Réalisation d'un calorimètre isotherme plan : Comparaison de l'énergie d'activation apparente obtenue sur béton, mortier de béton équivalent et mortier CEN

Dalila Feddal

Laboratoire Artois Mécanique Thermique et Instrumentation - Université d'Artois – FSA - Technoparc Futura, 62400 Béthune

RESUME: Un nouveau calorimètre isotherme plan de faible épaisseur (de base 15x15 cm) et de hauteur modulable a été développé. Il permet l'étude de matériaux très réactifs tels que les coulis de ciment ou des bétons contenant des ciments à prise rapide et permet également des essais à haute température. L'objectif de cet article est de décrire la conception et la réalisation de ce nouveau calorimètre. Son développement comprend tout d'abord l'optimisation des dimensions et de la géométrie du dispositif réalisée à l'aide d'un modèle numérique et vérifié expérimentalement. Enfin une application sur la comparaison de l'énergie d'activation apparente obtenue sur béton, mortier de béton équivalent « MBE » et mortier CEN sera présentée.

MOTS-CLES: Calorimètre isotherme, Energie d'activation apparente, modélisation, Béton, Mortier de Béton Equivalent (MBE), Mortier CEN.

ABSTRACT: A new isothermal plane calorimeter with reduced thickness (base: 15x15 cm) and an adjustable height has been developed. It allows us to study highly reactive materials such as cement grouts or concretes containing quick-setting cements and it also allows tests to be carried out at high temperatures. The purpose of this article is to describe the designing and realization of this new calorimeter. Its development involves first of all optimizing the dimensions and the geometry of the device. We do this using a digital model and then check it by a series of experiments. The device will then be validated by calibration and by repeatability and reproducibility tests. Finally, an application relating the comparison between the apparent activation energy obtained on concrete, CEM and French standard mortar "CEN" will be presented in order to show one of the potential uses of this calorimeter.

KEYWORDS: Isotherm calorimeter, activation energy, modelling, Concrete, Concrete Equivalent Mortar (CEM), Mortar CEN.

1. INTRODUCTION

La connaissance de la cinétique d'hydratation est un facteur majeur pour la compréhension du comportement mécanique et rhéologique des bétons durant leur prise et leur durcissement. De nombreux procédés tels que la calorimétrie semi-adiabatique, adiabatique, à conduction et isotherme permettent la détermination de la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation (D'aloïa et al., 2001)(Mounanga, 2004). La réaction d'hydratation du ciment étant thermoactivée, il apparaît plus intéressant de travailler en condition isotherme, ce type d'essais présentant l'avantage fondamental de fixer le paramètre température.

Un premier dispositif acceptant des échantillons prismatiques de dimensions 9x9x16 cm a été mis au point dans le cadre du Projet National français CALIBE (Kada et al., 1997)(Kada et al., 1996). Ce calorimètre est adapté de part sa taille à des études sur Mortier de Béton Equivalent ou microbéton. Un second dispositif a été développé pour étudier des échantillons de plus grandes tailles afin d'être représentatif des bétons (Broda, 2002). Le choix s'est porté sur des éprouvettes cylindriques normalisées de dimensions 11x22 cm (Wirquin et al., 2002)(Broda et al., 2002). L'utilisation de ces deux dispositifs montre, malgré tout, des limites pour l'étude des matériaux très réactifs.

Afin d'améliorer la qualité des mesures et de se rapprocher au mieux des conditions réelles, il était nécessaire de développer un nouveau calorimètre isotherme. Ce dispositif doit permette l'étude de matériaux très réactifs tels que les coulis de ciment et permettre également des essais à haute température. Ceci implique tout d'abord que la taille des échantillons doit être réduite et modulable selon le matériau étudié. Notre choix s'est porté sur un calorimètre plan de base 0,15x0,15 m d'épaisseur réduite et variable. L'avantage de cet appareillage est essentiellement sa souplesse d'adaptation puisqu'on peut faire varier la hauteur d'échantillon en fonction des compositions étudiées. De part sa conception plane, il minimise le chemin d'échange thermique entre l'éprouvette et les échangeurs qui assurent le maintien de la température d'essai. Enfin, cette géométrie assure un échange quasi-unidirectionnel et minimise les pertes thermiques par déperdition latérale.

L'objectif principal de la publication est de décrire la conception et la réalisation de ce nouveau calorimètre. L'optimisation des dimensions et de la géométrie du dispositif sera réalisée à l'aide d'un modèle numérique et sera vérifiée expérimentalement. Une campagne d'essais sur mortier sera présentée afin de montrer un des intérêts de ce calorimètre. Cette application a pour but de comparer l'énergie d'activation apparente Ea à différentes échelles (béton, MBE, mortier CEN). Ce paramètre est utilisé dans les études maturométriques à l'aide de la loi d'Arrhénius. Ce travail consiste à vérifier s'il existe une relation entre l'énergie d'activation apparente obtenue sur béton avec celle de son mortier équivalent et d'un mortier CEN contenant le même ciment.

2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

Le dispositif développé est représenté figure 1. L'échantillon est un prisme à base carrée de dimensions 0,15x0,15 m². Le matériau frais est coulé dans un moule en carton de faible épaisseur de capacité thermique faible et placé dans un porte échantillon. Ce dernier comporte de quatre faces isolantes en polystyrène, la longueur et l'épaisseur de ces dernières feront l'objet d'une optimisation présentée dans le paragraphe suivant. Les deux bases isothermes du calorimètre sont constituées de deux échangeurs plans. Les échangeurs sont reliés à un bain thermostaté à l'aide de deux pompes qui assurent la circulation du fluide caloporteur.



Les capteurs de flux sont intégrés à la surface des plaques échangeuses. Ces capteurs spécifiques développés sont du type "gradients tangentiels" (Leclercq et al., 1983) (Thery et al., 1991). Le principe de fonctionnement permet de limiter la perturbation de la mesure.

Figure 1 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

L'épaisseur de la couche fluxmétrique est inférieure à 10^{-4} m et l'épaisseur totale du capteur est de l'ordre de 5.10^{-4} m.La sensibilité est de l'ordre $35 \ \mu v/W/m^2$ et la constante de temps RC de l'ordre d'une seconde. La très faible résistance thermique engendrée par les capteurs (voisine de 10^{-4} m^2 .K/W) garantit une bonne condition de puits thermique à la surface du matériau. Les températures sont mesurées par des thermocouples de type K inclus dans les capteurs de flux et par un thermocouple disposé au cœur du béton. Ceci nous permet de vérifier la qualité des conditions isothermes.

2.1. DIMENSIONNEMENT DU PORTE ECHANTILLON

Les quatre faces latérales du calorimètre sont constituées de plaques de polystyrène expansé. Elles forment le porte échantillon qui permet d'accueillir le moule en carton dans lequel est introduit le béton. Le porte échantillon constitue les faces quasi adiabatiques du dispositif. Les faces supérieure et inférieure sont formées par les plaques échangeuses qui assure l'isothermie le l'éprouvette de béton. Afin de limiter au maximum les déperditions thermiques au niveau des faces latérales, l'épaisseur des plaques de polystyrène a été optimisée à l'aide d'une modélisation (logiciel ANSYS®) ainsi que par mesures expérimentales.

2.1.1. Géométrie et maillage

Le dispositif expérimental étant prismatique, il existe une symétrie de révolution par rapport à l'axe vertical et horizontal passant au centre de l'éprouvette. Pour simplifier le modèle, nous nous sommes placés dans une configuration 2D et nous avons dessiné le quart du dispositif. La réalisation du modèle est basée sur la mesure des différents éléments constitutifs. La géométrie du modèle peut être représentée par des rectangles (figure 2):

 - l x e cm correspondent respectivement à la longueur et l'épaisseur recherchées du porte échantillon en polystyrène,

- 7,5 x 0,05 cm : fluxmètre,
- 7,5 x 0,05 cm : face horizontale du moule en carton,
- $e/2 \ge 0.05$ cm : face verticale du moule en carton,
- e/2 x 7,5 cm : éprouvette de mortier.



Figure 2 : Représentation du modèle numérique.

Pour le maillage du modèle, nous avons utilisé la génération manuelle avec des éléments quadratiques à quatre nœuds. Pour les propriétés des matériaux, nous avons affecté aux différents matériaux les valeurs de leurs propriétés thermophysiques. Ces valeurs sont issues de la littérature et des résultats d'essais menés au sein de notre laboratoire. Pour le fluxmètre, nous avons utilisé les caractéristiques thermiques d'un matériau équivalent en rajoutant une résistance de contact $Rc = 2.10^{-3} m^2$.K/Watt sur chaque face de ce dernier.

Nous avons imposé trois conditions aux limites :

- 1. la partie inférieure est constituée par un puits thermique à température imposée,
- 2. les limites de symétrie du modèle sont représentées par des lignes adiabatiques.
- 3. la face extérieure du polystyrène étant en échange convectif avec l'air extérieur,

2.1.2. Optimisation du porte échantillon

2.1.2.1. Longueur du porte échantillon

L'objectif de cette étude est de déterminer la longueur optimale du porte échantillon. Le but est de minimiser les échanges entre l'échantillon et le milieu extérieur. Pour cela, les températures des faces intérieures et extérieures de l'isolant sont déterminées en faisant varier la longueur de 1 cm à 10 cm. Cette étude a été menée sur une plage de température allant de 20°C à 60°C. Les épaisseurs des échantillons ont été fixées à 3 cm pour les essais sur mortier et 6 cm pour les essais sur béton.

Les résultats obtenus sur mortier par modélisation et expérimentalement sont présentés sur la figure 3. Sur la figure 4 sont présentés les résultats obtenus par modélisation sur béton.





Figure 3 : Détermination de la longueur du porte échantillon pour mortier par modélisation et l'expérimental.

Figure 4 : Détermination de la longueur du porte échantillon pour béton par modélisation.

On remarque que les résultats obtenus expérimentalement sont proches des résultats obtenus par modélisation. La différence de température entre les faces intérieures et extérieures de l'isolant diminue très rapidement avec l'épaisseur. Pour le mortier, elle passe par exemple de 1°C à 1 cm à une différence infime pour 5 cm pour l'essai à 60°C. Ensuite, la variation de température reste constante et devient stable à partir d'une longueur supérieure ou égale à 5 cm. A partir de cette longueur, le flux qui traverse les côtés devient constant et pratiquement nul. Sur béton, les écarts sont plus importants, comme on pouvait s'y attendre. Ils passent par exemple à 60°C de 1,5°C à 1 cm pour quasiment s'annuler à 10 cm.

Dans la suite de notre étude, nous utiliserons un isolant d'une longueur égale à 10 cm pour tous les essais sur mortier CEN ou MBE et béton.

2.1.2.2. Epaisseur de l'échantillon

Après avoir optimisé la longueur du porte échantillon, la phase suivante consiste à déterminer son épaisseur. Afin d'être représentatif du matériau étudié (mortier ou béton), l'épaisseur du porte échantillon peut être variable. L'objectif est donc d'optimiser l'épaisseur afin d'assurer une qualité d'isothermie la meilleure possible.

Le modèle numérique développé dans le paragraphe précédent a été validé expérimentalement lors de la détermination de la longueur de l'isolant. Nous avons alors décidé que l'épaisseur serait déterminée à partir de ce modèle. Une vérification sera malgré tout effectuée expérimentalement, mais uniquement sur mortier et à 40°C, qui est une température couramment rencontrée.

Dans le cas du mortier, nous avons fait varier l'épaisseur de 1 cm à 4 cm en modélisant l'évolution des températures en différents points de l'échantillon et en se plaçant dans le cas le plus défavorable à savoir en utilisant un ciment fortement exothermique (CEM I 52,5R). Nous avons vérifié que les évolutions de température dans le matériau restent quasiment constantes tout au long de l'essai mis à part lors du pic de la réaction d'hydratation où l'écart maximal est observé au cœur du matériau (point C). Pour ce qui est des températures sur la face inférieure (point B), l'écart de température lors du pic de la réaction reste très faible de l'ordre de 0,8°C pour un essai à 40°C.

Les résultats obtenus expérimentalement et par le modèle sur un mortier et à 40°C sont présentés dans le tableau 1.

Epaisseur (cm)	dT expérimental (°C)	dT modélisé (°C)		
1	0,2	0,3		
2	0,5	0,5		
3	0,9	0,8		
4	1,3	1,3		

Tableau 1 : Ecart de température maximal obtenu à 40°C.

On remarque que les résultats obtenus expérimentalement sont quasiment identiques aux résultats obtenus par modélisation, comme dans le cas de l'optimisation de la longueur de l'isolant. L'ensemble des résultats obtenus par la modélisation pour différentes températures est présenté dans le tableau 2 dans le cas des mortiers et des bétons.

	MBE			Béton							
e (cm)	1	2	3	4	3	4	5	6	7	8	9
20°C	0,1	0,4	0,6	0,9	0,2	0,3	0,5	0,7	1,1	1,6	2
40°C	0,3	0,5	0,8	1,3	0,3	0,5	0,8	1,1	1,6	2,2	2,7
60°C	0,4	0,8	1,3	1,9	0,5	0,8	1,2	1,5	2,1	2,9	3,6

Tableau 2 : Ecart de température maximal obtenu par modélisation sur MBE et béton.

On note que l'écart de température maximal varie de façon exponentielle avec l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas du mortier, il atteint environ 2°C pour 4 cm à 60°C alors que pour les bétons, l'écart de température pour les épaisseurs supérieures à 6 cm dépasse 2°C. Afin d'avoir une qualité d'isothermie acceptable, il est important que l'écart maximal de température n'excède pas 1,5°C. Pour cela, notre choix s'est porté pour la suite de l'étude sur une épaisseur de 3 cm dans le cas des mortiers et 6 cm dans le cas des bétons.

Dans nos études futures, nous utiliserons le modèle numérique pour optimiser l'épaisseur de l'échantillon afin d'obtenir la meilleure qualité d'isothermie en fonction du type de ciment et du mélange utilisé (béton, mortier ou pâte).

2.1.3. Etalonnage du calorimètre

Les dimensions du calorimètre étant optimisées, l'étape suivante consiste à étalonner le dispositif. La première étape consiste à déterminer la sensibilité des capteurs de flux. Une méthode classique développée au sein de notre laboratoire a été utilisée (Oter, 1986).

La seconde étape est l'étalonnage global du dispositif. L'objectif est de contrôler la précision de la mesure du flux calorifique. On compare la quantité d'énergie mesurée à la quantité d'énergie injectée. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'appareillage développé permet la mesure de la quantité de chaleur avec une bonne précision (écarts inférieurs à 4%). Cette précision ayant été démontrée, des essais de répétabilité ont ensuite été effectués afin de valider le dispositif.

Les résultats obtenus sur le calorimètre développé, aussi bien en conditions contrôlées qu'en conditions d'essais sur matériaux cimentaires, ont montré une bonne précision et une répétabilité des mesures satisfaisante.

3. APPLICATION

Plusieurs applications peuvent être envisagées avec ce calorimètre. La principale consiste à étudier la cinétique d'hydratation en conditions isothermes et à différentes températures. Ces mesures sont utilisées dans plusieurs domaines d'étude comme par exemple la maturométrie. Cette technique permet d'évaluer la résistance des bétons en fonction du temps et de la température. Elle est basée sur les concepts de maturité, d'âge équivalent et sur la loi d'Arrhénius qui introduit un paramètre, l'énergie d'activation apparente Ea..

Le travail présenté ici a pour but de vérifier s'il existe une relation entre l'énergie d'activation apparente obtenue sur béton avec celle de son mortier équivalent et du mortier CEN. Ce dernier présente l'avantage d'utiliser un sable normalisé unique. L'étude expérimentale a été réalisée sur deux formulations de béton, et avec deux types de ciment, sur leurs MBE correspondants ainsi que sur le mortier CEN à base de ces deux ciments. Le programme expérimental prévoit trois températures de cure : 10, 20, et 40°C.

3.1. Compositions

Les compositions et les propriétés des différentes formules de béton et son Mortier de Béton Equivalent « MBE » sont récapitulées dans le tableau 3.

	Béton I	MBE I	Béton II	MBE II		
CEM I 52,5 R	280	441				
CEM II 32,5 R			280	442		
Eau (totale)	153	232	153	233		
Sable 0/4mm	821	1350	818	1350		
Gravillons 4/8 mm	176		176			
Gravillons 8/12,5 mm	448		447			
Gravillons12,5/20mm	517		515			
Tableau 3 · Compositions des formules de héton et de MRE (Ka/m^3)						

Tableau 3 : Compositions des formules de béton et de MBE (Kg/m³).

Les mortiers CEN ont été réalisés selon la norme EN 196-1. Ils sont composés en masse, d'une partie de ciment, de trois parties de sable normalisé et d'une demi-partie d'eau. Le rapport eau/ ciment est égal à 0,5.

4. **RESULTATS**

Nous présentons sur les figures 5 et 6 les évolutions de la chaleur dégagée par l'hydratation pour le béton, le MBE correspondant et le mortier CEN pour les deux types de ciment et pour des températures de cure de 10, 20 et 40°C. On retrouve des résultats très classiques avec une accélération des réactions d'hydratation avec la température. On remarque également l'exothermicité plus importante du CEM I.



Figure 5 : Evolution des courbes de chaleur dégagée par hydratation pour le ciment CEM I.



Figure 6 : Evolution des courbes de chaleur dégagée par hydratation pour le ciment CEM II.

L'objectif principal de cette application est de comparer l'énergie d'activation apparente Ea à différentes échelles (béton, MBE, mortier CEN). Pour cette étude, l'énergie d'activation apparente sera calculée par la méthode de superposition sur une plage de chaleur allant de 0 à 200 J/g correspondant à environ 50% de la valeur finale pour un CEM I et de 0 à 150 J/g pour le CEM II. L'objectif de la méthode est de tracer les évolutions de la chaleur dégagée en fonction de l'âge équivalent à 20°C et de trouver la valeur de Ea qui permet d'obtenir la meilleure superposition possible.

Un exemple de superposition des évolutions de chaleur dégagée par l'hydratation des essais à 10, 20 et 40°C en fonction de l'âge équivalent à 20°C pour le MBE I est représenté par la figure 7.



Figure 7 : Superposition des suivis calorimétriques sur la plage 10-40°C dans le cas du MBE I.

On observe une bonne superposition des courbes de chaleur sur la plage de température considérée. La valeur unique de Ea donne un écart moyen de 0.8 heure entre les courbes enveloppes du fuseau de courbes obtenu. Le tableau 4 présente les résultats d'énergie d'activation apparente obtenus sur une plage de température comprise entre 10 et 40°C et pour les deux types de ciments.

	Béton	MBE	Mortier CEN
CEM I	37,5	38,2	36,9
CEM II	41,8	42	41,2

Tableau 4 : Comparaison des énergies d'activation apparente.

On constate que l'énergie d'activation apparente du béton, de son mortier correspondant et du mortier CEN est du même ordre de grandeur puisqu'on a une variation inférieure à 1,5 kJ/mol. Ces premiers résultats montrent qu'il est donc possible de déterminer Ea pour un béton aussi bien à partir d'un MBE que d'un mortier CEN.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons décrit dans cet article la conception et la réalisation d'un nouveau calorimètre isotherme plan de faible épaisseur (de base 15x15cm) pour des échantillons de mortier ou de béton. C'est un dispositif simple et robuste basé sur les techniques de mesures fluxmétriques. Il permet l'étude de matériaux très réactifs tels que les coulis de ciment ou des bétons contenant des ciments à prise rapide. L'avantage de ce nouveau dispositif est essentiellement sa souplesse d'adaptation car la hauteur d'échantillon peut varier en fonction des compositions étudiées. Il assure un échange quasiunidirectionnel entre l'éprouvette et les échangeurs et enfin de part sa géométrie il minimise les pertes thermiques. La première partie de l'article avait pour but d'optimiser les dimensions et la géométrie du dispositif. Cette optimisation a été effectuée à l'aide d'un modèle numérique et vérifiée expérimentalement. Les dimensions du porte échantillon ont été déterminées pour assurer la meilleure isothermie. La longueur du porte échantillon a été fixée à 10 cm et le choix de l'épaisseur s'est porté sur mortier à 3 cm et sur béton à 6 cm. De part sa géométrie variable, une des applications possibles de ce calorimètre est de pouvoir travailler à différentes échelles à savoir sur béton, MBE et mortier CEN. L'objectif de la seconde partie était de déterminer l'énergie d'activation apparente Ea sur béton et de vérifier sa mise en place à petite échelle. Ce paramètre est utilisé dans les études maturométriques. Les premiers résultats expérimentaux obtenus ont montré que l'énergie d'activation apparente du béton, de son mortier correspondant et du mortier CEN pour un rapport E/C constant est du même ordre de grandeur (variation inférieure à 1,5 kJ/mol) pour deux types de ciment différents. Dans la suite de notre programme de recherche, il serait intéressant de vérifier dans un premier temps si un changement du paramètre E/C de la composition de base a une influence sur la valeur de l'énergie d'activation apparente. Et en second temps, tester des bétons préfabriqués en quasi-isotherme à haute température (jusque 80°C). L'objectif est de vérifier si la loi d'Arrhénius est encore applicable avec des mélanges très réactifs et à haute température.

6. **REMERCIEMENTS**

Nous remercions particulièrement Sylvie LECRUX ainsi que Vincent Waller (Centre Technique de Guerville, Groupe Italcementi) pour leurs contributions scientifiques et techniques.

7. **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Broda M., (2002), « Détermination de l'énergie d'activation apparente des bétons par voie calorimétrique et mécanique. Développement d'un calorimètre isotherme pour béton », Thèse de 3^{éme} cycle, Université d'Artois.
- Broda M., Wirquin E., Duthoit B., (2002), « *Conception of an isothermal calorimeter for concrete determination of the apparent activation energy* ». Materials and Structures, vol. 35, n° 251, 2002, p. 389-394.
- D'Aloïa L., (1998), « Détermination de l'énergie d'activation apparente du béton dans le cadre de l'application de la méthode du temps équivalent à la prévision de la résistance en compression au jeune âge : approche expérimentales mécaniques et calorimétrique, simulation numériques », Thèse de doctorat. INSA Lyon.
- D'Aloïa L.and al, (2001), « *Résultats et recommandations du projet National CALIBE : la maitrise de la qualité des bétons*», Presse de l'école nationale des Ponts et Chaussées. P. 452.
- Kada H., Duthoit B., Legeune G., (1997), « *Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons par calorimétrie isotherme* », Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Juil-Août 97, pp.31-40.
- Kada H., Hérin P., Lassue S., Oter L., Duthoit B., Legeune G., (1996), « *Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons en condition quasi isotherme »*, Congrés SFT (Société Française des Thermiciens), 96 Valenciennes, pp. 191-196.
- Leclercq D., Thery P., (1983), « *Apparatus for simultaneous temperature and heat flow measurements under transient conditions »*, Revue Sc. Instr. 54, pp.374-380.
- Mounanga P., (2004), « Etudes expérimentales du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques », Thèse de 3^{éme} cycle, Université de Nantes.
- Oter L., (1986), « Application des méthodes de la théorie des systèmes à la simulation de l'évolution des flux thermiques sur les faces d'entrée et de sortie d'une paroi multicouche ». Thèse de 3éme cycle, Lille.
- Sorensen E., (1981), « *Betons haerdevorme* , *Beton-Teknik* ». Matériaux et constructions, Volume 14, N°84.
- Thery P., Duthoit B., (1991), «New heat flow sensor for thermal non-destructive testing of wall sections in their natural environment », IMEKO TC7 Int'Symp. on AIMAC91 Japan, pp.163-168.
- Wirquin E., Broda M., Duthoit B., (2002), « Détermination of apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means, influence of a superplasticizer », Cement and Concrete Research, Vol 32, pp. 1207-1213.