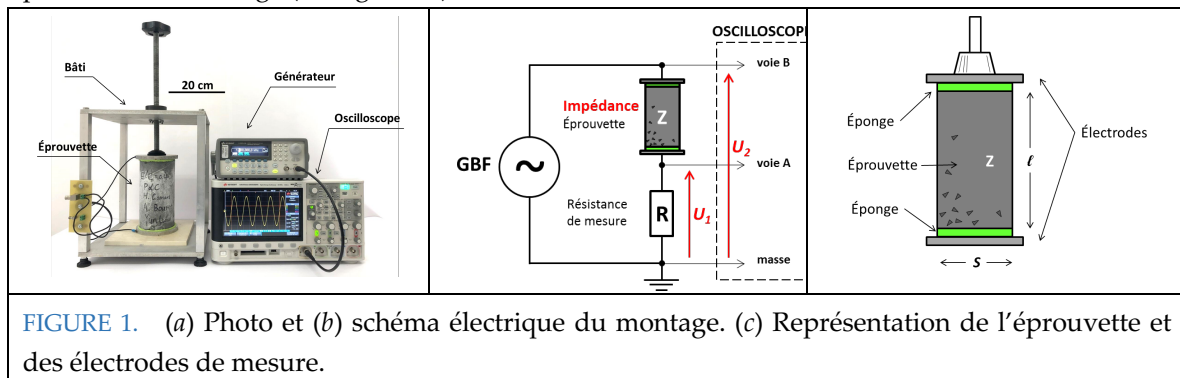


FIGURE 1. (a) Photo et (b) schéma électrique du montage. (c) Représentation de l'éprouvette et des électrodes de mesure.

Pour chaque fréquence, l'impédance complexe est calculée grâce à un montage pont diviseur de tension à l'aide d'une résistance de mesure R égale à 100 Ω . Le spectre d'impédance complexe ainsi obtenu, de la forme $\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$, est ajusté par une méthode des moindres carrés, à l'aide d'un modèle de composants électriques (Christensen, 1994) constitué de résistances R et de capacités C . La résistivité électrique ρ et la permittivité relative ϵ_r sont calculées comme suit :

$$\rho = R \times \frac{S}{l} \quad \text{et} \quad \epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \times C \times \frac{l}{S}, \quad (1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), l la hauteur et S la section des éprouvettes.

III. ÉVOLUTION TEMPORELLE DES INDICATEURS DE DURABILITÉ

A. Porosité

La porosité des matériaux cimentaires a été mesurée à 28 jours sur 3 éprouvettes cylindriques 4×10 cm par un essai de porosité accessible à l'eau, selon la norme NF P18-459. Les résultats sont

donnés dans le Tableau 2. La porosité augmente linéairement avec le rapport e/c pour les pâtes de ciment et pour les mortiers à base de sable naturel. En revanche, la porosité des mortiers M5BV et M5SR est sensible au coefficient d'absorption des granulats, cf. Tableau 1.

TABLEAU 2. Propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires.

Matériaux	Résistance R_c (MPa) (à 28 jours)	Porosité exp. (%) (à 28 jours)	Porosité calc. (%) (à 28 jours)	Porosité calc. (%) (à 2 ans)	Résistivité ρ ($\Omega.m$) (à 2 ans)	Permittivité ϵ_r (-) (à 2 ans)
PC3	65,3 ± 3,7	29,6 ± 0,4	26,2 %	24,1 %	46,2 ± 1,8	87,0 ± 3,7
PC4	56,6 ± 9,0	34,5 ± 0,8	35,1 %	33,1 %	23,6 ± 1,5	98,6 ± 1,5
PC5	39,0 ± 1,2	41,8 ± 1,0	42,0 %	40,1 %	12,8 ± 1,2	161,6 ± 11,1
PC6	24,6 ± 0,1	47,1 ± 1,4	47,5 %	45,7 %	8,3 ± 0,4	340,8 ± 31,9
PC7	26,8 ± 1,1	49,7 ± 2,1	52,0 %	50,3 %	5,8 ± 0,5	453,2 ± 66,0
M4SN	64,7 ± 3,2	18,1 ± 0,6	17,9 %	17,0 %	76,4 ± 3,6	55,3 ± 2,5
M5SN	51,0 ± 1,8	23,4 ± 1,0	23,3 %	22,4 %	46,2 ± 2,2	54,1 ± 2,0
M6SN	31,3 ± 3,7	27,7 ± 0,4	28,8 %	27,8 %	30,7 ± 1,4	59,7 ± 3,8
M5BV	27,1 ± 3,0	22,5 ± 0,5	22,7 %	21,8 %	45,6 ± 2,1	58,5 ± 1,2
M5SR	44,3 ± 3,7	27,4 ± 2,4	27,1 %	26,2 %	39,7 ± 1,4	81,7 ± 2,7

L'évolution temporelle de la porosité est ensuite simulée grâce au modèle d'hydratation proposé par (Jennings & Tennis, 1994). Celui-ci permet d'obtenir un bon accord entre les valeurs expérimentales à 28 jours et les valeurs numériques de la porosité totale (pores de gel + capillaires), cf. Tableau 2. Dans la suite, l'évolution de la porosité est donc extrapolée à partir de ce modèle.

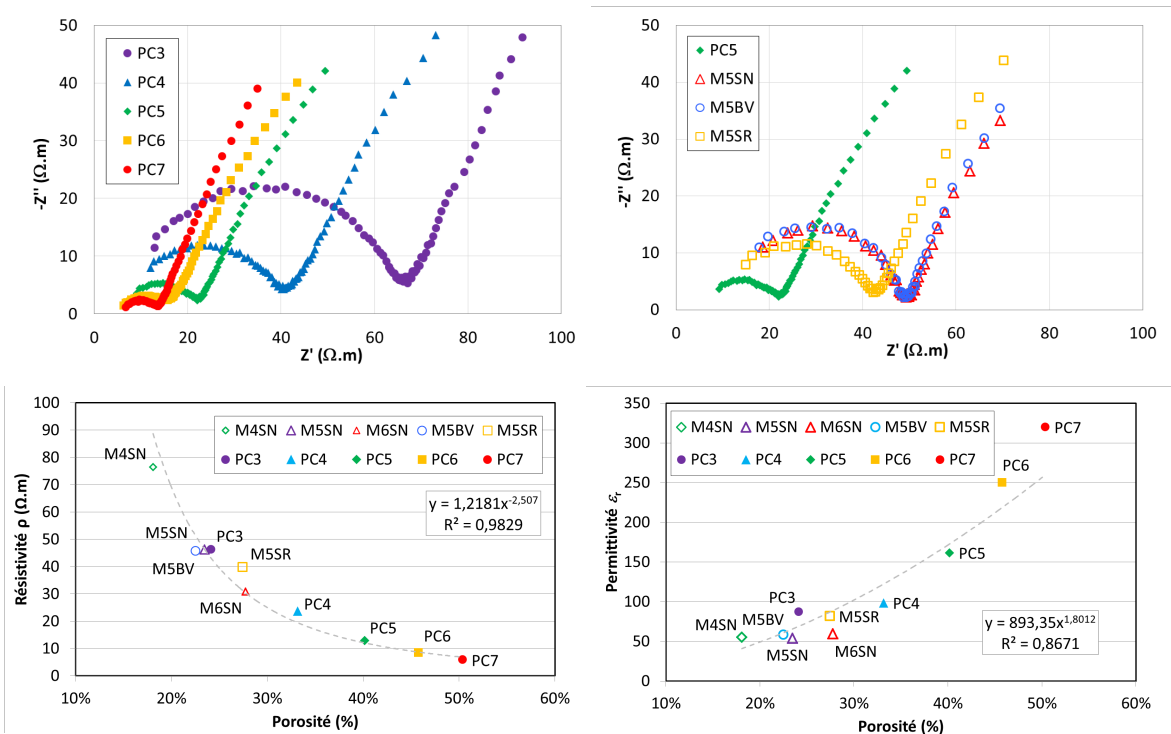


FIGURE 2. (a) Spectres d'impédance des 5 pâtes de ciment et (b) des mortiers de rapport $e/c = 0,5$ à 2 ans. Évolution de (c) la résistivité et de (d) la permittivité relative en fonction de la porosité.

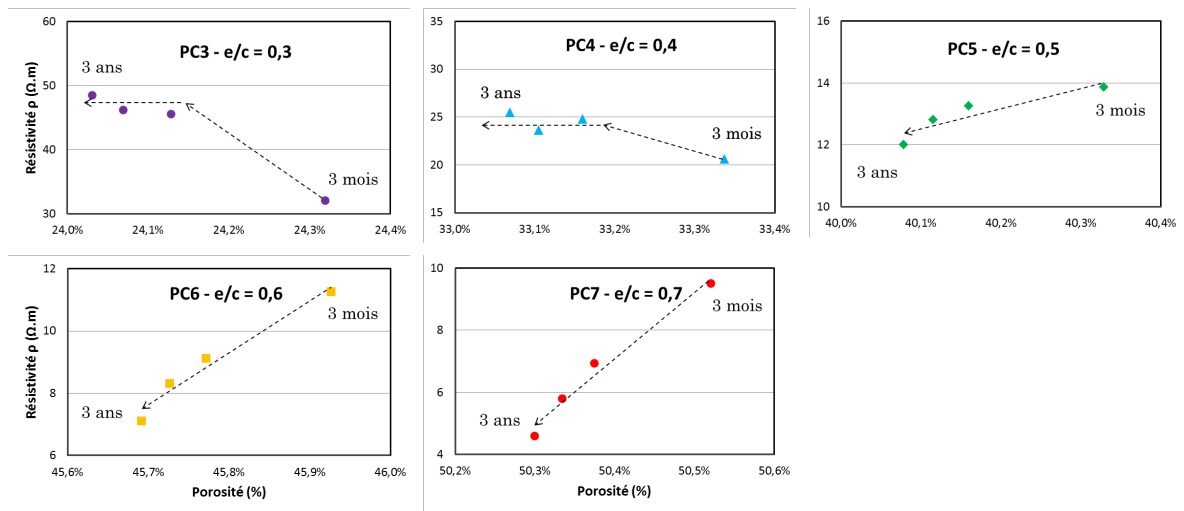


FIGURE 3. Évolution de la résistivité mesurée à 3 mois, 1 an, 2 ans et 3 ans en fonction de la porosité calculée d'après (Jennings & Thomas, 1994) pour les pâtes de ciment.

B. Propriétés électriques

Les spectres d'impédance réalisés sur des pâtes de ciment ($\varnothing 4 \times 8$ cm) et des mortiers ($\varnothing 4 \times 10$ cm) à 2 ans sont représentés à la Figure 2a et 2b, respectivement, sous la forme de diagrammes de Nyquist. La résistivité et la permittivité en fonction de la porosité représentées respectivement aux Figure 2c et 2d. La résistivité décroît avec la porosité en passant de 76,4 $\Omega \cdot m$ (M4SN) à 5,8 $\Omega \cdot m$ (PC7), selon une loi de puissance décrite par Archie. La permittivité, elle, augmente et passe de 55 à 320 pour la même gamme de porosité. Ce comportement est en accord avec le fait que ϵ augmente avec la quantité d'eau. Ces mesures ont été réalisées successivement à 3 mois, 1 an, 2 ans et 3 ans et l'évolution de la résistivité des PC est représentée à la Figure 3. On observe une cinétique de son évolution différente en fonction du rapport e/c , alors que la porosité totale n'évolue presque plus.

IV. DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

Les résultats montrent que :

1. À un instant donné, la résistivité électrique décroît en fonction de la porosité des matériaux selon une loi de puissance, bien décrite par la loi d'Archie, et est peu impactée par l'ajout de granulats ; la permittivité relative, elle, augmente avec la porosité.
2. Pour les rapports $e/c = 0,3$ et $0,4$ la résistivité augmente de façon significative entre 3 mois et 1 an, ce qui peut s'expliquer par le fait que le degré d'hydratation ultime est atteint dans cet intervalle. Cette augmentation du degré d'hydratation s'accompagne d'une densification de la microstructure sans affecter de façon significative la porosité totale de la matrice. Une fois le degré d'hydratation ultime atteint, au-delà d'un an, on ne constate plus d'évolution notable de la microstructure et donc de la réponse électrique.

3. Pour les rapports $e/c \geq 0,5$, le degré d'hydratation ultime a lieu avant 3 mois. Cependant le stockage des éprouvettes dans l'eau du robinet a probablement favorisé la lixiviation de la matrice cimentaire. Ce qui a pour effet sur le long terme de diminuer le pH de la solution interstitielle et de provoquer la dissolution de la portlandite. Cette dissolution entraîne : (i) le relargage des ions Ca^{2+} et OH^- , particulièrement conducteurs, et (ii) la modification de la microstructure en créant des pores capillaires supplémentaires. Tout ceci contribue à augmenter la conductivité des PC avec un $e/c \geq 0,5$.

RÉFÉRENCES

Christensen, B. J., Coverdale, R. 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.

Jennings, H. M., & Tennis, P. D. (1994). Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12), 3161-3172.

H. Gomart, & A. Bouvet, (2019) Impédance spectrale de matériaux cimentaires : résistivité et permittivité électriques. 37èmes Rencontres universitaires de l'AUGC, Nice Sophia-Antipolis, France, 523-526.