
rugc17 - AMPHI 3 - Lundi 22 mai 2017 - 11:30/11:50 (90min)

Approche de modélisation multi-échelle pour la détermination de la chaleur spécifique des matériaux cimentaires

Fabrice Bernard¹, Siham Kamali-Bernard¹, Jia Fu²

¹Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM), INSA de Rennes - France

²Department of Material & Chemistry, Southern University of Science and Technology, ShenZhen – China

Auteur correspondant: fabrice.bernard@insa-rennes.fr

RÉSUMÉ. En dépit d'un intérêt croissant dans l'étude multi-échelle des matériaux cimentaires, l'origine physico-chimique de leurs propriétés thermiques à l'échelle nano et leur connexion avec les propriétés macroscopiques demeurent peu étudiées. Dans cette communication, nous nous proposons, à travers l'identification des modes de vibrations des cellules élémentaires des phases de la pâte de ciment hydratée, et de leur énergie, par le modèle de Debye, de déterminer la chaleur spécifique de ces différentes phases. Par un modèle analytique d'homogénéisation, cette même propriété est ensuite calculée pour une pâte de ciment bien hydratée à E/C=0.45 et pour un mortier fabriqué avec le même ciment et le même rapport E/C.

ABSTRACT. Despite the tremendous increase in the multi-scale investigations of cement-based materials, the physical origins of their thermal properties at the nanoscale and their upscaling to the macroscopic properties are still little studied. In this paper, through the investigation of the vibrational states of the unit cells of the various phases of the Hardened Cement Paste as well as their energy (phonons) using the Debye model, we determine the specific heat of these phases. Then the use of the composite spheres assemblage model enables us to calculate this property for a w/c=0.45 cement paste and the corresponding mortar.

MOTS-CLÉS: chaleur spécifique, modèle de Debye, modes de vibration, homogénéisation

KEY WORDS: specific heat, Debye model, vibrational states, homogenization

1. Introduction

Les atomes sont placés de manière très ordonnée dans un cristal. Ce sont les forces interatomiques qui leur confèrent leur arrangement spécifique. Ces forces jouent les mêmes rôles que les ressorts dans un système "masse-ressort". Par conséquent, si on déplace légèrement un atome de sa position initiale et qu'on le relâche, il se mettra à osciller, comme un pendule. Etant donné que cet atome est relié aux autres par les forces électrostatiques qui agissent entre eux, les autres atomes du cristal se mettront eux aussi à vibrer, d'où le nom de vibration cristalline; il y aura alors propagation d'une onde de déformation dans un solide. L'étude des différents modes de propagation de ces ondes est un sujet complexe qui fait partie de la "physique de l'état solide". Ils sont en particulier reliés à la propagation du son dans un solide.

L'origine de ces vibrations peut en particulier être thermique : si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre ; si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. Le phonon est une notion de la mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés des solides dont, en particulier, la capacité calorifique (= chaleur spécifique) ou capacité à échanger la chaleur.

En physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Cette méthodologie est par la suite brièvement développée, les résultats d'études de modélisation précédentes menées à l'échelle atomiques sont utilisés pour alimenter le modèle et permettre de déduire la chaleur spécifique des hydrates de la pâte de ciment hydratée. Une méthodologie d'homogénéisation est alors proposée afin de calculer la chaleur spécifique d'une pâte de ciment à E/C=0.45 et du mortier correspondant.

2. Détermination de la chaleur spécifique des phases de la pâte de ciment et du mortier par calculs à l'échelle atomique et utilisation du modèle de Debye

Partant de la statistique de Bose-Einstein, donnant la distribution des énergies dans l'ensemble des phonons, à la température T, le modèle de Debye permet d'obtenir l'expression suivante de l'énergie totale U des phonons :

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad [1]$$

Phases	Structure cristalline	G_{hom} (GPa)	B_{hom} (GPa)	C_v (J/kg/K) à 293K
C-S-H monolithique	Amorphisation à partir d'une structure monoclinique	23.7 [FU 2016]	39.6 [FU 2016]	504
CH	Hexagonale	18 [FU 2015]	24 [FU 2015]	1103
Ettringite	Trigonale	8.4 [KAM 2009]	23.3 [KAM 2009]	951
Gypse	Monoclinique	17.3 [FU 2016]	36.9 [FU 2016]	970
CaCO ₃	Hexagonale	32.4 [FU 2017]	72.6 [FU 2017]	656

3. Détermination de la chaleur spécifique d'une pâte de ciment hydratée et d'un mortier par homogénéisation analytique

Dans ce travail, un mortier, réalisé à partir d'un ciment CEM I 42.5R, d'un rapport E/C=0.4 et d'un sable calcaire, a été considéré. Le sable calcaire représente 50% en volume du mortier.

La chaleur spécifique des différentes phases ayant été déterminée, il a ensuite été possible, par le biais d'une homogénéisation analytique utilisant le modèle « d'inclusions sphériques composites » [STO 2008], de déterminer la chaleur spécifique homogénéisée de la pâte de ciment hydratée et d'un mortier.

La quantité d'hydrates, pour un degré d'hydratation élevé (garantissant la quasi-absence d'anhydres, $\alpha=0.9$), a d'abord été calculée en utilisant le modèle de Powers.

$$f_{hyd} = \frac{0.68\alpha}{\frac{E}{C} + 0.32} \quad [7]$$

La proportion des différents hydrates a été obtenue à partir d'un calcul effectué avec le logiciel CEMHYD3D (résultat déjà donné dans [KAM 2009]) pour un autre degré de liberté élevé.

Par ailleurs, La fraction relative des C-S-H LD au sein de l'ensemble de la phase a été obtenue avec la relation de Jennings :

$$r_{LD} = \frac{m_{CSH\ LD}}{m_{CSH\ total}} = \left[3.017 \left(\frac{E}{C} \right) \alpha \right] - 1.347\alpha + 0.538 \quad [8]$$

Dans le modèle d'inclusions sphériques retenu ici, les microstructures sont idéalisées : l'espace est entièrement rempli par des sphères de tailles variables finies (figure 2). Toutes les sphères composites sont homothétiques ; elles sont par ailleurs biphasiques et se composent d'un noyau sphérique de rayon r_i et d'un revêtement d'épaisseur $(r_e - r_i)$.

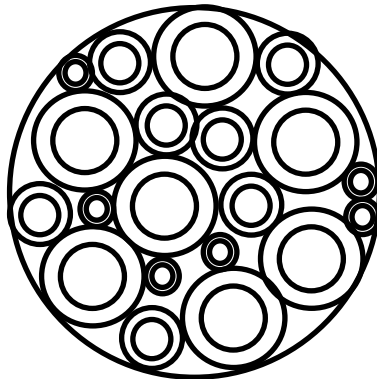


Figure 2. Illustration du modèle d'inclusions sphériques composites

Le choix de la sphère centrale et du revêtement se fait de manière à être conforme à la microstructure du matériau. Les rayons r_i et r_e sont choisis de sorte que chaque sphère ait la même composition que le matériau biphasique d'origine.

Ce modèle étant biphasique, il est nécessaire de l'utiliser à différents niveaux et même plusieurs fois par niveaux, comme cela est précisé dans le tableau 2. Nous supposons en particulier, pour le squelette solide de la pâte de ciment hydratée, que les différents hydrates (CH, Ettringite) sont noyés dans une matrice de C-S-H. La fraction de la Portlandite est distribuée conformément aux pourcentages relatifs de C-S-H LD et C-S-H HD. En revanche,

l'étringite est supposée être représentée dans les C-S-H LD. Enfin l'assemblage (contenant les C-S-H HD est entouré par celui contenant les C-S-H LD.

Dans le tableau 2, les phases « intérieures » et « extérieures » sont mises en évidence. La porosité est supposée saturée en eau ($C_v=4182$ J/kg/K à 293K). Nous supposons que l'eau incluse dans la nano-porosité des C-S-H conserve la même chaleur spécifique.

Tableau 2. Présentation des différents niveaux où est utilisé le modèle d'inclusions sphériques

Niveau	Assemblage correspondant	Sphère intérieure	Sphère extérieure
1	C-S-H LD	Porosité 36%	C-S-H monolithique
	C-S-H HD	Porosité 24%	C-S-H monolithique
2	C-S-H LD + CH	CH	C-S-H LD
	C-S-H HD + CH	CH	C-S-H HD
3	C-S-H LD + CH + Aft	Ettringite Aft	C-S-H LD + CH
4	Squelette solide la pâte de ciment	C-S-H HD + CH	C-S-H LD + CH + Aft
5	Pâte de ciment avec porosité capillaire	Porosité capillaire saturée en eau	Squelette solide
6	Mortier	CaCO ₃ (représentant le sable calcaire)	Pâte de ciment

Cette démarche a permis de trouver une chaleur spécifique pour la pâte de ciment bien hydratée de 954 J/kg/K, et pour le mortier, de 766 J/kg/K. Ces résultats sont en accord avec les valeurs habituellement mentionnées dans la littérature.

4. Conclusion

Une méthodologie multi-échelles mêlant physique théorique, modélisation numérique et analytique est proposée dans ce travail afin de calculer la chaleur spécifique aux échelles nano, micro et mesoscopique des matériaux cimentaires. Ces résultats peuvent être intéressants aussi bien dans l'étude des fissurations au jeune âge dues aux contraintes d'origine thermique issues des réactions d'hydratation exothermiques que dans la physique de l'habitat.

5. Bibliographie

- [AND, 1963] ANDERSON O.L., « A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, n°7, 1963, p. 909-917.
- [FU 2015] FU J., BERNARD F., KAMALI-BERNARD S., « Modeling of the elastic properties of portlandite based on atomic finite element method », *Fifth International Symposium on Nanotechnology in Construction NICOM-5*, Chicago, May 24-26, 2015.
- [FU, 2016] FU J., Multiscale modeling and mechanical properties of typical anisotropic crystal structures at nanoscale, Thèse de doctorat, INSA Rennes, 2016.
- [FU, 2017] FU J., BERNARD F., KAMALI-BERNARD S., « First-principles calculations of typical anisotropic cubic and hexagonal structures and homogenized moduli estimation based on the Y-parameter. Application to CaO, MgO, CH and Calcite CaCO₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 101, 2017, p. 74-89.
- [KAM 2009] KAMALI-BERNARD S., BERNARD F., « Effect of tensile cracking on diffusivity of mortar: 3D numerical modelling », *Computational Materials Science*, vol.47, n°1, 2009, p. 178-185.
- [STO 2008] STORA E., BARY B., HE Q.-C., « On estimating the effective diffusive properties of Hardened Cement Pastes », *Transport in Porous Media*, vol. 73, 2008, p. 279-295.