HAL
open science

Séchage des bétons réfractaires : expérimentation, modélisation et influence d'un ajout de fibres polymère

Brice Collignon

To cite this version:

Brice Collignon. Séchage des bétons réfractaires : expérimentation, modélisation et influence d'un ajout de fibres polymère. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL051N . tel-01748725

HAL Id: tel-01748725

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748725

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université INPL

Institut National Polytechnique de Lorraine

★★★

Ecole Doctorale E.M.M.A.

THESE

présentée par

Brice COLLIGNON

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : MECANIQUE et ENERGETIQUE

SECHAGE DE BETONS REFRACTAIRES : EXPERIMENTATION, MODELISATION ET INFLUENCE D'UN AJOUT DE FIBRES POLYMERE

soutenue publiquement le 1er octobre 2009 devant le jury

J. Poirier	Président du Jury	Professeur, CEMHTI, Polytech'Orléans
R. Peczalski	Rapporteur	Professeur, LAGEP, Université Claude Bernard Lyon I
N. Schmitt	Rapporteur	Professeur, LMT, Université Paris 12 ENS Cachan
C. Moyne	Examinateur	Directeur de Recherche, LEMTA, CNRS-Nancy Université
G. Bisson	Examinateur	Directeur Scientifique et Commercial, ICAR
Y. Jannot	Examinateur	Ingénieur - Recherche, LEMTA, CNRS-Nancy Université
J.L. Guichard	Invité	Ingénieur - Recherche Responsable des Etudes, ICAR

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée – UMR CNRS 7563

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) de l'Ecole Nationale Supérieur d'Electricité et de Mécanique de Nancy et au sein de la société ICAR.

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur Christian MOYNE, directeur de recherche au CNRS, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce travail et en acceptant de conduire et diriger cette thèse. Au-delà de ses compétences scientifiques largement reconnues, c'est également son amitié et ses qualités humaines que je tiens à saluer et qui m'ont été particulièrement précieuses lors des inévitables périodes de doute et de découragement.

Mes remerciements vont également à monsieur POIRIER, professeur au CEMHTI de l'Université d'Orléans, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Que monsieur PECZALSKI, professeur au LAGEP de l'Université Claude Bernard Lyon I, et monsieur SCHMITT, Maître de Conférences HDR au LMT-ENS Cachan, trouvent ici l'assurance et l'honneur qu'ils me font en acceptant d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à la société ICAR, représentée par monsieur POULAIN, pour avoir financé ces travaux de thèse et tout particulièrement à messieurs BISSON et GUICHARD, respectivement Directeur Scientifique et Commercial et Ingénieur-Recherche à la direction des études d'ICAR, à qui je tiens à exprimer toute ma sympathie pour leur grande disponibilité et leurs interventions toujours efficaces et amicales, ainsi que pour leur présence à mon jury de thèse.

Je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance envers monsieur JANNOT, Ingénieur-Recherche au LEMTA-ENSEM pour la grande disponibilité dont il a fait preuve à mon égard et l'amitié qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail ; qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour sa présence à mon jury de thèse.

Enfin je ne saurais refermer cette page sans avoir une pensée toute particulière pour ma famille qui tout au long de ce périple m'a toujours supporté, au sens propre comme au sens figuré, ainsi qu'à mes ami(e)s de ICAR et du LEMTA qui directement ou indirectement ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Tables des matières

Chapitre 1 : Les matériaux réfractaires

1 QU'EST CE QU'UN REFRACTAIRE ? 10

1.1 Définition 10

1.2 Composition chimique et macroscopique 11

1.3 Les réfractaires en quelques chiffres 12
1.3.1 Classement vis-à-vis de l'industrie céramique en France 14
1.3.2 Production de l'industrie française des réfractaires 15

2 LES DIFFERENTES VARIETES DE MATERIAUX REFRACTAIRES 16

2.1 Classification suivant leur composition 17
2.1.1 Système silice/alumine 17
2.1.2 Les réfractaires basiques (MgO, CaO, SiO_2, Cr_2O_3) 19
2.1.3 Les réfractaires spéciaux 20

2.2 Classification suivant leur mise en forme 21
2.2.1 Les matériaux réfractaires façonnés 22
2.2.2 Les matériaux réfractaires non-façonnés 23
2.2.3 Les matériaux réfractaires fibreux 25

Chapitre 2 : Les matériaux réfractaires non-façonnés étudiés

1 LES BETONS A BASSE TENEUR ET ULTRA-BASSE TENEUR EN CIMENT 30

1.1 Objectifs des bétons à basse et ultra-basse teneur en ciment 30

1.2 Les particules fines et ultra-fines 30

1.3 Problèmes rencontrés 32

2 DESCRIPTION DES MATERIAUX ETUDIES 33

2.1 Les agrégats 33

2.2 Le liant hydraulique et les fines 34

2.3 Les additifs 35

2.4 Les fibres polymère 36

2.5 Transformation du liant hydraulique avec la température 36
2.5.1 Hydratation 37
2.5.2 Déshydratation 37
2.5.3 Frittage 38

2.6 Evolution de leurs caractéristiques en relation avec l'évolution de la microstructure 39
2.6.1 Perméabilité 39
2.6.2 Conductivité thermique et chaleur massique 41
2.6.3 Module d'élasticité et coefficient de Poisson 42
2.6.4 Dilatation thermique 44

3 MESURE DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES 45

3.1 Matériel et méthode 45
3.1.1 Fabrication des échantillons 45
3.1.2 Porosimétrie 46
3.1.3 Perméabilité aux gaz 47
3.1.4 Conductivité thermique 47
3.1.5 Capacité thermique massique 48
3.1.6 Module d'élasticité et coefficient de Poisson 49
3.1.7 Dilatation thermique 51

3.2 Résultats de caractérisation 53
3.2.1 Porosimétrie 53
3.2.2 Perméabilité 57
3.2.3 Conductivité thermique 57
3.2.4 Chaleur spécifique 59
3.2.5 Module d'élasticité et Coefficient de Poisson 60
3.2.6 Méthode dynamique 65
3.2.7 Dilatation thermique 67
3.2.8 Dilatation sous faible charge (NF EN 993-19) 68

4 DISCUSSION 69

Chapitre 3 : La perméabilité des bétons réfractaires

1ère Partie : Perméabilité des bétons réfractaires en l'absence de fibres

1 DEFINITION DE LA PERMEABILITE 74

1.1 Loi de Darcy 74

1.2 Loi de Forchheimer 75
1.2.1 Mise en place du modèle 75
1.2.2 Validité du modèle 76

1.3 Loi de Klinkenberg 77
1.3.1 Mise en place du modèle 77

1.4 Comparaison des équations 78

2 ETAT DE L'ART 80

3 PROCEDURE EXPERIMENTALE 81

3.1 Appareillage 81

3.2 Méthode 82

4 RESULTATS ET DISCUSSION 82

2ème Partie : Effet d'un ajout de fibres sur la perméabilité des bétons réfractaires

1 ÉTAT DE L'ART 86

2 PROCEDURE EXPERIMENTALE 89

2.1 Matériel et méthode 89

2.2 Résultats 89

3 MODELISATION 91

3.1 Inclusion ellipsoïdale 92

3.2 Théorie de Maxwell 93

3.3 Théorie self-consistant 94

3.4 Modèle de Bruggeman 96

3.5 Comportement asymptotique pour des fibres très courtes ou très longues 97

3.6 Application au cas des réfractaires 97
3.6.1 Définition de l'ellipsoïde équivalent 98
3.6.2 Perméabilité des fibres 98
3.6.3 Résultats 98

3.7 Application aux résultats expérimentaux 102
3.7.1 Cas des fibres cylindriques 102
3.7.2 Cas des fibres ellipsoïdales 104

4 DISCUSSION 109

Chapitre 4 : Séchage des bétons réfractaires

1 ETAT DE L'ART 114

1.1 Déshydratation des ciments alumineux purs 114
1.1.1 La gibbsite : AH_3 114
1.1.2 C_3AH_6 114
1.1.3 CAH_{10} 114
1.1.4 C_2AH_8 116

1.2 Le séchage des bétons 117

2 CARACTERISATIONS DU SECHAGE 118

2.1 Moyens expérimentaux mis en œuvre et démarche adoptée 118

2.2 Analyse thermogravimétrique sur poudre 118

2.3 Séchage **119**
2.3.1 Fabrication des briques 119
2.3.2 Descriptif du dispositif 120

3 RESULTATS DES ESSAIS **122**

3.1 Essais sur poudre **122**
3.1.1 Perte de masse 122
3.1.2 Calorimétrie différentielle 123

3.2 Résultat de séchage sur produits crus **124**
3.2.1 Analyse thermique 124
3.2.2 Comparaison des bétons 132
3.2.3 Comparaison des vitesses de montée en température 136

3.3 Résultat de séchage sur briques cuites remplies d'eau **137**
3.3.1 Perte de masse 137
3.3.2 Vitesse de séchage 138
3.3.3 Comparaison produit cru - produit cuit 139

4 IMPACT DES FIBRES DE POLYPROPYLENE SUR LE SECHAGE **140**

4.1 Etat de l'art **140**

4.2 Perte de masse **141**

4.3 Vitesse de séchage **142**

5 DISCUSSION **143**

Chapitre 5 : Modélisation des transferts simultanés de chaleur et de masse

1 INTRODUCTION **148**

2 MODELISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR ET DE MASSE **148**

2.1 Le milieu poreux **148**

2.2 Prise de moyenne **149**

2.3 Bilan matière **149**
2.3.1 Transferts de masse en phase liquide 149
2.3.2 Transferts de masse en phase gazeuse 150
2.3.3 Transfert de chaleur 151

2.4 Ecriture du système à résoudre **152**
2.4.1 Equations de conservation de la masse 152
2.4.2 Equation de conservation de l'énergie 153
2.4.3 Expression des coefficients utilisés 154
2.4.4 Conditions initiales 155
2.4.5 Conditions limites 155

2.5 Résolution du système **156**

2.6 Cas particulier de la déshydratation **157**
2.6.1 Position du problème 157
2.6.2 Détermination de la quantité d'eau libérée par les hydrates 157
2.6.3 Modélisation du phénomène 158

3 COMPARAISON THEORIE - EXPERIENCE **159**

3.1 Les résultats expérimentaux **159**

3.2 Hypothèses et données de départ **160**

3.3 Influence de la teneur en eau irréductible **161**

3.4 Influence de la teneur en eau définissant le domaine hygroscopique **162**

3.5 Influence de ces deux paramètres sur les profils d'humidité **162**

3.6 Influence des paramètres des hydrates. **163**

3.7 Comparaison théorie-expérience **164**

3.8 Niveau de pression atteint **168**

3.9 Conclusion **169**

4 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LA PRESSION INTERNE **170**

4.1 Echantillon de faible épaisseur **170**
4.1.1 Influence de la présence de fibres 170
4.1.2 Influence de la vitesse de montée en température 173

4.2 Exemple à l'échelle industrielle **173**
4.2.1 Influence de la présence de fibres 175
4.2.2 Influence de la vitesse de montée en température 176

5 ETAT DE CONTRAINTE LORS DU SECHAGE **176**

5.1 Contraintes engendrées par la pression de vapeur **177**

5.2 Contraintes engendrées par la dilatation **178**

6 CONCLUSION **181**

CONCLUSION GENERALE **185**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **191**

ANNEXE : FICHES TECHNIQUES DES BETONS ETUDIES **203**

NOMENCLATURE DES NOTATIONS UTILISEES

a_{ml}	Coefficient de migration liquide	$m^2.s^{-1}$
C_p	Capacité calorifique par unité de masse de corps sec	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air	$m^2.s^{-1}$
e	Demi-épaisseur du matériau	m
f	Facteur de résistance à la diffusion	
h	Coefficient de transfert thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
j	Densité de flux massique diffusif	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
K	Perméabilité	m²
k_r	Perméabilité relative	
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Masse d'eau s'évaporant par unité de temps et de volume	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
n	Densité de flux massique total	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
p_{vs}	Pression de vapeur saturante	Pa
P	Pression totale de la phase gazeuse	Pa
P_v	Pression de vapeur	Pa
P_c	Pression capillaire	Pa
q	Densité de flux de chaleur	$W.m^{-2}$
R_{th}	Résistance thermique	m^2KW^{-1}
t	Temps	s
T	Température	°C ou K
V	Vitesse	$m.s^{-1}$
X	Teneur en eau	

Lettres grecques

ω	Fraction massique	%
ε	Fraction volumique	%
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
Δh_v	Chaleur latente de vaporisation	$J.kg^{-1}$

Indices et exposants

a	Relatif à l'air
g	Relatif au gaz
l	Relatif au liquide
0	Relatif au milieu anhydre
s	Superficiel ou relatif à la phase solide
v	Relatif à la vapeur
∞	Relatif à l'infini (extérieur)

INTRODUCTION

Depuis plus de 25 ans, les Matériaux Réfractaires Non Façonnés (MRNF) prennent une part de plus en plus importante dans la plupart des industries consommatrices de réfractaires : sidérurgie, pétrochimie, fonderie, incinération, cimenterie, … A cet égard, la production française de réfractaires est significative.

La proportion de produits non façonnés sur la production totale de produits réfractaires augmente régulièrement depuis les années 1990. Dans l'industrie sidérurgique, plus grosse consommatrice de réfractaires, ce rapport est de l'ordre de 50 % en France et en Europe de l'Ouest, alors qu'elle approche 70 % au Japon.

Les matériaux non façonnés sont des mélanges livrés en vrac contenant un ou plusieurs constituants réfractaires et un liant prêts pour être mis en œuvre, soit directement dans l'état où ils sont livrés, soit après addition préalable d'un liquide approprié. La dénomination de réfractaire est employée lorsque la résistance pyroscopique du ou des constituants du mélange est au moins équivalente à 1520°C.

L'utilisation des produits non façonnés présente de nombreux avantages :

- une mise en œuvre rapide, ce qui autorise des arrêts programmés brefs des installations ;
- des délais d'approvisionnement très inférieurs à ceux des façonnés : de l'ordre de la semaine contre 2 à 3 mois ;
- des performances mécaniques et thermiques équivalentes voire supérieures à celles des matériaux façonnés.

En contrepartie, comme les MRNF sont des matériaux de plus en plus techniques (composition chimique, caractéristiques, …), leur fabrication et leur mise en service doivent être soignées. C'est notamment le cas pour le séchage qui est souvent une étape critique.

De nombreuses entreprises interviennent dans les processus de mise en place des installations. Elles sont soit des fabricants de bétons, des metteurs en œuvre ou même des utilisateurs de l'installation. Ces entreprises sont aujourd'hui souvent vulnérables car généralement mal armées face à des donneurs d'ordres puissants et informés, soucieux de se couvrir du risque lié à l'utilisation des réfractaires en le déplaçant chez leurs prestataires, tout en maintenant des exigences de qualité et de délai fortes pour des motifs économiques.

Les MRNF s'apparentent à des bétons de très hautes performances utilisés dans le domaine du Génie Civil. Il en existe une très grande diversité adaptée aux conditions environnementales souvent très sévères auxquelles ils sont confrontés. Les MRNF sont composés principalement d'agrégats à base d'alumine, de magnésie, de spinelle, etc. (oxydes de forte résistance mécanique et à la corrosion à très haute température) et d'une phase matricielle à base de ciment alumineux qui contient des fines d'alumine, de silice de magnésie. L'augmentation des performances de ces produits durant les dernières années (en particulier vis-à-vis de la corrosion) a notamment été possible par une réduction de la porosité et donc de la perméabilité.

La mise en œuvre de ces MRNF nécessite de réaliser une phase de séchage avant leur mise en service pour évacuer l'eau piégée dans la matrice cimentaire, soit chimiquement liée dans les hydrates, soit libre et présente dans la porosité du réfractaire. Le séchage s'effectue soit dans l'usine du fabricant dans le cas des pièces préfabriquées, soit directement sur le site de l'industriel utilisateur du produit comme revêtement réfractaire dans ses installations de production.

C'est l'une des étapes complexes dans le traitement de ces produits à cause du risque considérable de dommages ou de délitescence explosive pendant la première montée en température. Ce risque est devenu important avec l'arrivée sur le marché de produits façonnés à très faible perméabilité (béton à basse ou ultra-basse teneur en ciment). Lors de cette phase, il faut permettre le départ de l'eau nécessaire à la mise en œuvre sans dégrader la texture du matériau et ses principales propriétés, et ainsi augmenter la durée de vie des pièces et des garnissages. Si le séchage est mal maîtrisé, il peut conduire à des désordres industriels comme la percée d'appareils sidérurgiques, voire l'explosion provoquant la destruction complète du revêtement avec le risque de blessures graves associé pour le personnel. Ce type d'incident est encore trop fréquent et génère systématiquement des litiges importants aux conséquences multiples.

Les programmes de séchage de ces bétons réfractaires (en pratique, l'évolution dans le temps de la température au voisinage de la surface chaude du béton à sécher) sont établis actuellement, la plupart du temps, de façon empirique, au gré des expériences de chacun. Dans certains cas, la durée de l'opération va être exagérée afin de se garantir d'éventuels désagréments. Il n'est donc pas rare de trouver des programmes de séchage significativement différents pour le même appareil ou pièce et pour des MRNF équivalents. De plus, cette approche ne garantit pas qu'il n'existe aucun désordre au sein de la pièce (e.g. l'apparition d'une fissuration), non visible lors de la mise en place dans l'appareil, mais qui pourrait diminuer la durée de vie de la pièce et par conséquent, de l'ensemble du revêtement.

Réduire les risques, d'une part, d'explosion et, d'autre part, d'endommagement inhérent au séchage par une plus grande maîtrise technique des processus du séchage constitue la seule démarche globalement satisfaisante. Un outil de modélisation de l'opération de séchage permettrait à partir des différentes caractéristiques physiques des MRNF et des données de design du garnissage, d'optimiser le programme de séchage (évolution de l'ambiance du côté face chaude du béton). La simulation permettra également de réduire la quantité d'énergie destinée au séchage et visera à la réduction du temps d'immobilisation des installations et à une utilisation prolongée des installations. L'impact économique pourrait donc être direct, mais également indirect par une baisse du nombre d'arrêts et de leur durée. Ainsi en sidérurgie, un enjeu fort consiste en l'augmentation de la disponibilité des outils (poches d'acier, réacteurs de métallurgie secondaire, convertisseurs).

Il aurait également une profonde incidence sur le coût environnemental puisque le recyclage des matériaux usagés serait moins fréquent, ce qui, concernant un déchet dont le potentiel polluant peut être important, mérite d'être considéré.

Les phénomènes de séchage concernent aussi bien les fabricants de béton, intéressés par toute information sur leurs produits, les metteurs en œuvre ou les sociétés de séchage pour des questions d'optimisation et les sociétés utilisatrices de matériaux monolithiques (sidérurgie, fonderie, pétrochimie, cimenterie, incinération, …) qui demandent fiabilité, rentabilité et sécurité.

La mise au point d'un outil permettant de maîtriser le séchage des MRNF demande à la fois un certain nombre d'essais de caractérisation des propriétés physiques en fonction de la température et de la teneur en eau (mais aussi en fonction des conditions de mise en œuvre), la mise en place d'une modélisation d'abord du point de vue des transferts de chaleur et de masse, puis du comportement thermomécanique de ces milieux, la validation de cette modélisation par des expérimentations à l'échelle du laboratoire et en grandeur réelle. Cet outil, outre la capitalisation d'une connaissance fondamentale des différents mécanismes que sa mise au point permettra, servira ensuite à l'optimisation des phases de séchage.

Ce projet permet de répondre à une attente partagée par l'ensemble des acteurs de la filière : fabricants des bétons, metteurs en œuvre et donneurs d'ordre utilisateurs. Il a par ailleurs une

dimension sociale du fait de son impact positif sur la sécurité des personnes, la protection de l'environnement, la maîtrise de l'énergie et l'emploi qui est inhérent à l'optimisation de la durée de vie des installations.

Le but de cette thèse est de déterminer les conditions qui permettent de minimiser les risques d'endommagement d'un matériau réfractaire lors du séchage. Pour cela, elle vise : (i) à décrire en détail les matériaux réfractaires non-façonnés et plus particulièrement leur comportement vis-à-vis de la température, (ii) à comprendre les mécanismes mis en jeu lors du séchage de ces matériaux, et (iii) à réaliser une modélisation numérique de ces mécanismes.

Afin de mieux connaître les matériaux réfractaires non façonnés, une description générale traitant de l'industrie réfractaire sera effectuée dans le premier chapitre. Un aperçu de la composition chimique et minérale ainsi que des caractéristiques physiques des bétons réfractaires sera donné. La caractérisation menée par la suite permettra de donner des renseignements plus précis.

Le deuxième chapitre est intitulé : "Les matériaux réfractaires non-façonnés étudiés". Il présente une campagne de caractérisation menée sur trois bétons différents. Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques physiques des matériaux étudiés ainsi qu'une relation liant chacune d'elles avec la température.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons une caractéristique importante pour le séchage : la perméabilité. Nous rapporterons les phénomènes qui modifient celle-ci avec une attention particulière sur l'ajout de fibres polypropylène.

Le quatrième chapitre est intitulé : "Séchage des bétons réfractaires". Ce chapitre a pour but d'identifier les mécanismes mis en jeu lors du séchage. Nous présenterons un moyen expérimental qui fait apparaître, d'une part, les mécanismes de transport de l'eau et, d'autre part, les transformations microstructurales qui apparaissent lors de la montée en température.

Enfin, nous présenterons une modélisation du séchage des bétons réfractaires. Cette dernière est le résultat de la résolution numérique d'un système de trois équations à trois inconnues qui décrivent le transfert couplé de chaleur et de masse au sein d'un milieu poreux.

Chapitre 1 :

Les Matériaux Réfractaires

Chapitre 1:
Les matériaux réfractaires

1 QU'EST CE QU'UN REFRACTAIRE ? 10

1.1 Définition 10

1.2 Composition chimique et macroscopique 11

1.3 Les réfractaires en quelques chiffres 12

2 LES DIFFERENTES VARIETES DE MATERIAUX REFRACTAIRES 16

2.1 Classification suivant leur composition 17

2.2 Classification suivant leur mise en forme 21

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à définir et présenter les différentes variétés de matériaux réfractaires, et plus particulièrement les matériaux rencontrés lors de cette thèse. Nous avons mis l'accent sur les matériaux non-façonnés denses car c'est sur cette catégorie plus particulière que porte l'originalité du travail qui va suivre.

1 Qu'est ce qu'un réfractaire ?

Les matériaux réfractaires font partie de la grande famille des céramiques. Cette dernière englobe non seulement les réfractaires, mais aussi la terre cuite, la porcelaine, la faïence, les verres, les réfractaires spéciaux, les composés magnétiques ferro-électriques, etc.

Leurs principales propriétés sont :

- la dureté,
- la fragilité,
- un comportement réfractaire,
- une relative inertie chimique,
- une faible conductivité thermique et électrique en général.

Dans le domaine des hautes températures, certains alliages métalliques réfractaires peuvent être employés, mais leur usage reste limité en dessous de 1200°C. Au-delà, seuls les matériaux réfractaires résistent thermiquement et mécaniquement.

1.1 Définition

Selon la norme AFNOR B 40 001, un produit, quelle que soit sa nature (métal, céramique, carbone, …) est dit réfractaire lorsqu'il possède une résistance pyroscopique supérieure à 1520°C. Il est dit hautement réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique dépasse 1800°C.

Cette résistance pyroscopique se mesure en portant à température croissante, des éprouvettes du matériau considéré et des cônes pyroscopiques étalons. La vitesse de montée en température, les formats, les conditions d'atmosphère, sont définis dans la norme. Les cônes, ou montres étalons (cf. Fig. 1), sont constitués de matériaux céramiques connus, ayant un comportement de ramollissement similaire à celui des produits testés. La résistance pyroscopique du matériau testé correspond à la température où le cône étalon est tombé (incliné en demi-cercle) ou se situe entre deux cônes définis en composition pour tomber à des températures déterminées.

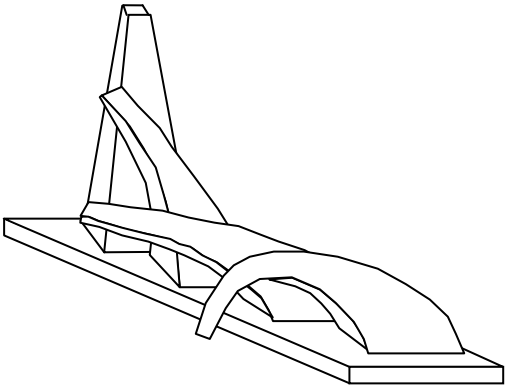


Fig. 1 : Cônes ou montres étalons.

Il existe un très grand nombre de produits réfractaires se différenciant les uns des autres par leur composition chimique et leur mode de mise en forme (façonné, non-façonné, fibreux, …). Cependant, de part leur résistance à d'autres conditions et leur propriétés mécaniques ou chimiques, la famille des réfractaires est principalement constituée d'oxydes, de mélanges d'oxydes pouvant être associés à des carbures ou des nitrures par exemple.

Le véritable développement de l'industrie des produits réfractaires ne date guère que du XIXème siècle (vers 1883), lorsque la métallurgie prit un essor considérable grâce aux procédés BESSEMER et MARTIN. Au temps de l'acier conquérant et de la brique, culminant en 1880, la définition de la haute température s'applique au matériau réfractaire qui résiste à 1 000°C. Elle est plutôt de l'ordre de 1 200°C pour les céramistes en 1900 et les moyens de mesure et la puissance des fours ne cessent de progresser. Mais les laboratoires scientifiques prennent la relève. En 1897, le four à arc d'Henri Moissan atteint 2 000°C. Herman Nernst, en plaçant en 1903 un élément chauffant en matière réfractaire dans un four électrique, pulvérise le record. En 1905, Moissan volatilise du graphite à 3 000°C. En conséquence, la limite dépasse 1 400°C en 1920. Vers 1950, la haute température débute vers 1 500°C. En 1980, le monde de la physico-chimie des hautes températures s'accorde a minima à 1 800°C, voire aujourd'hui plus de 2 000°C, température au delà de laquelle les échanges par rayonnement deviennent prépondérants.

Les produits réfractaires se retrouvent dans de nombreuses industries telles la métallurgie, la sidérurgie, l'industrie du verre et du ciment, en d'autres termes partout où il y a des hautes températures et/ou des conditions sévères.

1.2 Composition chimique et macroscopique

Dans la plupart des cas, un matériau réfractaire se compose de trois phases macroscopiques distinctes :

- des grains ou agrégats,
- une phase liante,
- la porosité.

Pour les réfractaires dits isolants, la porosité est importante (> 50 %) pour des applications d'isolation thermique alors que pour les réfractaires dits denses, sa valeur est réduite (10 à 20 %) afin d'améliorer certaines propriétés mécaniques ainsi que le comportement face à des phénomènes de corrosion.

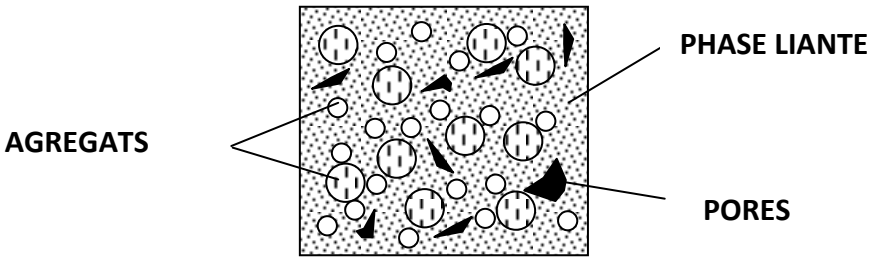


Fig. 2 : Description schématique de la texture macroscopique d'un matériau réfractaire.

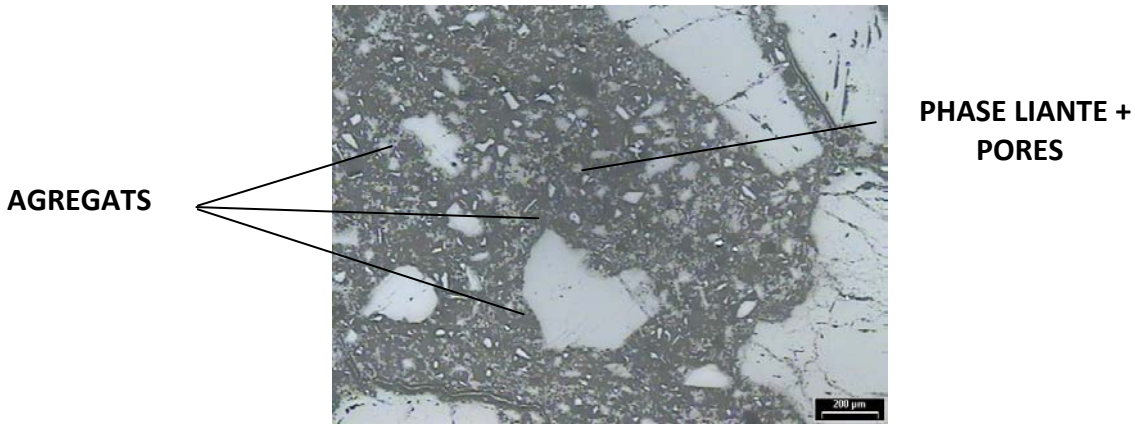


Fig. 3 : Vue microscopique (grossissement x 50) d'un matériau réfractaire.

Les agrégats constituent le squelette du matériau hétérogène et lui confère une grande partie de ses caractéristiques. Les propriétés thermomécaniques et chimiques dépendent de la nature et de la proportion des grains.

La cohésion du squelette granulaire est assurée par la phase liante dont la composition chimique diffère peu de celle des agrégats. Seule la classe granulométrique les différencie, en effet, la phase liante est constituée de particules fines.

Dans tous les cas, les trois phases doivent être considérées individuellement lorsque l'on se trouve en face de problèmes d'altération concernant le matériau réfractaire. En effet, que cela soit la phase liante, les agrégats ou encore la porosité, elles interviennent toutes dans les phénomènes de corrosion par les liquides ou les gaz, de résistance mécanique (fluage, affaissement sous charge, flexion ou compression à chaud,…), de résistance aux chocs thermiques, résistance à l'abrasion ainsi que dans les phénomènes de conductivité ou d'isolation thermique.

Certaines conditions d'utilisation imposeront la réduction de la porosité ou celle de la phase liante, ou bien encore l'interdiction de choisir certains composés comme agrégats ou phase liante.

Le matériau réfractaire est un tout et doit être pris dans sa globalité pour considérer ses caractéristiques intrinsèques. Il faudra bien évidemment tenir compte des produits, venant à leur contact lors de sa mise en œuvre (produit de jointoiement, coulis, pisés, …)

1.3 Les réfractaires en quelques chiffres

Au niveau européen, l'industrie réfractaire semble se réduire progressivement en taille. Ces dernières années, la surabondance de l'offre et un marché déclinant ont conduit à un certain nombre de fusions, d'acquisitions et de fermetures de sociétés. Cette industrie est de plus en plus dominée par quelques grands fournisseurs. Généralement fortement implantée en Europe de l'Ouest et du Nord, ces grands groupes développent maintenant leurs activités vers l'Asie et l'Europe de l'Est.

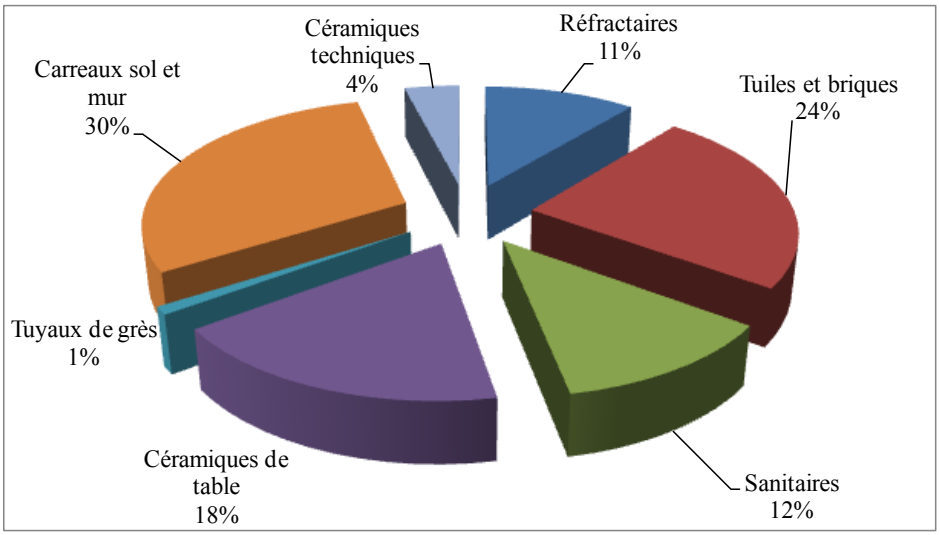


Fig. 4 : Répartition des effectifs (total 232 000 employés) des industries céramiques européennes dans différents domaines (données 2005-PRE).

La fabrication des produits réfractaires en Europe occupent environ 25 000 personnes (cf. Fig. 4) avec une répartition très inégale en fonction du pays et du coût de la main d'œuvre associée. Pour être complet sur la situation des producteurs de réfractaires en France, leur implantation géographique sur le territoire est très proche des gisements d'argile de haute qualité ou bien des bassins sidérurgiques.

Les produits à forte valeur ajoutée comme les réfractaires électrofondus restent encore pour quelque temps sur leur lieu historique de fabrication. Quant aux produits à faible valeur ajoutée leur fabrication a une tendance marquée à se déplacer vers les pays émergents (cf. Fig. 5).

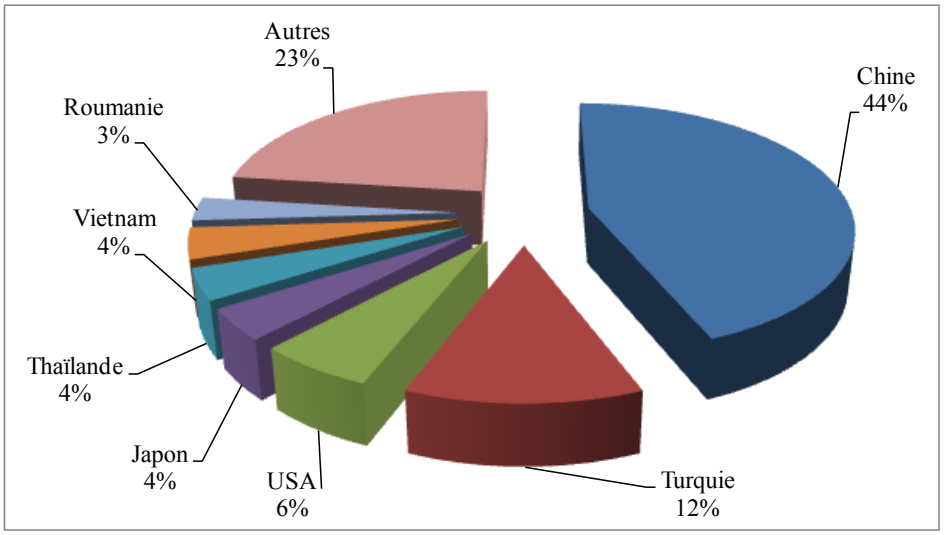


Fig. 5 : Répartition des importations de produits céramiques vers l'Europe dans différents domaines (données 2006-PRE).

Dans le domaine des réfractaires, les importations en provenance de Chine, de Corée et d'Inde sont en progression exponentielle.

Le coût de la main d'œuvre et la localisation des matières premières sont des facteurs qui interviennent pour une grande part, et la fuite vers l'Est des sites de production peut s'illustrer avec les données recueillies récemment au sein de l'Union Européenne.

1.3.1 Classement vis-à-vis de l'industrie céramique en France

Les figures ci-dessous (Fig. 6 et Fig. 7) décomposent la profession de la céramique traditionnelle[1] en France selon les effectifs et la production pour l'année 2002.

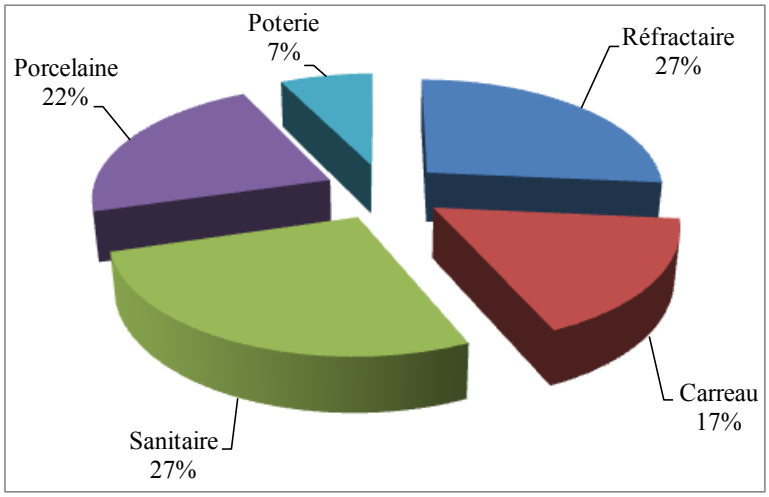


Fig. 6 : Répartition des effectifs des industries céramiques françaises dans différents domaines (données 2002, CICF).

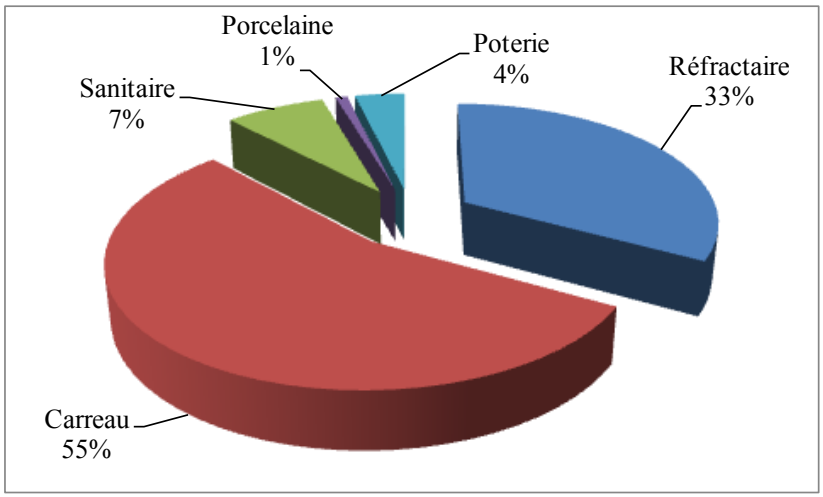


Fig. 7 : Répartition de la production des industries céramiques françaises dans différents domaines (données 2002, CICF).

En comparaison avec les autres domaines qui constituent le champ de l'industrie céramique traditionnelle, les produits réfractaires représentent, quasiment à égalité avec le « sanitaire », la plus grosse part des effectifs avec, pour l'année 2002, environ 3000 personnes en France[2]. En 1984, elle occupait la même première place mais avec un nombre d'employés avoisinant 4500. En 18 ans, l'industrie réfractaire française a augmenté régulièrement son chiffre d'affaires avec néanmoins un passage à vide dans les années 1992/93, et a vu son effectif réduit de 1500 personnes.

[1] Ces statistiques ne concernent pas le domaine des céramiques techniques.
[2] Données transmises par la Confédération des Industries Céramiques de France.

Comme nous l'avons précisé en introduction, les produits réfractaires interviennent dans de nombreux domaines de l'industrie. Pour les réfractaires façonnés, la sidérurgie se trouve en première place avec plus de 50 % des utilisations, puis par ordre décroissant d'importance un poste "divers" représentant 22 %, l'industrie verrière, la fabrication de la chaux et des ciments, les métaux non ferreux, l'industrie céramique, la chimie et pétrochimie, l'énergie, ...

1.3.2 Production de l'industrie française des réfractaires

En 2007, l'industrie française des produits réfractaires est en tête dans l'ensemble des industries céramiques avec un chiffre d'affaire avoisinant 437 millions d'€, pour une production en tonnage de 366 000 tonnes (Fig. 8).

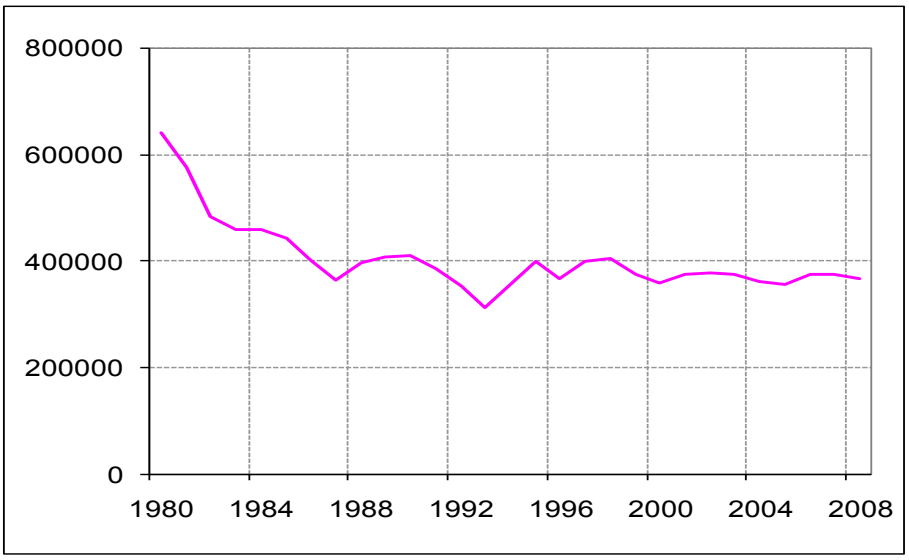


Fig. 8: Evolution de la production française en tonnes de réfractaires depuis 1980.

Les valeurs de la production en tonnes données ci-dessus sont à considérer avec attention car sont regroupés les pièces en produits réfractaires de haut de gamme et les produits argileux d'emploi non spécifique.

La Fig. 9 montre néanmoins l'évolution et le développement de ces produits haut de gamme (réfractaires spéciaux), ainsi que l'importance relative prise par les matériaux non façonnés préparés alors qu'en contrepartie, depuis la fin des années 1970, la baisse des produits argileux, silico-argileux et de silice est très significative, matériaux qui se trouvaient être encore la base de cette industrie dans les années 1930.

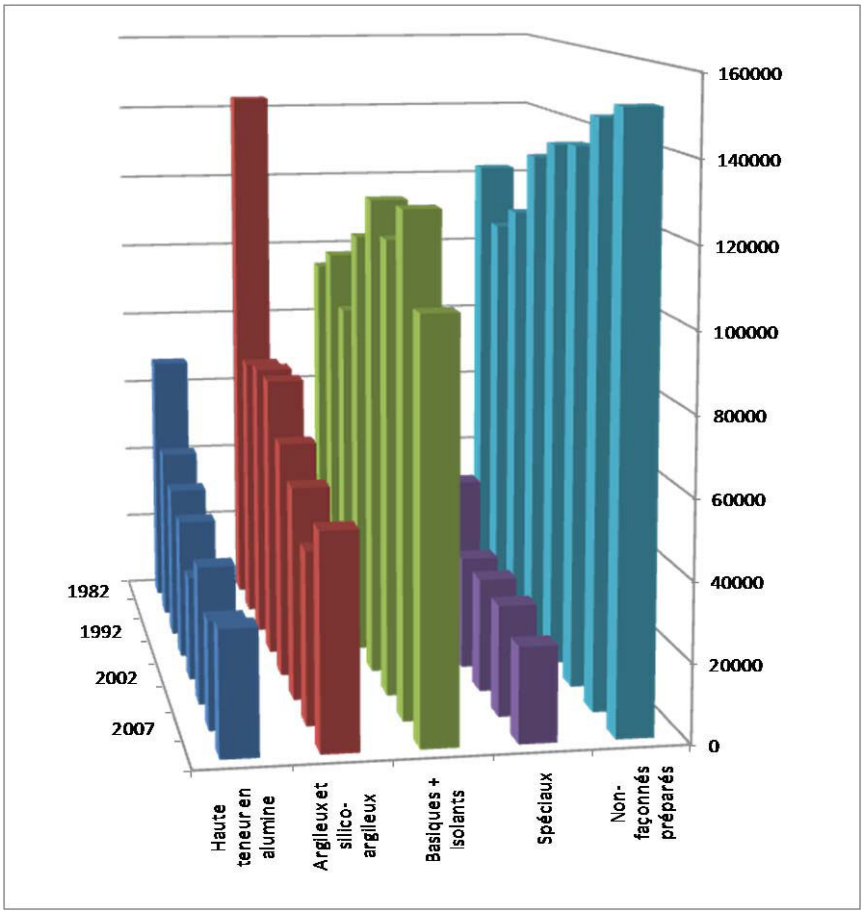


Fig. 9 : Répartition de la production annuelle française (en tonnes) dans les différentes classes de produits.

Cette évolution est principalement due non seulement aux meilleurs performances des produits actuels, mais aussi à l'amélioration des techniques et procédés que l'on retrouve dans les installations des industries consommatrices de matériaux réfractaires.

Par ailleurs, la conjoncture économique, qui avait jusqu'en 2004 conduit à une réduction de la consommation de matériaux réfractaires est actuellement à nouveau favorable. Toutefois, la mondialisation de la production a conduit à un désengagement local de l'Europe vers les pays émergents à bas coût de main d'œuvre, accompagnant donc, dans une certaine mesure la délocalisation de la production d'acier et d'aluminium, principaux utilisateurs de matériaux réfractaires.

2 Les différentes variétés de matériaux réfractaires

Les composants des produits réfractaires industriels, obtenus à partir de matières premières naturelles, et capables de travailler dans les atmosphères de fours, font généralement partie de la famille des oxydes.

Il faut y ajouter les substances d'autres familles (carbures, carbone, nitrures, borures, etc) utilisées telles quelles en termes de phase principale ou secondaire ou sous forme d'ajouts de faibles quantités (voir Fig. 10). Cette figure montre la température de fusion des corps " purs " ; les réfractaires, généralement multiphasés, ont plutôt une fusion incongruente. La résistance pyroscopique ne suffit donc pas à différencier les produits et matériaux réfractaires. Il faut ainsi faire appel, pour les classer, à un critère propre à chaque matériau, sa composition chimique ou encore son moyen de mise en œuvre.

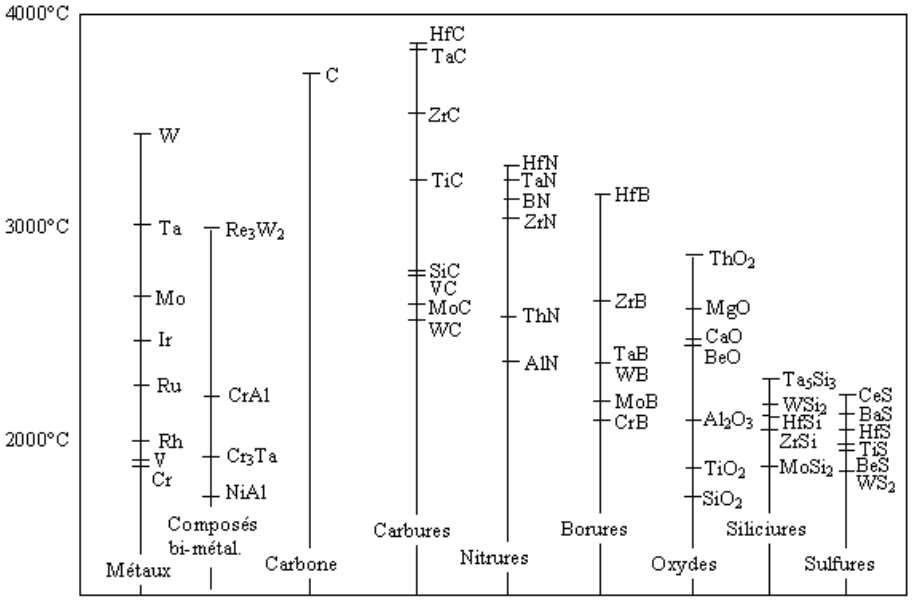


Fig. 10 : Températures de fusion de certaines substances réfractaires [ALIPRANDI, 1989].

2.1 Classification suivant leur composition

Les matériaux réfractaires peuvent être, selon leur composition chimique, classés en trois grandes familles :

- Le système silice-alumine, qui va de la silice pure à l'alumine pure et qui comprend l'ensemble des matériaux répertoriés dans l'ordre des teneurs en alumine décroissantes et en silice croissantes.

- Le système des réfractaires basiques, constitués par des oxydes basiques, simples ou combinés (magnésie, chaux, oxyde de chrome).

- Les réfractaires spéciaux, correspondant à des emplois particuliers et dont le développement est très important. Zircon ($ZrSiO_4$) - Zircone (ZrO_2) - Oxydes purs - carbone - carbures - nitrures – borures, ...

N.B. : La classification selon la composition chimique est générale. Elle concerne aussi bien les réfractaires denses que les isolants, les réfractaires façonnés que les non-façonnés.

2.1.1 Système silice/alumine

Dans le système silice/alumine, il existe un grand nombre de composés naturels pouvant servir de matière première à la fabrication des matériaux réfractaires (voir Fig. 11).

Le diagramme de phase ci-dessous montre les matières premières du système, ainsi que les phases présentes en fonction de la température et de la composition en silice et alumine. Un seul composé défini existe, il s'agit de la mullite.

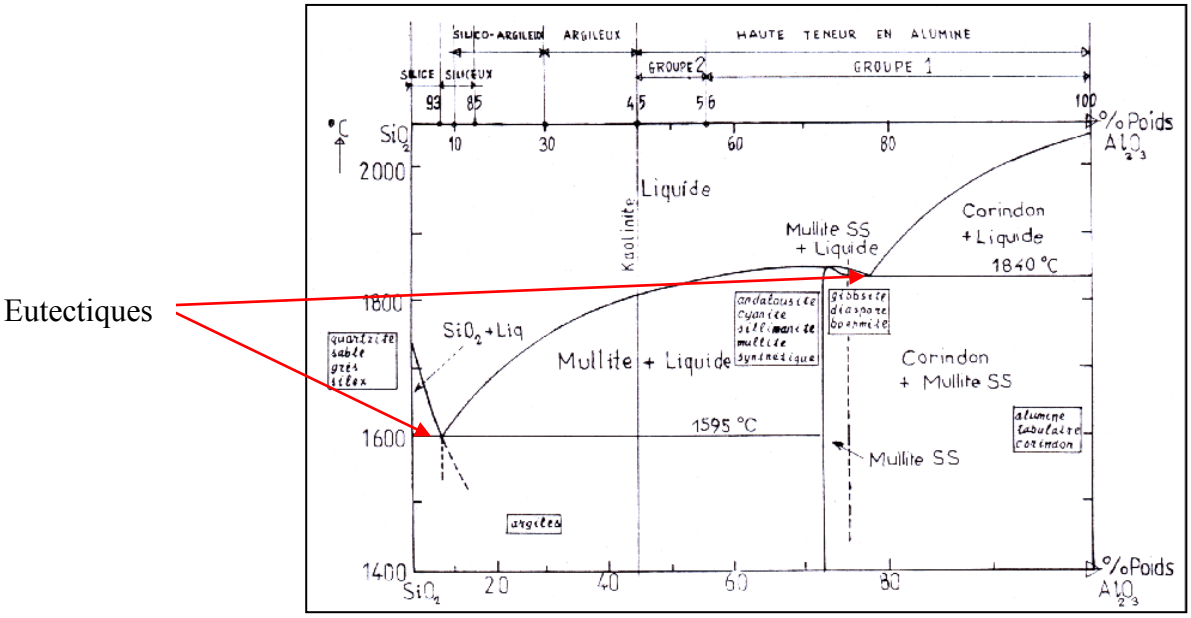


Fig. 11: Classification des produits du système SiO_2-Al_2O_3.

Notons sur ce diagramme la présence de deux eutectiques, point représentant un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels.

Produits de Silice 93 % < SiO_2 < 100 %)	• Silice abondante suer l'écorce terrestre (plus de 50 %). On la rencontre sous un grand nombre de variétés : – quartz : α et β – tridymite : α, β_1, β_2 – cristobalite : α, β • Forte variation de volume ($\frac{\Delta V}{V} = 14{,}8\,\%$) lors de la transformation de la silice (du quartz β en cristobalite β) • Bonne réfractarité lorsque que SiO_2 reste importante • Excellente rigidité à chaud • Bonne tenue aux variations cycliques entre 600° C et 1500° C	
Produit Siliceux 85 % < SiO_2 < 93 %)	• Fabriqué à partir de sable contenant 5 à 10 % de Al_2O_3 • Réfractarité et tenue sous charge inféreieur aux produits de silice	
	Produits silico-argileux et argileux 10 % < Al_2O_3 < 45 %	• Argiles de type kaolinitique, à faible teneur en impuretés (Fe_2O_3, alcalins) • Argiles se déshydratent jusqu'à environ 700°C, puis se décomposent vers 1000-1100°C • Résistance pyroscopique allant de 1580°C à 1750°C, selon la teneur en alumine et en impuretés, • Résistance mécanique à chaud moyenne, • Tenue aux chocs thermiques relativement bonne, due au faible coefficient de dilatation thermique. Cette résistance diminue si la teneur en silice libre augmente (produits silico-

		argileux).
Produit Siliceux 85 % < SiO_2 < 93 %)	Produits à haute teneur en alumine 45 % < Al_2O_3 < 100 %	*Produits à base de silicates d'Aluminium* • 3 silicates d'aluminium naturels (Cyanite, Sillimanite, Andalousite) • Meilleure réfractarité que les argileux • Meilleur comportement mécanique que les argileux *Réfractaires de mullite* • Mullite ($3Al_2O_3$, $2SiO_2$) : - Seul composé définit du système silice/alumine - Rare dans la nature - Se forme par cuisson à haute température • Très réfractaire (fusion 1840°C) • Matériaux cristallins • Excellent comportement sous charge à températures élevées *Produits à base d'alumine* • Réfractaire de bauxite : - Riche en hydroxyde d'aluminium (Boehmite [α Al_2O_3, H_2O], Diaspore [β Al_2O_3, H_2O], Gibbsite [Al_2O_3, $3H_2O$]) - Constitué de cristaux de corindon après calcination (1400-1500°C) - Propriétés mécaniques médiocres à température élevée - Bonne résistance aux chocs thermiques • Réfractaire de corindon : - Cuit à haute température - Grande réfractarité - Excellente résistance à l'abrasion à froid et à haute température

2.1.2 Les réfractaires basiques (MgO, CaO, SiO_2, Cr_2O_3)

Les produits basiques sont à base de MgO, CaO, SiO_2, Cr_2O_3.

On distingue :

- la dolomie : $CaCO_3$,$MgCO_3$
- la magnésie : MgO ou $MgCO_3$ sous forme naturelle
- la chromite : $RO\text{-}R_2O_3$ avec R= Mg^{2+}, Fe^{2+} et R_2= Fe^{3+},Al^{3+},Cr^{3+}
- la fosterite : $2MgO\text{-}SiO_2$.

Généralement rencontrés sous forme naturelle, ces produits subissent une décarbonation à 900°C puis une calcination supérieure à 1700°C qui permet d'obtenir des matériaux frittés de densité élevée et de révéler leur réfractarité. La qualité du produit dépend du degré de frittage et de la teneur en impuretés (FeO_3 et Al_2O_3)

Les réfractaires de chromite sont peu utilisés du fait de la transformation, sous certaines conditions, du Cr^{3+} en Cr^{6+} cancérigène. Ceux de fostérite peuvent être utilisés en métallurgie des non-ferreux et dans les fours rotatifs de cimenteries.

2.1.3 Les réfractaires spéciaux

Longtemps concentré sur l'utilisation de matières premières naturelles du groupe silice-alumine, le domaine des matériaux réfractaires s'élargit vers des matières synthétiques de plus en plus pures (mullite, alumine tabulaire, magnésie d'eau de mer, ...), d'autres silicates (zircon, cordiérite) et d'autres oxydes (zircone, oxyde de chrome), les carbures et les nitrures, les borures, les carbones ...

Cette évolution vers des produits de haut de gamme a été nécessaire pour répondre aux exigences d'emploi de plus en plus sévères des appareils industriels.

Carbones réfractaires	• Grande réfractarité • Indifférence aux chocs thermiques • Caractéristiques mécaniques augmentent avec la température jusqu'à 2500 °C
Les carbures	• Forte conductibilité thermique • Faible coefficient de dilatation thermique • Bonne résistance aux chocs thermiques et à l'abrasion • Résistance aux alcalins, aux vapeurs de Zinc et au CO_2 • Faible perméabilité aux gaz • Grande dureté
Les produits de zircone et de zircon	Zircone = ZrO_2 : • Grande réfractarité • Utilisable à des températures de 2000 °C Zircon = $ZrSiO_4$: • Grande réfractarité • Utilisé comme revêtement des bassins de fusion des fours de verre, et pavage de soles
Les produits de silice	• Préparés par coulage en barbotine, après fusion du quartz à 1100°C • Un très faible coefficient de dilatation thermique. • Une faible conductivité thermique. • Une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis des verres fondus, de certains métaux non-ferreux et des aciers. • Utilisés en voûte des fours de verrerie

2.2 Classification suivant leur mise en forme

Nous classerons les réfractaires en nous appuyant essentiellement sur l'AFNOR et l'ISO. Toutefois, les réfractaires spéciaux ne possèdent actuellement aucune classification officielle.

Normes AFNOR :

- Produits isolants façonnés :
  NF B 40 004 (Octobre 1969)
  ISO 2245 (2006)

- Classification des produits réfractaires façonnés denses :
  NF EN ISO 10081-1 (2003); (indice de classification B 40 002 -1) : Silice Alumine
  NF EN ISO 10081-2 (2003); (indice de classification B 40 002 -2) : Produits basiques contenant moins de 7 % de carbone résiduel
  NF EN ISO 10081-3 (2003); (indice de classification B 40 002 -3) : Produits basiques contenant de 7 à 50 % de carbone résiduel
  NF EN ISO 10081-4 (2007); (indice de classification B 40 002 -4) : Produits spéciaux

- Matériaux non façonnés préparés (matériaux denses et isolants) :
  NF B 40 003 (Novembre 1966)
  ISO 1927 (1984)

  Non classés officiellement :
- Produits fibreux
- Matériaux réfractaires composites
- Produits réfractaires crus ou étuvés

L'organigramme, présenté par la figure ci-dessous, regroupe les différentes familles des matériaux réfractaires.

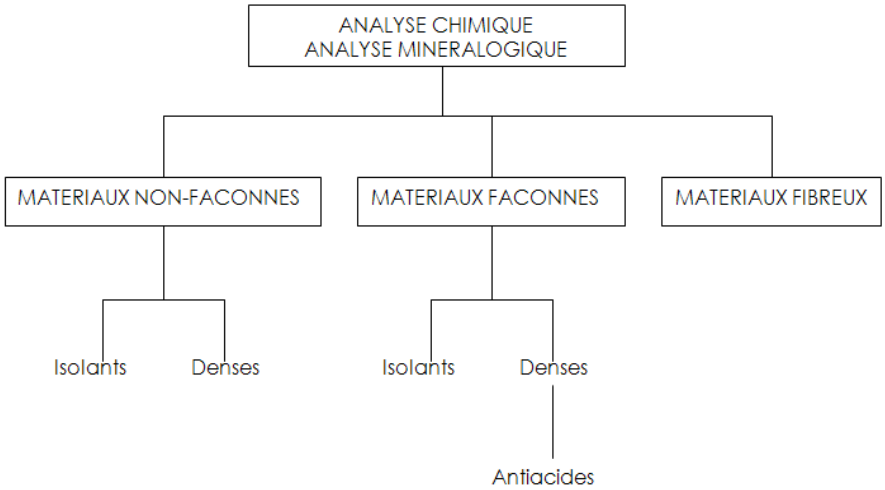


Fig. 12 : Classification des matériaux réfractaires.

2.2.1 Les matériaux réfractaires façonnés

2.2.1.1 Les produits façonnés isolants (NF B 40 004)

Les produits réfractaires isolants façonnés possèdent une porosité totale supérieure à 45 % et une masse volumique apparente s'étalant de 400 à 1600 kg/m^3. Ils possèdent des conductivités thermiques relativement faibles allant de 0.19 à 0.53 W/mK à 1000°C.

Fig. 13 : Photo d'une brique isolante à 77% d'alumine dont la température limite d'utilisation est 1760°C.

2.2.1.2 Les produits façonnés denses (NF B 40 002)

Les produits réfractaires façonnés denses possèdent une porosité totale nettement inférieure à 45 %.

Fig. 14 : Photo d'une brique de réfractaire dense.

Les produits sont ensuite classés principalement en fonction de leur analyse chimique et de la nature du constituant principal.

La normalisation, antérieurement à 2003, regroupait l'ensemble des produits façonnés denses dans une même classification.

La normalisation ISO récente distingue 4 sous groupes de réfractaires qui sont classés selon des critères spécifiques plus pertinents tels que :

- le type de produit ;
- le groupe déterminé par sa teneur en alumine ou en silice ;
- la ou les matière(s) première(s) principales ;
- l'état de la ou des matière(s) première(s) ;
- la nature de la liaison (comprenant tout post-traitement éventuel).

2.2.2 Les matériaux réfractaires non-façonnés

Définition

Les matériaux non façonnés préparés sont des mélanges contenant un ou plusieurs constituants réfractaires et un liant préparés pour être mis en œuvre, soit directement dans l'état où ils sont livrés, soit après addition préalable d'un liquide approprié. La résistance pyroscopique du ou des constituants réfractaires du mélange doit être au moins équivalente à 1500° C.

Classification et terminologie

La désignation des matériaux réfractaires non façonnés préparés fait appel à :

- la classification, d'une part, en fonction de la nature chimique et minéralogique du ou des constituants essentiels du mélange (Tableau I), d'autre part, en fonction de la nature du liant (Tableau II) ;
- la terminologie selon le type d'emploi et le mode de mise en œuvre.

Tableau I : Nature des constituants essentiels ; subdivision selon la nature chimique (matériaux non-façonnés préparés).

SUBDIVISIONS	**TENEUR LIMITE EN OXYDE PRINCIPAL**
Matériaux à haute teneur en alumine : Groupe 1	56 % ≤ Al_2O_3
Matériaux à haute teneur en alumine : Groupe 2	45 % ≤ Al_2O_3 < 56 %
Matériaux argileux	30 % ≤ Al_2O_3 < 45 %
Matériaux silico-argileux	10 % ≤ Al_2O_3 < 30 % SiO_2 < 85 %
Matériaux siliceux	85 % ≤ SiO_2 < 93 %
Matériaux de silice	93 % ≤ SiO_2
Matériaux basiques (magnésie, chromite, forstérite, dolomie, autres oxydes	
Matériaux spéciaux (carbone, carbure de silicium, zircon, etc.)	

Les matériaux réfractaires non façonnés préparés peuvent également être classés suivant la nature de leur liant (cf.Tableau II).

Tableau II : Subdivisions selon la nature de la liaison
(matériaux non-façonnés préparés).

SUBDIVISIONS	PROCESSUS DE LIAISON
Liant céramique	Durcissement pendant la cuisson.
Liant hydraulique	Prise et durcissement hydrauliques à la température ambiante.
Liant minéral ou organico-minéral	Durcissement par réaction chimique à la température ambiante ou à température inférieure à celle à laquelle se produit la liaison céramique.
Liant organique	Agglomération ou durcissement à la température ambiante.

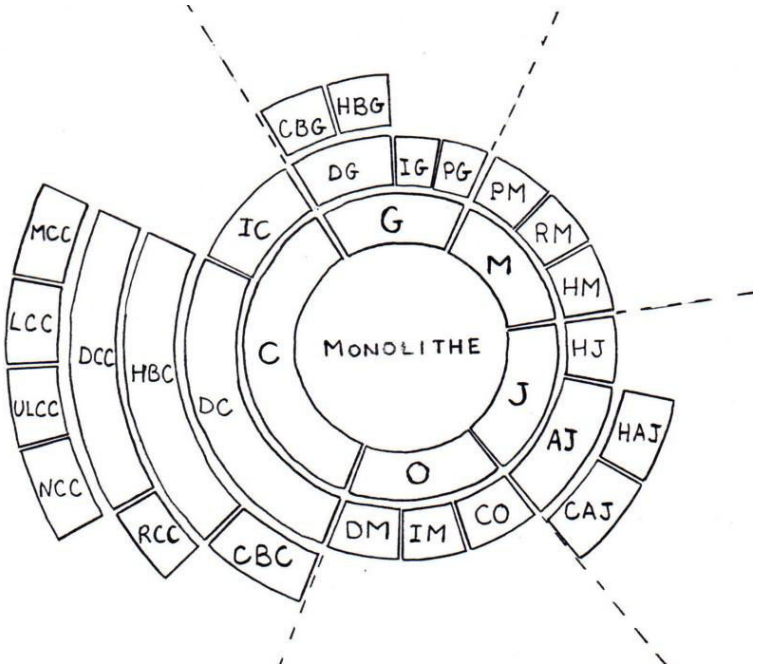
Désignation

La désignation des matériaux réfractaires non façonnés préparés doit comporter :

- Type d'emploi,
- Nature du constituant réfractaire essentiel,
- Nature du liant,
- Etat à la livraison,
- Mode de mise en œuvre.

Une terminologie récente concerne les réfractaires non-façonnés. Elle est représentée schématiquement par le dessin en
Fig. 15 et se décompose en 5 catégories principales :

- Matériaux coulables (Castables) : C
- Matériaux gunnitables ou projetable (Gunning materials) : G
- Matériaux de jointoiement (Joining materials) : J
- Matériaux plastiques ou masse à damer (Mouldable materials) : M
- Autres (Others) : O.



C : Castable
IC : Insulating Castable
DC : Dense Castable
CBC : Chemically Bonded Castable
HBC : Hydraulically Bonded Castable
RCC : Regular Cement Castable
DCC : Defloculated Cement Castable
MCC : Medium Cement Castable
LCC : Low Cement Castable
ULCC : Ultra Low Cement Castable
NC : No Cement Castable

G : Gunning Materials
DG : Dense Gunning Castables
IG : Insulating Gunning Castables
CBG : Chemically Bonded Gunning Castable
HBG : Hydraulically Bonded Gunning Castable
PG : Plastic for Gunning

M : Mouldable Materials
PM : Plastic Materials
RM : Ramming Mix
HM : Tap Hole Mix

J : Joining Materials
HJ : Heat Setting Materials
AJ : Air Setting Materials
HAJ : Hydraulically Air Setting Materials
CAJ : Chemical Air Setting Materials

O : Others
DM : Dry Mixes
IM : Injection Mixes
CO : Coatings

Fig. 15: Représentation schématique de la nouvelle nomenclature concernant les réfractaires non-façonnés.

2.2.3 Les matériaux réfractaires fibreux

A l'heure actuelle, il n'existe aucune norme AFNOR relative à la classification des produits fibreux.

Par contre, des travaux de caractérisation entrepris depuis quelques années ont permis de rédiger plusieurs normes AFNOR d'essais.

Généralement, les produits fibreux sont vendus sous forme de nappes de fibres céramiques réfractaires. Elles sont composées majoritairement de silice et d'alumine. Leur masse volumique apparente s'étale de 48 à 192 kg/m^3. Elles résistent à des températures de 1200°C voire 1400°C lorsqu'on y adjoint certains composés comme l'oxyde de Zirconium.
Au-delà de 1000°C, les fibres cristallisent pour donner une variété de silice cristalline jugée cancérigène pour l'homme. C'est pourquoi de nouvelles variétés de produit fibreux, dont on a réduit la biopersistance[3], apparaissent.

[3] Caractéristique se rapportant à la durée de séjour ou de rétention d'une particule ou d'une fibre dans un tissu ou un organe. La biopersistance est une notion qui dépend de plusieurs paramètres : solubilité dans le milieu biologique, potentiel d'épuration, dimension et composition des fibres, etc.

Chapitre 2 :

Les Matériaux Réfractaires Non-Façonnés Etudiés

Chapitre 2 :
Les matériaux réfractaires non-façonnés étudiés

1 LES BETONS A BASSE TENEUR ET ULTRA-BASSE TENEUR EN CIMENT 30

1.1 Objectifs des bétons à basse et ultra-basse teneur en ciment 30

1.2 Les particules fines et ultra-fines 30

1.3 Problèmes rencontrés 32

2 DESCRIPTION DES MATERIAUX ETUDIES 33

2.1 Les agrégats *[ALIPRANDI, 1989 ; JOUENNE, 1990]* 33

2.2 Le liant hydraulique et les fines [HERNANDEZ, 2000] 34

2.3 Les additifs 35

2.4 Les fibres polymère 36

2.5 Transformation du liant hydraulique avec la température 36

2.6 Evolution de leurs caractéristiques en relation avec l'évolution de la microstructure 39

3 MESURE DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES 45

3.1 Matériel et méthode 45

3.2 Résultats de caractérisation 53

4 DISCUSSION 69

Dans ce chapitre, nous attacherons une attention plus particulière à la description des matériaux réfractaires non façonnés car ce sont eux qui sont concernés par l'étude et plus particulièrement les bétons à basse et ultra-basse teneur en ciment.

1 Les bétons à basse teneur et ultra-basse teneur en ciment

1.1 Objectifs des bétons à basse et ultra-basse teneur en ciment

L'objectif visé avec ces nouveaux bétons est triple :

- Diminuer la porosité par augmentation de la compacité et réduction de la quantité d'eau introduite (Tableau III).
- Supprimer la chute de résistance inhérente au départ de l'eau de constitution.
- Avoir un liant permanent assurant la rigidité du système jusqu'aux plus hautes températures.

Il apparaît clairement que la solution du problème passait au minimum par la réduction de la teneur en ciment et ceci dans les proportions les plus larges possibles.

Tableau III : Relation entre la quantité d'eau de gâchage et la teneur en ciment.

	% CIMENT	**% EAU DE GACHAGE**	**% POROSITE**
Béton classique	15 à 30	10 à 12	25
Basse teneur	5 à 8	4 à 6	15
Ultra basse teneur	< 1	3 à 5	10

Pour ce faire, la technologie des bétons à basse teneur et à ultra-basse teneur en ciment repose sur la connaissance et la maîtrise du milieu particulaire jusqu'en dessous du micron.

La compacité du système est désormais le résultat du degré d'arrangement des particules qui doivent le plus possible intervenir à l'état élémentaire. Il est nécessaire de défloculer le milieu pour briser les phénomènes de coalescence qui existent spontanément à l'état naturel ; ceci a pour conséquence de réduire l'eau de fluidification, donc à terme la porosité du produit.

1.2 Les particules fines et ultra-fines

Dans un arrangement granulométrique quelconque, l'enchevêtrement des agrégats créera entre les particules les plus fines, des vides qui constitueront la porosité finale du produit (à ajouter à la porosité de l'agrégat).

Dans la conception d'un matériau non façonné, qui se voudrait le plus compact possible, il y aura lieu de repousser aussi loin que possible les limites de la dimension des particules les plus fines. Dans un béton classique, où la teneur en ciment est élevée, on admet en général que la quantité de particules fines (quelques microns en moyenne) apportée par le ciment est suffisante.

Dans un béton à basse teneur en ciment, on cherchera à augmenter la finesse des particules fines pour trois raisons :

- Il faut compenser le manque de particules fines dues au ciment.
- Il faut compléter la courbe granulométrique vers des particules plus fines encore pour augmenter la compacité par remplissage des espaces laissés libres entre grosses particules.
- Il faut apporter les éléments qui permettront de développer des résistances suffisantes à toute température malgré le déficit en ciment.

Ces particules se répartissent en deux groupes :

- Celles obtenues par broyage de l'agrégat principal pour obtenir ce qu'on pourra appeler un "impalpable" dont la dimension moyenne sera de quelques microns et la dimension maximale inférieure à 80 µm (souvent 50 µm).
- Les particules complémentaires de nature souvent différente de celle de l'agrégat et surtout dont la taille moyenne sera nettement inférieure.

La dimension moyenne ne sera alors en aucun cas supérieure à quelques microns, et sera le plus souvent inférieure au micron.

Dans cette population, on trouve trois types essentiels :

- La silice thermique obtenue par décomposition réductrice du quartz lors de la fabrication du silicium ou des ferro-silicium, et formation de SiO gaz qui, au contact de l'atmosphère se réoxyde en SiO_2 sous forme d'une silice amorphe dont la dimension moyenne des particules est inférieure à 0,1 µm et dont la surface spécifique est en général supérieure à 20 m^2/g. On obtient également ce genre de silice lors d'un traitement réducteur du zircon (SiO_2-ZrO_2) dans la fabrication de produits électrofondus contenant de la zircone (ZrO_2).
- L'oxyde de chrome d'origine chimique dont la dimension moyenne des particules est de quelques microns au maximum.
- Certaines alumines traitées spécialement pour obtenir des finesses adaptées.
- Les argiles constituées de particules élémentaires dont la taille peut également être de l'ordre du micron et qui, sous certaines conditions de dispersion, peuvent être utilisées comme particules ultra-fines. La forme particulière de ces particules (plaquettes) leur donne des propriétés particulières dont nous verrons ultérieurement les inconvénients.

On pourrait sans doute imaginer d'autres particules ultra-fines mais, en usage réfractaire, on peut considérer que ces quatre catégories couvrent la quasi-totalité des particules utilisées.

Comme on peut l'imaginer, ces particules présentent un grand intérêt pour compléter la courbe granulométrique vers les ultrafines et également pour leur réactivité à basse température.

En contrepartie, il faut maîtriser les conditions d'emploi de ces poudres tant sous l'aspect de leur manutention et des conditions d'introduction dans un mélange, que de celles de leur répartition homogène et de leur dispersion.

1.3 Problèmes rencontrés

A toute technologie sophistiquée, correspondent des contraintes particulières.

Ces mélanges contiennent donc au niveau des fines :

- des fines du matériau de base,
- du ciment (< 2 %) dont l'élément actif pour la prise sera C_2S pour le fondu ou $C_{12}A_7$ pour les ciments plus nobles (ces ingrédients ne sont jamais présents à plus de 5 % dans le ciment),
- des ultrafines (silice thermique, Al_2O_3, Cr_2O_3),
- des agents dispersants et/ou défloculants,
- parfois un accélérateur de prise.

On peut avoir :

- mauvais séchage (trop rapide) ce qui entraîne la fissuration du matériau,
- destruction du défloculant et donc mauvaise mise en place,
- destruction prématurée du $C_{12}A_7$ (le plus fréquent) et donc retard de prise,
- destruction du ciment et donc pas de prise.

Leur séchage est délicat. En effet, la rhéologie est contrôlée essentiellement par l'ajout de particules fines et d'adjuvant ; il y a peu de ciment et donc peu d'eau de gâchage, ce qui serait un bon argument pour un séchage facile et rapide.

Cependant, la granulométrie des ajouts et des matières premières, la faible quantité d'eau leur confèrent une faible porosité ouverte, et donc le départ d'eau lors du séchage, devient difficile.

Finalement, la mise en température nécessite des précautions impératives pour éliminer l'eau convenablement et arriver sans incident dans la zone de température de céramisation.

Le développement de ces produits d'une manière fiable ne peut se faire qu'au travers de sociétés ayant maîtrisé parfaitement tous ces phénomènes et ayant donc investi fortement dans la recherche des mécanismes concernés. Il faut une maîtrise des agrégats, mais aussi de la phase liante, et bien entendu de toutes les matières premières et de toutes les étapes de fabrication.

Parallèlement à cela, il ne faut pas oublier que la mise en place revêt une importance capitale : 1 % d'eau mis en excès se traduira, sur un béton de corindon, par :

- 3 % de porosité de plus,
- au moins 200 $daN.cm^{-2}$ en moins sans compter les effets sur les temps de prise.

Ceci impose l'utilisation de malaxeur, le respect des consignes du fournisseur et une mise en place par vibrations.

Partant de ces éléments, une gamme de produits a pu être développée avec comme applications les plus connues les rigoles de haut fourneau avec introduction de compléments aux agrégats principaux et ainsi limitation de la mouillabilité, réduction de la corrosion (ajouts de carbone et de carbure de silicium).

2 Description des matériaux étudiés

Devant la diversité de composition des bétons disponibles sur le marché, l'étude a été restreinte à trois types de béton alumineux commercialisés par la société DAUSSAN, fabricant prenant part à l'étude engagée par ICAR et dont la thèse fait partie : deux bétons à basse teneur en ciment et un à ultra-basse teneur en ciment.

Les différences et similitudes de comportement, qu'il sera possible d'observer, permettront d'élargir la caractérisation à toute la classe de produits monolithiques réfractaires alumineux à liaison hydraulique.

Les matériaux étudiés, dont les compositions pondérales figurent dans le Tableau IV, sont des bétons constitués d'agrégats, de fines, d'un liant hydraulique et d'adjuvants.

Tableau IV : Composition pondérale[4] des éléments contenus dans les trois bétons étudiés (extraits des fiches de fabrication du fabricant).

	Béton A (PLASTIL 9906)	Béton B (PLASTIL 3050)	Béton C (PLASTIL 2840)
Matières Premières	Alumine tabulaire	Bauxite	Andalousite
Al_2O_3	97,6	85,89	59,89
MgO	< 0,08	0,15	0,17
SiO_2	< 0,10	9,14	33,96
CaO	1,32	0,79	2,28
Fe_2O_3	0,08	0,65	0,96
TiO_2	0,01	2,72	0,93
Na_2O	0,30	< 0,20	< 0,20
K_2O	< 0,03	0,07	0,35
PF[5] 1000	0,17	0,24	0,44

2.1 Les agrégats *[ALIPRANDI, 1989 ; JOUENNE, 1990]*

Les agrégats constituent le squelette du matériau hétérogène et confèrent au produit final une grande partie de ses caractéristiques. Les propriétés thermomécaniques et chimiques dépendent de la nature et de la proportion des grains.

Les agrégats utilisés dans la composition des matériaux étudiés proviennent de différentes matières premières : l'alumine tabulaire, la bauxite et l'andalousite.

[4] Valeurs exprimées en g pour 100 g de matière séchée à 110°C.
[5] Perte au feu à 1000°C.

L'alumine tabulaire est une alumine calcinée avec une proportion de α-Al_2O_3 proche de 100%. Elle est formée de fine plaquettes relativement larges. Elle est caractérisée par une forte inertie chimique et une haute refractarité. Elle présente les caractéristiques suivantes : pureté chimique élevée, dureté extrême, bonne conductibilité thermique et résistance aux chocs thermiques.

La bauxite est une roche alumineuse d'altération continentale. De structure granulaire ou massive, elle contient dans des proportions variables des hydrates d'alumine telles la gibbsite $Al_2O_33H_2O$ et la boehmite $Al_2O_3H_2O$, de la kaolinite, de la silice et des oxydes de fer. Elle a pour fourmule globale approximative $Al_2O_32H_2O$ et donne lieu à des réfractaires titrant à 70-90 % d'Al_2O_3, ayant une résistance pyroscopique élevée. Avant la fabrication, la bauxite blanche doit être calcinée à 1400°-1500°C jusqu'à une stabilisation complète pour ne pas donner lieu, pendant la cuisson des réfractaires, à un gonflement important. L'inconvénient de ces réfractaires est d'avoir un faible affaissement sous charge à température élevée à cause des impuretés, en particulier, du fer [ALIPRANDI, 1989].

Silicate d'alumine anhydre de formule Al_20_3 SiO_2, l'andalousite est un minéral réfractaire disposant d'une excellente résistance aux chocs thermiques. L'andalousite est ainsi utilisée dans les industries métallurgiques (fer, aluminium), cimentières, céramiques et verrières, où elle est le plus souvent mise en œuvre sous forme de briques réfractaires. Ce silicate d'alumine a deux autres polymorphes qui sont la sillimanite et le disthène, tous trois souvent regroupés sous le terme générique de minéraux de la famille de la sillimanite. Compte tenu de leurs propriétés spécifiques, ils ne sont pas totalement substituables les uns aux autres dans les réfractaires. Ainsi, le disthène se caractérise par une expansion qui peut atteindre 15 % lors de la montée en température alors que pour l'andalousite elle ne dépasse pas 4-8 %.

La répartition granulométrique des agrégats est une caractéristique physique du béton. Des lois empiriques sont adoptées pour la formulation dans le but d'assurer une compacité optimale du produit final.

2.2 Le liant hydraulique et les fines [HERNANDEZ, 2000]

La cohésion du squelette granulaire d'un béton est assurée par le liant composé de ciment, d'eau et de fines d'alumine et parfois de microsilice.

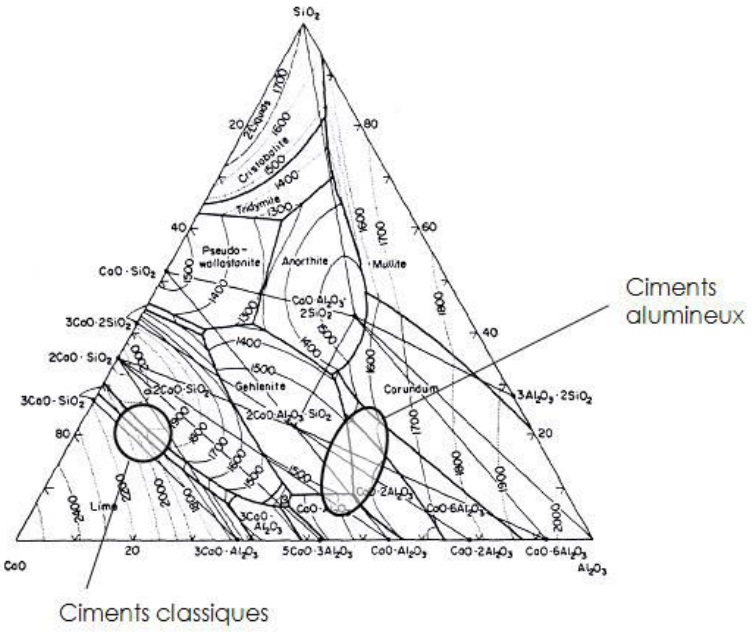


Fig. 16 : Diagramme de phases SiO_2 - Al_2O_3 – CaO [LEVIN, 1975].

Pour des teneurs en alumine inférieures à 52 %, le constituant principal est CA et les constituants secondaires sont $C_{12}A_7$ - CA_2 - C_2S et C_4AF dans un cas et dans un autre C_2AS - C_2S et A. (Notation de Bogue, C = CaO, A = Al_2O_3, H = H_2O, S = SiO_2, F = Fe_2O_3)

Pour les teneurs en alumine voisines de 71 %, les constituants principaux sont CA et CA_2. Le rapport CA/CA_2 est généralement compris entre 1,2 et 2. Toutefois, dans certains cas, il atteint des valeurs voisines de 5.

La substitution du ciment par des fines permet d'obtenir, dans les bétons, basse teneur (BTC) et ultra-basse teneur (UTBC), des résistances mécaniques plus élevées que pour un béton équivalent dépourvu de fines et ceci dans une large gamme de température. La quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre du béton étant réduite, après séchage, la porosité et l'espace entre les grains sont plus faibles. Le frittage entre grain est plus complet ce qui améliore la résistance mécanique du matériau.

Les fines d'alumine sont obtenues à partir d'alumine calcinée et broyée. Les principales phases présentes sont le corindon (αAl_2O_3) et l'alumine β ($NaAl_{11}O_{17}$). L'alumine calcinée n'intervient pas dans la composition des hydrates, son rôle est de compléter la courbe granulométrique du béton pour apporter au produit une compacité maximale tout en préservant ses qualités réfractaires. Ces types de particules fines sont présentes dans la composition du béton A.

Dans les bétons B et C, les particules fines sont sous forme de microsilice. La microsilice, dont le diamètre des grains est compris entre 0,2 et 1 µm, est utilisée dans les bétons UTBC en association avec un défloculant pour éviter l'agglomération des particules. Les particules dispersées prennent la place d'une partie de l'eau entre les grains de plus grande taille, comme le montre la Fig. 17. La microsilice est réactive. Elle participe à la formation d'hydrates à température ambiante et à la formation de mullite à très haute température.

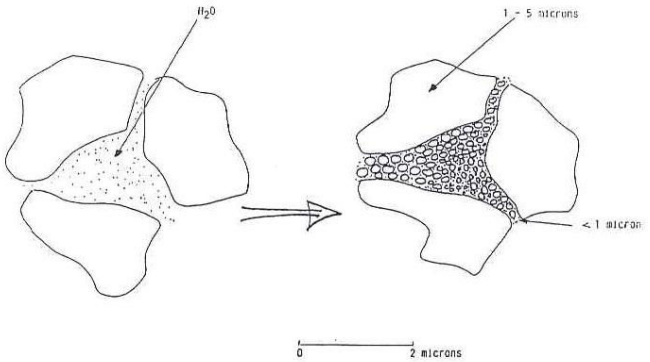


Fig. 17 : Action des particules ultrafines de silice défloculées dans les bétons à basse teneur en ciment.

2.3 Les additifs

Plusieurs sortes d'additifs peuvent être ajoutés. Ils servent principalement à la rhéologie du béton lors de sa mise en œuvre. Généralement ils disparaissent à basse température (< 100°C) et n'influencent ni le comportement ni les caractéristiques mécaniques du béton.

2.4 Les fibres polymère

Des fibres polymères peuvent être ajoutées pour faciliter le départ de l'eau de constitution lors de l'étape de séchage. Elles fondent aux environs de 150°C créant ainsi des canaux privilégiés favorisant les transferts des fluides au sein du matériau. Les bétons B et C sont pourvus de fibres en polypropylène à hauteur d'environ 0,1%.

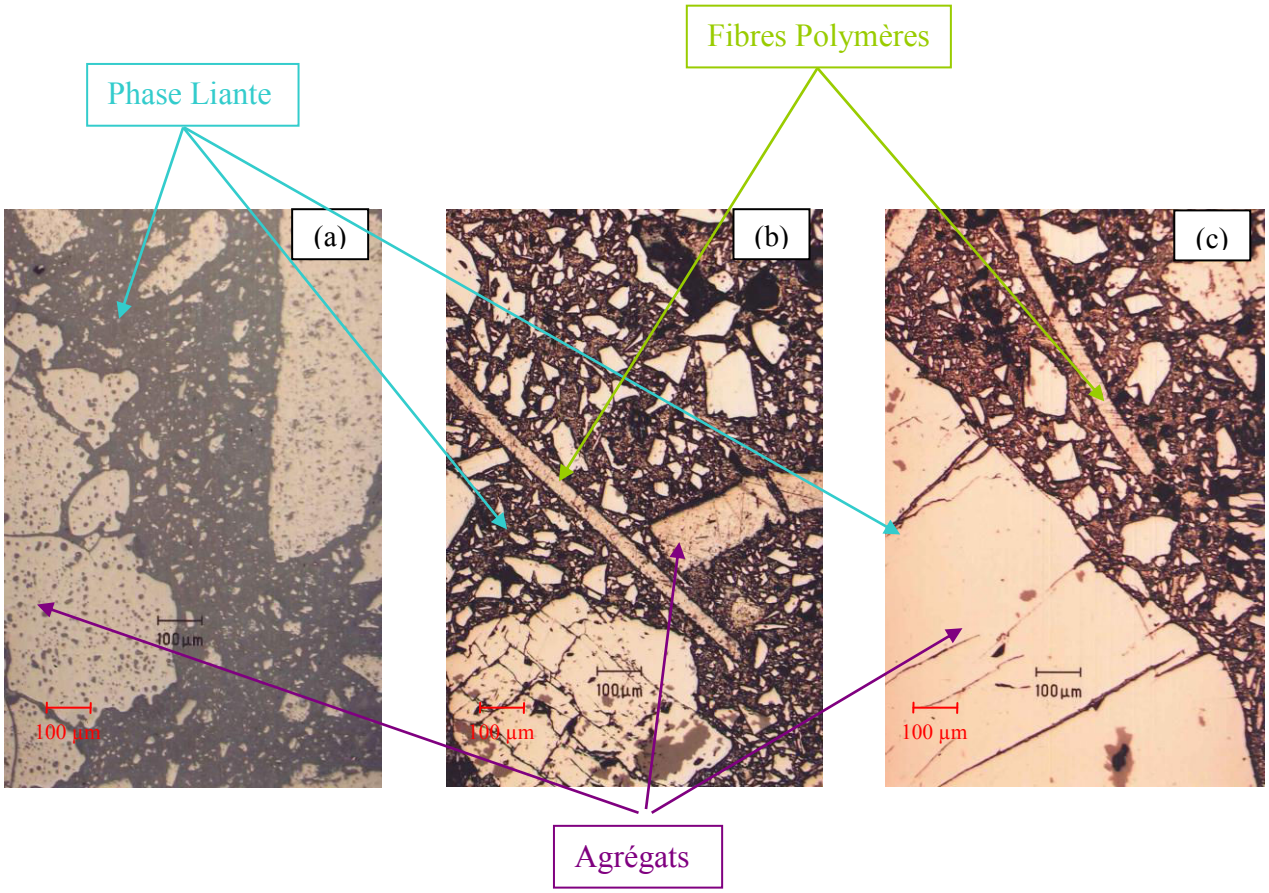


Fig. 18 : Vue microscopique (a) du béton A, (b) du béton B et (c) du béton C après cure à l'ambiante.

2.5 Transformation du liant hydraulique avec la température

Après sa mise en œuvre, le béton prend et durcit. Au cours des premières heures, il passe de l'état visqueux à un état solide, au fur et à mesure que des liaisons se créent dans le liant lors de l'hydratation des anhydres. Les réactions chimiques se poursuivent dans le temps et permettent d'accroître la rigidité et la résistance du liant et par conséquent celle du béton.

Lorsque le réfractaire est soumis à un traitement thermique, les hydrates du liant se transforment d'abord en hydrates stables, puis en anhydres par perte de l'eau chimiquement liée. Les transformations physico-chimiques du liant modifient profondément le comportement du béton. Elles dépendent de la nature et des proportions des différents constituants. Chaque transformation physico-chimique produit une évolution de la microstructure de la phase liante et influence le comportement thermomécanique du matériau à l'échelle macroscopique, révélant ainsi le caractère fortement couplé entre la physico-chimie et la mécanique du matériau.

2.5.1 Hydratation [HERNANDEZ, 2000]

Afin d'étudier l'étape de séchage et la transformation des hydrates, il est très important de connaître la formation de ces derniers.

Nous nous intéressons essentiellement aux aluminates de calcium hydratés, susceptibles de se former lors de l'hydratation d'un ciment dont CA est la phase hydraulique principale (ex ciment Sécar 71). La phase CA_2 a également une réactivité vis-à-vis de l'eau mais à plus long terme. La nature des aluminates de calcium change en fonction de la température d'hydratation :

- CAH_{10} est formé à basse température
- C_2AH_8 et AH_3 à température intermédiaire
- C_3AH_6 et AH_3 à plus haute température.

Les équations de formation sont les suivantes :

$$CA + 10H \rightarrow CAH_{10} \qquad T < 15°C \qquad (1.1)$$

$$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 \qquad 15°C < T < 30°C \qquad (1.2)$$

$$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 \qquad 30°C < T \qquad (1.3)$$

Les deux hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 sont thermodynamiquement instables, et se transforment à plus ou moins long terme – selon les conditions de conservation des échantillons – en hydrates stables C_3AH_6 et AH_3 suivant les équations suivantes :

$$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H \qquad (1.4)$$

$$3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H \qquad (1.5)$$

$$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H \qquad (1.6)$$

2.5.2 Déshydratation

Lorsque la température du matériau augmente, des transformations au sein de la phase liante (ciment) opèrent. Ce phénomène se nomme la déshydratation.

Elle débute à basse température avec la transformation des hydrates métastables en hydrates stables. Cette conversion s'accompagne de libération d'eau et d'un important changement de volume interne des phases (retrait). Ces changements de volumes des hydrates sont alors responsables de l'augmentation de la porosité globale du matériau et d'une diminution des propriétés mécaniques. En effet , CAH_{10} perd une partie de son eau de cristallisation entre 50 et 70°C, suivant la réaction décrite par l'équation 1.5. Cette réaction se nomme le conversion.

C_3AH_6 et AH_3 présentent une densité plus importante que CAH_{10} ce qui entraîne, lors de la "conversion", une augmentation de la porosité autour du ciment hydraté, affectant ainsi la résistance mécanique.

La transformation des hydrates métastables intervient au bout de 28 jours à température ambiante, et en 10 min à 90°C [NONNET, 1999]. Cependant, les hydrates stables peuvent rester plusieurs années à température ambiante.

De plus même à température ambiante, une partie de l'eau libre s'élimine pour donner des hydrates du type CAH_x, avec x<10

Tableau V : Température de déshydratation de quelques hydrates.

HYDRATE	CAH_{10}	C_2AH_8	C_3AH_6	AH_3
TEMPERATURE (°C)	100 - 130	170 - 195	300 - 360	210 – 300

Le Tableau V indique les domaines de température de déshydratation de quelques hydrates.

Davantage de détails seront donnés dans le Chapitre 4.

2.5.3 Frittage

Le frittage est l'un des modes de liaison du béton dont l'apparition dépend du niveau de température atteint par le matériau. Il se produit à haute température et crée une liaison céramique entre les grains par fusion partielle des particules fines ou des impuretés ajoutées ou naturellement présentes. Le frittage est amélioré par la réactivité des particules et par l'augmentation de la taille des ponts intergranulaires.

Si la microstructure du liant est modifiée, la réorganisation s'opère sans évolution sensible de la porosité globale. En revanche, la distribution de la taille de la porosité est modifiée. Le diamètre moyen des pores augmente par regroupement des micropores présents dans le liant. Une augmentation de la viscosité du matériau est observée lors de la transformation. Au cours du frittage, des transformations minéralogiques peuvent se produire avec formation de phases stables.

Le phénomène de frittage est parfaitement mis en évidence par l'étude de la courbe dilatométrique du produit (cf. Fig. 19).

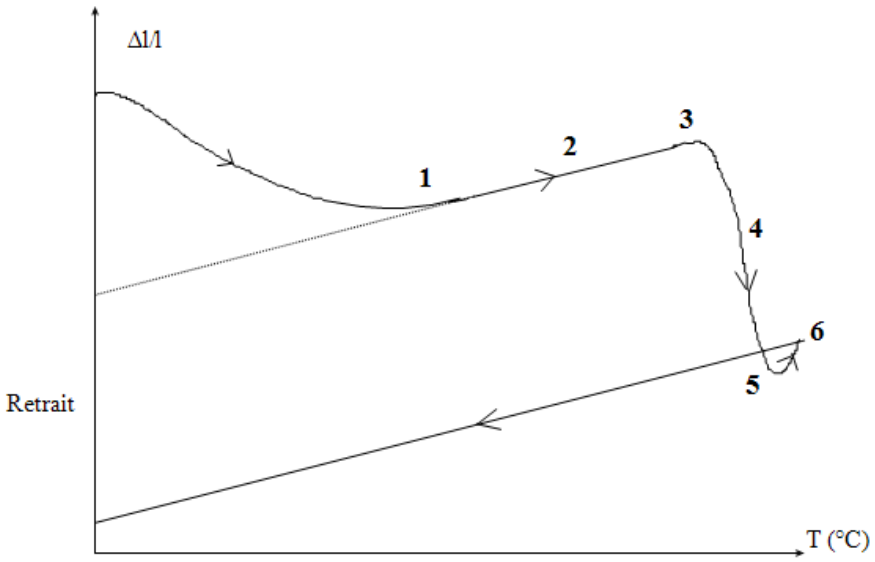


Fig. 19 : Exemple de courbe dilatométrique concernant un béton réfractaire à prise hydraulique.

Une telle courbe se décompose en plusieurs zones :

<u>Zone 1</u>

Après la période de séchage entraînant un retrait, la dilatation de l'agglomérat cru prédomine. Cette dilatation est alors la somme des dilatations de chaque grain.

Lorsque la température continue à monter jusque vers 600° C, l'élimination des liants temporaires et de l'eau de constitution prend place. Il reste donc en présence, des grains généralement sans phase liante solide. La résistance mécanique de l'agglomérat est alors minimum.

Zone 2

Dès que la température est suffisamment élevée, on assiste à une réorganisation interne des grains. De plus, les zones amorphes cristallisent, les dislocations s'alignent en joints de grains, les lacunes tendent à s'homogénéiser.

Zone 3

Cette zone voit apparaître le "frittage" avec augmentation des aires de contact entre les grains. Dans de nombreux cas, ce rapprochement des grains, cet agrandissement des surfaces de contact, viennent contrebalancer la dilatation thermique des grains. Le retrait dû au frittage débute.

Zone 4

Les surfaces de réaction augmentent, les pores de forme étoilée s'arrondissent, les zones plus fusibles deviennent visqueuses. Les petits pores sont absorbés par les gros, la densification s'effectue par élimination des pores, ce qui se manifeste par un retrait important.

Zone 5

Dans ce domaine, la densité est maximum au regard de la température.

Zone 6

Apparaît alors un réarrangement tel que les gros grains s'agrandissent au profit des petits. C'est ce que l'on appelle "la recristallisation". Les joints de grains tendent à disparaître, de gros pores naissent, ce qui conduit à une augmentation légère de volume. Cette température d'utilisation est généralement à proscrire.

2.6 Evolution de leurs caractéristiques en relation avec l'évolution de la microstructure

Lors des différentes transformations, certains hydrates possédant des densités plus importantes que d'autres, une augmentation de la porosité s'opère autour du ciment hydraté affectant ainsi la microstructure du matériau. Cette modification microstructurale affecte bon nombre de caractéristiques physiques.

2.6.1 Perméabilité

La perméabilité des bétons réfractaires denses est en général beaucoup plus faible que celle des produits façonnés de même classe (Fig. 20).

Après le séchage à l'air ambiant, la présence des hydrates conduit à une perméabilité très faible. Après déshydratation, la perméabilité augmente mais reste, dans tous les cas, inférieure à celle des briques. Ceci conduira à l'obtention de maçonneries denses relativement étanches aux gaz.

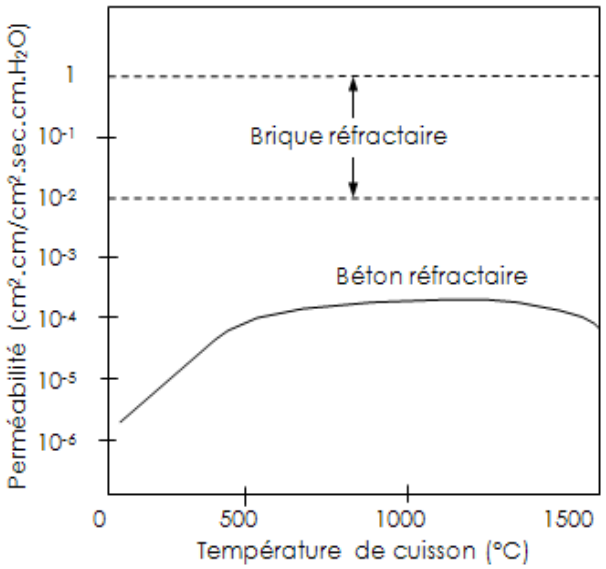


Fig. 20 : Perméabilité intrinsèque des bétons réfractaires à liaison hydraulique [ICAR, 2007].

Par contre, la faible perméabilité rend l'évacuation de l'eau difficile, particulièrement dans le cas où la teneur en eau de gâchage est faible.

Des mesures de perméabilité ont été effectuées par [FISHER, 1980] et [KYODEN, 1980] sur des éprouvettes de bétons séchées entre 110°C et 500°C. Celles–ci indiquent que les perméabilités sont très faibles à 110°C (environ 10^{-16} m²), passent par un minimum après chauffage à 200°C et augmentent ensuite régulièrement avec la température de traitement de l'échantillon en fonction des décompositions successives des constituants hydratés (Fig. 21).

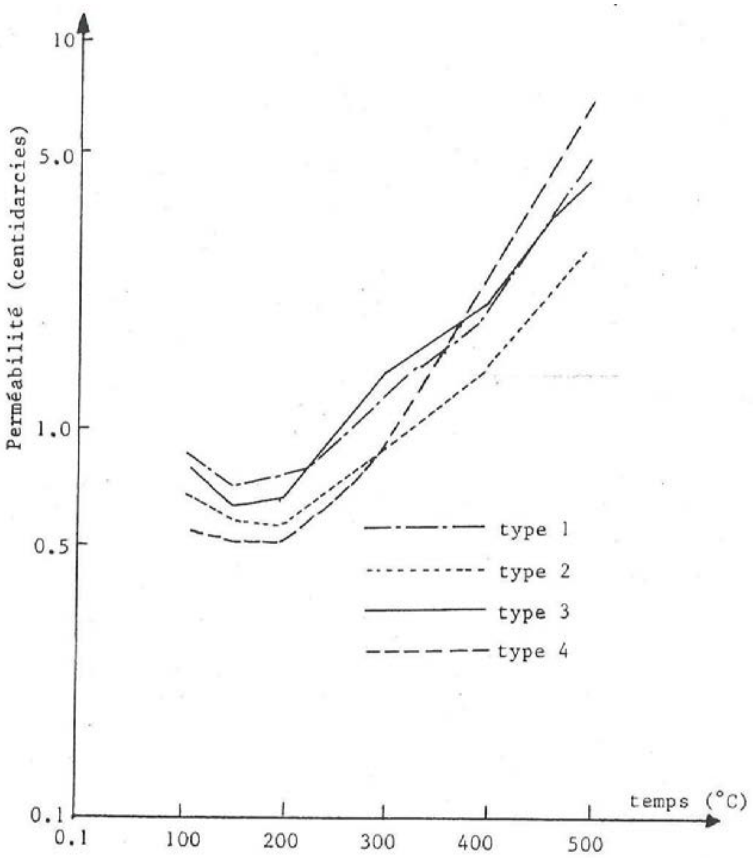


Fig. 21 : Mesures de perméabilité pour différents types de béton réfractaire [FISHER, 1980]

2.6.2 Conductivité thermique et chaleur massique

2.6.2.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique est l'aptitude d'un matériau à conduire la chaleur. Elle dépend, pour le béton, de nombreux paramètres : la porosité, la température, le degré d'hydratation, la teneur en eau, le type de granulats. De manière générale pour les bétons, la conductivité thermique diminue lorsque la température augmente.

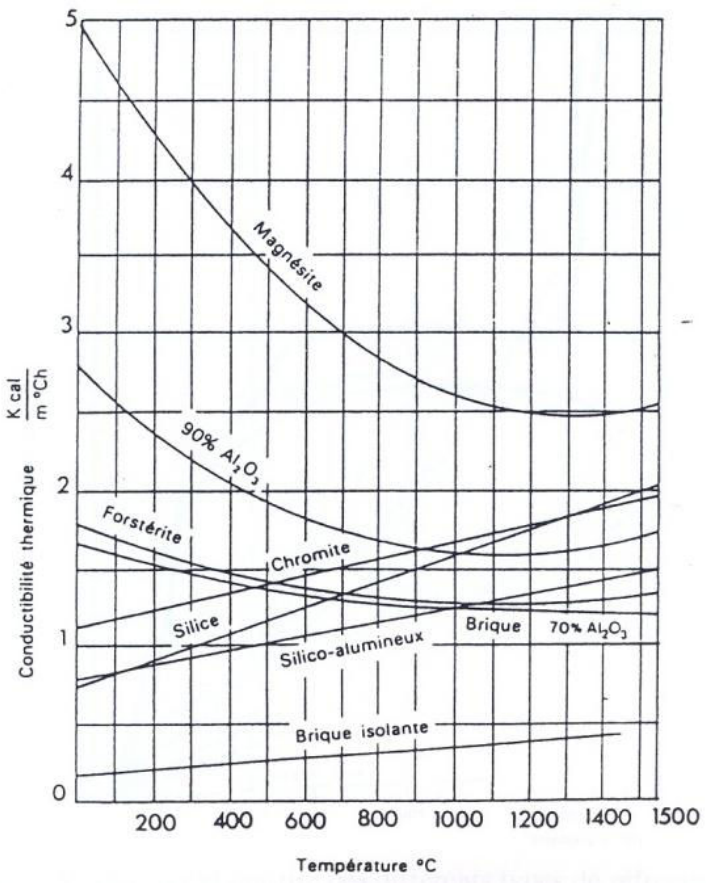


Fig. 22: Evolution de la conductivité thermique de quelques matériaux réfractaires en fonction de la température [ALIPRANDI, 1989].

La conductivité thermique d'un béton réfractaire est 20 à 30 % moins élevée que celle des briques de qualité correspondante.

Il faut noter que lorsque le béton réfractaire contient encore de l'eau de cristallisation, la conductivité thermique est plus élevée.

2.6.2.2 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est une caractéristique qui dépend surtout de la composition chimique et l'état d'agrégation du matériau. Elle dépend, en outre, de la température et croît, en général, avec l'augmentation de celle-ci. La chaleur spécifique est plus élevée quand le béton n'a pas évacué son eau.

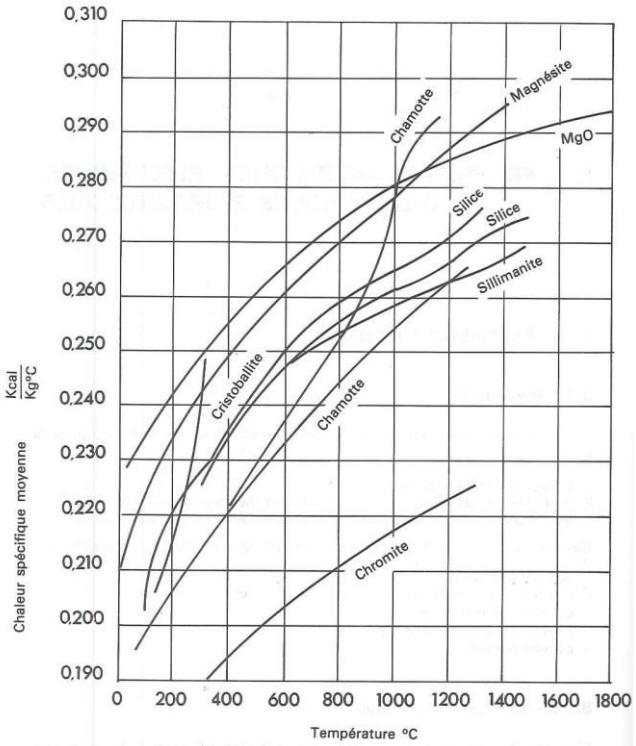


Fig. 23 : Chaleur spécifique de quelques matériaux réfractaires [ALIPRANDI, 1989].

2.6.3 Module d'élasticité et coefficient de Poisson

2.6.3.1 Les propriétés mécaniques du béton [AUVRAY, 2003]

A température ambiante :

En l'absence de sollicitation thermique, le béton est caractérisé pour la partie mécanique par la résistance à la compression, la résistance en flexion, le module d'Young.

Le comportement mécanique des bétons en traction est moins étudié que le comportement en compression. Du fait de son comportement fragile et de la forme des échantillons, l'essai de traction direct est difficile à réaliser. Par conséquent, on fait appel à des essais indirects de type flexion trois points pour identifier le comportement en traction.

La résistance à la compression est la propriété la plus utilisée dans le dimensionnement. C'est pour cette raison que l'essai de compression uniaxiale est le plus étudié. La forme de la courbe contrainte déformation montre que la réponse est quasi linéaire jusqu'à 30 % de la contrainte maximale supportable.

A haute température :

Le béton est un matériau qui s'endommage sous l'effet de la température, il subit de fortes modifications physico-chimiques qui influencent l'évolution de ses propriétés mécaniques avec la température.

La résistance en compression à haute température dépend essentiellement de la composition initiale du matériau (type de granulat, rapport Eau/Ciment, liant, ajouts, …).

L'évolution de la résistance à la traction en fonction de la température n'a pas été étudiée autant que celle de la résistance en compression. Les travaux réalisés à haute température montrent une chute de cette résistance avec la température.

Le module d'élasticité en fonction de la température est déterminé à partir des courbes contraintes-déformations lors d'un essai de compression ou de traction et simplement à partir des courbes de charge flèche dans le cas d'un essai de flexion. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la température sur le module élastique du béton à chaud et à froid. Les différents résultats expérimentaux donnent des valeurs assez dispersées. Cela est sans doute dû à l'hétérogénéité du matériau, d'une part, et des paramètres expérimentaux, d'autre part, (vitesse de chauffage, nature des granulats, conditions de conservation, géométrie, teneur en eau, …). Cependant, une diminution du module avec la température est clairement visible.

Pour les bétons réfractaires ayant été porté une première fois à haute température, en règle générale, le module d'élasticité évolue peu entre l'ambiante et 1000°C et il diminue fortement quant la température devient supérieure à 1000°C
Il existe également deux normes (Eurocode 4 et DTU) qui, dans le cadre des bétons de génie civil, donnent l'évolution du module d'élasticité en fonction de la température (cf. Fig. 24).

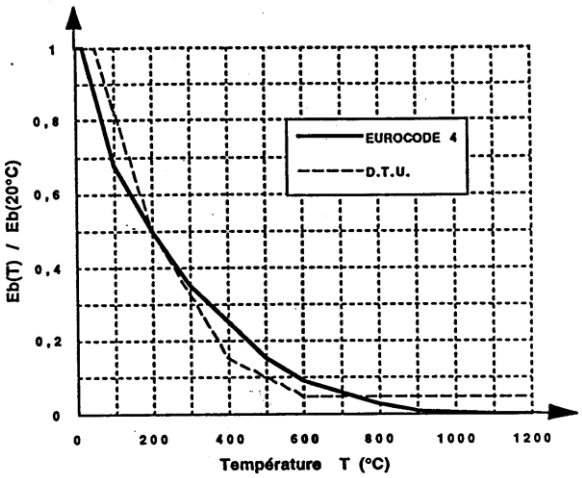


Fig. 24 : Evolution du module élastique proposée par les normes de génie civil.

2.6.3.2 Dissymétrie entre le comportement en traction et en compression

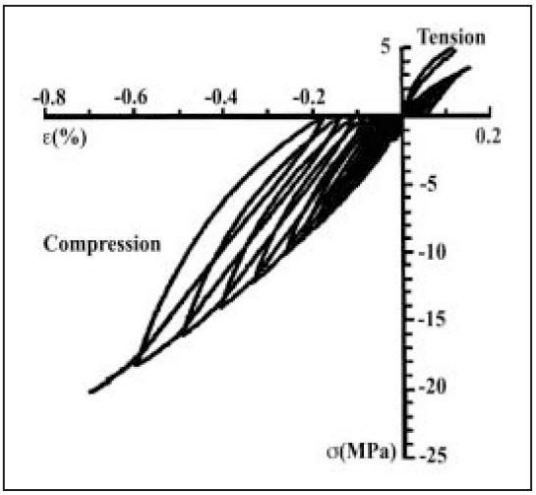


Fig. 25 : Représentation de la loi de comportement avec cycle de charge et décharge à température ambiante [POIRIER, 2003].

La Fig. 25 révèle le caractère dissymétrique entre le comportement en traction et en compression. Ce comportement dissymétrique en traction et compression est fondamental pour le calcul des efforts de structure, en effet, il devrait être rendu compte par les critères de Mohr Coulomb ou de Drucker Pragger classiquement utilisés pour le béton ou les roches.

2.6.3.3 Module d'élasticité de cisaillement et coefficient de Poisson

Peu de chercheurs se sont intéressés à l'évolution en fonction de la température du module élastique en cisaillement et du coefficient de Poisson des bétons. Les travaux d'Anderberg et al [ANDERBERG, 1976] montrent que le module de cisaillement G varie d'une manière similaire au module d'élasticité.

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

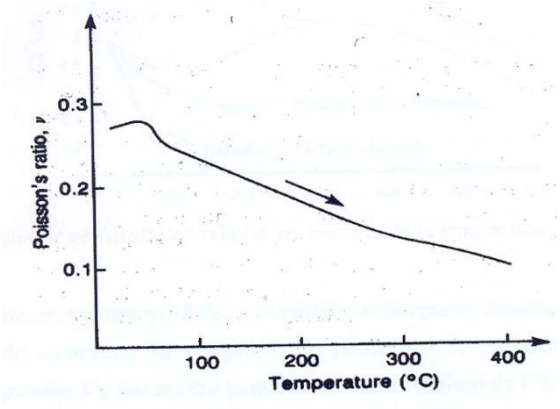


Fig. 26 : Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la température pour un béton ordinaire (Génie civile [MARECHAL, 1972]).

2.6.4 Dilatation thermique

En général, la dilatation thermique est une fonction de la température. Elle est principalement liée à celle des granulats.

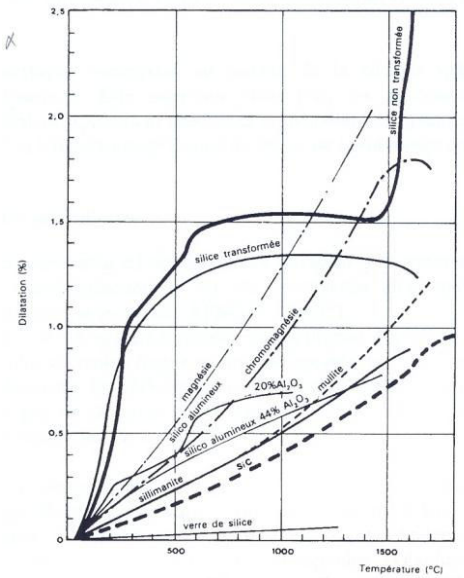


Fig. 27 : Dilatation thermique des différents types de réfractaires en fonction de la température [ALIPRANDI, 1989]

La dilatation thermique du béton réfractaire cru présente en général une courbe irrégulière, due aux phénomènes de déshydratation et aux transformations minéralogiques qui interviennent (Fig. 28).

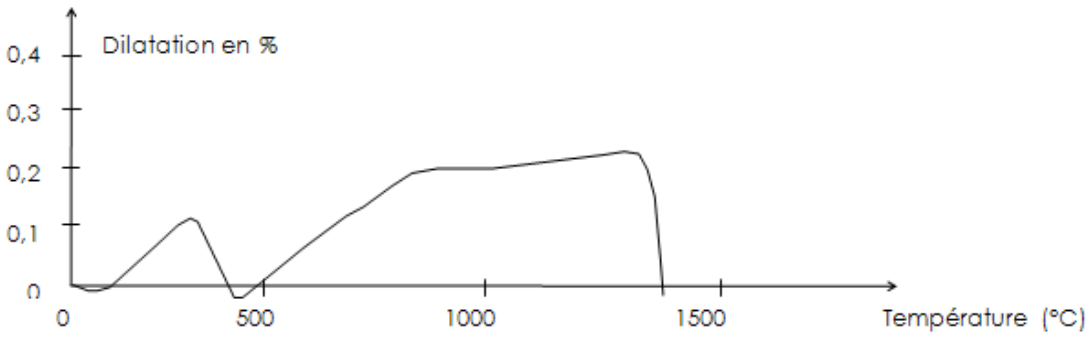


Fig. 28 : Courbe de dilatation d'un béton projetable de cuve de haut fourneau séché à 110°C.

Après cuisson, une variation permanente de dimension demeure et la dilatation thermique devient linéaire et réversible.

La classification des bétons réfractaires est basée sur cette caractéristique, donnée au regard d'une température atteinte.

3 Mesure des caractéristiques physiques

3.1 Matériel et méthode

3.1.1 Fabrication des échantillons

Pour effectuer les essais, des éprouvettes de différentes tailles sont nécessaires. Elles sont obtenues par découpage à l'eau avec des outils diamantés de briques dites standard à savoir de dimensions 230 x 114 x 64 mm^3. Les briques ont été préalablement coulées avec un mélange de béton et d'eau. Afin de retrouver les caractéristiques données par le fournisseur nous avons mis une proportion d'eau identique à celle qu'il nous avait donnée. Le mélange eau + béton a été malaxé 5 minutes dans un malaxeur à palette (Bonnet) avant d'être coulé dans des moules métalliques (cf. Fig. 29) puis vibrés sur une table vibrante à la fréquence de 50 Hz.

(a) (b) (c)

Fig. 29 : Photo de la fabrication des briques (a) béton lors du malaxage ; (b) béton juste avant la coulée ; (c) vue des briques coulées.

Pour un matériau donné toutes les éprouvettes ont été fabriquées à partir d'une seule gâchée (à savoir 25kg de béton) pour éviter une dispersion supplémentaire causée par une multiplication du nombre de gâchées.

L'objectif étant de caractériser les matériaux sur une plage de température où ont lieu les phénomènes de déshydratation, c'est-à-dire entre 20°C et 500°C, les éprouvettes ont été préalablement cuites à différentes températures suivant le cycle décrit Fig. 30. Ces dernières ont été définies à partir des données sur la déshydratation du liant répertoriées dans la littérature et sont les suivantes : 120, 210, 310 et 500°C.

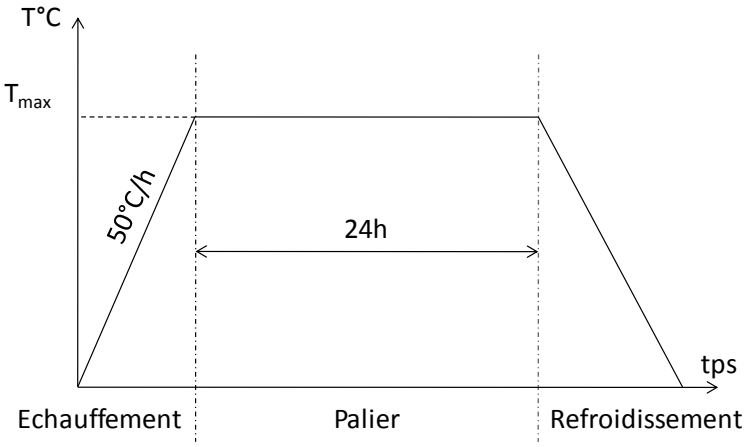


Fig. 30 : Cycle de cuisson des éprouvettes.

Avant de nous intéresser aux résultats de la campagne d'essais, nous allons répertorier et décrire tous les essais réalisés.

3.1.2 Porosimétrie

La mesure de la taille de porosité ouverte et de la répartition des pores est obtenue à l'aide de deux porosimètres au mercure : un utilisé pour les mésopores (diamètre compris entre 0,074 et 15 µm) et un pour les macro pores (diamètre compris entre 3,8 et 116 µm). La combinaison des résultats obtenus avec ces deux appareils nous permet de mesurer la porosité ouverte, la répartition du diamètre des pores, le diamètre moyen et la masse volumique.

Les échantillons sont placés dans une ampoule appelée dilatomètre remplie de mercure. De part la taille du dilatomètre, l'essai est effectué sur des échantillons cylindriques de diamètre 20 mm et de hauteur 20 mm. Après le remplissage de l'ampoule, une pression est appliquée sur le mercure pour le faire pénétrer dans l'échantillon (jusqu'à 300 kPa pour les macro pores et 200 MPa pour les mésopores). Le volume de mercure entré dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'une colonne de mercure restant dans le capillaire du dilatomètre (cf. Fig. 32). L'interprétation de la courbe volume-pression est basée sur une hypothèse géométrique de type faisceau de tubes capillaires cylindriques connectés et la loi de Laplace qui exprime la pression, inversement proportionnelle au rayon du tube. On accède ainsi à la distribution des tailles de pores, la porosité ouverte et la densité apparente.

Fig. 31 : Vue général d'un des deux appareils.

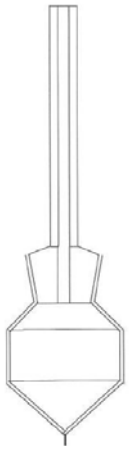


Fig. 32 : Schéma d'un dilatomètre.

3.1.3 *Perméabilité aux gaz*

La perméabilité aux gaz est la capacité d'un matériau à se faire traverser par un gaz sous l'effet d'une différence de pression. Elle est calculée à l'aide d'une équation donnée par le volume de gaz s'écoulant à travers le matériau dans un intervalle de temps donné (Fig. 33). Les essais ont été réalisés suivant la norme NF EN 993-4 sur cinq éprouvettes cylindriques différentes de diamètre 50 mm et de hauteur 50 mm.

La réalisation des essais a nécessité la mise en place d'un dispositif dit "haute pression" dont le descriptif

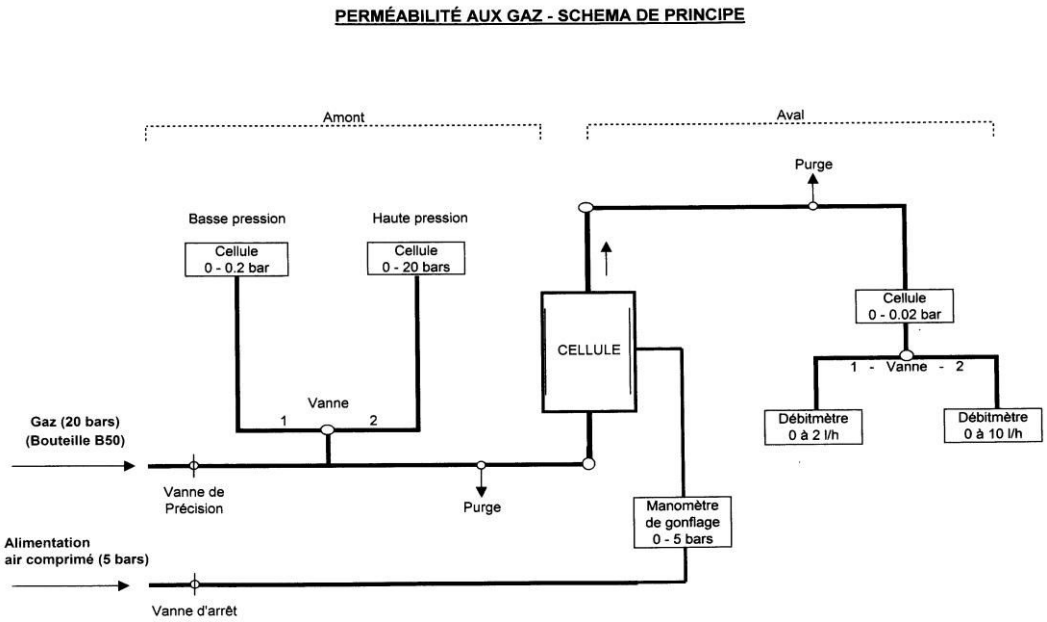


Fig. 33 : Schéma de mesure de la perméabilité au gaz.

3.1.4 *Conductivité thermique*

La conductivité thermique est déterminée par la méthode du fil chaud parallèle suivant la norme NF EN 993-15. Le principe du montage expérimental est représenté Fig. 34. Cette méthode s'applique sur des éprouvettes de dimensions 230 x 114 x 64 mm^3. C'est une technique de mesure dynamique basée sur la détermination de l'élévation de température en fonction du temps en un point donné et à une distance spécifiée d'une source thermique linéaire encastrée entre deux éprouvettes.

Les éprouvettes sont chauffées dans un four à une température de mesure spécifiée. Un chauffage local ultérieur est fourni par un conducteur électrique linéaire (le fil chaud) encastré dans l'éprouvette et transportant un courant électrique de puissance connue, stable dans le temps et sur toute la longueur de l'éprouvette. Un thermocouple est placé à une distance spécifiée du fil chaud, les branches du thermocouple étant parallèles au fil. L'élévation de température en fonction du temps, mesurée pendant le passage du courant électrique, est une mesure qui permet de calculer la conductivité thermique du matériau constituant les éprouvettes.

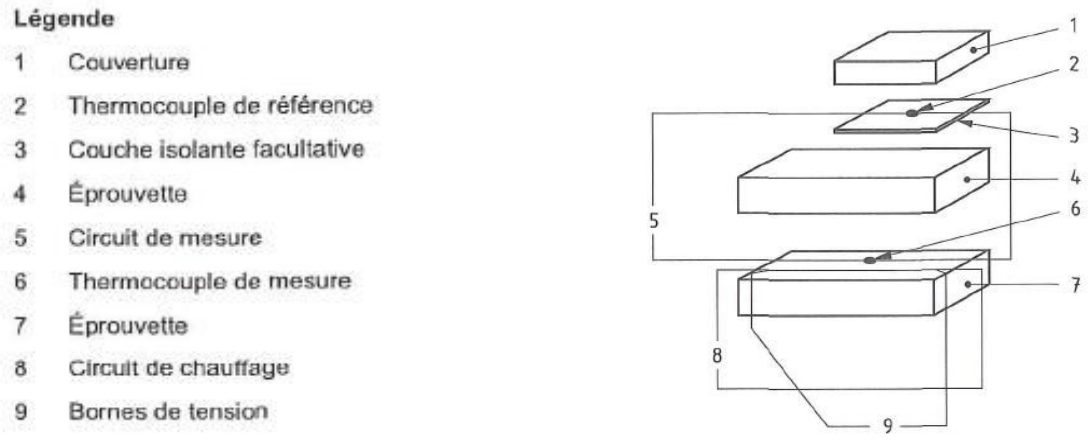


Fig. 34 : Représentation schématique et éclatée du dispositif de la méthode du fil chaud parallèle.

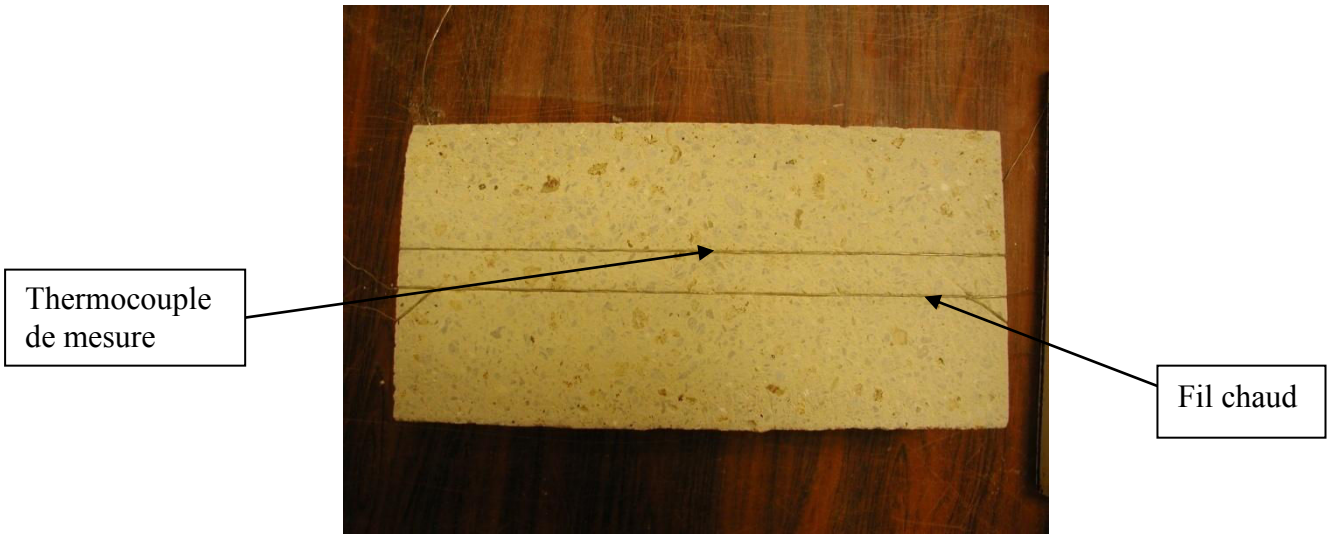


Fig. 35 : Photo du positionnement du thermocouple de mesure et du fil chaud.

3.1.5 Capacité thermique massique

La chaleur spécifique est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° Celsius la température de l'unité de masse de substance.

Les essais d'analyse thermique ont été effectués sur un appareil Netszch STA. L'appareil est constitué d'une balance très sensible (précise au microgramme près), d'un four équipé d'un thermocouple dont la montée en température est régulée et d'un porte-échantillon (cf. Fig. 36)

La mesure de la chaleur spécifique s'effectue par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les essais sont réalisés sur des échantillons broyés très finement (< 63µm) de faible masse (environ 200 mg). La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et un étalon de référence qui, dans notre cas, est un saphir.

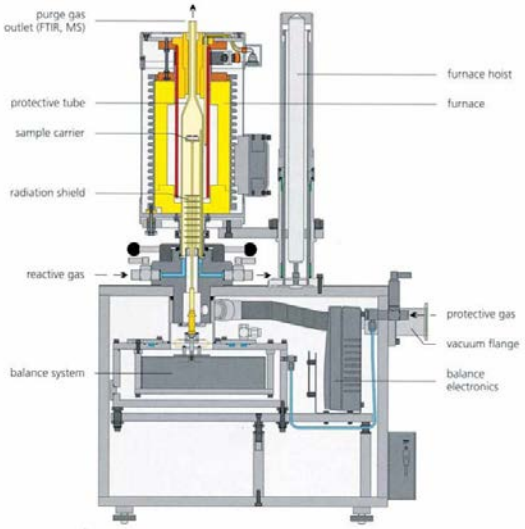


Fig. 36 : Schéma de l'appareil NETZSCH STA.

3.1.6 Module d'élasticité et coefficient de Poisson

Le module d'élasticité ou module d'Young est la constante qui relie la contrainte de traction (ou compression) et la déformation pour un matériau élastique. Il représente le contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc cette longueur), si on pouvait l'appliquer réellement ; dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente ou se rompt bien avant que cette valeur soit atteinte. Il peut être déterminé de deux manières différentes, soit par une méthode dynamique, soit par une méthode statique.

Le coefficient de Poisson est le rapport entre les deux déformations linéaires relatives respectivement perpendiculaire et parallèle à la direction d'une sollicitation uniaxiale. Il permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E. Dans notre cas, il ne peut être déterminé que par la méthode dynamique.

Il sera intéressant par la suite de comparer les valeurs du module d'élasticité obtenues avec chacune des deux méthodes.

3.1.6.1 La méthode dynamique

La méthode dynamique utilise la résonance des éprouvettes de dimensions 200 x 60 x 10 mm^3. Le mode opératoire de cette technique est dicté par la norme NF EN ISO 12680-1. Cette dernière permet de déterminer la fréquence de résonance fondamentale ainsi que les modes de calcul des différentes caractéristiques (module d'élasticité et coefficient de Poisson).

Il existe deux méthodes de mesure de la fréquence de résonance fondamentale qui dépendent du mode de mise en vibration de l'éprouvette à analyser. Une méthode est basée sur l'excitation continue, l'autre sur l'excitation instantanée. Elles consistent toutes les deux à faire vibrer une éprouvette soit longitudinalement, soit en flexion soit encore en torsion et à déterminer la fréquence de résonance fondamentale correspondante.

La Fig. 37 offre une représentation des différents modes de sollicitation (longitudinal, flexion et torsion).

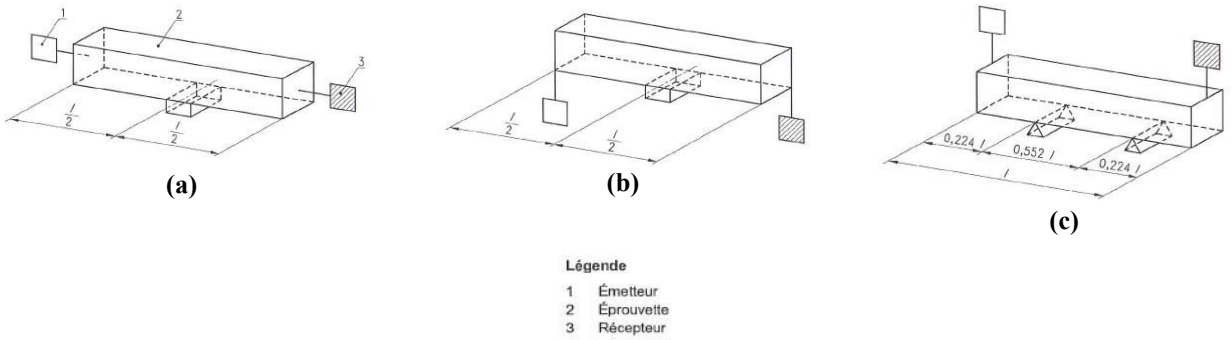


Fig. 37 : Représentation schématique des trois modes de vibration (a) longitudinale (b) en torsion et (c) en flexion.

Fig. 38 : Photo du dispositif de mesure des caractéristiques mécaniques par résonance.

Dans notre cas, nous avons opté pour une excitation instantanée. De part sa définition, celle-ci consiste à utiliser un percuteur manuel (type marteau) pour solliciter ponctuellement l'échantillon afin de le faire vibrer. La résonance du matériau est transmise à un fréquencemètre à l'aide d'un micro. Cette fréquence sert ensuite aux calculs des différents modules.

Pour pouvoir déterminer le coefficient de Poisson, il nous faut faire vibrer les éprouvettes en flexion et en torsion conformément au schéma Fig. 37 (b) et (c).

3.1.6.2 Méthode statique

La méthode statique consiste en un essai de flexion trois points. L'essai est réalisé sur des éprouvettes de dimensions 150 x 25 x 10 mm^3. Nous voulons déterminer l'évolution du module d'élasticité en fonction des transformations de la microstructure. Deux choix s'offrent donc à nous : soit d'effectuer les essais à température ambiante suivant la norme NF EN 993-6 après cuisson des éprouvettes pendant 24 heures ; soit d'effectuer les essais en température suivant la norme NF EN 993-7 également après cuisson des éprouvettes pendant 24 heures. Dans notre cas, nous avons choisi d'effectuer les deux types d'essais pour comparer les résultats.

Les deux normes stipulent le même mode opératoire excepté pour les essais en température où il faut laisser les éprouvettes suffisamment longtemps dans le four pour que la température soit homogène dans celles-ci.

L'essai proprement dit consiste à l'application jusqu'à rupture d'une charge s'accroissant à vitesse constante sur les éprouvettes. La vitesse d'accroissement de la charge est définie par la norme en fonction du type de matériau. Dans notre cas, elle est fixée à 0,15 MPa/s.

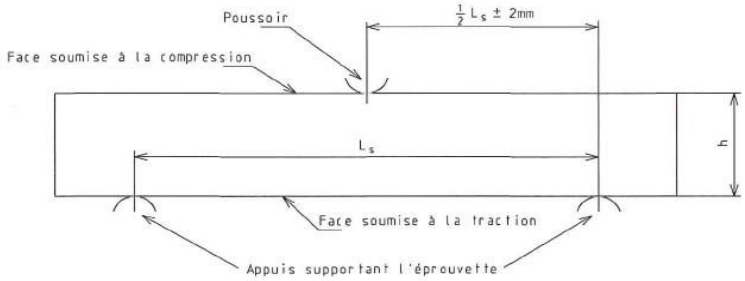


Fig. 39 : Schéma du dispositif d'application de la charge sur l'éprouvette.

3.1.7 Dilatation thermique

La dilatation thermique fait partie des phénomènes qui génèrent les contraintes dans les parois des installations thermiques. La prépondérance de ce phénomène sur l'autre, à savoir la pression de vapeur dans les pores, n'a pas été montrée. En revanche cette caractéristique va nous renseigner sur l'importance de ce phénomène.

Pour mesurer cette caractéristique, nous disposons de deux méthodes : la dilatation sous faible charge et la dilatation thermique. Nous avons réalisé les essais suivant les deux méthodes et nous allons les comparer.

3.1.7.1 La dilatation sous faible charge

Cette méthode est réalisée sur des éprouvettes de 50 mm de diamètre pour 50 mm de hauteur percées d'un trou central de 12 mm de diamètre. Le mode opératoire de la dilatation sous faible charge est donné par la norme NF EN 993-19. Le schéma du dispositif est donné par la Fig. 40.

L'éprouvette est soumise à une charge constante de contact définie, puis elle est chauffée avec une vitesse de montée en température spécifiée. Dans notre cas, la charge appliquée est de 0,02MPa et la vitesse de montée en température est de 50°C/h. La variation de hauteur de l'échantillon et sa température sont enregistrées et le pourcentage de variation de sa hauteur est évalué en fonction de sa température.

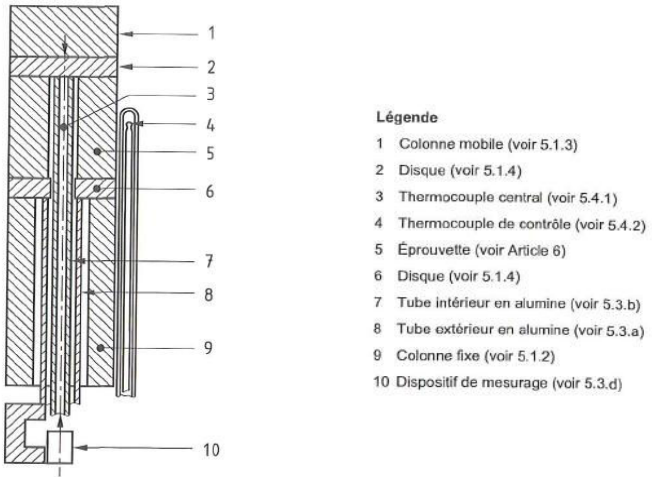


Fig. 40 : Schéma du dispositif de mesure de la dilatation sous faible charge.

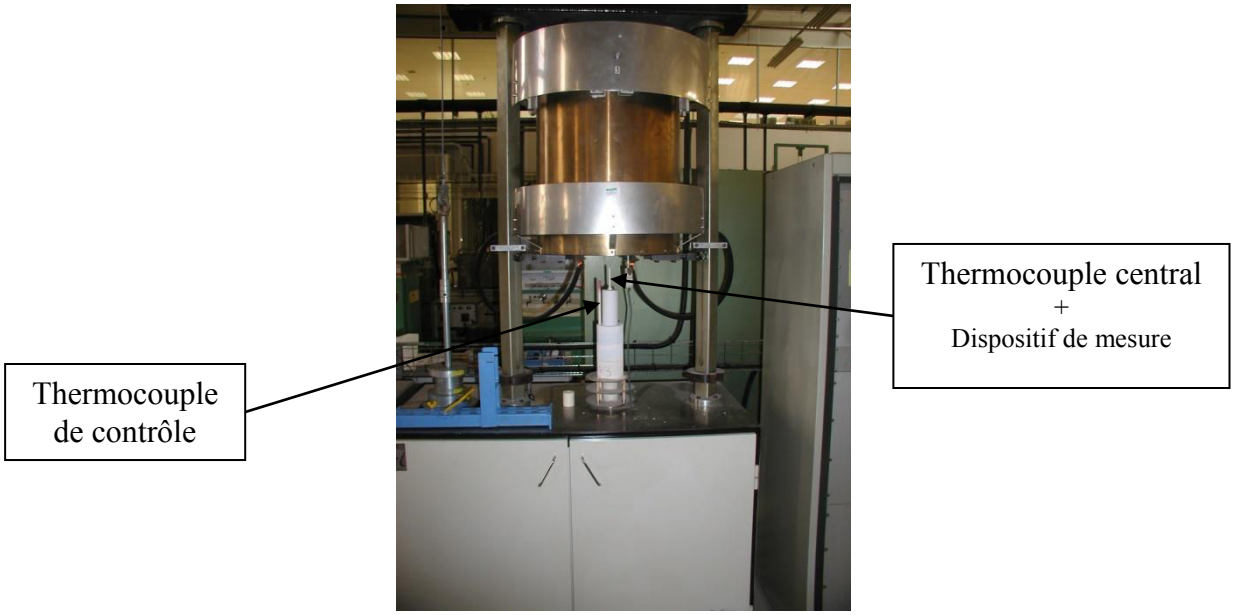


Fig. 41 : Photo du dispositif de mesure de dilatation sous faible charge.

L'analyse des résultats nous permet d'obtenir une courbe représentant le pourcentage de variation de hauteur de l'éprouvette (par rapport à sa hauteur initiale) en fonction de la température pendant la phase de chauffage et celle de refroidissement.

A partir de ces deux résultats, nous pouvons ensuite définir la dilatation maximale ainsi que la température à laquelle elle s'est produite, mais aussi le coefficient de dilatation (α) pour la plage de température donnée.

3.1.7.2 Dilatation thermique

La mesure de la dilatation thermique est réalisée sur des éprouvettes de petite taille (5 x 5 x 50 mm^3). Le mode opératoire de cette méthode est donné par la norme NF EN 821-1. L'essai est réalisé à l'aide d'un dilatomètre horizontal comportant un four, un porte échantillon et une unité de mesure (cf. Fig. 42).

L'éprouvette est chauffée, soit à une vitesse uniforme spécifiée, soit par paliers définis, suivis d'un refroidissement. Dans notre cas, nous avons choisi de chauffer l'éprouvette à une vitesse uniforme de 50°C/h et de refroidir à la même vitesse.

Cette méthode permet de mesurer en continu la variation de longueur et la température pendant le chauffage et le refroidissement.

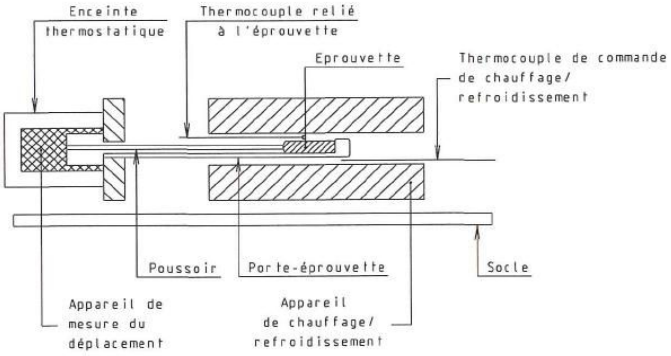


Fig. 42 : Schéma de l'appareillage de mesure de la dilatation thermique.

Fig. 43 : Photo du dispositif de mesure de la dilatation thermique.

Les résultats que nous obtenons avec cette méthode sont de la même forme que ceux obtenus avec la dilatation sous faible charge, à savoir une courbe représentant la dilatation de l'éprouvette (en % de la longueur initiale) en fonction de la température.

Cette méthode se différencie de la dilatation sous faible charge uniquement de part la dimension des échantillons employés.

3.2 Résultats de caractérisation

3.2.1 Porosimétrie

Les mesures de porosimétrie mercure nous renseignent sur plusieurs caractéristiques :

- la répartition des pores,
- le diamètre moyen des pores,
- la porosité ouverte,
- la masse volumique.

3.2.1.1 Répartition des pores

La Fig. 44 représente l'évolution de la répartition des pores du béton B (PLASTIL 3050) en fonction de différents états de cuissons.

Les résultats que nous obtenons montrent que le matériau comporte essentiellement des mésopores (diamètre compris entre 0,0074 et 0,4 µm). Les quelques macro-pores, présents à température ambiante, disparaissent au fur et à mesure des cuissons.

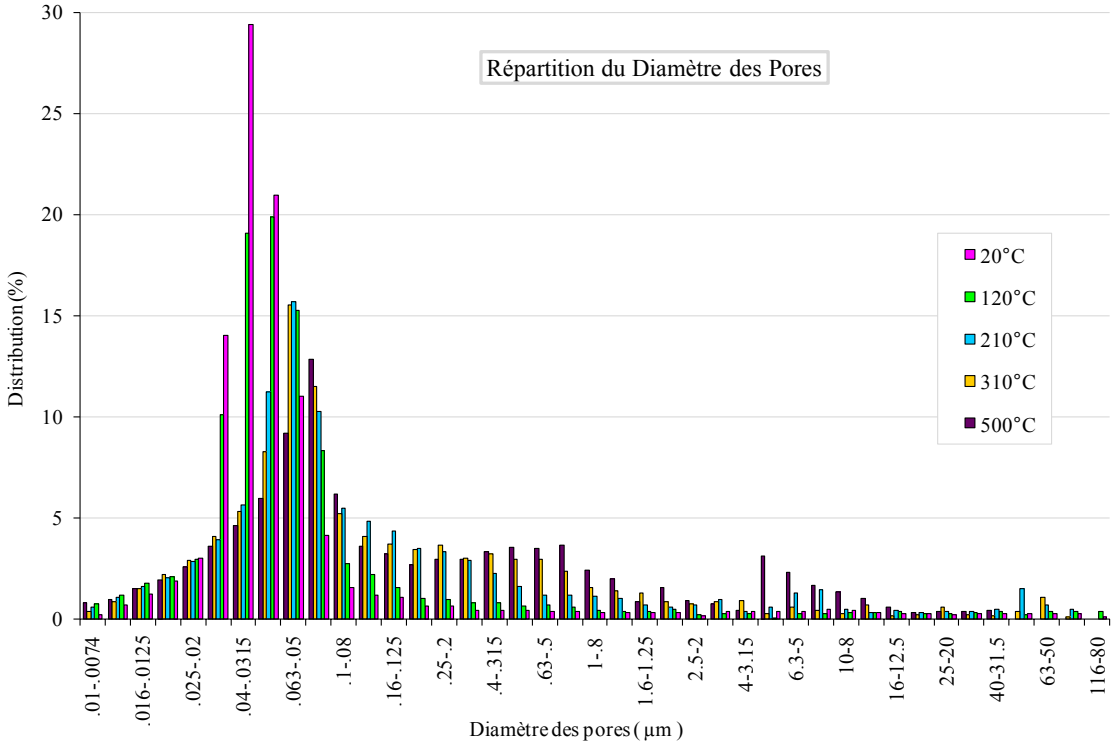
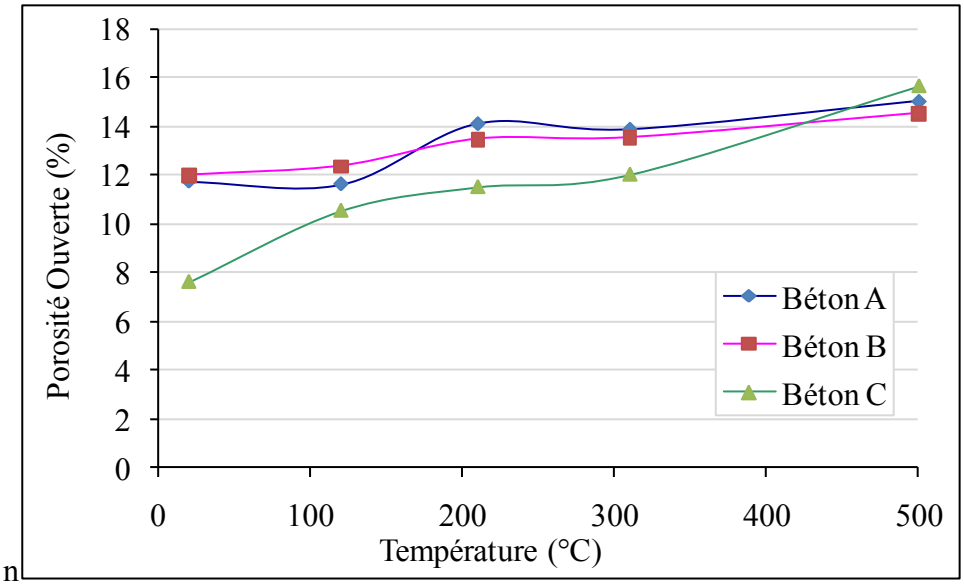


Fig. 44 : Répartition du diamètre des pores du béton B pour différentes cuissons.

3.2.1.2 Porosité ouverte

La porosité des bétons étudiés est peu différente, elle varie entre 8 et 16 %. La Fig. 45 présente l'évolution de la porosité ouverte des matériaux. Pour tous les bétons, celle-ci augmente avec la température de cuisson. On remarque des similitudes entre les bétons A et B (courbe bleue et rose) avec une augmentation identique d'environ 3 %. Pour ces deux bétons, les agrégats sont considérés thermiquement stables et peu poreux. L'augmentation de la porosité est donc liée aux transformations de la phase liante. La teneur en ciment du béton A étant nettement supérieure à celle du béton B, on s'attend alors que sa porosité ouverte augmente plus que celle du béton B. la similitude d'accroissement entre les bétons A et B provient sans doute des fibres présentes dans la formulation du béton B qui viennent favoriser l'augmentation de la porosité ouverte de celui-ci.

Le béton C voit, quant à lui, croître sa porosité ouverte de manière plus importante. Cette différence provient des constituants de la matrice du béton C. En effet, celui-ci est composé de produits crus type argiles réfractaires. Lorsque la température de cuisson augmente, l'eau provenant des produits crus s'en va, ouvrant ainsi plus de porosité.



n

Fig. 45 : Evolution de la porosité ouverte avec la température de cuisson.

3.2.1.3 Masse volumique

Les trois bétons possèdent une masse volumique sensiblement différente, 2.6 g/cm^3 à 20°C pour le béton C, 2.8 g/cm^3 pour le béton B et 3.2 g/cm^3 pour le béton A. La Fig. 46 montre l'évolution de celle-ci avec la température de cuisson. Contrairement à la porosité ouverte, la masse volumique varie très peu. Notons tout de même une légère diminution pour les bétons A et C. Cette diminution est liée à la quantité de ciment présente dans le béton. En effet, plus la teneur en ciment est élevée, plus on ajoute d'eau de gâchage et donc plus la masse volumique aura tendance à diminuer. La masse volumique du béton C diminue plus que celle du béton A. Cette différence de comportement s'explique, d'une part, par la quantité de ciment plus importante dans le béton C et, d'autre part, par la présence de composés crus dans la formulation de celui-ci qui libèrent de l'eau lors de la montée en température.

Le béton B voit, quant à lui, sa masse volumique rester quasiment constante.

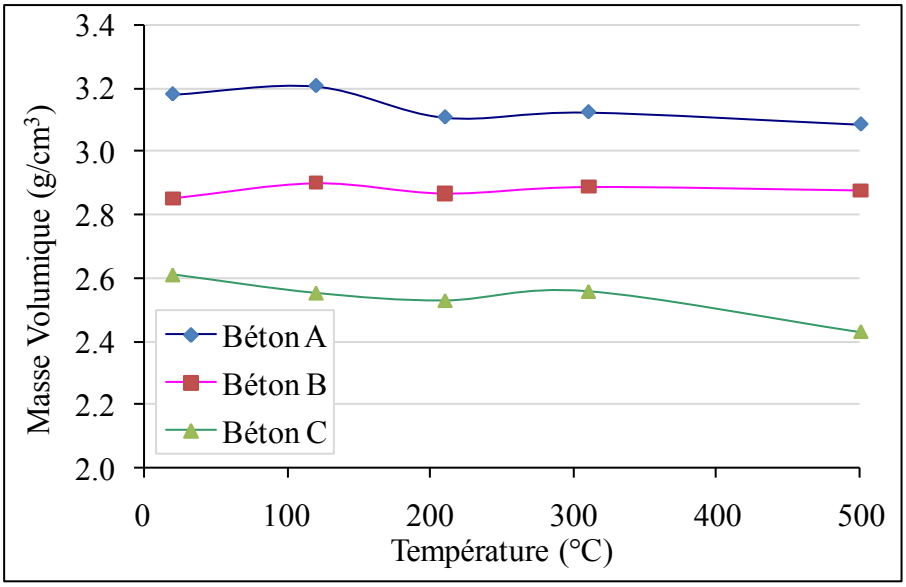


Fig. 46 : Evolution de la masse volumique avec la température de cuisson.

3.2.1.4 Diamètre moyen de pores

La Fig. 47 montre l'évolution du diamètre moyen des pores avec la température de cuisson. Nous remarquons que pour le béton A, le diamètre moyen n'évolue pas au presque alors que pour les deux autres bétons il a tendance à augmenter. Cette augmentation est liée à la présence de fibres polymère dans la formulation de ces deux matériaux. Cependant, la forte augmentation visible pour le béton C n'est pas uniquement due aux fibres. En effet, la présence de composés crus peut également expliquer la forte augmentation du diamètre moyen des pores.

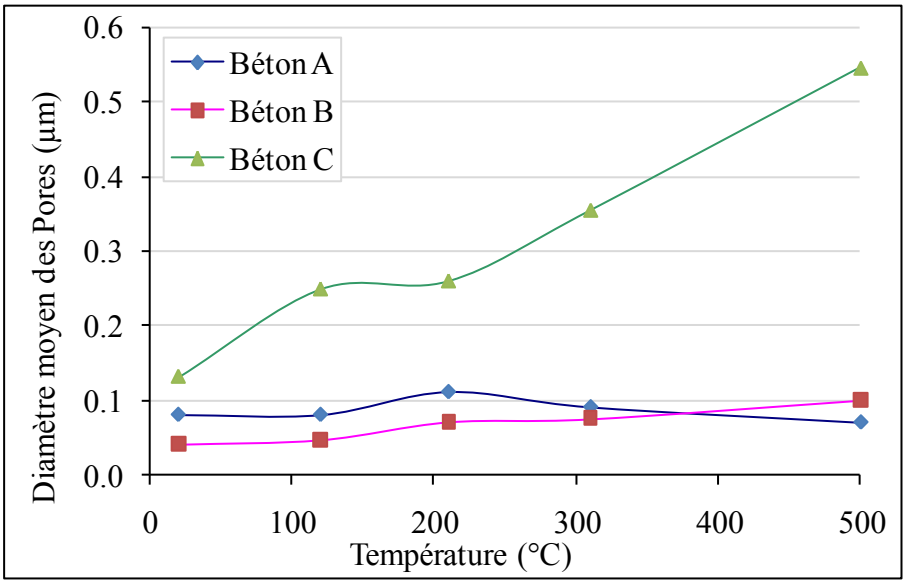


Fig. 47 : Evolution du diamètre moyen des pores avec la température de cuisson.

3.2.1.5 Comparaison avec la fiche technique

Le Tableau VI récapitule les valeurs mesurées expérimentalement après 24h à 120°C ainsi que les données du fabricant après séchage à 110°C. Notons que les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale sont sensiblement du même ordre de grandeur. L'erreur entre les deux valeurs (fabricant/expérience) n'excède pas les 10%.

Tableau VI : Récapitulatifs des résultats de mesure après 120° et des données du fabricant après 110°C.

	Donnée Fabriquant après 110°C		Mesures expérimentales après 120°C		Erreur (%)	
	Masse Volumique (g/cm^3)	Porosité Ouverte (%)	Masse Volumique (g/cm^3)	Porosité Ouverte (%)	Masse Volumique	Porosité Ouverte
Béton A	2.998	11.6	3.207	11.62	7	0.2
Béton B	3.002	13.4	2.902	12.37	3.3	7.7
Béton C	2.492	10.7	2.552	10.54	2.4	1.5

3.2.2 Perméabilité

Les résultats de perméabilité, qui vont suivre, transcrivent uniquement les mesures effectuées. Une analyse plus complète de cette grandeur sera faite dans le Chapitre 3.

La Fig. 48 montre l'évolution de la perméabilité aux gaz avec la température de cuisson. Nous remarquons deux comportements différents : lorsque le béton ne comporte pas de fibres polymère (béton A) et lorsque le béton contient des fibres polymère (bétons B et C). En effet, la perméabilité du béton A varie peu lorsque la température de cuisson augmente, alors que, pour les deux autres bétons, celle-ci augmente très nettement. Entre 120°C et 500°C, la valeur de la perméabilité du béton B est multipliée par 5 environ et celle du béton C est multipliée par 20. La différence de gain entre les deux bétons n'est pas uniquement liée aux fibres polymères. Le béton C est composé de produits crus qui perdent leur eau au fur et à mesure des cuissons, facilitant ainsi le passage de l'air lors des essais de perméabilité.

Le gain de perméabilité ne peut donc pas entièrement être attribué à la disparition des fibres, mais il tient également compte des différentes transformations liées à la déshydratation. Nous verrons dans le Chapitre 3 plus précisément quel rôle jouent les fibres sur la perméabilité des bétons.

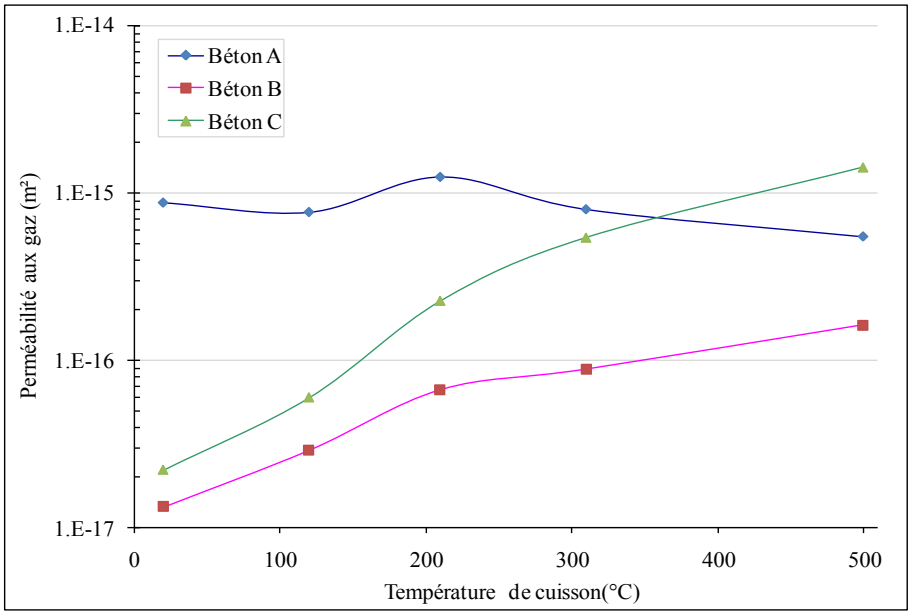


Fig. 48 : Evolution de la perméabilité aux gaz en fonction de la température de cuisson.

3.2.3 Conductivité thermique

3.2.3.1 Résultats

La mesure de la conductivité thermique s'effectue en température. Un maintien en température d'environ 12 h a été appliqué avant d'effectuer chaque mesure. La Fig. 49 montre l'évolution de la conductivité thermique des trois bétons avec la température. Nous remarquons que celle-ci diminue lorsque la température augmente. Cette diminution est liée aux transformations qui opèrent lorsque la température augmente. Les points après refroidissement montrent que ces transformations sont irréversibles. En effet, les points avant et après cuisson ne sont pas identiques. Nous pouvons donc en conclure que nous n'avons pas le même matériau avant et après séchage.

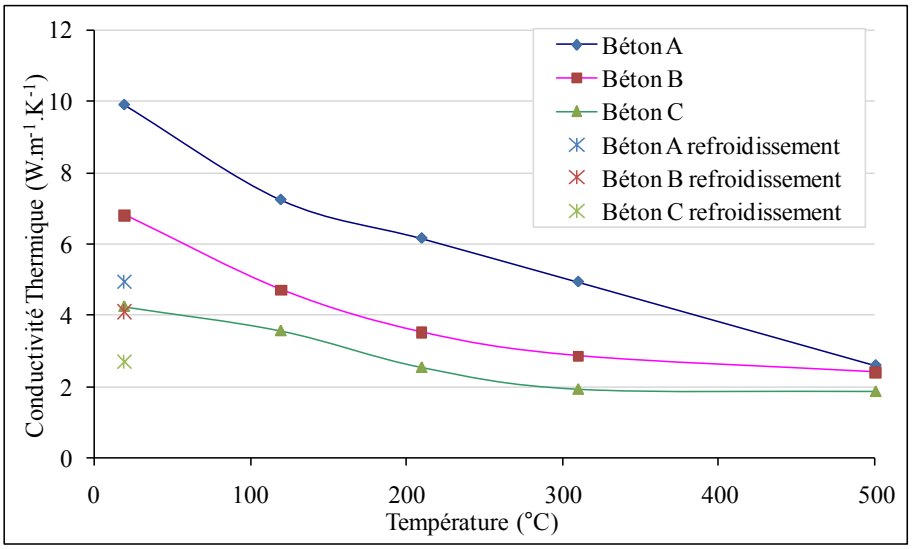


Fig. 49 : Evolution de la conductivité thermique avec la température.

La conductivité thermique est la grandeur caractéristique la plus couramment employée dans les matériaux réfractaires. Les fabricants donnent généralement sa valeur à 1000°C (température moyenne d'utilisation) comme le montre le Tableau VII. La plage de température de notre étude s'arrêtant à 500°C, nous pouvons uniquement faire une comparaison qualitative des valeurs que nous avons mesurées vis-à-vis de la fiche technique du fabricant. Le

Tableau VII montre que les bétons A et B ont des conductivités thermiques voisines alors que celle du béton C est nettement plus basse. La Fig. 49 respecte cet ordre pour les valeurs mesurées à 500 et 20° après refroidissement.

Tableau VII : Valeurs de conductivités thermiques données par la fiche technique du fabricant à 1000°C.

Béton A	2.3 W/m.K
Béton B	2.5 W/m.K
Béton C	1.5 W/m.K

3.2.3.2 Interpolation

A partir des courbes et des valeurs ainsi obtenues, il nous est ainsi possible de déterminer une relation qui lie la conductivité à la température. Nous avons choisi de définir ces courbes comme des polynômes de degrés quatre car ils permettent de relier au mieux tous les points de mesures. Ces relations nous permettront, par la suite, d'alimenter les modèles mathématiques de simulation de séchage.

Les relations obtenues sont les suivantes :

- Béton A : $\lambda = 6.10^{-10}\ T^4 - 6.10^{-7}\ T^3 + 0.0002\ T^2 - 0.0517\ T + 10.84$
- Béton B : $\lambda = -7.10^{-11}\ T^4 + 3.10^{-8}\ T^3 + 4.10^{-5}\ T^2 - 0.0264\ T + 7.3108$
- Béton C : $\lambda = -4.10^{-10}\ T^4 + 5.10^{-7}\ T^3 - 0.0001\ T^2 + 0.0066\ T + 4.1604$

Avec T en °C et λ en $W.m^{-1}.K^{-1}$

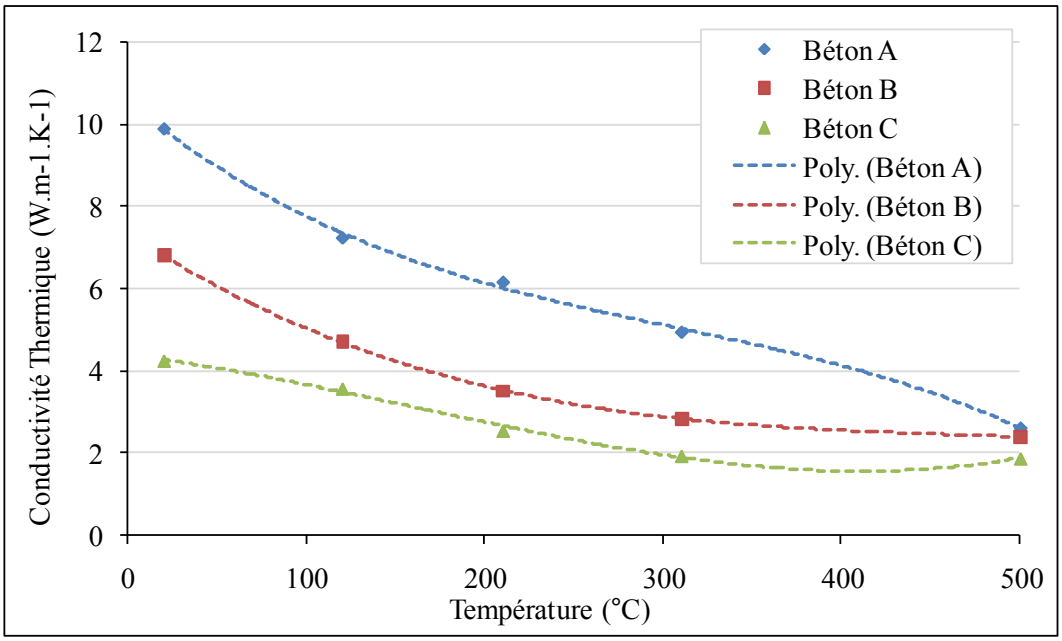


Fig. 50 : Représentation des relations polynômiales passant par les points de mesures.

3.2.4 Chaleur spécifique

3.2.4.1 Résultats

La chaleur spécifique est la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter de 1°C la température de 1 kg de substance, sans qu'il y ait de changement de phase. C'est pourquoi, il est difficile d'effectuer sa mesure sur des échantillons instables thermiquement, en particulier sur des bétons crus. Afin de montrer la difficulté de mesure sur des échantillons non thermodynamiquement stables, nous avons réalisé les essais sur deux états des bétons : cru et cuit. Pour cela, les mêmes échantillons sont passés deux fois dans le dispositif.

La Fig. 51 montre l'évolution de la chaleur spécifique des trois bétons crus. Pour les trois matériaux, nous observons des pics, synonymes de transformations et plus particulièrement de déshydratation. La présence de ces pics renseigne sur la non-stabilité thermodynamique du matériau.

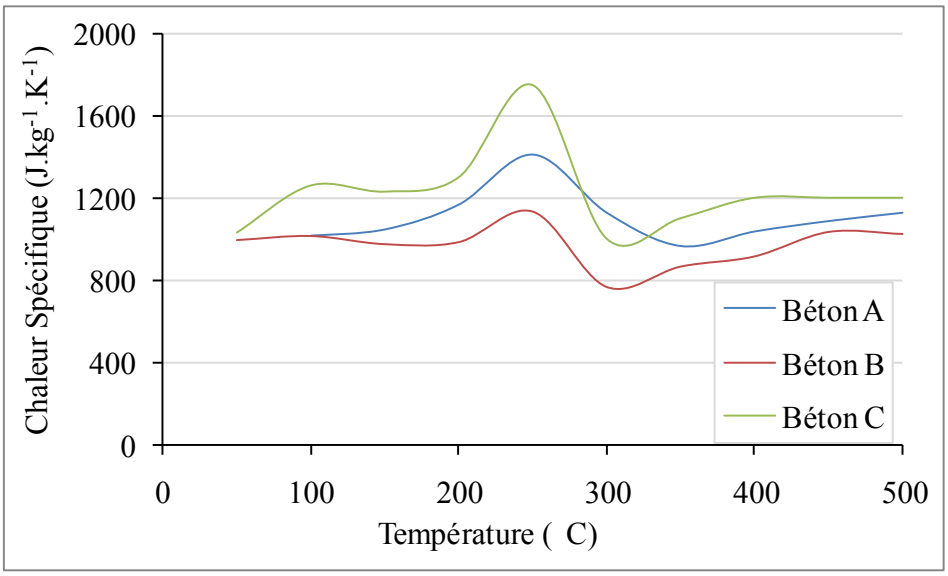


Fig. 51 : Evolution de la chaleur spécifique avec la température des trois bétons crus.

En revanche lorsque l'échantillon est cuit, il est considéré comme thermiquement stable et la chaleur spécifique peut être définie plus facilement sur toute la plage de température. La Fig. 52 montre la stabilité de la mesure de la grandeur sur toute la plage de température.

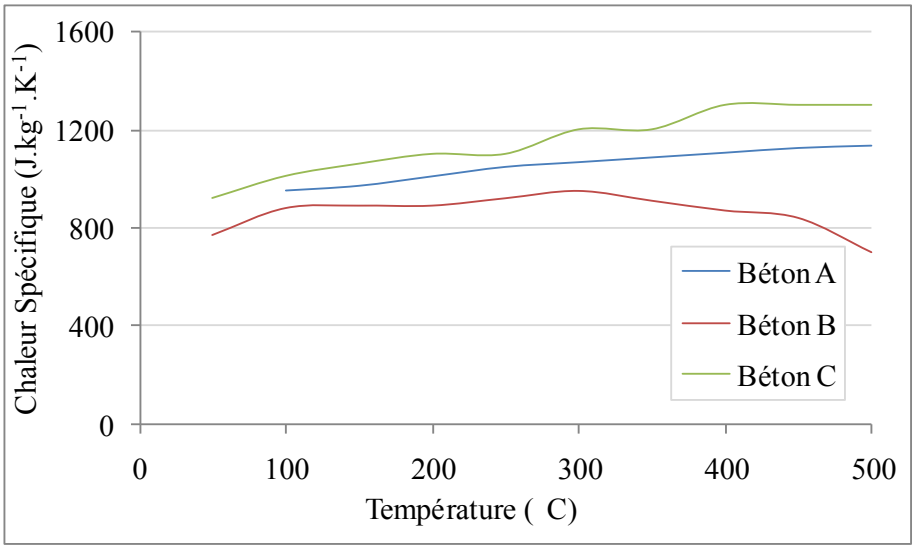


Fig. 52 : Evolution de la chaleur spécifique avec la température des trois bétons cuits.

3.2.4.2 Interpolation

Les mesures effectuées sur les matériaux cuits nous ont permis de définir une relation liant la chaleur spécifique à la température que nous utiliserons pour alimenter les modèles mathématiques.

Les relations obtenues sont les suivantes :

- Béton A : $C_p = 0.8545\ T + 914$
- Béton B : $C_p = 890$
- Béton C : $C_p = 0.2567\ T + 958.53$

Avec C_p en $J.kg^{-1}.K^{-1}$

Ces relations ont été définies afin de coller au mieux aux courbes obtenues lors de la mesure. La chaleur spécifique des bétons A et C apparaît proportionnelle à la température, une interpolation linéaire semble donc la meilleure représentation. Concernant celle du béton B, elle semble relativement constante.

3.2.5 Module d'élasticité et Coefficient de Poisson

Le module d'élasticité a été déterminé à l'aide de deux méthodes : une méthode dynamique et une méthode statique (flexion 3 points). Nous comparerons les résultats obtenus par les deux méthodes. Le coefficient de Poisson à, quant à lui, été déterminé uniquement par la méthode dynamique car la méthode statique employée ne le permettait pas.

3.2.5.1 Méthode statique

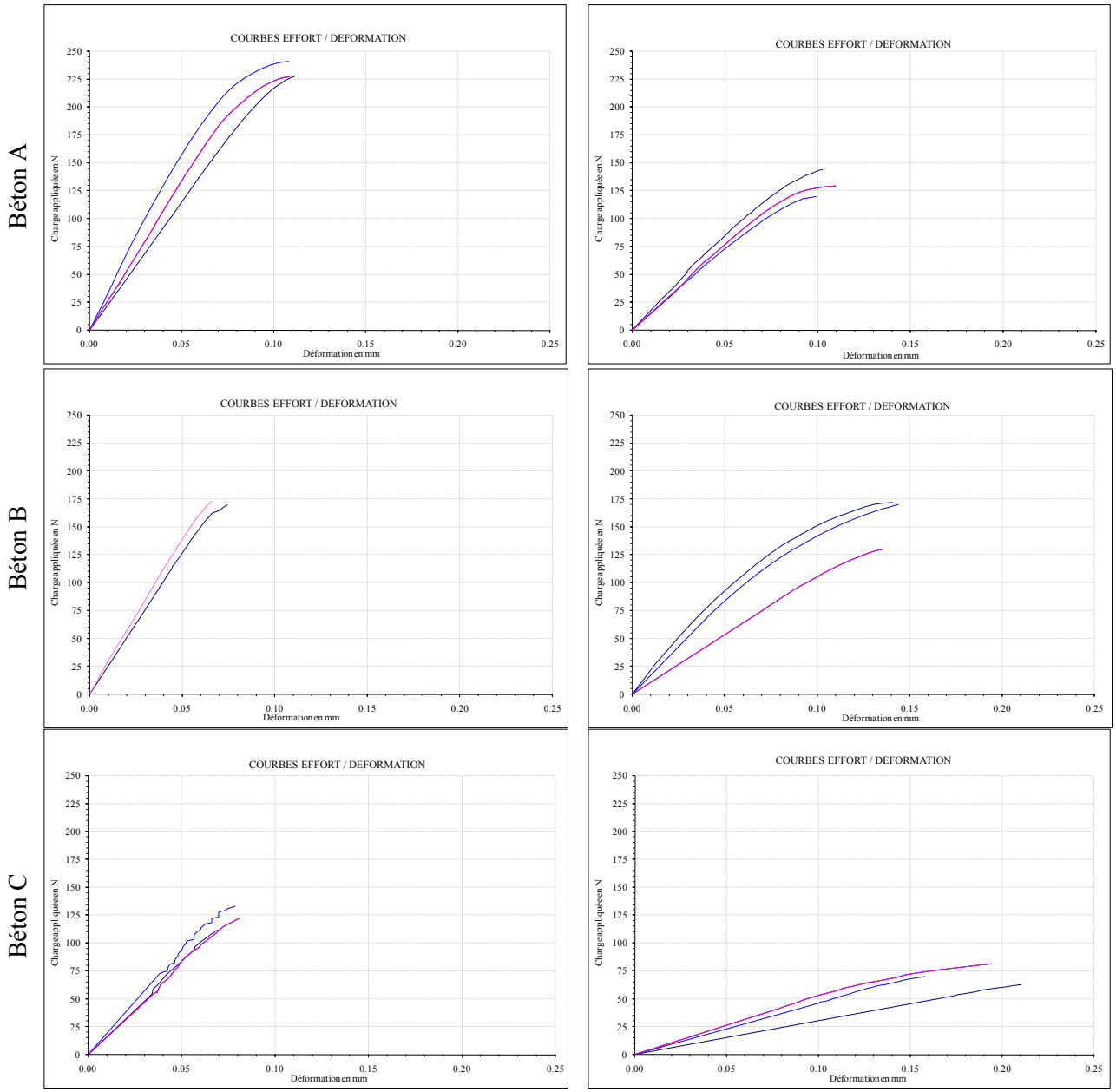
Dans cette partie nous différencions les essais réalisés à température ambiante des essais réalisés en température. Dans les deux cas, la méthode nous permet de mesurer deux grandeurs : le module d'élasticité et le module de rupture.

Les matériaux étant hétérogènes, nous avons multiplié les essais en réalisant des mesures sur trois éprouvettes ayant subi le même traitement thermique.

Les essais à température ambiante :

Les Fig. 53 a) et b) présentent les courbes moyennes contraintes/déformations sont situées pour deux traitements thermiques 120° et 500°C.

Le Tableau VIII regroupe les valeurs moyennes et l'écart type des caractéristiques des trois matériaux : module d'élasticité et module de rupture.
Au regard des largeurs de faisceau de courbes et de l'écart-type observé sur le module d'Young et le module de rupture, nous ne pouvons pas faire de remarque générale. En effet, on observe généralement une augmentation de la dispersion lorsque le matériau devient fragile (lorsque la température augmente) ; or dans notre cas de figure, ce n'est pas aussi marqué. Il semblerait donc que la déshydratation n'améliore pas la cohésion du matériau malgré la réorganisation de la microstructure qu'elle engendre.



a) cuit 24h à 120°C b) cuit 24h à 500°C

Fig. 53 : Faisceau des courbes effort/déformation des essais de flexion 3 points à l'ambiante pour les trois bétons.

La Fig. 53 met également en évidence la différence de comportement mécanique. Nous remarquons très nettement une différence de pente entre les trois bétons aussi bien à basse température (120°C) qu'à haute température (500°C). Cette différence se retrouve dans le module d'Young (cf. Fig. 54).

Une différence de comportement entre basse et haute température est enfin visible. Pour les trois bétons, nous constatons une diminution de la pente entre 120 et 500°C. Cette diminution est due au fait que lorsque la température augmente, les transformations microstructurales opèrent et fragilisent ainsi le matériau.

Tableau VIII : Valeurs moyennes et dispersion des résultats des essais à température ambiante pour les trois bétons.

Béton A										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type
Module d'Elasticité (GPa)	46.2	7.6	50.9	9.4	35.8	1.1	31.2	12.4	32.5	2.4
Module de Rupture (MPa)	15.8	1.2	16.8	0.4	13.7	2.0	9.7	0.6	10.2	0.9

Béton B										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type
Module d'Elasticité (GPa)	43.4	22.6	46.2	3.4	13.3	1.9	28.0	9.9	24.6	6.1
Module de Rupture (MPa)	10.6	2.2	11.9	0.3	9.6	1.7	9.8	1.1	10.7	1.5

Béton C										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type	Valeur Moyenne	Ecart-Type
Module d'Elasticité (GPa)	29.0	6.2	27.2	7.0	11.2	2.8	11.2	9.7	8.2	10.4
Module de Rupture (MPa)	8.5	0.5	7.5	1.7	5.8	1.2	4.7	2.4	4.7	3.5

La Fig. 54 montre l'évolution du module d'élasticité des trois bétons avec la température de cuisson. De manière globale, nous remarquons que celui-ci diminue lorsque la température de cuisson augmente. Notons peut être un petit accident de mesures pour le béton B à 210 °C car la valeur obtenue semble très faible par rapport aux autres.

Les courbes montrent une chute de module d'élasticité entre 120 et 210°C. Celle-ci est liée à une transformation de la microstructure qui opère à ce niveau de température et qui est associée à une libération d'une quantité importante d'eau.

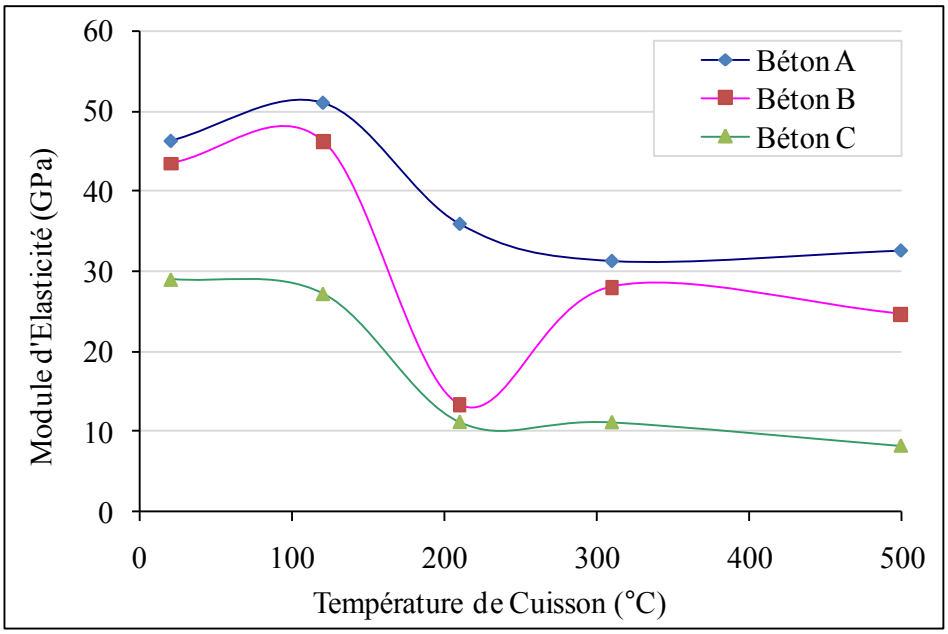


Fig. 54 : Evolution du module d'élasticité avec la température pour les essais réalisés après refroidissement.

La Fig. 55 montre l'évolution du module de rupture des trois bétons avec la température. Les trois bétons ne réagissent pas de la même manière. En effet le module de rupture du béton B semble rester constant alors que, pour les bétons A et C, il diminue lorsque la température augmente.

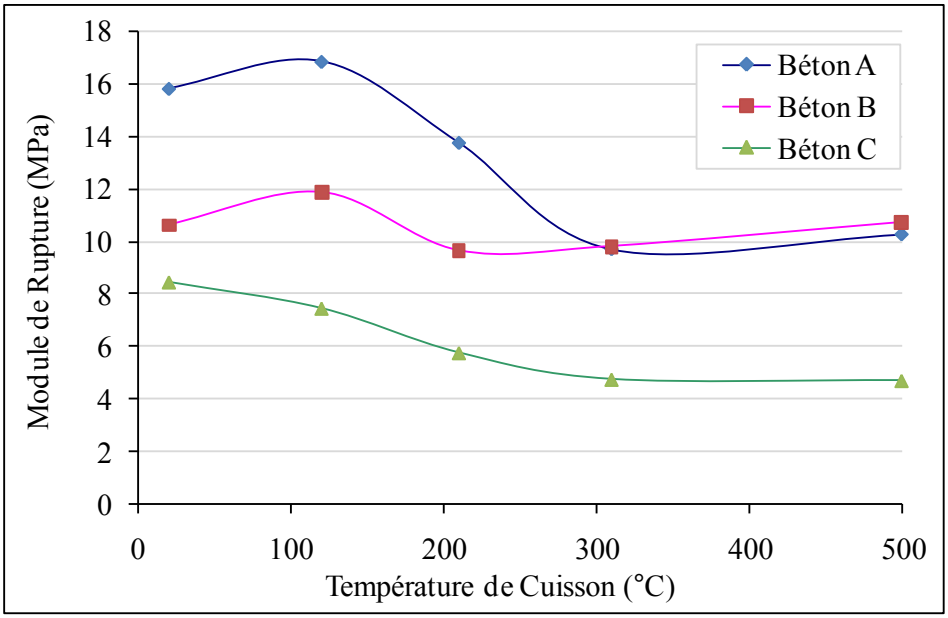


Fig. 55 : Evolution du module de rupture avec la température pour les essais réalisés après refroidissement.

<u>Les essais en température :</u>

Les essais réalisés en température nous permettent de déterminer les mêmes grandeurs que précédemment.

Le Tableau IX regroupe les valeurs moyennes et l'écart type des caractéristiques des trois matériaux : module d'élasticité et module de rupture. Au regard des résultats de ce tableau, nous remarquons que la dispersion est tout aussi importante pour les essais réalisés en température que pour ceux réalisés à température ambiante. En revanche, comme pour les essais à température ambiante, nous n'observons pas de tendance particulière lorsque la température de cuisson augmente.

Tableau IX : Valeurs moyennes et dispersion des résultats des essais en température pour les trois bétons.

Béton A										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type
Module d'Elasticité (GPa)	46.2	7.6	52.8	0.2	42.8	2.7	28.1	1.3	28.1	5.8
Module de Rupture (MPa)	15.8	1.2	17.5	0.9	16.1	1.6	11.0	1.1	13.7	2.1

Béton B										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type
Module d'Elasticité (GPa)	43.4	22.6	25.3	11.5	26.1	13.9	28.4	3.4	30.6	12.4
Module de Rupture (MPa)	10.6	2.2	9.3	0.4	10.7	1.0	11.4	0.4	13.8	1.3

Béton C										
Température de Cuisson (°C)	20		120		210		310		500	
Caractéristiques	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type	Valeur Moyenne	Ecart Type
Module d'Elasticité (GPa)	36.6	40.2	31.3	26.4	25.2	21.2	15.9	17.2	13.2	14.9
Module de Rupture (MPa)	11.1	10.3	10.2	9.2	7.1	7.7	8.2	10.0	7.2	7.3

Comme le montre la Fig. 56, les résultats obtenus en température sont similaires à ceux obtenus à température ambiante. Seul le comportement du module de rupture du béton B diffère avec celui à température ambiante. En effet, lors des essais en température, le module de rupture du béton B augmente lorsque la température augmente alors que lors des essais à température ambiante, il était quasiment constant.

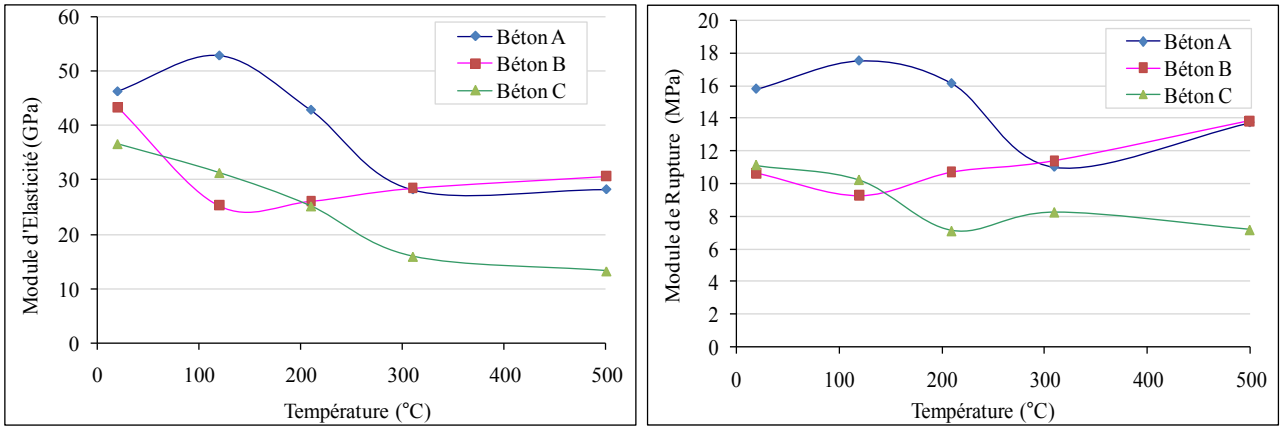


Fig. 56 : Evolution du module d'élasticité et de rupture pour les essais réalisés en température.

3.2.6 Méthode dynamique

La méthode dynamique nous a permis de déterminer trois grandeurs distinctes : le module d'élasticité transversal, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson.

Nous avons réalisé les essais sur trois éprouvettes distinctes, nous nous intéresserons donc à la moyenne des valeurs obtenues pour chaque éprouvette.

La Fig. 57 représente l'évolution du module longitudinal et du module en torsion pour les trois bétons. Nous remarquons que les valeurs de module d'Young sont nettement supérieures à celles obtenues en flexion 3 points. Cette différence majeure provient essentiellement de l'hétérogénéité du matériau. En effet, la méthode dynamique est surtout employée pour des matériaux homogènes comme les céramiques techniques. Mais dans notre, cas elle nous permet de mesurer facilement le coefficient de Poisson.

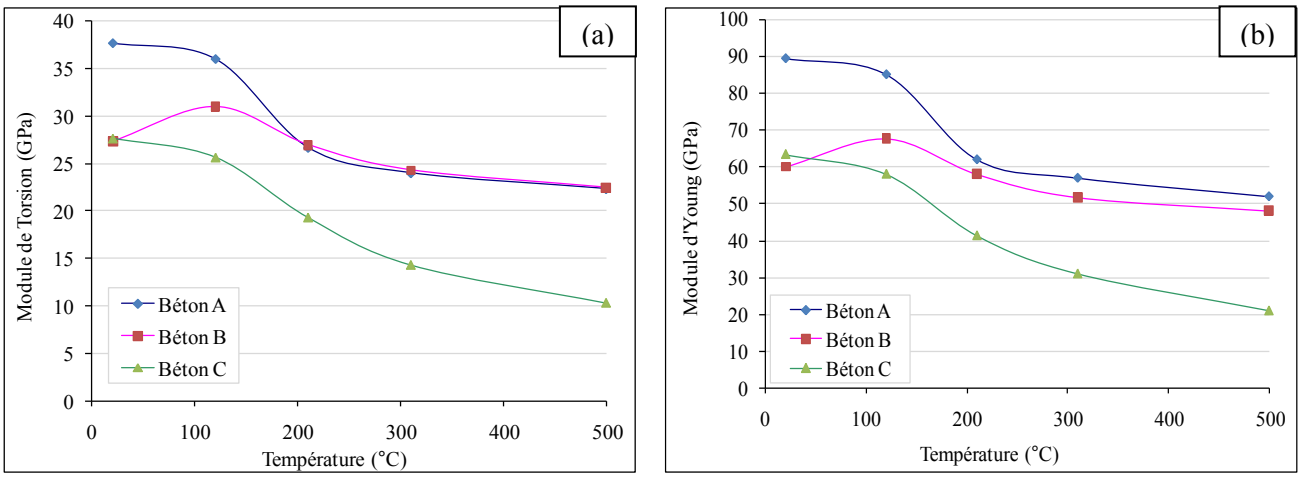


Fig. 57 : Evolution (a) du module d'élasticité et (b) du module de torsion pour les essais de résonance.

De manière générale, nous remarquons que ces deux modules ont le même comportement vis-à-vis de la température, à savoir qu'ils diminuent lorsque celle-ci augmente avec une forte diminution entre 120 et 210°C. Ce comportement similaire provient du fait que le module de torsion et le module d'élasticité sont liés par la formule $G = E/2(1+\nu)$ où G représente le module de cisaillement, E le module d'élasticité et ν le coefficient de Poisson.

Cette relation nous a permis de calculer le coefficient de Poisson. La Fig. 58 montre l'évolution du coefficient de Poisson des trois bétons avec la température.

Nous remarquons que pour les bétons B et C, le coefficient de Poisson diminue lorsque la température augmente. En revanche, pour le béton A, il reste constant.

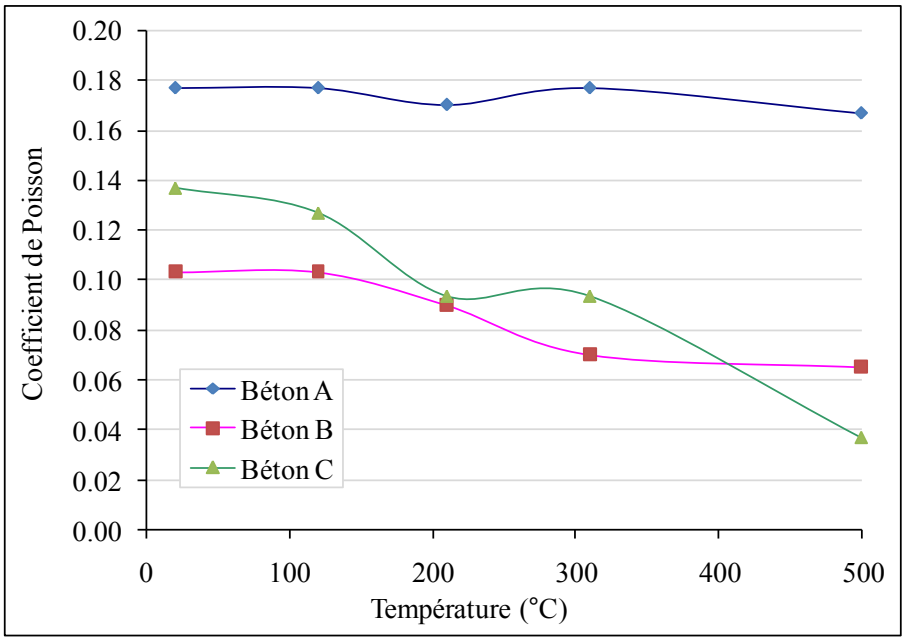


Fig. 58 : Evolution du coefficient de Poisson avec la température.

La Fig. 58 montre de grosses différences entre les trois bétons. Ces différences suscitent quelques interrogations. En effet, les valeurs trouvées pour les bétons B et C semblent un peu faibles, en particulier les valeurs à hautes températures. En effet, les valeurs généralement rencontrées dans la littérature sont de l'ordre de 0,2 [AUVRAY, 2003 ; THUMMEN, 2004. TEISSIER-DOYEN, 2003].

Les valeurs du coefficient obtenues par la méthode dynamique dépendent d'une part de la fréquence de résonance du matériau pour une sollicitation donnée mais également des dimensions de l'échantillon. La Fig. 59 montre une vue d'un échantillon des bétons B et C utilisé pour déterminer le coefficient de Poisson à l'aide de la méthode dynamique. Nous remarquons très nettement que les bords de l'éprouvette sont fortement endommagés et par conséquent les dimensions de celle-ci ne peuvent pas être mesurées très précisément. Les résultats du coefficient de Poisson ainsi obtenus sont fortement entachés d'erreur.

Il faut donc émettre une réserve sur les valeurs du coefficient de Poisson et plus particulièrement lors de leur utilisation dans la modélisation future. Pour celle-ci, nous utiliserons plutôt des valeurs rencontrées dans la littérature.

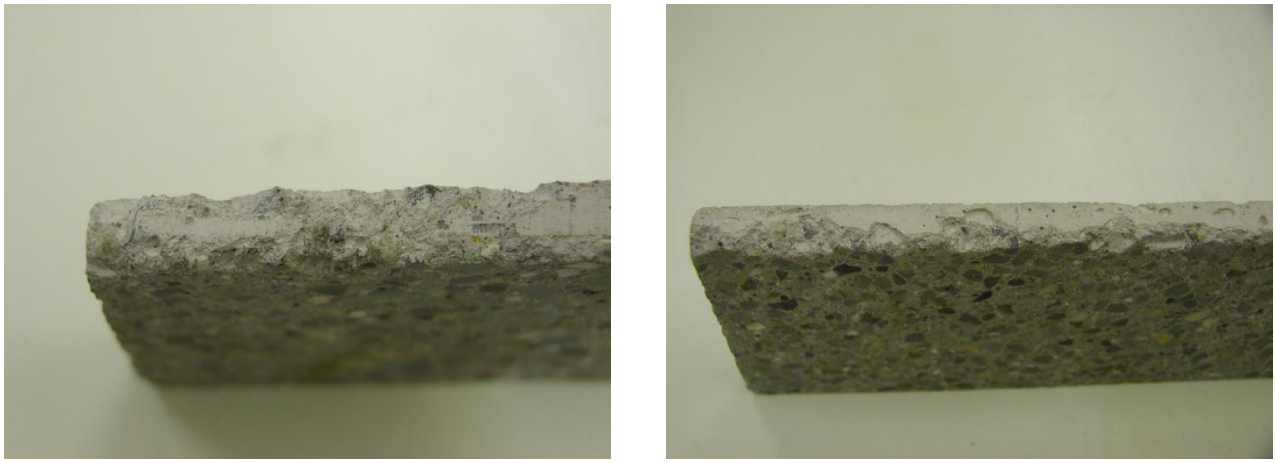


Fig. 59 : Vue d'un échantillon de béton B et C utilisé pour la détermination du coefficient de Poisson

3.2.7 Dilatation thermique

Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées suivant deux méthodes et donc deux normes différentes : dilatation sous faible charge (NF EN 993-19) et dilatation thermique (NF EN 821-1). Ces deux méthodes se différencient essentiellement par la taille des échantillons employés. En effet, la mesure de dilatation sous faible charge (NF EN 993-19) s'effectue sur des éprouvettes cylindriques de diamètre et hauteur 50 mm percées d'un trou central de 12 mm de diamètre alors que l'autre méthode (NF EN 821-1) préconise des éprouvettes parallélépipédiques de dimension 5 x 5x 50 mm^3. Dans les deux cas de figure, les échantillons employés n'ont subi aucun traitement thermique avant essai.

3.2.7.1 Dilatation thermique (NF EN 821-1)

Dans la plage de température où les essais ont été réalisés, le liant subit de nombreuses transformations. En analyse dilatométrique, ces transformations se traduisent par un retrait irréversible. Ce retrait dépend de la nature et de la quantité de liant hydraulique présent dans le réfractaire. Il apparaît dans la plage de température comprise entre 150°C et 300°C.

La Fig. 60 met en évidence la différence de comportement dilatomètrique en fonction de la quantité de liant (ciment). En effet, le béton B (courbe rose) possède la quantité de ciment la plus faible (~2%) et ainsi il subit le plus petit retrait (0,08%). Les deux autres bétons possèdent des quantités de ciment plus importantes, respectivement 4 et 6%, ils subissent donc des retraits plus conséquents à savoir 0,10 et à 0,18% (cf. Tableau X).
Ces valeurs peuvent paraître faibles en regard des déformations thermiques globales à haute température (0,9% pour l'alumine à 1000°C). Elles ne doivent cependant pas être négligées. Elles génèrent des contraintes résiduelles de traction suffisantes pour endommager une structure qui subit sa première montée en température.

Tableau X : Récapitulatif du retrait obtenu en dilatation (NF EN 821-1) pour les trois bétons.

Matériau	Retrait (% de la longueur initiale)
Béton A	0,10
Béton B	0,07
Béton C	0,18

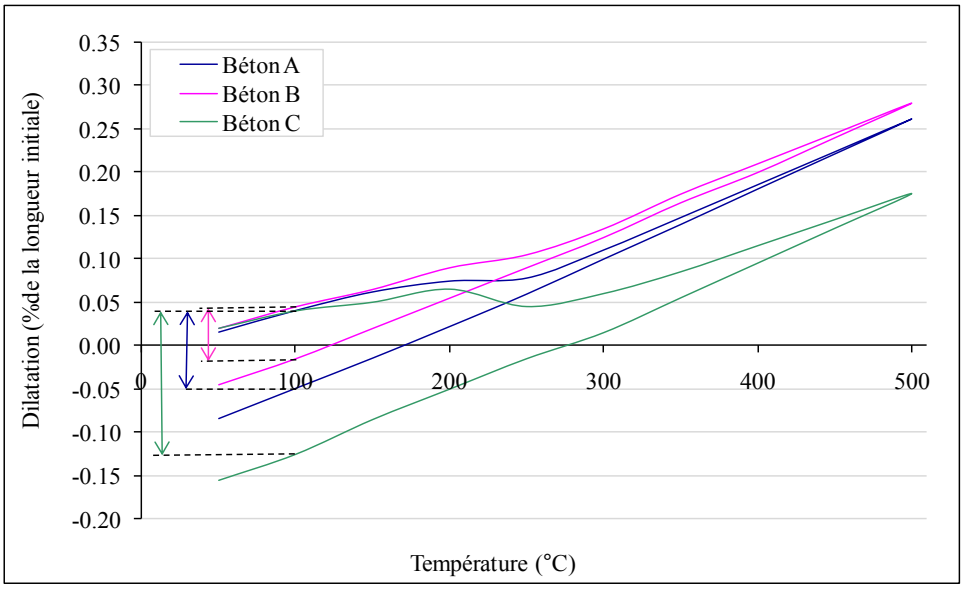


Fig. 60 : Courbe de dilatation thermique suivant la norme NF EN 821-1.

3.2.8 Dilatation sous faible charge (NF EN 993-19)

Les résultats obtenus par dilatation sous faible charge sont similaires à ceux obtenus suivant la norme NF EN 821-1. En effet l'allure des courbes est semblable (cf. Fig. 61). Le Tableau XI récapitule le retrait obtenu en suivant la norme NF EN 993-19 pour chaque béton. Notons que la notion de retrait fonction de la quantité de ciment n'est pas respectée. En effet, dans ce cas de figure, le béton ayant le moins de ciment observe le plus gros retrait.

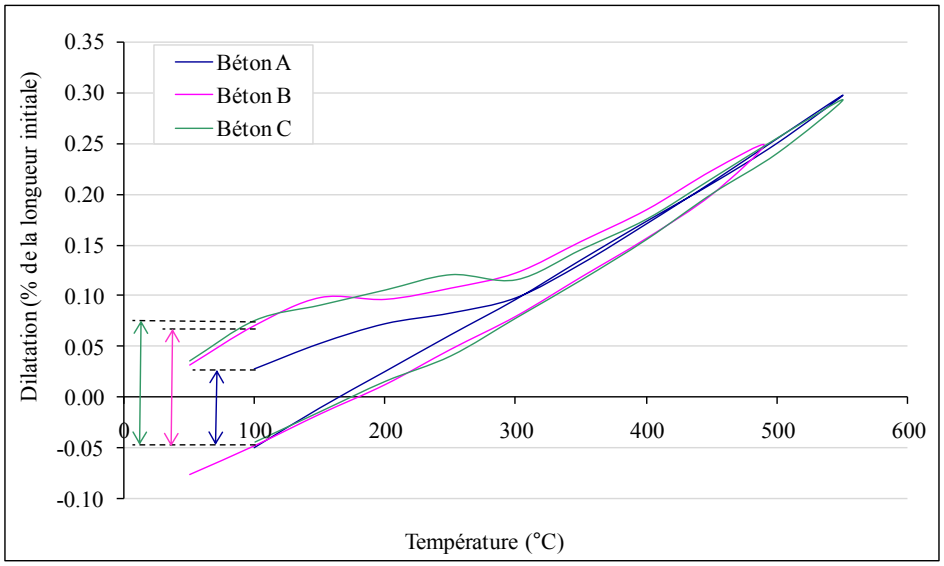


Fig. 61 : Courbe de dilatation thermique suivant la norme NF EN 993-19

La courbe du béton A débute à 100°C car les mesures ont été réalisés dans un dispositif différent. Celui-ci dispose de thermocouples type B qui ne permettent pas de donner de valeurs fiables de température inférieures à 100°C.

Tableau XI : Récapitulatif des retraits obtenus en dilatation sous faible charge pour les trois bétons.

Matériau	Retrait (% de la longueur initiale)
Béton A	0,09
Béton B	0,10
Béton C	0,08

3.2.8.1 Comparaison des deux méthodes

Nous venons de voir, en analysant les courbes, que dans l'ensemble les deux méthodes donnaient des résultats similaires à savoir que l'allure de courbes était similaire.

En revanche, si on s'intéresse aux valeurs de dilatation, on note des disparités. En effet, dans le cas de la dilatation sous faible charge (NF EN 993-19) les trois courbes sont quasiment superposées alors qu'avec l'autre méthode elles sont séparées. Le Tableau XII récapitule les valeurs obtenues pour chaque méthode ainsi que le calcul d'erreur entre les deux. Seul le béton A offre des résultats proches suivant les deux procédés. Pour les deux autres bétons, nous constatons de grosses disparités suivant les deux normes. Ces différences peuvent être attribuées à la taille des échantillons. En effet, pour l'essai de dilatation thermique, les échantillons employés ont une dimension du même ordre de grandeur que les agrégats du matériau alors que pour la dilatation sous faible charge les échantillons sont nettement plus volumineux. Dans ce cas de figure un effet de masse intervient sur la mesure de température car l'éprouvette de grande taille n'est pas homogène en température et donc également sur la mesure de la dilatation.

Tableau XII : Comparatif des résultats de dilatation thermique.

Température (°C)	Béton A			Béton B			Béton C		
	Dilatation	Dilatation sous faible charge	Erreur (%)	Dilatation	Dilatation sous faible charge	Erreur (%)	Dilatation	Dilatation sous faible charge	Erreur (%)
100	0.041	0.028	32.93	0.045	0.071	56.67	0.040	0.075	87.50
150	0.063	0.053	16.00	0.065	0.098	50.38	0.050	0.090	80.00
200	0.075	0.072	4.00	0.090	0.096	6.67	0.065	0.105	61.54
300	0.111	0.098	12.16	0.135	0.122	9.63	0.060	0.115	91.67
500	0.263	0.255	3.05	0.280	0.248	11.61	0.175	0.255	45.71
300	0.101	0.096	4.48	0.125	0.080	36.40	0.015	0.078	416.67
200	0.023	0.025	11.11	0.055	0.013	77.27	-0.050	0.015	130.00
150	-0.014	-0.011	21.43	0.020	-0.017	182.50	-0.085	-0.015	82.35
100	-0.049	-0.050	2.04	-0.015	-0.048	216.67	-0.125	-0.045	64.00

Si nous nous intéressons aux valeurs des retraits obtenus suivant les deux méthodes, nous remarquons également des disparités. Celles-ci sont causées par le dispositif de mesure. L'appareil de dilatation sous faible charge applique une charge de 0,01 MPa sur l'échantillon alors que l'autre dispositif applique une charge de 0,02 MPa. Cette différence de chargement implique les différences de retraits entre les deux méthodes.

4 Discussion

L'évolution des caractéristiques physiques avec la température que nous avons obtenue à l'aide de la campagne d'essais est en accord avec les études déjà réalisées dans le domaine. En effet, les propriétés thermiques et mécaniques comme la conductivité thermique ou le module d'Young diminuent avec la température. Nous constatons que seule la porosité augmente avec les transformations de la microstructure. Ceci s'explique par la réorganisation des grains ou encore par l'apparition de fissures mais également par la disparition de l'eau de constitution lors de la montée en température.

La campagne d'essais que nous avons menée, nous a permis de montrer l'évolution d'une propriété physique, qui n'a pas encore été décrite dans la littérature à notre connaissance, à savoir la perméabilité. L'étude de cette caractéristique, et en particulier son évolution, est importante car elle influence fortement les résultats de la simulation du séchage et plus particulièrement le niveau de pression de vapeur qui peut se développer au sein du matériau lors de son séchage.

Cette série d'essais avait pour but, d'une part, de montrer l'évolution des caractéristiques physiques avec les transformations microstructurales et, d'autre part, de comparer certaines méthodes de caractérisation entre elles.

Dans un premier temps, nous avons comparé les méthodes de détermination de la dilatation. Lorsque nous nous intéressons aux résultats et plus particulièrement aux courbes de dilatation (Fig. 60 et Fig. 61), nous remarquons que celles-ci sont quasiment superposables. Nous notons de légères disparités dans la superposition des courbes pour les basses températures. Cette différence a plusieurs origines :

- l'hétérogénéité du matériau (présence de grains de grande taille) ;
- la différence de méthode de détermination, en particulier, la taille des éprouvettes ;
- la précision des appareils de mesure en particulier à basse température.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux méthodes de détermination du module d'Young. Nous comparons, d'une part la méthode dynamique (fréquence de résonance) et la méthode statique (flexion trois points) et d'autre part la flexion à chaud et la flexion à température ambiante.

Nous constatons que la méthode dynamique donne des valeurs plus élevées que celles obtenues par la méthode statique. Cette différence provient de l'hétérogénéité du matériau étudié et de la différence de comportement en traction et en compression. Lorsque le matériau comporte une bonne cohésion des grains comme pour les céramiques techniques, cette différence n'apparaît pas.

En revanche, nous ne notons pas de différence entre les résultats des essais de flexion à température ambiante et les essais de flexion en température. Les éprouvettes ayant été préalablement cuites aux températures voulues, nous pouvons dire que le refroidissement n'influence pas ou peu les résultats obtenus.

Lors de cette série d'essais, nous avons réalisé des mesures de perméabilité. Dans ce chapitre, nous avons observé uniquement une tendance, à savoir, l'augmentation de la perméabilité avec la température de cuisson, mais également mis en évidence une différence de comportement entre deux bétons comportant des fibres polymère et un béton sans. Une analyse plus détaillée de cette caractéristique fera l'objet du chapitre suivant. Il mettra en évidence différentes manières de définir la perméabilité suivant les conditions expérimentales et il s'attachera à montrer l'influence des fibres polymère sur la perméabilité du béton réfractaire.

La campagne d'essais menée, avait également pour but d'alimenter les modèles mathématiques employés par la suite. Il nous a donc été possible, à la suite des différents essais, de définir une relation entre chaque propriété et la température de transformation microstructurale. Toutefois, certaines valeurs semblent peu réalistes au vu des valeurs trouvées dans la littérature. Plus particulièrement les valeurs de coefficient de Poisson, que nous obtenons, sont trop incertaines pour être employées. Nous utiliserons donc celles trouvées dans la littérature.

Chapitre 3:
La Perméabilité
des Bétons Réfractaires

Chapitre 3:
La perméabilité des bétons réfractaires

1ère Partie : Perméabilité des bétons réfractaires en l'absence de fibres

1 DEFINITION DE LA PERMEABILITE 74

1.1 Loi de Darcy 74

1.2 Loi de Forchheimer 75

1.3 Loi de Klinkenberg 77

1.4 Comparaison des équations 78

2 ETAT DE L'ART 80

3 PROCEDURE EXPERIMENTALE 81

3.1 Appareillage 81

3.2 Méthode 82

4 RESULTATS ET DISCUSSION 82

2ème Partie : Effet d'un ajout de fibres sur la perméabilité des bétons réfractaires

1 ÉTAT DE L'ART 86

2 PROCEDURE EXPERIMENTALE 89

2.1 Matériel et méthode 89

2.2 Résultats 89

3 MODELISATION 91

3.1 Inclusion ellipsoïdale 92

3.2 Théorie de Maxwell 93

3.3 Théorie self-consistant 94

3.4 Modèle de Bruggeman 96

3.5 Comportement asymptotique pour des fibres très courtes ou très longues 97

3.6 Application au cas des réfractaires 97

3.7 Application aux résultats expérimentaux 102

4 DISCUSSION 109

La perméabilité est un paramètre important dans la mise en œuvre des bétons réfractaires. Elle renseigne sur la capacité à évacuer l'eau de constitution lors du séchage ou du frittage. En effet un faible niveau de perméabilité peut retenir le fluide concerné : l'eau.

On se propose d'étudier les phénomènes qui modifient la perméabilité. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la définition, la modélisation et la mesure de la perméabilité aux gaz des réfractaires et dans un second temps nous regarderons les modifications engendrées par les composants du matériau et plus particulièrement par l'ajout de fibres polymère, ainsi que l'effet de celles-ci sur le séchage.

1ère Partie : Perméabilité des bétons réfractaires en l'absence de fibres

1 Définition de la perméabilité

La perméabilité intrinsèque homogène dimensionnellement au carré d'une longueur est une propriété strictement géométrique de la microstructure du milieu poreux. Elle peut être présentée de différentes manières. Généralement, elle est obtenue en évaluant le débit du fluide traversant en fonction de la chute de pression dans un matériau.

1.1 Loi de Darcy

La modélisation de la perméabilité a commencé avec Darcy en 1856 [DARCY, 1856] qui propose une relation empirique qui détermine la résistance à l'écoulement d'un fluide à basse vitesse à travers un milieu poreux granulaire homogène. La relation est une équation différentielle qui s'écrit :

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K_1} v_s \qquad (3.1)$$

Cette relation met en évidence le gradient de pression $\left(\frac{dP}{dx}\right)$ au long d'un matériau en fonction des conditions du fluide (v_s débit volumique du fluide par unité de surface de milieu poreux et μ viscosité dynamique). K_1 est une constante pour un milieu poreux donné qui se nomme :

- perméabilité de Darcy ;
- coefficient de perméabilité ;
- perméabilité intrinsèque.

Si on intègre l'équation (3.1) pour un fluide incompressible à viscosité dynamique constante, le long d'un milieu de longueur L, on arrive alors à :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P_i - P_0}{L} = \frac{\mu}{K_1} v_s \qquad (3.2)$$

avec P_i la pression d'entrée et P_0 la pression de sortie.

Supposons un fluide compressible, de viscosité constante ($\mu = cte$) et régi par la loi des gaz parfaits. La quantité qui est conservée dans le déplacement du fluide est le débit massique ρv_s, l'équation (3.2) devient alors :

$$\frac{P_i^2 - P_0^2}{2\,P\,L} = \frac{\mu}{K_1} v_s \tag{3.3}$$

avec P la pression à laquelle la vitesse du fluide est obtenue.

Du fait de sa simplicité, la loi de Darcy est l'équation principale pour décrire la perméabilité des réfractaires.

1.2 Loi de Forchheimer

1.2.1 Mise en place du modèle

Lorsqu'on augmente la vitesse de l'écoulement, la relation de proportionnalité entre vitesse et gradient de pression n'est plus rigoureusement exacte. A vitesse plus élevée, les effets d'inertie de l'écoulement deviennent importants, notamment dus aux variations de la section de passage et aux changements de direction de l'écoulement. Dès lors, les termes quadratiques des équations du mouvement doivent être pris en compte.

A la place de la relation de Kozeny-Carman, valable dans les mêmes conditions d'écoulement que l'équation de Darcy et pour un lit de billes sphériques de diamètre d_P, on obtient :

$$\frac{\Delta P}{L} = 180 \frac{\mu}{d_P^{\,2}} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} v_s \tag{3.4}$$

pour les vitesses élevées il faut recourir à la relation de Burke-Plummer [BIRD, 1960] :

$$\frac{\Delta P}{L} = 1{,}8 \frac{\rho}{d_P} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} v_s^{\,2} \tag{3.5}$$

où ε représente la porosité du milieu.

Pour obtenir une équation valable dans tous les cas, on peut se contenter d'ajouter les deux contributions à la perte de charge au travers du milieu. Soit :

$$\frac{\Delta P}{L} = 180 \frac{\mu}{d_P^{\,2}} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} v_s + 1{,}8 \frac{\rho}{d_P} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} v_s^{\,2} \tag{3.6}$$

ce résultat constitue la relation d'Ergun [ERGUN, 1952].

Si on généralise cette relation à un fluide incompressible à viscosité constante l'équation (3.2) devient alors :

$$\frac{P_i - P_0}{L} = \frac{\mu}{K_1} v_s + \frac{\rho}{K_2} v_s^{\,2} \tag{3.7}$$

Dans le cas d'un fluide compressible, de viscosité constante ($\mu = cte$) et régi par la loi des gaz parfaits, l'équation (3.3) devient ainsi:

$$\frac{P_i^2 - P_0^2}{2\,P\,L} = \frac{\mu}{K_1} v_s + \frac{\rho}{K_2} v_s^{\,2} \tag{3.8}$$

Ces équations sont connues sous le nom de relations de Forchheimer. Le premier terme représente la résistance à l'écoulement du fluide par frottement et le deuxième terme représente les inerties et les turbulences. Elles ont été validées expérimentalement pour un grand nombre de vitesses à travers une grande variété de milieux.

1.2.2 Validité du modèle

Nous allons maintenant nous intéresser à l'importance du terme non linéaire et voir s'il peut être abandonné ou non. En d'autres termes, dans quel cas la loi de Darcy, seule, suffit pour décrire des résultats expérimentaux et k_1 suffit pour exprimer la perméabilité.

Pour cela, on considère un nombre sans dimension, le nombre de Forchheimer (Fo) :

$$\mathrm{Fo} = \frac{\rho\, v_s}{\mu}\left[\frac{K_1}{K_2}\right] \tag{3.9}$$

Il représente le rapport entre le terme non linéaire et le terme linéaire (Darcy) de l'équation (3.8). Il peut être assimilé à un nombre de Reynolds où la longueur caractéristique est fournie par le rapport $\frac{K_1}{K_2}$.

Afin d'évaluer la différence entre les chutes de pressions données par les lois de Darcy et de Forchheimer, on définit l'écart :

$$\mathrm{Ecart} = \frac{\Delta P_{\mathrm{Forch.}} - \Delta P_{\mathrm{Darcy}}}{\Delta P_{\mathrm{Forch.}}} = \left[\frac{\mathrm{Fo}}{1+\mathrm{Fo}}\right] \tag{3.10}$$

Il en ressort que si $\mathrm{Fo} << 1$, Forchheimer peut être réduit à la loi de Darcy et le terme quadratique peut donc être négligé. En d'autres termes, si on a de fortes vitesses de fluide dans le milieu, il faut tenir compte du terme quadratique de Forchheimer.

Il serait intéressant de donner la validité des effets Forchheimer en fonction de la perméabilité. Pour cela, nous allons lier le nombre de Reynolds Re à la perméabilité, c'est-à-dire exprimer la vitesse du fluide v_s et le diamètre des pores d_P en fonction de la perméabilité. Pour cela, nous utilisons la relation d'Ergun (6).

A partir de la relation de Kozeny-Carman (4), nous déterminons le diamètre des pores en fonction de la perméabilité puis avec la loi de Darcy, on exprime également le débit volumique en fonction de la perméabilité. De ces deux relations, nous arrivons à :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\, K_1\, \Delta P}{\mu^2\, L}\sqrt{\frac{(1-\varepsilon)^2\, K_1}{180\,\varepsilon^3}} \tag{3.11}$$

Si nous appliquons cette relation à un échantillon de matériau réfractaire de longueur 50 mm, de diamètre 50 mm, de porosité 10%, traversé par de l'air sous une différence de pression de 2 bars, il ressort que les conditions de Forchheimer ($\mathrm{Re} > 1$) ne sont vérifiées que pour des perméabilités supérieures à 10^{-13} m².

Le deuxième terme de la loi d'Ergun (6) nous renseigne sur l'ordre de grandeur du second paramètre K_2 de l'équation de Forchheimer. En effet en retranscrivant celui-ci, on arrive à l'expression :

$$K_2 = \frac{d_P\ \varepsilon^3}{1{,}8\,(1-\varepsilon)} \tag{3.12}$$

Il en ressort alors que le paramètre est du même ordre de grandeur (dans le cas de faible porosité) que le diamètre des pores. Cette remarque est en contradiction avec les résultats d'Innocenti et al. [PADO, 1999] (cf. Tableau XIII). En effet, il obtient $K_2 = 1{,}73.10^{-15}$ m pour un diamètre de pore $d_P = 0{,}11.10^{-6}$ m. Cette constatation montre que la loi de Forchheimer ne peut pas s'appliquer dans tous les cas de figure et qu'il faut donc penser à d'autres phénomènes en particulier à l'effet Klinkenberg.

1.3 Loi de Klinkenberg

1.3.1 Mise en place du modèle

Les bétons sont des milieux poreux relativement denses affichant de très faibles niveaux de perméabilité, généralement comprise entre 10^{-17} et 10^{-15} m². Plusieurs études rapportent des différences de perméabilité entre des expériences conduites avec du gaz ou un liquide. La raison de cette différence a été étudiée, en 1941, par Klinkenberg, qui a conduit des essais pour estimer le flux de pétrole et de gaz dans le sol. La différence est expliquée par le glissement du gaz : à la paroi des pores, la condition d'adhérence n'est plus vérifiée quand les interactions molécules-paroi dominent les intéractions molécules-molécules. Par conséquent, la quantité de gaz qui s'écoule à travers un capillaire est plus grande que celle prévue par la formule de Poiseuille. Pour tenir compte de ces effets, Klinkenberg a tiré de ses expériences une relation empirique reliant les coefficients de perméabilité gazeuse et liquide à la pression du gaz :

$$K_{gaz} = K_{liq}\left(1 + \frac{b}{P}\right) \tag{3.13}$$

où b est une constante pour un fluide et un milieu donné.

L'intégration de la relation (3.1), en remplaçant K_l par K_{gaz} de l'équation (3.13), sur les deux faces d'un béton où les pressions sont P_i et P_0 conduit à :

$$\frac{P_i^{\,2} - P_0^{\,2}}{2\,P\,L} = \frac{\mu}{K_{liq}\left(1 + \frac{b}{P_M}\right)} v_s \tag{3.14}$$

où la pression moyenne P_M est donnée par $P_M = \frac{P_i + P_0}{2}$

Klinkenberg démontre qu'en traçant la perméabilité aux gaz en fonction de l'inverse de la pression moyenne on obtient une droite. L'ordonnée à l'origine nous donne la perméabilité aux liquides : K_{liq}. La pente de la droite correspond quant à elle au produit coefficient de glissement par la perméabilité aux liquides bK_{liq}.

Klinkenberg a également prouvé que le facteur de glissement est inversement proportionnel au diamètre des pores selon la relation [TANIKAWA, 2006]:

$$b = \frac{8\,c\,k_B}{\sqrt{2}\,\pi\,d_P^{\,3}} \tag{3.15}$$

avec d_P le diamètre des pores, k_B la constante de Boltzmann ($1{,}3806.10^{-23}$ $J.K^{-1}$) et c une constante.

Pour déterminer à partir de quelle perméabilité K_{liq} l'effet Klinkenberg doit nécessairement être pris en compte fixons nous comme critère :

$$\frac{b}{P_M} = 0{,}25 \tag{3.16}$$

Pour revenir à la perméabilité aux gaz à partir de l'équation (10), il nous faut utiliser une expression de b. Pour cela, nous utilisons la relation de Jones [JONES, 1972] obtenue par régression d'un grand nombre de résultats expérimentaux :

$$b = 1{,}89.10^{-6}\,K_{liq}^{\;-0{,}36} \tag{3.17}$$

Cette relation nous permet ainsi de revenir à $k_{liq.}$ et ensuite nous pouvons exprimer k_{gaz} de la manière suivante :

$$K_{gaz} = \left(1 + \frac{b}{P_M}\right)\left(\frac{b}{1{,}89.10^{-6}}\right)^{-\frac{1}{0{,}36}} \tag{3.18}$$

Avec le critère fixé précédemment et une chute de pression de 2 bars dans le matériau, la relation précédente nous donne une valeur de perméabilité de l'ordre de 10^{-15} m². Nous en concluons alors que les effets Klinkenberg apparaissent pour des perméabilités inférieures à 10^{-15} m².

Les effets Forchheimer devenant importants pour des perméabilités supérieures à 10^{-13} m² et le niveau de perméabilité des bétons étant compris entre 10^{-17} et 10^{-15} m², nous concluons que la mesure de perméabilité pour ceux-ci doit prendre en compte les effets Klinkenberg et non ceux de Forchheimer.

1.4 Comparaison des équations

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la comparaison des deux effets (Forchheimer et Klinkenberg) et plus particulièrement de la chute de pression en fonction de la vitesse du fluide à l'aide d'une représentation graphique dont les données sont issues des travaux de Innoncenti et al. [PADO, 1999]. Dans cet article, les paramètres K_1 et K_2 de Forchheimer ont été determinés à partir de points expérimentaux. De notre côté, nous avons utilisé ces points pour déterminer les paramètres K_{liq} et b de Klinkenberg. Pour cela, nous avons calculé la perméabilité équivalente K_{eq} à partir des mesures de débit et de pression données dans l'article en utilisant la relation de Darcy. Puis à partir de la différence de pression réduite $\left(\frac{P_i^{\,2} - P_0^{\,2}}{2\,P\,L}\right)$, nous avons calculé la pression moyenne P_M en supposant la pression de sortie P_0 égale à la pression atmosphérique (1 bar).

Ensuite, une extrapolation linéaire du tracé de la perméabilité en fonction de l'inverse de la pression moyenne nous a permis de déterminer les paramètres $K_{liq.}$ et b de Klinkenberg. Le Tableau XIII récapitule les données que nous avons utilisées.

Tableau XIII : Données expérimentales exploitées par Innocenti et al. [PADO, 1999].

		Forchheimer		Klinkenberg	
V_s (10^{-5} m.s^{-1})	$(P_i^2 - P_0^2)/2PL$ (MPa/m)	k_1 (10^{-17} m²)	k_2 (10^{-15} m)	k_{liq} (10^{-17} m²)	b (bar)
0.9	1.4	7.36	1.73	1.81	6.05
2.3	4.3				
5.5	14.6				
13.9	43.9				
27.3	105.1				

La Fig. 62 représente l'évolution de la chute de pression en fonction de la vitesse du fluide. La représentation a été obtenue à partir des lois mathématiques issues des deux effets :

- Forchheimer équation (3.8)
- Klinkenberg équation (3.14)

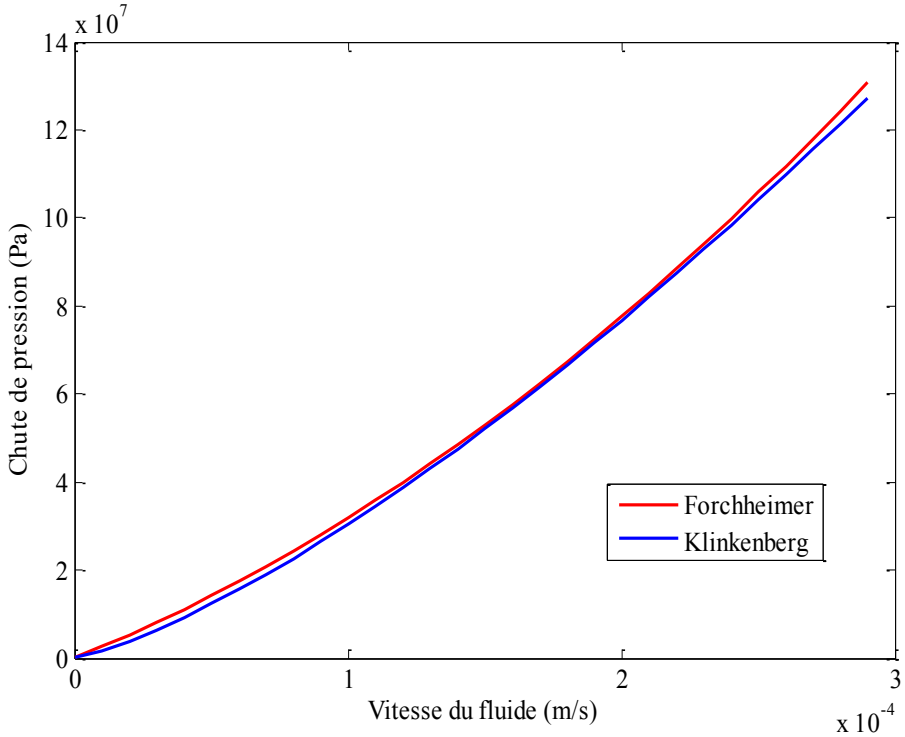


Fig. 62 : Représentation graphique de la chute de pression en fonction de la vitesse du fluide issue des deux effets.

Au vu de cette représentation graphique, on remarque que les courbes se superposent presque parfaitement. Il est donc impossible de différencier les phénomènes avec cette représentation. Il faut donc être très vigilant dans l'identification des phénomènes car il peut y avoir source d'erreur. En effet, suivant que l'on choisit l'une ou l'autre approche, on ne trouve pas la même valeur de la perméabilité. En utilisant une extrapolation par la méthode de Forchheimer, Innocenti et al. [INNOCENTI, 1999] obtiennent une perméabilité $K_1 = 70.10^{-17}$ m². En utilisant les mêmes résultats experimentaux mais en tenant compte des effets Klinkenberg nous obtenons, pour le même paramètre, une valeur de perméabilité de $K_{liq} = 1{,}37.10^{-17}$ m².

Nous venons de mettre en évidence deux effets qui influencent les résultats de la perméabilité en fonction des conditions d'écoulement du fluide. Nous allons maintenant regarder ce qui se passe pour les bétons que nous étudions.

2 Etat de l'art

L'étude de la perméabilité des bétons réfractaires a été largement menée par une équipe brésilienne sous l'égide de V. C. Pandolfelli. Leurs travaux ont permis de proposer différents modèles de représentation de la perméabilité [PADO, 1999 ; SALVINI, 1999 ; INNOCENTI, 1999]. En effet, à partir de données expérimentales obtenues sur différents matériaux réfractaires, ils étudient la représentation de la perméabilité à l'aide des modèles de Forchheimer et de Klinkenberg et mettent l'accent sur l'écart avec les résultats obtenus avec la loi de Darcy, couramment employée. La Fig. 63 met en lumière l'écart entre des résultats obtenus avec la loi de Darcy et ceux prédits par la loi de Forchheimer.

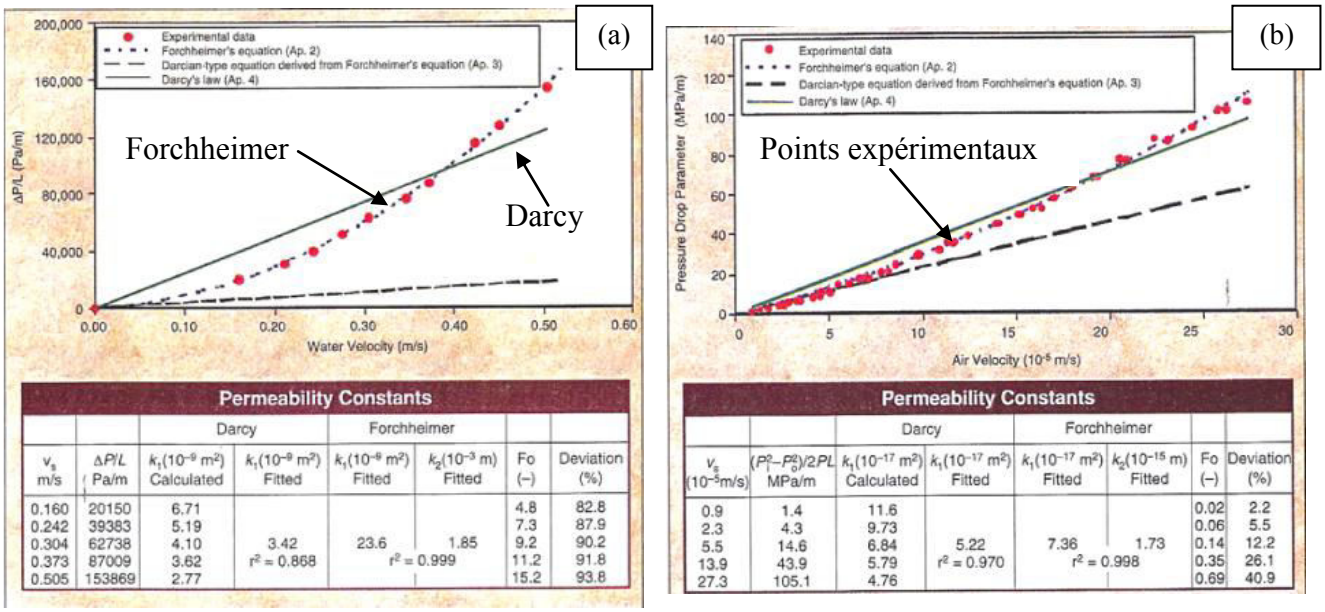


Fig. 63 : Perméabilité obtenue à l'aide de différentes approches pour (a) des filtres céramiques et (b) des bétons réfractaires [PADO, 1999].

Ils concluent que le modèle de Forchheimer, qui prend en compte les effets inertiels, offre une meilleure représentation de la chute de pression gazeuse ou liquide à travers un milieu poreux quel que soit le niveau de perméabilité (cf. Fig. 64). Ils mettent de côté les effets Klinkenberg dans la modélisation d'un flux d'air sous haute pression en considérant les effets inertiels prépondérants et les réservent uniquement dans le cas d'un flux engendré par de très faibles pressions (vide).

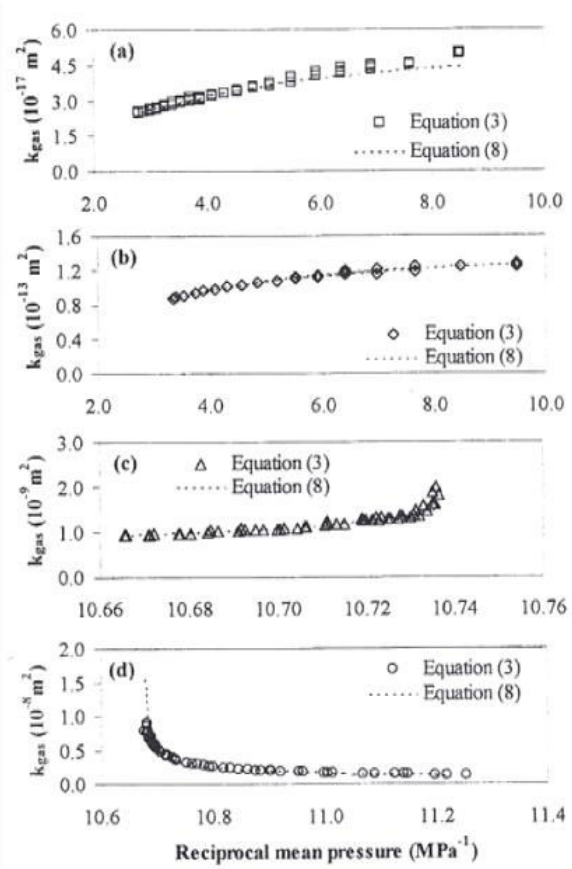


Fig. 64 : Relation entre la perméabilité aux gaz mesurée à l'aide de Darcy et l'inverse de la pression moyenne pour différents matériaux : (a) béton réfractaire A, (b) béton réfractaire B, (c) mousse de gel, (d) filtre en mousse céramique [INNOCENTI, 1999]. Dans la légende, Equation (3.3) désigne les résultats expérimentaux obtenus avec la loi de Darcy et Equation (3.8) désigne la prédiction de Forchheimer.

3 Procédure expérimentale

3.1 Appareillage

La Fig. 65 montre une vue d'ensemble du dispositif, dit "haute pression", de mesure de la perméabilité au gaz. Celui-ci est composé d'une cellule de confinement pouvant résister à des pressions d'entrée allant jusque 20 bars. L'étanchéité latérale de l'éprouvette est assurée par une membrane souple en silicone, pouvant être gonflée à environ 8 bars, appelée contre-pression. Deux manomètres couvrant la gamme de 0 à 20 bars mesurent la pression appliquée en entrée, appelée pression amont. Celle-ci est limitée par la contre-pression. En effet la pression amont ne peut pas dépasser la contre-pression sous peine d'altérer l'étanchéité latérale et ainsi créer des fuites. En sortie de l'éprouvette, on mesure à la fois la pression, appelée pression aval, et le débit du gaz. La gamme de mesure des débits s'étale de 0 à 200 ml/min grâce à trois débitmètres différents. Au vu des caractéristiques du dispositif, il a été établi qu'il permet de mesurer des perméabilités faibles allant jusque 10^{-18} m² en appliquant une pression amont relative de 4 bars pour un débit volumique de 0,15 ml.min^{-1} (valeur minimum mesurable par les débitmètres compte tenu de leur précision).

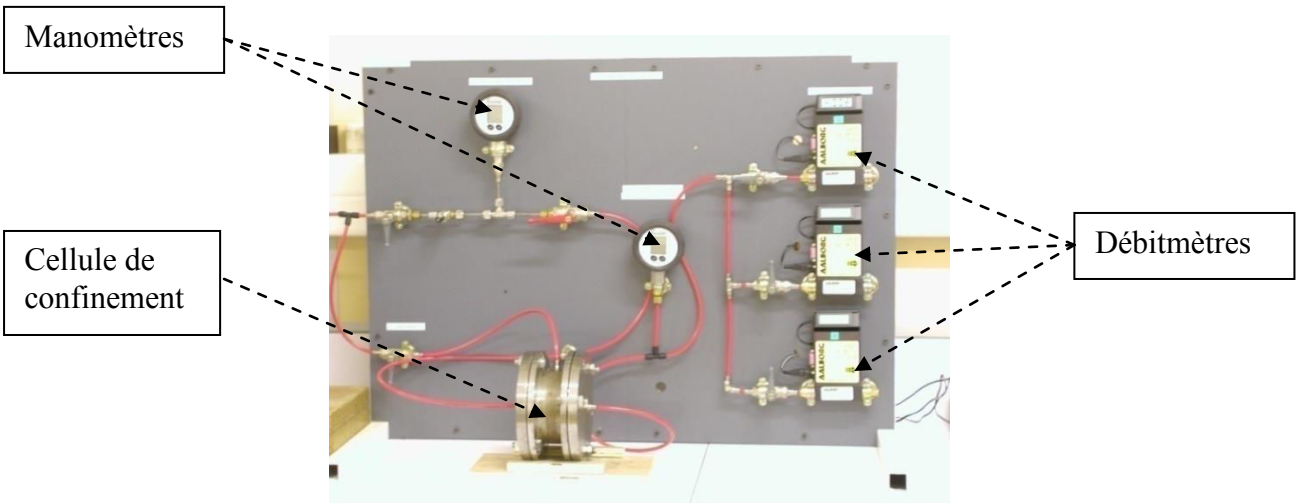


Fig. 65 : Vue d'ensemble du dispositif de mesure de perméabilité aux gaz.

3.2 Méthode

La campagne d'essais que nous avons réalisée nous a permis de collecter un grand nombre de données sur la perméabilité des matériaux étudiés. Ces données seront utilisées ici dans le but d'identifier les différents effets : Forchheimer ou Klinkenberg. Les trois bétons testés ont des niveaux de perméabilité différents et par conséquent des comportements différents.
Les valeurs de chute de pression dans les échantillons ont été obtenues par la méthode traditionnelle en régime permanent (steady-flow technique) dans laquelle le flux d'air est envoyé à travers l'échantillon par une pression positive. Cette technique consiste à maintenir une différence de pression constante entre l'amont et l'aval de l'échantillon et mesurer les pressions d'entrée P_i et de sortie P_0 ainsi que le débit volumique en sortie lorsque le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire lorsque les pressions et le débit ne varient plus (dans notre cas, le temps d'atteinte du régime stationnaire est d'environ 45 min). Dans ce cas de figure, la pression moyenne P_M croît lorsque la vitesse d'air augmente.
Le tableau résume les différentes données obtenues pour des matériaux cuits 24h à 500°C.

Tableau XIV : Récapitulatif des données de perméabilité.

Matériaux	Pression Amont P_i (kPa)	Inverse de la Pression Moyenne $1/P_M$ (kPa^{-1})	Débit Volumique Q_v ($m^3 \cdot s^{-1}$)	Débit Volumique par unité de Surface v_s ($m.s^{-1}$)	Perméabilité de Darcy k_1 (m²)
Béton A	206 - 439	0,065 - 0,037	$6{,}67.10^{-8}$ - $2{,}35.10^{-7}$	$3{,}45.10^{-5}$ - $1{,}22.10^{-4}$	$1{,}89.10^{-16}$ - $1{,}19.10^{-16}$
Béton B	265 - 479	0,055 - 0,035	$8{,}83.10^{-8}$ - $2{,}45.10^{-7}$	$4{,}58.10^{-5}$ - $1{,}27.10^{-4}$	$1{,}43.10^{-16}$ - $1{,}09.10^{-16}$
Béton C	173 - 485	0,074 - 0,034	$2{,}08.10^{-7}$ - $1{,}84.10^{-6}$	$1{,}08.10^{-4}$ - $9{,}55.10^{-4}$	$9{,}88.10^{-16}$ - $7{,}79.10^{-16}$

4 Résultats et discussion

La Fig. 66 représente la dépendance de la perméabilité aux gaz K_{gaz} en fonction de l'inverse de la pression moyenne $1/P_M$ pour les matériaux étudiés. Malgré les diverses formes affichées par les courbes, le modèle de Klinkenberg (équation (3.13)) fournit une très bonne prédiction des variations mesurées de K_{gaz} avec $1/P_M$.

Les courbes affichent des tendances similaires à celles proposées par Klinkenberg en raison du niveau de perméabilité concerné (10^{-16} m²). Les valeurs de K_{liq} et du facteur de glissement b obtenues à l'aide du lissage par le modèle de Klinkenberg sont synthétisées dans le Tableau XV.
Les résultats expérimentaux montrent une diminution de la perméabilité avec une augmentation de la pression moyenne. Ce comportement démontre alors que K_{gaz} dépend directement de la variation de P_M dans les essais de perméabilité, comme le propose l'équation (3.13).

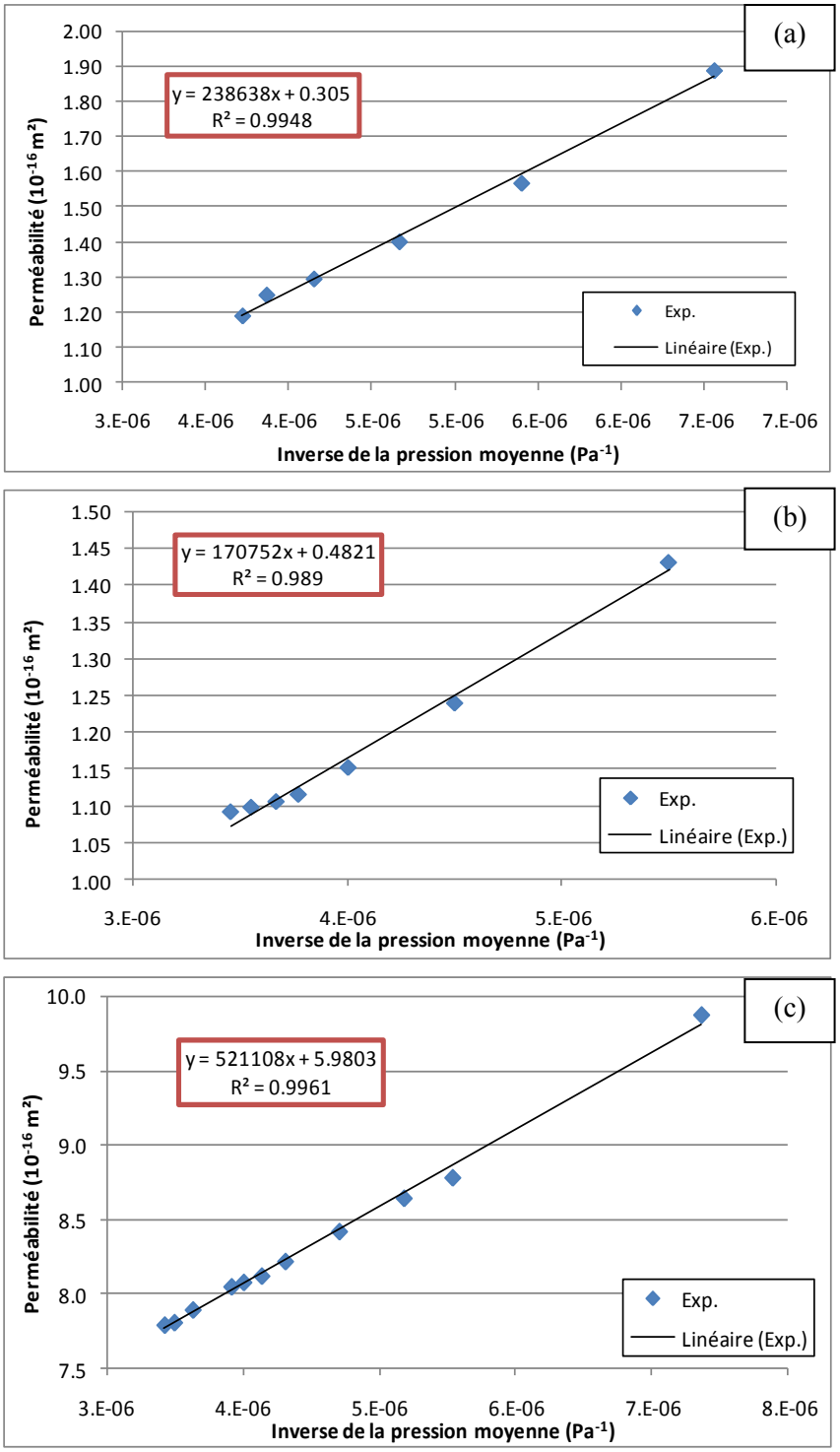


Fig. 66 : Relation entre k_1 de la loi de Darcy et l'inverse de la pression moyenne $1/P_M$ pour les différents matériaux : (a) béton A (PLASTIL 9906) ; (b) béton B (PLASTIL 3050) et (c) béton C (PLASTIL 2840).

Tableau XV : Récapitulatif des résultats expérimentaux

Matériau	K_{liq} (m²)	Facteur de glissement b (bar)	Facteur de glissement b de Jones (bar)
Béton A	3.05E-17	7.83	1.67
Béton B	4.82E-17	3.54	1.41
Béton C	9.98E-16	8.71	5.71

Les valeurs de K_{liq} ainsi obtenues sont sensiblement inférieures à celles obtenues pour la constante de Darcy K_l. Cette constatation va dans le sens des travaux de Klinkenberg qui constate une différence entre la perméabilité aux liquides et celle aux gaz.

L'extrapolation que nous avons réalisée nous donne un facteur de glissement de Klinkenberg de l'ordre de grandeur de quelques bars. Afin de savoir si cela est correct ou du moins si l'ordre de grandeur est bon, nous avons calculé le facteur de glissement à l'aide de la formule (3.17) mise en place par Jones [JONES, 1972].

Pour obtenir cette relation, Jones a collecté 100 résultats expérimentaux obtenus pour divers matériaux avec des valeurs différentes valeurs de perméabilité. A partir de ces données, il a tracé le facteur de glissement b en fonction de la perméabilité K_{liq}, puis a effectué une régression linéaire (cf. Fig. 67).

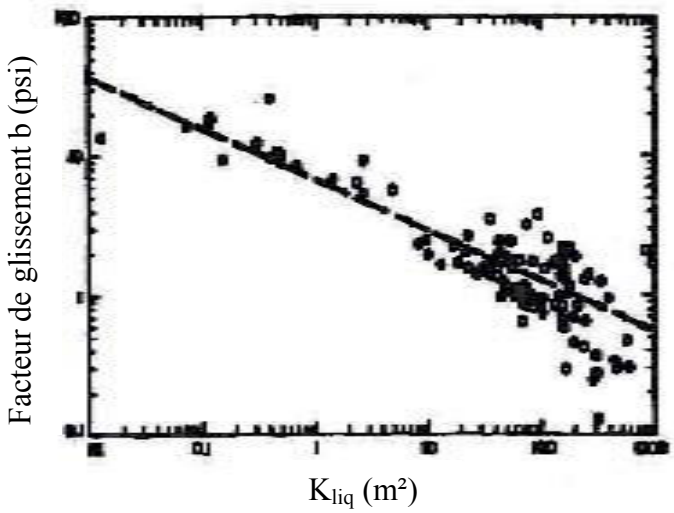


Fig. 67: Corrélation entre le coefficient de glissement de Klinkenberg et la perméabilité [JONES, 1972].

Le Tableau XV montre que les valeurs de b obtenues par l'équation de Jones sont inférieures à celles que nous avons calculées par l'extrapolation mais nous donne le même ordre de grandeur. Il faut cependant se détacher un peu de l'extrapolation de Jones car elle provient de données extrêmement dispersées comme le montre la Fig. 67 et donc se contenter de l'ordre de grandeur et non de la valeur trouvée. Dans ces conditions, les valeurs de b que nous obtenons par extrapolation ne sont pas incohérentes.

De manière à tester l'influence d'éventuels effets inertiels pour expliquer la déviation par rapport à la loi de Darcy, le Tableau XVI donne pour les trois bétons une évaluation du nombre de Reynolds particulaire. Celui-ci a été calculé à l'aide de la relation $Re = \frac{\rho v_s}{\mu} d_P$ et des données expérimentales. Le diamètre des pores employé pour le calcul est le diamètre moyen mesuré par porosimétrie mercure lors de la campagne d'essais (cf. Chapitre 2).

Tableau XVI : Données permettant de calculer le nombre de Reynolds

Béton A			Béton B			Béton C		
d_p (m)	v_s ($m.s^{-1}$)	Re	d_p (m)	v_s ($m.s^{-1}$)	Re	d_p (m)	v_s ($m.s^{-1}$)	Re
	3.45E-05	1.60E-07		4.58E-05	3.01E-07		1.08E-04	3.92E-06
	5.61E-05	2.61E-07		7.17E-05	4.71E-07		2.82E-04	1.02E-05
	7.77E-05	3.61E-07		9.16E-05	6.02E-07		3.41E-04	1.24E-05
	9.93E-05	4.61E-07		1.04E-04	6.82E-07		4.41E-04	1.60E-05
	1.16E-04	5.38E-07		1.11E-04	7.27E-07		5.51E-04	2.00E-05
7.00E-08	1.22E-04	5.66E-07	9.90E-08	1.19E-04	7.84E-07	5.47E-07	6.10E-04	2.21E-05
				1.27E-04	8.35E-07		6.62E-04	2.40E-05
							7.00E-04	2.54E-05
							8.33E-04	3.03E-05
							9.09E-04	3.30E-05
							9.55E-04	3.47E-05

Il en ressort que le nombre de Reynolds ainsi obtenu est très nettement inférieur à 1 (de l'ordre de 10^{-7}) et que par conséquent les effets inertiels invoqués par Forchheimer ne rentrent pas en compte dans le calcul de la perméabilité.

Si les très faibles valeurs constatées du nombre de Reynolds particulaire (~ 10^{-7}) ne permettent pas d'expliquer la déviation par rapport à la loi de Darcy par des effets inertiels, la principale cause de variation de la perméabilité dans les différentes expériences vient donc de la dépendance de la perméabilité gazeuse avec la pression du gaz due à l'effet Klinkenberg. L'usage de K_{gaz}, K_{liq} et b est la représentation physiquement pertinente de la chute de pression au travers des milieux poreux étudiés.

2ème Partie : Effet d'un ajout de fibres sur la perméabilité des bétons réfractaires

L'étape de séchage consiste à évacuer l'eau de constitution du béton. Pour faciliter le départ de l'eau, les fabricants de béton ajoutent des fibres organiques. Celles-ci disparaissent par fusion lorsque la température augmente, créant ainsi des canaux facilitant la circulation de l'eau à l'intérieur du matériau.

1 État de l'art

Pandolfelli et al. ont également travaillé sur l'influence d'un ajout de fibres organiques sur la perméabilité [ISAAC ; 2003 ; SALOMAO, 2003 ; SALOMAO, 2006 ; SALOMAO, 2007]. En effet, de manière expérimentale, ils ont montré l'influence de la longueur et du diamètre des fibres sur la perméabilité. Les fibres qu'ils ont ajoutées (environ 0,09 wt%) sont en polypropylène. Leurs essais ont été menés sur un béton de leur fabrication. C'est un béton autocoulable avec une teneur en alumine de 98 % en masse, une proportion de ciment de 2 % en masse auquel sont ajoutés 4,12 % d'eau en masse. Les essais qui ont été réalisés sont des mesures de perméabilité à température ambiante avant et après cuisson des échantillons mais aussi des mesures en température. Les essais en température consistent à appliquer une chute de pression constante dans l'éprouvette et à mesurer le flux d'air en sortie, le tout en faisant varier la température de l'échantillon.

Ils démontrent ainsi que la présence de fibres n'influe pas ou peu sur la perméabilité à basse température mais, en revanche, accroît celle-ci après cuisson comme le montre la Fig. 68.

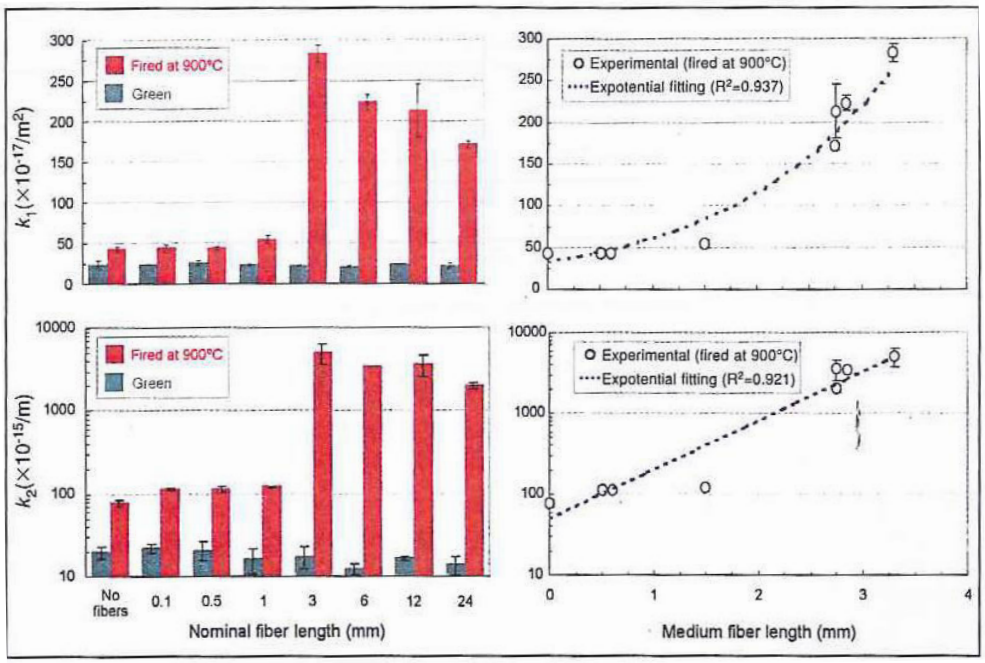


Fig. 68 : Evolution de la perméabilité avec la longueur des fibres [SALOMAO, 2003].

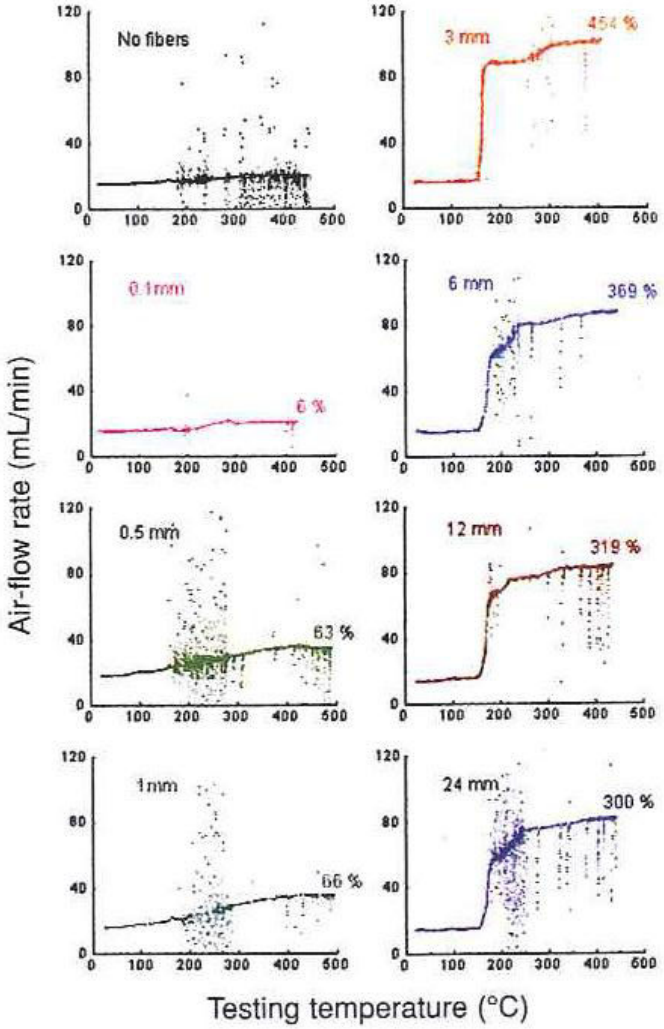


Fig. 69: Evolution du débit en sortie la température et longueur des fibres pour un gradient de pression fixé [SALOMAO, 2003].

La Fig. 69 met en évidence que pour de petites longueurs de fibres (0.1 ; 0.5 ou encore 1 mm) leur fusion fait peu croître la perméabilité. De plus, elle montre qu'au-delà d'une certaine longueur de fibres, leur fusion engendre le même niveau de perméabilité. En effet, pour une longueur supérieure à 6 mm, le flux d'air en sortie reste le même après fusion de fibres, à savoir environ 80 $ml.min^{-1}$. En d'autres termes, ils démontrent qu'il existe une longueur de fibre qui permet d'obtenir un maximum de perméabilité après fusion sans être détériorée lors du malaxage de mise en œuvre. Cette longueur est 3 mm car elle offre le maximum d'augmentation de perméabilité après fusion des fibres. D'après eux, cette longueur génère le plus grand nombre de chemins perméables issus de la mise en relation des pores et des passages déjà présents dans la structure avec ceux laissés libres par la disparition des fibres (cf. Fig. 70). Cette figure montre aussi que si les fibres sont trop petites, elles ont tendance à constituer des paquets dispersés et que si elles sont trop grandes elles sont très détériorées lors du malaxage.

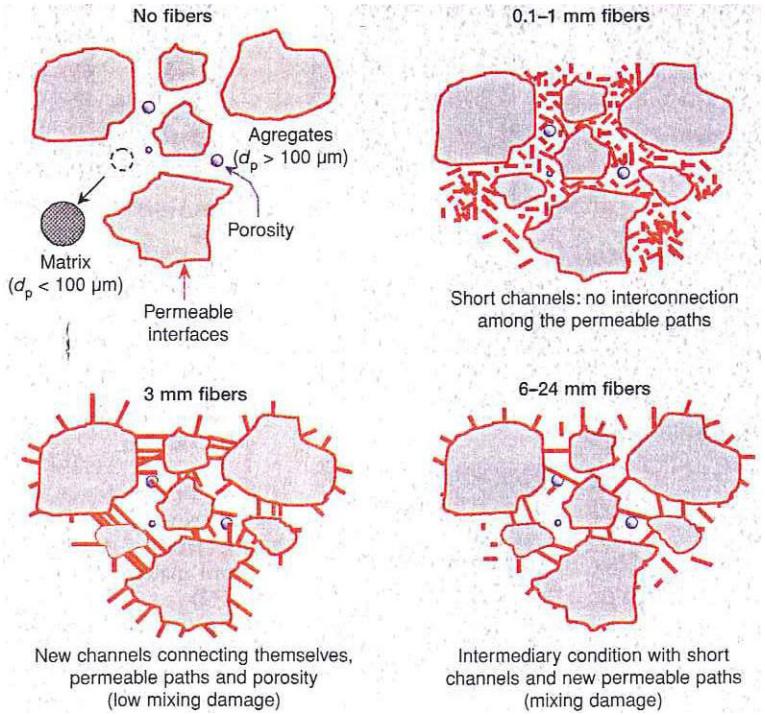


Fig. 70 : Mécanisme d'augmentation de la perméabilité par ajout de fibres d'après [SALOMAO, 2003].

Pandolfelli et al. ont également mené des essais suivant le même mode opératoire (gradient de pression constant dans l'échantillon) pour déterminer l'influence du diamètre des fibres sur la perméabilité. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'augmentation de celui-ci n'accroît pas la valeur de la perméabilité mais a plutôt l'effet inverse comme le montre la Fig. 71. Sur celle-ci, Pandolfelli et al. montrent que si l'augmentation du diamètre de fibres n'affecte pas la perméabilité à basse température, après cuisson, elle fait diminuer la valeur de la perméabilité. Ceci s'explique par le fait que malgré la longueur suffisante des fibres, pour une proportion de fibres donnée, l'augmentation de leur diamètre diminue le nombre de canaux et cela ne suffit pas à créer un réseau optimum (cf. Fig. 70 et Fig. 71).

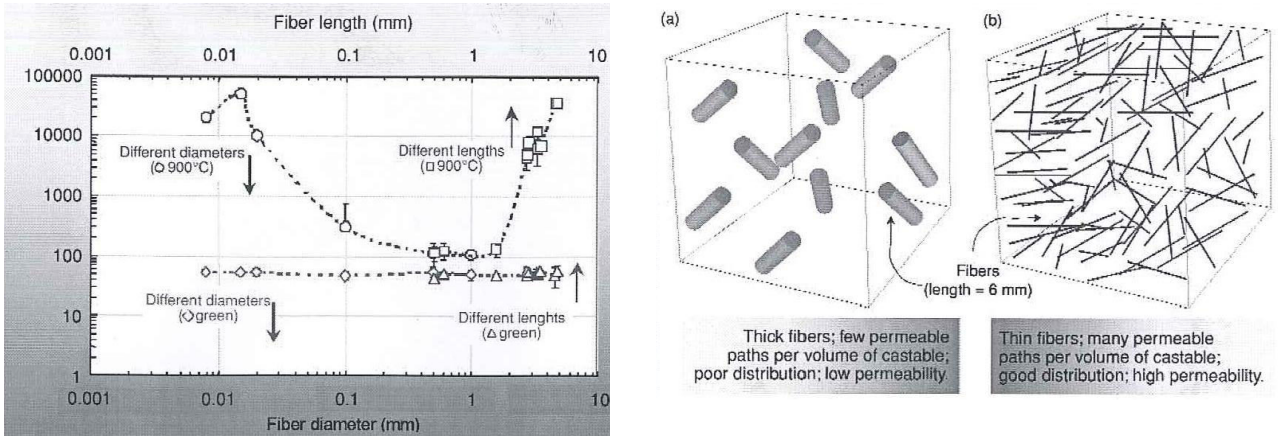


Fig. 71 : Influence du diamètre des fibres sur la perméabilité et sur la répartition de celles-ci [SALOMAO, 2006]

Nous venons de voir que la présence de fibres affecte la perméabilité. D'un point de vue modélisation, une fibre n'est rien d'autre qu'une inclusion dans une matrice. Nous allons donc nous intéresser à l'évaluation de la modification de la perméabilité par une inclusion que nous appliquerons ensuite dans le cadre des réfractaires et des fibres de polypropylène.

2 Procédure expérimentale

2.1 Matériel et méthode

Cette partie expérimentale consiste à mesurer à l'aide du dispositif décrit plus haut, la perméabilité d'un béton réfractaire pour lequel nous avons fait varier la proportion de fibres. Nous avons utilisé la base du béton C (PLASTIL 2840) pour lequel, les quantités de fibres ajoutées sont : 0, 0.05, 0.1 et 0.2% en masse. Afin d'identifier l'influence de la présence de fibres sur la perméabilité, nous avons réalisé les essais après cuisson à différents niveaux de température (80, 120, 160, 200 et 400°C). Le critère de fin de cuisson est la masse de l'échantillon, en effet la cuisson est arrêtée lorsque la masse des échantillons ne varie plus.

2.2 Résultats

Le niveau de perméabilité (10^{-16} m²) des échantillons testés implique que les effets Klinkenberg sont importants. Les différences de pression employées pour effectuer les mesures étant faibles, les valeurs de $k_{liq.}$ et du facteur de glissement b obtenues à l'aide de l'extrapolation selon la méthode de Klinkenberg sont fortement biaisés. Pour s'affranchir des erreurs sur la détermination de K_{liq}, nous interpolons la valeur de la perméabilité pour une valeur de référence de la pression moyenne $P_M = 2\,\text{bars}$.

La Fig. 72 montre l'évolution de la perméabilité interpolée au cours des différents stades de cuisson des échantillons. Nous remarquons que celle-ci augmente régulièrement tout au long des différentes étapes même pour le béton sans fibre (courbe noire). Notons une forte augmentation entre 120 et 180°C sur les courbes en échelle logarithmique. Cette augmentation progressive est liée à deux phénomènes. L'élévation de température favorise, d'une part, les retraits de la phase cimentaire liés aux transformations physico-chimiques de celle-ci et, d'autre part, la disparition des fibres par fusion. Afin de différencier et de montrer l'impact des deux effets, température et fibres, nous avons analysé les perméabilités réduites, d'une part, par rapport aux valeurs à 120°C et, d'autre part, par rapport à celles du béton sans fibre.

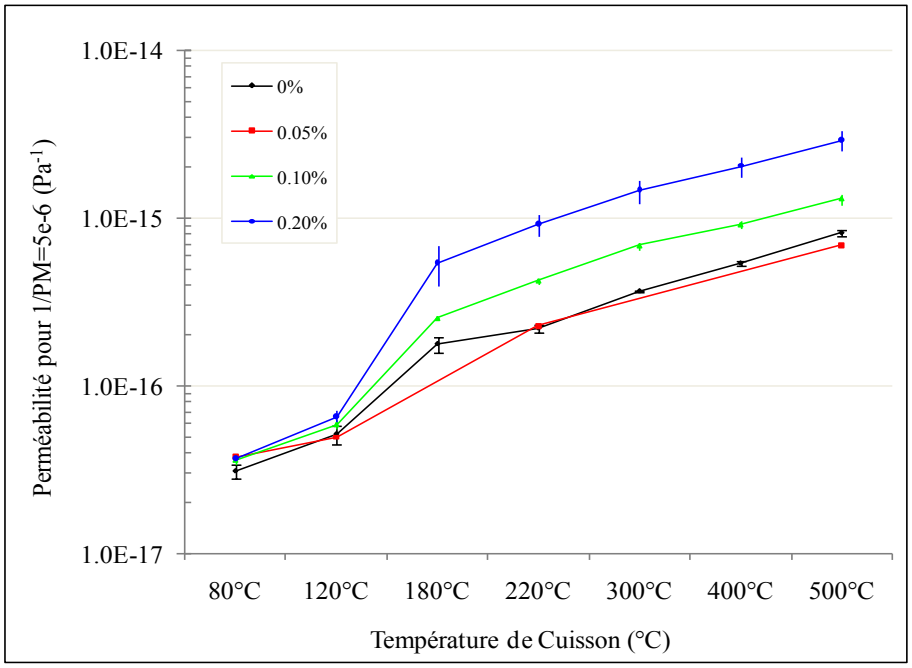


Fig. 72 : Evolution de la perméabilité avec la température.

La Fig. 73 montre l'évolution de la perméabilité réduite par rapport aux valeurs de celle obtenues pour le béton sans fibre au fur et à mesure des différents traitements thermiques. Cette représentation nous permet de mettre en évidence l'effet des fibres sur la perméabilité.

Notons qu'entre 80 et 120°C la perméabilité réduite n'évolue pas. Au-delà de 220°C, on observe une légère décroissance. Entre 120 et 220°C, le gain engendré par les fibres croît considérablement. Pour le béton avec 0.1 % de fibres le gain engendré par les fibres passe environ de 1 à 2 alors que pour le béton avec 0.2 % de fibres, il passe d'environ 1 à 4. Sur cette plage de température, les fibres de polypropylène disparaissent offrant, ainsi, au gaz des passages privilégiés.

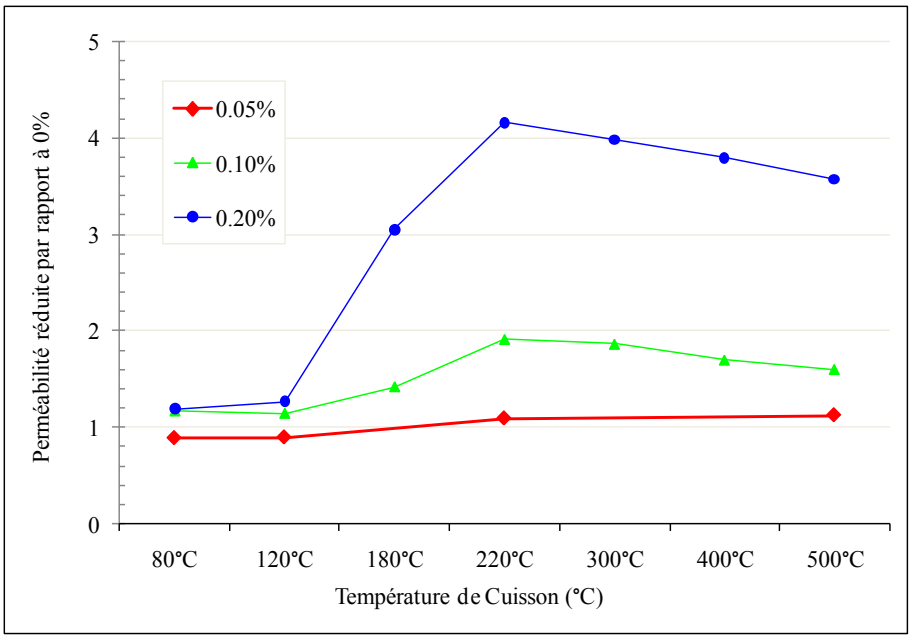


Fig. 73 : Evolution de la perméabilité réduite par rapport aux valeurs du béton sans fibre avec les différentes températures de cuisson.

La Fig. 74 représente l'évolution de la perméabilité réduite par rapport aux valeurs obtenues à 80°C en fonction des différents stades de cuisson. Cette représentation met en avant l'influence de la température sur la perméabilité.

Notons que la perméabilité réduite par rapport aux valeurs à 80°C croît lorsque la température de cuisson augmente. Les gains affichés pour les différentes quantités de fibres sont nettement plus importants que ceux observés précédemment. Par exemple, le béton avec 0.2% de fibres affiche, ici, un gain de 80 à 500°C alors que par l'effet des fibres, il affiche un gain de 3.5 à la même température. Nous en concluons alors que, dans notre cas, la température fait augmenter plus la perméabilité que ne le fait la disparition de fibres. Cette constatation est liée à la composition du béton. En effet, le béton utilisé pour les mesures comprend une grande proportion de produits crus qui, au fur et à mesure que la température augmente, favorise des retraits résiduels au sein de la microstructure offrant ainsi des passages privilégiés. L'effet sera peut être moins important pour d'autres bétons.

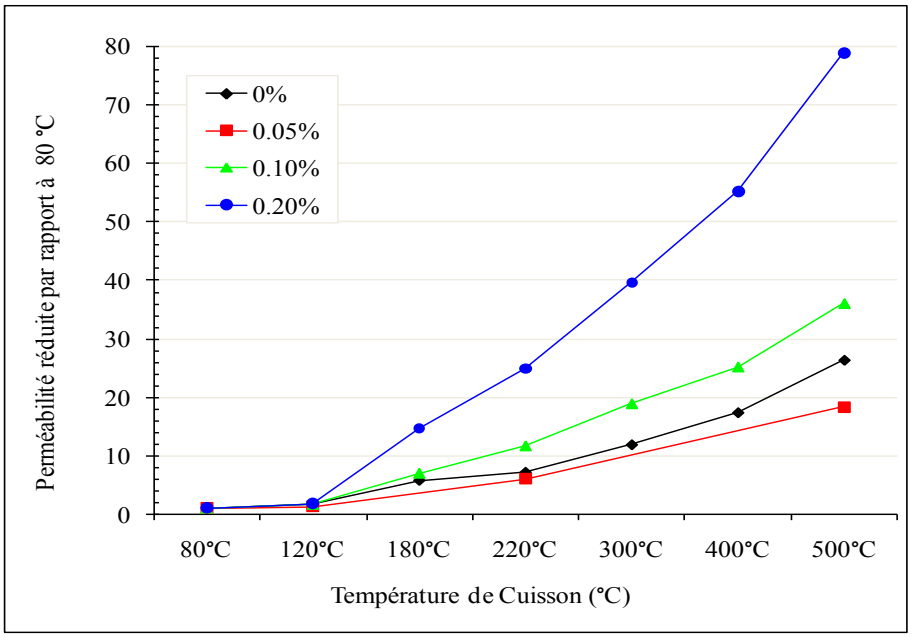


Fig. 74 : Evolution de la perméabilité réduite par rapport aux valeurs à 80°C avec les différentes températures de cuisson.

3 Modélisation

Nous venons de montrer expérimentalement l'influence des fibres de polypropylène sur la perméabilité et en particulier le gain qu'elles offraient lorsqu'elles avaient fondu. Nous allons, dans un second temps, essayer de prédire ce gain à l'aide de modèles mathématiques.

L'objectif de cette partie est, donc, de calculer la perméabilité K_{eq} d'une phase continue ("0") de perméabilité K_0 dans laquelle sont ajoutées des inclusions de forme ellipsoïdale ("1") de perméabilité K_1 [DE VRIES, 1952].

3.1 Inclusion ellipsoïdale

Pour commencer, traitons le problème annexe d'une inclusion ellipsoïdale de perméabilité K' insérée au sein d'un milieu de perméabilité K et dont le gradient de pression imposé et uniforme à l'infini (loin de l'inclusion) vaut $\nabla p|_\infty$. La pression p obéissant à l'équation de Laplace ($\nabla^2 p = 0$), le résultat est classique. Pour un gradient de pression uniforme imposé à l'infini, le gradient de pression dans l'ellipsoïde est uniforme.

Le résultat est particulièrement simple pour un ellipsoïde dont deux axes sont égaux. Dans le cas où les deux petits demi-axes b sont égaux et inférieurs au grand demi-axe a (ellipsoïde dit prolate), si le gradient de pression à l'extérieur de l'ellipsoïde est à l'infini $\nabla p|_\infty$, le champ de pression p_{int} à l'intérieur de l'ellipsoïde est donné par :

$$p_{int} = \frac{(\partial p/\partial x)|_\infty \, x}{1 + A_0\left(\frac{K'}{K} - 1\right)} + \frac{(\partial p/\partial y)|_\infty \, y}{1 + B_0\left(\frac{K'}{K} - 1\right)} + \frac{(\partial p/\partial z)|_\infty \, z}{1 + C_0\left(\frac{K'}{K} - 1\right)} \tag{3.21}$$

avec

$$A_0 = \frac{1 - e^2}{e^3}\left[\frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - e\right] \tag{3.22}$$

$$B_0 = C_0 = \frac{1 - e^2}{2e^3}\left[\frac{e}{1-e^2} - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)\right] \tag{3.23}$$

Avec $e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$

A_0, B_0 et C_0 sont liées par la relation $A_0 + B_0 + C_0 = 1$.
Dans le cas où $b << a$, ces résultats se simplifient en :

$$A_0 \approx \frac{b^2}{a^2}\left(\ln\frac{2a}{b} - 1\right) \tag{3.24}$$

$$B_0 = C_0 \approx \frac{1}{2}\left[1 - \frac{b^2}{a^2}\left(\ln\frac{2a}{b} - 1\right)\right] \tag{3.25}$$

La Fig. 75 donne en fonction du rapport b/a l'évolution du coefficient A_0. Il est important de noter qu'il prend de très petites valeur pour $b/a << 1$ et augmente jusqu'à la valeur 1/3 quand l'ellipsoïde devient sphérique.

Si $\nabla p|_\infty$ désigne le gradient de pression à l'infini et en supposant que les ellipsoïdes sont placés au hasard (pour simplifier les calculs, un tiers suivant chacun des axes *Ox*, *Oy*, *Oz*), le gradient de pression en moyenne volumique dans l'ellipsoïde $\langle \nabla p_{int} \rangle^{ellips}$ est donné par :

$$\langle \nabla p_{int} \rangle^{ellips} = \zeta_{ellips} \nabla p|_\infty$$

avec
$$\zeta_{ellips} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{1+A_0\left(\frac{K'}{K}-1\right)} + \frac{2}{1+B_0\left(\frac{K'}{K}-1\right)}\right] \tag{3.26}$$

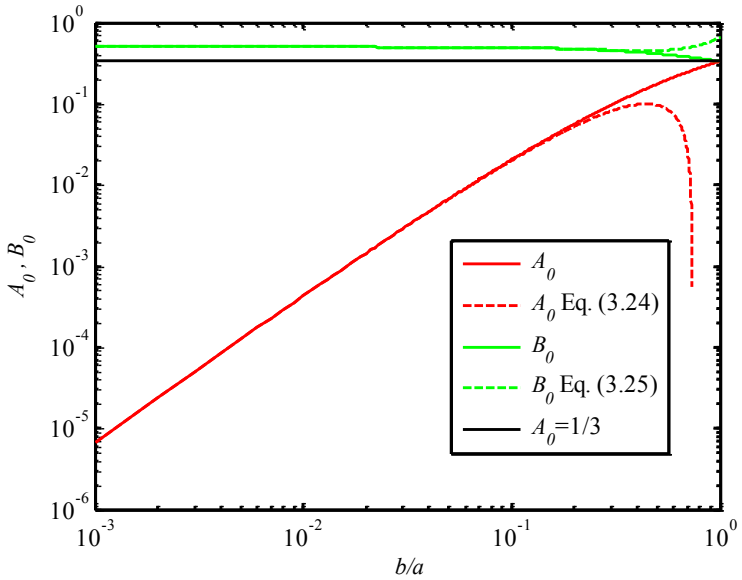


Fig. 75 : Evolution du coefficient A_0 en fonction du rapport b/a

3.2 Théorie de Maxwell

Considérons une matrice "0" dans laquelle sont insérés N types d'inclusions ($1 \le i \le N$). Le gradient de pression moyen en volume dans le milieu est donné par :

$$\langle \nabla p \rangle = \varepsilon_0 \langle \nabla p_0 \rangle^0 + \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i \langle \nabla p_i \rangle^i \tag{3.27}$$

où ε_i désigne la fraction volumique de la phase *i* (matrice ou inclusions) et $\langle \nabla p_i \rangle^i$ la moyenne volumique intrinsèque du gradient de pression dans la phase *i*.

De la même manière, la moyenne volumique de la vitesse de Darcy $\langle q \rangle$ est donnée par :

$$\langle q \rangle = -\varepsilon_0 K_0 \langle \nabla p_0 \rangle^0 - \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i K_i \langle \nabla p_i \rangle^i \tag{3.28}$$

La perméabilité équivalente du milieu K_{eq} est donnée par (le milieu est supposé isotrope) :

$$K_{eq} = -\frac{\langle q \rangle}{\langle \nabla p \rangle} = \frac{\varepsilon_0 K_0 + \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i K_i \zeta_i}{\varepsilon_0 + \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i \zeta_i} \tag{3.29}$$

où
$$\zeta_i = \frac{\langle \nabla p_i \rangle^i}{\langle \nabla p_0 \rangle^0} \tag{3.30}$$

Dans le modèle de Maxwell, le terme ξ_i est calculé en supposant que le gradient à l'infini est égal à $\langle \nabla p_0 \rangle^0$ dans un milieu de perméabilité K_0 pour des inclusions de perméabilité K_i. Cela revient à supposer que les inclusions très éloignées les unes des autres n'ont aucune influence mutuelle, ce qui suppose à l'évidence que $\varepsilon_i << 1$. Enfin le calcul dans la matrice aussi bien du gradient de pression que de la vitesse de Darcy ne prend pas en compte la zone perturbée au voisinage des inclusions mais ne considère que les valeurs à l'infini.

Au final, on a donc :

$$\zeta_i = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{1+A_0\left(\frac{K_i}{K_0}-1\right)} + \frac{2}{1+B_0\left(\frac{K_i}{K_0}-1\right)}\right] \tag{3.31}$$

Si l'on a qu'un seul type d'inclusion (“1”), il vient en particulier :

$$K_{eq} = \frac{\varepsilon_0 K_0 + \varepsilon_1 K_1 \zeta_1}{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 \zeta_1} \tag{3.32}$$

3.3 Théorie self-consistant

Cette théorie plus élaborée peut fournir une meilleure estimation de la perméabilité équivalente. Réécrivons la vitesse moyenne de Darcy sous une forme équivalente à (3.28) :

$$\langle q \rangle = -K_0 \langle \nabla p \rangle - \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i (K_i - K_0) \langle \nabla p_i \rangle^i \tag{3.33}$$

D’où il vient :

$$K_{eq} = -\frac{\langle q \rangle}{\langle \nabla p \rangle} = K_0 + \sum_{i=1}^{i=N} \varepsilon_i (K_i - K_0) \zeta_i \tag{3.34}$$

où $\xi_i = \dfrac{\langle \nabla p_i \rangle^i}{\langle \nabla p \rangle}$

ξ_i est alors calculé en supposant un ellipsoïde de perméabilité K_i plongé dans un milieu de perméabilité K_{eq} où le gradient à l'infini vaut $\langle \nabla p \rangle$, soit :

$$\zeta_i = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{1+A_0\left(\frac{K_i}{K_{eq}}-1\right)} + \frac{2}{1+B_0\left(\frac{K_i}{K_{eq}}-1\right)}\right] \tag{3.35}$$

Si l'on a qu'un seul type d'inclusion (“1”), il vient en particulier :

$$K_{eq} = -\frac{\langle q \rangle}{\langle \nabla p \rangle} = K_0 + \varepsilon_1 (K_1 - K_0)\xi_1$$

$$= K_0 + \frac{1}{3}\varepsilon_1 (K_1 - K_0)\left[\frac{1}{1 + A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}} - 1\right)} + \frac{2}{1 + B_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}} - 1\right)}\right] \tag{3.36}$$

Soit encore

$$\frac{K_{eq} - K_0}{K_{eq}} = \frac{\varepsilon_1}{3}(K_1 - K_0)\left[\frac{1}{K_{eq} + A_0(K_1 - K_{eq})} + \frac{2}{K_{eq} + B_0(K_1 - K_{eq})}\right] \tag{3.37}$$

Dans le cas $K_1 >> K_0$, $K_1 > K_{eq}$ et $B_0 >> A_0$, il vient :

$$\frac{K_{eq} - K_0}{K_{eq}} \approx \frac{\frac{\varepsilon_1}{3}(K_1 - K_0)}{K_{eq} + A_0(K_1 - K_{eq})} \approx \frac{\varepsilon_1}{3}\frac{K_1}{K_{eq} + A_0 K_1} \tag{3.38}$$

C’est une équation du second degré en K_{eq} qui a une seule racine positive :

$$\frac{K_{eq}}{K_0} = \frac{1}{2}\left[1 + \left(\frac{\varepsilon_1}{3} - A_0\right)\frac{K_1}{K_0}\right] + \sqrt{A_0\frac{K_1}{K_0} + \frac{1}{4}\left[1 + \left(\frac{\varepsilon_1}{3} - A_0\right)\frac{K_1}{K_0}\right]^2} \tag{3.39}$$

Si $\frac{K_0}{K_1} \to 0$, on a alors :

$$\frac{K_{eq}}{K_1} = \max\left(0, \frac{\varepsilon_1}{3} - A_0\right) \tag{3.40}$$

Ce modèle prévoit donc un seuil de percolation pour $\varepsilon_1 = 3A_0$ et il est bien connu que le modèle self-consistant n'est pas correct en terme de seuil de percolation.

Si l'on revient au cas $K_0 \neq 0$ et que l'on estime que la phase “1” (de par la manière dont est constitué le milieu) ne doit pas être percolante, le résultat ne sera donc correct que si $\varepsilon_1 > 3A_0$.

3.4 Modèle de Bruggeman

Il existe un modèle qui, de par la manière dont il est élaboré, permet d'éviter l'apparition d'un seuil de percolation pour la phase "1". Il s'agit du modèle de Bruggeman [DE VRIES, 1952 ; CARSLAW, 1959 ; TORQUATO, 2002]. Le modèle suppose un ajout continu de phase "1" dans un milieu dont la perméabilité est $K_{eq}(\varepsilon_1)$. Pour augmenter la fraction volumique en phase "1" du milieu de $\Delta\varepsilon_1$, il faut ajouter à la phase "0" occupant le volume $(1-\varepsilon_1)$ une fraction volumique $\Delta\varepsilon_1/(1-\varepsilon_1)$ de la phase "1". En partant par exemple des équations (3.34) et (3.35) du modèle self-consistant, il vient :

$$K_{eq} + \Delta K_{eq} = K_{eq} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1}(K_1 - K_{eq})\zeta_1 \tag{3.41}$$

soit encore (la phase ajoutée étant très diluée, le modèle de Maxwell conduit au même résultat) :

$$dK_{eq} = \zeta_1(K_1 - K_{eq})\frac{d\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1} \tag{3.42}$$

$$\text{avec } \zeta_i = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{1+A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)} + \frac{2}{1+B_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)}\right] \approx \frac{1}{3\left[1+A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)\right]} \tag{3.43}$$

Il vient donc :

$$\frac{d\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1} = 3\left[1+A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)\right]\frac{dK_{eq}}{K_1-K_{eq}}$$

$$= 3\left[\frac{1}{K_1-K_{eq}} + \frac{A_0}{K_{eq}}\right]dK_{eq} \tag{3.44}$$

L'intégration de l'équation différentielle précédente (38) est immédiate moyennant la condition que en $\varepsilon_1 = 0$, $K_{eq} = K_0$. Il vient :

$$[-\ln(1-\varepsilon_1)]_{\varepsilon_1=O}^{\varepsilon_1} = 3[-\ln(K_1-K_{eq}) + A_0 \ln K_{eq}]_{K_{eq}=K_0}^{K_{eq}} \tag{3.45}$$

Tout calcul effectué, le résultat final s'écrit :

$$\left(\frac{K_{eq}}{K_0}\right)^{A_0}\left(\frac{K_1-K_0}{K_1-K_{eq}}\right) = (1-\varepsilon_1)^{-\frac{1}{3}} \tag{3.46}$$

3.5 Comportement asymptotique pour des fibres très courtes ou très longues

Si l'on a des fibres très courtes, $a/b \to 1$, A_0 et $B_0 \to 1/3$, $\zeta_1 \to 0$ et $K_{eq} \approx K_0$.
Quand la longueur des fibres tend vers l'infini, il est immédiat de vérifier que $A_0 \to 0$ et que $B_0 = C_0 \to 1/2$ et $\zeta_1 \to 1/3$.
Lorsque $\varepsilon_1 << 1$, tous les modèles convergent alors vers la perméabilité du modèle *parallèle* avec $K_{//} \approx K_0 + \varepsilon_1 / 3K_1$, un tiers des fibres étant orienté suivant chacune des directions. On rappelle que la perméabilité pour des phases disposées en parallèle correspond à la plus grande valeur possible.

Par exemple, l'application directe du modèle de Bruggeman conduit à :

$$\zeta_1 = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{2}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{K_1}{K_\infty} - 1\right)}\right] = \frac{1}{3}\left[\frac{5K_\infty + K_1}{K_\infty + K_1}\right] \tag{3.47}$$

D'où :

$$dK_\infty = \frac{(5K_\infty + K_1)(K_1 - K_\infty)}{3(K_\infty + K_1)} \frac{d\varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1} \tag{3.48}$$

L'intégration conduit à :

$$\frac{K_1 - K_\infty}{K_1 - K_0} = (1 - \varepsilon_1)\left(\frac{K_1 + 5K_\infty}{K_1 + 5K_0}\right)^{\frac{2}{5}} \tag{3.49}$$

Avec l'hypothèse K_0 et $K_\infty << K_1$, il vient

$$1 - \frac{K_\infty - K_0}{K_1 - K_0} = (1 - \varepsilon_1)\left(1 + 5\frac{K_\infty - K_0}{K_1 + 5K_0}\right)^{\frac{2}{5}} \approx (1 - \varepsilon_1)\left(1 + 2\frac{K_\infty - K_0}{K_1 + 5K_0}\right) \tag{3.50}$$

D'où

$$K_\infty = K_0 + \frac{\varepsilon_1}{3 - 2\varepsilon_1} K_1 \approx K_0 + \frac{\varepsilon_1}{3} K_1 \quad \text{pour } \varepsilon_1 << 1 \tag{3.51}$$

3.6 Application au cas des réfractaires

Dans une première approche, considérons un béton homogène isotrope de perméabilité K_0, obtenue expérimentalement (béton sans fibre), dans lequel sont ajoutées des fibres polypropylène cylindriques de longueur L_f, de diamètre $d_f = 2R_f$ avec une fraction volumique ε_1.

Les données sur les fibres que nous utilisons ici, sont issues de la littérature et sont répertoriées dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : Propriétés des fibres de polypropylène [INNOCENTI, 2002 ; SALOMAO, 2003 ; SALOMAO, 2006 ; SALOMAO, 2007].

Longueur	L_f	0.1-24	mm
Diamètre	$d_f = 2R_f$	8-1000	µm
Masse volumique	ρ_f	905	$kg.m^{-3}$
Fraction volumique	ε_1	0.36	%

Pour se donner une idée de la densité de fibres par unité de volume, en retenant $\varepsilon_1 = 0{,}004$, $R_f = 7{,}5\,\mu m$, $L_f = 6\,mm$, il vient :

$$n_f = \frac{\varepsilon_1}{\pi R_f^{\,2} L_f} \approx 3800 \text{ fibres cm}^{-3}$$

3.6.1 Définition de l'ellipsoïde équivalent

Si l'on suppose que les fibres cylindriques et l'ellipsoïde équivalent ont même longueur et même volume de manière à maintenir pour une fraction volumique donnée le même nombre de fibres, il vient immédiatement :

$$a = \frac{L_f}{2} \tag{3.52}$$

$$\pi ab^2 = \pi R_f^{\,2} L_f \text{ soit } b = \sqrt{2}\,R_f \tag{5.53}$$

3.6.2 Perméabilité des fibres

La perméabilité des fibres est essentielle dans le sens de leur longueur L_f. Dans les deux directions transversales, il est raisonnable de penser qu'elle est plus grande encore même si cette perméabilité transversale joue un rôle tout à fait négligeable sur la perméabilité du réfractaire dans son ensemble vu la faible fraction volumique occupée par les fibres. C'est pourquoi nous supposerons que les fibres constituent un milieu isotrope dont la perméabilité correspond à un écoulement de Poiseuille dans le sens de la longueur en adoptant une condition de vitesse nulle sur la surface latérale de la fibre. Leur perméabilité s'écrit alors :

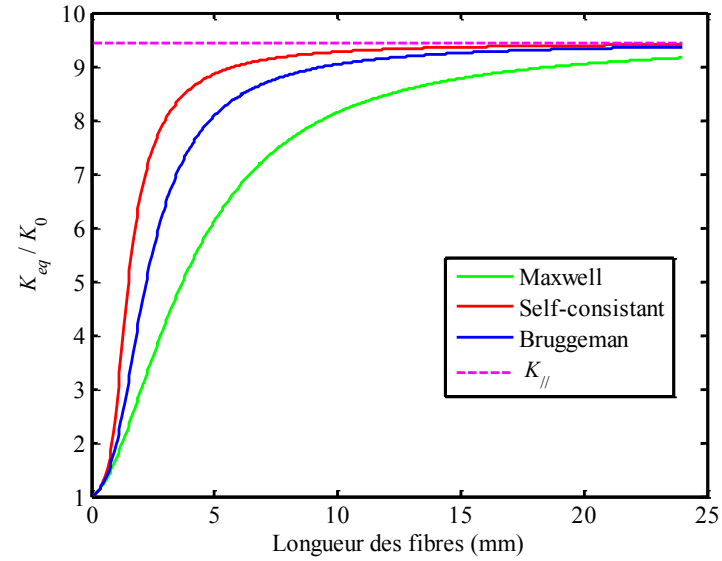
$$K_1 = \frac{R_f^{\,2}}{8} \tag{3.54}$$

3.6.3 Résultats

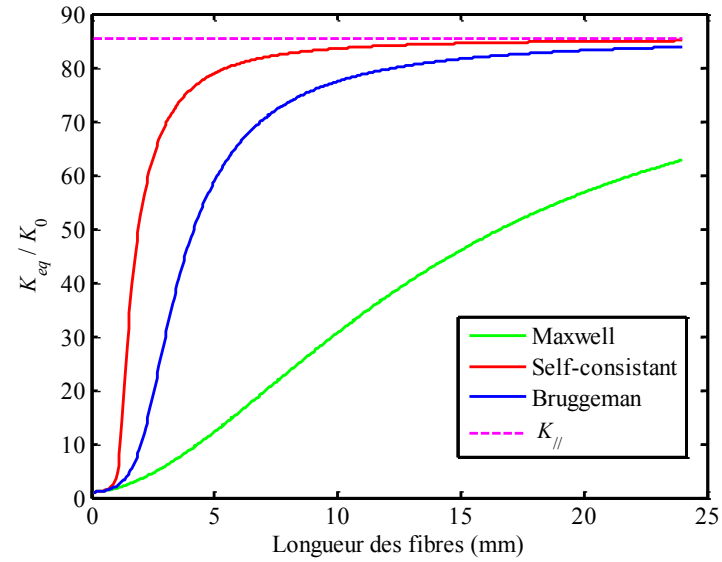
Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'influence de la longueur et du diamètre des fibres. Pour cela, nous fixons la fraction volumique $\varepsilon_1 = 0{,}36\,\%$ (soit une fraction massique de 0,11 %) et nous faisons varier le rayon $4 < R_f < 500\ \mu m$ et la longueur $0{,}1 < L_f < 24\,mm$. Nous regarderons cette influence pour trois niveaux de perméabilité différents : $K_0 = 10^{-15}\,m^2$, $K_0 = 10^{-16}\,m^2$ et $K_0 = 10^{-17}\,m^2$

3.6.3.1 Influence de la longueur

$K_0=10^{-15}\ m^2$



$K_0=10^{-16}\ m^2$



$K_0=10^{-17}\ m^2$

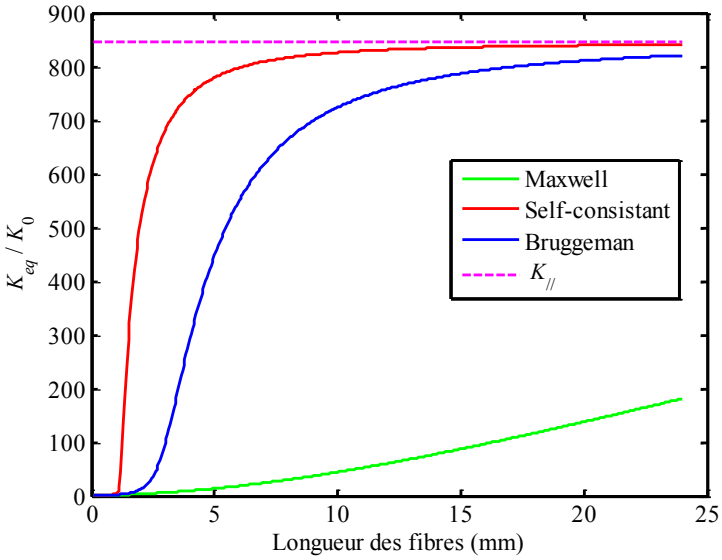


Fig. 76 : Influence de la longueur des fibres sur la perméabilité avec $\varepsilon_1 = 0{,}36\,\%$.

La Fig. 76, représente, pour des niveaux de perméabilité de la matrice différents ($K_0 = 10^{-15}\ m^2$, $K_0 = 10^{-16}\ m^2$ et $K_0 = 10^{-17}\ m^2$), la perméabilité équivalente du milieu pour des fibres de fraction volumique $\varepsilon_1 = 0{,}36\,\%$, de rayon $R_f = 7{,}5\ \mu m$ et de longueur variable $0{,}1 < L_f < 24\,mm$ pour les modèles de Maxwell, self-consistant et de Bruggeman.

Commentons l'allure générale des courbes de la Fig. 76 à la lumière de l'analyse conduite au §3.5. Pour une fraction volumique ε_f et un rayon de fibres R_f donnés, la perméabilité du réfractaire croît donc en fonction de la longueur des fibres L_f à partir de la valeur de la phase continue K_0 obtenue pour les valeurs modérées du rapport R_f / L_f. Elle va augmenter avec L_f avec la diminution du rapport R_f / L_f qui va entraîner des valeurs faibles de A_0 (qui n'est fonction que de R_f / L_f). Le maximum atteint par la courbe aux grandes valeurs de L_f correspond à la perméabilité du milieu parallèle qui dépend du produit $\varepsilon_f L_f$.

Dans le cas du modèle self-consistant, on voit à partir d'une certaine longueur de fibres apparaître le seuil de percolation (rapide variation de la perméabilité équivalente $K_{eq.}$). Le modèle de Bruggeman est intermédiaire entre le modèle de Maxwell et le modèle self-consistant.

D'autre part, on remarque, pour les modèles self-consistant et de Bruggeman, qu'à partir d'une certaine longueur de fibres, on atteint une valeur asymptotique, c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine longueur de fibres on ne fait plus croitre la perméabilité. Qualitativement, cette représentation est en accord avec les résultats expérimentaux de Pandolfelli et al. En revanche quantitativement, les modèles mathématiques prévoient des longueurs de fibres plus importantes. En effet, l'expérience donne une longueur optimale de 6 mm alors que la théorie prévoirait une longueur optimale de 10 mm. Au-delà de cette longueur, le gain de perméabilité, pour le modèle de Bruggeman, est inférieur à 10% de la valeur maximale. Le modèle de Maxwell quant à lui donne des représentations nettement en dessous des autres lorsque la perméabilité de la matrice K_0 diminue.

3.6.3.2 Influence du diamètre

La Fig. 77 montre l'influence du diamètre des fibres sur la perméabilité pour une longueur de 6 mm.

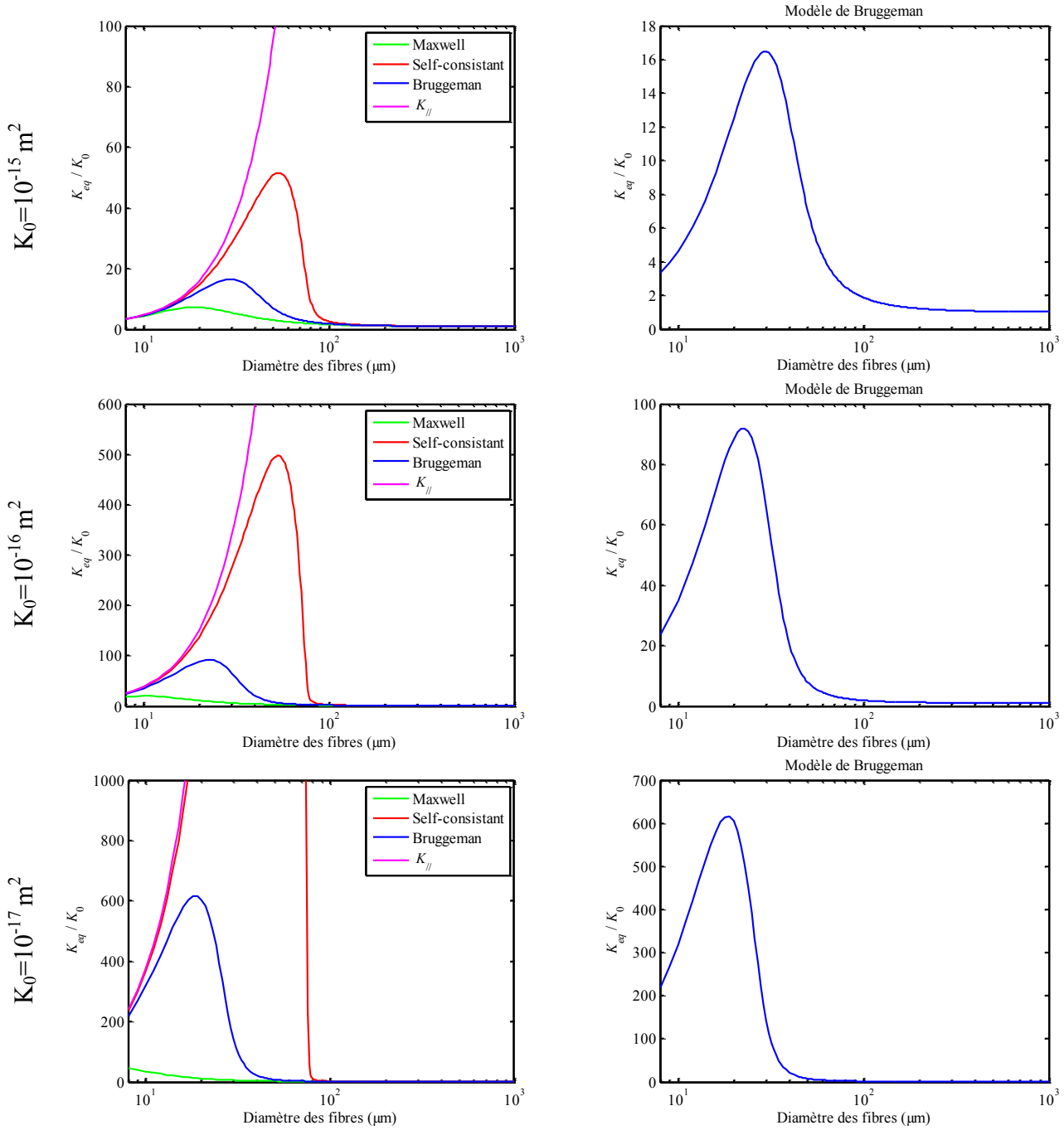


Fig. 77 : Influence du diamètre des fibres sur la perméabilité.

Contrairement à l'augmentation de la longueur, l'augmentation du diamètre des fibres ne fait pas croître sans cesse la perméabilité. En effet, les modèles "self-consistant" et "Bruggeman" passent par un maximum. Ce maximum correspond au diamètre optimum qui permet le meilleur gain de perméabilité. Nous retiendrons uniquement le modèle de "Bruggeman" car, de par sa définition, il permet de s'affranchir du seuil de percolation du modèle "self-consistant".

Notons, d'une part, que le gain est d'autant plus grand que la perméabilité est faible (x 600 avec 10^{-17} m², x16 avec 10^{-15} m²) et d'autre part, que le diamètre optimum diminue lorsque la perméabilité diminue :

Perméabilité	Diamètre Optimum
$K_0=10^{-15}$ m^2	$d_0 = 30$ µm
$K_0=10^{-16}$ m^2	$30< d_0 < 20$ µm
$K_0=10^{-17}$ m^2	$d_0 < 20$ µm

Le modèle de "Maxwell", comme avec l'influence de la longueur, donne des résultats nettement en dessous des autres modèles.

3.7 Application aux résultats expérimentaux

3.7.1 Cas des fibres cylindriques

Dans cette partie, nous appliquerons le modèle de Bruggeman aux conditions expérimentales décrites précédemment. Ainsi, nous considérons le béton testé comme homogène isotrope avec une perméabilité K_0 correspondant aux valeurs du béton sans fibre. Nous lui ajoutons des fibres de polypropylène cylindriques de longueur et de diamètre définis ci-après. Les fractions massiques de fibres ajoutées sont identiques à celles employées lors des mesures expérimentales, à savoir 0,05, 0,1 et 0,2 % en poids.

3.7.1.1 Dimensions des fibres

Afin d'alimenter le modèle avec des valeurs réalistes, nous avons réalisé des mesures de la taille des fibres polypropylène par analyse d'images microscopiques. Ces mesures nous ont permis de déterminer des valeurs moyennes de la longueur des fibres ainsi que leur diamètre.

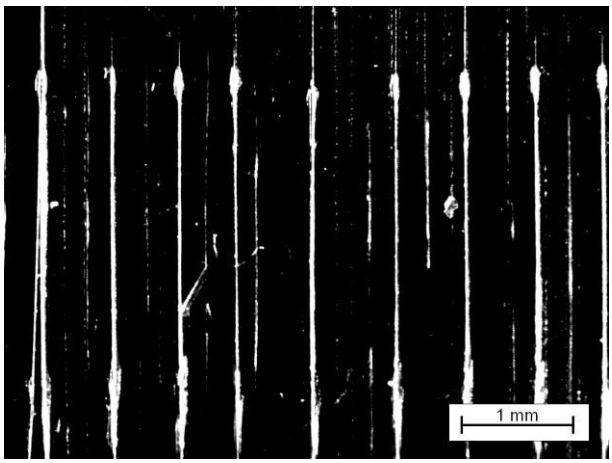


Fig. 78 : Vue microscopique permettant d'estimer la longueur des fibres (Grandissement x32).

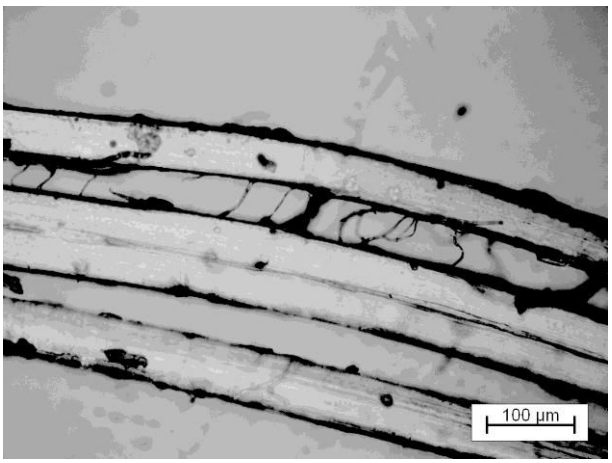


Fig. 79 : Vue microscopique permettant d'estimer le diamètre des fibres (Grandissement x200).

Les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans les Tableau XVIII et Tableau XIX ci-dessous. Les mesures du diamètre des fibres ont nécessité la dissociation des nappes, étape difficile à réaliser.

Pour effectuer les calculs numériques, nous retiendrons une longueur de fibres de 6 mm et nous ferons varier le diamètre de celles-ci entre 8 et 100 µm.

Tableau XVIII : Résultats des mesures de la longueur de fibres.

Longueur minimale (mm)	6.1
Longueur maximale (mm)	6.4
Longueur moyenne (mm)	6.3
Ecart-type (mm)	0.1
Nombre	58

Tableau XIX : Résultats des mesures du diamètre des fibres.

Taille minimale (µm)	12.2
Taille maximale (µm)	65.6
Taille moyenne (µm)	33.1
Ecart-type (µm)	19.0
Nombre	22

3.7.1.2 Résultats

Les résultats présentés ci-dessous prennent en compte, pour la matrice, les résultats de perméabilité après cuisson à 220°C. Ainsi, la valeur de perméabilité de la matrice employée est la moyenne des valeurs obtenues à 220, 300, 400 et 500°C soit $K_0 = 4{,}84.10^{-16}\ m^2$.

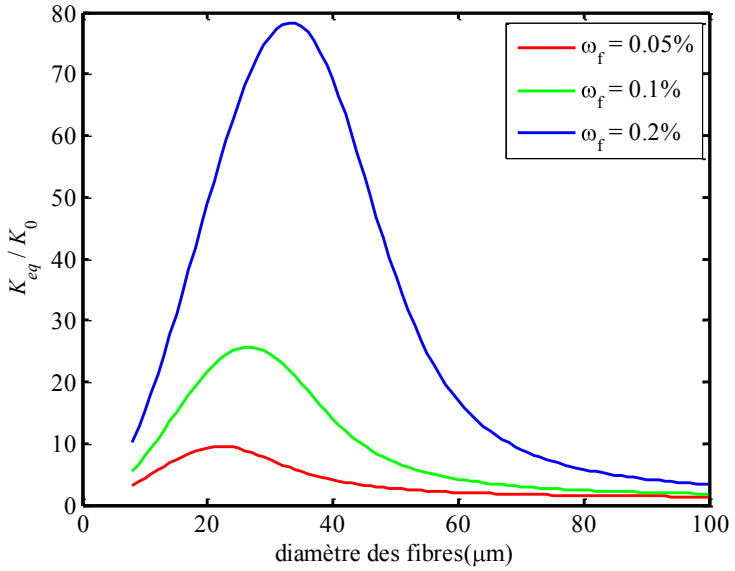


Fig. 80 : Evolution de la perméabilité équivalente de Bruggeman en fonction du diamètre des fibres.

Le Fig. 80 représente l'évolution du gain en perméabilité obtenu avec le modèle de Bruggeman en fonction du diamètre des fibres, pour les trois fractions volumiques utilisées.

Sur la plage de diamètre utilisé, nous remarquons que le gain passe par un maximum et ce pour les trois fractions volumiques. Celui-ci se situe pour un diamètre de fibres compris entre 20 et 40 µm. Ces maximum vont de 10 à 80. Si on compare ces valeurs aux résultats expérimentaux (Tableau XX), on remarque que ceux-ci sont nettement supérieurs. Cette constatation met en avant une interrogation sur la forme des fibres. En effet, les résultats théoriques sont obtenus pour des fibres de forme cylindrique qui, physiquement, correspondent à des fibres parfaitement individualisées. La question qui se pose alors est de savoir si les fibres que nous avons utilisées sont totalement individualisées.

Tableau XX : Comparaison des gains expérimentaux et théoriques.

Fraction massique	Gains expérimentaux	Gains théoriques
0,05 %	1,71	9,34
0,1 %	1,77	25
0,2 %	3,88	76,25

3.7.2 Cas des fibres ellipsoïdales

Nous venons de montrer que, dans la cas d'inclusion cylindriques (ellipsoïdes avec deux demi-axes égaux), le modèle de Bruggeman offrait des gains de perméabilité supérieur à ceux observés expérimentalement.

Dans cette partie, on se propose d'étudier le modèle de Bruggeman dans un cas plus général (ellipsoïdes avec 3 demi-axes distincts) afin de réévaluer les gains de perméabilité qu'il peut prédire.

3.7.2.1 Mise en place du modèle

Dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale de demi-axes a , b , c, les coefficients A_0, B_0 et C_0 sont donnés par [CARSLAW, 1959] :

$$A_0 = \frac{1}{2}abc\int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)^{3/2}(b^2+u)^{1/2}(c^2+u)^{1/2}} \tag{3.55}$$

$$B_0 = \frac{1}{2}abc\int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)^{1/2}(b^2+u)^{3/2}(c^2+u)^{1/2}} \tag{3.56}$$

$$C_0 = \frac{1}{2}abc\int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)^{1/2}(b^2+u)^{1/2}(c^2+u)^{3/2}} \tag{3.57}$$

Avec

$$\zeta_i = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{1+A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)} + \frac{1}{1+B_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)} + \frac{1}{1+C_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)}\right] \approx \frac{1}{3\left[1+A_0\left(\frac{K_1}{K_{eq}}-1\right)\right]} \tag{3.58}$$

la perméabilité du milieu selon le modèle de Bruggeman est alors donnée par :

$$\left(\frac{K_{eq}}{K_0}\right)^{A_0}\left(\frac{K_1-K_0}{K_1-K_{eq}}\right) = (1-\varepsilon_1)^{-\frac{1}{3}} \tag{3.59}$$

Dans le cas $K_1/K_{eq} << \varepsilon_1/3$, la formule précédente se simplifie en :

$$\frac{K_{eq}}{K_0} = \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{3A_0}\right) \tag{3.60}$$

On notera que la formule précédente est indépendante de ε_1 et ne dépend, au travers de A_0, que de la géométrie des fibres, plus précisément des rapports entre les trois demi-axes.
La perméabilité K_1 est immédiatement déduite de la solution d'un écoulement de Poiseuille au travers d'un cylindre de section elliptique (de demi-axes b et c) :

$$K_1 = \frac{b^2c^2}{4(b^2+c^2)} \tag{3.61}$$

Les résultats précédents sont appliqués aux fibres de polypropylène en forme de nappes de longueur $L_f = 2a$, de largeur $l_f = 2b$ et d'épaisseur $e_f = 2c$.

3.7.2.2 Dimension des fibres

Afin d'évaluer la géométrie et les dimensions des fibres dans le béton, nous avons réalisé des vues microscopiques sur des échantillons massiques (Fig. 81).

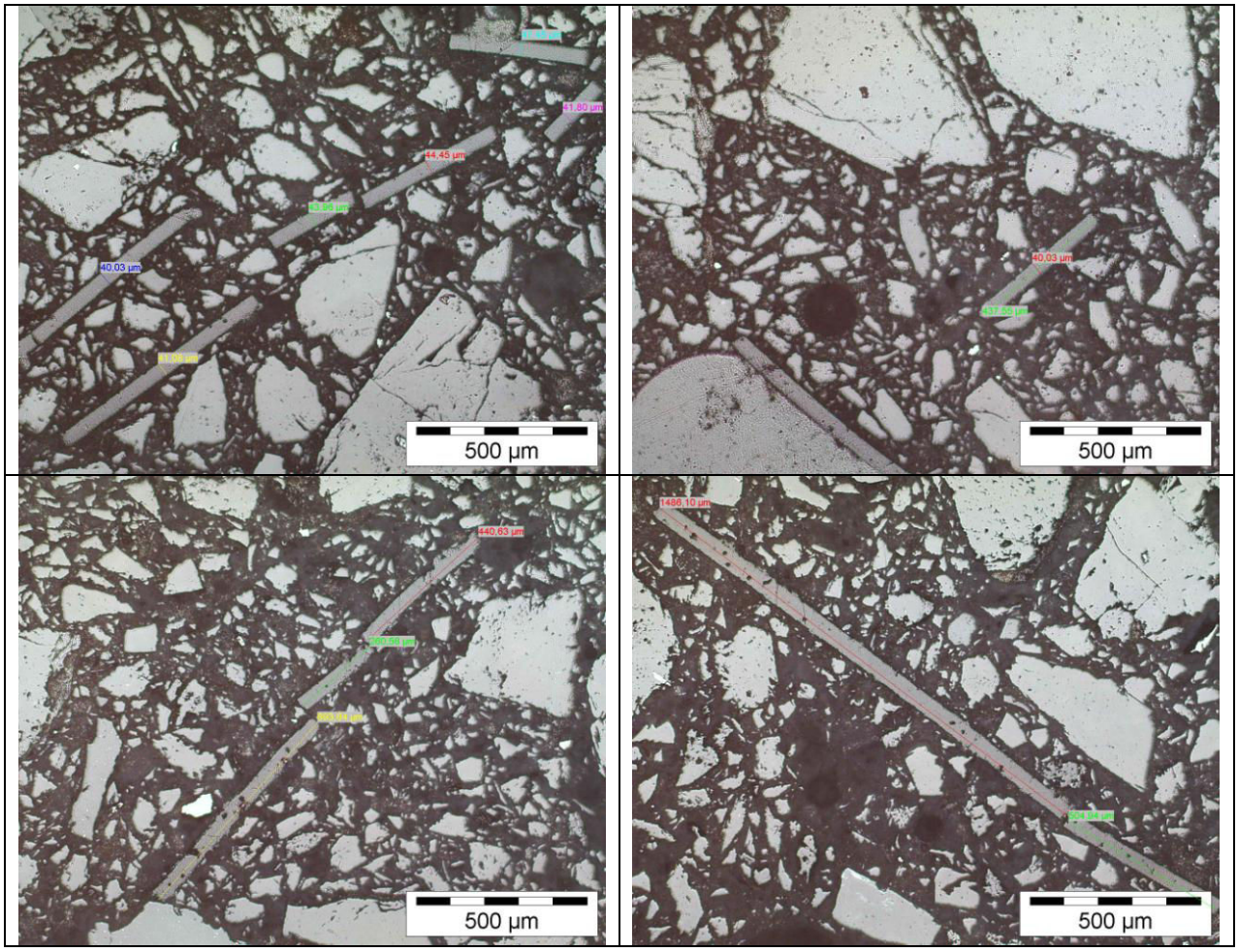


Fig. 81 : Vue microscopique des fibres noyées dans le béton (Grossissement x50).

L'analyse des vues microscopiques révèle que les fibres ne se séparent pas entièrement. En effet, les mesures effectuées montrent que les fibres restent majoritairement sous forme de nappes.

3.7.2.3 Résultats

Comme précédemment, nous allons nous intéresser à l'influence de chacun des paramètres dimensionnels des fibres pour une perméabilité de matrice donnée ($K_0 = 10^{-16}\ m^2$) ainsi que pour les trois fractions massiques choisies (0.05, 0.1 et 0.2 %).

Influence de la longueur

Dans cette partie, nous faisons varier la longueur $0.1 < L_f < 24\,mm$ et nous fixons la largeur et l'épaisseur, $l_f = 0{,}5\,mm$ et $e_f = 50\,\mu m$

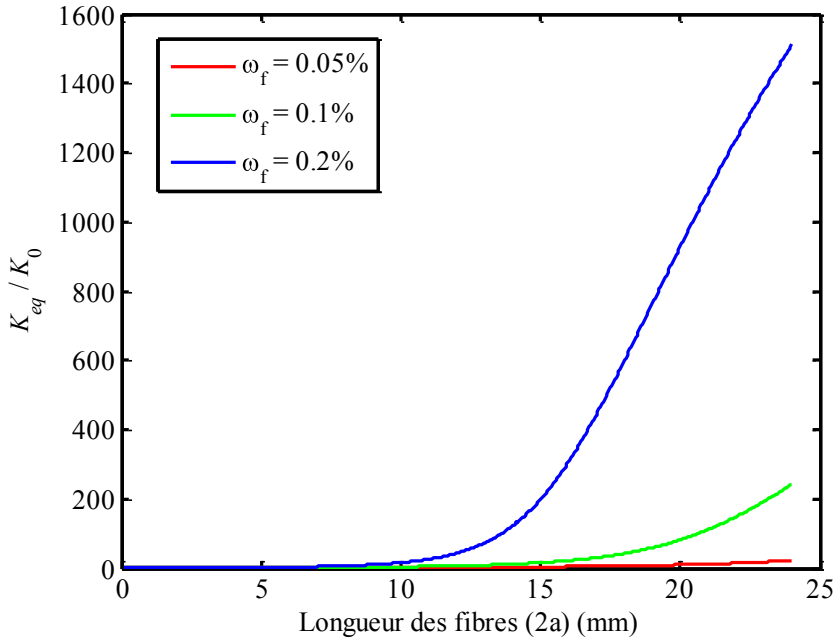


Fig. 82 : Influence de la longueur des fibres sur le gain pour les trois fractions massiques.

La Fig. 82 montre l'influence de la longueur des nappes de fibres sur le gain en perméabilité lorsque les deux autres dimensions sont fixées. Nous remarquons que plus les fibres sont longues plus le gain en perméabilité sera élevé. Cela rejoint les résultats précédents sur les fibres de forme cylindrique.

Influence de la largeur

Cette fois nous faisons varier la largeur des nappes $0{,}05 < l_f < 1\,mm$ et nous fixons les deux autres dimensions, $L_f = 6\,mm$ et $e_f = 50\,\mu m$.

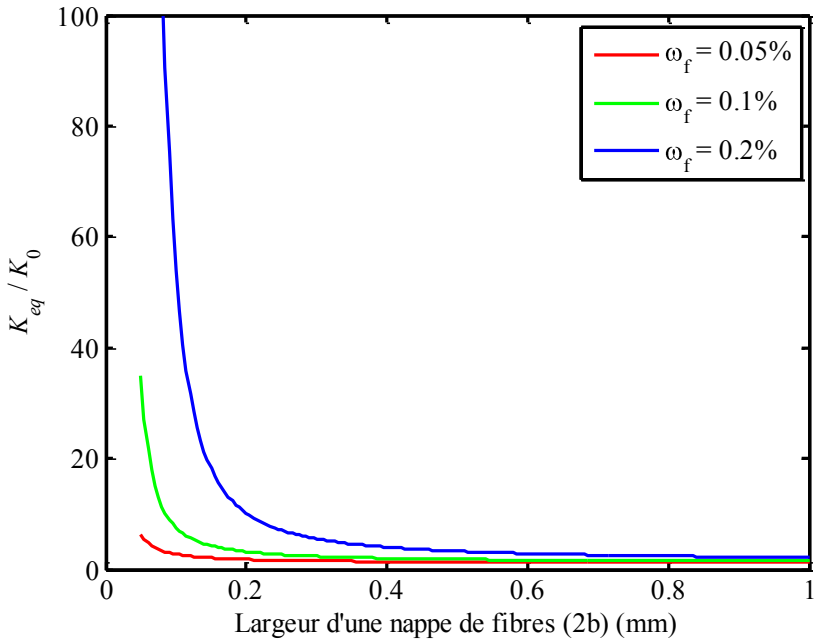


Fig. 83 : Influence de la largeur des fibres sur le gain pour les trois fractions massiques.

La Fig. 83 montre l'influence de la largeur des nappes de fibres sur le gain en perméabilité lorsqu'on fixe les deux autres dimensions. Cette dernière montre que lorsque la largeur augmente, la perméabilité relative (gain) diminue.

Influence de l'épaisseur

Enfin nous faisons varier l'épaisseur des nappes $0{,}5 < e_f < 100\,\mu m$ et nous fixons les deux autres paramètres, $L_f = 6\,mm$ et $l_f = 0{,}5\,mm$.

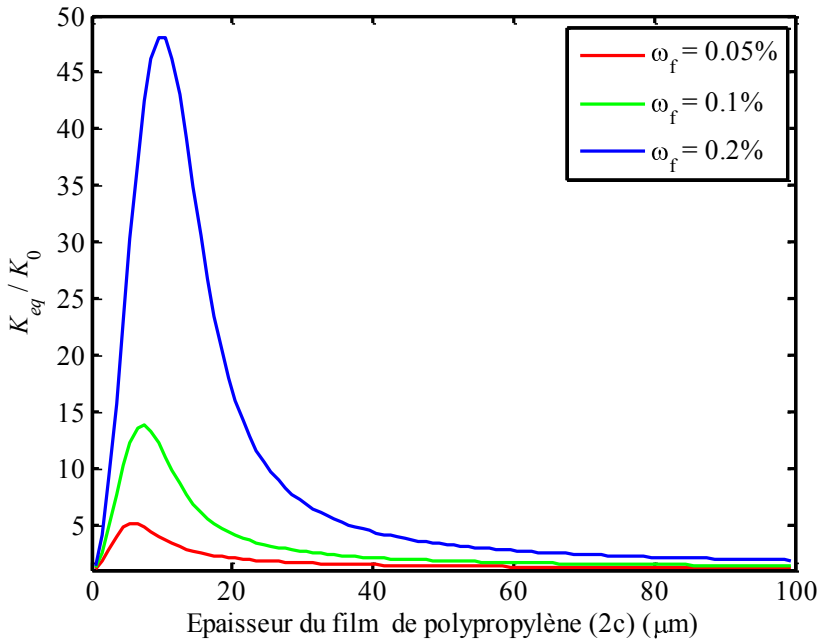


Fig. 84 : Influence de l'épaisseur des fibres sur le gain pour les trois fractions massiques.

Le Fig. 84 montre l'influence de l'épaisseur des nappes de fibres sur le gain en perméabilité lorsqu'on fixe leur longueur et leur largeur. Cette représentation montre un maximum au voisinage de 10 µm d'épaisseur.

3.7.2.4 Application aux résultats expérimentaux

Intéressons nous maintenant à ce que prédit le modèle de Bruggeman pour des fibres de forme ellipsoïdale lorsque que les paramètres sont issus des résultats expérimentaux. Ainsi, la valeur de perméabilité de la matrice employée est la moyenne des valeurs obtenues à 220, 300, 400 et 500°C soit $K_0 = 4{,}84.10^{-16}\ m^2$. Concernant les dimensions des fibres, nous choisissons de fixer la longueur et l'épaisseur suivant les mesures réalisées à l'aide des vues microscopiques soit $L_f = 6\,mm$ et $e_f = 50\,\mu m$. Nous ferons varier la largeur des nappes comme précédemment à savoir $0{,}05 < l_f < 1\,mm$ (Fig. 85).

Cette représentation nous permet d'estimer une largeur de nappe qui donne la même perméabilité que celle obtenue expérimentalement. Nous arrivons, ainsi, à une largeur d'environ 0,5 mm. Cette valeur théorique se rapproche des mesures effectuées à l'aide des vues microscopiques.

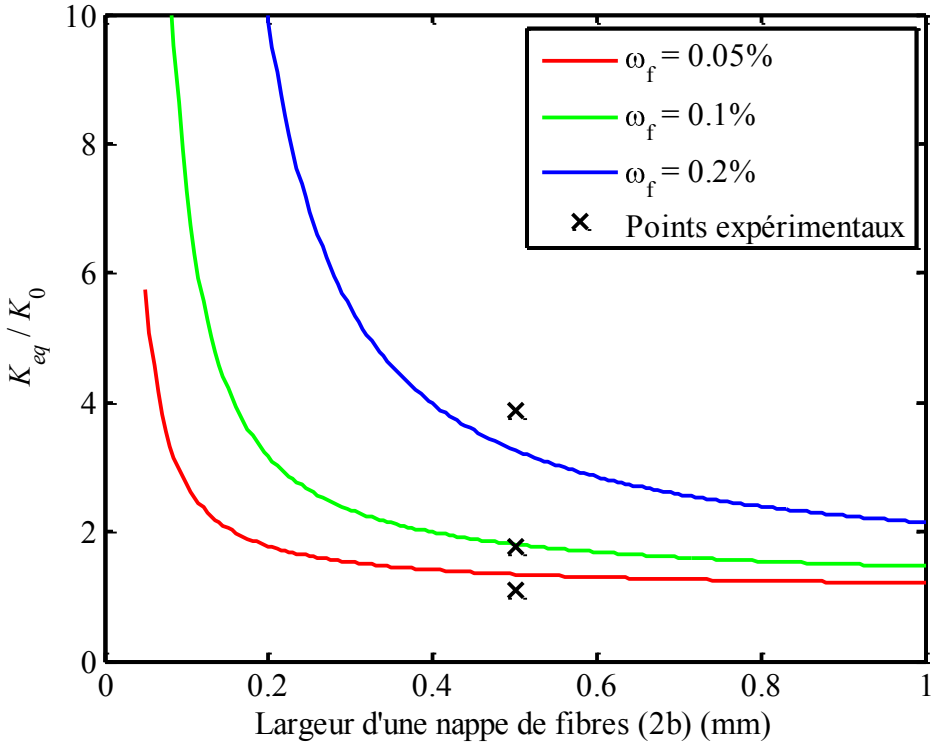


Fig. 85 : Influence de la largeur des nappes sur le gain en perméabilité et résultats expérimentaux.

4 Discussion

Les bétons réfractaires affichent de faibles niveaux de perméabilité. Par conséquent, les effets Klinkenberg sont importants et doivent être pris en compte lors de la mesure de perméabilité. Ainsi, dans la première parie de ce chapitre, nous avons montré l'existence de ces effets en mesurant la perméabilité de trois bétons cuits 24h à 500°C. En revanche, nous avons montré que les effets Forchheimer ne doivent pas être pris en compte dans la mesure de la perméabilité des bétons.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de fibres organiques sur la perméabilité. Pour cela nous avons effectué des mesures sur un béton comportant différentes proportions de fibres de polypropylène et subissant plusieurs traitements thermiques. Nous avons ainsi montré qu'en-dessous de 120°C les fibres n'avaient pas ou peu d'effet sur la perméabilité en revanche, le gain devient maximum et n'évolue plus pour des températures supérieures à 220°C. Nous avons également mis en lumière que, dans notre cas de figure, la température fait davantage croître la perméabilité que la présence de fibres.

Au vu des résultats expérimentaux, nous avons mis en place des modèles mathématiques nous permettant de prédire le gain obtenu avec les fibres. Le modèle de Bruggman nous permet alors de retrouver les résultats expérimentaux pour des petites nappes de fibres dispersées dans le béton.

Les résultats du modèle nous montrent qu'un gain en perméabilité serait plus conséquent si dans le béton sont ajoutées des fibres unitaires c'est-à-dire si on réduit la largeur des nappes de fibres. D'autre part, le modèle prévoit également un gain de perméabilité simplement en réduisant l'épaisseur des nappes introduites.

Chapitre 4 :

Séchage des bétons réfractaires

Chapitre 4:
Séchage des bétons réfractaires

1 ETAT DE L'ART 114
1.1 Déshydratation des ciments alumineux purs 114
1.2 Le séchage des bétons 117

2 CARACTERISATIONS DU SECHAGE 118
2.1 Moyens expérimentaux mis en œuvre et démarche adoptée 118
2.2 Analyse thermogravimétrique sur poudre 118
2.3 Séchage 119

3 RESULTATS DES ESSAIS 122
3.1 Essais sur poudre 122
3.2 Résultat de séchage sur produits crus 124
3.3 Résultat de séchage sur briques cuites remplies d'eau 137

4 IMPACT DES FIBRES DE POLYPROPYLENE SUR LE SECHAGE 140
4.1 Etat de l'art 140
4.2 Perte de masse 141
4.3 Vitesse de séchage 142

5 DISCUSSION 143

La composition minéralogique des bétons réfractaires comporte une phase cimentaire. Lorsqu'on élève la température du béton, comme c'est le cas lors du séchage, le ciment subit plusieurs transformations appelées : déshydratation.

On se propose d'étudier l'influence de ces transformations sur le séchage des bétons à l'aide de techniques expérimentales basées sur l'analyse thermogravimétrique Nous regarderons dans un second temps l'impact sur le séchage des fibres polypropylène décrites dans le chapitre précédent.

1 Etat de l'art

Dans les heures qui suivent sa mise en œuvre, le béton subit un durcissement que l'on appelle prise ou hydratation. Cette phase est décrite en détail dans le Chapitre I. Lors de l'hydratation, les hydrates formés les plus connus sont CAH_{10} – C_2AH_8 – C_3AH_6 et AH_3.

Ce processus fait apparaître les réactions de conversion des hydrates métastables (CAH_{10} ou C_2AH_8) en hydrates stables (C_3AH_6 ou AH_3). Ces réactions ont lieu à des températures inférieures à 100°C. Si on augmente suffisamment la température, les hydrates stables sont détruits. Ce mécanisme est appelé déshydratation.

1.1 Déshydratation des ciments alumineux purs

De nombreuses études se sont attardées sur les phénomènes de déshydratation du ciment pur type Sécar71. Nous allons résumer celle-ci en présentant la déshydratation hydrate par hydrate [RICHARD, 1996].

1.1.1 La gibbsite : AH_3

La gibbsite AH_3 se forme en même temps que C_2AH_8 et C_3AH_6 lors de l'hydratation de CA à 30°C et 50°C respectivement. Elle se déshydrate entre 240 et 380°C [JOUENNE, 1990].

1.1.2 C_3AH_6

C_3AH_6 est le seul hydrate thermodynamiquement stable. Il se forme par hydratation de CA ou C_3A à des températures supérieures à 50°C ou par conversion de CAH_{10} et C_2AH_8 (dans les ciments alumineux).

C_3AH_6 est plus stable que CAH_{10} et C_2AH_8 vis-à-vis de la déshydratation car il ne comporte pas de molécules d'eau de cristallisation, mais seulement des groupements hydroxyles. Au cours de l'évolution thermique de C_3AH_6, Majumbar et al. [MAJUMBAR, 1956] ont mis en évidence une modification cristallographique à une température inférieure à 275°C.

Quelles que soient les phases intermédiaires mises en évidence, les produits restent cristallisés tout au long de la déshydratation : ce n'est pas le cas pour les autres hydrates.

1.1.3 CAH_{10}

La structure de CAH_{10} n'est pas connue, car il n'a pas été possible de synthétiser des monocristaux de taille suffisante pour utiliser la diffraction aux rayons X et la microdiffraction électronique n'a pu être exploitée sur cet hydrate qui s'amorphise rapidement dans le microscope.

CAH_{10} est l'hydrate dont le comportement thermique s'avère le plus sensible aux conditions expérimentales. Si l'eau ne peut s'échapper facilement (cas d'une pâte de ciment durcie) et donc si la pression partielle de vapeur d'eau est élevée, la déshydratation de CAH_{10} conduit à de la gibbsite AH_3 et C_3AH_6.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la conversion de cet hydrate.

- Calvet [CALVET, 1965] a montré que CAH_{10} se transforme totalement en C_3AH_6 grâce à une évolution en plusieurs étapes :

$$CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 \rightarrow C_2AH_n (n<5) \rightarrow C_3AH_6$$

*

La réaction (*) ne se produit pas lorsque C_2AH_8 est chauffé à 50°C en ampoule scellée, on peut alors penser que la réaction ne s'effectue pas directement, mais par dissolution de C_2AH_8 dans l'eau provenant de l'évolution de CAH_{10}.

- Schneider [SCHNEIDER, 1959] a trouvé dans CAH_{10} deux pics endothermiques à 155°C et 285°C, ce qui traduit un processus de déshydratation en deux étapes : le premier pic est relatif à la déshydratation de CAH_{10} et le second correspond à la déshydratation de AH_3 initialement présente dans le produit.

- Caspar [CASPAR, 1970] en opérant dans des conditions particulières (micro ATD Dupond tube capillaire à la vitesse de 25°C.min^{-1}) a trouvé 6 pics endothermiques :
  - 112°C, qui correspond au départ de l'eau physisorbée et à la formation de CAH_8 ;
  - 165°C, traduit le départ de deux autres molécules d'eau et formation de l'hydrate CAH_6 ;
  - les autres pics correspondraient à l'apparition de C_2AH_n (n<8), de C_4AH_{13} et de C_3AH_6.

- Kondrashenkov [KONDRASHENKOV, 1974] a étudié la transformation de CAH_{10} par chauffage à l'air. L'analyse thermique révèle quatre étapes avec quatre pics de température :
  - 105°C : transformation en CAH_7 ;
  - 155°C : perte de 3 molécules d'eau supplémentaires (formation de CAH_4) ;
  - 270°C : perte de 2,5 molécules d'eau supplémentaires ;
  - 730°C : perte de l'eau restante.

- Buttler et Taylor [BUTTLER, 1978] ont observé une perte de masse continue lors de la déshydratation.

- Murat [MURAT, 1982] a mis en évidence un double pic à 114°C et 124°C, un pic à 155°C lié à la déshydratation de CAH_{10} et un pic supplémentaire est observé à 295°C, lié à la déshydratation de AH_3.

- Platret [PLATRET, 1983] a attribué deux pics endothermiques observés à 113°C et 139°C à la déshydratation de CAH_{10}; un pic de faible intensité à 263°C, lié à la décomposition de AH_3 et un pic exothermique très aigu vers 930°C qui correspond à la cristallisation de CA.

Tableau XXI : Récapitulatif des températures de déshydratation du CAH_{10} pour chaque auteur [RICHARD, 1996].

Auteurs	Méthode	Produit concerné	Température des pics (°C)	
			CAH_{10}	AH_3
Schneider (1959)	ATD 8,5°C/min	CAH_{10} pur	155	285
Caspar (1970)	micro ATD Dupond tube capillaire 25°C/min	CAH_{10} pur (hydr. CA à 1°C)	112;120;150;165	280
Kondrashenkov (1974)	10°C/min	CA hydr. à 10°C	105;155;270	-
Buttler et Taylor (1978)	DSC Dupond 10°C/min	CAH_{10} pur	150	290
Murat (1982)	ATD 600-700mg 5°C/min	CAH_{10} pur (hydr. CA à 5°C)	114;124;155	295
Platret (1983)	10°C/min	CAH_{10} pur	113;139	263

1.1.4 C_2AH_8

Par calorimétrie, Calvet et al. [CALVET, 1965] ont montré que C_2AH_8 se déshydrate tout d'abord en C_2AH_n ($n \approx 5$) à 100°C, lequel se décompose à plus haute température : 278°C.

La caractérisation de C_2AH_8 par ATD n'est cependant pas toujours évidente, en particulier dans le cas où cet hydrate serait présent dans d'autres phases telles que AH_3. Les résultats sont donc très divers.

Murat [MURAT, 1982] identifie C_2AH_8 par deux pics endothermiques à 125°C et 202°C. Platret attribue quatre pics dont deux épaulements à la déshydratation de C_2AH_8, à 111°C, 145°C, 280°C, 306°C.

Tableau XXII : Récapitulatif des températures de déshydratation du C_2AH_8 pour chaque auteur [RICHARD, 1996].

Auteurs	Méthode	Produit	Température des pics (°C) de C_2AH_8
Calvet (1965)	DSC	C_2AH_8 pur	100 ; 278
Ramachandran et Feldman (1973)	DSC Dupond 40mg 10°C/min	CA hydr. à 20°C	175
Georges (1979)	ATD	Hydr. ciment alumineux	170 - 190
Murat (1982)	600mg 5°C/min	CA hydr. à 25°C	125 ; 202
Platret (1983)	10°C/min	C_2AH_8 pur	111 ; 145 ; 280 ; 306

La déshydratation des ciments purs a longuement été étudiée comme le montre le grand nombre de publications sur le sujet. Cependant, chaque étude propose une température de transformation de chaque hydrate différente. Des incertitudes persistent donc sur les températures de déshydratation.

La phase cimentaire occupe une place peu importante, en particulier pour les bétons dits à basse teneur, dans la composition minéralogique de ceux-ci. Regardons maintenant comment un béton (agrégats + phase liante) réagit vis-à-vis de la déshydratation.

1.2 Le séchage des bétons [CARDOSO, 2004 ; INNOCENTI, 2002 ; INNOCENTI, 2003]

Le séchage des bétons réfractaires a été très peu étudié, seule une équipe brésilienne s'y est intéressée sous l'égide de V.C Pandolfelli. Leurs travaux ont permis d'une part, d'identifier les mécanismes du séchage pour une formulation particulière de béton et d'autre part, de voir l'effet de différentes vitesses de montée en température sur le séchage [CARDOSO, 2004 ; INNOCENTI, 2002 ; INNOCENTI, 2003]. Pour cela, des essais de thermogravimétrie ont été réalisés sur un béton ayant une teneur en alumine de 98 %, une teneur en ciment proche de 2 % auquel on ajoute environ 4.5 % d'eau de gâchage. Après coulage, les échantillons cylindriques de diamètre et hauteur 40 mm subissent une cure d'environ 48h à 50°C avec une humidité relative proche de 100 % et sont ensuite saturés d'eau distillée deux heures avant l'essai. L'analyse des courbes de perte de masse et de leurs dérivées ainsi obtenues permet de mettre en évidence les différentes étapes du séchage (Fig. 86).

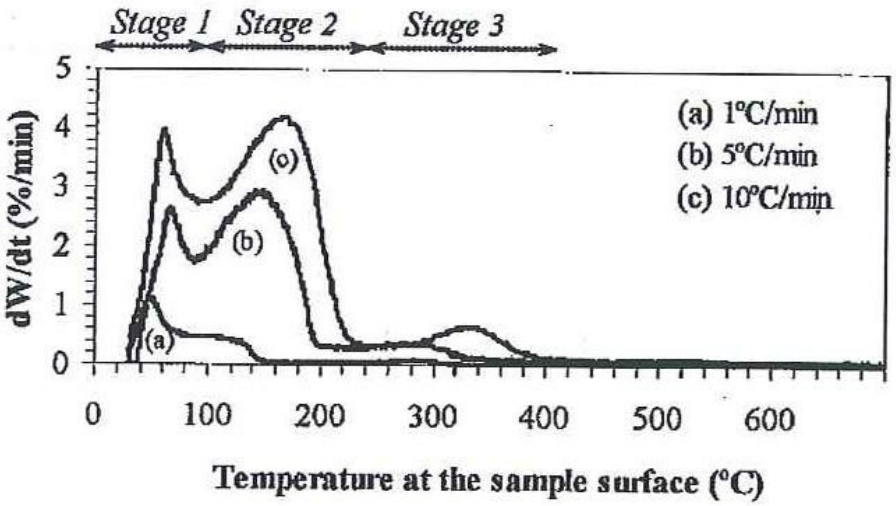


Fig. 86: Etapes de séchage en fonction de la température de l'échantillon pour différentes vitesses de montée en température [INNOCENTI, 2003].

La première étape ("Stage1") intervient de l'ambiante à 100°C. Le mécanisme prédominant lors de celle-ci est l'évaporation de l'eau libre qui se produit sous condition isenthalpique. Ainsi, parce que la température ne cesse d'augmenter et bien que le taux d'évaporation soit renforcé par une plus grande pression de vapeur, il est dans le même temps réduit par le recul progressif du front de séchage dans le réseau poreux. L'équilibre temporaire entre ces deux effets inverses est représenté par le premier pic sur la courbe de vitesse de séchage au voisinage de 50-60°C.

Comme le béton continue à chauffer, la température de l'interface liquide/vapeur atteint le point d'ébullition et la deuxième étape de séchage commence avec l'ébullition de l'eau libre. A ce stade, la génération de vapeur est renforcée par l'augmentation de la température du béton et la pression de vapeur devient la principale force motrice pour le flux de masse. Le pic au voisinage de 100-170°C résulte de l'équilibre entre l'augmentation de la vitesse à laquelle la vapeur est éliminée et le retrait progressif du front de séchage vers le centre de l'échantillon.

La troisième étape, intervenant dans la gamme de température 200 - 400°C, est sans doute liée à l'eau libérée par la transformation des hydrates.

2 Caractérisations du séchage

Une compréhension fine du comportement thermomécanique des bétons dans la gamme de température où la déshydratation du liant se produit (20°C-500°C) nécessite de caractériser au préalable l'évolution physico-chimique de la microstructure de la phase réactive.

Cette étude a été menée au moyen d'une analyse thermique qui fournit des renseignements sur la cinétique de décomposition des hydrates par mesure de perte de masse liée au départ d'eau et la mesure d'un écart de température généré par les transformations endothermiques du matériau. Ces mesures sont effectuées en continu lors de la montée en température de l'échantillon.

2.1 Moyens expérimentaux mis en œuvre et démarche adoptée

Deux analyses thermiques différentes ont été menées conjointement. La première est une analyse thermogravimétrique (ATG) sur une petite masse d'échantillon cru et broyé avec une montée en température du four rapide (2°C/min). La dimension et l'état de l'échantillon employé durant celle-ci ne nous semble pas suffisamment représentatif du matériau béton réfractaire. C'est pourquoi, nous avons mis en place des mesure de variation de masse sur échantillons crus, plus volumineux et donc une masse plus importante avec deux vitesses de montée en température, une lente (10°C/h) et une rapide (50°C/h). Cet essai sera appelé séchage et a également été conduit sur des échantillons cuits saturés en eau.

2.2 Analyse thermogravimétrique sur poudre

Les essais d'analyse thermique ont été effectués sur un appareil Netszch STA. Il est constitué d'une balance très sensible (précise au microgramme près), d'un four équipé d'un thermocouple dont la montée en température est régulée et d'un porte- échantillon.

L'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'échantillons qui sont broyés ou non. Le porte-échantillon est soit une surface plane soit un creuset. Les échantillons utilisés ont une géométrie cubique de 1 cm d'arête et de masse comprise entre 2000 mg et 5000 mg. Il est évident que le volume de l'échantillon et la surface spécifique vont jouer un rôle non négligeable sur la cinétique de perte de masse de l'échantillon.

Sur des échantillons broyés de faible masse, on peut combiner l'analyse thermogravimétrique ATG avec une analyse thermique différentielle (ATD). Le porte-échantillon comporte deux creusets en alumine. Dans le premier, on place la poudre à analyser, dans le second une poudre d'un matériau non réactif dans le domaine de température étudié qui sert de référence. Au cours du chauffage, à l'aide de thermocouples, la différence de température est mesurée entre l'échantillon de référence et l'échantillon à analyser ($\Delta T = T_{\text{référence}} - T_{\text{échantillon}}$). Cette différence est nulle en l'absence de transformation physico-chimique. Lorsqu'un changement de phase se produit, de l'énergie est consommée ou libérée ce qui induit un écart de température par rapport à la référence. Cette technique permet de détecter des transformations de phases endothermiques ou exothermiques. Un échantillon de faible masse est nécessaire pour réduire les effets induits par l'inertie thermique qui pourrait masquer les écarts observés (quelques degrés au plus). L'ATD permet de détecter des transformations de phases qui s'accompagnent d'apport ou de libération d'énergie, ces transformations peuvent ou non conduire à des variations de masse.

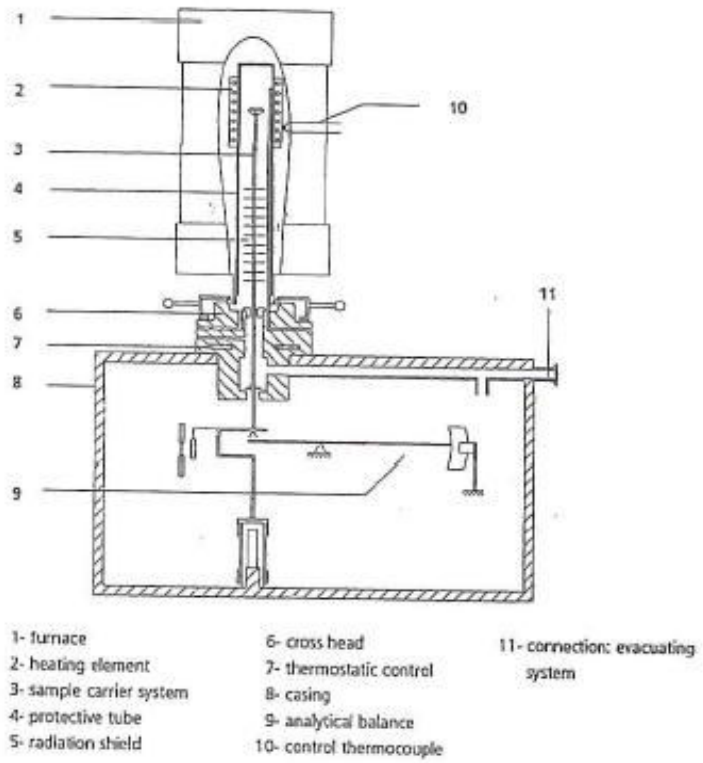


Fig. 87 : Schéma de l'appareil NETZSCH STA.

2.3 Séchage

2.3.1 Fabrication des briques

Les différents bétons ont été gâchés avec un pourcentage d'eau précis correspondant à celui employé lors de la caractérisation. Cette proportion d'eau nous a été donnée par le fournisseur de béton et correspond au milieu de la fourchette qu'il préconise.

Le mélange eau+béton a été malaxé suffisamment longtemps pour que le mélange soit homogène et possède la bonne consistance. Le temps optimal donné par l'expérience des fumistes est de 5 min.

Fig. 88 : Malaxage du mélange pulvérulent (béton).

Fig. 89 : Malaxage du mélange humide (béton + eau).

Une fois que nous avons obtenu le mélange souhaité, nous avons procédé au coulage des briques. Les moules avaient préalablement été placés sur une table vibrante car le coulage de ces bétons s'effectue généralement en présence de vibrations facilitant leur mise en place. Dans notre cas, seul le béton A n'a pas été vibré car il a la particularité d'être auto-coulable. Le temps de vibration doit être suffisamment long pour que le mélange recouvre entièrement les parois du moule, mais pas trop pour ne pas dissocier les petites et grosses particules. En effet, la vibration a tendance à conduire à la ségrégation. Les gros agrégats descendent et les particules fines remontent. Cette désolidarisation des constituants rend macroscopiquement le matériau inhomogène et altère considérablement ses propriétés physiques.

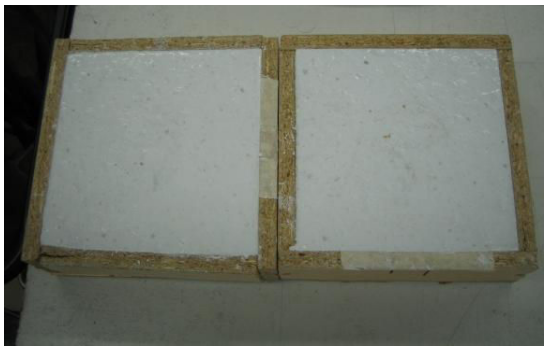


Fig. 90 : Vue des briques coulées.

Avant le démoulage, les briques sont laissées 24 h dans leur moule dans une étuve à température ambiante recouverte d'un sac plastique pour éviter que l'eau ne s'évapore durant cette période. Après 24 h de prise, les briques sont démoulées et recouvertes d'un sac plastique à température ambiante pour ralentir leur maturation. Ce conditionnement est appliqué jusqu'à la réalisation de l'essai.

2.3.2 Descriptif du dispositif

L'expérience consiste à mesurer la perte de masse d'une brique lorsqu'on élève sa température. La brique est placée au centre d'un four dans lequel nous rajoutons un moufle pour homogénéiser la température au voisinage de la brique. La brique est suspendue à une balance par un fil en Chromel/Alumel pour qu'il résiste à la température tout en évitant son oxydation.

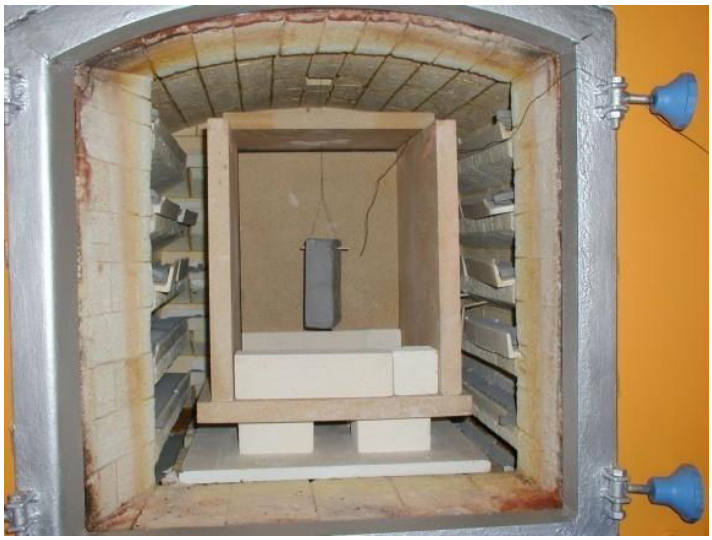


Fig. 91 : Photo de la brique au centre du four.

Fig. 92 : Photo du dispositif complet.

Nous enregistrons la masse et la température au cours du temps à intervalles réguliers de 1 min. Plusieurs thermocouples sont placés à l'intérieur du four :

- un dans le moufle, proche de la brique,
- un sur la paroi du moufle,
- un sur une face de la brique.

La température est enregistrée à l'aide d'une centrale d'acquisition reliée à un ordinateur. La masse est quant à elle directement, enregistrée à l'aide de l'ordinateur.

Fig. 93 : Centrale d'acquisition de la température (Agilent 39A).

Fig. 94 : Dispositif d'acquisition de la masse à l'aide de l'ordinateur.

Le format des briques que nous avons choisi (150 x 150 x 50 mm^3) nous permet d'obtenir une masse de brique avoisinant les 3 kg. Ce format a été choisi au départ afin d'obtenir une épaisseur plus faible que les deux autres dimensions et de se rapprocher d'un modèle monodimensionnel. Nous verrons, par la suite, que ce n'est pas tout à fait le cas de par les conditions environnantes.

Les premiers essais ont été réalisés sur les briques crues, toutes justes sorties du sac plastique où elles étaient stockées.

Lors des essais, nous avons maîtrisé la vitesse de montée en température du four. Nous avons choisi deux vitesses de montée différentes : une lente à 10 °C/h et une rapide 50 °C/h. Ces deux vitesses nous permettront d'identifier correctement toutes les transformations que nous voulons mettre en évidence. La gamme de température s'étale de 20 à 500°C avec un palier d'une heure environ à 500°C avant le refroidissement naturel.

Afin de pouvoir déterminer la part d'eau servant aux hydrates et celle restée dans les pores après gâchage, nous avons réalisé une deuxième série d'essais dans les mêmes conditions mais avec des matériaux dans un état différent. Nous avons utilisé les mêmes briques, cuites aux mêmes vitesses de montée en température et nous les avons saturées en eau sous vide.

Ainsi la perte de masse obtenue lors de ces derniers essais correspond à l'évacuation de l'eau restant dans les porosités et non celle participant à la prise et donc à la formation des hydrates.

3 Résultats des essais

Les essais ont été menés sur les trois bétons décrits dans le chapitre 2 et dont les principales caractéristiques sont reprises dans le Tableau XXIII. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus pour les essais sur poudre. Nous nous attacherons ensuite à relater ceux obtenus lors de l'essai de séchage sur de briques d'environ 3 kg.

Tableau XXIII : Caractéristiques des bétons étudiés.

	Béton A	Béton B	Béton C
Base	Alumine tabulaire frittée multi-modale Alumine réactive (particule fine) Basse teneur en ciment	Bauxite Micro Silice (particules fines) Ultra basse teneur en ciment Fibres polypropylène	Andalousite, Chamotte, Kerphalite, produits crus Micro Silice (particules fines) Basse teneur en ciment Fibres polypropylène
Teneur en Al_20_3	98%[6]	85%	60%
Teneur en Ciment	5%	2%	6%
Quantité d'eau ajoutée au gâchage	5,25%	4%	6,13%

3.1 Essais sur poudre

L'analyse thermique sur les poudres a été réalisée en combinant l'ATG à une calorimétrie différentielle (DSC) afin d'obtenir d'une part la perte de masse au cours de la montée en température et d'autre part d'identifier les transformations physico-chimiques.

3.1.1 Perte de masse

Les mesures d'ATG ont été réalisées sur une plage de température allant de l'ambiante à 500°C à la vitesse de 2°C/min. Les masses d'échantillons employées sont de l'ordre de 100 à 200 mg. La Fig. 95 montre la perte de masse des trois bétons étudiés, exprimée en pourcent de la masse initiale en fonction de la température du four. Nous avons choisi la température du four en abscisse car les transformations sont généralement identifiées par les températures auxquelles elles se produisent. Dans le cas d'essais sur poudre, la température de l'échantillon et du four sont identiques du fait de l'état et de la faible masse de celui-ci. De plus, le four monte linéairement en température, l'abscisse choisie est donc proportionnelle au temps.

Notons que les courbes des bétons A et C sont identiques avec quasiment la même perte de masse (environ 2,5 %) alors que la courbe du béton B est toujours nettement en dessous. Cette différence s'explique par la composition des bétons et plus particulièrement la quantité de ciment. En effet, le béton B est un béton ultra-basse teneur en ciment avec environ 2 % alors que les deux autres affichent des teneurs voisines de 5 % pour le béton A et 6 % pour le béton C.

[6] Proportions exprimées en pourcentage massique

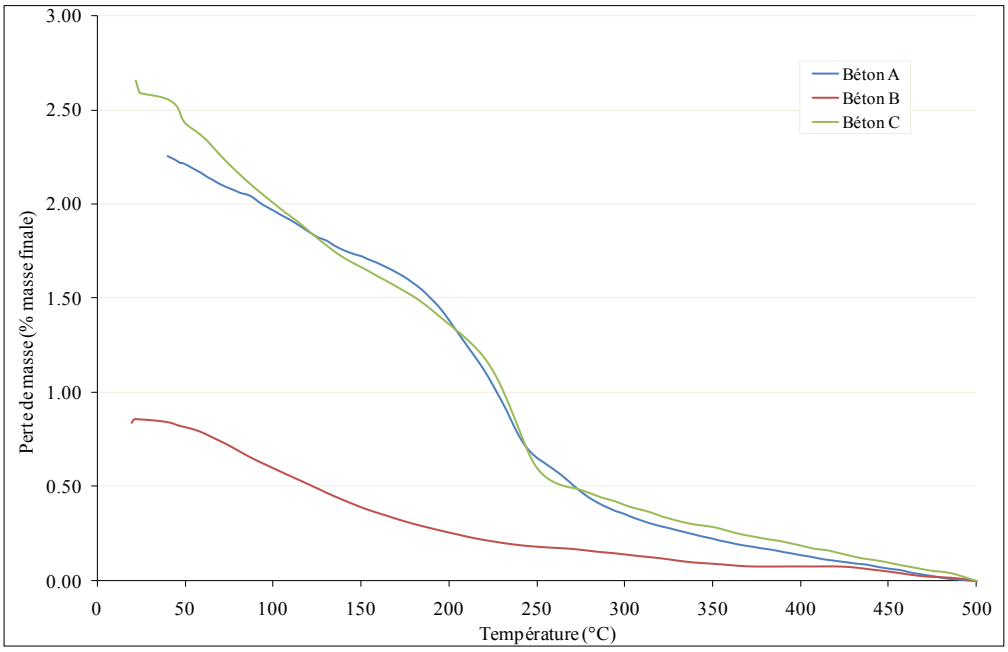


Fig. 95 : Evolution de la perte de masse en pourcent de la masse initiale avec la température du four.

3.1.2 Calorimétrie différentielle

L'analyse par DSC a été réalisée simultanément à l'ATG et donc sur les mêmes quantités de béton. Elle nous permet de mettre en évidence les températures auxquelles les transformations de la phase liante apparaissent.

La Fig. 96 montre les résultats de DSC pour les trois bétons. Elle fait apparaître plusieurs pics endothermiques, synonymes d'absorption de chaleur et donc de transformations de la phase liante.

La courbe du béton B ne met pas en évidence de pics ce qui implique que la phase liante ne se transforme pas ou peu. Les deux autres bétons, quant à eux, affichent un pic au voisinage de 250°C. Ce pic correspond à la conversion d'un hydrate : C_3AH_6.

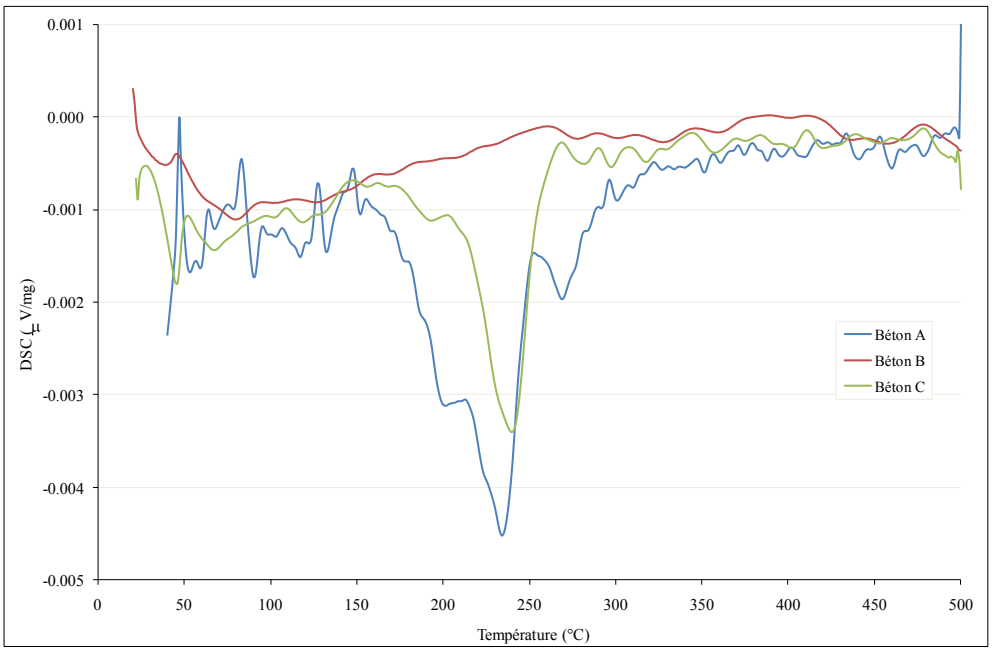


Fig. 96 : Courbe de calorimétrie différentielle entre 20 et 500°C à la vitesse de 2°C/min.

Les essais de thermogravimétrie sur poudre montrent qu'une seule transformation. Elle correspond à la transformation des hydrates stables. Regardons maintenant le comportement vis-à-vis du séchage d'échantillons représentatifs de l'échelle industrielle soit des blocs d'environ trois kilogrammes.

3.2 Résultat de séchage sur produits crus

Lors de l'essai de séchage, nous avons enregistré, la perte de masse mais également les températures, et en particulier celle à l'intérieur du moufle et celle de la surface de l'échantillon. A l'aide de ces données, nous avons pu déterminer :

- la perte de masse,
- la vitesse de séchage,
- la différence de température entre l'échantillon et le four,
- le coefficient d'échange thermique,
- un bilan énergétique,
- l'avancée du front de séchage.

3.2.1 Analyse thermique

Les trois bétons ayant le même comportement vis-à-vis de l'essai de séchage, dans cette partie nous n'exposerons que les résultats obtenus sur le béton A pour une vitesse de montée en température rapide (50°C/h). Une comparaison des trois bétons suivant leur état (cru ou cuit) pour deux vitesses de montée en température sera faite plus tard.

Dans cette partie, nous avons choisi de doubler les graphiques. Nous représenterons chaque variable en fonction du temps puis en fonction de la température de l'échantillon. L'analyse en temps nous permet d'estimer facilement et correctement l'aire sous la courbe, en particulier pour le tracé des vitesses, alors que celle en température nous permet, quant à elle, d'identifier les transformations de déshydratation.

3.2.1.1 Vitesse de séchage et différence de température

La courbe bleue représente la différence de température entre la brique et le four. Cette différence est mesurée par l'intermédiaire de deux thermocouples : un placé dans l'enceinte du moufle qui détermine la température ambiante du four et un collé sur la surface de la brique recouvert d'un peu de ciment pour limiter l'effet de la radiation émise par les parois du moufle (Fig. 91).

La courbe rose, quant à elle, représente la vitesse de séchage obtenue en dérivant la perte de masse au cours du temps. Cette dérivée est obtenue de manière discrète :

$$\frac{dm}{dt}(t) = \frac{m(t+1) - m(t)}{\Delta t} \qquad (4.1)$$

Dans un premier temps, les deux courbes augmentent. La vitesse augmente car le matériau sèche (sa teneur en eau diminue). La différence de température croît car l'eau s'évapore. En effet, la chaleur disponible est consommée pour l'évaporation de l'eau tandis que la température du four continue de monter.

Au voisinage de 100°C, la courbe de la vitesse a une inflexion dans la croissance. Cela provient du changement de mécanisme de transfert de l'eau dans le milieu, en effet, on passe alors du mécanisme de capillarité au mécanisme de filtration.

Ensuite, la dérivée de la masse et la différence de température passent par un maximum. Celui-ci correspond à la fin de l'évaporation de l'eau libre. En d'autre terme, à partir de ce moment là, l'eau libre commence à se faire rare et donc a du mal à atteindre la surface de l'échantillon.

Cette raréfaction de l'eau entraîne une baisse du phénomène de filtration et donc une décroissance de la vitesse de séchage. Elle engendre également une diminution de la différence de température. En effet, le fait que l'eau devienne rare dans le milieu provoque l'élévation de température de celui-ci et réduit la différence de température entre l'ambiance et l'échantillon.

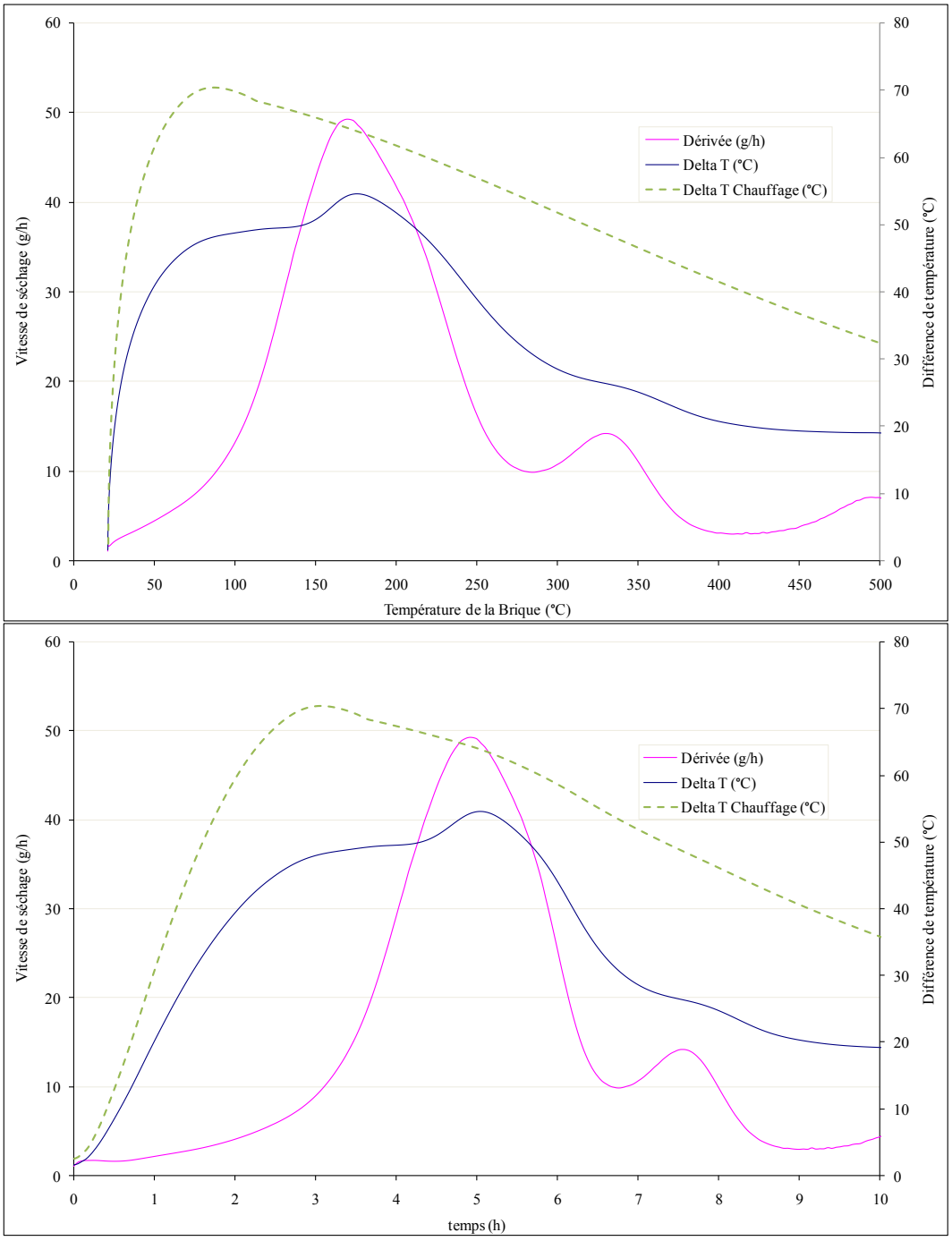


Fig. 97 : Représentation de la dérivée de la perte de masse et de la différence de température entre la brique et le four en fonction de la température de la brique.

Pour illustrer la courbe de différence de température, prenons le cas d'un échantillon dont on veut uniquement élever la température. Dans ce cas, la différence de température croît pour ensuite atteindre une valeur asymptotique qui dépend des conditions de montée en température et des caractéristiques thermiques du matériau. Cette évolution est représentée par la courbe verte en pointillé de la Fig. 97. Nous avons choisi les caractéristiques thermiques du béton présenté dans cette partie, une vitesse de montée en température de 50°C/h et un coefficient d'échange de 50 W/m².K .

Les autres pics observés aux températures de 270 et 450°C correspondent à une libération d'eau produite par la conversion des hydrates. En effet, lorsque les hydrates se transforment en d'autres hydrates, ils libèrent de l'eau.

3.2.1.2 Coefficient d'échange thermique

Pour pouvoir estimer le coefficient d'échange, nous faisons l'hypothèse que l'échantillon est isotherme. Nous vérifierons à la fin de ce paragraphe que cette hypothèse est vérifiée. Ainsi, la Fig. 98 représente l'évolution du coefficient d'échange en fonction de la température de l'échantillon.

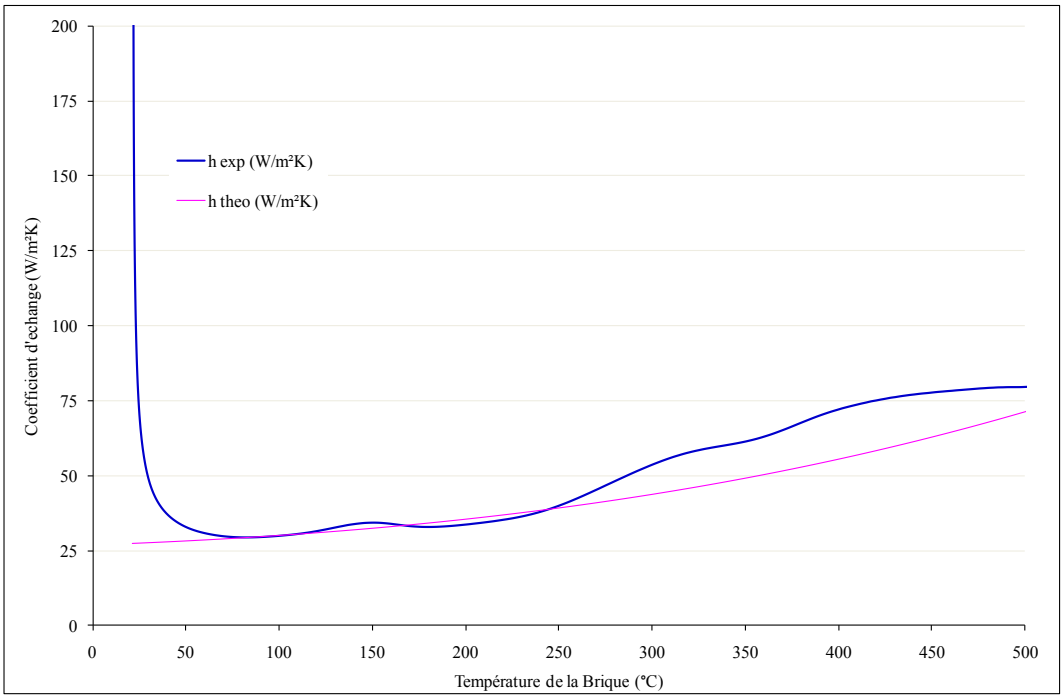


Fig. 98 : Représentation du coefficient d'échange thermique entre la brique et le four en fonction de la température de la brique.

La courbe bleue représente le coefficient d'échange que nous avons estimé à partir des résultats de l'expérience. Nous l'avons estimé en exprimant le flux de chaleur de deux manières différentes et nous obtenons l'équation :

$$Lv\frac{dm}{dt} + \rho ceS_1\frac{dT}{dt} = hS_2(T_\infty - T) \qquad (4.2)$$

Avec :
Lv la chaleur latente de vaporisation de l'eau
ρ la masse volumique du milieu
c la chaleur spécifique du milieu
e l'épaisseur de l'échantillon
S_1 la section de la grande surface de l'échantillon : S_1 = 0,15 x 0,15 x 2 = 0,045 m^2
S_2 la surface totale d'échange brique/air : S_2 = 0,15 x 0,15 x 2 + 4 x 0,05 x 0,15 = 0,07 m^2
h le coefficient d'échange
T_∞ la température du four
T la température du milieu
m la masse de l'échantillon

A partir de cette formule, il est possible de déterminer le coefficient d'échange h. Nous remarquons que celui-ci reste élevé tout au long de l'essai. On note également une forte décroissance du coefficient d'échange à basse température (inférieur à 50°C). Elle est liée au calcul de h. En effet, à ce niveau de température, la différence de température entre le four et l'échantillon n'est pas suffisante pour obtenir une bonne estimation du coefficient d'échange.

La courbe rose représente le coefficient d'échange théorique que nous avons recherché sous la forme $h = h_0 + \alpha \overline{T}^3$, le terme h_0 correspondant au transfert convectif et le terme $\alpha \overline{T}^3$ correspondant à la linéarisation du terme radiatif, on a donc : $\alpha = 4\sigma\varepsilon$
où ε est l'émissivité de la surface, σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5{,}67.10^{-8}\,Wm^{-2}K^{-4}$)
et $\overline{T} = \dfrac{T_{four} + T_{brique}}{2}$

Après avoir tracé la courbe $h = f(\overline{T}^3)$ à partir des données brutes, les coefficients h_0 et α sont déterminés par régression linéaire. La Fig. 99 présente une courbe de montée en température de la brique et la Fig. 100 la courbe dérivée donnant la vitesse de montée en température pour un essai à 50°C.h^{-1}. La Fig. 101 correspond à la courbe expérimentale $h = f(\overline{T}^3)$ calculée à partir de la relation (4.2).

On constate sur la Fig. 99 que la température de la brique augmente de manière linéaire après une durée de séchage d'environ 3h. Cette durée est du même ordre de grandeur que la constante de temps thermique du système : $\tau = \dfrac{\rho c V}{h S} = \dfrac{3{,}2.10^6 \times 0{,}045 \times 0{,}05}{15 \times 0{,}07}$ soit environ 2 h. La Fig. 100 permet d'estimer la vitesse d'échauffement dans la phase de régime semi-permanent qui prend place après 3 h de séchage, on trouve : $\dfrac{dT}{dt} = 0{,}014\ °C.s^{-1}$ ce qui correspond bien à la vitesse de montée en température du four fixée à 50°C.h^{-1} pour cette expérience.

La première période de séchage entre 0 et 3 h présente un régime thermique transitoire qui est, de plus, fortement influencé par les transferts de matière. Il en résulte que les mesures de températures sont moins fiables dans cette zone. Sachant que l'estimation de h nécessite de dériver les valeurs expérimentales de la température, nous avons choisi de restreindre la zone de mesure sur laquelle nous avons réalisé la régression linéaire de $h = f(\overline{T}^3)$ à la zone de régime semi-permanent sur laquelle la température de la brique présente une évolution quasi-linéaire.

On trouvera sur la Fig. 102 un exemple de régression linéaire ainsi réalisée.

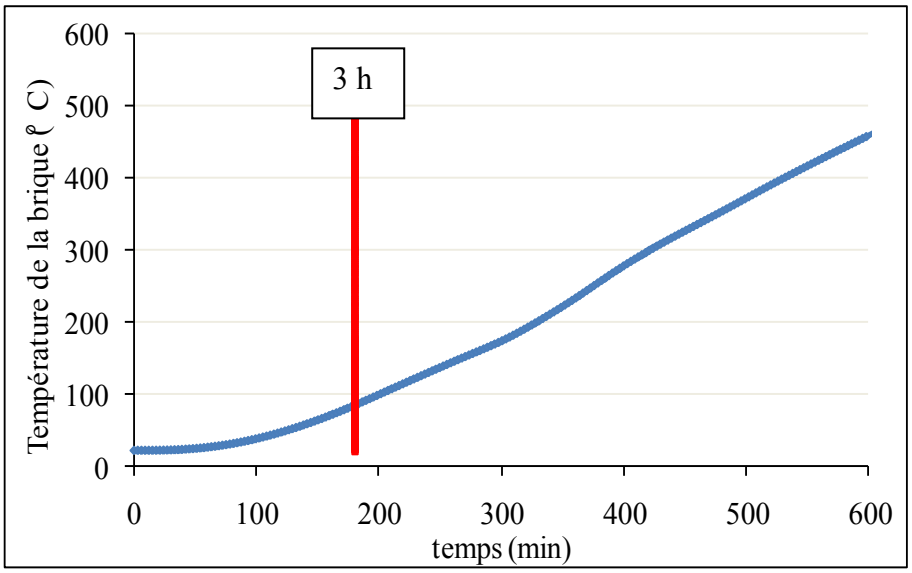


Fig. 99 : Evolution de la température d'une brique (Béton A cru)

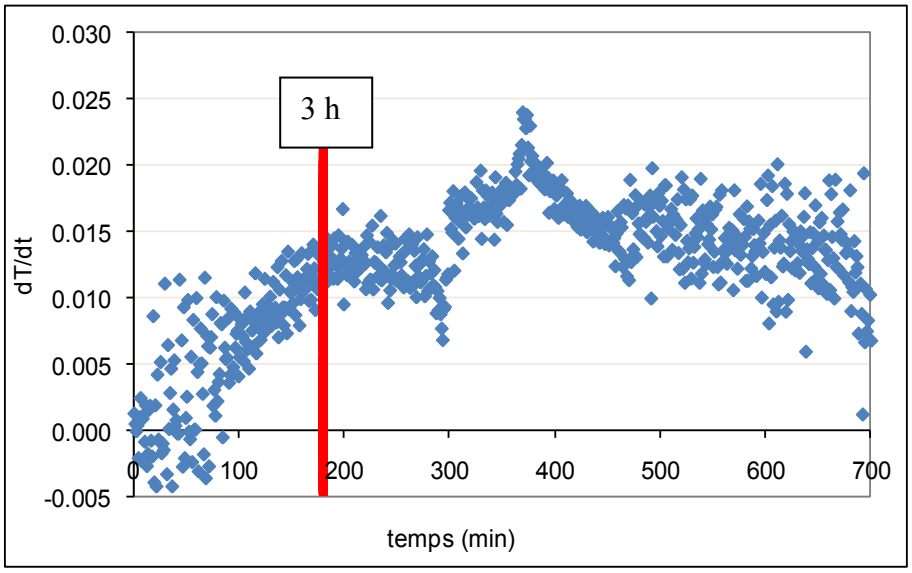


Fig. 100 : Evolution de la vitesse d'échauffement d'une brique (Béton A cru)

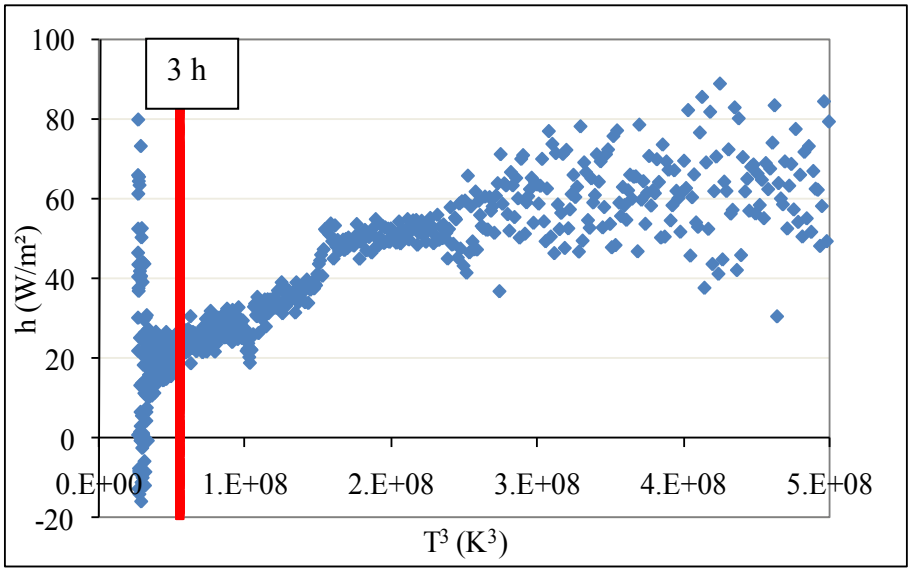


Fig. 101 : Exemple de courbe expérimentale $h = f(\overline{T}^3)$ pour brique de Béton A cru.

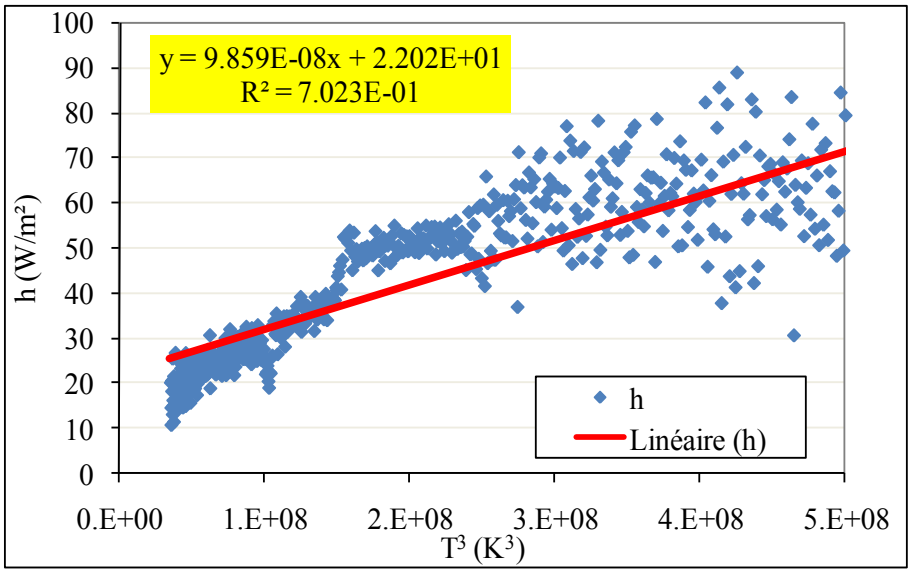


Fig. 102 : Exemple de régression linéaire de $h = f\,(\overline{T}^3)$ pour brique de Béton A cru.

Le Tableau XXIV présente l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau XXIV : Valeurs des paramètres estimés.

			h_0 (W/m^2.K)	$10^7\ \alpha$
Béton A	cru	10°C.K^{-1}		
		50°C.K^{-1}	22,02	0,985
	cuit	10°C.K^{-1}	11,15	0,797
		50°C.K^{-1}	15,11	1,152
Béton B	cru	10°C.K^{-1}	10,31	1,127
		50°C.K^{-1}		
	cuit	10°C.K^{-1}	11,48	0,886
		50°C.K^{-1}	16,89	1,149
Béton C	cru	10°C.K^{-1}	15,60	1,053
		50°C.K^{-1}		
	cuit	10°C.K^{-1}	12,5	0,969
		50°C.K^{-1}	14,3	1,250

Les valeurs de h_0 et de α ne sont pas trop dispersées avec des valeurs moyennes de l'ordre de h_0 = 15 W.m^{-2}.K^{-1} et $\alpha = 10^{-7}$ W.m^{-2}.K^{-4}.

Cette valeur de α correspond à une émissivité de l'ordre de 0,5.
3 courbes expérimentales sont inexploitables : valeurs de T_{brique} manquantes dans un tableau, valeurs aberrantes de h_0 (négative) pour deux autres courbes probablement dû à un problème d'adhésion du thermocouple sur la surface de la brique.

La Fig. 103 regroupe l'ensemble des régressions déterminées pour chaque courbe expérimentale ainsi que la droite moyenne calculée avec h_0 = 15 W.m^{-2}.K^{-1} et $\alpha = 10^{-7}$ W.m^{-2}.K^{-4}. Etant donné que la dispersion autour de cette droite moyenne est relativement modérée au vu des incertitudes avec laquelle les valeurs de h sont calculées, on peut raisonnablement retenir cette corrélation moyenne pour calculer la valeur de h (qui est une donnée d'entrée du programme de simulation du séchage) pour l'ensemble des conditions expérimentales.

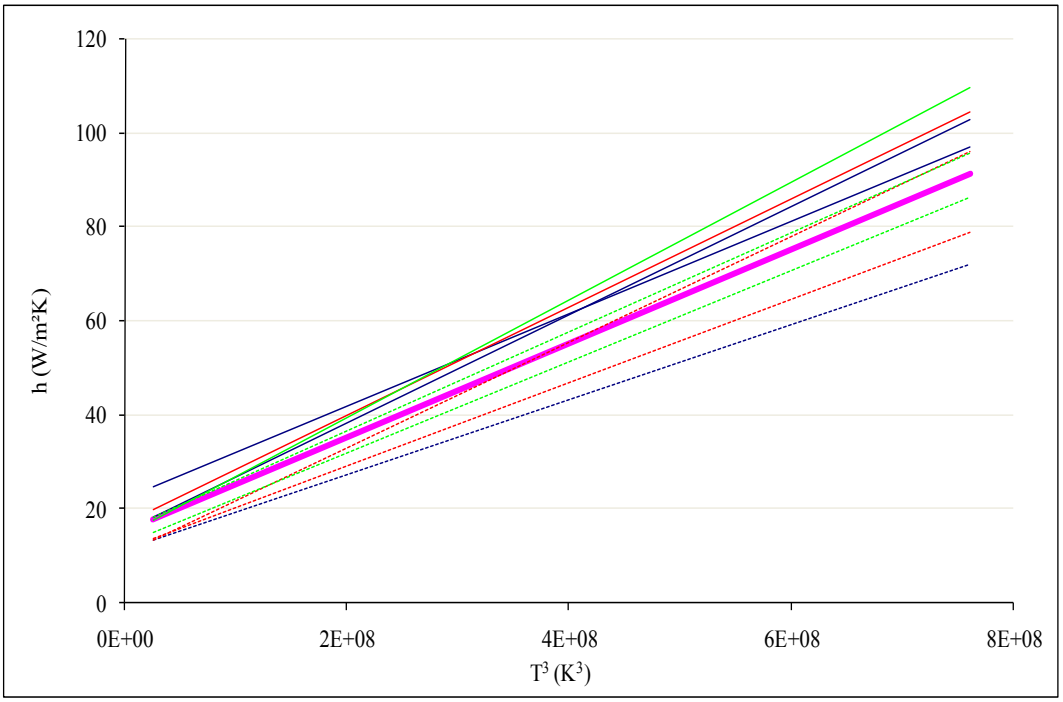


Fig. 103 : Corrélation moyenne (▬) et corrélations obtenues à partir de chaque courbe expérimentale.

Revenons maintenant à l'hypothèse de départ de l'échantillon isotherme. Pour la vérifier, nous allons nous intéresser à la résistance thermique interne et externe. La résistance externe correspond à l'inverse du coefficient d'échange et la résistance interne est définie comme le rapport de l'épaisseur par la conductivité thermique. Ainsi, nous obtenons :

$$Rth_{ext.} = \frac{1}{h}$$

avec h le coefficient d'échange.

$$Rth_{int.} = \frac{e}{2\,.\lambda(T)}$$

avec e l'épaisseur du milieu et $\lambda(T) = 5.10^{-8} * T^3 - 2.10^{-5} * T^2 - 0{,}0052 * T + 4{,}3731$ ($\lambda(T)$ exprimé en $W.m^{-1}.K^{-1}$ et T en °C) la conductivité thermique issue de la campagne de caractérisation décrite dans le chapitre 2.

La Fig. 104 représente ces deux résistances thermiques en fonction de la température de l'échantillon. Nous constatons ainsi que la résistance thermique interne est inférieure à celle externe jusque 400°C. Au-delà de 400°C, elles sont pratiquement identiques. La chaleur n'a donc pas de difficulté à se diffuser dans le matériau et par conséquent, l'hypothèse d'une température constante dans l'épaisseur semble réaliste. Nous verrons dans le chapitre suivant que la simulation numérique confirme également cette hypothèse.

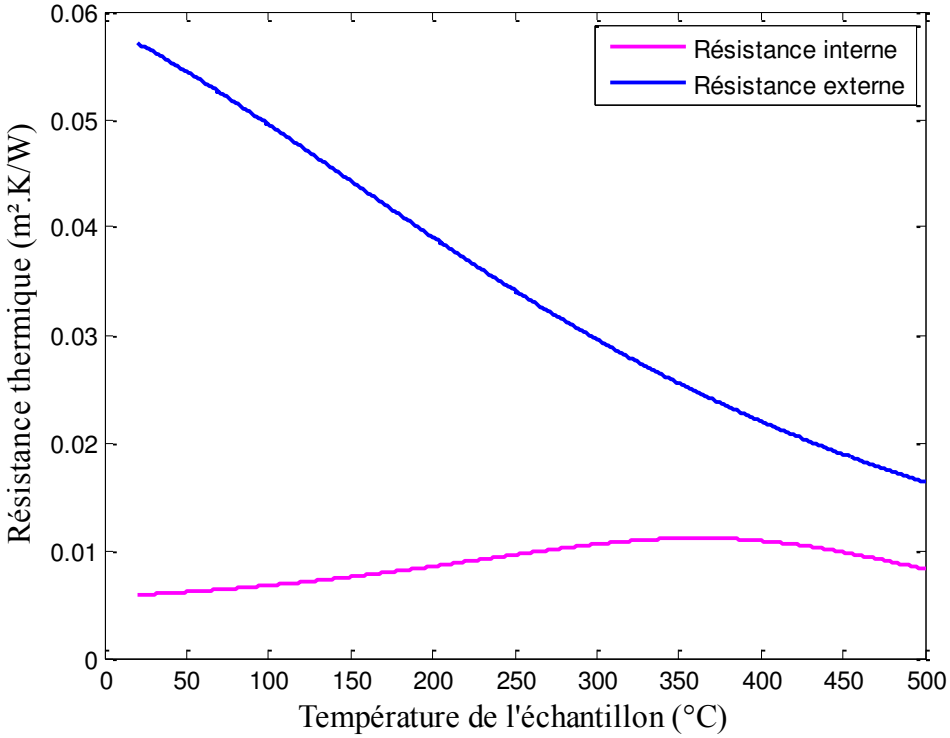


Fig. 104 : Représentation des résistances thermiques interne et externe lors du séchage.

3.2.1.3 Bilan énergétique

Nous avons voulu ensuite savoir quel phénomène énergétique (évaporation de l'eau ou échauffement de l'échantillon) prédominait lors de cette déshydratation. Pour savoir, nous avons fait le bilan énergétique lors du séchage. Pour cela, nous avons calculé l'énergie nécessaire à l'évaporation et celle nécessaire à l'échauffement.

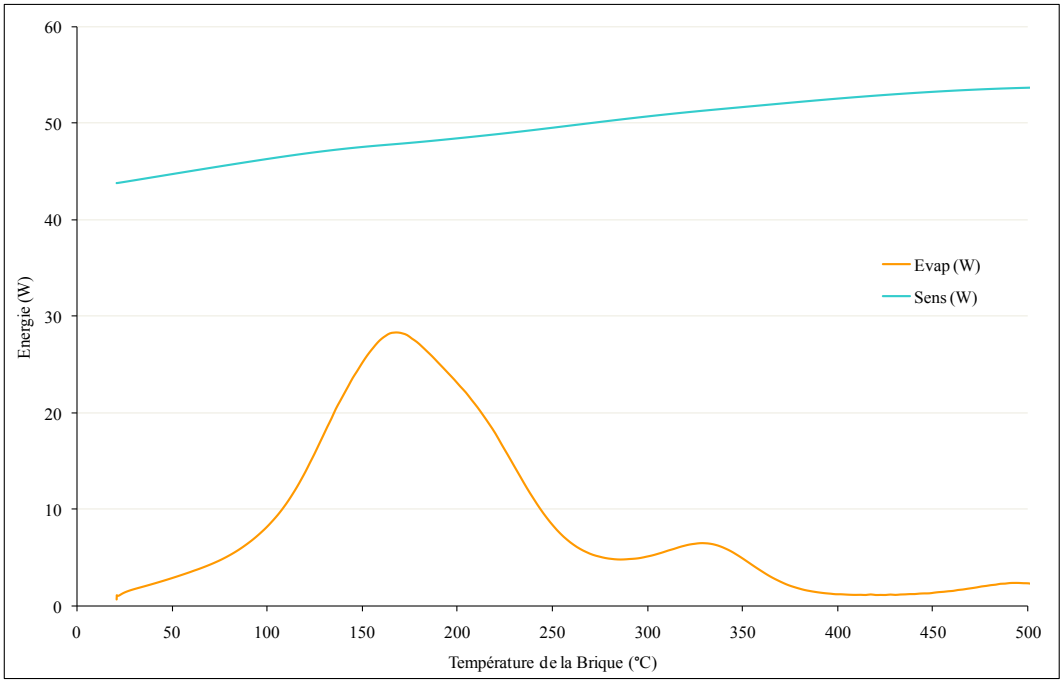


Fig. 105 : Représentation du bilan énergétique en fonction de la température de la brique.

La courbe jaune représente l'énergie d'évaporation obtenue par la formule : $Evap = Lv\frac{dm}{dt}$. La courbe bleue quant à elle représente l'énergie servant à faire monter le milieu en température : $Sens = \rho cV\frac{dT}{dt}$. L'énergie du four est donc principalement utilisée pour élever la température du milieu.

3.2.2 Comparaison des bétons

Dans ce paragraphe, nous allons regarder comment se comportent les différents bétons vis-à-vis du séchage. Nous regarderons les différences d'un point de vue de la perte de masse, puis de la vitesse de séchage.

3.2.2.1 Perte de masse

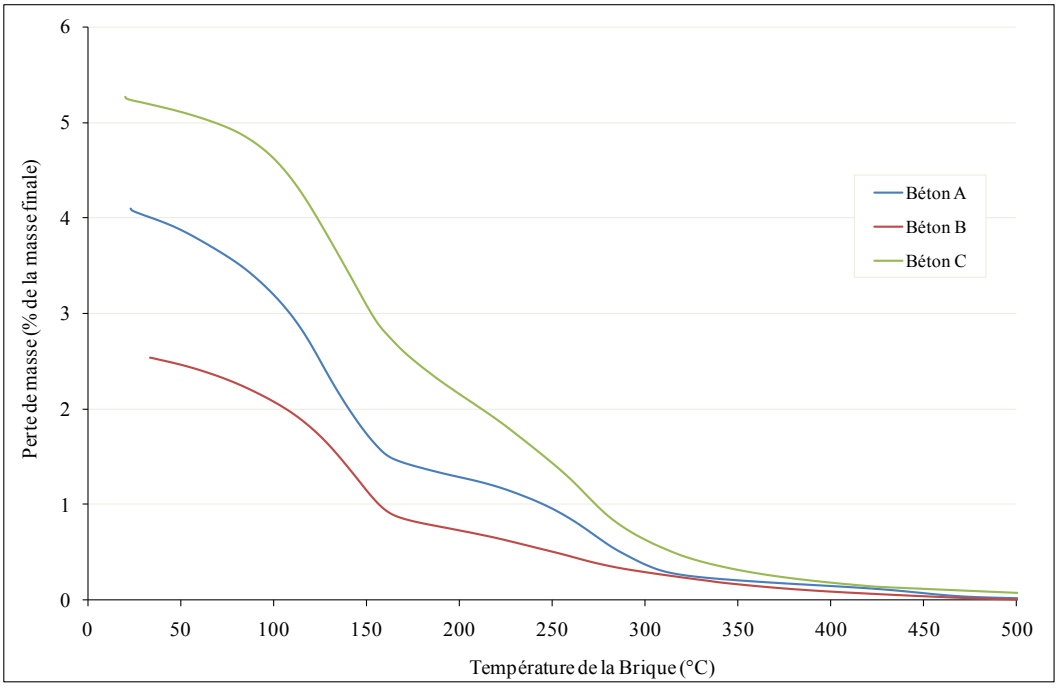


Fig. 106 : Evolution de la perte de masse des trois bétons en fonction de la température de l'échantillon pour une vitesse de montée en température de 10°C/h.

La Fig. 106 représente, pour les trois bétons, l'évolution de la perte de masse en pourcent de la masse finale avec la température de l'échantillon. Sur ce faisceau de courbes, nous notons plusieurs points d'inflexions aux températures suivantes : 120°C, 270°C et 450°C pour la courbe bleue. Ces températures correspondent à des températures caractéristiques de la transformation d'hydrates des ciments alumineux.

Notons également que le béton C perd plus de masse que les autres. La perte de masse est directement liée à la quantité d'eau et par conséquent à la proportion de ciment présente dans le béton. En effet, le béton B possède la plus petite quantité de ciment (environ 2%) et affiche la perte de masse la plus faible. Au contraire, le béton C a la proportion de ciment la plus grande (environ 6%) et donc affiche la plus grosse perte de masse.

Comparaison avec les pertes de masse calculées :

De manière à expliquer les différentes étapes des pertes de masse observées, il est pertinent d'estimer la perte de masse théorique de chaque béton à partir des équations de création et de décomposition des hydrates. Pour calculer les pertes de masse, nous considérons un schéma réactionnel simple qui suppose la création d'un seul hydrate métastable (C_2AH_8) et ne prend pas en compte la décomposition de la gibbsite (AH_3).

1ère étape (eau libre résiduelle) : l'hydratation. Elle s'effectue, à température ambiante (15°C < T < 30°C), suivant la relation suivante :

$$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$$

Elle nous permet de déterminer la quantité d'hydrates créée mais également l'eau en excès.

2ème étape (1ère conversion) : la conversion des hydrates métastables aux alentours de 100 – 150°C. Lors de cette étape, les hydrates métastables se transforment en hydrates stables et libèrent de l'eau. La relation de conversion nous permet d'évaluer la quantité d'eau perdue :

$$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$$

3ème étape (2ième conversion) : la décomposition des hydrates stables au voisinage de 350°C. Pour cette étape, on suppose que une mole de C_3AH_6 se décompose en deux temps : d'abord une libération de 4,6 moles d'eau avec une diminution du paramètre de maille, puis une libération de 1,3 moles d'eau sans modification de paramètre de maille.

Le Tableau XXV récapitule les différentes pertes de masse obtenues expérimentalement (en noir) et celle calculées à l'aide des équations d'hydratation et déshydratation (en rouge). Les pertes de masse théoriques ont été exprimées à partir des quantités de béton gâchées pour la fabrication de briques de séchage (masse de béton et teneur en eau de gâchage utilisé expérimentalement). En ce qui concerne les valeurs expérimentales, il nous a fallu tout d'abord définir les plages de températures de chaque étape. Pour des raisons de clarté et de similitude, nous ne présenterons que la comparaison pour une vitesse de montée en température de 50°C/h.

Les pertes de masses retranscrivent sous la colonne TOTAL correspondent aux quantités d'eau ajoutées lors du gâchage. On remarque, pour le béton C, une différence entre les pertes de masse calculées et celles obtenues expérimentalement. Cette différence provient des composés crus de la formulation du béton qui libèrent de l'eau lors de la montée en température

Tableau XXV : Récapitulatif des pertes de masse calculées et expérimentales pour une vitesse de montée en température de 50°C/h.

	perte de masse (% masse finale)			
	TOTAL	Eau libre résiduelle	1ère Conversion	2ème Conversion
		20°C < T < 100°C	100°C < T < 250°C	250°C < T < 500°C
Béton A	4.33 (4.30)	0.41 (2.31)	2.98 (0.87)	0.94 (1.12)
Béton B	3.78 (3.55)	0.60 (2.57)	2.61 (0.43)	0.57 (0.55)
Béton C	5.55 (4.61)	0.53 (1.62)	3.41 (1.29)	1.61 (1.70)

Regardons maintenant les pertes de masse de chaque étape. On remarque que, pour la deuxième phase les pertes de masse expérimentales sont en accord avec celles prévues par la théorie. En revanche, pour la part d'eau libre et la première phase, la différence entre théorie et expérience est très marquée. La part d'eau libre perdue expérimentalement est nettement en dessous de celle prévue par la théorie alors que celle de 1ère phase expérimentale est nettement supérieure à la théorie.

Si nous réunissons ces deux quantités d'eau (Tableau XXVI), on remarque que l'expérience rejoint la théorie. Il semblerait alors que l'eau libre s'évapore peu avant 100°C et que la perte de masse qu'elle engendre soit confondue avec celle engendrée par la conversion des hydrates métastables.

Tableau XXVI : Récapitulatif des pertes de masse expérience

	perte de masse (% masse finale)		
	Calcul	Expérience	
		10°C/h	50°C/h
Béton A	3.18	2.93	3.39
Béton B	3.00	2.40	3.21
Béton C	2.91	3.10	3.94

3.2.2.2 Vitesse de séchage

Après avoir étudié la perte de masse, nous avons dérivé sa courbe par rapport au temps afin d'obtenir la vitesse de séchage. La Fig. 107 montre l'évolution de la vitesse de séchage des trois bétons en fonction de la température de l'échantillon pour une vitesse de montée en température de 10°C/h.

Les différentes courbes mettent en évidence des pics distincts aux points d'inflexion observés sur les courbes de perte de masse. Ces pics correspondent aux différentes phases de la déshydratation de la phase cimentaire des bétons.

On observe deux pics distincts : un au voisinage de 150°C et un autre à plus haute température, aux alentours de 270°C. Ce deuxième pic, de par le niveau de température auquel il apparait, représente la décomposition des hydrates stables.

En ce qui concerne le premier pic, son indentification est plus complexe. Détaillons son allure afin de mieux comprendre. Les courbes montrent un léger point d'inflexion au voisinage de 100°C. Celui-ci correspond au changement d'état de l'eau et donc au changement de mécanisme de transfert de masse. En effet, avant 100°C l'eau est acheminée vers la surface de l'échantillon par capillarité. Au-delà de cette température, l'eau se transforme en vapeur et, ainsi, le mécanisme d'acheminement de l'eau par perméation est facilité par l'élévation de pression interne. Par conséquent, on constate que peu d'eau a été évaporée avant 100°C (aire sous la courbe en temps) contrairement à ce que la littérature prédit. Nous pouvons donc dire que le premier pic observé représente l'évacuation de l'eau libre (eau en excès de l'hydratation) et celle liée à la conversion des hydrates instables en hydrates stables.

L'allure des courbes est différente de celles présentées par Pandolfelli et al. [CARDOSO, 2004 ; INNOCENTI, 2002 ; INNOCENTI, 2003]. En effet, leurs résultats présentent, en plus des deux pics que nous obtenons, un pic à basse température (entre 50 et 60°C) qu'ils associent à l'évaporation de l'eau libre. La divergence avec nos résultats provient de l'étape de cure différente. Leur mode opératoire consiste à déposer leurs échantillons, après démoulage, dans une étuve à 50°C et 100% d'humidité relative pendant 48h. Puis, une heure avant l'essai, ils saturent les échantillons en eau. Par conséquent, leurs échantillons contiennent nettement plus d'eau libre que les nôtres qui sont restés à l'air libre.

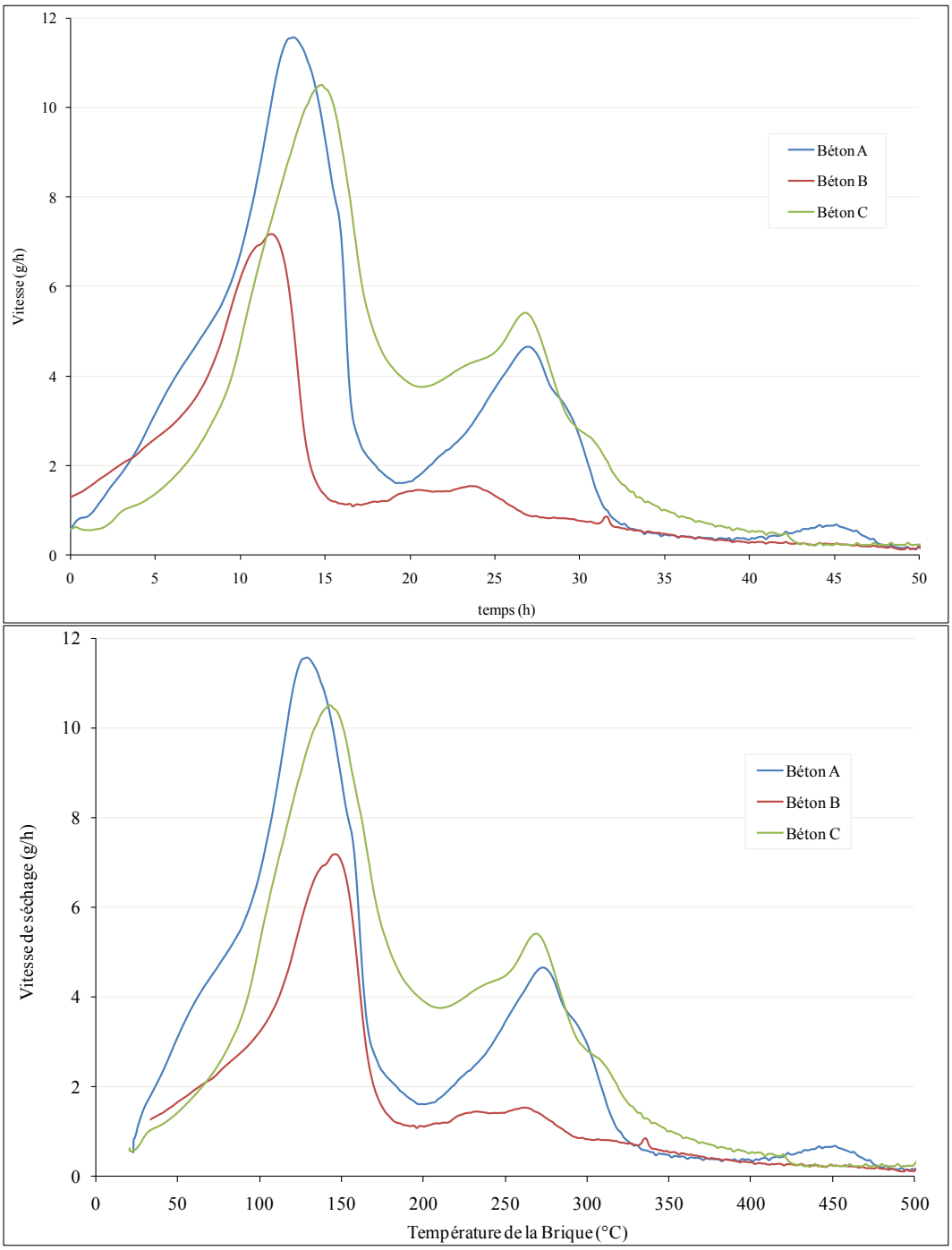


Fig. 107 : Evolution de la vitesse de séchage des trois bétons avec la température de l'échantillon.

Sur cette représentation, la hauteur des pics au voisinage de 250°C dépend de la quantité de ciment présente dans le béton. Moins le béton possède de ciment moins le pic est prononcé. L'allure des trois courbes le confirme puisque le béton B est celui qui contient le moins de ciment.

Nous avons effectué des essais à vitesse de montée lente et rapide, regardons maintenant l'impact d'une vitesse rapide (50°C/h) sur le séchage.

3.2.3 Comparaison des vitesses de montée en température

La Fig. 108 représente la perte de masse des trois bétons pour les deux vitesses utilisées. Sur l'allure générale des courbes, la vitesse de montée en température n'influe pas ou peu, on remarque toujours le même nombre de points d'inflexion. En revanche, avec une vitesse de montée élevée, on observe une perte de masse plus importante. Cette différence provient des conditions de cure des échantillons. En effet, afin de pouvoir comparer les comportements, les deux briques ont été coulées en même temps. Les essais à vitesse rapide ont été réalisés avant ceux à vitesse lente. Les briques à vitesse lente sont donc restées 24 h supplémentaires à l'air libre favorisant ainsi l'évaporation de l'eau libre et donc affichant une perte de masse totale moins importante.

On note une plus grosse différence entre les deux essais sur le béton B. Pour ce matériau, l'eau en excès est plus abondante que pour les deux autres favorisant ainsi l'évaporation à basse température.

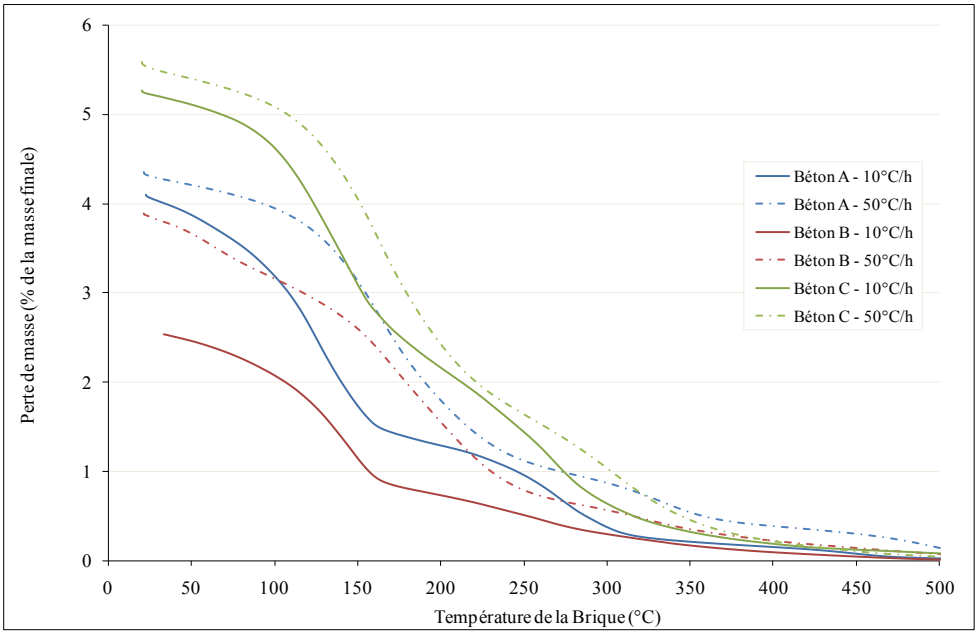


Fig. 108 : Comparaison des vitesses de montée du point de vue de la perte de masse.

La Fig. 109 montre la dérivée de la perte de masse du béton A en fonction de la température de l'échantillon pour les deux vitesses de montée en température. Nous avons choisi de ne représenter que les résultats du béton A pour des soucis de clarté de figure, mais les observations faites ici sont valables pour les trois bétons.

Lorsque la vitesse de montée en température augmente, d'une part la valeur des maxima observés croît (axes des ordonnées de la figure) et d'autre part, les pics sont décalés vers les températures élevées.

Dans le cas où la vitesse de montée en température est faible, le gradient de température entre l'extérieur et le cœur de l'échantillon est faible également ce qui induit des températures de commencement de déshydratation très sensiblement identiques à celles données lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque instant [JOUENNE, 1990].

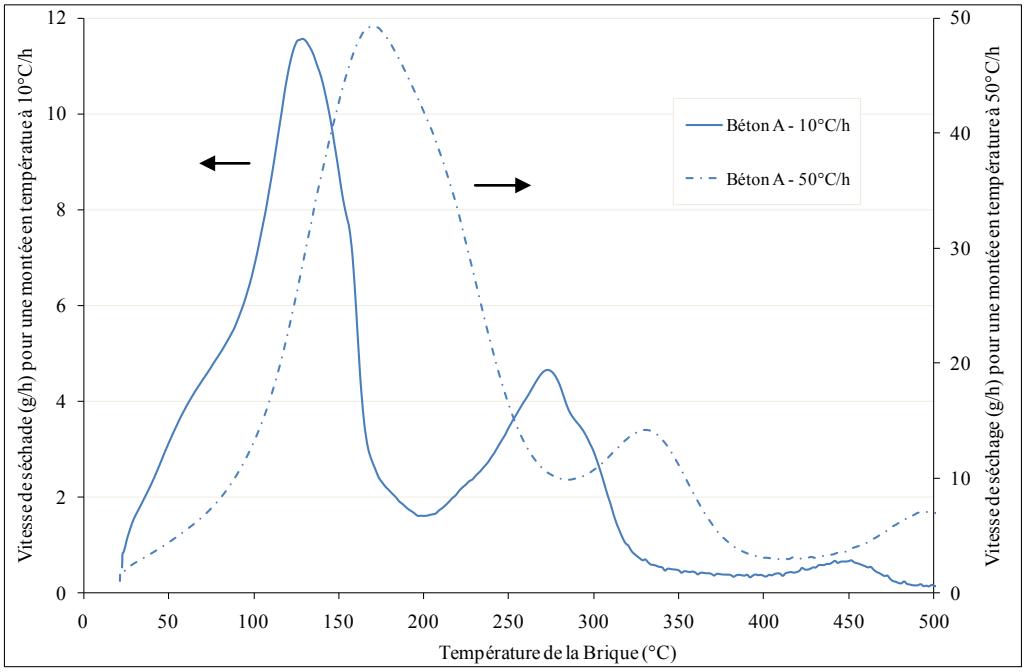


Fig. 109 : Comparaison des vitesses de montée du point de vue de la vitesse de séchage du béton A en fonction de la température de l'échantillon.

3.3 Résultat de séchage sur briques cuites remplies d'eau

Les essais présentés dans ce paragraphe consistent en un essai de séchage sur les briques déjà cuites à 500°C que nous remplissons d'eau sous vide. Ainsi, ce sont les mêmes briques que celles utilisées dans le paragraphe précédent.

Dans cette partie, nous nous intéresserons essentiellement à la perte de masse ainsi qu'à la vitesse de séchage qui en découle.

3.3.1 Perte de masse

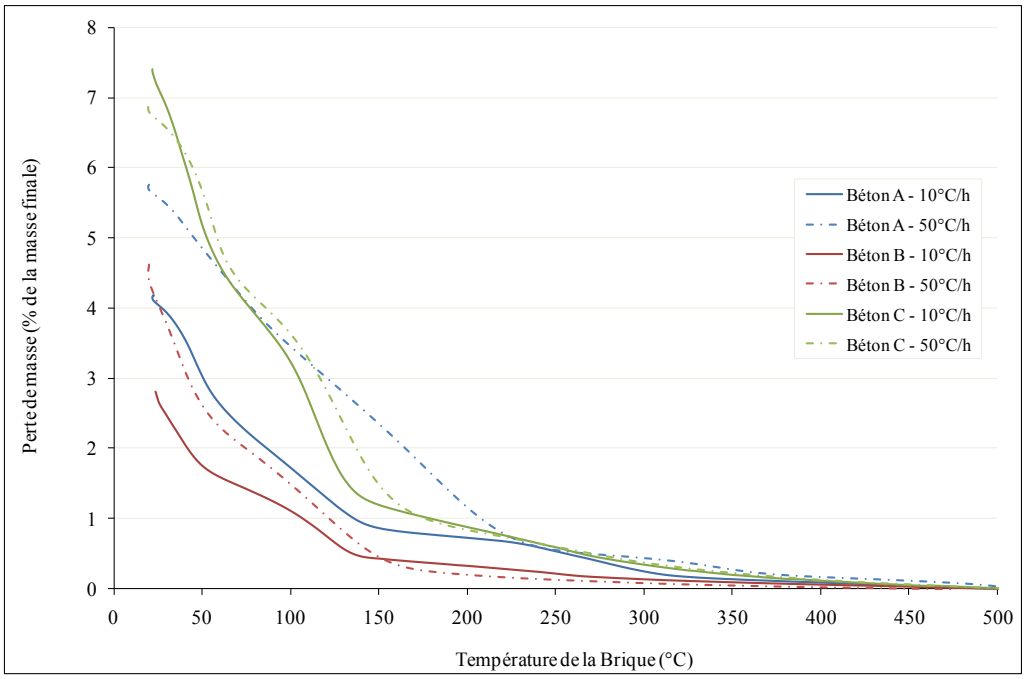


Fig. 110 : Représentation de la perte de masse des briques remplies d'eau en fonction de la température de la brique pour les deux vitesses de montée en température.

Le faisceau de courbes montre une forte perte de masse jusqu'environ 200-250°C. On observe plusieurs points d'inflexion : un à basse température (environ 50°C), un vers 120°C et un dernier à plus haute température (environ 350°C) mais très peu marqué.

Nous notons également une différence de perte de masse totale entre les deux vitesses de montée en température. Cette différence provient de la disparité de quantité d'eau ajoutée lors de la saturation. D'une brique à l'autre, nous n'ajoutons pas la même quantité d'eau dans la structure.

S'ajoutent à cela les transformations de la première cuisson qui, d'un essai à l'autre, varient en particulier celles concernant les hydrates stables qui peuvent n'être que partielles du fait des conditions de chauffe.

3.3.2 Vitesse de séchage

La Fig. 111 représente l'évolution de la dérivée de la perte de masse avec la température de l'échantillon. Seuls les résultats du béton A apparaissent pour ne pas surcharger la figure cependant les remarques faites ici s'appliquent également pour les deux autres bétons.

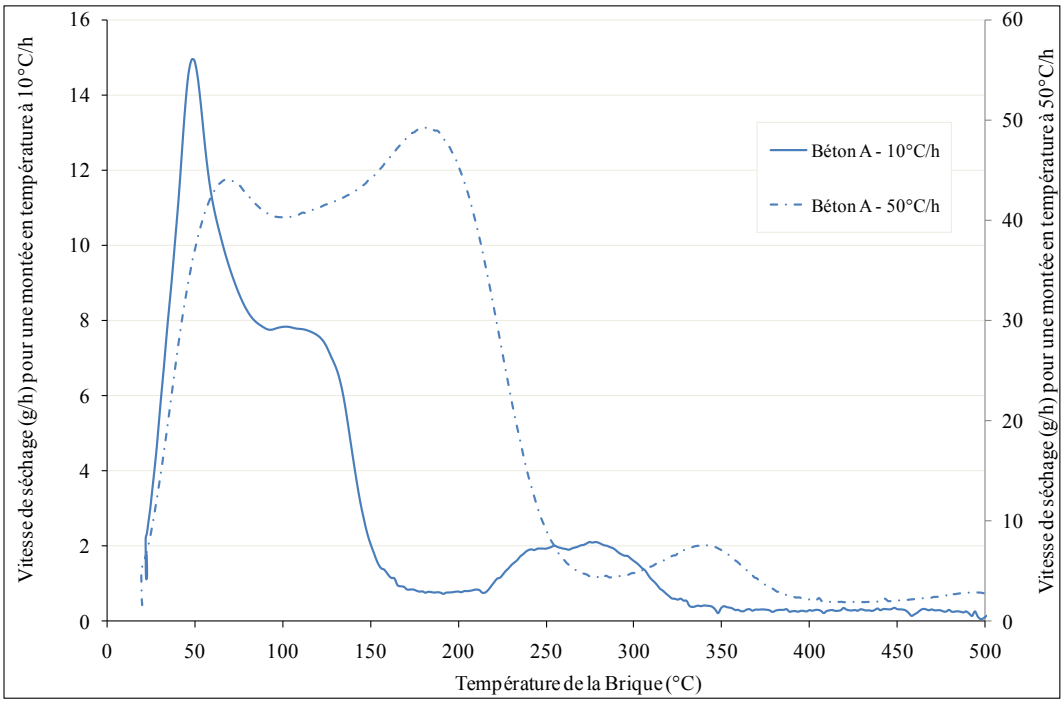


Fig. 111 : Représentation de la vitesse de séchage en fonction de la température de la brique pour les deux vitesses de montée en température.

Commençons par décrire la courbe à 50°C/h. Dans un premier temps, la vitesse (-dm/dt) augmente rapidement car les briques étant saturées en eau, celle-ci arrive très facilement par capillarité jusqu'à la surface de la brique. Au voisinage de 50°C, elle décroît légèrement pour augmenter à nouveau vers 100°C et atteindre un second maximum au voisinage de 125°C. Ces deux pics correspondent respectivement à l'évaporation puis l'ébullition de l'eau libre dans le milieu. Après ces deux pics, la vitesse diminue très rapidement. Cette chute provient du fait que l'eau libre se fait rare et arrive moins facilement à la surface de l'échantillon.

La courbe à 10°C/h n'est pas très différente de celle à 50°C/h, la différence majeure se retrouve au niveau du second pic qui, dans ce cas de figure, est moins prononcé. Cette différence provient essentiellement du fait que pour cette vitesse de montée il y a moins d'eau à évacuer (cf. Fig. 110) et que la majeure partie de celle-ci a été éliminée avant 100°C.

Aux alentours de 350°C, un pic apparaît sur la courbe de la vitesse de séchage. Ce pic a probablement pour origine la décomposition d'un hydrate et il s'agit très certainement de la gibbsite. Il n'est pas surprenant de retrouver une décomposition d'hydrate alors que les briques ont déjà été cuites. En effet, la température de cuisson des briques à 500°C, n'est pas suffisante pour que le frittage ait eu lieu. Il se peut donc que certaines phases se réhydratent lors du remplissage en eau des briques ou même au contact de la vapeur d'eau présente lors du séchage.

3.3.3 Comparaison produit cru - produit cuit

La Fig. 112 met en évidence la différence entre les produits crus et les produits cuits pour la perte de masse et la vitesse de séchage pour une vitesse de montée en température de 10°C/h. Sur les différentes courbes, nous voyons que celles obtenues sur produits crus sont totalement différentes de celles obtenues sur produits cuits. Il semble donc difficile de connaître la quantité d'eau libre présente lors des essais sur produits crus. Les mêmes constatations sont faites lorsque la vitesse de montée en température est de 50°C/h.

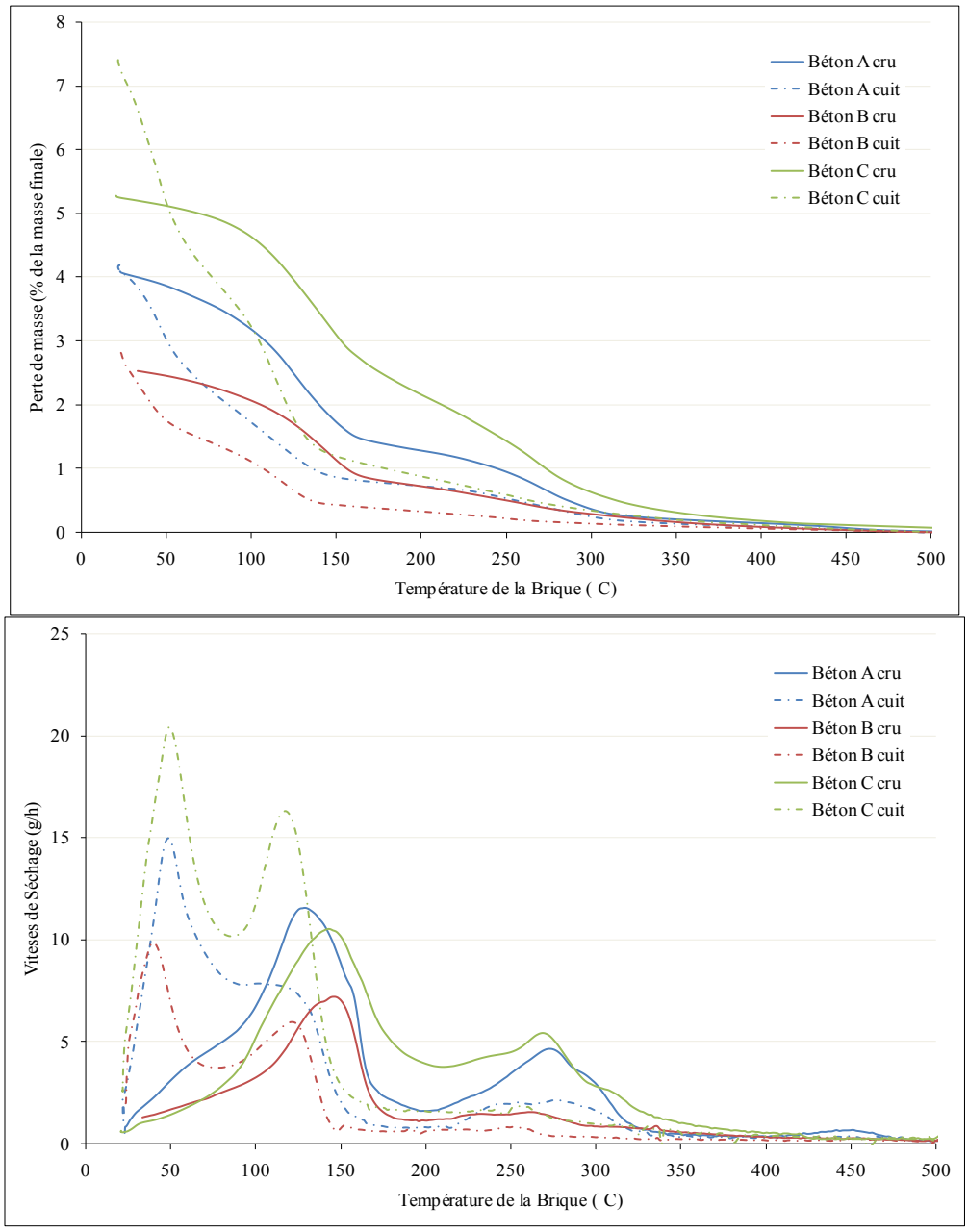


Fig. 112 : Comparaison des courbes de perte de masse et de vitesse sur produits crus et produits cuits.

Lorsque les briques sont cuites et saturées d'eau, au-delà de 150°C (200°C pour la vitesse de montée en température rapide), la quasi-totalité de l'eau est évacuée alors que dans le cas de briques crues, ce niveau de température correspond seulement au premier maximum de la vitesse de séchage.

Cette constatation semblerait donc dire que dans le cas de produit cru, l'eau est plus liée au matériau que ce que l'on pourrait imaginer. Cette conclusion est en désaccord avec les résultats de l'équipe brésilienne qui sous-entend que la part d'eau libre dans le milieu occupe une part importante. Leur conclusion est fortement liée à leur mode opératoire et plus particulièrement au fait qu'ils saturent leurs échantillons avant les essais de séchage. Celui-ci est fortement éloigné du nôtre. Dans notre procédure, nous laissons les échantillons à l'air libre afin de rester dans les conditions industrielles.

4 Impact des fibres de polypropylène sur le séchage

Nous avons constaté dans la deuxième partie du chapitre 3 que les fibres polypropylène, introduites pour faciliter le séchage, permettaient d'obtenir un accroissement de perméabilité. Regardons l'impact qu'elles ont sur le séchage. Pour cela, nous effectuons un essai de séchage pour différentes quantités de fibres (0, 0.05, 0.1 et 0.2 % en masse). Il s'agit du même béton que celui décrit dans le chapitre 3. Après un rapide état de l'art, nous nous intéresserons plus particulièrement à la perte de masse et la vitesse de séchage.

4.1 Etat de l'art

Là encore très peu d'études ont été menées. Seule l'équipe de Pandolfelli a travaillé sur la question [SALOMAO, 2008]. Ils ont réalisé des essais de séchage sur plusieurs types de béton (un projetable, un auto-coulable et un vibré) comportant différentes longueurs de fibres de polypropylène (1 et 3 mm). Ils ont également testé deux vitesses de montée en température : 10 et 20°C/min.

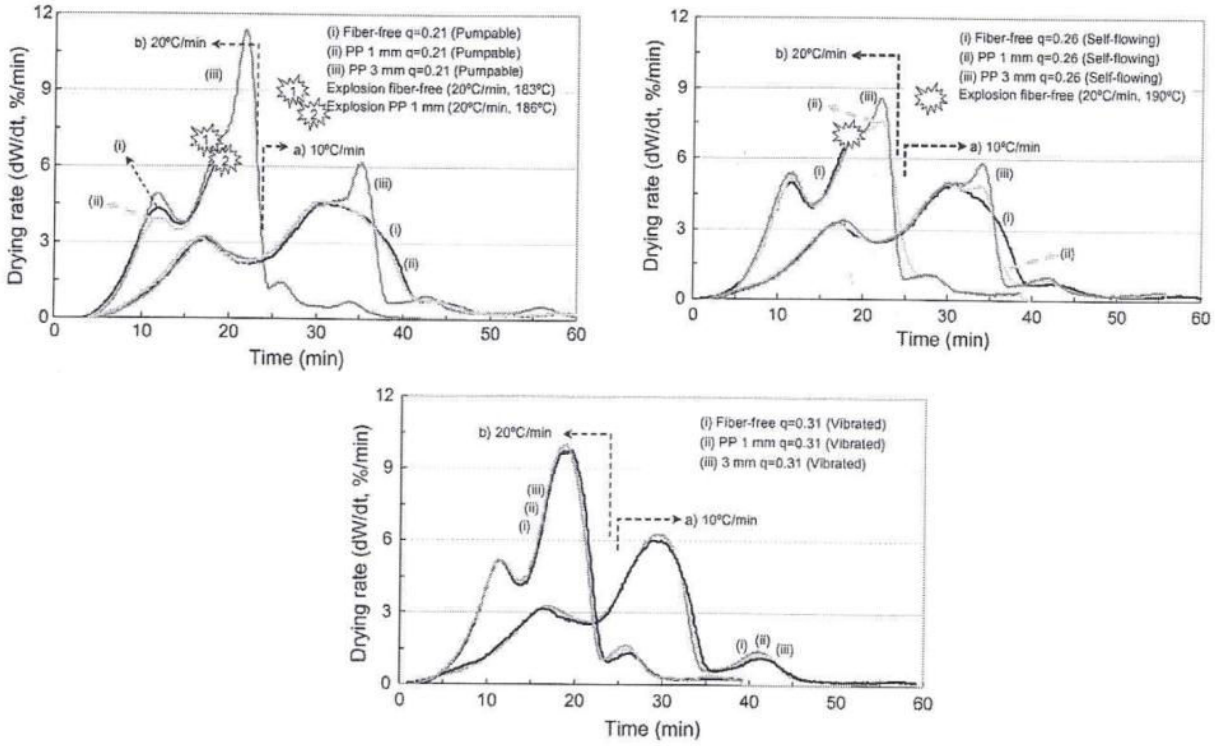


Fig. 113 : Résultats de séchage sur différents bétons comportant différentes longueurs de fibres en polypropylène [SALOMAO, 2008].

Le bénéfice sur le séchage intervient par un accroissement de la perméabilité grâce aux fibres polypropylène. En effet, plus le gain de perméabilité sera grand, plus la vitesse de séchage sera importante. Cette constatation est appuyée par les résultats de séchage (Fig. 113). En effet, les fibres de longueur 3 mm, qui offrent le meilleur gain de perméabilité, permettent d'obtenir de forte vitesse de séchage pour les bétons projetable et auto-coulable. En ce qui concerne le béton vibré, l'impact des fibres n'est pas très marqué. Ceci ne provient pas du fait que les fibres n'augmentent pas la perméabilité mais s'explique plutôt par la perméabilité intrinsèque déjà élevée de part la répartition granulométrique.

4.2 Perte de masse

La Fig. 114 montre l'évolution de la perte de masse avec la température de l'échantillon pour les différentes quantités de fibres.

En-dessous de 50°C, les courbes sont distinctes. A ce niveau de température, il est difficile de faire une comparaison car la quantité d'eau libre pour chaque proportion de fibres n'est pas forcément identique.

A basse température, entre 50 et 150°C, la courbe avec 0,2% de fibres est nettement au dessus des autres. Cette quantité semble alors favoriser le départ de l'eau même à basse température. Plus la quantité de fibres est importante, plus le nombre d'interfaces fibres/phase liante est grand. Ceci crée alors des passages privilégiés même à basse température.

Entre 150 et 300°C, on distingue deux groupes de courbes : 0,1 avec 0,2 % qui se situent au-dessus des deux autres (0 et 0,05 %). Au delà de 300°C, la courbe avec 0,2 % est au dessus du lot, celle sans fibre est en dessous et les deux autres sont entre les deux pratiquement confondues. A ce niveau de température, les fibres ont fondu créant ainsi un réseau de canaux facilitant l'évacuation de l'eau.

Les courbes de perte de masse ne nous permettent pas de tirer de réelles conclusions en ne montrant pas de fortes disparités de comportement entre les différentes quantités de fibres. Regardons si la vitesse de séchage permet de mettre en évidence l'effet des fibres.

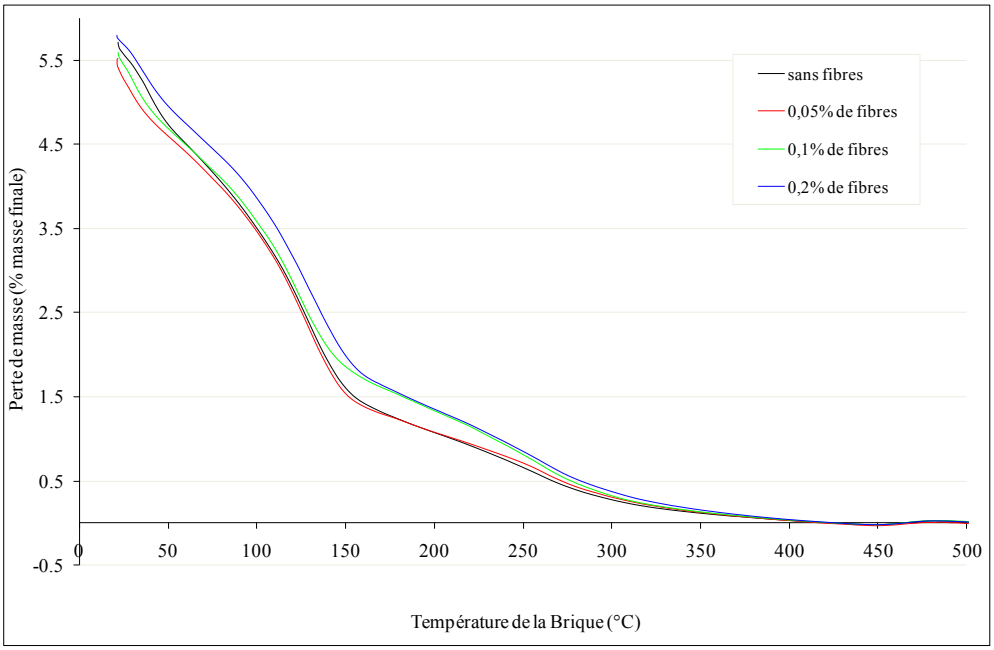


Fig. 114 : Influence des fibres polypropylène sur la perte de masse pour une vitesse de montée en température de 10°C/h.

4.3 Vitesse de séchage

La Fig. 115 montre l'évolution de la vitesse de séchage avec la température pour les différentes quantités de fibres.

A basse température, les courbes s'entrecroisent et on n'observe pas d'ordre marqué. Ce n'est qu'à partir de 170°C que les courbes avec 0,1 et 0,2% passent au dessus des autres. C'est à partir de cette température que les fibres commencent à disparaître et donc favorisent le départ de l'eau de constitution. En effet, si on regarde au niveau du pic à 250°C, on constate que les courbes avec 0,1 et 0,2 % offrent des vitesses de séchage plus grandes. Le gain de vitesse n'est pas très marqué mais nous permet de dire que la quantité 0,05 % de fibres n'est pas suffisante pour favoriser les départs d'eau. Cette constatation est d'autant plus vraie que les courbes de vitesse pour 0 et 0,05% sont quasiment toujours confondues.

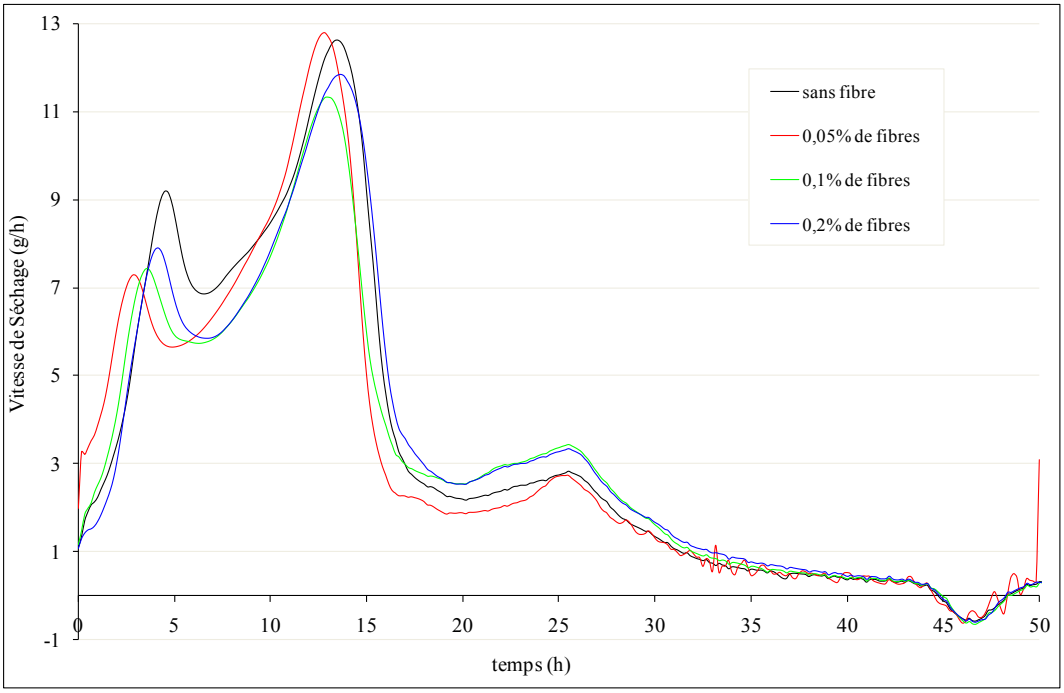


Fig. 115 : Influence de la quantité de fibres sur la vitesse de séchage.

5 Discussion

Le séchage des bétons réfractaires met en jeu des transformations physico-chimiques très complexes. Ces phénomènes peuvent être mis en évidence à l'aide d'un essai de thermogravimétrie.

Dans notre travail, nous avons réalisé deux analyses thermogravimétriques. La première a été réalisée sur des poudres et ne révèle qu'une seule transformation : celle des hydrates stables. Cet essai ne dévoile que peu de choses du fait de l'état de l'échantillon. En effet, l'eau libre n'est plus ou très peu présente dans l'échantillon réduit en poudre. De plus, le broyage au carbure de tungstène a pu interférer dans la conversion des hydrates métastables en hydrates stables du fait d'un échauffement local lors de celui-ci.

Le deuxième essai de thermogravimétrie est celui que nous avons appelé : essai de séchage. Il a été mis en place dans le but de mettre en évidence les transformations de la phase cimentaire sur des échantillons représentatifs de l'échelle industrielle, à savoir des blocs d'environ 3 kg. Cela nous a permis d'identifier les grandes étapes du séchage. La première s'étale entre l'ambiante et 200 – 250°C. Elle regroupe l'évaporation de l'eau libre ainsi que la conversion des hydrates métastables avec un maximum de vitesse au voisinage de 150°C. La seconde se déroule entre 200 - 250°C et 500°C et révèle la transformation des hydrates stables. Nous avons vu que cette vision des mécanismes de séchage était en désaccord avec ceux présentés par l'équipe brésilienne qui distingue trois étapes (cf. Fig. 86). La différence majeure entre leur analyse et la nôtre provient des conditions de préparation des échantillons que nous appelons cure. Alors que nous laissons nos blocs à l'air libre favorisant ainsi l'évaporation de l'eau libre naturellement, eux, les placent 48 h dans une étuve à 50°C avec 100% d'humidité relative puis les saturent en eau 1 h avant l'essai. Leur mode opératoire conduit donc à un excès d'eau libre. Ainsi, en comparant les deux modes opératoires, nous pouvons affirmer que la quantité d'eau libre présente dans le milieu dépend des conditions de cure. Cet argument est consolidé par les courbes de la Fig. 115 pour lesquelles les échantillons étaient stockés dans un sac plastique.

Avec l'essai de séchage, nous avons également mis en avant l'effet des fibres polypropylène. Il n'est visible que lorsqu'elles ont fondu donc au dessus de 170°C et lorsque qu'il y a de l'eau à évacuer donc lorsque les hydrates stables disparaissent. Lorsque toutes ces conditions sont réunies, on note qu'il faut que la quantité de fibre ajoutée soit suffisante pour que le gain soit visible et que celui-ci n'évolue pas si on fait croître la quantité de fibres.

Chapitre 5 :

Modélisation des Transferts Simultanés de Chaleur et de Masse

Chapitre 5: Modélisation des transferts simultanés de chaleur et de masse

1 INTRODUCTION 148

2 MODELISATION DES TRANSFERTS DE CHALEUR ET DE MASSE 148

2.1 Le milieu poreux 148

2.2 Prise de moyenne 149

2.3 Bilan matière 149

2.4 Ecriture du système à résoudre 152

2.5 Résolution du système 156

2.6 Cas particulier de la déshydratation 157

3 COMPARAISON THEORIE - EXPERIENCE 159

3.1 Les résultats expérimentaux 159

3.2 Hypothèses et données de départ 160

3.3 Influence de la teneur en eau irréductible (UIR) 161

3.4 Influence de la teneur en eau définissant le domaine hygroscopique (UHYGR) 162

3.5 Influence de ces deux paramètres sur les profils d'humidité 162

3.6 Influence des paramètres des hydrates 163

3.7 Comparaison théorie-expérience 164

3.8 Niveau de pression atteint 168

3.9 Conclusion 169

4 INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LA PRESSION INTERNE 170

4.1 Echantillon de faible épaisseur 170

4.2 Exemple à l'échelle industrielle 173

4.3 Contraintes engendrées par la dilatation 178

5 CONCLUSION 181

1 Introduction

L'objet de cette partie est d'introduire la théorie nécessaire à la compréhension du modèle de séchage. Elle concerne la modélisation du transfert couplé de chaleur et de masse au sein d'un matériau poreux. Le modèle de séchage présenté ici est inspiré des travaux de C. Moyne et P. Perré. En particulier, ce dernier a développé le code de calcul ayant servi de base à ce travail.

Après avoir mis en place le système d'équations qui régissent le séchage, nous montrerons que notre approche numérique donne des résultats en accord avec ceux obtenus expérimentalement dans le chapitre 4. Dans un second temps, nous nous attacherons à montrer l'effet de certains paramètres sur le niveau de pression calculé. Enfin nous traiterons d'un exemple à l'échelle industrielle en réalisant des simulations sur un matériau de 400 mm d'épaisseur.

2 Modélisation des transferts de chaleur et de masse

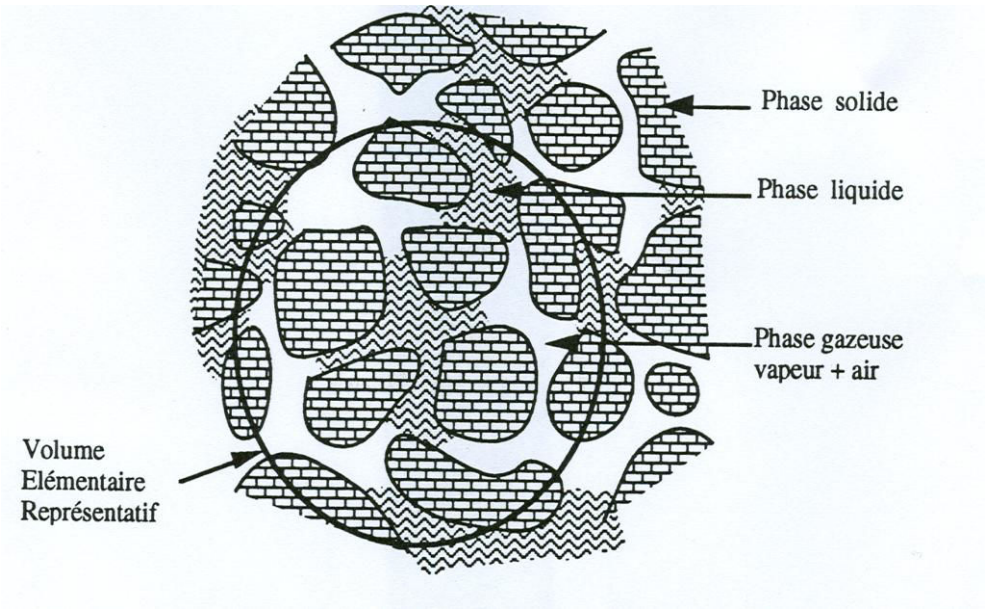


Fig. 116 : Schéma d'un milieu poreux.

2.1 Le milieu poreux

Un milieu poreux non saturé se caractérise par la présence simultanée de trois phases :

- une phase solide qui sera considérée indéformable ;
- une phase liquide composée par de l'eau qu'elle soit libre ou liée à la matrice solide par des forces de type intermoléculaire ;
- une phase gazeuse constituée de vapeur d'eau et d'air considérés comme des gaz parfaits.

2.2 Prise de moyenne

L'écriture du système à résoudre résulte des lois de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie où la température, la teneur en eau (masse d'eau contenue dans le milieu rapportée à sa masse anhydre) et la pression totale de la phase gazeuse sont prises comme variables indépendantes. Le milieu poreux étant hétérogène à l'échelle microscopique, il est rendu équivalent à un milieu continu par une opération de prise de moyenne volumique. La taille du volume élémentaire représentatif (V.E.R.) sur lequel est effectuée cette moyenne spatiale est supposée grande devant la taille des pores (ou des grains de matière solide du milieu) mais petite vis-à-vis de sa taille macroscopique. Cette technique de prise de moyenne a été développée par Whitaker [WHITAKER, 1977] qui l'a utilisée en particulier pour décrire les transferts de chaleur et de masse lors du séchage. A partir des équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'enthalpie pour chacune des trois phases, leur intégration sur le V.E.R permet d'aboutir à un système d'équations décrivant les transferts de chaleur et de masse dans le milieu poreux. Les termes de dispersion et les intégrales de surface générés par la prise de moyenne peuvent alors être modélisés sous la forme d'un coefficient effectif de diffusion, rendant ainsi les équations similaires à celles qui avaient été obtenues intuitivement jusque là.

2.3 Bilan matière

2.3.1 Transferts de masse en phase liquide

Le transfert de masse en phase liquide au sein d'un milieu poreux s'effectue sous l'action du gradient de pression liquide et de la gravité et est décrit par la loi de Darcy généralisée. Dans la suite, la gravité est oubliée afin de ne pas alourdir notre propos, mais sa prise en compte ne pose aucune difficulté. La densité de flux-masse de liquide $\vec{n}_l$ est donnée par :

$$\overrightarrow{n_l} = \rho_l \overrightarrow{v_l} = -\frac{K k_{rl}}{\mu_l} \overrightarrow{\nabla P_l} \tag{5.1}$$

où ρ_l désigne la masse volumique intrinsèque du liquide,
$\overrightarrow{v_l}$ la vitesse de Darcy du liquide,
K la perméabilité intrinsèque du milieu poreux,
k_{rl} sa perméabilité relative à la phase liquide (mouillante),
μ_l la viscosité dynamique du liquide,
P_l la pression de la phase liquide.

Introduisons la pression capillaire qui est la différence entre la pression totale de la phase gazeuse (non mouillante) et la pression de la phase liquide (mouillante) par

$$P_l = P_g - P_c \tag{5.2}$$

La densité de flux-masse de liquide vaut alors :

$$\overrightarrow{n_l} = -\frac{K k_{rl}}{\mu_l} \overrightarrow{\nabla (P_g - P_c)} \tag{5.3}$$

Pour ne retenir que les idées essentielles, la pression capillaire est considérée, pour un milieu poreux donné, comme une fonction de la teneur en eau X (masse d'eau rapportée à la masse anhydre du milieu) et de la température T (essentiellement par l'intermédiaire de la tension superficielle du liquide). Il vient alors :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{n_l} &= -\frac{K k_{rl}}{\mu_l}\left[\left(-\frac{\partial P_c}{\partial X}\right)_T \overrightarrow{\nabla X} + \left(-\frac{\partial P_c}{\partial T}\right)_X \overrightarrow{\nabla T} + \overrightarrow{\nabla P_g}\right] = \\ &-\rho_0 (D_X^l \overrightarrow{\nabla X} + D_T^l \overrightarrow{\nabla T} + D_P^l \overrightarrow{\nabla P_g})\end{aligned} \tag{5.4}$$

Sous la forme (5.4), il est aisé de constater que trois mécanismes sont capables d'agir pour déplacer la phase liquide :

- un terme de diffusion correspondant au mouvement de l'eau des zones de forte teneur en eau vers les zones de faible teneur en réponse à un gradient d'humidité au sein du matériau ($D_X^l > 0$),
- un terme de thermodiffusion capillaire (D_T^l >0, la tension superficielle décroissant quand la température augmente) généralement négligeable transportant l'eau des zones chaudes vers les zones froides sous l'action du gradient de température et enfin
- un terme de filtration en phase liquide sous l'action du gradient de pression totale en phase gazeuse.

2.3.2 Transferts de masse en phase gazeuse

La phase gazeuse (g) est traitée comme un système binaire air (a) et vapeur d'eau (v). Les masses volumiques et les densités de flux-masse sont données par

$$\rho_g = \rho_a + \rho_v \tag{5.5}$$

$$\overrightarrow{n_g} = \frac{\rho_a}{\rho_g}\overrightarrow{n_a} + \frac{\rho_v}{\rho_g}\overrightarrow{n_v} = -\frac{K k_{rg}}{\mu_g}\overrightarrow{\nabla P_g} \tag{5.6}$$

$$\vec{n}_v = \frac{\rho_v}{\rho_g}\overrightarrow{n_g} + \vec{j}_v \tag{5.7}$$

$$\vec{n}_a = \frac{\rho_a}{\rho_g}\overrightarrow{n_g} + \vec{j}_a \tag{5.8}$$

$$\vec{j}_v = -\vec{j}_a = -\rho_g f D_v \vec{\nabla}\left(\frac{\rho_v}{\rho_g}\right) \tag{5.9}$$

Le flux-masse total (5.6) est décrit à l'aide de la loi de Darcy où k_{rg} désigne la perméabilité relative au gaz et μ_g la viscosité dynamique de la phase gazeuse. Dans cette formulation simplifiée (l'étude rigoureuse du mouvement des gaz au sein d'un milieu poreux exigerait de combiner plus savamment écoulement de Stokes, diffusion de Fick et de Knudsen), la perméabilité K est la perméabilité intrinsèque corrigée des effets Klinkenberg (voir chapitre 3) prenant en compte la diffusion de Knudsen, c'est-à-dire le glissement des molécules de gaz sur les parois du milieu.

Les équations (5.7)-(5.9) sont l'écriture classique de la loi de Fick pour un mélange binaire. La densité de flux-masse de la vapeur (respectivement de l'air) est la somme d'un mouvement convectif d'ensemble de la phase gazeuse contenant une fraction massique ρ_v / ρ_g de vapeur et d'une densité de flux-masse de diffusion $\vec{j}_v = -\vec{j}_a$ dont l'expression en fonction du gradient de fraction massique de vapeur est donnée par l'équation (5.9).

La présence des phases solide et fluide se manifeste par l'introduction d'un coefficient de diffusion effectif $f\,D_v$ en milieu poreux où D_v désigne le coefficient de diffusion binaire air/vapeur et f est un facteur de résistance à la diffusion gazeuse en milieu poreux [PHILIP, 1957 ; DE VRIES, 1958 ; DE VRIES, 1987]. Afin d'estimer le facteur f de résistance à la diffusion de vapeur dans la région d'eau capillaire, [AZIZI, 1992 ; MOYNE, 1990] ont démontré pour un milieu isotrope quand les parois des pores sont entièrement humides que $f = \varepsilon_g \left|\nabla T_g\right| / \left|\nabla T\right|$ où ε_g est la fraction volumique occupée par la phase gazeuse, $\left|\nabla T_g\right|$ et $\left|\nabla T\right|$ les gradients de température moyens dans la phase gazeuse et dans l'ensemble du milieu.

En fait la loi de Fick (5.9) est seulement valide dans le régime de domaine "continu" quand le parcours libre moyen des molécules de gaz reste petit devant la taille des pores. Quand les intersections entre la phase gazeuse et la matrice solide deviennent importantes, c'est-à-dire pour une taille de pores inférieure à 10^{-7} m à la pression atmosphérique, des effets de glissement de paroi doivent être pris en considération. Ils modifient non seulement la perméabilité intrinsèque (effet Klinkenberg) mais aussi la diffusion, la résistance à la diffusion de Knudsen devant être ajoutée en série avec celle de Fick [MASON, 1983].

Le milieu étant considéré à l'équilibre thermodynamique local, en dehors du domaine hygroscopique, la pression de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante et le gradient de fraction massique dépend essentiellement du gradient de température. Ce n'est que dans le domaine hygroscopique, quand la pression de vapeur d'équilibre dépend de la teneur en eau du milieu, que ce gradient dépend du gradient de teneur en eau. Pour être complet, il existe aussi une dépendance négligeable vis-à-vis du gradient de pression totale.

2.3.3 Transfert de chaleur

La densité de flux de chaleur $\vec{q}$ est traditionnellement décrite par la loi de Fourier

$$\vec{q} = -k\overrightarrow{\nabla T} \tag{5.10}$$

où k est la conductivité thermique vraie incluant les effets d'évaporation-condensation. Les effets d'évaporation-condensation viennent du transport de la vapeur à l'échelle microscopique des pores sous l'action du gradient de température et du couplage avec le transport de chaleur : du côté chaud des pores, la pression de vapeur étant plus élevée, l'eau liquide s'évapore, prélevant ainsi sa chaleur latente de vaporisation et diffuse vers le côté froid du pore où elle se condense libérant cette chaleur. Du fait de ce mécanisme, la conductivité thermique apparente de la phase vapeur est considérablement accrue [MOYNE, 1988 ; AZIZI, 1990 ; MOYNE, 1990].

2.4 Ecriture du système à résoudre

2.4.1 Equations de conservation de la masse

Parmi les multiples choix de trois variables indépendantes, la température T, l'humidité X ($X = X_l + X_v \approx X_l$) et la pression totale dans la phase gazeuse P ont été retenues.

Les bilans macroscopiques de matière pour la phase liquide s'écrivent :

$$\rho_0 \frac{\partial X_l}{\partial t} + \vec{\nabla} . \left(\rho_l \vec{v_l} \right) = -\dot{m} \qquad (5.11)$$

où X_l est la fraction de masse d'eau liquide par unité de masse de solide sec,

ρ_0 la masse volumique du solide sec,

ρ_l la masse volumique du liquide,

$\vec{v_l}$ la vitesse liquide superficielle,

L'équation (5.11) exprime le fait que la variation de quantité d'eau liquide par unité de temps et de volume est due soit au transport avec une densité de flux-masse $\vec{n_l} = \rho_l \vec{v_l}$, soit à un changement de phase au sein du volume où $\dot{m}$ désigne la masse d'eau s'évaporant par unité de volume du milieu poreux et par unité temps.

Comme la phase gazeuse a deux composantes, les bilans de matière pour la vapeur d'eau et l'air s'écrivent respectivement :

- Vapeur :

$$\rho_0 \frac{\partial X_v}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{n_v} = \dot{m} \quad \text{avec} \quad \vec{n_v} = \rho_v \vec{v_g} + \vec{j_v} \qquad (5.12)$$

- Air :

$$\rho_0 \frac{\partial X_a}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{n_a} = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{n_a} = \rho_a \vec{v_g} + \vec{j_a} \qquad (5.13)$$

où X_v (respectivement X_a) est la fraction de masse de vapeur d'eau (respectivement d'air) par unité de masse de solide sec,

ρ_v (respectivement ρ_a) la densité de vapeur d'eau (respectivement d'air) dans la phase gazeuse,

$\vec{n_v}$ (respectivement $\vec{n_a}$) la densité de flux de masse de vapeur d'eau (respectivement d'air),

$\vec{v_g}$ la vitesse superficielle du gaz,

L'addition des deux relations (5.11) et (5.12) combinées avec les relations donnant les expressions des différents flux-masses (5.4), (5.6) et (5.9) fournit l'équation de transfert de masse totale :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \vec{\nabla}.(D_x \overrightarrow{\nabla X} + D_T \overrightarrow{\nabla T} + D_P \overrightarrow{\nabla P}) \qquad (5.14)$$

où $X = X_l + X_v \approx X_l$. Du coté droit de l'expression apparaissent un terme de diffusion, un terme de thermomigration et un terme de filtration dû à la pression de la phase gazeuse.

Notons que chacun des coefficients phénoménologiques $D_x = D_x^l + D_x^v$, $D_T = D_T^l + D_T^v$ et $D_P = D_P^l + D_P^v$ est la somme de la contribution des phases liquide et gazeuse. Les expressions exactes des coefficients sont données au paragraphe 2.4.3.

2.4.2 Equation de conservation de l'énergie

L'équation de l'énergie résulte d'un bilan enthalpique en négligeant les termes d'énergie cinétique et d'énergie de pression habituellement sans importance. On obtient alors :

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t}\left(h_s + \int_0^{X_l} h_l dX_l + X_v h_v + X_a h_a \right) = -\vec{\nabla}.(\vec{q} + h_l(X_l)\overrightarrow{n_l} + h_v \overrightarrow{n_v} + h_a \overrightarrow{n_a}) + \Phi \qquad (5.15)$$

où $h_i (i = a, l, s, v)$ désigne l'enthalpie massique du composant i ; pour l'air et la vapeur d'eau (gaz parfaits) et le solide, on suppose que l'enthalpie ne dépend que de la température ; pour le liquide, on suppose qu'elle dépend à la fois de la température et de la teneur en eau ;

Φ est un éventuel terme source de chaleur (chauffage par effet Joule, microondes, haute fréquence, …).

Compte tenu des bilans de masse (5.12), (5.13), (5.14), l'équation (5.16) se transforme en :

$$\rho_0\left(\frac{\partial h_s}{\partial t} + \int_0^{X_l} \frac{\partial h_l}{\partial t} dX_l + X_v \frac{\partial h_v}{\partial t} + X_a \frac{\partial h_a}{\partial t} \right) + (\overrightarrow{n_l}.\overrightarrow{\nabla h_l}(X_l) + \overrightarrow{n_v}.\overrightarrow{\nabla h_v}(X_v) + \overrightarrow{n_a}.\overrightarrow{\nabla h_a}(X_a)) = \qquad (5.16)$$
$$-\vec{\nabla}.\vec{q} - \Delta h_v \dot{m} + \Phi$$

où $\Delta h_v = h_v - h_l$ est la chaleur latente de vaporisation de l'eau. Si l'eau est adsorbée, elle inclut la chaleur différentielle de sorption.

En introduisant de la capacité de chaleur spécifique à pression constante (supposant que pour l'eau adsorbée elle peut être prise constante) on arrive à :

$$\underbrace{\rho_0 c_p \frac{\partial T}{\partial t}}_{(a)} + \underbrace{\left(\rho_l c_{p_l} \vec{v_l} + \rho_v c_{p_v} \vec{v_v} + \rho_a c_{p_a} \vec{v_a} \right) \overrightarrow{\nabla T}}_{(b)} + \underbrace{\rho_l \left(\frac{\partial h_l}{\partial X_l} \right)_T \vec{v_l}.\overrightarrow{\nabla X_l}}_{(c)} = \underbrace{-\vec{\nabla}.\vec{q}}_{(d)} - \underbrace{\Delta h_v \dot{m}}_{(e)} + \underbrace{\Phi}_{(f)} \qquad (5.17)$$

où $c_p = c_{p_s} + X_l c_{p_l} + X_v c_{p_v} + X_a c_{p_a}$ est la capacité de chaleur spécifique du milieu par unité de masse du solide sec.

La signification physique des différents termes de l'équation (5.17) est la suivante :

(a) terme de stockage de chaleur
(b) terme de convection dû au gradient de la température usuellement négligeable
(c) terme de convection dû au gradient de chaleur différentielle de sorption
(d) loi de Fourier
(e) terme de changement de phase
(f) source interne de chaleur.

Le terme $\dot{m}$ est obtenu à partir du bilan de masse pour la vapeur (5.12) en négligeant le terme d'accumulation ($\rho_0\, \partial X_v / \partial t \approx 0$). Le bilan d'énergie thermique s'écrit alors :

$$\rho_0 c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_0 \Delta h_v \frac{\partial X_v}{\partial t} = \vec{\nabla}.(k.\overrightarrow{\nabla T} + \rho_0 \Delta h_v D_X^v \overrightarrow{\nabla X} + \rho_0 \Delta h_v D_P^v \overrightarrow{\nabla P_g}) \qquad (5.18)$$

Enfin, comme le problème est à trois inconnues T, X et P_g, une troisième équation est nécessaire obtenue à partir du bilan massique pour l'air (5.13) :

$$\alpha \frac{\partial P_g}{\partial t} - \beta \frac{\partial X}{\partial t} - \gamma \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}.(-D_T^v \overrightarrow{\nabla T} - D_X^v \overrightarrow{\nabla X} + D_P^a \overrightarrow{\nabla P_g}) \qquad (5.19)$$

Pour récapituler, trois équations aux dérivées partielles décrivent le processus de séchage :

- le bilan de matière pour l'eau (5.14),
- le bilan d'énergie thermique (5.18),
- le bilan massique pour le constituant air (5.19).

2.4.3 Expression des coefficients utilisés

Afin de ne pas alourdir les équations, nous avons introduit des coefficients dont voici les expressions exactes :

$$D_X^l = -\frac{\rho_l}{\rho_0} \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial X} \right)_T$$

$$D_T^l = -\frac{\rho_l}{\rho_0} \frac{K k_{rl}}{\mu_l} \left(\frac{\partial P_c}{\partial T} \right)_X$$

$$D_P^l = \frac{\rho_l}{\rho_0} \frac{K k_{rl}}{\mu_l}$$

$$D_X^v = \frac{1}{\rho_0} \frac{D_v}{RT} f \frac{M_a M_v}{M} \left(\frac{\partial P_v}{\partial X} \right)_T$$

$$D_T^v = \frac{1}{\rho_0} \frac{D_v}{RT} f \frac{M_a M_v}{M} \left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_X$$

$$D_P^v = \frac{\rho_v}{\rho_0} \frac{K k_{rg}}{\mu g} - \frac{1}{\rho_0} \frac{D_v}{RT} f \frac{M_a M_v}{M} \frac{P_v}{P}$$

$$D_P^a = \frac{\rho_a}{\rho_0} \frac{K k_{rg}}{\mu g} - \frac{1}{\rho_0} \frac{D_v}{RT} f \frac{M_a M_v}{M} \frac{P_v}{P}$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon M_a (1 - S_l)}{\rho_0 RT}$$

$$\beta = -\frac{\varepsilon M_a (1 - S_l)}{\rho_0 RT} \left(\left(\frac{\partial P_v}{\partial X} \right)_T + \rho_0 \frac{P - P_v}{\rho_l \varepsilon (1 - S_l)} \right)$$

$$\gamma = -\frac{\varepsilon M_a (1 - S_l)}{\rho_0 RT} \left(\left(\frac{\partial P_v}{\partial T} \right)_X + \frac{P - P_v}{T} \right)$$

où par définition : $S_l = \dfrac{\rho_0 X}{\rho_l \varepsilon}$

2.4.4 Conditions initiales

On suppose que le milieu est initialement dans un état où les valeurs de température, d'humidité, et de pression moyenne sont uniformes. Cette dernière est égale à la pression atmosphérique.

$$\text{A } t \leq 0 \qquad \begin{cases} T = T_0 \\ X = X_0 \\ P_g = P_{atm} \end{cases}$$

2.4.5 Conditions limites

A l'interface, les conditions aux limites d'échange convectif avec l'extérieur s'écrivent :

- Chaleur

$$\underbrace{\Phi_c}_{(a)} + \underbrace{\vec{q}.\vec{n}}_{(b)} + \underbrace{(h_l \overrightarrow{n_l} + h_v \overrightarrow{n_v}).\vec{n}}_{(c)} - \underbrace{h_v(\overrightarrow{n_l} + \overrightarrow{n_v}).\vec{n}}_{(d)} = 0 \tag{5.20}$$

(a) chaleur apportée par l'environnement extérieur
(b) chaleur transportée par conduction dans le milieu
(c) enthalpie apportée par l'eau liquide et vapeur à l'interface
(d) enthalpie apportée par l'eau qui s'échappe du milieu sous forme vapeur

- Masse

$$\Phi_m = (\overrightarrow{n_l} + \overrightarrow{n_v}).\vec{n} = -\rho_0 (D_X \overrightarrow{\nabla X} + D_T \overrightarrow{\nabla T} + D_P \overrightarrow{\nabla P_g} - D_G \vec{g}).\vec{n} = k_m \frac{P_\infty M_v}{RT} \frac{2.2\,(P_v / P_\infty - P_{v\infty} / P_\infty)}{2.2 - P_v / P_\infty - P_{v\infty} / P_\infty} \tag{5.21}$$

- Pression totale imposée

$$P_g = P_{atm} \tag{5.22}$$

La relation (5.21) qui caractérise le transfert de masse à l'extérieur du milieu poreux résulte du modèle du film [BIRD, 1960], développé à l'ordre deux, valable pour les transferts de masse importants. Le coefficient 2.2, au lieu de 2 en théorie dans cette expression, a été introduit par Perré et al. [PERRE, 1990] pour éviter la singularité lorsque la pression de vapeur approche la pression totale extérieure (voisinage de 100°C). Le coefficient k_m est le coefficient de transfert de masse déterminé à partir du coefficient de transfert de chaleur par convection h par l'analogie de Lewis. Ce coefficient k_m est pris constant tout au long du séchage.

La troisième équation (5.22) traduit que la pression totale de la phase gazeuse à la surface du milieu est égale à la pression atmosphérique.

La modélisation que nous réalisons est dite symétrique, c'est-à-dire que les mêmes conditions sont appliquées de part et d'autre de l'échantillon. Les flux de chaleur ou de masse à la surface sont pris en compte grâce à un coefficient d'échange convectif. On a recours à l'analogie entre le transfert de chaleur et le transfert de masse pour évaluer le coefficient d'échange massique à la surface. Le coefficient d'échange thermique est issu de l'estimation effectuée dans le chapitre précédent sous la forme $h = h_0 + \alpha \overline{T}^3$, le terme h_0 correspondant au transfert convectif et le terme $\alpha \overline{T}^3$ correspondant à la linéarisation du terme radiatif avec $\alpha = 4\sigma\varepsilon$ où ε est l'émissivité de la surface, σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5{,}67.10^{-8}\,Wm^{-2}K^{-4}$) et $\overline{T} = \frac{T_{four} + T_{brique}}{2}$. Le coefficient de transfert de masse est supposé constant tout au long du séchage. Il est déterminé à partir de h par l'analogie de Lewis et vaut $k_m \approx h_0 / (\rho_a c_{pa})$.

Au centre de l'échantillon, la symétrie du problème entraîne que $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{\partial P_g}{\partial x} = 0$ où x est la coordonnée perpendiculaire à l'interface.

Les équations qui décrivent les transferts de chaleur et de masse en milieu poreux forment un jeu d'équations fortement couplées et non linéaires dont la résolution nécessite le recours à des méthodes numériques.

2.5 Résolution du système

La résolution du système défini précédemment fait suite aux travaux de Perré sur le séchage du bois [PERRE, 1987 ; PERRE, 1990]. Elle fait appel à une méthode de discrétisation initiée par Patankar [PATANKAR, 1980] et reposant sur la notion de volume de contrôle. Un volume de contrôle est associé à un point ou nœud situé au "centre" du volume et affecté des grandeurs moyennes calculées sur ce volume. Cette méthode entre dans la catégorie des méthodes de volumes finis.

Elle présente l'énorme avantage d'assurer la conservation des grandeurs physiques sur chaque volume de contrôle. D'autre part, elle laisse une liberté de choix sur la forme de l'évolution d'une grandeur physique entre deux nœuds. Son choix doit être alors guidé par la physique associée à la grandeur considérée et par le respect du bilan global qui doit être indépendant du nombre de volumes.

Nous ne nous étendrons pas sur la façon de discrétiser les équations. Nous renvoyons le lecteur à [PERRE, 1987], [PERRE, 1990] et [PATANKAR, 1980]. La discrétisation temporelle est implicite, les termes de diffusion, de convection, ainsi que les termes sources étant évalués à l'instant $t + \Delta t$.

Les volumes de contrôle limitant le milieu sont particuliers dans la mesure où le nœud est situé sur la surface avec un demi-volume de contrôle côté intérieur et un volume de contrôle extérieur dont l'épaisseur tend vers 0.

Le jeu de paramètres utilisés pour caractériser le matériau est issu de la campagne de caractérisation décrite dans le chapitre 2.

La résolution numérique est réalisée à l'aide d'un code écrit en Fortran. Il est monodimensionnel en géométrie plane ou cylindrique. Pour effectuer le calcul, le système des trois équations discrétisées est mis sous forme matricielle et devient : **A X = B**

A est la matrice qui contient les termes en facteur de chacune des trois variables indépendantes (T, P_g, X). Ces coefficients sont également exprimés en chaque nœud du maillage.
X est le vecteur colonne construit à partir de la température, l'humidité et la pression en chaque nœud.
B est un vecteur colonne construit par le second terme de chacune des équations. Il est constitué de la valeur des variables à l'instant précédent.

La matrice **A** est une matrice bande. Le système est résolu par une méthode du pivot de Gauss. Du fait du caractère non linéaire et couplé des équations, il est nécessaire d'itérer au sein de chaque pas de temps jusqu'à convergence. Le pas de temps est ajusté de manière à réaliser un compromis entre une convergence rapide à l'intérieur de chaque pas de temps et une rapidité d'exécution de l'ensemble de la simulation.

2.6 Cas particulier de la déshydratation

2.6.1 Position du problème

Le liant (ciment + eau) est un matériau hétérogène qui, lors d'un traitement thermique, subit des transformations appelées déshydratation. Ces transformations apparaissent à des températures précises et s'étalent sur une plage de température plus ou moins importante comme nous le montrent les résultats du chapitre précédent.

Lors de ces transformations, ou conversions d'hydrates, ceux-ci libèrent leur eau de constitution. Cette eau se retrouve ensuite sous forme d'eau libre et peut donc être intégrée au bilan matière. L'équation (5.12) devient donc :

$$\rho_0 \frac{\partial X_1}{\partial t} = -\vec{\nabla} . \vec{n_1} - \dot{m} - \dot{m}_{déshydr} \qquad (5.23)$$

où $\dot{m}_{déshydr}$ désigne la quantité d'hydrates convertie en eau liquide par unité de temps et de volume du milieu.

La quantité d'hydrates convertie en eau liquide, comme l'a montré le chapitre 4, peut être séparée en deux : une partie correspondant à la conversion des hydrates métastables en hydrates stables aux alentours de 150°C et la deuxième partie est issue de la transformation des hydrates stables vers 350°C.

2.6.2 Détermination de la quantité d'eau libérée par les hydrates

Dans cette partie, nous allons nous attacher à définir la quantité d'eau libérée lors de la déshydratation à partir, d'une part, des caractéristiques données par le fabricant (proportions d'eau de gâchage et teneur en ciment) et, d'autre part, en s'appuyant sur les équations qui régissent l'hydratation et la déshydratation, décrites dans les chapitres 1 et 4.

Nous supposons également que la transformation de la gibbsite (AH_3) s'opère au-delà de notre domaine de température et par conséquent l'eau qu'elle libère n'est pas prise en compte.

Pour des raisons de commodité, nous utiliserons la notation de Bogue, soit pour les différents oxydes :

$$C = CaO,\ A = Al_2O_3,\ H = H_2O,\ S = SiO_2$$

Ainsi, l'équation d'hydratation $2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$, permet de définir l'eau en excès qui nous servira de teneur en eau initiale ainsi que la quantité d'hydrate métastable créé. L'équation de conversion de l'hydrate métastable ($3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$) nous donne la quantité d'eau qu'il libère. Celle-ci sera introduite au voisinage de 150°C. Enfin, les travaux de [KUZEL, 1969] montrent que l'hydrate stable libère 5,87 moles d'eau en se cassant nous permettant ainsi de définir la quantité d'eau libérée au voisinage de 300°C.

Les quantités d'eau libérées que nous avons déterminées sont regroupées dans le Tableau XXVII dans lequel $M_{H_2O} = 18\,g.mol^{-1}$ désigne la masse molaire de l'eau, $M_{CA} = 130\,g.mol^{-1}$ la masse molaire du ciment , $\%_{H\,introduit}$ le pourcentage d'eau introduit lors du gâchage et $\%_{CA}$ le pourcentage de ciment contenu dans le béton.

Tableau XXVII : Récapitulatif des différentes quantités d'eau libérée.

	Eau Capillaire	1ère phase	2ème phase
Température de libération	Température ambiante	≈ 150°C	≈ 300°C
Quantité d'eau libérée	$\%_{H\,excès} = \frac{\%_{H\,introduit}}{M_H} - \frac{11}{2}\frac{\%_{CA}}{M_{CA}}$	$\%_{H\,h_1} = \frac{\frac{3}{2}\frac{M_H}{M_{CA}}\%_{CA}}{2\%_{CA} + 11\%_H}$	$\%_{H\,h_2} = \frac{\frac{5.87}{3}\frac{M_H}{M_{CA}}\%_{CA}}{2\%_{CA} + 11\%_H}$

2.6.3 Modélisation du phénomène

Lors de la phase de déshydratation, l'eau se libère progressivement. Nous avons choisi de représenter la perte de masse ainsi que sa dérivée en fonction de la température à l'aide de fonctions mathématiques de la forme $C\left(1 + \sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{T - T_m}{\Delta T}\right)\right)$ où T_m désigne la température de déshydratation et ΔT la plage de température sur laquelle elle a lieu. Cette forme de fonction nous permet d'une part, de simuler une libération progressive de l'eau de transformation des hydrates et d'autre part, d'avoir des dérivées nulles aux bornes de la plage de température. La Fig. 117 représente les fonctions ainsi choisies pour l'ajout de 1% d'eau à 150°C sur une plage de température de 200°C.

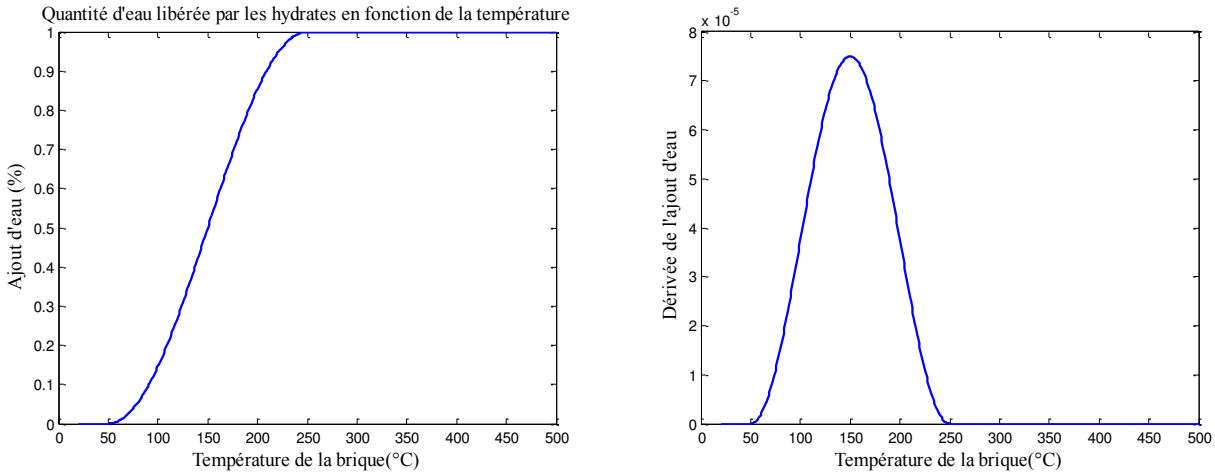


Fig. 117 : Représentation de la quantité d'eau libérée par les hydrates.

Notre représentation des phénomènes de déshydratation ne fait pas apparaître de cinétique de réaction. Cette vision peut sembler un peu simpliste au regard de celle proposée par Hernandez et al. [HERNANDEZ, 2000]. En effet, il fait appel à des processus complexes de formation de phases qui conduisent à des décroissances de taille des hydrates et à la croissance de phases hydratées. Notre approche est peut être moins proche de la réalité microstructurale mais offre l'avantage de refléter relativement fidèlement ce qui se produit au niveau de la libération de l'eau lors de la déshydratation alors que Hernandez et al. représentent cela par une diminution/augmentation de rayon d'une sphère symbolisant l'hydrate.

3 Comparaison Théorie - expérience

Avant de réaliser une comparaison entre l'expérience et la simulation numérique, nous allons tout d'abord faire un rappel de résultats obtenus expérimentalement et décrits dans le chapitre 4. Puis nous exposerons les données et les hypothèses qui nous ont servi pour la simulation numérique.

3.1 Les résultats expérimentaux

La Fig. 118 montre les vitesses de séchage obtenues expérimentalement en dérivant la perte de masse au cours du temps pour les deux vitesses de montée en température du four employées (10°C/h et 50°C/h).

Commençons par décrire la courbe obtenue à 50°C/h (traits pointillés) et détaillons le premier pic. Nous observons, sur celui-ci, un léger changement de pente au voisinage de 100°C. Avant cette température, l'eau est sous forme liquide et est acheminée vers la surface par capillarité. Notons que pendant cette phase, la vitesse de séchage reste faible et donc que peu d'eau a été évacuée. Cela sous-entend que l'eau capillaire est immobile ou presque.

Au-delà de 100°C, l'eau se transforme en vapeur élevant ainsi le niveau de pression interne qui devient la principale force motrice au flux de masse. La vitesse diminue ensuite lorsque l'eau commence à se raréfier donc une fois que la conversion des hydrates métastables est quasiment terminée. Elle augmente à nouveau, pour former le second pic, lorsque la température est telle que la transformation des hydrates opère libérant ainsi de l'eau liquide.

La courbe obtenue à 10°C/h (trait continu) a une allure identique à celle de 50°C/h. Cependant, les pics apparaissent à des températures plus faibles du fait que la vitesse de montée l'est aussi (cf. Chapitre 4).

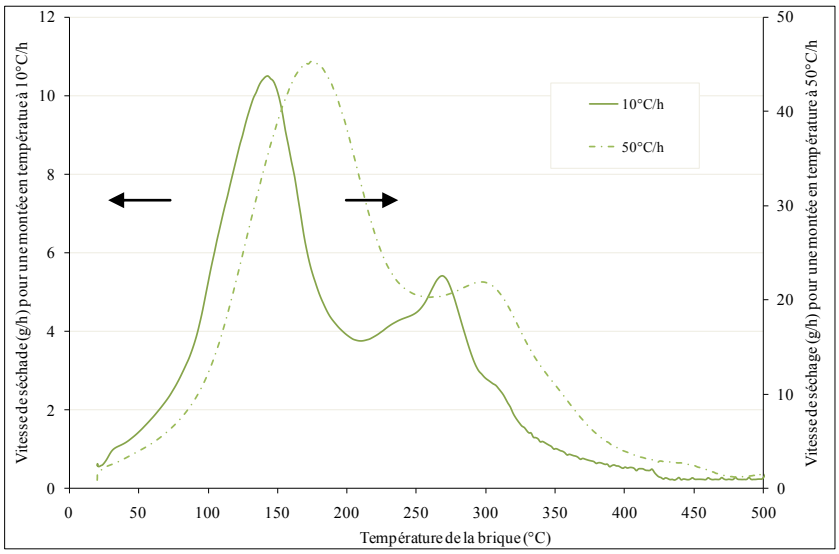


Fig. 118 : Vitesse de séchage obtenue expérimentalement pour des vitesses de montée en température de 10°C/h et 50°C/h

3.2 Hypothèses et données de départ

Le jeu de paramètres qui caractérisent le matériau est issu de la campagne de caractérisation décrite dans le chapitre 2. Les valeurs de chaque grandeur physique ont été interpolées offrant ainsi une relation en fonction de la température. Cependant deux paramètres importants, décrivant le transport de l'eau liquide nous sont inconnus.

Le premier est la teneur en eau irréductible (UIR). C'est la teneur en eau en-dessous de laquelle l'eau liquide ne permet plus de constituer une phase continue au sein du milieu annulant ainsi la perméabilité relative à la phase liquide. Cette grandeur n'a pas été déterminée expérimentalement car pour ce faire, il faudrait déterminer les profils d'humidité dans le milieu ce qui semble particulièrement compliqué à réaliser. En-dessous de cette teneur en eau, la phase liquide n'est plus continue et donc la capillarité ne peut plus opérer. Les résultats expérimentaux nous donnent une indication sur la valeur de UIR. En effet, ils montrent qu'à basse température l'eau s'élimine peu, par conséquent UIR doit être plus élevée que l'humidité initiale pour rendre les effets capillaires inexistants et ainsi rendre l'eau liquide immobile.

Une autre inconnue est l'isotherme de sorption. L'activité de l'eau dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau et de sa température. La courbe représentant, pour une température donnée, la teneur en eau d'un produit en fonction de l'activité de l'eau ou de l'humidité relative de l'air en équilibre ($a_w = \frac{P_v}{P_{vs}(T)}$) est appelée isotherme de sorption. La connaissance de l'isotherme de sorption permet de calculer la teneur en eau (UHYGR) qui délimite le domaine hygroscopique, humidité à partir de laquelle la pression de vapeur d'équilibre n'est plus égale à la pression de vapeur saturante. L'obtention de cette courbe est très fastidieuse. Le principe d'obtention d'un point de l'isotherme est le suivant : on place un échantillon du matériau dans une enceinte maintenue à température T et à humidité relative HR de l'air constante. L'échantillon est pesé à intervalles réguliers jusqu'à ce que sa masse ne varie plus, il est alors en équilibre avec l'air à (T, HR). Connaissant sa masse humide, il suffit alors de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau X, le couple (HR, X) fournit un point de l'isotherme.

Dans le cas des réfractaires, le problème est encore plus difficile car, du fait de la présence de phases hydratées, l'état du matériau varie au cours du processus.

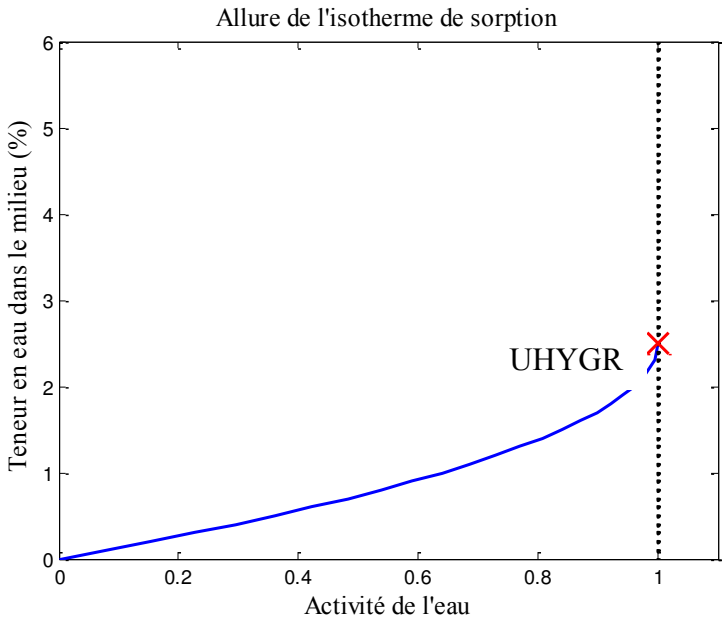


Fig. 119 : Allure de l'isotherme de sorption employée.

Nous avons donc choisi de représenter l'isotherme de sorption par une courbe à un seul paramètre UHYGR. Nous l'avons choisi sous la forme $a_w = \frac{X}{UHYGR}\left(2 - \frac{X}{UHYGR}\right)$ dont l'allure est représentée sur la Fig. 119 en imposant une tangente verticale au point X = UHYGR.

Dans l'optique de réaliser une modélisation réaliste, nous allons étudier l'influence des paramètres manquants :

- la teneur en eau irréductible (UIR),
- la limite du domaine hygroscopique (UHYGR).

3.3 Influence de la teneur en eau irréductible (UIR)

La Fig. 120 montre l'effet de la teneur en eau irréductible sur la vitesse de séchage. Cette grandeur physique définit la limite inférieure de continuité de la phase liquide. En-dessous de cette humidité, le transport par capillarité devient impossible. En effet, en-dessous de cette valeur, la phase liquide n'étant plus continue, le transport par capillarité ne peut plus avoir lieu. Ainsi la Fig. 120 met en évidence un pic à basse température (inférieur à 50°C) pour des valeurs de UIR faibles (0,15 et 0,5 %). Celui-ci représente une évacuation d'une partie de l'eau libre par capillarité à basse température. Ce pic n'apparaît pas sur la courbe expérimentale car, à basse température, l'eau reste immobile ou presque dans le milieu. Il nous faudra donc choisir une valeur de UIR plus élevée pour annuler le transport par capillarité à basse température.

Notons également que plus la valeur de UIR augmente, plus la valeur maximale de la vitesse augmente.

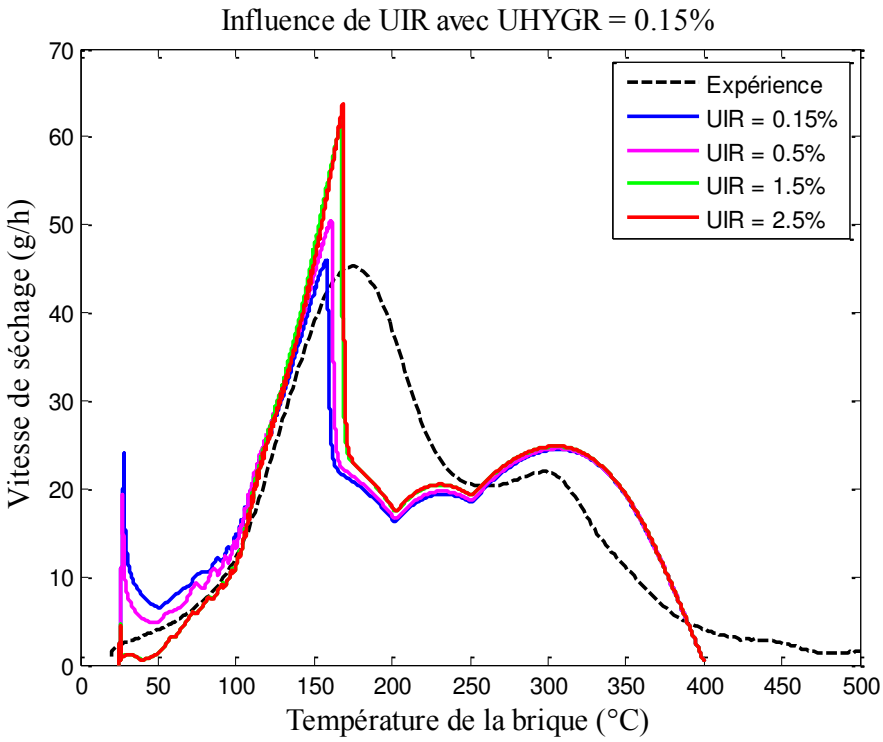


Fig. 120 : Influence de la teneur en eau irréductible sur la vitesse de séchage.

3.4 Influence de la teneur en eau définissant le domaine hygroscopique (UHYGR)

La Fig. 121 montre l'effet de différentes teneurs en eau bornant le domaine hygroscopique sur la vitesse de séchage. Lorsqu'UHYGR augmente, on modifie l'allure du pic au voisinage de 150°C. L'augmentation de ce paramètre a tendance à arrondir le premier pic. En effet, plus UHYGR augmente, plus le pic s'élargit et plus le maximum diminue.

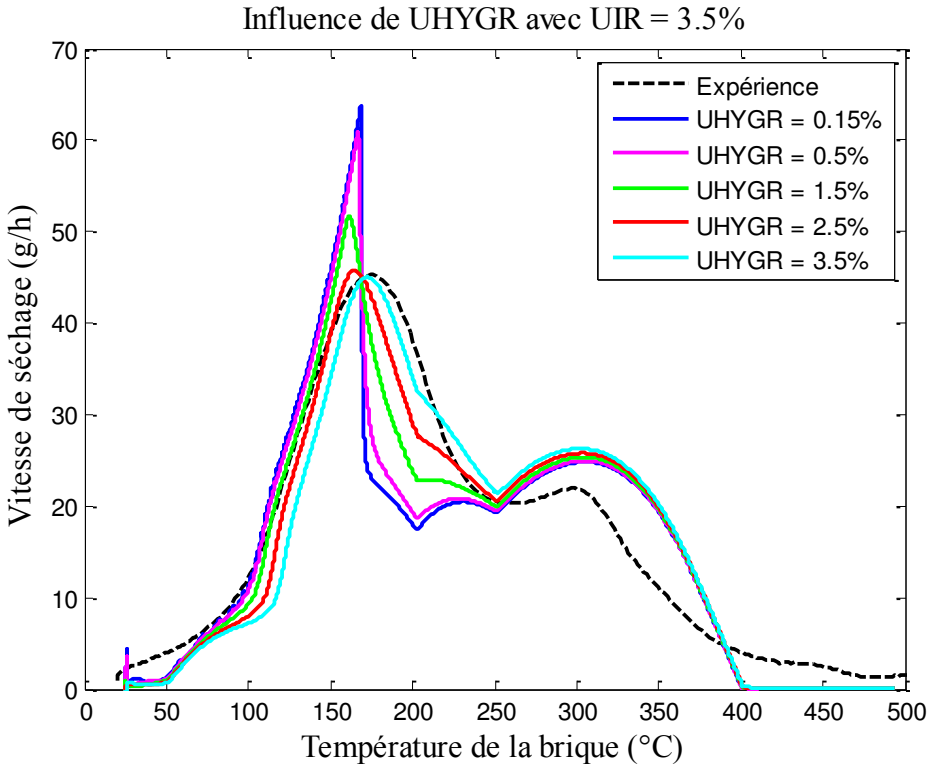


Fig. 121 : Influence de la teneur en eau définissant le domaine hygroscopique sur la vitesse de séchage.

3.5 Influence de ces deux paramètres sur les profils d'humidité

La modélisation numérique nous permet également d'obtenir les profils de chaque variable (température, humidité et pression) dans l'épaisseur de milieu. La Fig. 122 montre l'effet des paramètres UIR et UHYGR sur les profils d'humidité au cours du séchage. Lorsque les deux paramètres sont petits (UHYGR = UIR = 0.15 %), on obtient des profils très arrondis car dans ce cas de figure, l'eau est redistribuée dans le milieu sous l'effet de la capillarité. L'eau est évacuée facilement. Cette facilité d'évacuation est illustrée par la croissance de la teneur en eau dans le milieu entre 4 et 5h de séchage liée à la libération d'eau lors du cassage des hydrates stables.

Lorsque les deux sont grands (UHYGR = UIR = 3.5 %), on obtient également des profils arrondis mais cette fois cela est dû au gradient de pression dans le milieu qui redistribue l'eau. En revanche lorsque UHYGR est petit et que UIR est grand (UHYGR = 0.15 %, UIR = 3.5 %), on obtient des profils sous forme de front de séchage.

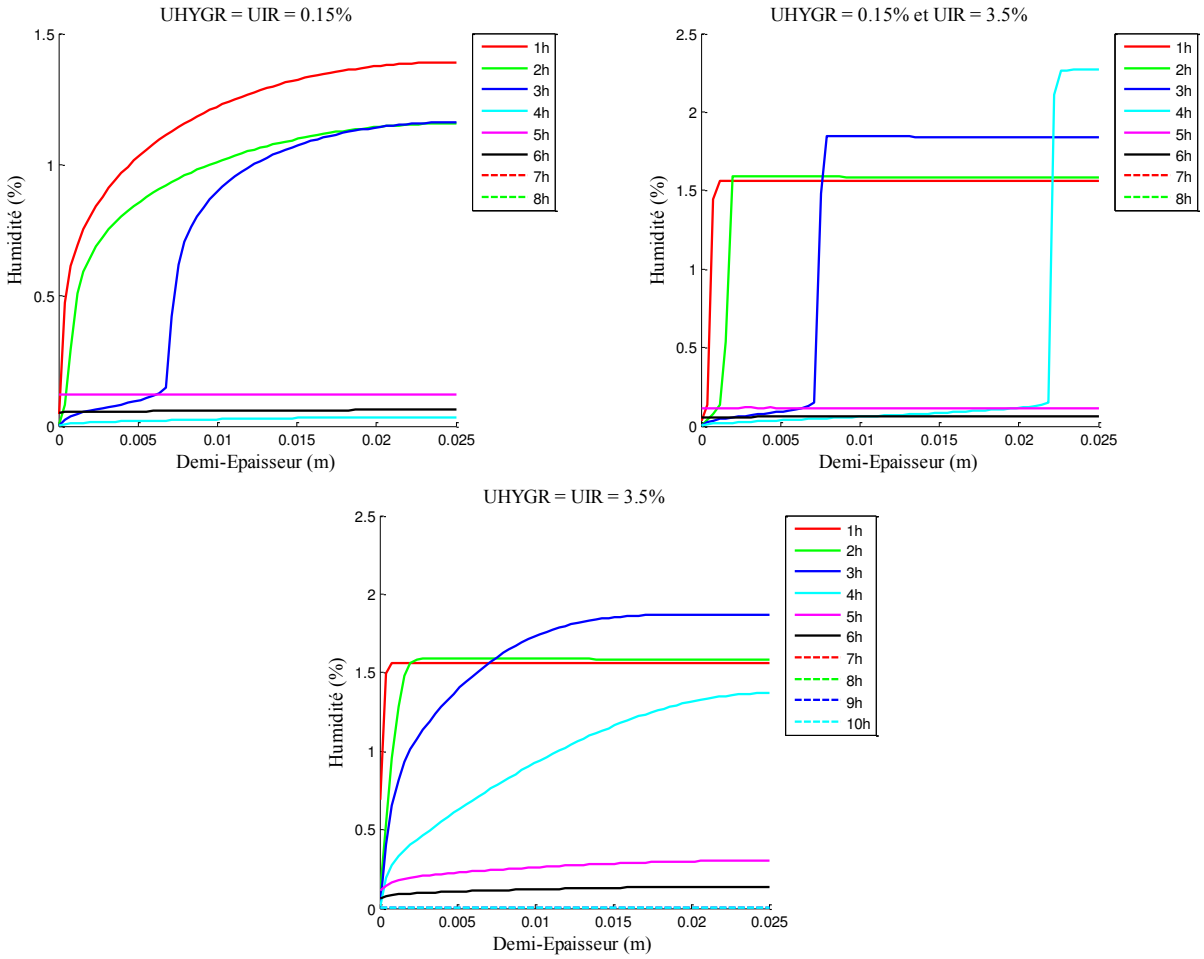


Fig. 122 : Effet des paramètres de l'isotherme de sorption sur les profils d'humidité.

Nous avons modélisé la déshydratation comme un ajout progressif d'eau liquide sur une plage de température donnée. Regardons l'impact de la plage de température de décomposition de chaque hydrate sur la vitesse de séchage.

3.6 Influence des paramètres des hydrates.

La Fig. 123 met en évidence l'effet de la plage de température de décomposition des hydrates instables (ΔT H1) et stables (ΔT H2) sur la vitesse de séchage. Les deux phénomènes étant introduits de la même manière dans le programme numérique, les phénomènes observés pour les deux types d'hydrates sont identiques. Ainsi, nous constatons que plus la plage de température est petite, plus le pic est mince avec un maximum élevé. Cette constatation est conforme à nos attentes car la hauteur et la largeur du pic sont liées. En effet, lorsque la plage de température est faible, la quantité d'eau est ajoutée en moins de temps ce qui accroît la vitesse de séchage. La largeur du pic est quant à elle directement liée à la plage de température, plus celle-ci est grande plus le pic sera large.

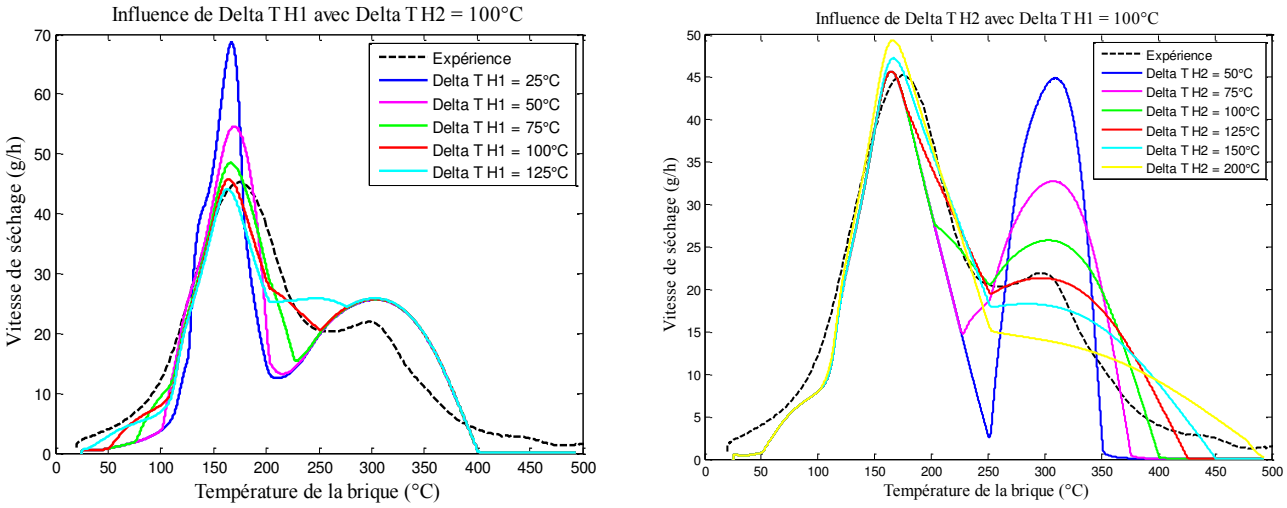


Fig. 123 : Effet de la plage de température de décompositions des hydrates sur la vitesse de séchage.

3.7 Comparaison théorie-expérience

Après analyse de l'influence de ces paramètres, nous avons retenu les valeurs des paramètres suivantes :

- teneur en eau bornant le domaine hygroscopique, UHYGR = 2.5 %, pour la coïncidence des maxima de vitesse (Fig. 121)
- plage de température de décompositions des hydrates instables, ΔT H1 = ±100°C, pour la largeur du premier pic (Fig. 123),
- plage de température de décompositions des hydrates stables, ΔT H2 = ±125°C, pour le maximum du deuxième pic (Fig. 123)

Concernant la valeur de UIR, l'influence de ce paramètre ne nous permet pas d'en déterminer la valeur. Nous savons juste, qu'il faut choisir une valeur permettant de rendre immobile l'eau liquide donc supérieure à la teneur en eau liquide initiale. Le choix de ces paramètres conduit à des résultats cohérents comme le montre la Fig. 124.

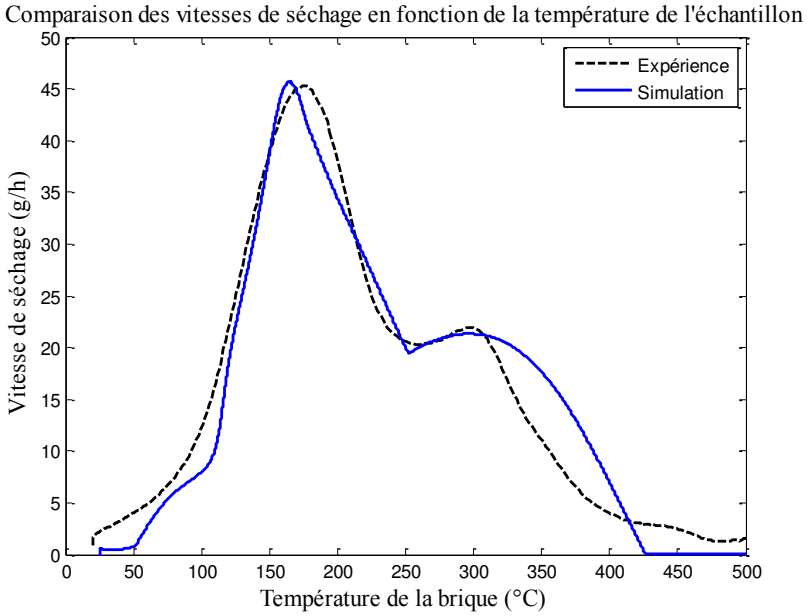


Fig. 124 : Comparaison modélisation numérique – expérience pour une vitesse de montée de 50°C/h.

3.7.1.1 Vitesse de séchage

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à valider le modèle numérique ainsi qu'à identifier les phénomènes qui se produisent lors du séchage. Nous modéliserons l'essai de séchage d'une brique de béton C (85 %[7] d'alumine, 6 % de ciment et 6.13 % d'eau de gâchage) d'épaisseur 5 cm.

La Fig. 124 montre la différence entre la vitesse de séchage obtenue expérimentalement et celle obtenue par résolution numérique pour une vitesse de montée en température de 50°C/h. La Fig. 125 offre la même représentation mais pour une vitesse de montée de 10°C/h. Cette dernière a été obtenue avec le même jeu de paramètres. Seuls ceux relatifs aux hydrates ont été modifiés car la vitesse de montée influe sur leurs transformations (cf. chapitre 4). Dans ce cas de figure, la 1ère transformation a lieu à 120°C et la 2ème à 270°C. Ces valeurs sont issues des pics observés expérimentalement (cf. Fig. 118).

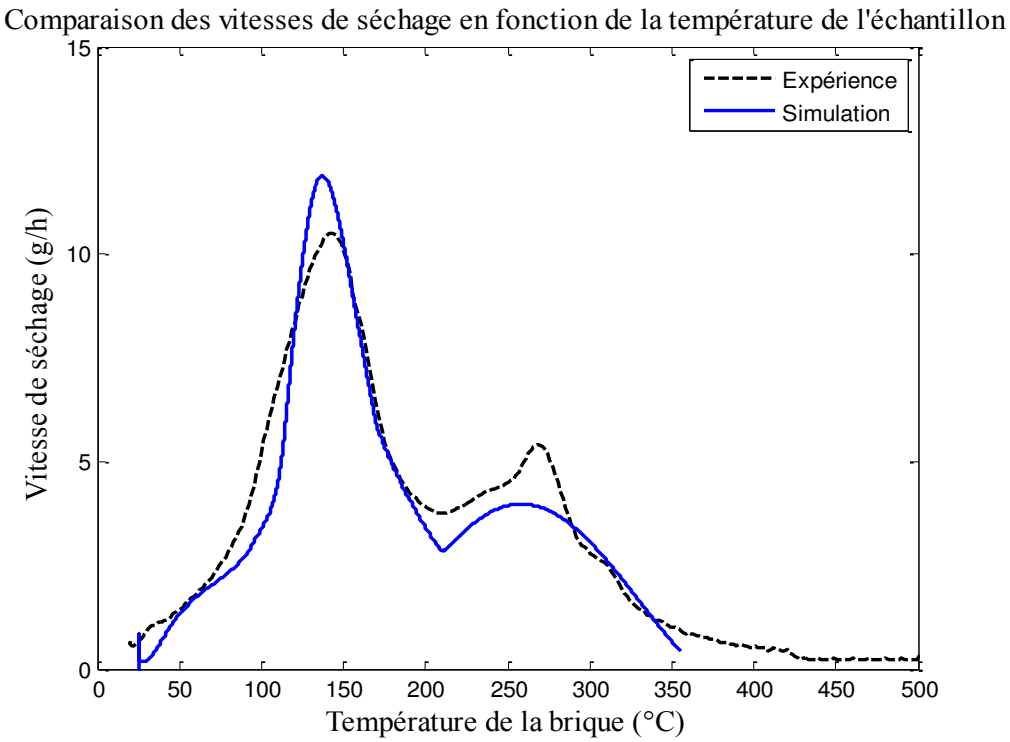


Fig. 125 : Comparaison modélisation numérique – expérience pour une vitesse de montée de 10°C/h.

Notons, dans les deux cas, qu'à basse température, l'allure des courbes montre que l'eau s'évacue très lentement. Cela sous entend qu'en-dessous de 100°C l'eau est pratiquement immobile. Pour que ce soit réellement le cas, il faut que la teneur en eau liquide, à ce niveau de température, soit en dessous de l'humidité irréductible.

L'allure du second pic de la simulation (vers 300°C) est fidèle à celle introduite pour modéliser la déshydratation. La courbe que nous avons introduite est une fonction trigonométrique dont l'allure est représentée Fig. 117. Ceci montre que, à ce niveau de température, l'eau libre est en très faible quantité. Elle correspond à celle introduite par la décomposition des hydrates stables et est aussitôt perdue.

[7] Proportions exprimées en pourcentage massique.

Pour valider ces deux hypothèses, il suffit d'analyser l'évolution des différents types d'eau au cours du séchage.

3.7.1.2 Perte de masse

La Fig. 126 montre l'évolution des différents types d'eau présents dans le matériau au cours du temps. Notons dans un premier temps que l'humidité moyenne obtenue numériquement est très proche de la perte de masse expérimentale.

On remarque une petite divergence à basse température. Celle-ci provient du fait que, dans la simulation numérique, la teneur en eau irréductible est telle que le transport de l'eau liquide est annulé alors que, dans l'expérience, ce n'est pas tout à fait le cas.

Il y a également une petite différence en fin de courbe, à haute température. Celle-ci est due aux cinétiques de déshydratation qui ne sont pas prises en compte dans la modélisation comme par exemple celle de la gibbsite, AH_3.

La courbe rouge représente la quantité d'hydrates stables et instables et la courbe rose uniquement celle des hydrates stables. Au-delà des 250°C, ces deux courbes sont confondues avec celle de l'humidité moyenne : à partir de ce niveau de température, l'eau présente dans le milieu est uniquement l'eau des hydrates.

La courbe verte représente l'évolution de l'eau liquide dans le milieu au cours du séchage. Sa teneur est toujours inférieure à 2% donc toujours en-dessous de la teneur en eau irréductible. Par conséquent, le transport capillaire, dans la simulation numérique, se retrouve annulé et donc explique le faible départ d'eau à basse température.

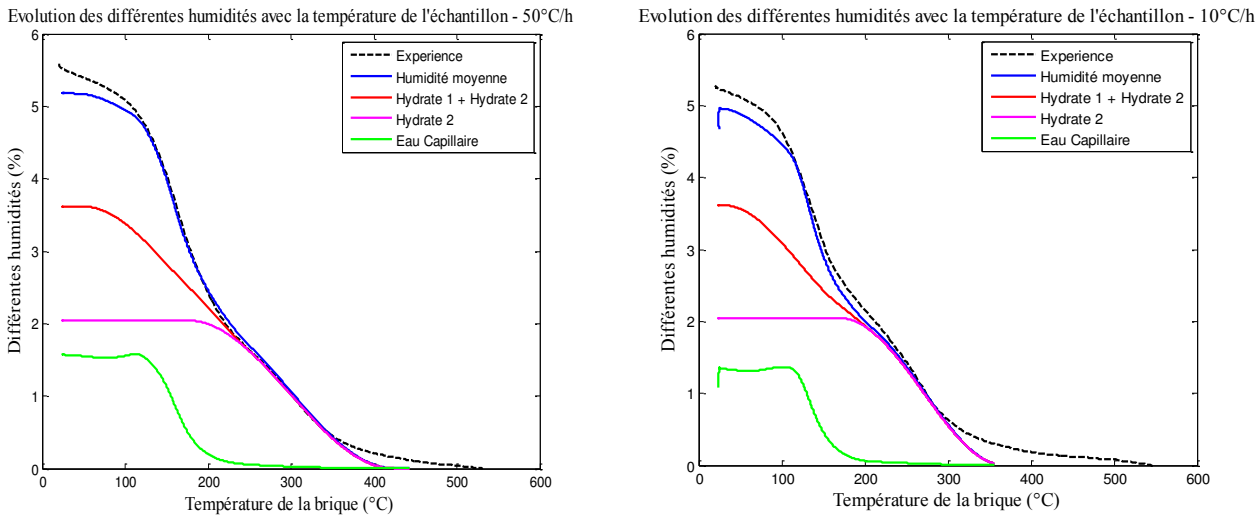


Fig. 126 : Evolution des différentes humidités présentes dans le milieu au cours du séchage.

Nous venons de valider le modèle du point de vue du transfert de masse, regardons maintenant ce qui se passe du point de vue transfert thermique.

3.7.1.3 Transfert thermique

Nous avons remarqué, par un calcul rapide dans le Chapitre 4, que, lors de l'essai de séchage, la brique était isotherme. Le Fig. 127 montre les profils de température dans l'épaisseur du milieu et confirme, par la simulation, que le milieu est isotherme.

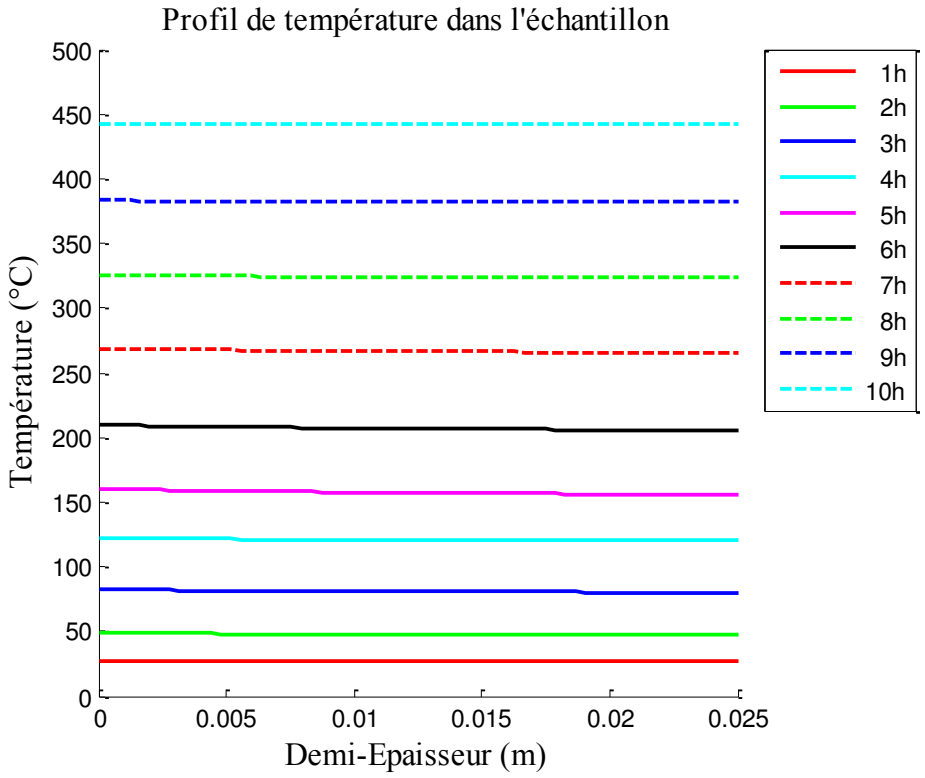


Fig. 127 : Profil de température dans l'épaisseur de la brique.

Dans le chapitre 4, nous avons observé une évolution caractéristique, au cours du séchage, de la différence de température entre le four et la brique. Regardons si nous retrouvons la même allure numériquement (Fig. 128). La Fig. 128 montre un accroissement de la différence de température jusqu'à environ 200°C où elle passe par un maximum. L'augmentation de l'écart entre la température du four et du matériau est due à la consommation de chaleur pour vaporiser l'eau.

Après 200°C, la différence de température décroît pour enfin atteindre une asymptote (courbe expérimentale). Cette valeur limite peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$L_v \frac{dm}{dt} + \rho c e S_1 \frac{dT}{dt} = h S_2 \, (T_{brique} - T_{four}) \qquad (5.24)$$

avec : $L_v = 2{,}3.10^6$ J.kg^{-1}
$\rho c = 2{,}6.10^6$ J.m^{-3}.K^{-1}
S_1 est la plus grande surface :
$S_1 = 0{,}15 \times 0{,}15 \times 2 = 0{,}045$ m^2

S_2 est la surface totale d'échange brique/air :
$S_2 = 0{,}15 \times 0{,}15 \times 2 + 4 \times 0{,}05 \times 0{,}15 = 0{,}07$ m^2
h=60W.m^{-2}.K

En fin de séchage, on suppose la perte de masse stable donc $\frac{dm}{dt} = 0$ et il vient ainsi rapidement :

$$T_{four} - T_{brique} = 20°C \tag{5.25}$$

La courbe expérimentale est quant à elle très nettement en-dessous du fait d'un problème d'adhésion du thermocouple sur la surface de la brique.

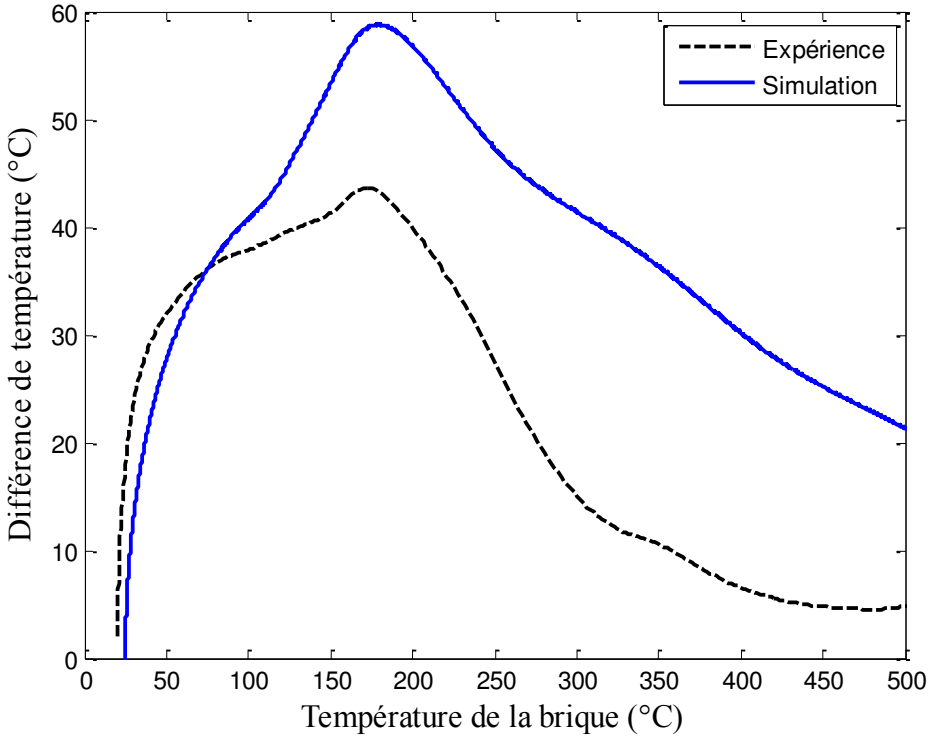


Fig. 128 : Comparaison expérience-simulation du point de vue la différence de température entre le four et la brique.

3.8 Niveau de pression atteint

Le modèle nous permet de calculer la pression interne dans le milieu lors du séchage comme le montre la Fig. 129. Le niveau de pression maximum est, dans notre cas, atteint au centre de l'échantillon. Si on regarde l'évolution de la pression au centre avec la température de l'échantillon lors du séchage (Fig. 130), on remarque que le maximum est atteint pour le niveau de température de conversion des hydrates instables (niveau de température inférieur à celui où les explosions ont généralement lieu) et que celui-ci est toujours nettement inférieur à la résistance à la rupture en flexion.

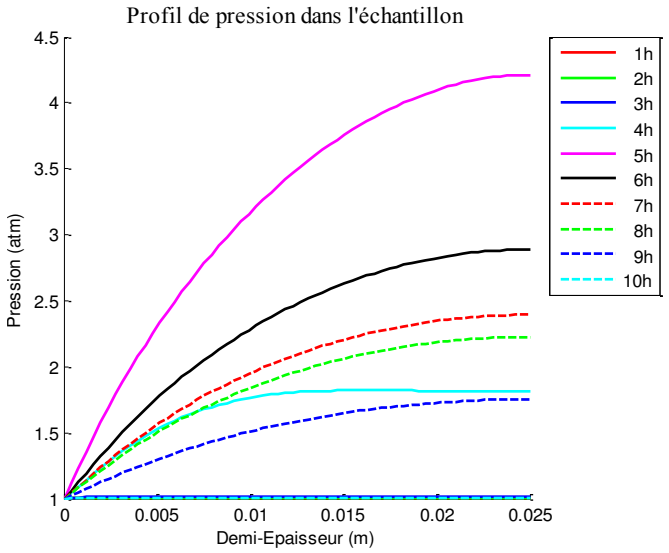


Fig. 129 : Profil de pression dans un échantillon de faible épaisseur.

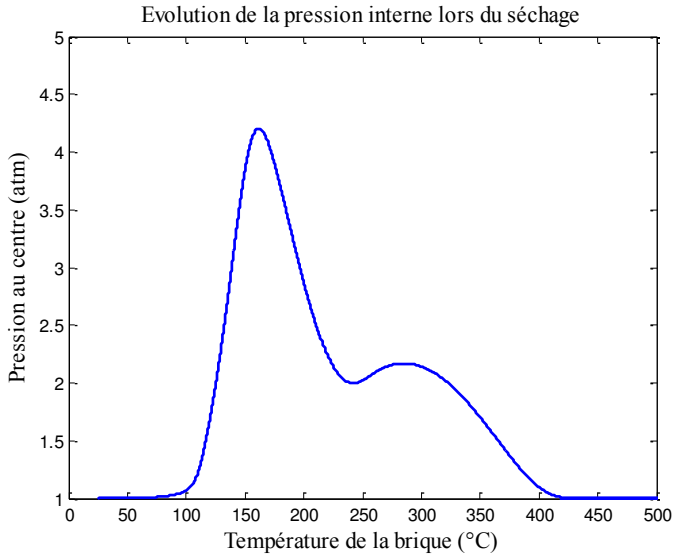


Fig. 130 : Evolution de la pression au centre lors du séchage.

3.9 Conclusion

Cette partie a permis la mise au point du modèle ainsi que la compréhension des phénomènes lors du séchage. Les différentes simulations effectuées nous apportent la certitude que le modèle est en mesure de décrire le séchage. Cependant les courbes que nous obtenons numériquement dépendent fortement des paramètres de transport de l'eau liquide pour lesquels nous n'avons qu'une estimation. Par conséquent, elles nous permettent seulement de faire une comparaison qualitative et non quantitative avec l'expérience. Néanmoins, la modélisation nous offre la possibilité d'identifier les phénomènes mis en jeu lors du séchage et nous permet également d'obtenir une estimation de la pression interne lors de celui-ci.

Dans cette partie, nous avons également montré que le maximum de pression apparaît à un niveau de température inférieur à celui qu'on observe lorsqu'il y a explosion (température de décomposition des hydrates instables).

Le niveau de pression observé est toujours nettement inférieur à la résistance à la rupture en flexion, il y a donc peu de risque d'endommagement du matériau. Cette constatation va dans le sens de nos expérimentations car, lors de celles-ci, nous n'avons observé ni fissure ni explosion du matériau.

Celle-ci est un paramètre important de la mise en contrainte d'une paroi d'installation de l'industrie réfractaire. Dans l'optique de mieux appréhender l'élévation de pression dans le milieu, nous allons étudier l'influence de certains paramètres comme : la présence de fibres (quantité et géométrie) la vitesse de montée en température. Cette étude paramétrique sera réalisée pour un échantillon de faible épaisseur (50 mm) mais également sur un exemple représentatif de l'échelle industrielle avec une épaisseur de 200 mm.

4 Influence des paramètres sur la pression interne

Nous allons réaliser l'influence de paramètres pour un échantillon de faible épaisseur (50 mm) mais également sur un exemple représentatif de l'échelle industrielle avec une épaisseur de 400 mm.

4.1 Echantillon de faible épaisseur

4.1.1 Influence de la présence de fibres

Le chapitre 3 nous a permis de mettre en évidence l'impact des fibres sur la perméabilité en effectuant des mesures de celle-ci sur un béton contenant différentes quantités de fibres (0 ; 0,05 ; 0,1 et 0,2%). Nous avons observé qu'en dessous de 120°C la perméabilité n'était pas ou peu affectée par la présence de fibres. Entre 120 et 220°C la perméabilité réduite par rapport à celle du béton sans fibre (gain) croît. Au-delà de 220°C, le gain est maximum et n'évolue plus ou presque. Le Tableau XXVIII récapitule les différents gains obtenus, gainb désigne le gain avant 120°C et gainh celui au-delà de 220°C. Nous avons choisi de représenter un accroissement du gain linéaire entre 120 et 220°C, ainsi la Fig. 131 représente l'évolution du gain au cours du séchage.

Tableau XXVIII : Différents gains de perméabilité obtenus pour différentes quantités de fibres.

Quantité de fibres	gainb	gainh
0,05%	0,89	1,1
0,1%	1,15	1,77
0,2%	1,23	3,88

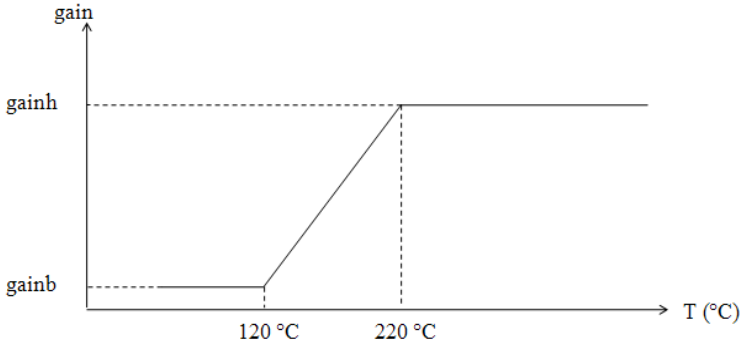


Fig. 131 : Evolution du gain en perméabilité au cours du séchage.

Dans le chapitre 4, nous avions regardé l'effet des fibres sur la vitesse de séchage sans pouvoir noter de différence marquée entre chaque proportion introduite. Les fibres ajoutées étaient sous forme de nappes qui avaient du mal de se séparer lors du malaxage. Nous nommerons ce cas par la suite "fibres en nappe". La Fig. 132 montre l'effet de fibres en nappe sur la vitesse de séchage obtenue numériquement. Là encore, il est difficile de différencier les différentes courbes et par conséquent d'identifier l'impact des fibres. Notons juste, qu'avec des fibres, le milieu sèche un peu plus vite du fait que les pics à basse température apparaissent plus vite. Cette constatation provient de la linéarisation du gain entre 120 et 220°C. Pour ajuster au mieux avec ce qui se passe réellement il faudrait affiner l'accroissement du gain dans cette gamme de température.

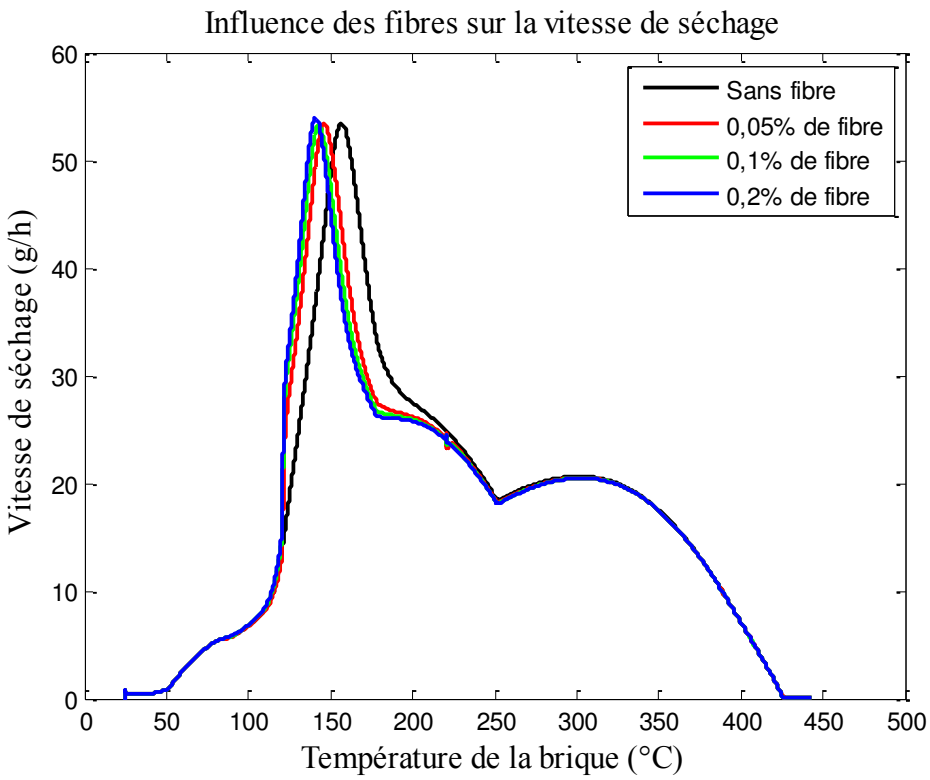


Fig. 132 : Effet des fibres de forme ellipsoïdale sur la vitesse de séchage.

Regardons maintenant ce qui se produit vis-à-vis de la pression interne. La Fig. 133 montre l'impact de fibres sur la pression interne. Nous constatons que plus la quantité de fibres est importante moins la pression interne est élevée. Les fibres sont ajoutées afin de faciliter l'évacuation de l'eau. Ce phénomène a pour conséquence directe de diminuer la pression de vapeur dans le milieu. Le modèle offre donc une bonne représentation de ce qu'on attend en ajoutant les fibres.

Nous avons également mis en évidence dans le chapitre 3 que le gain de perméabilité pouvait être optimisé en modifiant la géométrie. Dans le cas où les fibres s'individualiseraient totalement lors du malaxage, elles ressembleraient à de petits cylindres. Nous les nommerons "fibres individualisées". La Fig. 134 montre l'impact de fibres individualisées de diamètre 15 µm et de longueur 6 mm. Les gains de perméabilité qui peuvent être ainsi obtenus sont répertoriés dans le Tableau XXIX.
Sur la Fig. 134, nous obtenons une diminution de la pression plus importante que dans le cas précédent. Avec 0,05% de fibres, la pression maxi atteinte est de 2,74 atmosphères avec des fibres en nappe (peu séparées) alors qu'elle culmine à 2,26 atmosphères avec des fibres individualisées.

Pour l'essai sans fibre, le niveau de pression atteint est très nettement en dessous de la résistance à la rupture en flexion (3,7 atmosphère soit 0,37 MPa contre environ 9 MPa). La simulation montre qu'il y a donc peu de chance que l'on observe une explosion, ce qui a été vérifié expérimentalement puisque nous n'avons pas subi de destruction d'échantillon.

Tableau XXIX: Différents gains obtenus pour différentes quantités de fibres.

Quantités de fibre	gainb	gainh
0,05%	1	7,1
0,1%	1	14,4
0,2%	1	29,7

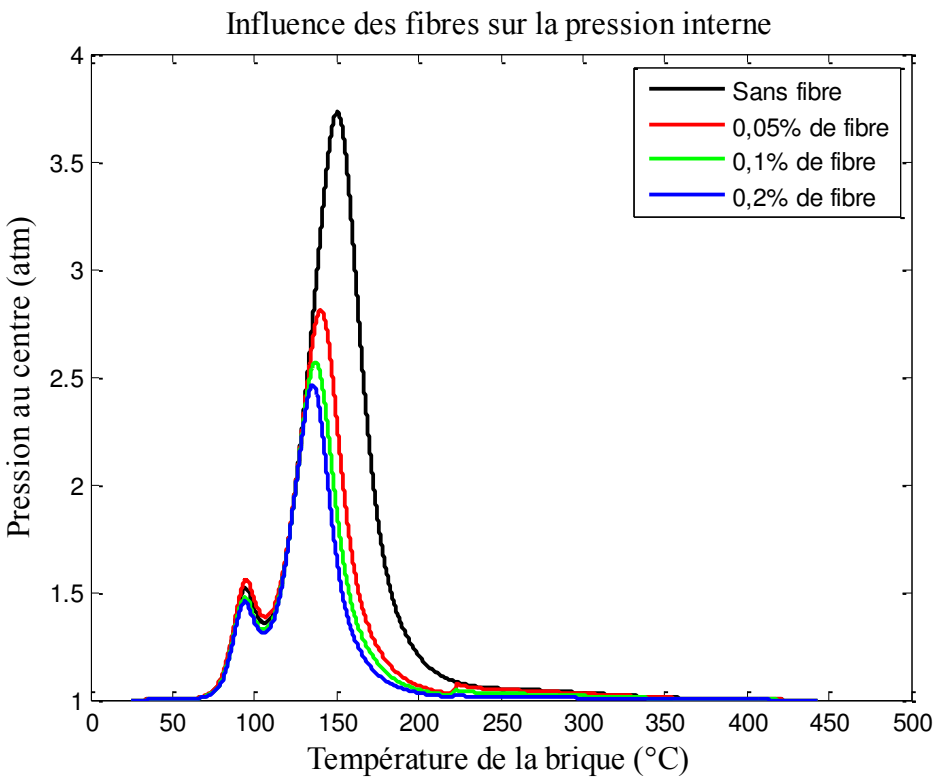


Fig. 133 : Effet des fibres de forme ellipsoïdale sur la pression interne.

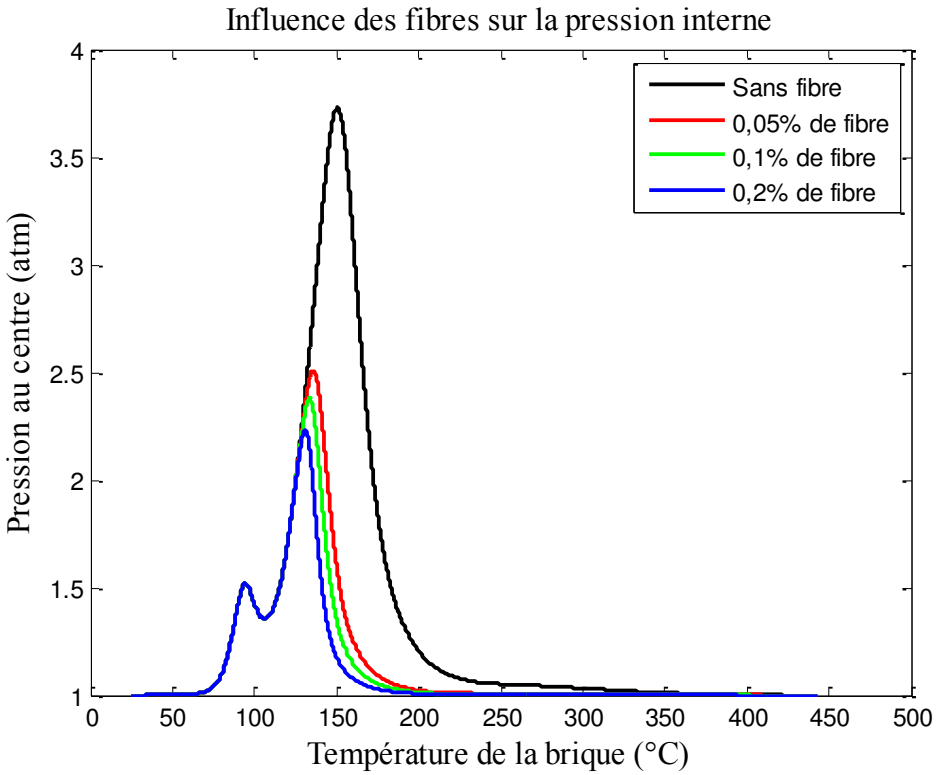


Fig. 134 : Effet des fibres de forme cylindrique sur la pression interne.

4.1.2 Influence de la vitesse de montée en température

Afin de raccourcir l'étape de séchage, la solution qui vient à l'esprit est d'augmenter la vitesse de montée en température. Regardons l'effet produit sur la pression interne (Fig. 135).

La Fig. 135 montre que plus la vitesse de montée en température est élevée plus la pression interne est importante. Ainsi, lorsque la vitesse de montée en température passe de 50 à 100°C/h, la pression interne maximale varie de 4,3 à 6 atmosphères. Cette élévation s'explique par le fait que lorsque la vitesse de montée en température est élevée, l'échantillon monte plus vite en température que l'eau ne s'évacue. La pression interne étant directement liée à la quantité d'eau, plus la vitesse sera élevée plus la pression interne le sera également.

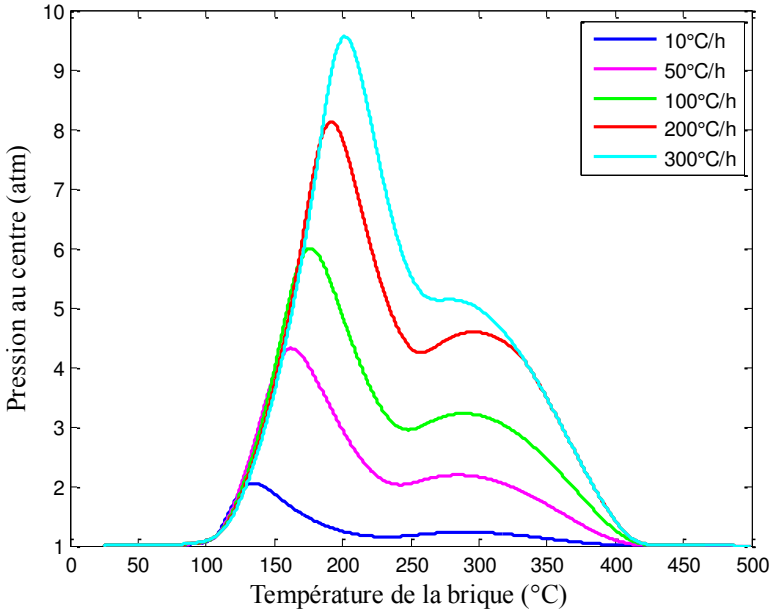


Fig. 135 : Influence de la vitesse de montée en température sur la pression interne.

Nous venons de montrer que, sur un échantillon de faible épaisseur, la présence de fibres était favorable pour faire diminuer la pression interne alors qu'une vitesse de montée en température élevée lui est défavorable. Qu'en est-il pour un exemple représentatif de l'échelle industrielle avec une épaisseur de 400 mm ?

Nous réaliserons dans un premier temps une modélisation dans une configuration standard afin de mettre en avant le niveau de pression atteint dans ce cas de figure. Nous regarderons, dans un second temps, l'influence des fibres et de la vitesse de montée en température sur la pression interne.

4.2 Exemple à l'échelle industrielle

La simulation du séchage de pièce de grande épaisseur (400 mm, Fig. 136) montre des résultats différents de ceux obtenus pour de faibles épaisseurs. La vitesse de séchage ne présente qu'un seul pic au voisinage de 250-300°C en surface. La décomposition des hydrates semble alors être noyée dans l'évacuation de l'eau du fait de sa quantité plus importante que pour de petits échantillons.

La forte épaisseur a également un impact sur le profil de température au sein du matériau. En effet, dans le cas d'un échantillon de 50 mm d'épaisseur, nous avions démontré que la température était uniforme dans le matériau. Pour un échantillon de grande épaisseur, on retrouve une configuration plus classique avec l'apparition d'un gradient thermique dans l'échantillon au cours du séchage (Fig. 137).

La Fig. 138 montre le niveau de pression atteint dans ce cas de figure. Nous remarquons que le maximum est atteint pour une température de surface d'environ 300°C. Ce niveau de température est cohérent avec celui où apparaissent la majorité des accidents de séchage. Le niveau de pression atteint ici est d'environ 25 atmosphères soit 2,5 MPa.

La vitesse de montée en température à 50°C/h est considérée, pour des pièces de grande taille, comme étant une vitesse élevée pour une phase de séchage qui peut amener à des endommagements. Le modèle numérique prédit, pour une telle vitesse de montée en température, un niveau de pression proche de la résistance à la rupture en flexion.

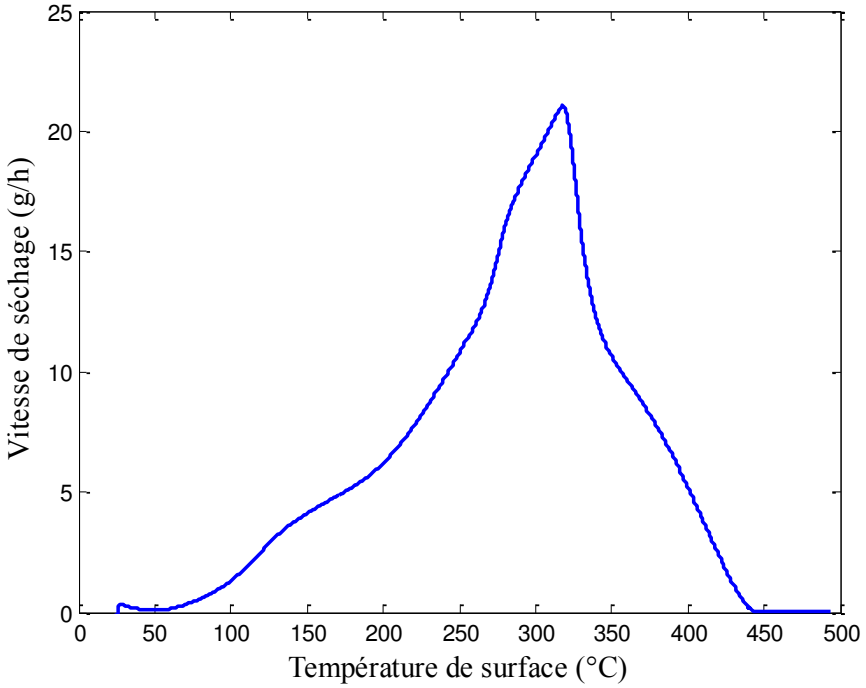


Fig. 136 : Evolution de la vitesse de séchage pour une épaisseur de 400 mm.

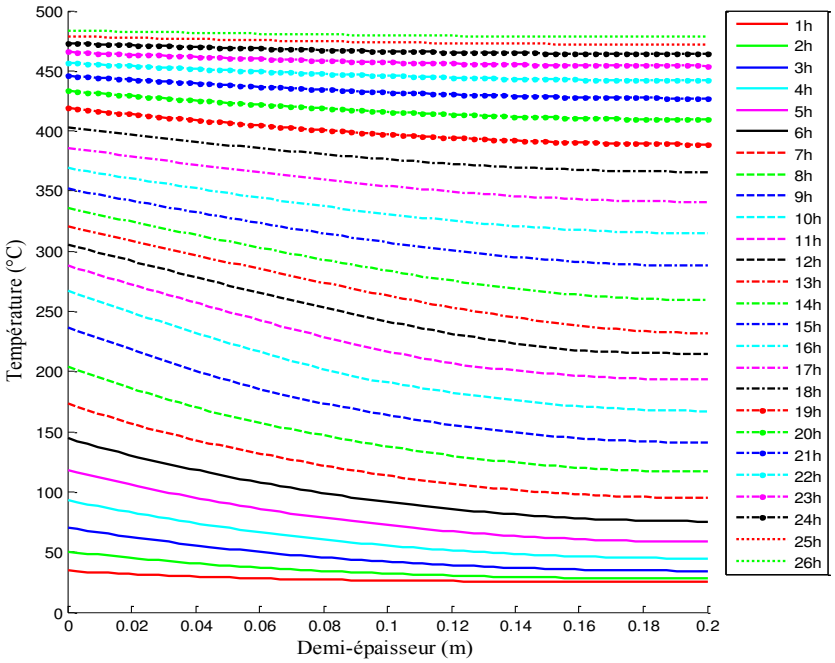


Fig. 137 : Profil de température au sein d'un échantillon de grande épaisseur.

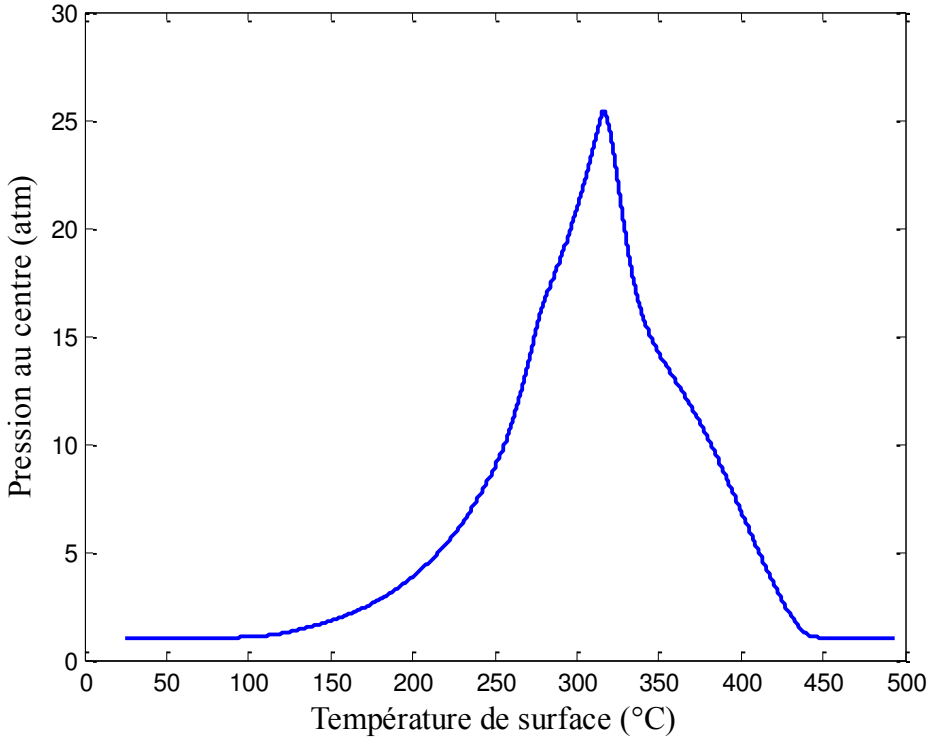


Fig. 138 : Niveau de pression atteint lors du séchage d'un échantillon de 400 mm d'épaisseur.

4.2.1 Influence de la présence de fibres

La Fig. 139 montre que, comme dans le cas d'échantillon de faible taille, la présence de fibres est favorable à la pression interne en diminuant celle-ci. Le fait d'ajouter 0,05 % de fibres en nappe fait diminuer la pression de 11 à un peu moins de 8 atmosphères et si on en ajoute 0,1 % on divise pratiquement le maximum par 2.

La chute de pression est encore plus importante dans le cas de fibres individualisées. On observe un rapport d'environ 3 entre le maxi de pression sans fibres et celui avec 0,1 % de fibres.

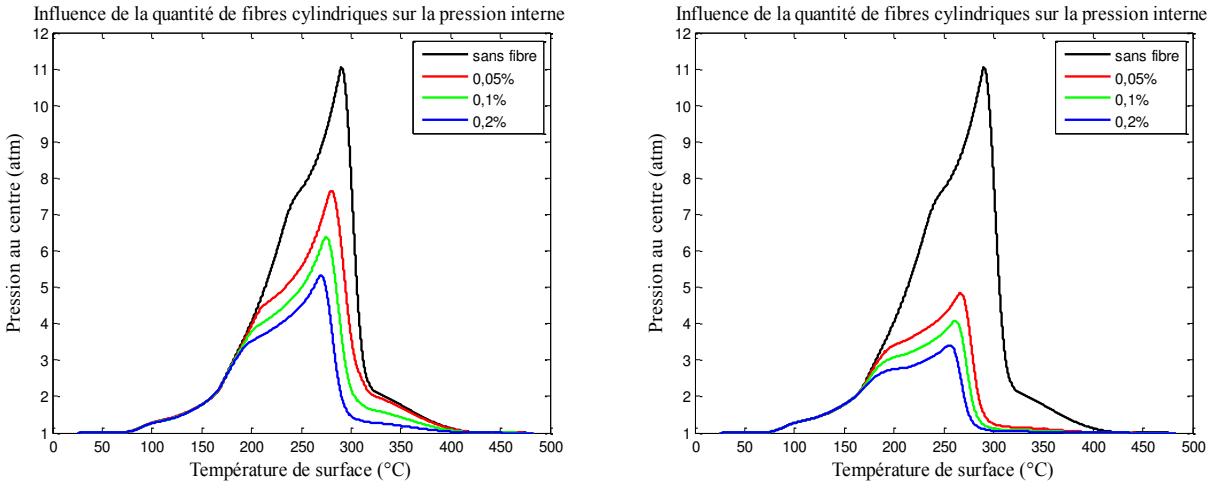


Fig. 139 : Influence de la quantité de fibres sur la pression interne d'un échantillon de grande épaisseur.

4.2.2 Influence de la vitesse de montée en température

Dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur, la vitesse de montée en température avait pour effet d'augmenter la pression interne. La Fig. 140 montre l'impact de la vitesse de montée en température sur la pression calculée au sein d'un matériau d'une épaisseur de 400 mm.

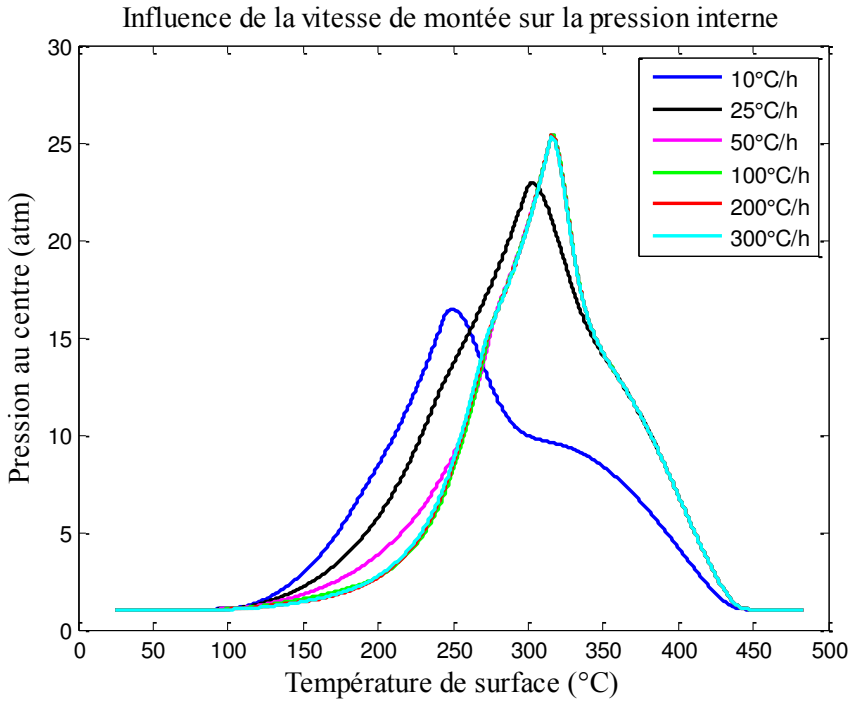


Fig. 140 : Influence de la vitesse de montée en température sur la pression interne dans le cas de grande épaisseur

Nous voyons, comme dans le cas précédent, que la pression augmente lorsque la vitesse de montée augmente. En effet, lorsque la vitesse de montée en température passe de 10 à 50°C/ heure, la pression, elle, augmente d'environ 15 à 25 atmosphères. Au-delà de 50°C/h, si on augmente encore la vitesse, on ne fait plus évoluer la pression interne.

Comme nous l'avons remarqué précédemment, le niveau de pression atteint est proche de la résistance à la rupture en flexion. Il serait donc intéressant d'étudier l'état de contrainte du matériau lors du séchage.

5 Etat de contrainte lors du séchage

Les effets mécaniques de chauffage d'un mur de béton exposé à des températures élevées ont été étudiés depuis longtemps dans le domaine de la résistance au feu des bétons de génie civil. On a tenté d'expliquer ce phénomène par deux mécanismes différents:

- la dilatation thermique de la zone chaude de la paroi s'oppose à la rigidité de la partie restante, qui est froide,
- le chauffage produit des pressions de vapeur très élevées dans les pores, qui provoquent de fortes tensions dans la microstructure du solide.

Dans le cas spécifique des structures que nous étudions dans l'industrie du béton réfractaire, qui sont en général à géométrie axisymétrique, on a observé sur certains exemples les mêmes phénomènes de mise en contrainte des parois.

Malgré de nombreuses études, la prépondérance d'un mécanisme de rupture par rapport à l'autre, n'a pu être mis en évidence.

Le problème traité étant linéaire, le tenseur des contraintes est la somme des solutions des deux problèmes précédents (poroélasticité et dilatation thermique). Nous les présenterons donc successivement.

5.1 Contraintes engendrées par la pression de vapeur

Dans le cadre du séchage d'échantillon de faible épaisseur, la température au sein de celui-ci est uniforme. Ainsi, les contraintes engendrées par la dilatation thermique deviennent négligeables devant celles engendrées par le niveau de pression interne. L'objectif de cette partie est donc de montrer que, dans le cadre du séchage d'échantillon de faible épaisseur, les contraintes engendrées par la pression de vapeur n'endommagent pas le matériau.

Dans cette partie nous allons déterminer le tenseur des contraintes d'une plaque mince d'extension infinie soumise à un gradient de pression dans son épaisseur.

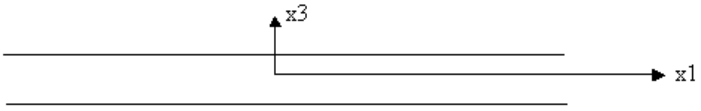


Fig. 141 : Représentation de la plaque mince.

Pour déterminer le champ de contraintes dans le milieu, retenons un modèle poroélastique. Dans l'hypothèse simple mais réaliste où les constituants solides du matériau se déforment de manière incompressible, la contrainte totale σ^T est la somme de la pression de pore p et d'une contrainte effective σ^{eff} correspondant au matériau réfractaire dans son ensemble que l'on va supposer élastique

$$\sigma^T = -p\,I + \sigma^{eff} \tag{5.26}$$

Le milieu étant infini dans les directions 1 et 2, le déplacement $\vec{u}$ n'a qu'une composante $u_3(x_3)$. Le tenseur des déformations s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \text{ avec } \varepsilon_{33} = \frac{du_3}{dx_3} \tag{5.27}$$

La loi de Hooke ($\sigma^{eff} = \lambda\, tr(\varepsilon)\, I + 2\mu\,\varepsilon$) permet de déterminer le tenseur des contraintes effectives :

$$\sigma^{eff} = \begin{pmatrix} \lambda\varepsilon_{33} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda\varepsilon_{33} & 0 \\ 0 & 0 & (\lambda+2\mu)\varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{5.28}$$

L'équation d'équilibre suivant Ox_3 s'écrit :

$$(\lambda+2\mu)\frac{d^2u_3}{dx_3^2} - \frac{dp}{dx_3} = 0 \tag{5.29}$$

En intégrant une fois on arrive à :

$$(\lambda + 2\mu)\frac{du_3}{dx_3} - p(x_3) = cte \tag{5.30}$$

La constante est définie par les conditions aux limites :

$$(\lambda + 2\mu)\left.\frac{du_3}{dx_3}\right|_{x_3=0} = 0 \text{ et } p|_{x_3=0} = p_{atm} \tag{5.31}$$

Il vient :

$$(\lambda + 2\mu)\frac{du_3}{dx_3} = p(x_3) - p_{atm} \tag{5.32}$$

Nous venons ainsi de montrer que les contraintes engendrées par la pression de vapeur sont en réalité la pression elle-même. Par conséquent, la condition qui gère la tenue mécanique du matériau est le fait que la pression interne doit être inférieure à la résistance à la rupture de celui-ci. Dans le cadre du séchage d'échantillon de faible épaisseur, le niveau de pression atteint reste toujours nettement inférieur à la résistance à la rupture, il y a donc peu de risque d'endommagement du matériau.

Nous aurions tendance à penser que si cette pression maximum est inférieure à la résistance à la rupture, nous pouvons augmenter la vitesse de montée en température pour gagner du temps. Dans le cas de matériau de faible épaisseur, le milieu étant isotherme nous ne tenions pas compte des contraintes engendrées par la dilatation thermique. Dans le cas de fortes épaisseurs, le gradient thermique au sein du milieu nous oblige à en tenir compte.

5.2 Contraintes engendrées par la dilatation

Le modèle que nous allons présenter dans ce qui suit offre une vision simpliste de la détermination de la contrainte thermique au sein d'un matériau supposé élastique, homogène et isotrope. Il offre l'avantage de donner une première approximation de la contrainte par un rapide calcul. Il a pour but d'évaluer rapidement les contraintes mécaniques engendrées lors du séchage des bétons réfractaires. Il est possible de complexifier la détermination des contraintes en utilisant d'autres lois de comportement mais ce n'est pas l'objectif premier de ce travail.

Nous allons déterminer le tenseur des contraintes d'une plaque mince soumise à un gradient de température dans son épaisseur. On considère donc une plaque mince, de forme quelconque, d'épaisseur $2h$ dans la direction $\overrightarrow{Ox3}$, constituée d'un matériau élastique homogène et isotrope dont les coefficients thermoélastiques sont : E, ν et α.

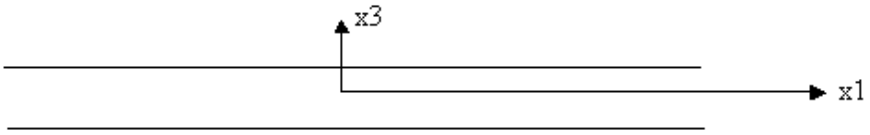


Fig. 142 : Représentation de la plaque mince

Cette plaque est isotherme à l'instant initiale :

$$T_0(\vec{x}) = T_0$$

Elle est soumise à l'instant actuel à un gradient de température suivant son épaisseur tel que la fonction de répartition de la température soit définie à partir des profils de température obtenus numériquement. La Fig. 143 représente ces profils de température dans l'épaisseur du milieu obtenu pour différentes vitesses de montée en température.

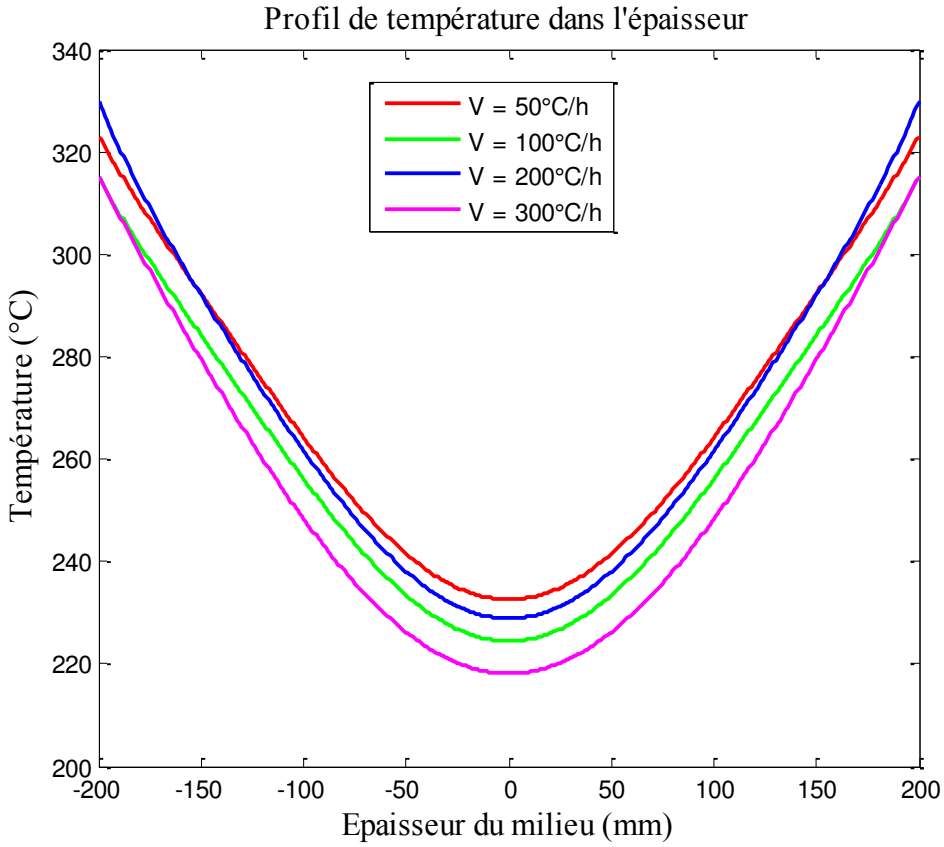


Fig. 143: Répartition de la température dans l'épaisseur de la plaque mince.

Pour traiter ce problème thermoélastique, on considère que toutes les forces sont négligeables devant la contrainte engendrée par la distribution de température. Après résolution, nous arrivons à une expression de la contrainte suivante [BELLET, 1990]:

$$\sigma_{ij} = \frac{-\alpha E}{3(1-\nu)} T(x) + C_2 x + C_1 \qquad (5.27)$$

où α représente la coefficient de dilatation, E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et C_2 et C_1 sont des constantes à déterminer.

En vertu du principe de Saint-Venant[8], il suffit de satisfaire au fait que la résultante et le moment résultant des tensions sur l'élément de frontière sont nuls.

[8] Etant donné un solide déformable, si sur une partie (Σ) de sa frontière on remplace une distribution de forces appliquées par une autre distribution, constituant un torseur équivalent et agissant également sur (Σ), les sollicitations restent inchangées dans toute région du solide suffisamment éloignée de (Σ).

Soit :

$$\int_{-h}^{+h} \sigma_{ij} dx = 0 \qquad \text{et} \qquad \int_{-h}^{+h} \sigma_{ij} dx = 0 \tag{5.28}$$

Compte tenu des résultats de (5.27) et (5.28), on obtient donc les valeurs de C_2 et C_1 telles que :

$$C_1 = \frac{\alpha E}{6h(1-\nu)} \int_{-h}^{+h} T(x)dx = \frac{\alpha E R(h)}{6h(1-\nu)} \tag{5.29}$$

$$C_2 \frac{\alpha E}{2(1-\nu)h^3} \int_{-h}^{+h} T(x)xdx = \frac{\alpha E M(h)}{2(1-\nu)h^3} \tag{5.30}$$

La Fig. 144 représente la répartition de contrainte dans l'épaisseur de la plaque mince pour différentes vitesses de montée en température.

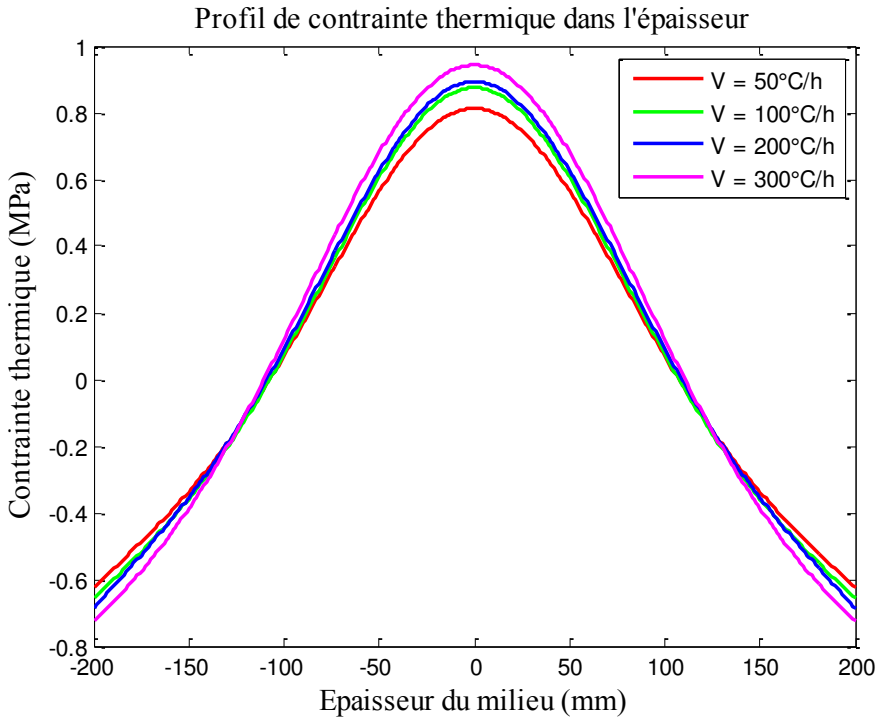


Fig. 144: Répartition de la contrainte due à la dilatation dans l'épaisseur d'une plaque mince.

Nous notons que la paroi est soumise à deux états de contrainte : un état aux extrémités avec une contrainte négative donc un état de compression et un état au cœur avec une contrainte positive donc un état de traction.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les matériaux réfractaires étaient plus résistants en compression qu'en traction (cf. Fig. 25) nous nous intéresserons donc qu'au cœur du milieu. Ainsi, nous voyons que la contrainte thermique, même si elle reste faible, vient s'ajouter à la pression interne. Cette somme réduit l'écart entre la contrainte totale et la résistance à la rupture.

6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter le modèle de transfert simultané de chaleur et de masse mais également de nous permettre une estimation de la pression interne dans différents cas de figure.

A la lumière des résultats présentés ci-dessus, la preuve est faite que le modèle est apte à décrire les phénomènes de transport intervenant au cours du séchage. Il reflète l'uniformité de température dans le milieu lorsque celui-ci est de faible épaisseur. Il induit également un mouvement de filtration de la vapeur vers l'extérieur qui s'avère être le principal moteur de transfert de l'eau liquide du fait de sa faible quantité. Néanmoins, il convient de souligner que la concordance entre le modèle et l'expérience résulte d'une adaptation des paramètres de transport de l'eau liquide (UIR et UHYGR). Une connaissance des valeurs de ces paramètres permettrait d'affiner les résultats issus de la modélisation.

Concernant le principe de déshydratation de la phase cimentaire, ce dernier demeure un sujet délicat qui mérite un approfondissement. En effet, notre vision, d'une part, ne prend pas en compte la décomposition de la gibbsite et, d'autre part, n'inclut aucune cinétique de transformation.

Le chapitre 3 nous a permis de mettre en évidence qu'un ajout de fibres en polypropylène permettait d'augmenter la perméabilité. Grâce à la modélisation, nous avons pu montrer l'impact de ce gain de perméabilité sur la pression interne. Ainsi nous avons pu constater que le fait d'ajouter des fibres faisait diminuer le niveau de pression interne. Nous avons également mis en évidence que plus la quantité de fibres ajoutées est importante moins la pression interne sera élevée. Cette constatation est d'autant plus vraie que les fibres sont individualisées.

Dans cette partie, nous avons appliqué la modélisation à un cas plus proche de l'industrie en réalisant des simulations pour des épaisseurs de 400 mm. Les résultats obtenus, et en particulier les niveaux de pression atteints, font encourir des risques d'endommagement au matériau qui se trouve dans des conditions peu éloignées de la résistance à la rupture en flexion. Cependant, les courbes représentées sur la Fig. 140 ouvrent une voie intéressante en dévoilant un plafonnement du niveau de pression lorsque la vitesse de montée en température augmente.

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit a été rédigé en tentant d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du séchage des bétons réfractaires. Cette étape de la mise en œuvre des matériaux non-façonnés s'opère encore très souvent de manière empirique. La démarche consiste à analyser un procédé multi-physique avec couplage entre chimie (libération d'eau liée à la décomposition des hydrates), processus de transport de chaleur et de masse en milieu poreux et comportement thermomécanique du matériau.

Le premier chapitre est une brève revue des matériaux réfractaires. Il permet de mettre en lumière le contexte industriel ainsi que de référencer les principaux types de matériaux réfractaires disponibles sur le marché. Une attention particulière est accordée aux matériaux réfractaires non-façonnés en présentant une description détaillée de leurs différentes compositions chimiques et minérales. Leur comportement vis-à-vis de la température est également analysé.

Le deuxième chapitre détaille la composition chimique et minérale de trois bétons spécialement choisis pour cette l'étude. Une campagne de caractérisation, pour laquelle les moyens expérimentaux mis en œuvre sont précisément décrits, permet de suivre l'évolution des propriétés physiques en fonction de l'évolution microstructurale. Cette caractérisation fournit une relation qui lie chaque caractéristique à la température permettant ainsi d'alimenter par la suite le modèle de simulation de séchage.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes arrêtés sur une caractéristique importante pour le séchage : la perméabilité. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la définition et la modélisation de celle-ci. Pour les bétons réfractaires, les effets Klinkenberg doivent absolument être pris en compte alors que la correction de Forchheimer traduisant les effets d'inertie du fluide est négligeable. La seconde partie de ce chapitre est dédiée aux modifications des valeurs de la perméabilité engendrées par des modifications du béton : son évolution avec la température liée au processus de départ des hydrates et l'ajout de fibres polymère pour faciliter le séchage. Ces fibres sont commercialisées principalement sous deux formes : des filaments de section circulaire et des nappes de section rectangulaire. Une étude expérimentale a été menée sur un béton comportant différentes quantités de fibres sous forme de nappes (0 ; 0,05 ; 0,1 et 0,2 % en masse) et ayant subi plusieurs traitements thermiques (chauffage à 80, 120, 180, 220, 300, 400 et 500°C) afin de montrer l'impact de ce type de fibres sur la perméabilité. Il est apparu qu'avant 120°C la perméabilité n'est pas ou peu affectée par les fibres, qu'entre 120 et 220°C la perméabilité croît et qu'au-delà de 220°C, elle n'évolue plus. Enfin, la modélisation réalisée à la suite de ces mesures pour tenter de prédire le gain, souligne que l'emploi de fibres unitaires permettrait d'obtenir des gains plus importants qu'avec des fibres en nappes. Il en ressort que le gain sur la perméabilité peut être optimisé en fonction de la quantité et de la géométrie des fibres.

Le quatrième chapitre étudie le séchage des bétons. Il décrit d'abord l'installation expérimentale que nous avons utilisée pour identifier les phénomènes mis en jeu lors du séchage. Le séchage de blocs de béton d'environ 3 kg représentatifs est effectué dans un four dans lequel on réalise un moufle pour homogénéiser la température ambiante. Le bloc est placé au centre du moufle, suspendu par un fil métallique à une balance, nous permettant ainsi d'enregistrer la perte de masse à chaque instant. La température du four évolue linéairement en fonction du temps.

Le séchage comporte deux grandes étapes : la première étape s'étale de l'ambiante à environ 200°C. Elle consiste à évacuer simultanément l'eau libre issue de l'excès d'eau de gâchage ajouté pour la fluidité du béton et de l'eau libérée lors de la conversion des hydrates métastables en hydrates stables. La deuxième étape qui va de 200 à 500°C, correspond à l'élimination de l'eau libérée lors de la transformation des hydrates stables.

Dans une seconde étape, nous avons voulu montrer l'effet des fibres polypropylène sur le séchage avec le même procédé expérimental. Cette étude a été réalisée avec le même béton et les mêmes quantités de fibres que dans le chapitre 3. L'effet des fibres n'est visible qu'à partir de 200°C lorsque les fibres ont fondu et qu'il y a de l'eau à évacuer et, en particulier, lorsque les hydrates stables se transforment.

Dans la dernière partie du mémoire (chapitre 5), nous avons mis en place le modèle de transferts couplés de chaleur et de masse en milieux poreux et expliqué la phénoménologie incluse dans le modèle. L'observation expérimentale d'un début de séchage lent, nous conduit à choisir une teneur en eau irréductible plus élevée que la teneur en eau initiale. L'influence de la courbe isotherme de sorption est également dégagée. L'eau libérée lors de la conversion des hydrates a été intégrée comme un ajout d'eau liquide sur une plage de température donnée. La difficulté principale pour rendre compte de la déshydratation du matériau est son évolution constante au cours du processus.

Le modèle que nous avons construit rend bien compte de l'évolution du séchage. Nous avons validé nos résultats numériques pour deux vitesses de montée en température : 10 et 50°C/h. La simulation nous a permis d'estimer le niveau de pression atteint lors du séchage. Dans un second temps, nous avons regardé l'impact de certains paramètres comme la présence de fibres ou encore la vitesse de montée en température sur ce niveau de pression. De cette étude paramétrique, il est apparu que la présence de fibres produit bien l'effet escompté, à savoir de diminuer le niveau de pression, et que, lorsque la vitesse de montée en température augmente, le niveau de pression s'accroît également. Pour une forte épaisseur, nous avons remarqué qu'au-delà d'une certaine vitesse de montée en température, le niveau de pression n'évolue plus.

Pour terminer, nous voudrions récapituler les points saillants de l'étude et en indiquer quelques prolongements.

D'abord, le travail réalisé sur la perméabilité permet de mieux appréhender ce paramètre physique qui contrôle l'évacuation de l'eau et donc l'élévation de pression de vapeur au cours du séchage. L'impact des fibres polymère sur la perméabilité a montré, d'une part, son bénéfice sur la valeur du paramètre et, d'autre part, que l'ajout peut être optimisé en fonction de la quantité et de la géométrie des fibres.

Les essais de séchage réalisés sur des blocs de 3 kg montrent que l'eau liquide dans le matériau après la prise est présente en faible quantité et qu'elle est difficile à évacuer. Ils nous permettent d'identifier les différentes phases du séchage et d'évaluer la quantité d'eau à évacuer.

La résolution du système d'équations aux dérivées partielles obtenu requiert un code numérique. De ce point de vue, il faut souligner la performance de la méthode de discrétisation par volumes finis qui offre une bonne qualité des résultats obtenus.

La confrontation théorie-expérience réalisée de façon soigneuse à l'aide d'un montage expérimental bien équipé et bien instrumenté, est suffisamment satisfaisante pour autoriser l'emploi du code de calcul comme outil de prédiction de la pression interne.

Les prolongements naturels de l'étude sont de plusieurs ordres.

Un premier travail pourrait consister à valider expérimentalement le niveau de pression déterminé numériquement par la mise en place d'un montage expérimental permettant des mesures de pression interne. Différents types de séchage mériteraient également d'être testés, en particulier le cas d'un séchage dissymétrique (face chaude, face froide) comme c'est le cas dans bon nombre d'installations industrielles. Le code numérique dans sa version actuelle (monodimensionnelle) peut le faire sans difficulté. Il manque une validation expérimentale. Une fois cette validation effectuée, il deviendrait légitime d'envisager une extension 3D couplée à des simulations thermomécaniques complètes dont le principe de base a été esquissé dans ce travail.

Ensuite, au-delà de l'effet des fibres sur la perméabilité mené dans ce travail, il serait tentant de regarder l'impact de ces dernières sur les caractéristiques mécaniques afin de compléter la description de l'effet de leur ajout au sein du matériau.

Nous espérons que ces objectifs, loin d'être inaccessibles, pourront être réalisés à moyen terme et que ce travail en jette utilement les fondements.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ALIPRANDI, 1989] G. ALIPRANDI, *"Matériaux réfractaires et céramiques techniques : éléments de céramurgie et de technologie",* EDITIONS SEPTIMA PARIS, 1989

[ANDERBERG, 1976] Y. ANDERBERG, S. THELANDERSSON, *" Stress and deformation characteristics of concrete at elevated temperatures. Part II: Experimental investigation and material behavior model."* Bulletin 54. Lund Institute of Technology, Lund. 1976.

[AUVRAY, 2003] J.M. AUVRAY *"Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle",* Thèse de doctorat, 2003

[AZIZI, 1990] S. AZIZI, C. MOYNE, A. DEGIOVANNI, *"Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides – I. Expérimentation"*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.31, n°11, pp. 2305-2317, 1990

[AZIZI, 1992] S. AZIZI, J.C.BATSALE, A. DEGIOVANNI, C. MOYNE ,*"Reply to discussion of „Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides"*, Letter to Editor, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.33, n°8, pp. 1778-1779, 1990

[BELLET, 1990] D. BELLET, *"Problèmes d,élasticité",* CEPADUES-EDITIONS, 1990

[BIRD, 1960] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT, *"Transport Phenomena"*, John Wiley & Sons, INC, 1960

[BUTTLER, 1978] F.G. BUTTLER, H.F.W. TAYLOR, *"Monocalcium aluminate decahydrate: unit cell and dehydration behaviour"*, Il Cemento, vol. 3, pp. 147-152, 1978

[CALVET, 1959] E. CALVET, *"Analyse enthalpique de divers aluminates de calcium hydratés"*, Bulletin de la Société Chimique de France, N° 253, pp. 1702-1703, 1965

[CARDOSO, 2004] F.A. CARDOSO, M.D.M. INNOCENTI, M.F.S. MIRANDA, F.A.O. VALENZUELA, V.C. PANDOLFELLI, *"Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables"*, Journal of European Ceramic Society,24, 797-802, 2004

[CARSLAW, 1959] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER "*Conduction of heat in solids*" pp.427-428, 2nd Edition, Oxford University Press (1959)

[CASPAR, 1970] J.P. CASPAR, *" Contribution à l'étude de l'aluminate monocalcique hydraté "*, Thèse de doctorat, 1970

[DARCY, 1856] H. DARCY "*Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*", Ed. Victor Dalmont (1856)

[DE VRIES, 1952] D.A. DE VRIES "*The thermal conductivity of granular materials*" Bulletin de l'Institut National du Froid pp.115-131 (1952)

[DE VRIES, 1958] D.A. DE VRIES, *"Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media"*, Trans. Amer. Geophys. Union, Vol.30, pp. 909-916, 1958

[DE VRIES, 1987] D.A. VRIES, *"The theory of heat and moisture transfer in porous madia revisited"*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.30, n°7, pp. 1343-1350,, 1987

[DULLIEN, 1992] F.A.L. DULLIEN, *"Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure"*, 2ème Edition, Academic Press Inc., San Diego Californie, 1992

[ERGUN, 1952] S. ERGUN "*Flow through Packed Columns*", Chem. Eng. Prog. 48 [2] 89 (1952)

[FISHER, 1980] R.E. FISHER *"Permeability – Dehydration behavior of super-duty class castables"*, Amer. Ceram. Soc. Bull. (59), n°7 pp702-705, 1980

[HERNANDEZ, 2000] J.F. HERNANDEZ, *" Comportement thermomécanique des bétons réfractaires et des revêtements monolithiques des poches à acier : influence de la déshydratation "*, Thèse de doctorat, 2000

[ICAR, 2007] ICAR "L*es Matériaux réfractaires*", Fscicule de formation (2007)

[INNOCENTI, 1999] M.D.M. INNOCENTI et V.C PANDOLFELLI "*Permeability of Porous Ceramics Considering the Klinkenberg and the Inertial Effects*", J. Am. Ceram. Soc. 82 [7] 1945-1949 (1999)

[INNOCENTI, 2002] M.D.M INNOCENTI, C RIBEIRO et V.C. PANDOLFELLI "*Assessment of mass Loss and Permeability Changes during the dewatering Process of refractory Castables Containing Polypropylene Fibers*", J. Am. Ceram. Soc. 85 [8] 2110-2112 (2002)

[INNOCENTI, 2002] M.D.M. INNOCENTI, A.R. STUDART, M.M. AKYIOSHI, A.E.M. PAIVA, V.C. PANDOLFELLI, *"The Drying behavior of high-alumina ultra-low cement refractory castables under different heating rates"*, Refractories Applications and News, 7 [5], 2002

[INNOCENTI, 2003] M.D.M. INNOCENTI, F.A. CARDOSO, M.M. AKYIOSHI, V.C. PANDOLFELLI, *"Drying stage during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables"*, Journal of American Ceramic Society. Soc.,86 [7], 1146-48, 2003

[ISAAC, 2003] R. SALOMAO, C.S. ISAAC, F.A. CARDOSO, M.D.M INNOCENTI et V.C. PANDOLFELLI "*PSD, Polymeric Fibers and the Permeability of Refractory Castables*" Am. Ceram. Soc. Bull. (2003)

[JONES, 1972] S. C. JONES et M AIME "*A Rapid Accurate Unsteady-state Klinkenberg Permeameter*", Soc. of Petrol. Eng. Jo.. (1972)

[JOUENNE, 1990] C.A. JOUENNE *"Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux",* Edition Septima 1990

[KONDRASHENKOV, 1974] A.A. KONDRASHENKOV, *"Phase transitions of calcium monoaluminate decahydrate during dehydration",* Izvestiya Akademii Nauk SSSR, vol. 10, N° 8, pp. 1512-1514, 1974

[KUZEL, 1969] H.J. KUZEL, *"Uber die orientierte Entwässerung von Tricalciumaluminathydrat $3CaO.Al_2O_3.6H_20$",* Neus Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, pp. 397-403, 1969

[KYODEN, 1980] H. KYODEN, H. HAISHI, Y. HAMAZAKI *"Quelques considérations sur le séchage du revêtement de pouche de coulée en béton ",* Refractories Japon, Vol. 32, n° 269 (traduction SFC n° 8546), juin 1980

[LEMAISTRE, 1998] H. LEMAISTRE, " *Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires* ", Thèse de doctorat, 1998

[LEVIN, 1975] E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS et H. F. McMURDIE "*Phase diagrams for ceramists*", The Am. Ceram. Soc. INS (1975)

[MAJUMBAR, 1956] A.J. MAJUMBAR, *"The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$"*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 39, pp. 434-442, 1956

[MARECHAL, 1972] J.C. MARECHAL, *"Variations of the modulus of elasticity and Poisson's ratio with temperature "* , In Concrete for Nuclear Reactors, ACI SP-34 , Vol. 1, pp 495-503, 1972

[MASON, 1983] E. A. MASON and P. A. MALINAUSKAS, "*Gas transport in porous media: the dusty-gas model*", Elsevier Science Publishers, 1983

[MOYNE, 1988] C. MOYNE, J.C. BATSALE, A. DEGIOVANNI, *"Approche expérimentale et théorique de la conductivité thermique des milieux poreux humides – II. Théorie"*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.31, n°11, pp. 2319-2330, 1988

[MOYNE, 1990] C. MOYNE et A. DEGIOVANNI, *"Water vapour diffusion and thermal conductivity of wet porous media"*, Ninth International Heat Transfer Conference, Vol.5, pp. 213-218, Hemisphere publishing Corporation, 1990

[MOYNE, 1991] C. MOYNE, P. PERRE, "*Processes related to drying: part I, Theoretical model*", Drying Technology, 9 (5), pp. 1135-1152, 1991

[MURAT, 1982] M. MURAT, *"Stabilité thermique des aluminates de calcium hydratés et phase apparentées ; caractérisation par les méthodes thermoanalytiques ", Congrès* de Turin, pp. 59-84, 1982

[NONNET, 1999] E. NONNET, *"Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, des réfractaires monolithiques",* Thèse de doctorat, 1999

[PADO, 1999] M.D.M. INNOCENTI, A.R.F. PADO, V.R. SALVINI et V.C PANDOLFELLI *"How Accurate is Darcy's Law for Refractories",* Am. Ceram. Soc. Bull. **78** [11] 64-68 1999

[PATANKAR, 1980] S.V. PATANKAR, "*Numerical heat transfer and fluid flow*", Hemisphere Publishing Corporation, Mc Graw Hill Compagny, 1980

[PERRE, 1990] P. PERRE et A. DEGIOVANNI, *"Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchage du bois à basse et haute température"*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.33, n°1, pp. 2463-2478, 1990

[PHILIP, 1957] J.R. PHILIP et D.A. VRIES, *"Moisture movement in porous materials under temperature gradient"*, Trans. Amer. Geophys. Union, Vol.38, pp. 222-232, 1957

[PLATRET, 1983] G. PLATRET, *" Processus de formation et propriété des produits de déshydratation de l'alumine monocalcique décahydraté "*, Thèse de Doctorat, 1983

[POIRIER, 2003] J. POIRIER, "T*hermomechanical simulation of refractory linings… An overview* ", Refractories Application and News, V.8 N.6, 2003

[RICHARD, 1996] N. RICHARD, *"Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium",* Thèse de doctorat, 1996

[SALOMAO, 2003] R. SALOMAO, F.A. CARDOSO, M.D.M INNOCENTI et V.C. PANDOLFELLI "*Effect of Polymeric Fibers on Refractory Castable Permeability*", Am. Ceram. Soc. Bull. 82 [4] 51-56 (2003)

[SALOMAO, 2006] R. SALOMAO, A.M. ZAMBON et V.C. PANDOLFELLI "*Polymeric Fiber Geometry Affects Refractory Castable Permeability*", Am. Ceram. Soc. Bull. (2006)

[SALOMAO, 2007] R. SALOMAO et V.C. PANDOLFELLI "*Polypropylene Fibers and their Effect on Processing Refractory Castables*" Int. J. Appl. Ceram. Technol. 4 [6] 496-502 (2007)

[SALOMAO, 2008] R. SALOMAO, V.C. PANDOLFELLI, *"The particle size distribution effect on drying efficiency of polymeric fibers containing castables"*, Ceramics International, 34, 173-180, 2008

[SALVINI, 1999] M.D.M. INNOCENTI, V.R. SALVINI, V.C PANDOLFELLI et J.R. COURY "*Assessment of Forchheimer's Equation to Predict the Permeability of Ceramic Foams*", J. Am. Ceram. Soc. 82 [7] 1945-1949 (1999)

[SCHNEIDER, 1959] S.J. SCHNEIDER, *" Effet du traitement thermique sur la constitution et les propriétés mécaniques de quelques ciments alumineux hydratés "*, Journal of the American Ceramic Society, vol. 42, N° 4, pp. 184-193, 1959

[TANIKAWA, 2006] W. TANIKAWA et T. SHIMAMOTO "*Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks*" Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss., 3, 1315-1338, 2006

[TEISSIER-DOYEN, 2003] N. TEISSIER-DOYEN *"Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique des matériaux réfractaires modèles",* Thèse de doctorat, 2003

[THUMMEN, 2004] F. THUMMEN *"Propriétés mécaniques et durée de vie de bétons réfractaires",* Thèse de doctorat, 2004

[TORQUATO, 2002] S. TORQUATO "*Radom heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*" Springer-Verlag, New York (2002)

[WHITAKER, 1977] S. WHITAKER, "*Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying*", Advances in heat transfer, Vol. 13, Academic Press, New York, 1977

Annexe :

Fiches techniques des bétons étudiés

PLASTIL 9906

Définition du produit	. Nature du produit : Béton réfractaire dense basse teneur en ciment . Classe : ISO A 180 / ASTM G . Nature de la liaison : Hydraulique . Température limite d'emploi : 1800°C . Constituant principal : Alumine tabulaire . Classe granulométrique : 3 mm			
Composition chimique	. % Al_2O_3 : 98. . % SiO_2 : < 0.1 . % Fe_2O_3 : < 0.1	% CaO : 1.4 % MgO : < 0.1 % TiO_2 : < 0.1		
Mise en oeuvre	. Etat de livraison : Sec, pulvérulent . Mode de mise en place : Coulage sans vibration . Quantité d'eau à ajouter : 5.0 à 6.0 litres/100 kg . Quantité nécessaire : 3.05 T/m^3			
Caractéristiques Physiques	Coulage sans vibration avec 5.25 % d'eau	après 24 heures à 110°C	après 5 heures à 1000°C	après 5 heures à 1500°C
	Masse volumique apparente, kg/m^3	3070	3020	3045
	Résistance à la compression, N/mm^2	60	40	140
	Variation linéaire permanente, %	----	0.0	- 0.6
	Conductivité thermique : 2.3 W/m.K à la température moyenne de 1000°C (ASTM C 417)			
Conditionnement	Sacs papier de 25 kg, ou bigbags			
Conservation	6 mois minimum en stockage frais et sec			

Ce document rassemble les valeurs moyennes des caractéristiques de fabrications courantes, qui ne peuvent en aucun cas être considérées comme des spécifications.

DAUSSAN GROUP

DAUSSAN Société par actions simplifiée au capital de 1600000 Eur

29-33, route de Rombas
B.P. 720
F-57147 WOIPPY CEDEX

Téléphone : 03 87 32 52 80
Télécopieur : 03 87 32 03 03
E-mail : Daussan@daussan.com

N° SIRET 352 038 988 00015
APE 246 L
R.C. METZ B 352 038 988

PLASTIL 3050 R

Définition du produit	. Nature du produit : Béton réfractaire dense ultrabasse teneur en ciment . Classe : ISO A 170 / ASTM F . Nature de la liaison : Hydraulique . Température limite d'emploi : 1680°C . Constituant principal : Bauxite . Classe granulométrique : 6 mm			
Composition chimique	. % Al_2O_3 : 85. . % SiO_2 : 11. . % Fe_2O_3 : 1.3	% CaO : 0.3 % MgO : <0.1 % TiO2 : 1.7		
Mise en oeuvre	. Etat de livraison : Sec, pulvérulent . Mode de mise en place : Coulage / vibration . Quantité d'eau à ajouter : 4.0 à 5.0 litres/100 kg . Quantité nécessaire : 3.0 T/m^3			
Caractéristiques Physiques	Coulage/vibration avec 5.0 % d'eau	après 24 heures à 110°C	après 5 heures à 1000°C	après 5 heures à 1600°C
	Masse volumique apparente, kg/m^3	3000	3000	2950
	Résistance à la compression, N/mm^2	40	145	140
	Variation linéaire permanente, %	----	0.0	+ 0.7
	Conductivité thermique : 2.5 W/m.k à la température moyenne de 1000°C (ASTM C 417)			
Conditionnement	Sacs papier de 25 kg, ou bigbags			
Conservation	6 mois minimum en stockage frais et sec			

Ce document rassemble les valeurs moyennes des caractéristiques de fabrications courantes, qui ne peuvent en aucun cas être considérées comme des spécifications.

10.05

DAUSSAN GROUP

DAUSSAN Société par actions simplifiée au capital de 1600000 Eur

29-33, route de Rombas
B.P. 720
F-57147 WOIPPY CEDEX

Téléphone : 03 87 32 52 80
Télécopieur : 03 87 32 03 03
E-mail : Daussan@daussan.com

N° SIRET 352 038 988 00015
APE 246 L
R.C. METZ B 352 038 988

PLASTIL 2840 R

Définition du produit	. Nature du produit	: Béton réfractaire dense basse teneur en ciment		
	. Classe	: ISO A 160 / ASTME		
	. Nature de la liaison	: Hydraulique		
	. Température limite d'emploi	: 1560°C		
	. Constituant principal	: Kerphalite		
	. Classe granulométrique	: 6 mm		
Composition chimique	. % Al_2O_3 : 59.	% CaO : 2.1		
	. % SiO_2 : 36.	% MgO : 0.1		
	. % Fe_2O_3 : 1.0	% TiO_2 : 0.6		
Mise en oeuvre	. Etat de livraison	: Sec, pulvérulent		
	. Mode de mise en place	: Coulage / vibration		
	. Quantité d'eau à ajouter	: 5.5 à 7.0 litres/100 kg		
	. Quantité nécessaire	: 2.5 T/m^3		
Caractéristiques Physiques	Coulage/vibration avec 6.00 % d'eau	après 24 heures à 110°C	après 5 heures à 1000°C	après 5 heures à 1500°C
	Masse volumique apparente, kg/m^3	2540	2470	2350
	Résistance à la compression, N/mm^2	100	75	80
	Variation linéaire permanente, %	----	- 0.0	+ 1.2
	Conductivité thermique : 1.5 W/m.K à la température moyenne de 1000°C (ASTM C 417)			
Conditionnement	Sacs papier de 25 kg, ou bigbags			
Conservation	6 mois minimum en stockage frais et sec			

Ce document rassemble les valeurs moyennes des caractéristiques de fabrications courantes, qui ne peuvent en aucun cas être considérées comme des spécifications.

06.2007

DAUSSAN GROUP

DAUSSAN Société par actions simplifiée au capital de 1600000 Eur

29-33, route de Rombas
B.P. 720
F-57147 WOIPPY CEDEX

Téléphone : 03 87 32 52 80
Télécopieur : 03 87 32 03 03
E-mail : Daussan@daussan.com

N° SIRET 352 038 988 00015
APE 246 L
R.C. METZ B 352 038 988

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Roman PECZALSKI, Professeur, Université Claude Bernard, LAGEP, Villeurbanne

Monsieur Nicolas SCHMITT, Maître de Conférences, ENS-Cachan, Cachan

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur COLLIGNON Brice

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Séchage des bétons réfractaires : expérimentation, modélisation et influence d'un ajout de fibres polymère"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Mécanique et Energétique** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 septembre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE – NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Titre : *Séchage du béton réfractaire: expérimentation, modélisation et influence d'ajout de fibres polymères*

Mots clés : *Modélisation, Séchage, Milieux poreux, Matériaux réfractaires non-façonnés, Perméabilité, fibres polymère*

Résumé :

Les matériaux réfractaires non façonnés dense (MRNF) prennent une part de plus en plus importante aussi bien en cimenterie, fonderie, sidérurgie, ... Principalement constitués d'agrégats à base d'alumine, de magnésie, de spinelle, ... ils constituent des matériaux de faible perméabilité contenant une teneur résiduelle en eau de 4 à 6 %.

Leur séchage avant leur première utilisation est une opération critique qui conditionne leur durée de vie. D'une part, mal conduit, il peut du fait des endommagements occasionnés, réduire considérablement la durée de vie des installations. D'autre part, certaines conditions de séchage conduisent à une véritable destruction de nature explosive du matériau correspondant à une élévation brutale de la pression interne (accompagnant l'élévation de la pression de vapeur saturante de l'eau avec la température).

Le travail a permis de se familiariser avec les matériaux réfractaires non-façonnés à l'aide d'une caractérisation thermomécanique complète menée entre la température ambiante et 500 °C, de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de leur séchage, d'une part, par une expérimentation et, d'autre part, en les reproduisant en s'appuyant sur un transfert simultané de chaleur et de masse en milieu poreux. Et enfin, il a permis d'étudier l'impact d'un ajout de fibres polymère sur une caractéristique qui gère l'évacuation de l'eau, la perméabilité, et plus généralement sur le séchage.

Title : *Drying Refractory Concrete : Experiments, Modeling and Influence of fiber polymer addition*

Keywords : *Modeling, Drying, Porous Media, Unshaped Refractory materials, Permeability, polymeric fibers*

Abstract :

Castable refractories take a more and more important place in various industries: cement factory, casting, iron and steel making. They consist mainly of aggregates of high-alumina and ultra-low cement. Their permeability is very low and they contain before the first heat-up a residual water content of 4 to 6 % (dry basis).

Drying during the first heat-up is a crucial step which sharply influence the refractory in-service performances. On one hand, damaging can occur, and as a consequence will reduce drastically the life time of the plants. On the other hand, particular drying conditions can lead to an explosive spalling of the refractory corresponding to an internal gas pressure steep raise linked to the water saturated vapour pressure raise with temperature.

First, a complete thermomechanical characterization between ambient temperature and 500 °C of the unshaped refractory materials has been conducted. Then the mechanisms involved during their drying, on one hand, by an experiment and, on the other hand, by using a simultaneous heat and mass transfer model in porous media have been studied. And last, the impact of adding polymer fibers has been analysed both on the concrete permeability as well as their influence on drying.