



**Matériaux du Génie Civil :**

**Caractérisations  
microstructurales**

**Master 2, 2020-2021**

**Vendredi 02 Octobre 2020**

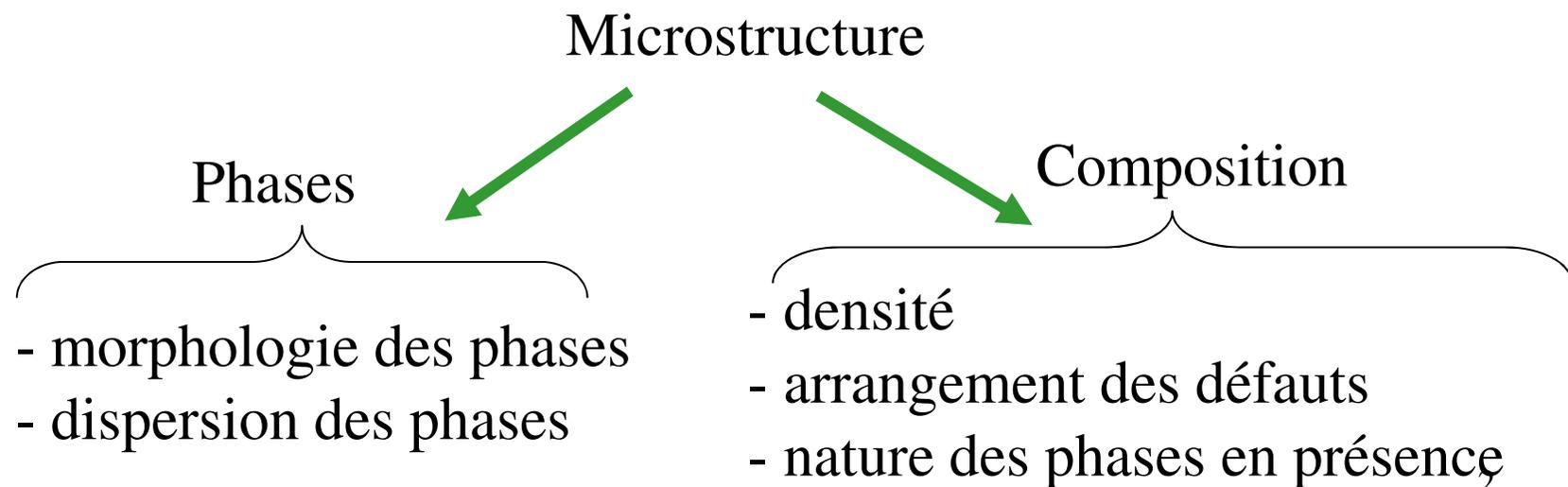
**S. Caré**, Laboratoire Navier, Champs sur Marne  
sabine.care@univ-eiffel.fr

école \_\_\_\_\_  
normale \_\_\_\_\_  
supérieure \_\_\_\_\_  
paris-saclay \_\_\_\_\_

Les propriétés mécaniques, physiques dépendent de la microstructure des matériaux

→ Pour contrôler / optimiser leurs propriétés, Pour comprendre les phénomènes de dégradations il faut décrire et quantifier leur microstructure

→ Pour modéliser « au plus près » le comportement des matériaux (mécanique, durabilité), il faut déterminer des paramètres microstructuraux



## Phases solides

MEB / MO

*AFM*

$\mu$ tomog X

## Porosité

$\mu$ tomog X

MIP

BET

IRM proton

Matériau ?  
Béton, bois  
Argile, milieu granulaire

## Composition chimique

DRX

ATG/ATD

RMN solide

spectroX

→ Méthodes complémentaires

→ Informations dépendent de la préparation des échantillons, de la taille des échantillons, des hypothèses pour les interprétations.

## *Phases*

## *Composition chimique*

### Phases solides

**MEB / MO**

**AFM**

**$\mu$ tomog X**

### Porosité

**$\mu$ tomog X**

**MIP**

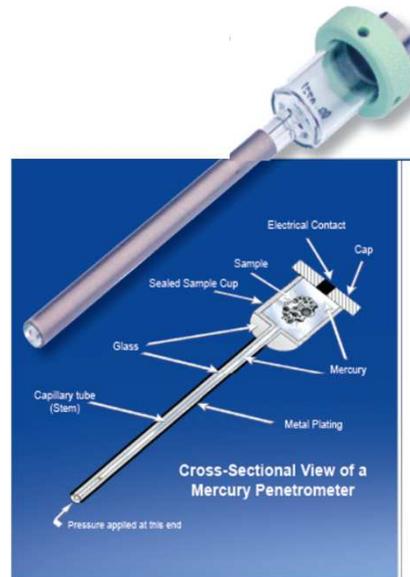
**BET**

**IRM proton**

Matériau ?  
Béton, bois  
Argile, milieu granulaire

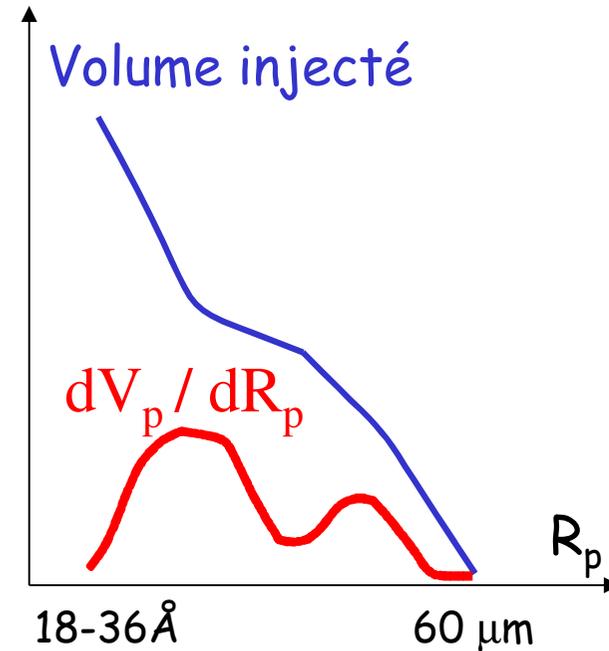
DRX  
ATG/ATD/DSC  
RMN solide  
spectroX

# Porosimétrie au mercure (Mercury Intrusion Porosimetry)



Echantillon « sec »,  
VER < cm<sup>3</sup>

Illustration of mercury filling the sealed sample cup with sample present



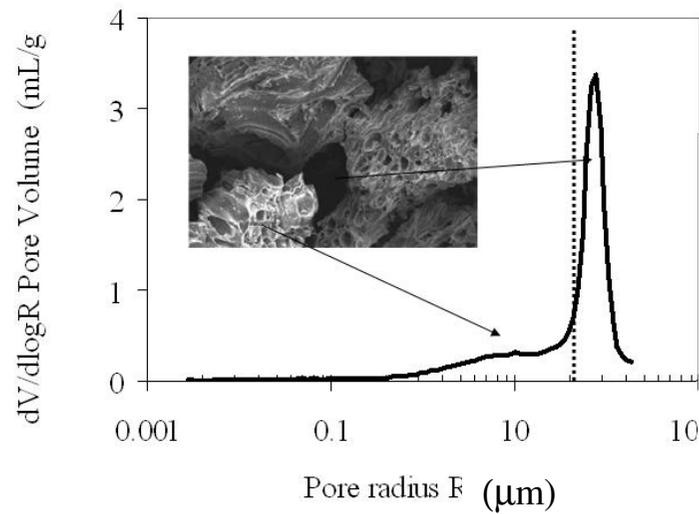
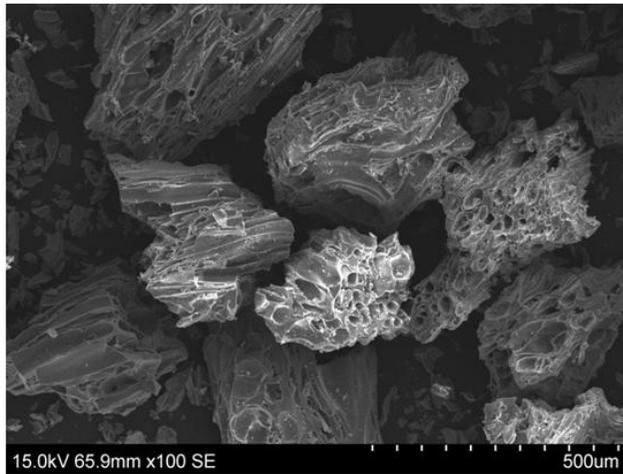
Equation de WASHBURN  
(Pores cylindriques de rayon  $r_p$ )

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg} \cdot \cos\theta}{P_{Hg}}$$

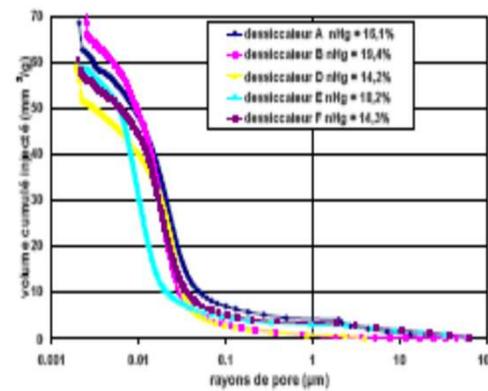
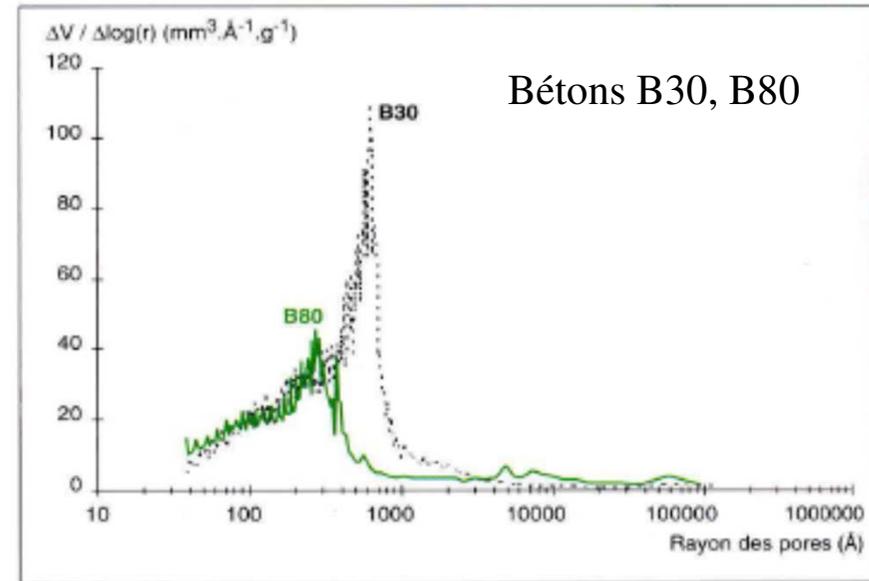


Perméabilité

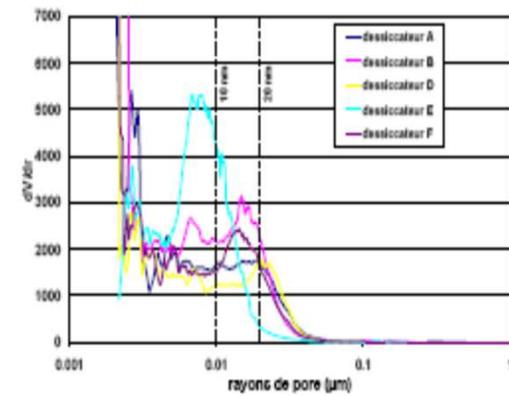
# Porosimétrie au mercure (Mercury Intrusion Porosimetry)



Roche volcanique



(a)



(b)

argiles séchées dans dessiccateur

# Méthode d'absorption (BET)



L'adsorption est l'enrichissement d'uns ou plusieurs composants dans une couche interfaciale (distincte de l'absorption, où les molécules entrent à la phase solide)

Désorption est l'épuisement d'uns ou plusieurs composants dans une couche interfaciale

Adsorbant est le matériel sur lequel l'adsorption arrive

Adsorbé est l'espèce capable d'être adsorbé (par exemple, la phase du gaz sur un solide adsorbant)

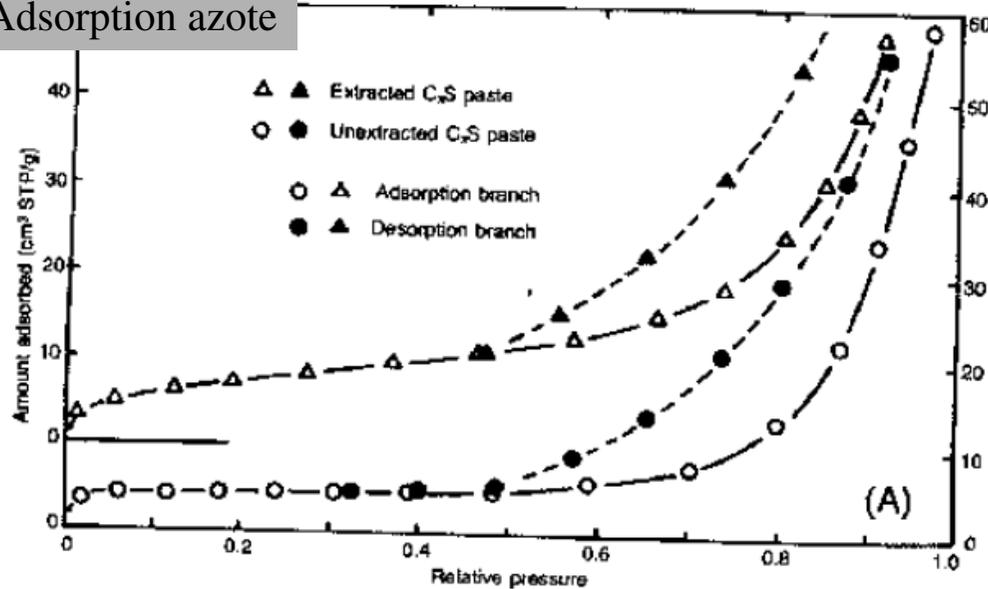
L'isotherme d'adsorption est le volume de matériel adsorbé dans des conditions isothermes en fonction de la pression de vapeur de l'adsorbé

Chemisorption implique la formation d'une liaison chimique entre adsorbé et, adsorbant

L'adsorption physique implique uniquement des forces de Van der Waals

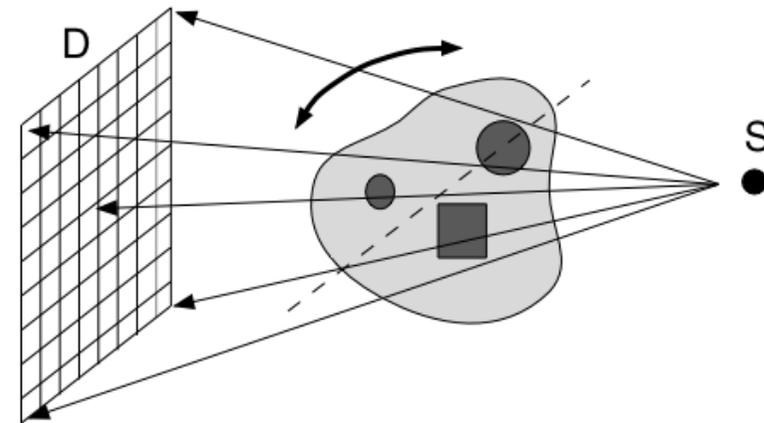
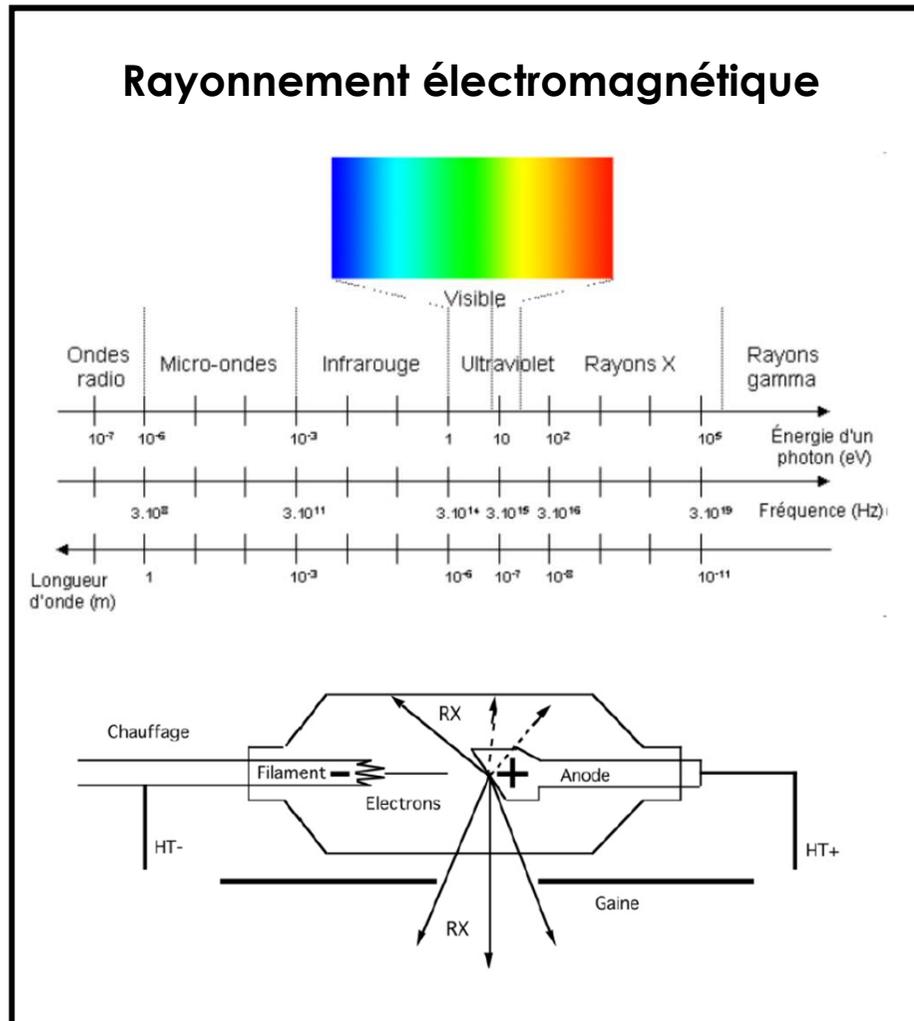
pâte de C3S : Isotherme de type IV

Adsorption azote



Surface spécifique (BET)  
Distribution poreuse

## Principe de la tomographie X (1)

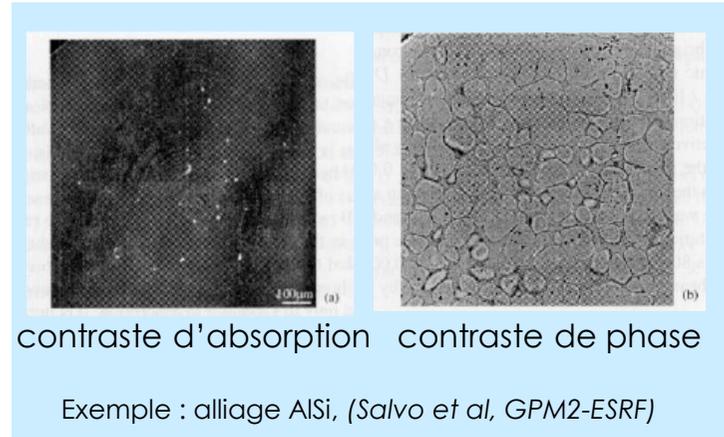


- 1) **Radiographies d'un échantillon**  
selon un grand nombre de directions qui fournissent l'intégration d'une information locale sur le trajet des rayons
- 2) **Reconstruction** de l'information locale par inversion (transformation de Radon inverse) → **Imagerie 3D**

## Principe de la tomographie X (2)

### Quelle information en tomo X ?

- coefficient d'atténuation (tomographie par contraste d'absorption)
- indice de réfraction (tomographie par contraste de phase)

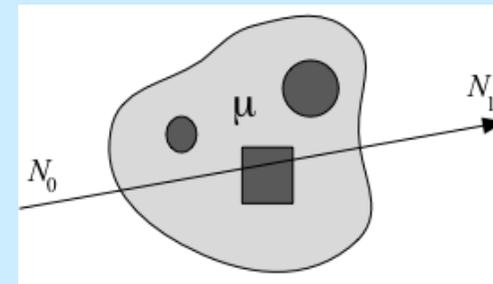


### Absorption des rayons X:

**Loi de Beer-Lambert :** 
$$\ln\left(\frac{N_1}{N_0}\right) = \int_{\text{rayon}} \mu(x) dx$$

$\mu$  = coefficient d'atténuation linéaire (en  $\text{m}^{-1}$ )

→ composition atomique - densité – énergie du rayonnement



# Tomographie aux rayons X



Navier, Champs sur Marne  
RX Solutions, Ultratom

## Source ponctuelle :

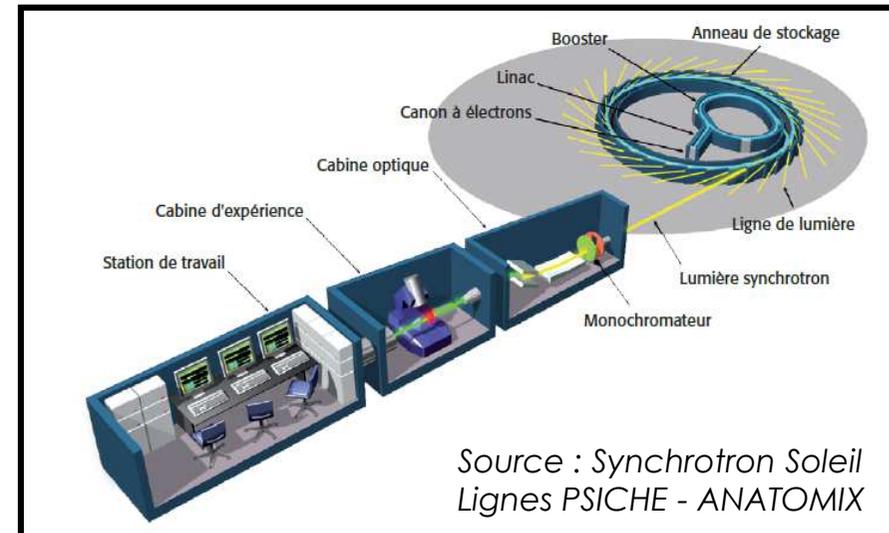
Projection conique : reconstruction plus délicate

**Grandissement**  $G$  variable (fonction de la distance objet/détecteur/source)

## **Résolution spatiale :**

varie entre celle du détecteur  $D$  ( $G$  mini) et celle de la source  $S$  ( $G$  maxi)  $\rightarrow$

$\sim$  Taille échantillon / 1000-2000



Faisceau parallèle :

Reconstruction + facile

**Grandissement** 1

**Résolution spatiale :**

celle du détecteur

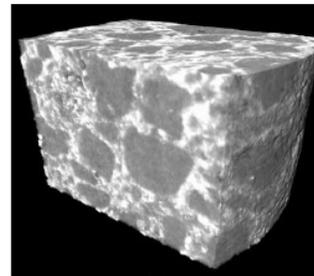


**Résolution, Temps acquisition ?**

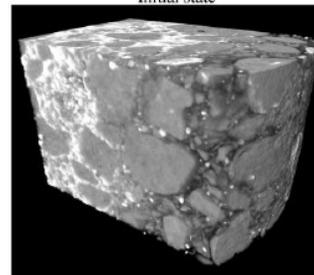
# Tomographie aux rayons X



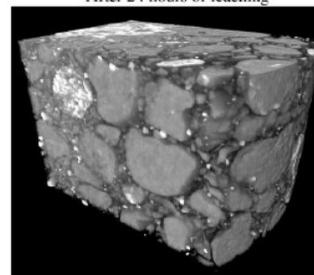
Quentin Kleindienst et al. *Projet Pieux Bois*, aap C2D2 2010-2013



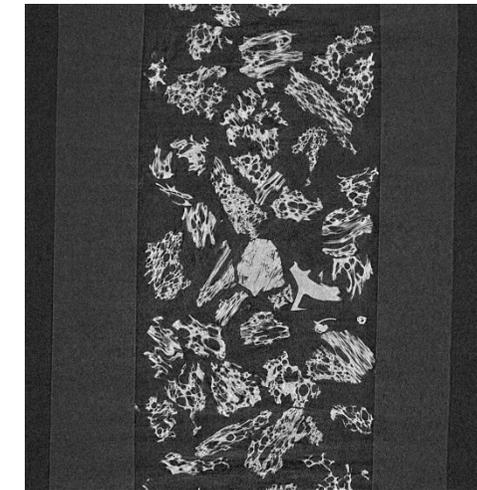
Initial state



After 24 hours of leaching



After 61 hours of leaching

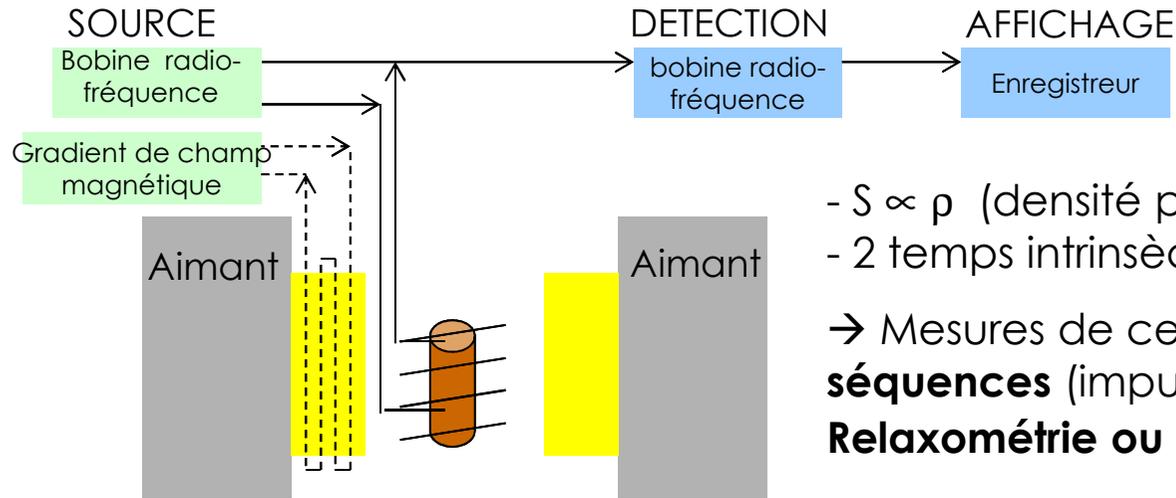


Roche Volcanique, Navier

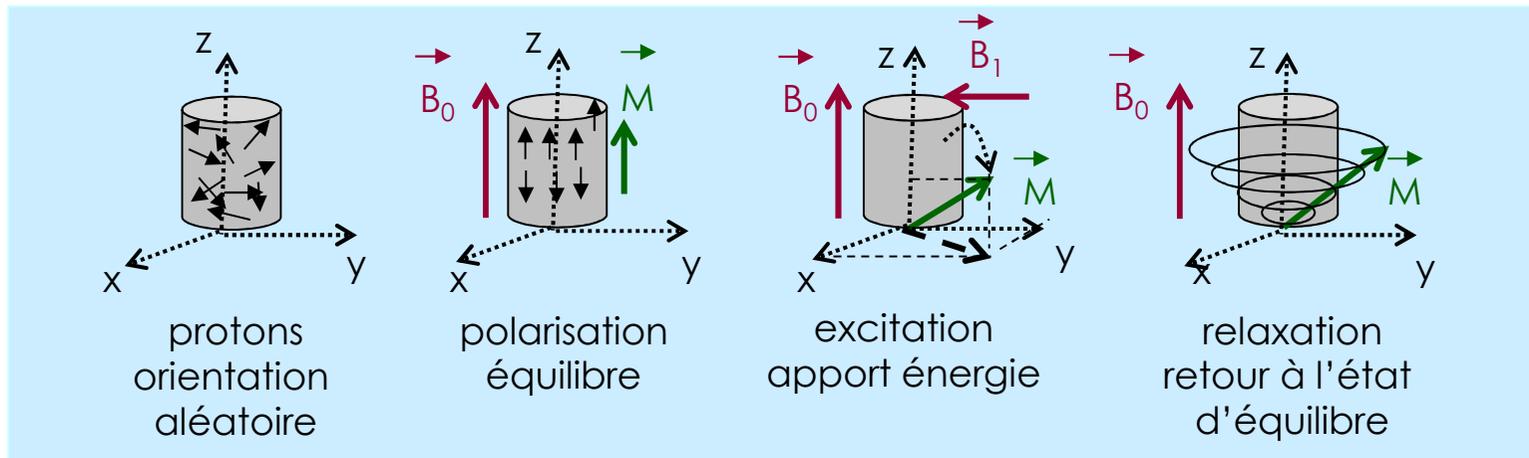
Front de lixiviation  
dans un mortier  
(décalcification en  
solution agressive)

Résolution 7,5 $\mu$ m  
Échantillons de diamètre 8mm  
(*Burlion et al, 2005*  
*Cement and Concrete Research*)

## Principe des spectromètres RMN : propriétés magnétiques des protons



- $S \propto \rho$  (densité protonique)
  - 2 temps intrinsèques au milieu :  $T_1$  et  $T_2$  (mobilité)
- Mesures de ces paramètres à l'aide de **séquences** (impulsion, délais, acquisition...) :  
**Relaxométrie ou Imagerie RMN**





Navier, Champs sur Marne  
**Imageur IRM** - DBX 34/80 - Brüker  
**Magnetic field 0.5 T / 20 MHz**  
Birdcage coil : 20 cm diameter, 30 cm height  
Gradients : max 5 G/cm + 30G/cm  
Pulses duration:  $90^\circ \Rightarrow 110 \mu\text{s}$



Institut National Polytechnique de Lorraine  
Université Henri Poincaré – Nancy I  
**Imageur IRM** – Biospec 24/40  
**Magnetic Field 2.35T / 100MHz**  
Gradients : max ? G/cm



Navier, Champs sur Marne  
Bruker **MINISPEC** MQ20 ND-Series  
**Magnetic field 0.5 T / 20 MHz**  
Gradients : max 400 G/cm

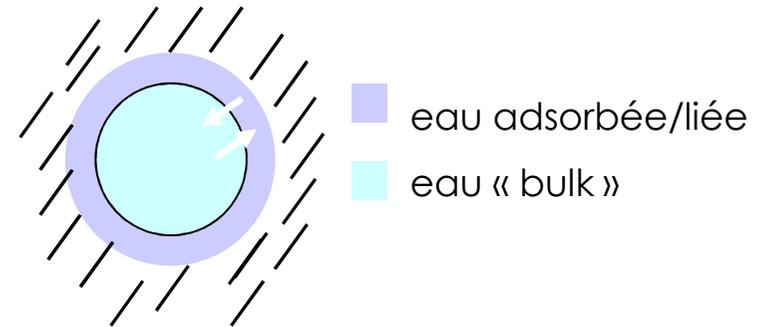
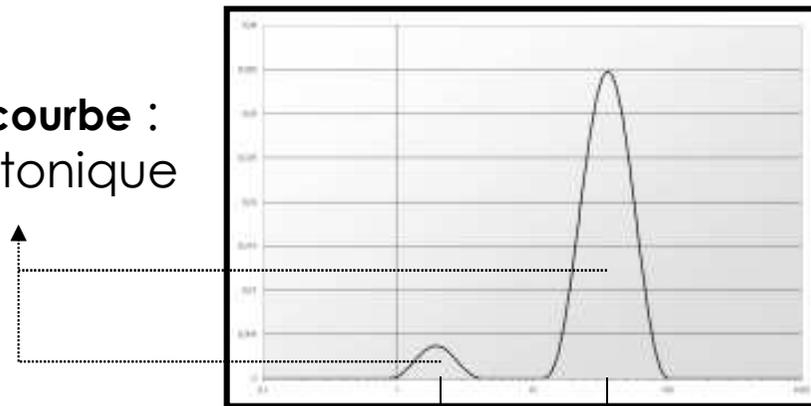
**Résolution, Temps acquisition ?**

## Spectrométrie par Résonance Magnétique SRM

### Mesures de relaxation : courbes multi-exponentielles

→ Traitement mathématique : Répartition des composantes de T1 / T2

Aire sous la courbe :  
Densité protonique



$$T_i \propto \rho \cdot V / S$$

$\rho$  : relaxativité de surface (m.s<sup>-1</sup>)

V : Volume des pores

S : Surface spécifique



Mesure  **Globale** ( $V_{\text{échantillon}} > \text{cm}^3$ )  
mais information  **Locale**

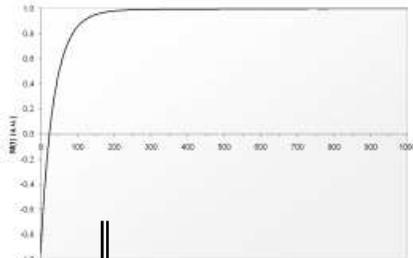
Bois « sec »

T<sub>1</sub> : 100μs-100ms

T<sub>2</sub> : 10μs-2ms

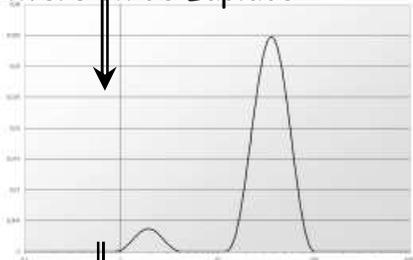
$$S \propto 1 - \exp(-TR/T_1)$$

Mesure globale  $\approx$  qq  $\text{cm}^3$



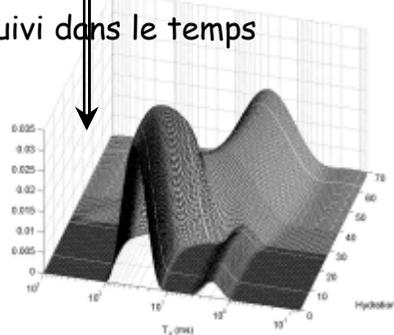
Mesure de  $T_1$  :  
courbe multi-  
exponentielle

Inversion de Laplace



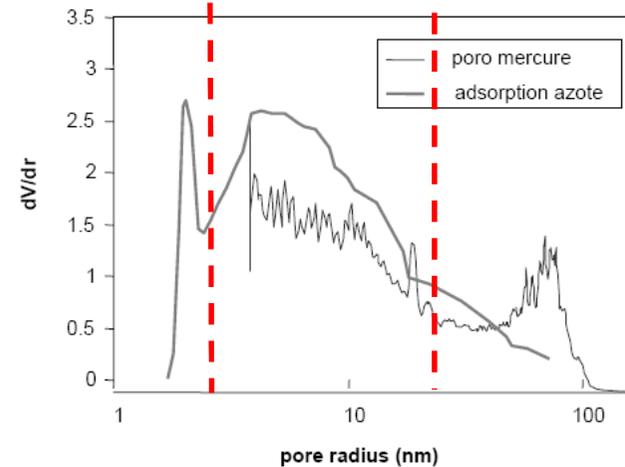
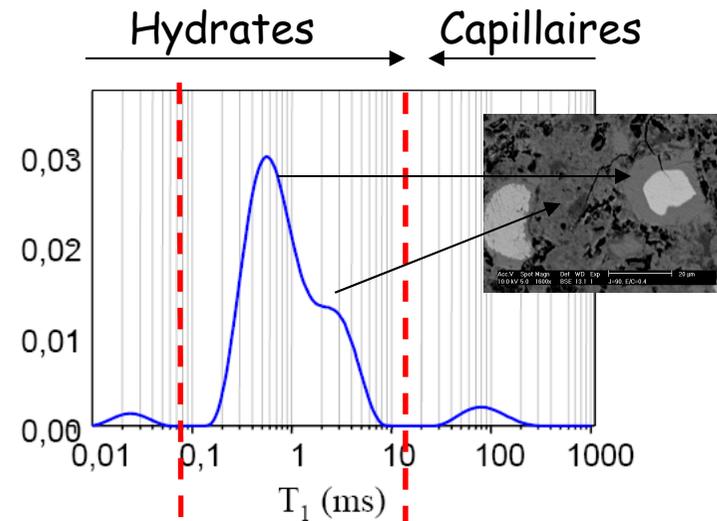
Répartition des  
composantes de  
 $T_1$

Suivi dans le temps



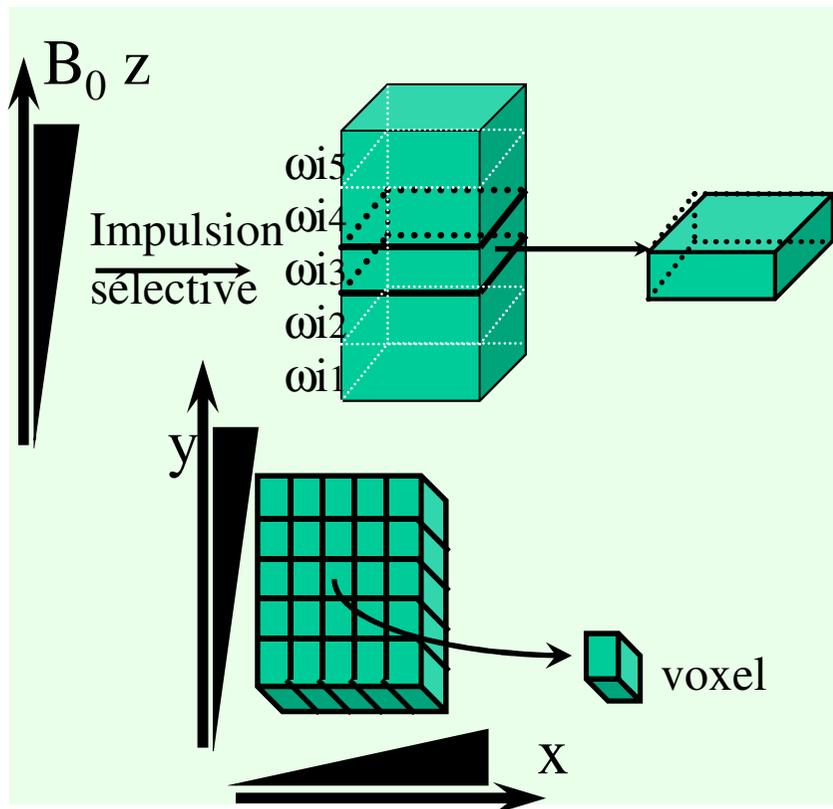
Représentation  
3D de  
l'évolution des  
 $T_1$  au cours du  
temps

## Comparaison des techniques

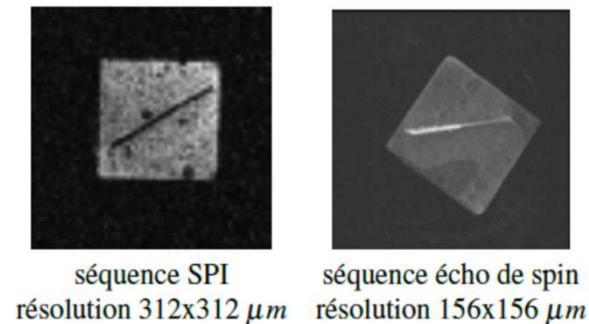


## Imagerie par Résonance Magnétique IRM

### Imagerie RMN : codage espace



- Sélectionner une région par excitation sélective et détecter les signaux
- Construire l'image



### Résolution :

- fonction de la puissance des gradients de champs magnétique
- $\sim$  Taille échantillon / 100-200

### Temps acquisition :

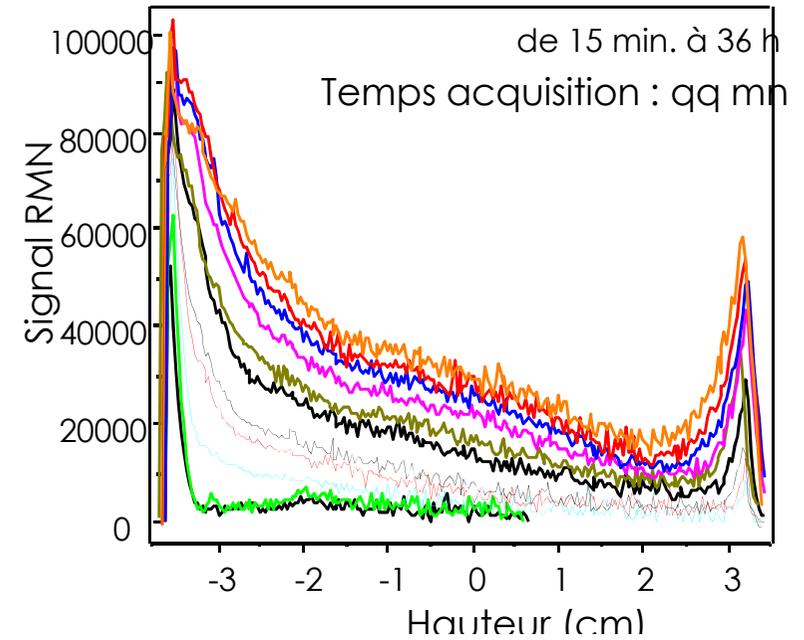
- Compromis qualité image / temps caractéristique diffusion

## Imbibition peuplier, sens L



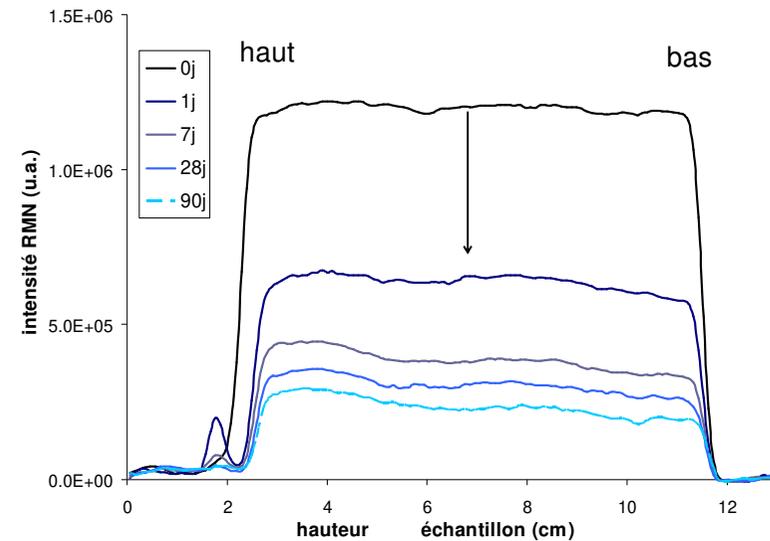
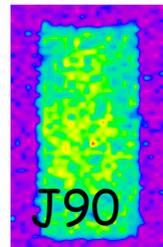
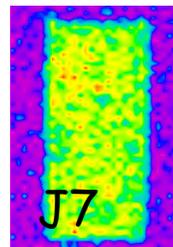
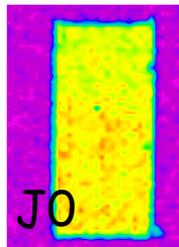
- Echantillon : 20x20x60mm
- IRM Navier, 0.5T - séquence MSME
- Résolution ~ mm

*P. Coussot et al. Navier – Résultats non publiés*

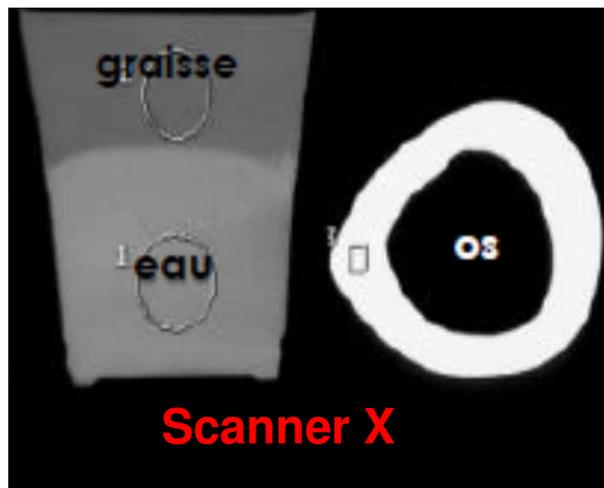
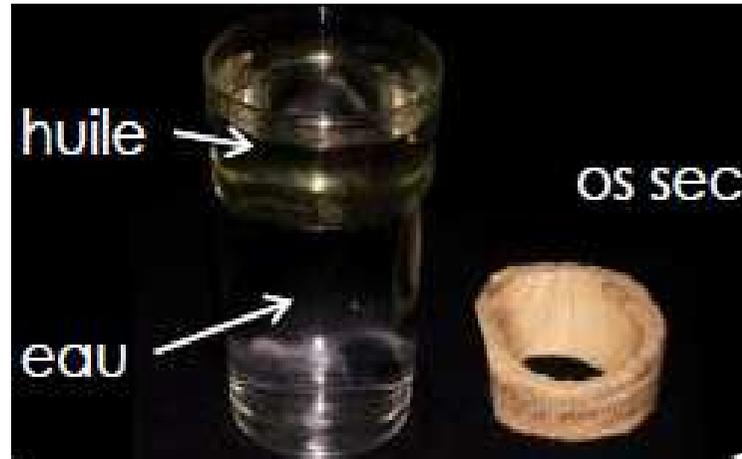


## Hydratation ciment

Résolution : mm



# Quelle est la différence entre tomographie X et $^1\text{H}$ IRM ?

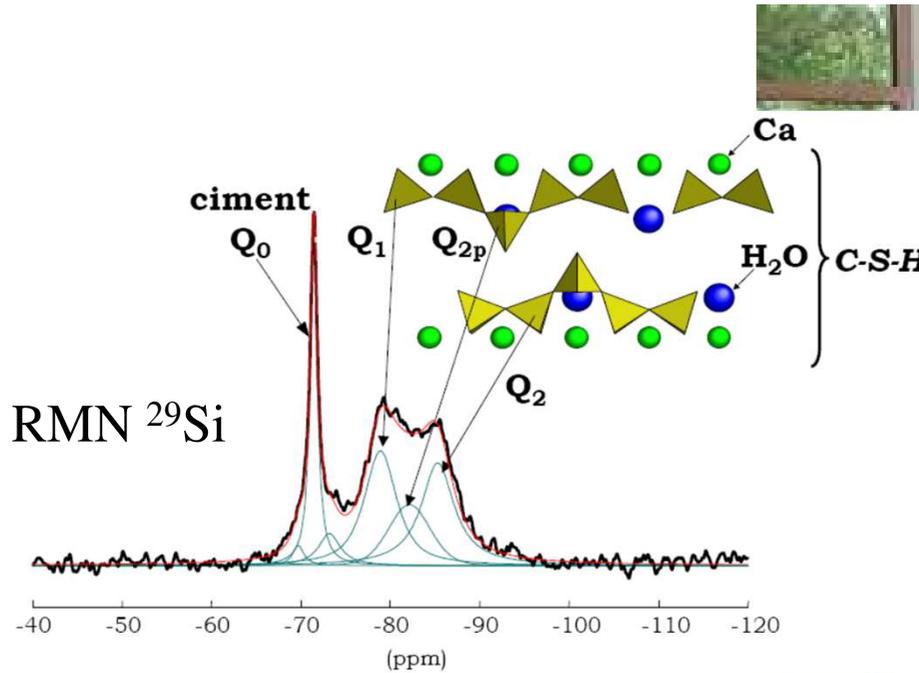


## 2 - Méthodes expérimentales – Composition chimique

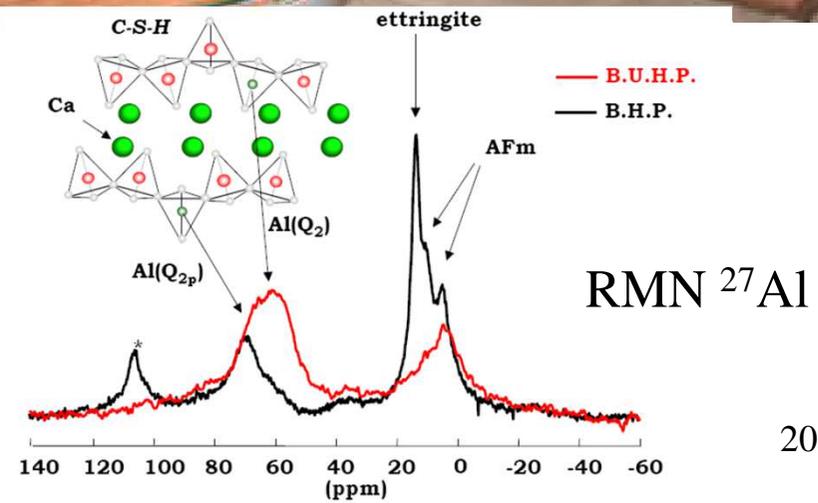
### *Phases*

### *Composition chimique*





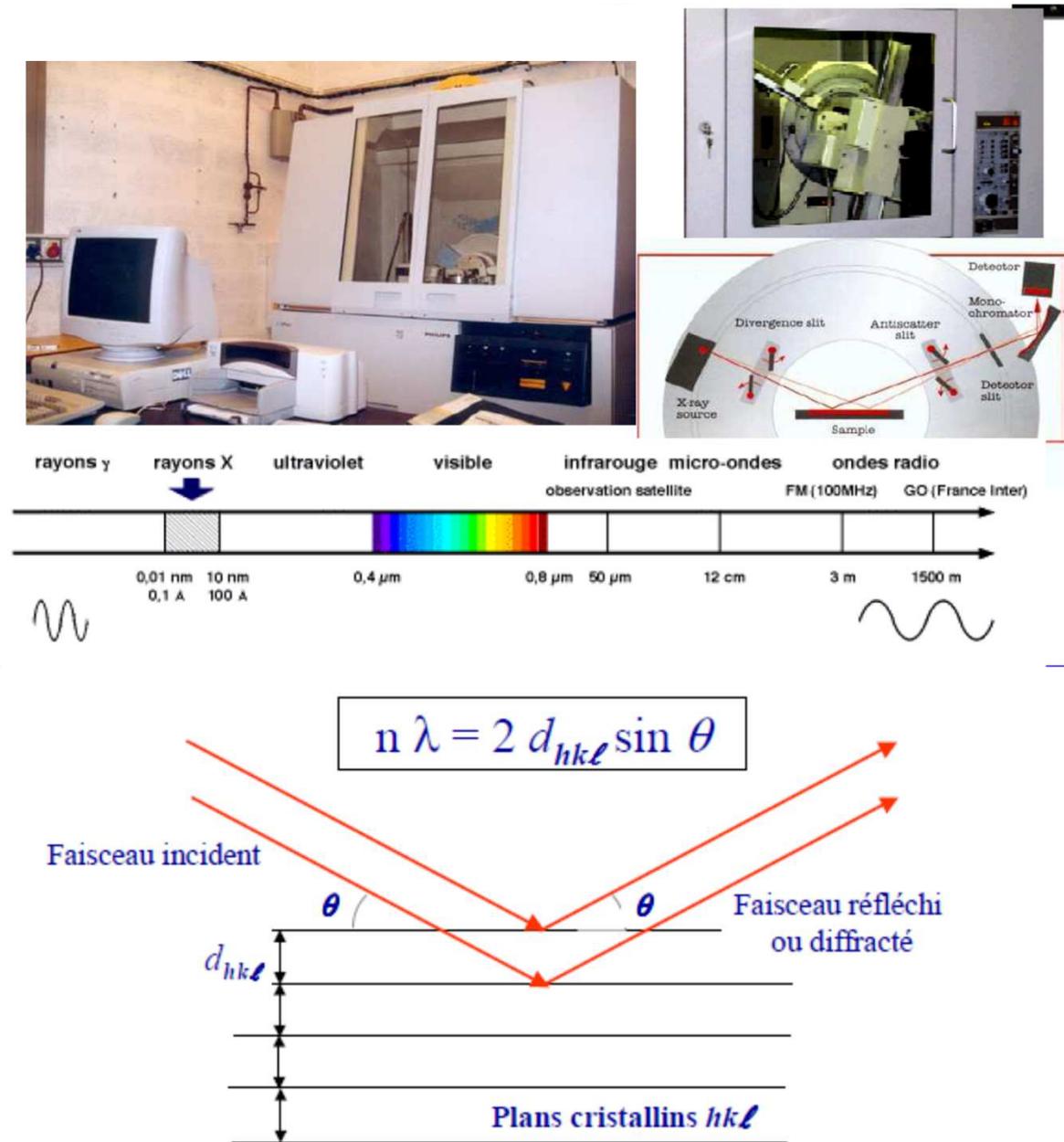
RMN : sonde locale à l'échelle atomique de la structure des phases



# Diffraction des rayons X

**DRX** : est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Un cristal est constitué de **plans atomiques** dont l'équidistance est  $d_{hkl}$ . Quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  interfère avec le cristal, il y a diffraction. Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive suivant la loi de Bragg.



## A Partir des diagrammes (diffractomètres) :

- Identification d, I
- Informations contenues dans l'intensité du pic de Bragg (Facteur d'échelle, Indices de Miller, Polarisation, Facteur de structure, Profil de raie, Orientation préférentielle, Absorption, Intensité du fond continu)
- Analyse quantitative (analyse de Rietveld)

Ettringite :  
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Diffractogramme de la phase pure ;

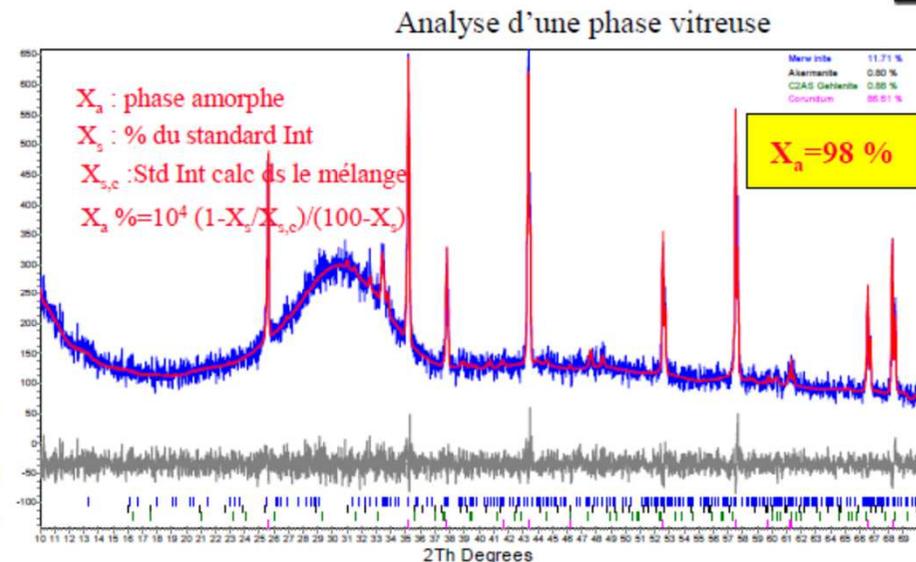
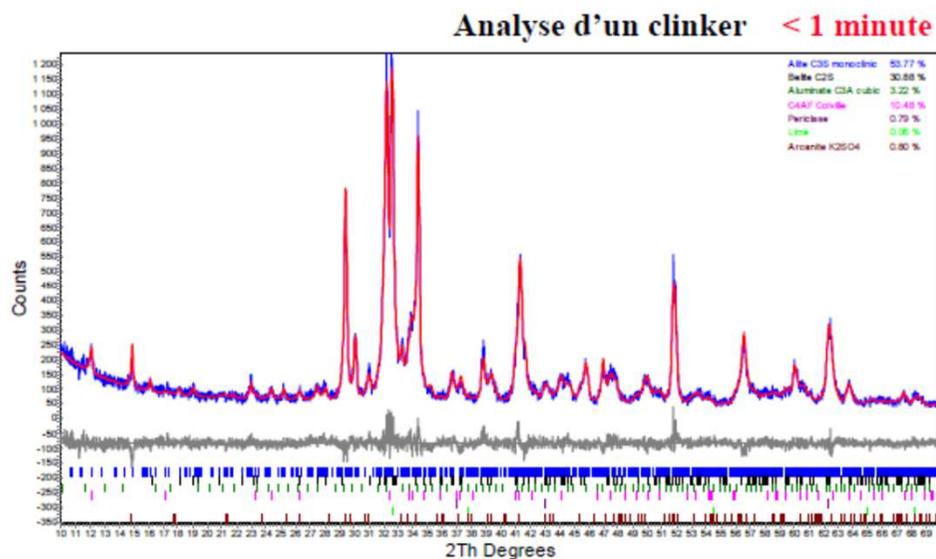


## A utiliser pour :

- connaître la minéralogie (peut être quantitatif) ; différentes phases cristallines,
- connaître la quantité de phases amorphes,
- les substitutions ou solutions solides dans les cristaux.

## Inconvénients :

- préparation des échantillons ; généralement broyage,
- interprétation souvent compliquée dans le cas des bétons ; nombre de phases (plusieurs raies superposées) et présence de phases peu cristallisées comme C-S-H,
- difficultés pour être quantitatif malgré la méthode de RIETVELD ; orientation préférentielle de certains cristaux, phases amorphes ...



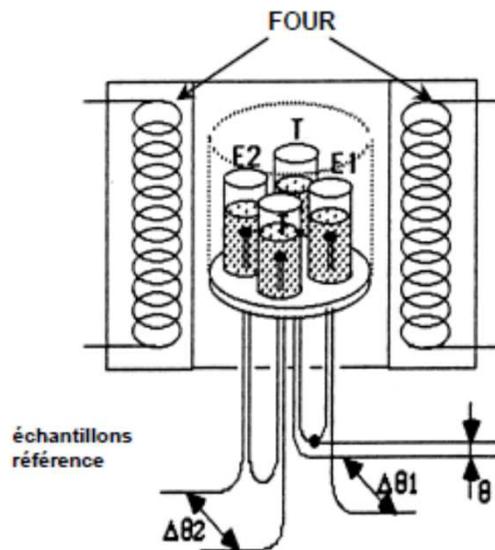
## Objectifs et principes :

Identification de composés, connaissance de la stabilité thermique, température de changement de phases ...

- Transformations chimiques avec ou sans variation de masse,
- Transformations polymorphiques (allotropiques)

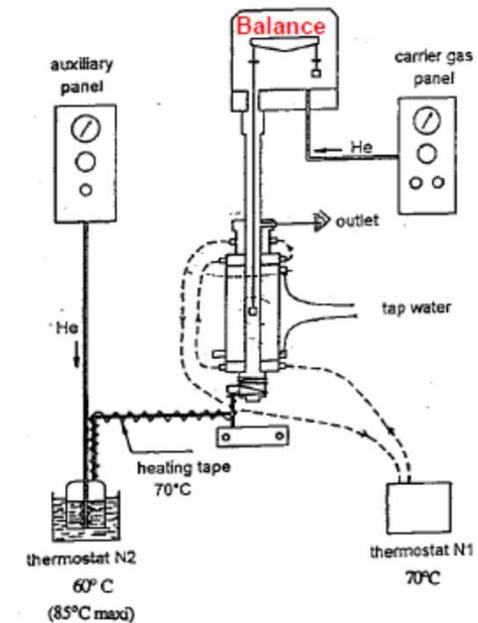
### Analyse Thermique Différentielle ATD :

Mesure de l'évolution de la différence de température entre un échantillon et un échantillon témoin.

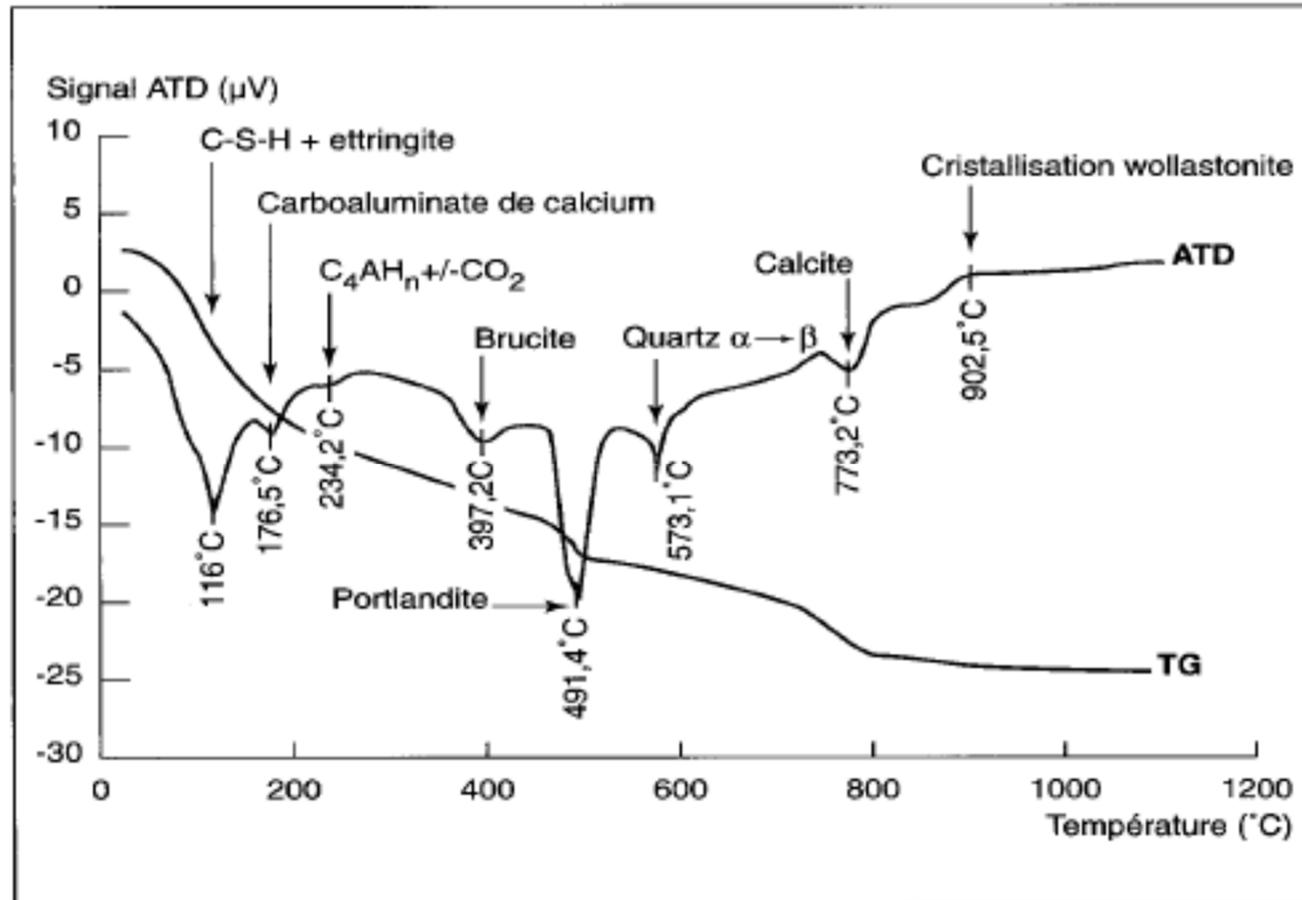


### Analyse Thermique Gravimétrique ATG :

Mesure de variation de masse en fonction de la température



## Exemple : Analyse thermique Différentielle



## Exemple : Analyse Thermique Gravimétrique

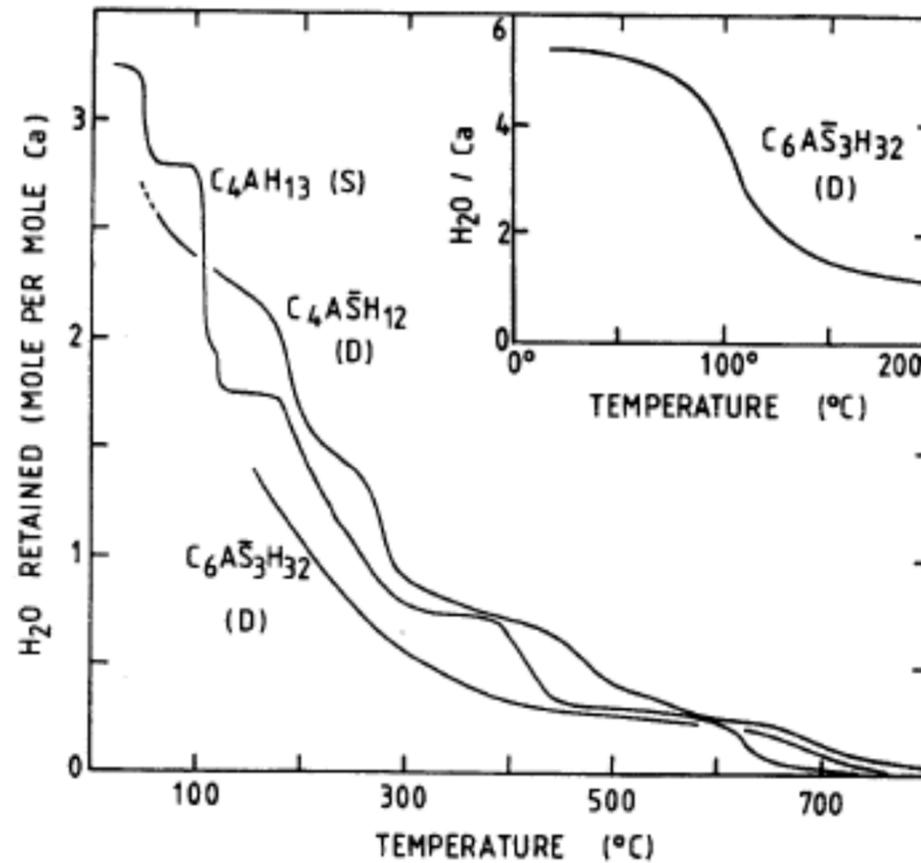


Fig. 6.2 Weight loss curves for  $C_4AH_{13}$  (static; B75) and monosulfate and ettringite (TG;  $10\text{ Kmin}^{-1}$ ; T18).

## A utiliser pour :

- la nature minéralogique de certaines phases (aspect quantitatif possible),
- la quantité d'eau libre.

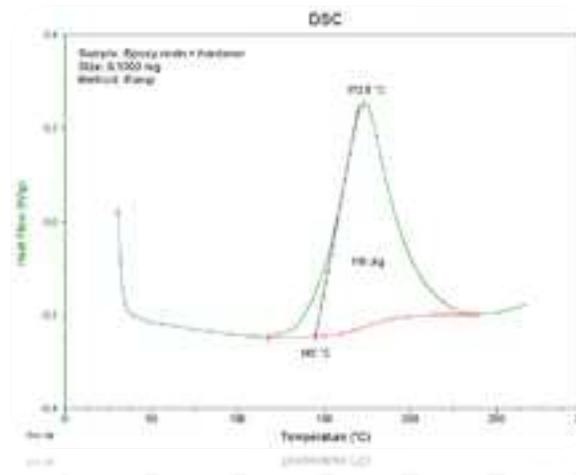
## Inconvénients :

- préparation des échantillons ; séchage et broyage,
- intensité et position des pics varient avec les conditions expérimentales ; difficulté d'optimiser le protocole opératoire (stabilité de ligne de base, tassement de l'échantillon, PH<sub>2</sub>O, granulométrie, rampe de température),
- dans les mélanges complexes comme le béton, il y a souvent une superposition de pics,
- représentativité de l'échantillon (quelques mg).

La **calorimétrie différentielle à balayage** (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.



Thermogramme DSC : visualisation du pic exothermique correspondant à la réticulation d'un matériau polymère thermodurcissable, et calcul du taux de réticulation.

Attention : Avec un appareil de **DSC**, on mesure des *différences d'énergie*, tandis qu'avec l' **ATD**, on mesure des *différences de température*