



HAL
open science

Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment

Ahmed Gmira

► **To cite this version:**

Ahmed Gmira. Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment. Matériaux. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT: . tel-00006001

HAL Id: tel-00006001

<https://theses.hal.science/tel-00006001>

Submitted on 1 May 2004

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.

THESE

Présentée à l'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Discipline : **PHYSICO-CHIMIE des MATÉRIAUX**

Par

AHMED GMIRA

**Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du
ciment**

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2003, devant le jury composé de :

- M. A. Baronnet	Professeur, Université Aix-Marseille III	Président
- M. G. Kneller	Professeur, Université d'Orléans	Examineur
- M. L. Michot	Directeur de Recherche, LEM (Nancy)	Rapporteur
- M. R. J.-M Pellenq	Chargé de Recherche, CRMC2 (Marseille)	Directeur de Thèse
- M ^{me} D. Sorrentino	LLCR, LAFARGE	Rapporteur
- M. H. Van Damme	Professeur, ESPCI (Paris)	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche sur la Matière Divisée. Il a été cofinancé par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH) dans le cadre du projet Chimio-mécanique des matériaux cimentaires.

Je voudrais avant tout remercier Henri Van Damme qui est à l'origine de cette thèse, qui m'a fait confiance en me proposant ce sujet. Je lui ai très reconnaissant de l'opportunité qu'il m'a donnée. Ses remarques pertinentes et son esprit de synthèse m'ont permis d'avoir une autre vision sur la problématique.

Durant la thèse, j'ai eu la chance de travailler sous la direction de Roland Pellenq. Je le remercie pour l'intérêt et le suivi qu'il a porté à ma thèse. J'estime avoir énormément appris à son contact. Son dévouement et sa rigueur scientifique resteront pour moi des modèles. Je voudrais également saluer ses qualités "humaines" de directeur de thèse, son humour mais aussi sa compréhension et son soutien dans les moments difficiles.

Je remercie également Monsieur J. Baron, C. Haehnel et A. Vichot de l'ATILH pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail lors des nombreuses réunions d'avancement du projet, pour leurs conseils et leurs encouragements.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Monsieur Alain Baronnet, qui a bien voulu présider le jury de soutenance, Madame Danièle Sorrentino et Laurent Michot qui ont accepté de rapporter cette thèse, et enfin Monsieur Gerard Kneller.

Je remercie tous ceux qui m'ont épaulé tout le long du déroulement de cette thèse. Tout d'abord Michel Crespin (à qui je souhaite une heureuse retraite) qui m'a initié à l'appareillage d'adsorption et d'Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée. Nicolas Lequeux

(ESPCI) pour sa collaboration dans le protocole de synthèse et ses remarques pertinentes. Christian Clinard et Thomas Cacciaguerra pour les magnifiques clichés de microscopies. Isabelle Rannou et Laurent Duclaux pour leur disponibilité et leur apport dans la diffraction des rayons X.

Merci également à Patrick Etchegut (CRMHT) pour la spectroscopie Infra rouge, Marie pierre Faugère et patrice Porion pour les résultats de RMN. Alain Pineau pour son aide en ATG et Faiza Bergaya pour l'utilisation de l'ATVC.

Mes vifs remerciements à Renaud Denoyel (MADIREL) pour la réalisation de mesures d'adsorption d'eau et de calorimétrie ainsi que Fabrice Muller pour m'avoir fourni des échantillons de Montmorillonite sans oublier Henri Pillière (INEL) qui m'a permis en me prêtant la cellule de diffraction d'obtenir des résultats intéressants.

Je remercie plus généralement tous les autres membres du CRMD et particulièrement madame Marie Louise Saboungi, directrice du CRMD ainsi que les thésards et post docs fêtards (JPS, Xavier, Alex, Amina, Christophe, Fredo, Jérôme, Nany, Philippe, Yannick....) à qui je dois d'avoir passé d'agréables moments et des soirées inoubliables.

Je salue ici tous les thésards que j'ai rencontrés dans le cadre des visites organisées par l'ATILH (Alexandre, Anne, Bertrand, Arnaud et Hélène).

Au terme de ce travail, mes pensées vont plus particulièrement à ma famille si précieuse et vers un très beau pays le Maroc.

Je réserve le meilleur remerciement à ma femme Karima, qui m'a bien sur beaucoup aidé mais surtout qui m'a supporté et soutenu dans les moments difficiles. Qu'elle trouve ici ma reconnaissance de ne pas m'avoir tenu rigueur de passer plus temps avec mon manuscrit qu'avec elle.

Introduction	8
Chapitre I : Ciment Portland : un matériau cohésif.....	11
1. Le ciment portland	11
1.1. Aspect historique.....	11
1.2. Composition du ciment Portland.....	12
1.3. Hydratation du Ciment Portland	13
1.3.1. Mécanismes de l'hydratation	13
• Hydratation de C_3S	14
• Hydratation de C_3A	14
• Hydratation de C_4AF	15
1.3.2. Chronologie de l'hydratation	15
1.4. Les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H).....	20
1.4.1. Plusieurs variétés	20
1.4.2. Morphologie.....	23
1.4.3. Premiers modèles	24
• 1.4.3.a Modèle de Powers-Brunauer	24
• 1.4.3.b Modèle de Feldman-Sereda.....	25
1.4.4. Teneur en eau.....	26
1.4.5. La Tobermorite, analogue naturel des C-S-H.....	27
2. Le ciment : un matériau cohésif.....	29
2.1. Les liaisons chimiques à l'origine de la cohésion ?	29
2.2. Le ciment vu comme une assemblée de colloïdes inorganiques chargés.....	30
2.2.1. La répulsion de contact (Born)	31
2.2.2. L'attraction de Van der Waals	31
2.2.3. Forces entre surfaces chargées : la double couche diffuse	32
2.3. Au delà du modèle DLVO	34
2.3.1. Forces de corrélations ioniques et modèle "primitif"	34
2.3.2. Forces d'hydratation	41

2.4. Conclusion	42
Chapitre II : La synthèse des C-S-H Tobermoritiques.....	46
1. Protocole de synthèse	46
1.1. Différentes méthodes	46
1.2. Mode opératoire développé dans cette étude	47
2. Caractérisation des synthèses	49
2.1. Silicates de calcium hydratés	49
3. C-S-H : une structure lamellaire	59
3.1. Structure d'Hamid.....	59
3.2. Structure de Merlino	62
4. Résolution atomique	63
5. Conclusion	64
Chapitre III : La déshydratation/réhydratation des C-S-H	
synthétiques tobermoritiques	67
1. Le phénomène de déshydratation	68
1.1. Déshydratation <i>ex-situ</i>	68
a. Principe de l'expérience	68
b. Résultats.....	74
• Distance d_{002}	74
• Energies d'activation apparentes.....	77
1.2. Déshydratation <i>in-situ</i>	84
a. Principe de l'expérience	84
b. Résultats.....	86
2. Le phénomène de réhydratation	96
2.1. Réhydratation <i>in situ</i>	96
2.2. Réhydratation par adsorption isotherme en quasi-équilibre couplée à la	
calorimétrie	101
a. Principe de l'expérience d'adsorption isotherme en quasi-équilibre	102

b. Résultats	104
2.3. Conclusion	109
Chapitre IV : Caractérisation structurale des phases tobermoritiques obtenues par traitement thermique.....	113
1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	113
1.1. Principe	113
a. Généralités	113
b. Les différentes interactions	115
c. La rotation à l'angle magique	118
d. Application de la RMN du silicium à la chimie du ciment : revue bibliographique.....	118
1.2. Résultats expérimentaux	123
2. Spectroscopie infra rouge	126
2.1. Principe de l'expérience	126
2.2. Résultats.....	127
a. L'infra rouge lointain	127
b. L'infra rouge moyen	128
c. L'infra rouge proche	129
3. Microscopie électronique à transmission à haute résolution	130
4. Conclusion	133
Chapitre V : Simulation numérique à l'échelle atomique de la stabilité et des propriétés structurales de la Tobermorite	136
1. Principes des méthodes de calcul	137
1.1. Calcul <i>ab-initio</i>	137
• Equation de Schrödinger	137
• Résolution approchée de l'équation de Schrödinger par la méthode de Hartree-Fock.....	138
• Spécificités du calcul dans le cas des structures cristallines	140

•	Corrélation électronique, interactions de dispersion	141
•	Erreur de superposition de bases (Basis Set Super-position Error, BSSE) 142	
•	Bases atomiques pour le système (H ₂ O, Ca, Si, O, H).....	142
•	Grandeurs physiques obtenues par ce type de calcul dans le cas de structures tobermoritiques	143
1.2 Calcul classique de minimisation de l'énergie potentielle.....		145
•	Potentiels interatomiques transférables	145
•	Interactions à longue portée	146
•	Interactions à courte portée	147
•	Minimisation de l'énergie et propriétés	148
•	Paramètres de potentiels interatomiques pour la description du système (H ₂ O, Ca, Si, O, H).....	151
•	Grandeurs physiques obtenues grâce au code calcul GULP (General Utility Lattice Program) dans le cas de structures tobermoritiques	155
2. Résultats de l'étude numérique.....		155
2.1. Approche classique par minimisation d'énergie potentielle		155
•	Application à la Tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Hamid (C/S=1, 4H ₂ O/maille).....	155
•	Application à la tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Merlino et al	162
•	Application à la Tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Hamid (C/S=0.83, 4H ₂ O/maille).....	167
•	Structure hypothétique de la tobermorite 14 Å obtenue à partir de la maille élémentaire 11 Å fournie par Hamid (C/S =1, 4 H ₂ O/maille).....	172
•	Etude de la variation d'énergie libre en fonction de la distance interlamellaire, propriétés mécaniques.....	176
2.2 Approche quantique		182
•	Charge partielles, nature des liaisons chimiques.....	182
•	Energie de cohésion totale, énergie de cohésion interfeuillelet, énergie d'adsorption.....	185

3. conclusion	188
Conclusion générale.....	192
Annexe 1 : L'industrie cimentière en chiffres	196
Annexe 2 : Phénoménologie de l'adsorption.....	201
1. Les isothermes d'adsorption.....	201
2. Chaleur isostérique d'adsorption.....	203
3. Théorie BET	205
3.1. Théorie de Langmuir	205
3.2. Théorie BET	207
Annexe 3 : Microscopie par Transmission à haute Résolution.....	209
Annexe 4 : Incorporation du Magnésium	212

Introduction

Les liants hydrauliques sont utilisés depuis l'antiquité et leurs vestiges ne cessent de faire surface pour modifier à chaque fois l'époque de leur première utilisation domestique. La recette du béton est assez simple : mélanger ciment, eau, gravier et sable et vous obtenez un matériau possédant des propriétés mécaniques remarquables. Le ciment est aujourd'hui un produit industriel décliné sous des formes variées (ciment Portland, ciment alumineux, béton hautes performances,...) pour des multiples utilisations (ouvrages d'art, bâtiment, infrastructures, embellissement de façades,...). Et pourtant, aussi paradoxale que ce soit la banalité de sa conception, ce matériau est loin d'avoir livré tous ses secrets. En effet, la prise du ciment et le processus par lequel il développe sa cohésion restent mal comprises.

Pour pallier à ce manque d'informations tant structurales que physico-chimiques, il n'est pas forcément nécessaire d'étudier le béton dans toute sa complexité. La pâte de ciment durcie suffit à maints égards, notamment pour cerner les mécanismes de la cohésion des hydrates et leurs propriétés mécaniques propres. Mêmes les aspects microstructuraux peuvent en grande partie être étudiés sur pâte pure de ciment dans la mesure où les particules anhydres résiduelles du ciment jouent eux mêmes le rôle de granulats. On peut même aller plus loin dans la démarche simplificatrice en structurant la recherche autour des différentes phases cristallines du ciment Portland en particulier, les silicates tri- et bi-calcique qui conduisent tous deux à une même famille d'hydrates de silicate de calcium communément appelés C-S-H. C'est la démarche adoptée dans notre étude.

Le sujet de la thèse présentée ici représente un des volets du Contrat de Programme de Recherche (CPR) entre l'ATILH et le CNRS intitulé Chimio-mécanique des matériaux

cimentaires. Ce CPR, le deuxième du même type, regroupe des laboratoires appartenant à l'université de Bourgogne, au Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans, à l'école Polytechnique, au CEA et à l'ESPCI. L'objectif de notre travail est dans un premier temps de synthétiser un matériau d'étude modèle de la phase C-S-H afin, dans un deuxième temps, de le caractériser et d'identifier les différentes transitions structurales et les paramètres cinétiques intrinsèques aux différentes phases.

En conséquence, nous présenterons tout d'abord dans le chapitre I des notions relatives aux matériaux cimentaires. Le rappel de quelques généralités sera suivi d'un développement plus approfondi sur les descriptions de la littérature concernant la microstructure des hydrates qui constituent la pâte de ciment, que ce soit au niveau phénoménologique ou sur le plan des modèles proposés.

Ensuite nous détaillerons dans le chapitre II le mode opératoire de synthèse des matériaux modèles de C-S-H ainsi qu'une première caractérisation par Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution.

Le chapitre III est consacré à la déshydratation et à la réhydratation des C-S-H synthétisés. L'étude structurale est effectuée par un suivi d'un paramètre structural (la distance interlamellaire) et d'un paramètre cinétique (énergie d'activation apparente) en utilisant deux procédés expérimentaux pour la déshydratation : Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée (ATVC) et Analyse Thermique Gravimétrique (ATG).

Le Chapitre IV consiste en un approfondissement de l'investigation de la structure des différents polytypes des C-S-H par spectroscopie infra rouge, résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si et par microscopie électronique par transmission dans le but de réaliser un suivi de la structure en fonction de la température appliquée.

Le dernier volet de cette étude est une approche par simulation numérique à l'échelle atomique de la stabilité des différentes formes de la Tobermorite en combinant le calcul *ab-initio* qui permet de déterminer les différentes liaisons présentes dans le matériau (CRYSTAL98) et un calcul basé sur la minimisation de l'énergie libre en utilisant un code de calcul approprié (GULP).

L'originalité de ce travail réside, d'une part, dans la synthèse d'un matériau modèle avec une démonstration particulièrement claire du caractère lamellaire des C-S-H et la première visualisation des chaînes de silicates qui constituent le matériau et, d'autre part, dans le couplage de l'approche numérique et l'approche expérimentale en utilisant une panoplie de techniques de caractérisation afin de mieux comprendre la structure et son évolution à travers les différents polytypes.

Chapitre I : Ciment Portland : un matériau cohésif

1. Le ciment Portland

Le ciment Portland est obtenu après traitement thermique à 1450°C d'un mélange d'argile et de calcaire. Le produit obtenu après calcination et broyage est le Clinker auquel on rajoute une faible quantité de gypse pour retarder la prise lors de l'hydratation assurant ainsi une meilleure maniabilité.

1.1. Aspect historique

L'utilisation et la fabrication du ciment remontent à l'antiquité. En effet, les Romains et les Grecs savaient fabriquer du ciment. Ils utilisaient la chaux (CaCO_3) mélangée avec le sable et des matériaux d'origine volcanique : c'est la réaction pouzzolanique. On appelle pouzzolanes, les minéraux qui rentrent dans cette réaction et qui sont composés dans leur grande partie de silice et d'alumine. *Joseph Aspdin* est considéré comme l'inventeur du ciment qu'on utilise aujourd'hui : il en a breveté l'appellation en 1824. On peut cependant noter que *Smeaton*, rapporte en 1793, la synthèse d'un matériau proche du ciment à partir d'un calcaire argileux et de cendres volcaniques siliceuses. Il obtint un mortier aussi dur et du même aspect que la pierre de la presqu'île de Portland, au sud de l'Angleterre. L'appellation de Ciment Portland devait être conservée jusqu'à nos jours.

L'idée selon laquelle le béton est un matériau moderne et que la chaux et les liants chaux-pouzzolane sont une invention des Grecs et des Romains est peut être à réviser. En effet, la découverte sur un site néolithique, au sud de la Galilée, de dalles de béton contenant d'importantes quantités de chaux et ayant conservé une excellente qualité à travers le temps, laisse penser que les origines du béton remontent en fait à la période néolithique, et que l'utilisation de la chaux daterait peut être d'une période encore plus éloignée.

1.2. Composition du ciment Portland

Il est d'usage dans l'univers cimentier d'exprimer les composants du ciment par des sommations d'oxydes. Cette notation est assez utile dans le calcul des quantités mais elle ne rend compte en aucun cas de la spécificité structurale. La nomenclature cimentière consiste aussi à abrégé les oxydes et les remplacer par des lettres capitales. Le *tableau I.1* relate les principales abréviations relatives à la chimie du ciment. Dans cette notation le silicate tricalcique 3CaOSiO_2 ou 3CaSiO_5 , composant majoritaire, devient C_3S .

C=CaO	S=SiO ₂	A=Al ₂ O ₃	F=Fe ₂ O ₃
M=MgO	K=K ₂ O	$\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$	N=Na ₂ O ₃
T=TiO ₂	P=P ₂ O ₅	H=H ₂ O	$\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$

Tableau I.1- Notations cimentières

Le ciment Portland est composé du clinker, de sulfates de calcium ajoutés au broyeur, de gypse (5%) et d'ajouts éventuels (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes ou fillers organiques ou inorganiques). Le clinker contient donc un certain nombre de constituants dont la teneur varie suivant la catégorie de ciment considérée. Les teneurs en ces composés telles qu'elles ont été révélées par analyse chimique sont résumées dans le *tableau I.2*.

SiO ₂	19-25 %	MgO	0-3 %
Al ₂ O ₃	2-9 %	SO ₃	1-3 %
CaO	62-67 %	K ₂ O	0.6 %
Fe ₂ O ₃	1-5 %	Na ₂ O	0.2 %

Tableau I.2- Composition du ciment Portland

Cependant, ceci correspond à une analyse chimique élémentaire. Le clinker est constitué d'un assemblage de plusieurs phases C_3S (50-70%), C_2S (15-30%), C_3A (5-10%) et C_4AF (5-15%) ainsi qu'un peu de chaux libre et de sulfates alcalins.

1.3. Hydratation du Ciment Portland

Dans la chimie du ciment, le terme hydratation regroupe la totalité des changements qui se produisent quand un ciment anhydre ou un de ses composants se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement plus complexes qu'une simple conversion en hydrates. La prise du ciment est le processus d'évolution du système vers un mélange consistant et le développement de propriétés mécaniques remarquables. Du fait de la complexité du système à étudier, les travaux sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont focalisés sur les phases les plus importantes.

1.3.1. Mécanismes de l'hydratation

Pour une hydratation totale, le ciment a besoin d'une quantité d'eau équivalente à 38% de son poids. Si on ajoute davantage, les couches d'eau entre les grains de ciment deviennent suffisamment épaisses pour que, même si le ciment est totalement hydraté, les produits de réaction ne puissent plus remplir entièrement les espaces entre les grains. L'excès d'eau par rapport à la stoechiométrie altère les propriétés mécaniques du matériau final. Du fait de la forte proportion du silicate tricalcique C_3S dans le ciment, l'hydratation de ce dernier se résume pour l'essentiel à l'étude du processus d'hydratation du C_3S , du moins sur le long terme.

Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte du phénomène de l'hydratation du ciment. Cependant, le mécanisme le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales est celui décrit par Le Chatelier [[Le Chatelier 1904](#)]. C'est un mécanisme de dissolution-précipitation : lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment, les réactifs anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates. Ceci va diminuer la concentration des espèces en solution et donc permettre de nouveau un passage en solution des constituants anhydres. Le phénomène se poursuivant ainsi jusqu'à l'hydratation totale. Lorsqu'on mélange du ciment avec de l'eau, la pâte fraîche de ciment ainsi formée se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse et les principaux mécanismes d'actions de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

L'adsorption : fixation physique ou chimique en surface des molécules d'eau.

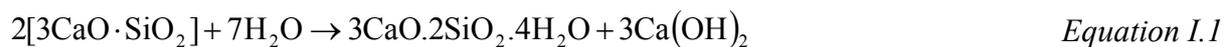
L'hydrolyse : transformation du solide et décomposition de l'eau.

Dissolution/Solvation : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide qui sont rapidement hydratés.

Cristallisation : elle a lieu en deux parties, la germination (ou nucléation) qui consiste à former des assemblages (germes) aléatoirement, puis la croissance des germes qui s'effectue par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide.

- *Hydratation de C₃S*

Les mécanismes d'hydratation du C₃S et C₂S sont relativement similaires. L'hydratation du C₃S conduit à la formation de deux produits distincts : la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés) et la phase CH (Portlandite) suivant la réaction :



ou en notation abrégée :



- *Hydratation de C₃A*

L'hydratation du C₃A s'effectue très rapidement en présence d'eau pour former des phases hydratées intermédiaires (C₄AH₁₉, C₄AH₁₃, C₂AH₈) ou encore appelées AFm. Ces phases évoluent ensuite vers une phase plus stable (C₃AH₆) à une vitesse qui dépend fortement de la température, du rapport liquide/solide d'hydratation, de la taille des grains et de la concentration en CO₂. D'une manière générale, l'hydratation du C₃A est grandement influencée par les conditions et le milieu d'hydratation. L'addition du gypse (sulfate de calcium) permet de réguler l'hydratation du C₃A et ainsi d'éviter le phénomène de prise rapide du ciment. Après la dissolution rapide des deux composés, il se forme un trisulfoaluminate de calcium hydraté, l'étringite jusqu'à l'épuisement du gypse. La solution

s'appauvrit alors en ion sulfate et l'étringite évolue vers une phase de type Afm, le monosulfate de calcium hydraté.

- *Hydratation de C_4AF*

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases C_4AF ou $C_2(A,F)$ est semblable à celle de C_3A lorsque les conditions d'hydratation sont identiques [Taylor 1997]. La cinétique d'hydratation du ferroataluminate de calcium est par contre, beaucoup plus lente que celle de l'aluminate de calcium à température ambiante et s'accélère vers 50°C. Lors de la dissolution de la phase anhydre C_4AF , l'aluminium est libéré plus facilement que le fer [Cheng et al., 1996]. Les premiers produits d'hydratation contiennent du Fe^{3+} comme de l' Al^{3+} et tendent à évoluer vers des hydrogrenats comme dans le cas de C_3A . Cependant, les avis divergent concernant la distribution du fer parmi les phases produites. Fortune et Coey [Fortune et Coey 1983] identifient par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer, deux phases contenant du fer. Ils mettent aussi en évidence que la présence de chaux augmente la quantité de fer dans l'hydrogrenat.

Pour un ciment donné, les quantités de C-S-H et de $Ca(OH)_2$ formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment noté E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée ordinaire contient 50 à 70 % de C-S-H et 25 à 27 % de $Ca(OH)_2$. La phase C-S-H est donc la phase majoritaire dont dépend l'évolution des caractères physiques et plus particulièrement les propriétés mécaniques du matériau. La structure des C-S-H n'est pas bien définie mais toutes les observations montrent qu'elle forme un gel peu cristallin [Taylor 1986]. L'aspect structural de cette phase sera étudié ultérieurement. La Portlandite quant à elle, ne présente que peu d'importance de point de vue résistance mécanique (on lui attribue toutefois un rôle dans la résistance en traction), mais par contre, cet hydrate joue un rôle primordial dans le processus de durabilité.

1.3.2. Chronologie de l'hydratation

L'hydratation du C_3S implique le développement des trois réactions chimiques avancées dans le mécanisme de Le Chatelier : dissolution et sursaturation, précipitation de la phase C-S-H et précipitation de la Portlandite. Le suivi du flux thermique au cours du temps

par calorimétrie isotherme permet de suivre l'évolution de l'hydratation des constituants du ciment. Concrètement, on suit l'évolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps et on peut distinguer cinq phases successives lors de ce processus [Vernet et Cadoret 1992] comme le montre la *figure I.1*.

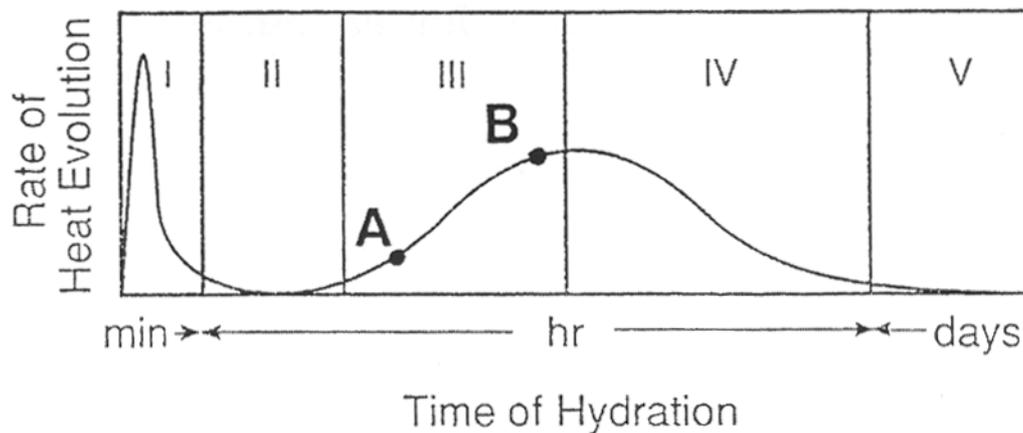


Figure I.1- Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation [Taylor 1997]

La période I de pré-induction est celle du gâchage, au cours de laquelle le passage en solution des ions provenant des constituants s'effectue. On observe une dissolution rapide et exothermique (pic du flux thermique) avec libération d'ions calcium, silicates, aluminates, sulfates et alcalins.

La période II d'induction (période dormante) se traduit par la diminution du flux thermique (inertie thermique) pendant quelques heures. La dissolution du C_3S se poursuit lentement en libérant des ions calcium et des OH^- . La phase C-S-H (*figure I.2*) se forme mais malgré la forte sursaturation en chaux de la solution, la précipitation de Portlandite (CH) ne se produit pas. Notons que si l'on considère l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A) également présent dans le ciment Portland, la période dormante correspond à la réaction des ions provenant du C_3A avec le gypse pour donner naissance à l'Ettringite.

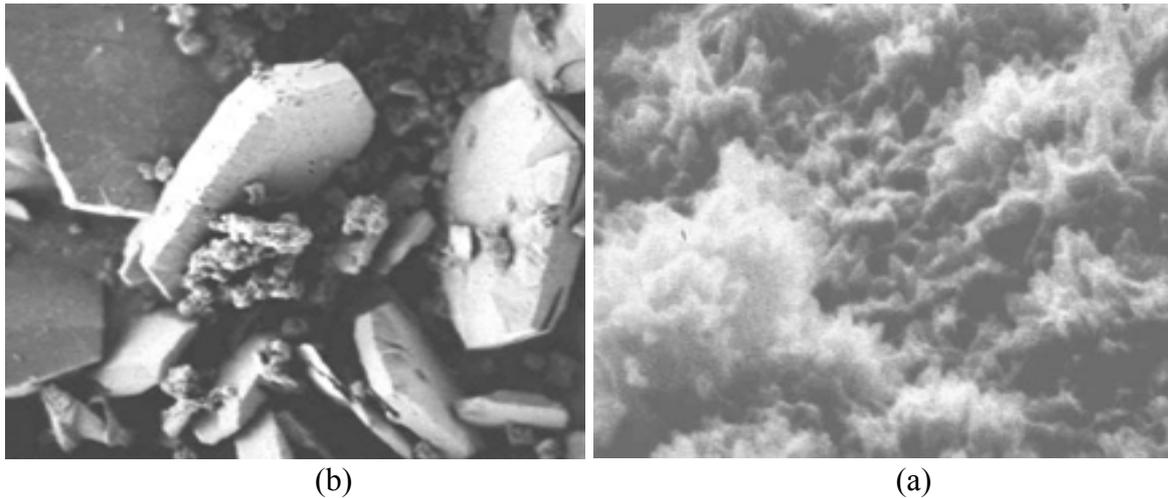


Figure I.2- CSH (a), Portlandite (b) d'après *Taylor 1997*

La période III d'accélération (période de prise) est déclenchée par la précipitation de la Portlandite qui survient au bout de ≈ 5 heures et qui entraîne la dissolution de tous les constituants du ciment anhydre. L'accélération des réactions est visible dans la courbe d'évolution du flux thermique et conduit à la précipitation de l'Ettringite, de la Portlandite et des C-S-H. Le phénomène de prise résulte de cette précipitation et dépend essentiellement de trois conditions majeures [Nonat et Mutin 1991] :

- Coagulation des particules, sous l'action des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques et de solvation (voir ci-après).
- Connexité de la structure coagulée.
- Rigidification de la structure connexe et solidification des contacts résultants de la coagulation des C-S-H.

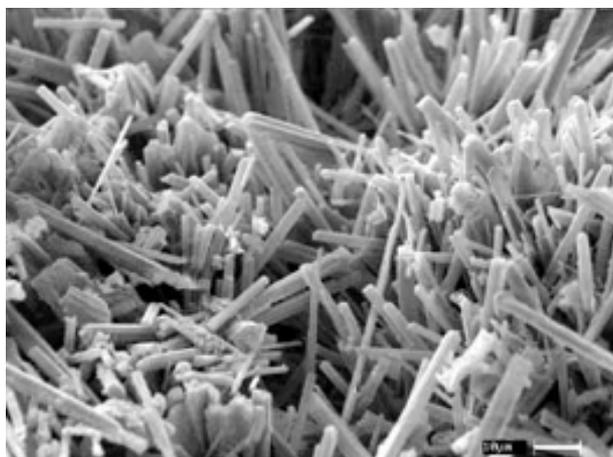


Figure I.3- Aiguilles d'Ettringite [Taylor 1997]

La période IV de décélération (durcissement) se traduit par une lente diminution du flux thermique et par un ralentissement de l'hydratation. Lors de cette période, on observe le recouvrement des grains par une couche d'hydrates de plus en plus épaisse. Le durcissement fait alors suite à la fin de la prise. L'épuisement du gypse, visible avec la chute de la concentration en sulfate, déclenche un pic dans la courbe du flux thermique. La formation du monosulfoaluminate par réaction de l'Ettringite (*figure I.3*) avec l'excès d'aluminate est très exothermique et rapide, d'où la présence de ce pic. Les alcalins contenus dans le réseau cristallin de C_3A sont alors libérés dans la phase aqueuse. La précipitation des hydrates intervient essentiellement au cours de la période d'accélération et de décélération. Les hydrates formés au cours de ces deux périodes sont morphologiquement distincts. Au cours de la phase d'accélération, les produits externes précipitent dans l'espace intergrain, initialement occupé par l'eau de gâchage. Les produits de précipitation internes se développent pendant la période de décélération, en remplacement de la phase solide anhydre. La structuration de la pâte et le développement ont lieu essentiellement au cours de ces deux périodes.

La période V de ralentissement (diffusion) se manifeste pendant plusieurs mois, voire plusieurs années après la prise. La porosité du matériau décroît de façon continue et le réseau de produits hydratés devient de plus en plus dense. La structure du matériau elle-même évolue par "recristallisation" et polymérisation des produits précédemment formés. De plus cette dernière période fait suite à l'épuisement du monosulfoaluminate et à la formation d'aluminate hydraté. Les hydrates continuent de se former dans les pores capillaires, s'enrichissent en alcalins, et par le jeu de l'équilibre de solubilité de la portlandite, deviennent de plus en plus pauvres en calcium. Au bout de 30 jours, les hydrates ne contiennent quasiment plus que du NaOH et KOH. Ainsi, la partie solide de la matrice est caractérisée par un réseau poreux de grains de ciment, liés par des aiguilles de silicates de calcium.

L'évolution en fonction du temps de la microstructure est illustrée, dans le cas d'un mortier à faible rapport E/C, dans les *figures de I-4 à I-6*, tirées des travaux de Vernet [Vernet et Cadoret 1992]. Les cinq figures représentent les cinq étapes présentes sur la courbe calorimétrique.

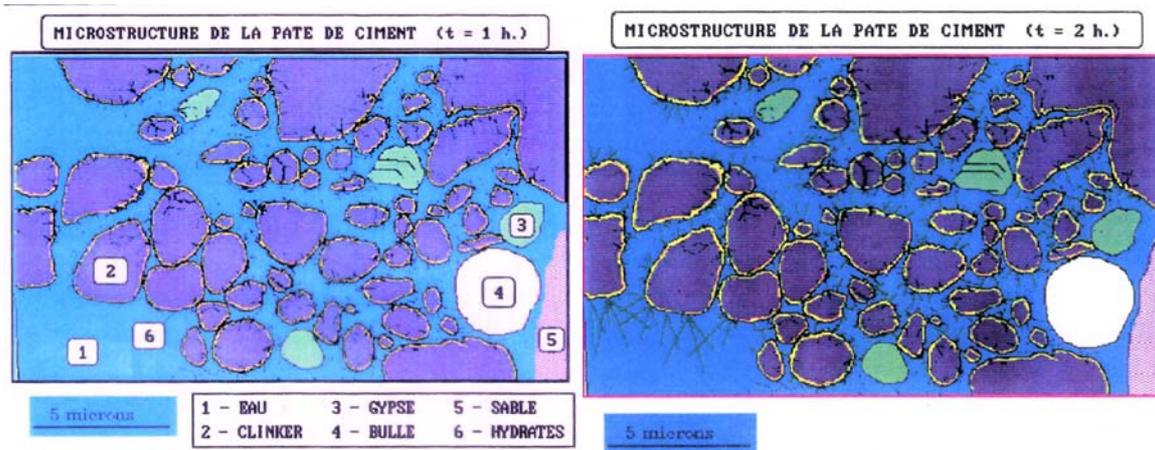


Figure I.4- Période de début du gâchage (gauche), période dormante (droite)

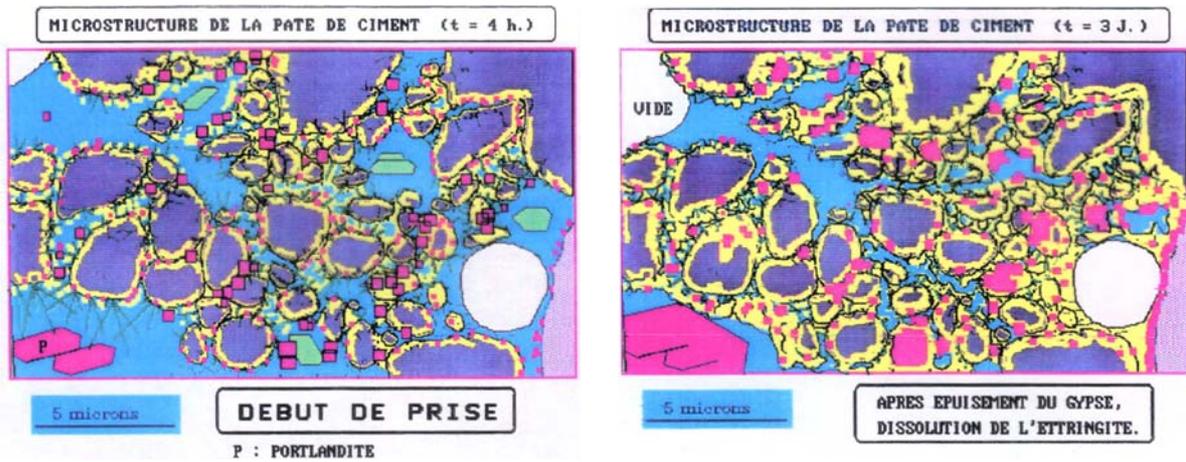


Figure I.5- Période de prise (gauche), période de durcissement (droite)

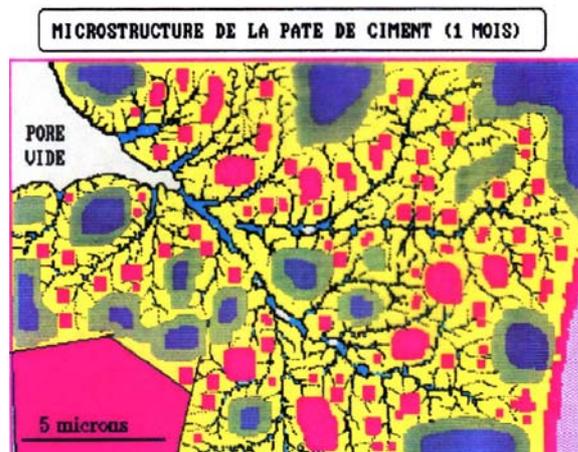


Figure I.6- Période de ralentissement

1.4. Les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H).

Comme on l'a vu précédemment, la phase C-S-H est la phase majoritaire issue de l'hydratation du ciment anhydre et dont dépend l'évolution des propriétés mécaniques. L'étude structurale, thermodynamique et cinétique des C-S-H est donc incontournable dans le projet de compréhension du processus de la prise du ciment et du mécanisme du "collage" au niveau microscopique.

1.4.1. Plusieurs variétés

De nombreux auteurs ont étudié le rapport Calcium/Silicium des C-S-H en fonction de la concentration en chaux [CaO] de la solution avec laquelle le solide est en équilibre [Taylor 1997, Greenberg et al., 1965, Steinour 1954]. Ces travaux, dans tous les cas, font apparaître une discontinuité sur la courbe d'évolution du rapport C/S en fonction de [CaO] à [CaO]=2 mmol/l (figure I.7) caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. Ce comportement indique qu'il existe une concentration critique en CaO pour laquelle les deux composés sont en équilibre dans la solution. Ce changement de phase est la transition gel de silice/C-S-H. En dessous de [CaO]=2 mmol/l, le gel de silice est le solide en équilibre avec la solution. Le C-S-H n'apparaît qu'au dessus de cette concentration.

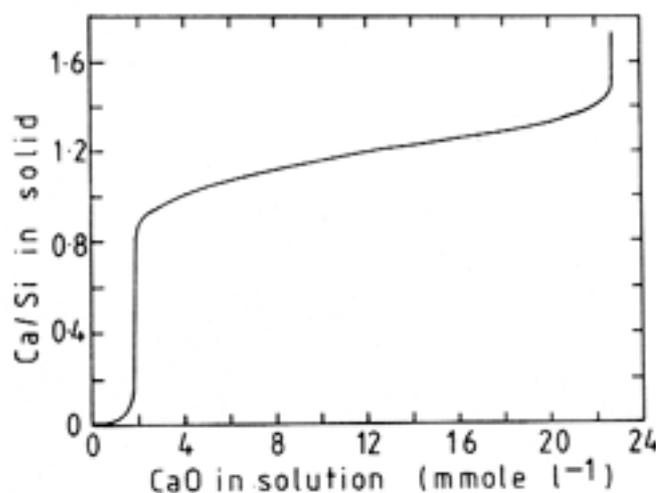


Figure I.7- Courbe d'équilibre du rapport Ca/Si des C-S-H en fonction de la concentration de chaux [Steinour 1954]

Dès 1954, Steinour [Steinour 1954] faisait remarquer la présence d'un décrochement sur la *figure I.8* aux alentours de $[CaO]=2$ mmol/l et $C/S=1$. Pour expliquer ce décrochement, il a proposé un changement de phase dans le domaine d'existence de C-S-H. Des études plus récentes abondent dans le même sens : Stade [Stade et Weiker 1980] et Grutzek [Grutzek et al., 1989], ont remarqué la différence d'allure des spectres de RMN du ^{29}Si d'échantillons de C-S-H de rapport C/S inférieur et supérieur à 1. Grutzek [Grutzek et al., 1989] note de plus une inflexion sur la courbe d'évolution du rapport C/S en fonction du pH de la solution d'hydratation, aux alentours de $pH=12.5$ et $C/S=1$ qu'il attribue à ce changement de phase. Damidot [Damidot et al., 1995] a proposé un affinement de la courbe d'évolution de la concentration de la chaux en fonction du rapport C/S pour des valeurs de $[CaO]$ de l'ordre de 2 mM (*figure I.8*).

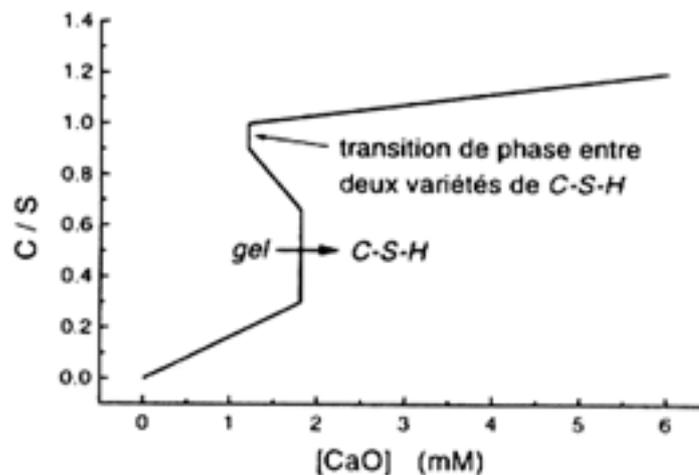


Figure I.8- Rapport C/S en fonction de la concentration en chaux dans la solution à l'équilibre d'après Damidot et al., 1995

La précipitation de la portlandite intervient lorsque la concentration en calcium dans la solution atteint 22 mmol/l. L'apparition dans le système de la phase solide supplémentaire qu'est la portlandite est représentée par la discontinuité dans la *figure I.7* à 22 mmol/l. Certaines études, comme celles de Taylor [Taylor 1950] et Ménétrier [Ménétrier 1977], indiquent un changement brutal du rapport C/S pour une concentration en chaux légèrement inférieure à 22 mmol/l, en dessous de la concentration de saturation de la Portlandite. Cette augmentation du rapport C/S, d'environ 1.5 à 2 est caractéristique de l'apparition d'une

troisième phase de silicate dans le domaine d'existence des C-S-H. La caractérisation de ce changement de phase n'est pas chose facile vu qu'il intervient à des concentrations en calcium très proches de la saturation de la solution en Portlandite. La dissolution du C_3S produisant trois ions calcium pour un ion silicate, la concentration en calcium de la solution croît très vite et souvent la courbe $C/S=f([CaO])$ ne comporte que la discontinuité due à l'apparition de la Portlandite. Lecoq [Lecoq 1993] a pu mettre en évidence et de façon reproductible le changement de phase des C-S-H à $[CaO]=22 \text{ mmol/l}$ (figure I.9).

Le modèle proposé par Nonat [Nonat et Mutin 1995] fait intervenir trois phases de C-S-H distinctes, chacune correspondant à une gamme de concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Le C-S-H α est en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de concentration inférieure à 2 mmol/l et possède un rapport C/S variant de 0.66 à 1. Le deuxième type de C-S-H, noté β , apparaît pour des concentrations en hydroxyde de calcium comprises entre 2 et 20 mmol/l et possède un C/S allant de 1 à 1.5. Enfin, le C-S-H γ possède un rapport C/S compris entre 1.7 et 2, la concentration en hydroxyde de calcium étant alors supérieure à 20 mmol/l. Les trois phases de C-S-H sont représentées dans la figure I.10.

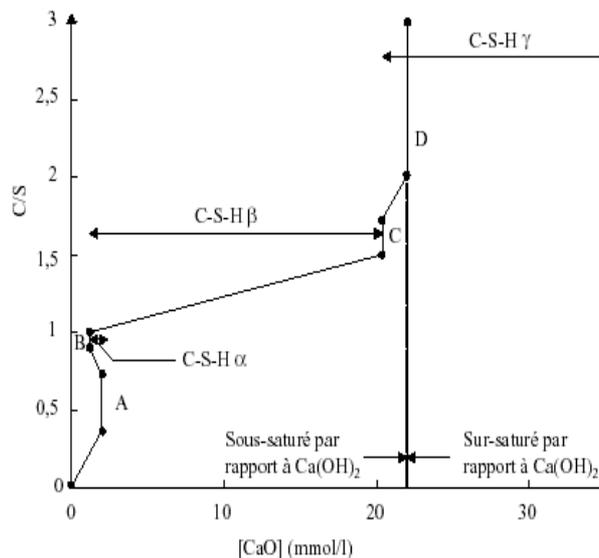


Figure I.9- Rapport C/S du C-S-H en fonction de la concentration en chaux

Le point invariant A correspond à la coexistence de la silice et de la phase α , le point B à la coexistence de la phase α et β , le point C à la coexistence des phases β et γ et le point D à la coexistence de la Portlandite avec la phase γ .

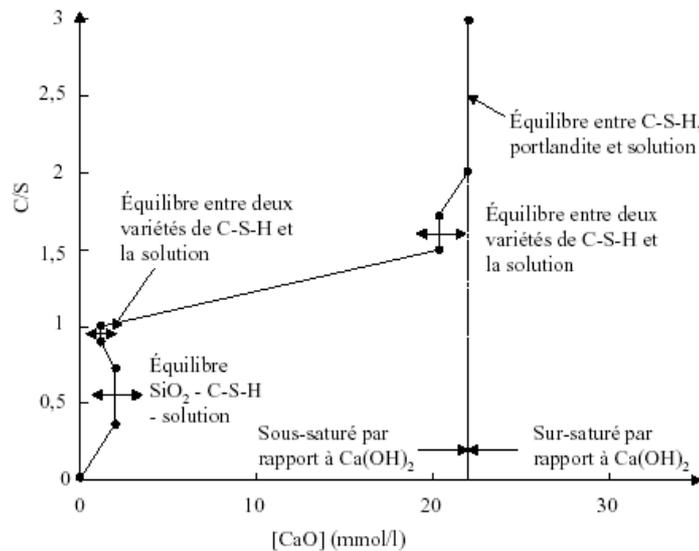


Figure I.10- Différentes phases de C-S-H

1.4.2. Morphologie

Le ciment représente l'un des systèmes les plus complexes à décrire tant du point de vue de la composition chimique, que de la structure cristalline ou de la morphologie des phases solides issues de l'hydratation. A l'heure actuelle, et ce malgré les avancées réalisées dans le domaine de la caractérisation des pâtes de ciment, nous sommes incapables de déterminer la morphologie des hydrates et plus particulièrement celle des silicates de calcium hydratés, ce qui constitue un grand handicap pour la compréhension des relations structure-propriétés.

D'un point de vue morphologique, les particules de C-S-H seraient formées de particules fines (100 à 200 Å de diamètre) de grande surface interne. Une particule élémentaire serait donc un cristallite lamellaire, la lamelle étant elle-même composée de 2 ou 3 feuilletts. A partir des observations effectuées par microscopie optique et électronique, il

s'est avéré que les particules de C-S-H peuvent être classées en 4 types morphologiques [Diamond 1986] :

Type I : il se présente sous la forme de feuillets très minces qui s'enroulent sur eux mêmes en formant des tubes creux et gravitant autour des grains de ciment anhydre. Cette cristallisation leur donne un aspect en hérisson et se manifeste aux premiers âges de l'hydratation.

Type II : les particules de CSH-II se présentent sous forme alvéolaire (nid d'abeilles).

Type III : il présente une morphologie sous forme de petits disques ou de sphères assemblées pour former des amas de particules. Ce type de morphologie est rencontré dans les pâtes mures.

Type IV : ce dernier type correspond à une morphologie particulièrement dense et amorphe.

1.4.3. Premiers modèles

- *1.4.3.a Modèle de Powers-Brunauer*

Powers et Brunauer [Powers et Brunauer 1964], émirent l'idée que les C-S-H étaient une version nanocristalline d'un minéral naturel : la Tobermorite mais avec une structure moins bien cristallisée d'où l'appellation "gel de Tobermorite". En se référant à la structure lamellaire de la Tobermorite (voir paragraphe 1.4.5), ce modèle considère que les silicates de calcium hydratés le sont aussi. Les C-S-H seraient donc constitués de domaines cristallins ayant 100 Å de diamètre, distants de 18 Å et séparés par des pores accessibles uniquement aux molécules d'eau à cause de l'ouverture de ces pores qui est inférieure à 4 Å en diamètre. L'espace non occupé par le gel du ciment est nommé espace "capillaire".

Le modèle de Powers-Brunauer décrit quelques propriétés mécaniques des hydrates. En effet, les particules sont reliées par des forces de Van der Waals ainsi qu'une autre force de nature et de portée indéterminées probablement de nature chimique selon les auteurs. Les deux phénomènes spécifiques à la pâte de ciment, le gonflement et le retrait sont expliqués par le fait de la présence ou pas de films de molécules d'eau entre les particules des hydrates (*figures I.11.a et I.11.c*). Il existe deux hypothèses expliquant le gonflement structural (appelé aussi gonflement ettringitique) ; la première stipule que le gonflement est dû aux propriétés

colloïdales de l'Ettringite. Ces propriétés seraient dues d'une part à la petite taille des cristallites (de l'ordre du micromètre), et d'autre part, à leur caractère hautement hydrophile. Le système formé par les microcristaux et l'eau constituerait un gel qui gonfle par adsorption d'eau. La deuxième hypothèse présente le gonflement comme étant dû à la croissance des aiguilles de l'Ettringite. L'hydratation se manifeste aussi par une croissance des amas d'hydrates et une diminution du volume molaire total. En effet, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires du ciment anhydre et de l'eau participants à la réaction. C'est le phénomène appelé retrait ou contraction de Le Chatelier et qui est de l'ordre de 10 %.

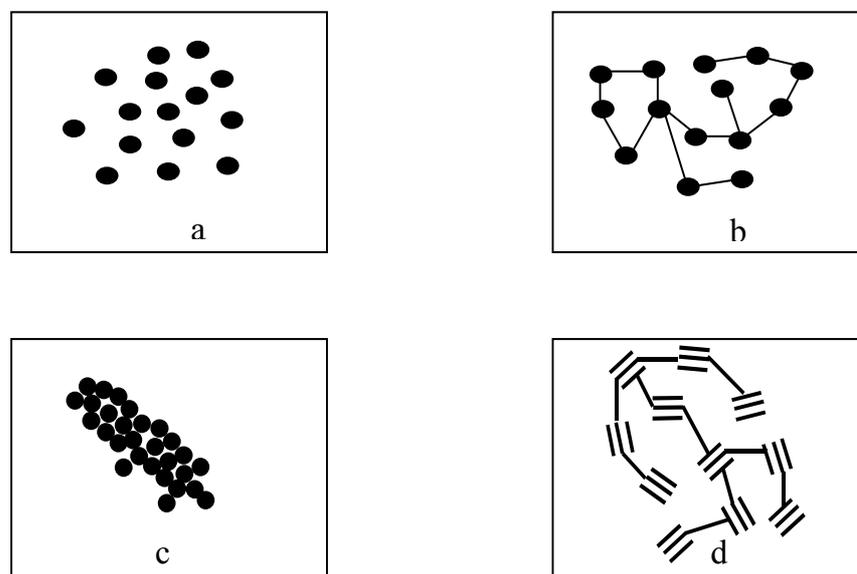


Figure I.11- Modèle de Powers-Brunauer : les traits gras symbolisent des feuillets de type Tobermorite et les traits fins la force de liaison

- 1.4.3.b Modèle de Feldman-Sereda

Le modèle proposé par Feldman [Feldman et Sereda 1970] donne un rôle et une description de l'eau beaucoup plus importante que dans le modèle précédent. En effet, l'eau fait partie intégrante de la structure et participe à la rigidité du système par des liaisons entre les feuillets. Les molécules d'eau peuvent se présenter sous différentes formes dans la structure : elles peuvent s'immiscer dans la structure des feuillets ou finalement remplir les

grands pores par condensation capillaire aux forts taux d'humidité. Les différentes formes de l'eau dans la structure sont représentées dans la *figure I.12*.

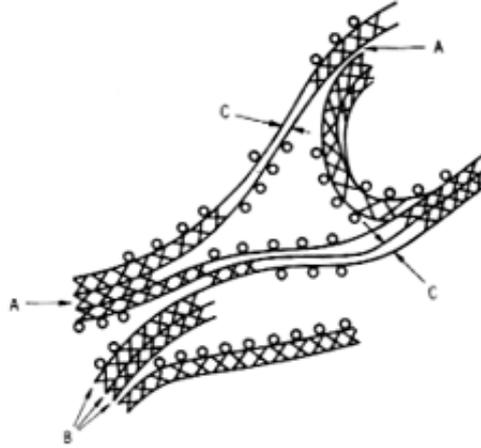


Figure I.12- Structure des C-S-H suivant le modèle de Feldman-Sereda. (A) types de liaisons intercrystallites, (B) feuillets de C-S-H, (C) feuillets présentant des défauts, (o) eau physisorbée, (x) eau interfeuillet.

1.4.4. Teneur en eau

L'eau existante dans la matrice solide du ciment a fait l'objet de nombreuses classifications basées sur des considérations structurales ou énergétiques. La classification la plus adoptée et la plus simple est celle de Sierra [Sierra 1982]. Il existe alors dans les silicates de calcium hydratés, en plus de l'eau structurale (qui représente la fraction d'eau intégrée dans la phase gel ainsi que les groupements hydroxyles), deux types d'eau adsorbée. Le premier est l'eau fortement liée, principalement contenue dans l'espace interfeuillet (bien que la nature des liaisons entre les molécules d'eau et les feuillets ne soit pas très bien comprise). Le deuxième est l'eau qui se trouve incluse dans les pores du matériau. Cependant, il est difficile d'établir une nette distinction entre l'interfeuillet et les micropores, du fait de leur taille très voisines (quelques Å). De plus, la distinction entre les différents types d'eau est rendue délicate d'un point de vue expérimental car la teneur en eau retenue par le solide à un taux d'humidité donné dépend de l'historique du séchage de l'échantillon et de la vitesse à laquelle l'eau a été éliminée [Taylor 1997]. En moyenne, il a été déterminé que la teneur en eau d'un C-S-H de rapport C/S proche de 1.7 dans la pâte hydratée de C_3S sous humidité de

11 %, est de 2 molécules d'eau par atome de silicium. Lorsque la pâte de C_3S est totalement saturée en eau, la teneur en eau du C-S-H monte à 4 molécules d'eau par silicium. Par ailleurs, il existe une méthode de séchage appelée D-drying, qui permet d'éliminer toute l'eau des pores plus une partie de l'eau présente dans l'espace interfeuille. Il reste alors l'eau non évaporable (eau structurale) qui est de l'ordre de 1.3 à 1.5 molécules par atome de silicium. A l'heure actuelle, aucune méthode n'a pu permettre d'accéder à la teneur exacte des divers types d'eau, qui sont par ailleurs difficilement différenciables.

1.4.5. La Tobermorite, analogue naturel des C-S-H

Afin de mieux comprendre la structure des C-S-H, une démarche simple a été entreprise. Elle consistait à trouver une analogie avec des silicates minéraux naturels en l'occurrence la Tobermorite. Cette analogie a été observée grâce à différentes méthodes expérimentales ayant des échelles de longueur caractéristiques différentes. Taylor [**Taylor 1986**], fût le premier à proposer un modèle des C-S-H se basant sur une structure silicatée. La présence de la coexistence de deux types de structures a été démontrée par des données de diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie (ATG) et microscopie électronique en transmission : le C-S-H(I) pour des rapports faibles ($C/S < 1$) et dont la structure s'apparente à celle de la Tobermorite et C-S-H(II) pour des rapports plus élevés ($C/S > 1$) avec une structure qui se rapproche de celle d'un autre minéral lamellaire naturel, la Jennite. Jennings [**Jennings 1986**] a observé la présence de deux courbes différentes en traçant les valeurs de concentrations de CaO en fonction de celles de SiO_2 dans une solution aqueuse de silicates de calcium hydratés. Il en a conclu la présence de deux types différents de C-S-H. Les travaux de spectroscopie RMN du solide multinucléaire [**Cong et Kirkpatrick 1996 a,b**] pour les espèces ^{29}Si , ^{17}O et 1H , montrent la ressemblance structurale entre la Tobermorite et les silicates de calcium hydratés. D'autres méthodes expérimentales ont apporté des preuves supplémentaires sur l'analogie structurale des deux composés : la spectroscopie infra rouge par Yu [**Yu et al., 1999**], la spectrométrie d'absorption X au seuil du calcium (*Figure I.13*) [**Kirkpatrick et al., 1997, Lequeux et al., 1999**], ont aussi contribué à renforcer l'idée d'une similitude entre les silicates de calcium hydratés et la Tobermorite.

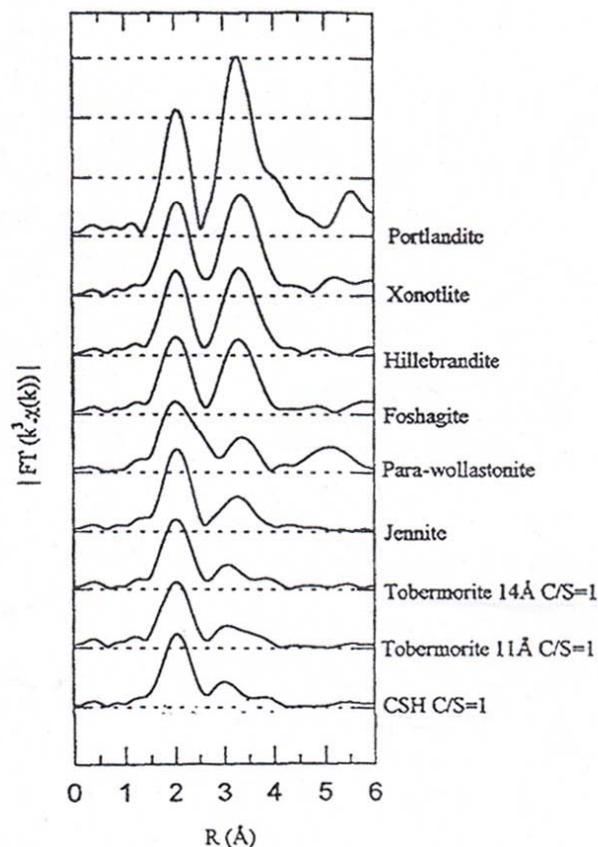


Figure I.13- Pseudo fonction de distribution radiale autour des atomes de Calcium déduite des spectres EXAFS au seuil K du Ca pour différents matériaux [Lequeux et al., 1999]

La Tobermorite est présente dans le milieu naturel dans différents gisements éparpillés dans le monde, elle tient son nom de l'île de **Tobermory** en Ecosse. Le *tableau I.3* résume les principales variantes de ce minéral et les références des travaux réalisés pour étudier leurs structures.

Nom	Origine	Référence
Crestmore	Californie (USA)	Murdoch 1961
Bingham	Utah (USA)	Stephens et al., 1973
Fuka	Japon	Mitsuda 1973
Ballycraigy	Irlande du nord	Mc Connell 1954
Portree	Irlande	Sweet 1971
Loch Eynort	Ecosse	Claringbull et al 1952

Tableau I.3- Les différents types de Tobermorite naturelle

En se basant sur les études précédemment citées et sans vouloir anticiper sur la structure propre de la Tobermorite, il semble acquis maintenant que la structure de cette famille de composés est une structure en feuillets qui s'organise autour d'une ossature en double couche octaédrique calcique associée de part et d'autres à deux couches de tétraèdres de silice. On distingue trois isomorphes structuraux caractérisés par la taille de l'espace interfeuille : Tobermorite 14 Å, 11 Å et 9 Å. Les deux premières variantes sont présentes dans le milieu naturel et la dernière (9 Å) est le produit du processus de déshydratation. La structure de la Tobermorite et son évolution au cours d'un traitement thermique seront traitées dans les chapitres qui vont suivre.

2. Le ciment : un matériau cohésif

La question qu'on peut se poser lorsqu'on observe les différents ouvrages d'art construits avec du béton est celle-ci : comment à partir d'un mélange d'eau, de granulats et de ciment, arrive-t-on à obtenir un matériau avec de telles propriétés mécaniques et de durabilité ? l'enjeu se "résume" donc à comprendre le mécanisme de la cohésion de ces matériaux dans le but d'améliorer leurs propriétés. Ceci implique une compréhension de la cohésion au niveau des C-S-H lamellaires formés lors de l'hydratation du ciment anhydre.

2.1. Les liaisons chimiques à l'origine de la cohésion ?

Une première hypothèse a été émise par Feldman [**Feldman et Sereda 1970**] pour expliquer la cohésion et la durabilité du ciment hydraté selon des modèles de structure développés à l'époque. On pensait alors que les assemblages d'hydrates étaient cohésifs du fait de la formation de liaisons iono-covalentes Si-O-Si ou Si-O-Ca-O-Si entre les feuillets. La preuve qu'il n'en est rien est que certaines distances cristallines au sein des hydrates sont profondément modifiées selon la quantité d'eau présente dans l'espace interfeuille (diminution de l'espace interfeuille de 3 Å au cours de la déshydratation [**Taylor 1986**]). Une telle modification est impensable si les liaisons étaient de nature iono-covalentes et il faudrait donc penser en terme d'adhésion et de forces dites de surface (celles qui agissent à plus longue portée entre tous les corps et en particulier dans le cas du collage et du mouillage). L'expérience désormais classique de Soroka [**Soroka et Sereda 1986**] conforte cette idée :

une éprouvette préparée par compaction d'une poudre d'hydrates obtenue après hydratation complète de grains de ciment dans un très grand volume d'eau et filtration, possède une dureté et un module d'élasticité identiques à celles d'un bloc de pâte de ciment durcie de porosité équivalente et préparé par gâchage. Une autre observation [Sereda et al., 1980] a renforcé cette idée : si l'on broie une pâte de ciment durcie et que l'on compacte ensuite les hydrates en poudre, on reforme un solide cohérent qui, à porosité équivalente, possède la même résistance que la pâte initiale, ce qui serait impossible dans le cas de liaisons iono-covalentes. Une autre preuve qui soutient l'idée de la présence de forces d'adhésion est le fait que, après la prise et au cours du durcissement, l'accroissement des résistances est proportionnel à l'accroissement de la surface spécifique [Powers et Brunauer 1948].

2.2. Le ciment vu comme une assemblée de colloïdes inorganiques chargés

On trouve souvent dans la littérature une description présentant le ciment comme un milieu colloïdal. Dans la science des colloïdes, le modèle thermodynamique DLVO tient une place majeure. Ce modèle décrit la stabilité des suspensions colloïdales de particules chargées. Il émane dans un premier temps des travaux de Derjaguin et Landau [Derjaguin et Landau 1941] puis dans un deuxième temps de ceux de Verwey et Overbeek [Verwey et Overbeek 1948]. Il résulte de la prise en compte de trois types d'interactions :

Interactions de répulsion de Born à courte distance.

Interactions d'attraction de Van der Waals.

Interactions de répulsion entre doubles couches électrostatiques diffuses.

L'énergie potentielle d'interaction totale U_{tot} entre deux colloïdes est la somme des termes de Van der Waals, de Born et de double couche diffuse :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{VDW}} + U_{\text{B}} + U_{\text{DCD}}$$

Equation I.3

2.2.1. La répulsion de contact (Born)

Aux distances extrêmement faibles, le recouvrement des nuages électroniques de tous les atomes, et notamment des atomes de surface des particules, conduit à une force de répulsion d'origine quantique (principe de Pauli), appelée répulsion de Born. L'énergie potentielle correspondante, U_B , s'écrit en fonction de la distance interparticulaire, D , et d'une constante B comme :

$$U_B = \frac{B}{D^{12}} \quad \text{Equation I.4}$$

2.2.2. L'attraction de Van der Waals

On devrait plutôt parler des attractions de Van der Waals. En effet, on prend en compte trois interactions :

L'interaction dipôle permanent-dipôle permanent.

L'interaction dipôle permanent-dipôle induit.

L'interaction dipôle induit-dipôle induit.

Ces interactions entre deux atomes conduisent à une énergie potentielle en r^6 (r distance entre les atomes). Van Olphen a montré, que dans le cas de deux particules planes d'épaisseur t séparées par une distance D , l'énergie potentielle de Van der Waals U_{VDW} s'écrit comme :

$$U_{VDW} = \frac{H}{48\pi} \left[\frac{1}{D^2} + \frac{1}{(D+2t)^2} - \frac{2}{(D+t)^2} \right] \quad \text{Equation I.5}$$

où H est la constante de Hamaker. Elle décrit les interactions entre les corps macroscopiques et les surfaces.

2.2.3. Forces entre surfaces chargées : la double couche diffuse

Cet effet de double couche diffuse est directement relié à la distribution des ions entre les surfaces chargées. C'est pourquoi dans un premier temps, on va passer en revue les différents modèles qui décrivent cette répartition.

Les contre-ions forment un nuage diffus, thermiquement agité mais globalement retenu par la surface chargée de signe opposé, de la même façon que le noyau d'un atome maintient ses électrons autour de lui. Si on considère les ions comme ponctuels et le milieu comme un continuum diélectrique, alors les ions obéissent à la distribution statistique de Boltzmann :

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad \text{Equation I.6}$$

De plus, on a l'équation de Poisson qui relie le potentiel Ψ à la charge électrique volumique locale $z_i \cdot e \cdot n_{i0}$ (e charge de l'électron, n_{i0} concentration en ions i à distance infinie de la surface, z_i valence des ions) :

$$\Delta \Psi = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i e n_{i0} \quad \text{Equation I.7}$$

La combinaison de ces deux équations donne l'équation de Poisson-Boltzmann qui, dans le cas unidimensionnel d'un nuage ionique face à une surface plane, se réduit à :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) \quad \text{Equation I.8}$$

La résolution de cette équation donne le potentiel Ψ , le champ électrique $d\Psi/dx$ et les concentrations ioniques n_i . C'est la démarche adoptée par Gouy [**Gouy 1910**] et Chapman [**Chapman 1913**] pour établir le modèle de la double couche diffuse en solution diluée. Deux conditions aux limites sont utilisées pour résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann. La première est le champ électrique $E_0 = (d\Psi/dx)_0$ qui est nul à distance infinie de la surface. La

seconde est la condition d'électroneutralité, qui exige que la charge totale des ions de l'espace interparticulaire soit égale et de signe opposé à la charge de surface σ_s .

Dans le cas de deux surfaces planes parallèles séparées par une distance D (deux feuillets de Tobermorite par exemple), l'une des conditions aux limites est que, pour des raisons de symétrie, le champ électrique $E_0 = (d\Psi/dx)_0$ est nul dans le plan médian d'abscisse $x=0$. On obtient la densité des contre-ions condensés à la surface en fonction de la concentration en contre-ions dans le plan médian $n_{i0}(D)$:

$$n_{is} = n_{i0}(D) + \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \quad \text{Equation I.9}$$

La présence des contre-ions dans l'espace interparticulaire génère une force de gonflement d'origine entropique : la pression osmotique. Cette pression répulsive nette, c'est à dire la différence de pression osmotique entre l'espace interlamellaire et la solution saline à distance infinie des particules, est donnée par l'équation de Van't Hoff :

$$P(D) = kT \sum_i (n_{i0}(D) - n_{i0}) \quad \text{Equation I.10}$$

L'énergie libre de répulsion osmotique entre les deux plans est obtenue par intégration de $P(D)$ de l'infini à D . La répulsion de double couche est souvent considérée comme résultant directement de la répulsion électrostatique entre charges de même signe. Il n'en est rien comme on vient de le voir. Le bilan énergétique permanent électrostatique (en terme d'énergie potentielle) est toujours attractif. La répulsion osmotique est de nature entropique et résulte du grand nombre de configurations accessibles aux ions de la couche diffuse [Delville et Lazlo 1989]. Lorsque tracée en fonction de la distance inter colloïdale, elle présente un minimum primaire, qui correspond à des particules agrégées pratiquement au contact. Si la répulsion de la double couche est suffisamment forte, il existe alors un maximum primaire qui représente une barrière à franchir pour atteindre le minimum primaire. Si ce maximum est nettement supérieur à kT (énergie d'agitation thermique), les particules ne s'agrègeront qu'extrêmement lentement et la suspension restera stable. A force ionique élevée, le modèle prévoit la possibilité d'un minimum secondaire, à plus grande distance.

Par nature, le modèle DLVO est un modèle "champ moyen" qui ignore les corrélations entre les ions : le profil des concentrations des ions entre deux surfaces chargées est lisse et symétrique par construction. C'est l'analogie du calcul quantique Hartree-Fock pour les électrons autour d'un noyau qui néglige les effets de corrélations électroniques. Ainsi un calcul Hartree-Fock pour deux atomes d'argon donne une courbe d'énergie potentielle répulsive (positive). Or, on sait que des interactions attractives existent entre deux atomes d'argon et qui sont responsables de l'existence des phases denses. Par analogie, on peut donc s'attendre à ce que les corrélations ioniques puissent donner naissance à une force attractive entre deux colloïdes chargés.

2.3. Au delà du modèle DLVO

2.3.1. Forces de corrélations ioniques et modèle "primitif"

En 1984, Guldbbrand et *al* [Guldbbrand et *al.*, 1984] ont publié une étude par simulation Monte Carlo sur la force entre deux surfaces planes chargées uniformément en présence d'une solution électrolytique. Les ions ont été considérés comme des charges ponctuelles et l'eau comme un continuum diélectrique caractérisé par sa constante diélectrique prise égale à celle de l'eau liquide tridimensionnelle. Ce modèle est appelé modèle primitif anisotrope (voir *figure I.14*). Dans ce modèle, les feuillettes de C-S-H sont considérés comme des plans infinis sans structure atomique distants par la distance D , caractérisés par une densité de charge surfacique σ , séparés par un milieu à constante diélectrique ϵ_r (eau) dans lequel baignent les ions calciques qui assurent l'électroneutralité du système. Les paramètres critiques de ce modèle sont au nombre de 5 : la constante diélectrique ϵ , la taille des ions r_i , la charge des ions q_i , la densité de charge surfacique σ et la température du système T .

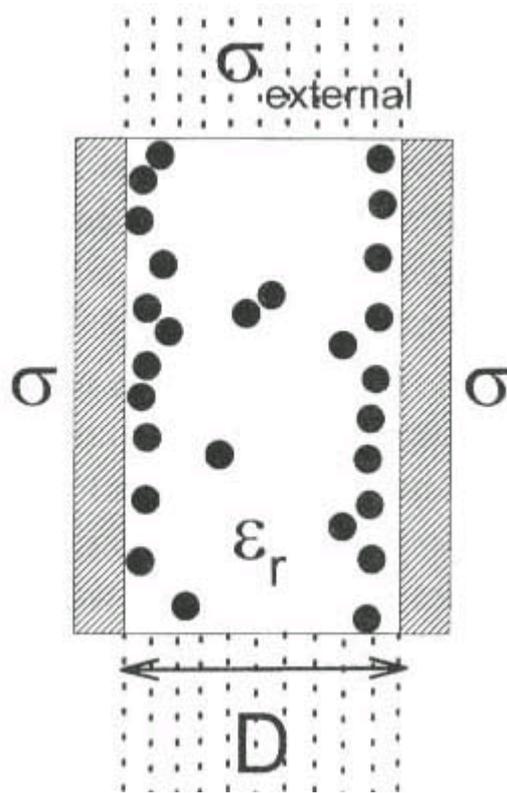


Figure I.14- Modèle primitif

Le but de la simulation par Monte Carlo dans l'ensemble canonique (nombre d'ions, température et volume fixées) est de calculer la composante selon l'axe z du tenseur de pression qui s'écrit sous la forme d'une sommation de trois composantes :

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{elec}} + P_{\text{contact}} + P_{\text{ideal}} \quad \text{Equation I.11}$$

Le premier terme regroupe les corrélations ioniques dues aux interactions électrostatiques (ion-ion, ion-feuillet et feuillet-feuillet), c'est un terme attractif ($P_{\text{elec}} < 0$). Le terme de contact est une composante répulsive proportionnelle aux nombres d'ions en contact et qui rend compte des corrélations stériques. Le dernier terme représente la pression osmotique répulsive due au confinement des ions. Dans ce type de simulations, une pression positive correspond à un système gonflant si on laisse le système évoluer spontanément et la distance interlamellaire doit augmenter pour retrouver l'équilibre mécanique ($P=0$). Inversement une pression négative doit indiquer un système cohésif qui évolue spontanément vers une diminution de l'espace interlamellaire pour retrouver $P=0$.

Les valeurs de pression osmotique calculées par simulation Monte Carlo présentent un grand écart avec ceux prédites par la théorie champ moyen DLVO (voir ci-dessus). En effet, le calcul Monte Carlo prend en compte l'ensemble des configurations ioniques intégrant toutes les corrélations ion-ion ainsi que les fluctuations thermiques alors que la théorie classique de Gouy-Chapman les occulte. Le cas de la Montmorillonite calcique, une argile constituée à l'échelle nanoscopique de feuillets électriquement chargés dont la charge est compensée par des ions calcium présents dans l'espace interfeuille, a été étudiée par Kjellander et al [Kjellander et al., 1988 a,b]. Pour la densité de charge de la Montmorillonite (une unité de charge/1.35 nm²), un minimum de pression est observé à -1.7 MPa et qui correspondrait à une distance de séparation de 11.4 Å alors que les forces de Van der Waals ne contribueraient que par -0.6 MPa. Pour des densités de charge beaucoup plus élevées du même ordre que la Vermiculite (une unité de charge/0.65 nm²), le minimum de pression s'approfondit et devient -15 MPa correspondant à une distance de séparation beaucoup plus petite. D'autre part, une faible densité de charge (< une unité de charge/2 nm²) provoque la disparition du minimum de pression et le système retrouve son comportement répulsif habituel prédit par la théorie DLVO dans sa description champ moyen des interactions entre doubles couches diffuses. Pellenq et al et Delville et al [Pellenq et al., 1997 a,b et Delville et al., 1997, 2000] ont récemment reconsidéré le modèle primitif anisotrope pour décrire le comportement des hydrates de ciment.

La figure I.15 montre la variation de la pression osmotique pour un système de Ca²⁺/Montmorillonite et Na⁺/Montmorillonite (Ca²⁺ et Na⁺ étant les ions présents dans l'espace interfeuille). Le système calcique montre un comportement cohésif pour des distances supérieures à 8.5 Å. Cette attraction est à longue portée et la pression reste négative aux alentours de 22 Å et le minimum (-8.9 atm) correspond à une distance de 13 Å. La pression devient positive à une distance de 22 Å et atteint son maximum à 27 Å. Le comportement global est en bon accord avec les résultats expérimentaux d'Israelachvili [Israelachvili 1992] ainsi qu'avec les prédictions de la théorie HNC (hypernetted chain) de Kjellander et al [Kjellander et al., 1988 a,b]. Dans le cas du système sodique, la pression reste toujours positive indiquant un comportement gonflant.

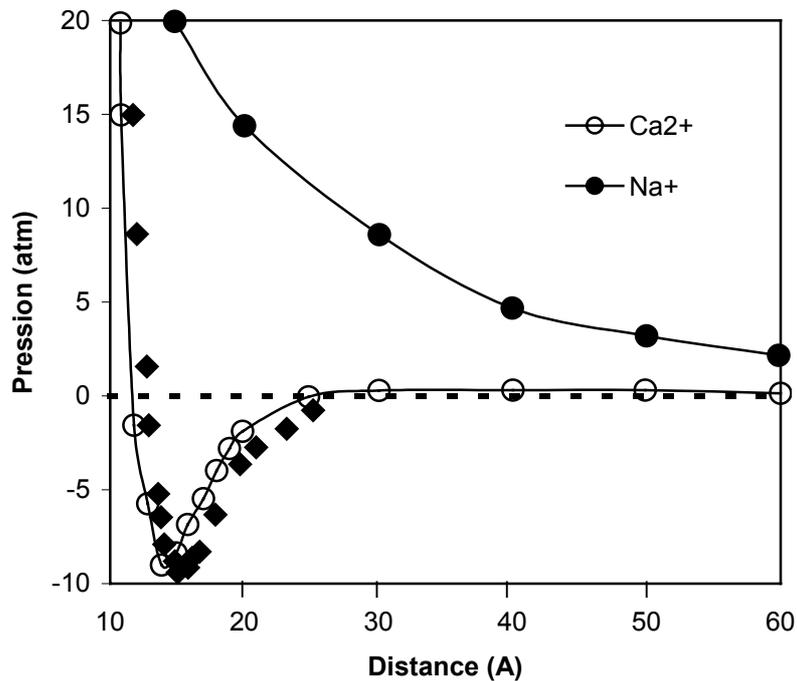


Figure I.15- Variation de la pression osmotique d'une Montmorillonite calcique et sodique [Delville et al., 1997]

De la même manière la figure I.16 montre l'évolution de la pression en fonction de la distance entre les feuillets pour Ca^{2+} /Tobermorite et Na^{+} /Tobermorite. Le système sodique présente un caractère gonflant de façon continue alors que le système calcique possède un comportement fortement cohésif avec un minimum à (-580 atm) correspondant à une distance de 7 Å. Dans l'expression de la pression (équation I.11), le comportement mécanique de deux feuillets infinis chargés est décrit comme étant une compétition entre la force de répulsion entropique, la force d'attraction électrostatique et la force de répulsion due au contact ion-ion. Le comportement mécanique est défini en fonction de la valeur de la densité de charge surfacique. En effet, pour les faibles densités de charge, les corrélations d'origine électrostatique et celles dues au contact ion-ion sont négligeables devant les forces répulsives qui régissent le comportement mécanique. Dans le cas où les densités de charge surfacique sont élevées, les corrélations d'origine électrostatique sont majoritaires et imposent le comportement du système.

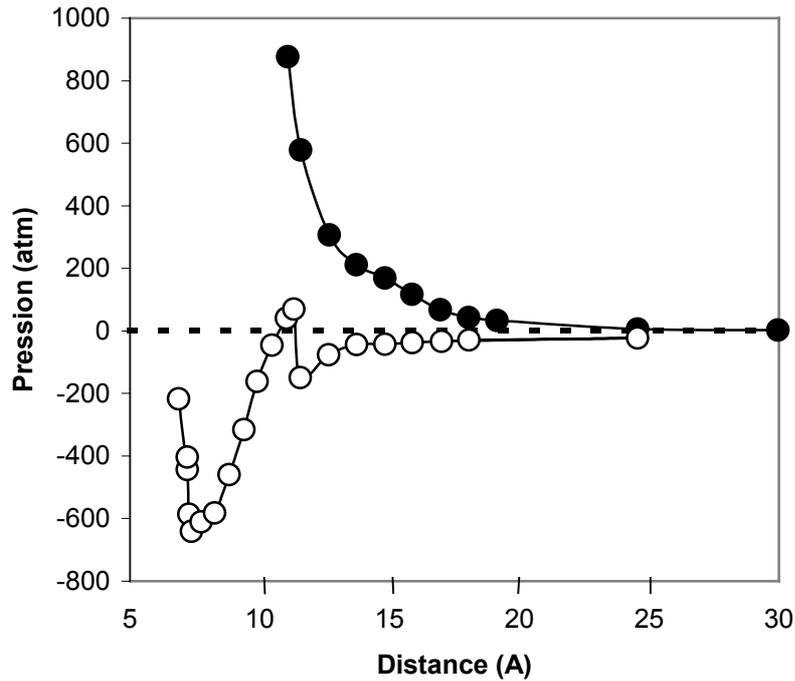
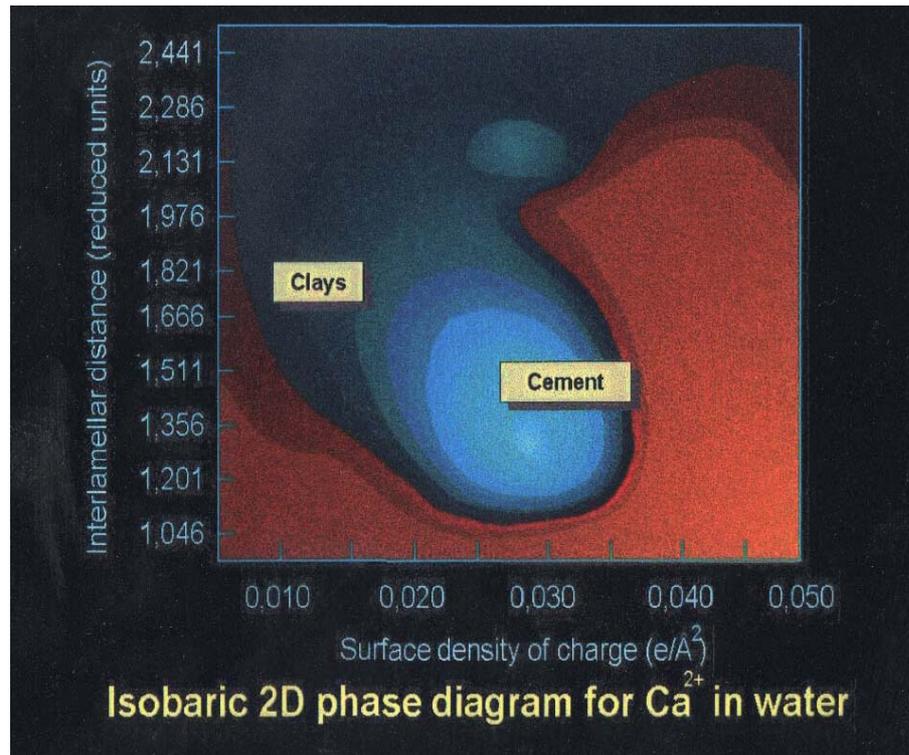


Figure I.16- Variation de la pression osmotique pour une Tobermorite calcique et sodique
[Delville et al., 1997]

En résumé, à température fixée, pour un type d'ions donné dans un solvant donné, Pellenq et Delville ont pu proposer un diagramme de phase 3D décrivant l'évolution de la pression en fonction de la distance interfeuillet et de la densité surfacique de charge. Dans le cas des calciums dans l'eau, le diagramme de phase est présenté dans la *figure I.17*.

Ce diagramme de phase lie la pression lamellaire à la densité de charge et à la distance normalisée entre les surfaces. Dans ce diagramme la pression est négative dans le cas d'un système cohésif (attractif) et les pressions sont positives dans le cas où le système est gonflant (répulsif). C'est pour des densités de charge voisines à celles des ciments que l'on observe les comportements les plus cohésifs, avec la présence de deux minima de pression : un premier, très profond à courte distance et un second, moins profond, à plus grande distance.



Pour prédire le comportement mécanique de l'interface des feuillets ainsi que les transitions successives entre le régime attractif et répulsif, on introduit les paramètres suivants :

$$\xi = \frac{|\sigma \cdot q| R}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad \text{Equation I.12}$$

σ est la densité de charge surfacique du feuillet, R est le rayon des ions lamellaires possédant la charge q et considérés comme des sphères dures. ξ est proportionnel au paramètre de couplage qui quantifie la portée de l'attraction électrostatique entre les feuillets et l'ion interlamellaire.

$$\eta = \frac{8\pi|\sigma|R^3}{3L|q|} \quad \text{Equation I.13}$$

η est la fraction volumique de l'ion confiné entre les feuillets, elle quantifie la portée de la force répulsive due au contact ion-ion. Les résultats de simulation numérique menée par Delville [Delville et Pellenq 2000] ont montré que la pression minimale est obtenue pour une valeur $L^* \sim 1.45$, L^* étant la distance interlamellaire réduite ($L^* = L/2R$). La première transition qui a lieu entre la répulsion entropique et l'attraction électrostatique a lieu à $L^* = 1.45$ et pour $\xi = 0.4 \pm 0.15$ et la deuxième transition, celle qui se passe entre l'attraction électrostatique et la répulsion due aux contact ion-ion a lieu à $L^* = 1.45$ et $\eta = 0.29 \pm 0.03$. On déduit alors la condition nécessaire pour l'existence d'un régime attractif à $L^* = 1.45$:

$$(0.45 \pm 0.15) \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}{|q| \cdot R} \leq |\sigma| \leq (0.10 \pm 0.01) \frac{|q|}{R^2} \quad \text{Equation I.14}$$

A ce stade là, on peut estimer que s'il existe un point de pression négative (inégalité I.14 vérifiée), le minimum de pression a lieu pour une fraction volumique de l'ion interlamellaire de l'ordre de $\eta^{\text{opt}} = (0.251 \pm 0.002)$ et qui correspond à une densité de charge optimale $|\sigma^{\text{opt}}| = (0.087 \pm 0.001)|q|/R^2$. La pression optimale est donc donnée par l'expression empirique suivante calibrée sur les résultats de simulation :

$$P^{\text{opt}} = -\frac{(\sigma^{\text{opt}})^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} + (7 \pm 3)\rho^0 kT \quad \text{Equation I.15}$$

ρ^0 est la densité de charge moyenne pour les ions confinés.

Dans le cas de la Tobermorite, pour une densité d'une charge/0.33 nm² la pression entre les feuillets est de 60 MPa (voir *figure I.16*) alors que le module de Young pour les hydrates mesuré expérimentalement à porosité capillaire nulle est estimé à 17 GPa [Boumiz et al., 1996]. Cette différence de valeurs nous incite donc à se poser la problématique de la limite de notre approche colloïdale (même en incluant les différentes corrélations).

2.3.2. Forces d'hydratation

Dans le modèle DLVO, l'eau est simplement considérée comme un milieu continu de constante diélectrique égale à celle de l'eau tri-dimensionnelle, sans aucune interaction spécifique avec la surface ou avec les ions. Or Pashley et Israelachvili ont montré que les molécules d'eau en interaction avec les molécules de surface et les ions, conduisent à l'existence d'une force répulsive de courte portée [**Pashley et al., 1984**].

Après avoir passé en revue les différentes forces passibles de rendre compte et d'expliquer le phénomène de cohésion entre les feuillets de C-S-H, la question qui se pose est la suivante : est ce que ce panel de forces peut expliquer le comportement contradictoire des argiles et des C-S-H en présence de l'eau : deux structures ayant la même constante de Hamaker, la première structure étant gonflante ou faiblement cohésive tandis que la deuxième est fortement cohésive ?

Si les forces de Van der Waals étaient responsables de la cohésion des feuillets de C-S-H alors tous les silicates diélectriques lamellaires et tous les matériaux divisés avec des tailles de particules et une morphologie similaires à celles des feuillets de C-S-H auraient un comportement cohésif au contact de l'eau proche de celui du ciment. La réalité est loin de conforter cette hypothèse.

Le cas des forces capillaires est plus subtil. A priori, le même argumentaire donné pour les forces de Van der Waals est applicable pour les forces capillaires. Tous les matériaux divisés avec une granulométrie fine compactés à une même porosité résiduelle comparable à celle d'un bloc de ciment durci, avec la même distribution de pores et en équilibre avec la même pression de vapeur d'eau, doivent posséder la même résistance mécanique. C'est le cas de certaines constructions à base de matériaux naturels compactés. Elles présentent des propriétés mécaniques et des durabilités comparables à celles du ciment mais il faut reconnaître que la durabilité de ce type de constructions dépend fortement des conditions climatiques. Dans le cas d'une humidité permanente, ces constructions sont rapidement dommageables. Ce comportement est prévisible vu que les forces capillaires disparaissent quand l'espace poral du matériau est saturé alors que le ciment durci conserve ses propriétés mécaniques de façon définitive contrairement à la suggestion d'Acker concernant le rôle joué par les forces capillaires dans le comportement mécanique [**Acker et al., 1997**]. Les forces

capillaires ne peuvent pas à elles seules donner une explication générale à la cohésion du ciment.

2.4. Conclusion

L'usage du ciment est d'une étrange facilité : son simple mélange avec de l'eau (et du gravier) permet d'obtenir un matériau possédant des propriétés de résistance mécanique et de durabilité remarquables. Et pourtant, aussi paradoxal que cela puisse paraître, les mécanismes qui régissent la prise du ciment, la structure des hydrates et les paramètres qui contrôlent la force de leurs liaisons ou de leurs textures ne sont pas maîtrisés. Le problème posé est celui de la nature des liaisons responsables de la cohésion des hydrates de ciment. On peut penser que l'obtention de la réponse représente une étape essentielle pour améliorer davantage les propriétés.

Dans la première partie de ce chapitre on a présenté d'une façon succincte le matériau "ciment", sa composition minéralogique, le mécanisme de l'hydratation et les produits issus de ce phénomène. La deuxième partie quant à elle, a été consacrée à la problématique de la cohésion dans le matériau. Il est apparu que le produit essentiel issu de l'hydratation et dont dépendent en grande partie les propriétés mécaniques est la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés). Les C-S-H sont des matériaux quasi-amorphes à grande échelle dont la composition et la structure sont difficiles à cerner. Cependant, de l'ensemble des travaux menés depuis des décennies pour découvrir leur structure, ressortent des caractéristiques sur lesquelles un consensus semble acquis : l'idée que les C-S-H possèdent une certaine organisation à l'échelle nanométrique est accréditée ainsi que la ressemblance structurale avec des silicates naturels (Tobermorite et/ou Jennite).

Il est donc clair que la compréhension du phénomène de la cohésion macroscopique du ciment passe forcément par une compréhension et une maîtrise de la structure et de la cohésion à l'échelle nanoscopique. Pour cela, la phase C-S-H ou plus précisément les CSH-T (les hydrates avec une structure analogue à celle de la Tobermorite) apparaissent comme un matériau modèle.

Références bibliographiques du Chapitre I

- Acker P., Baroghel-Bouny V., Garcia S., 1997.** *Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium*, A. Nonat.
- Boumiz A., Vernet C., Cohen Tenoudji F., 1996.** *Adv. Cem. Bas. Mat*, **3**, 94-106.
- Chapman., 1913.** *Phil. Mag*, **25**, 475.
- Claringbull G. F., Hey M. H., 1952.** *Mineral. Mag.* **29**, 960-962.
- Cong X., Kirkpatrick R. J., 1996.** *Adv. Cem. Bas. Mat*, **3**, 133-156.
- Cong X., Kirkpatrick R. J., 1996.** *J. Am. Ceram. Soc*, **79**, 1585-1592.
- Daimon M., Kondo R., 1974.** *Proceedings de la Conférence Internationale sur la Chimie des Ciments, Moscou.*
- Damidot D., Nonat A., Barret P., Bertrandie D., Zanni H., Rassem R., 1995.** *Adv. Cem. Res*, **7**, 77-85.
- Delville A., Lazlo P., 1989.** *New. J. Chem.*, **13**, 481-491.
- Delville A., Pellenq R. J. -M., 2000.** *Mol. Simul.*, **24**, 1-24.
- Delville A., Pellenq R. J. -M., Caillol J. M., 1997.** *J. Chem. Phys.*, **106**, 7275-7285.
- Derjaguin B. V., Landau L., 1941.** *Acta Physicochim, USSR*, **14**, 633-662.
- Diamond S., 1986.** *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brasil, Finep, **1**, 122-147.
- Feldman R. F., Sereda P. J., 1970.** *Engineering Journal*, **53**, 53-59.
- Fortune J.M., Coey J.M.D., 1983.** *Cem. Concr. Res*, **13**, 696-702.
- Gouy., 1910.** *J. Phys. Radium*, **9**, 457-468.
- Greenberg S. A., Chang T. N., Anderson E., 1960.** *J. Chem. Soc*, **64**, 1151-1157.
- Greenberg S.A., Chang T.N., 1965.** *J. Phys. Chem*, **69**.
- Grutzek M., Benesi A., Fanning B., 1989.** *J. Am. Ceram. Soc*, **72**, 665-668.
- Guldbrand L., Jonsson B., Wennerstrom H., Linse P., 1984.** *J. Chem. Phys*, **80**, 2221-2228.
- Israelachvili J., 1992.** *Intermolecular and surface forces*, 2nd Ed, Academic Press, San Diego, 450.
- Jennings H. M., 1986.** *J. Am. Ceram. Soc*, **69**, 614-618.
- Kirkpatrick R. J., Brown G. E., Xu N., Cong X., 1997.** *Adv. Cem. Bas. Mat*, **9**, 31-66.
- Kjellander R., Marcelja S., Pashley R. M., Quirk J.P., 1988.** *J. Phys. Chem*, **92**, 6489-6492.
- Kjellander R., Marcelja S., Quirk J. P., 1988.** *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 194-211.

Le Chatelier H., 1904. *Recherches Expérimentales sur la Constitution des Mortiers Hydrauliques*, Dunod, Paris, 196.

Lecoq X., 1993. Thèse de Doctorat, spécialité Chimie-Physique, Université de Dijon.

Lequeux N., Moreau A., Philippot S., 1999. *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 1299-1306.

Mc Connell J. D. C., 1954. *Mineral. Mag.*, **30**, 293-305.

Megaw H. D., Kelsey C. H., 1956. *Nature*, **177**, 390-391.

Ménétrier D., 1977. Thèse de Doctorat d'état, spécialité Chimie-Physique, Université de Dijon.

Mitsuda T., 1973. *Cem. Concr. Res.* **3**, 71-80.

Murdoch J., 1961. *Am. Mineral.* **46**, 245-247.

Nonat A., Mutin J. C., 1991. From hydration to setting, in Proceedings of the international RILEM Workshop : *Hydration and Setting of Cements*, Dijon, France, 110-116.

Pashley R. M., Israelachvili J., 1984. *J. Colloid Interface Science*, **97**, 446-455.

Pellenq R. J. -M., Caillol J. M., Delville A., 1997. *J. Phys. Chem.*, **101**, 8584-8594.

Pellenq R. J. -M., Delville A., Van Damme H., 1997. *In characterisation of porous solids IV*, McEnaney B., Rouquerol T.J., Rodriguez-Reinoso J., Sing F., Unger K.K. Eds., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 596-603.

Powers T. C., Brunauer T. L., 1948. *Research Laboratories of the Portland Cement Association, Bull.* **22**.

Sereda P. J., Feldman R. F., Ramachandran V. S., 1980. *7^{ème} Congrès International de Chimie du Ciment*, **1**, Rapports Principaux, Paris.

Sierra R., 1982. *Bulletin de Liaison LPC*, **117**, 77-81.

Soroka I., Sereda P. J., 1968. *Symposium International sur la Chimie du Ciment*, Tokyo, Suppl. Paper III-4, 67-73.

Stade H., Wieker W., 1980. *Zeitschrift fur Anorganische allegemeine Chemie*, **466**, 55-70.

Steinour H. H., 1954. *in 3rd ISCC*, 261.

Stephens J. D., Bray E., 1973. *Mineral. Record.* **4**, 67-72.

Sweet J. M., 1961. *Mineral. Mag.* **32**, 745-753.

Taylor H. F. W., 1950. *J. Chem. Soc.*, **314**, 3682-3690.

Taylor H. F. W., 1986. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 464-467.

Taylor H. F. W., 1997. *Cement Chemistry*, 2^{ème} edition, Edition Thomas Telford, Londres

Vernet C., Cadoret G., 1992. *in Les B.H.P., caractéristiques, durabilité, applications. Presses de l'E.N.P.C, Paris*, 115-128.

Verwey E. J., Overbeek J. Th. G., 1948. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 205.

Yu P., Kirkpatrick R. J., Poe B., Mc Millan P., Cong X., 1999. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3, 742-748.

Chapitre II : La synthèse des C-S-H Tobermoritiques

Le silicate de calcium hydraté (produit majoritaire de l'hydratation du ciment anhydre) est le matériau sur lequel se sont concentrées la plupart des études sur le ciment. La synthèse de matériaux "modèles" a connu un engouement tel que les techniques de synthèse diffèrent d'une équipe de recherche à une autre, d'où la multitude des résultats concernant la caractérisation des C-S-H de synthèse. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les principaux modes de synthèse de ces hydrates. Nous décrirons également la méthode que nous avons adoptée au laboratoire. Les résultats d'une première caractérisation des différentes synthèses par diffraction des rayons X et microscopie électronique par transmission seront présentés afin de préciser les caractéristiques structurales du matériau sur lequel nous allons travailler.

1. Protocole de synthèse

1.1. Différentes méthodes

Il existe trois voies de synthèse dans la littérature relative aux méthodes de synthèse des C-S-H. Dans ce qui va suivre, on va désigner les C-S-H de synthèse par CSH-T (silicates de calcium hydratés de type Tobermorite) :

Synthèse directe : La première synthèse de Tobermorite 14 Å a été effectuée par Kalousek [Kalousek et Roy 1957]. Elle consiste à mélanger chaux, silice et eau déionisée avec un rapport E/S (eau/solide) défini, sous des conditions thermales particulières et pendant un certain laps de temps fixé la plupart du temps de façon arbitraire. Le mélange est ensuite rincé, filtré et stocké. Les paramètres critiques lors d'une synthèse par voie directe (hydrothermale) de la synthèse des CSH-T sont donc le rapport E/C, la température, la durée des synthèses et le rapport C/S. Ces paramètres varient d'un auteur à un autre suivant le mode opératoire appliqué. Ainsi le rapport E/C varie de 10 à 40, la température à laquelle s'effectue

la synthèse peut varier de 25°C à 200°C et le temps de réaction de quelques heures à 2 ans [Lequeux et *al.*, 1999 ; Cong et Kirkpatrick 1996 ; Nocufi 1997 ; Richardson et Groves 1993]. Certaines études introduisent un système d'agitation permanente ou périodique durant la période de la synthèse mais il n'existe pas de preuves tangibles de l'influence de l'agitation mécanique sur les caractéristiques texturales et thermodynamiques des C-S-H synthétisés.

Synthèse par précipitation : La méthode consiste à faire précipiter la phase C-S-H à partir d'un mélange de métasilicate de sodium, NaOH, CaCl₂ avec de l'eau déionisée. Le mélange est ensuite rincé avec de l'eau déionisée et séché à l'acétone et à l'éther [Lequeux et *al.*, 1999]. Ce type de synthèse permet en principe d'incorporer des ions alcalins dans le produit final dans le but d'étudier les possibilités d'insertion dans le composé et les éventuels changements dans les propriétés texturales et thermodynamiques.

Synthèse par broyage : C'est une synthèse peu utilisée, apparue récemment. Elle consiste à piler le mélange de chaux et de silice dans un mortier puis de le soumettre à un broyage mécanique à l'aide de billes en acier de tailles différentes. Ce type de traitement permet d'effectuer un broyage très fin et rapide de l'échantillon. La durée du broyage varie de 15 mn à 10 heures [Guomin et *al.*, 1997]. Cette méthode permet de synthétiser différents types d'hydrates de silicates en jouant sur les paramètres critiques de cette voie de synthèse, en l'occurrence le temps de broyage et la quantité d'eau. La Tobermorite a été obtenue avec un temps de broyage de 3h avec un rapport molaire E/C de 0.8 et un rapport C/S de 1. Le matériau final obtenu est une Tobermorite synthétique moins cristallisée que celle obtenue par voie hydrothermale directe.

1.2. Mode opératoire développé dans cette étude

Le protocole de synthèse que nous avons adopté s'inspire en grande partie de la synthèse hydrothermale. En effet, on pourrait qualifier la méthode employée par une "synthèse douce" car elle a lieu dans des conditions moins agressives que celles décrites précédemment. Le principe est de faire réagir CaO avec SiO₂. Le CaO est obtenu après calcination à 1100°C pendant 2 heures du CaCO₃ (Aldrich).

Le gel de silice SiO_2 est obtenu par déshydratation de l'acide silicique à 150°C pendant 6 heures pour éliminer les éventuels composés volatils présents dans le produit de départ. Le rapport eau/solide (E/S) a été fixé à 20. Nous avons réalisé des synthèses à différents rapports Ca/Si : 0.7, 0.9, 1 et 1.2 (valeurs prises *in-situ*). Cette gamme de valeurs des rapports C/S a été choisie dans le but de synthétiser de la Tobermorite 14 Å lamellaire. On utilise l'eau déionisée chauffée jusqu'à ébullition pour éviter la carbonatation qui joue un rôle primordial dans la structure des chaînes de silicates (voir Chapitre IV). Les suspensions aqueuses sont mises dans des pots en plastique étanches et placées dans un bain-marie à 60°C (d'où le nom de synthèse par chimie douce) couplé à un dispositif d'agitation permanente latérale (voir *figure II.1*) pendant une période de 100 jours. Les produits finaux sont ensuite filtrés et stockés dans des dessiccateurs à 10 % d'humidité relative.



Figure II.1- Bain Marie à agitation permanente

2. Caractérisation des synthèses

2.1. Silicates de calcium hydratés

Après une période de 100 jours, les échantillons ont été caractérisés par analyse chimique, Diffraction des rayons X et Microscopie Electronique par Transmission. Le *tableau II-1* donne les résultats de l'analyse chimique et la correspondance entre les rapports initiaux Ca/Si (calculés *in-situ*) et les rapports finaux.

Ca/Si initial	Ca/Si final
0.7	0.69
0.9	0.86
1	1.01
1.2	1.1

Tableau II.1- Comparaison entre les rapports C/S in-situ et les rapports finaux

Les rapports Ca/Si calculés des synthèses correspondent parfaitement avec les valeurs *in-situ* déterminés par analyse chimique. La caractérisation par diffraction des rayons X effectuée sur un appareillage INEL avec une source Molybdène ($\lambda=0.70926 \text{ \AA}$) et sur des poudres disposées dans des capillaires de 0.5 mm de diamètre montre que la cristallinité et l'organisation des matériaux synthétisés varient en fonction des rapports Ca/Si. En premier lieu, on s'intéresse à la valeur de la distance interfeuillet qui caractérise la Tobermorite. Les CSH-T avec un rapport Ca/Si différent de la valeur 0.9 sont des matériaux amorphes ne présentant pas d'organisation à grande échelle (*figure II-3*). Le rapport Ca/Si de 0.9 est le matériau le plus organisé, il présente un pic de diffraction caractéristique d'une structure lamellaire ($d_{002} = 14.4 \text{ \AA}$) (*figure II-4*). La synthèse avec un rapport Ca/Si=1 présente une structure moins organisée que la précédente avec une distance interfeuillet de **10.4 Å** (*figure II-5*). La dernière synthèse (Ca/Si=1.2) présente une organisation relativement proche de celle des CSH-T avec un rapport Ca/Si=0.9 mais avec une distance interfeuillet de **11.2 Å** (*figure II-6*). Le *tableau II-2* donne les valeurs de la distance interfeuillet en fonction du rapport Ca/Si.

Ca/Si	d_{002}
0.7	Amorphe
0.9	14.43Å
1	10.43Å
1.2	11.21Å

Tableau II.2- Valeur de d_{002} en fonction du rapport C/S

Dorénavant, les synthèses seront indexées selon la valeur de leurs distances interfeuillet : ainsi une synthèse de CSH-T qui possède une distance d_{002} de 14 Å sera appelée Tobermorite 14 Å ou phase 14 Å. La stabilité du système CaO-SiO₂-H₂O a été largement étudiée depuis les premières synthèses de la Tobermorite 14 Å. C'est un système assez complexe avec la présence de plus de 30 phases stables ou métastables avec des multitudes d'échelles d'organisation. La phase qui représente le degré de cristallinité le plus élevé est la Tobermorite 14 Å (difficile à synthétiser) et la plupart des auteurs avancent l'idée que cette synthèse est possible dans un domaine de rapports Ca/Si assez restreint (entre 0.8 et 1). Shaw [Shaw et al., 2000] a établi un diagramme de stabilité des phases présentes dans le système CaO-SiO₂-H₂O en fonction des conditions de synthèse et a limité la présence de la Tobermorite 14 Å qu'il assimile à la phase C-S-H(I) à un domaine de Ca/Si entre 0.8 et 1 dans le cas d'une synthèse hydrothermale avec des températures inférieures à 60°C (voir figure II-7). Ces résultats sont en accord avec Glasser [Glasser et al., 2003] qui a montré que le domaine d'existence de la phase Tobermorite 14 Å persiste pour des valeurs de Ca/Si entre 0.8 et 1 à 55°C pour des échantillons âgés de 2 ans.

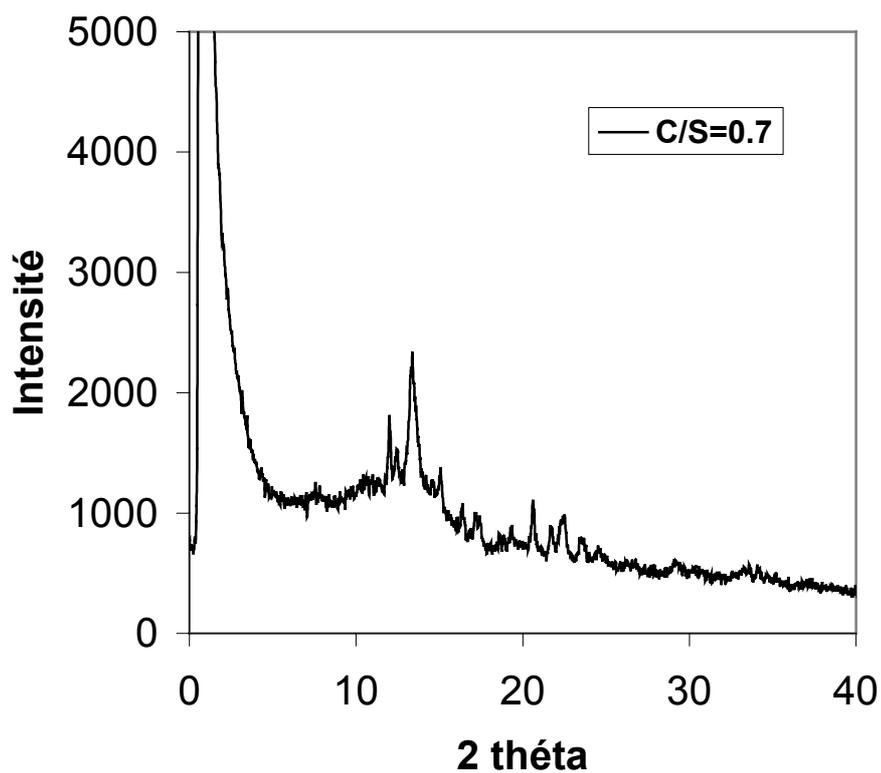


Figure II.3- Diffractogramme de C-S-H C/S=0.7

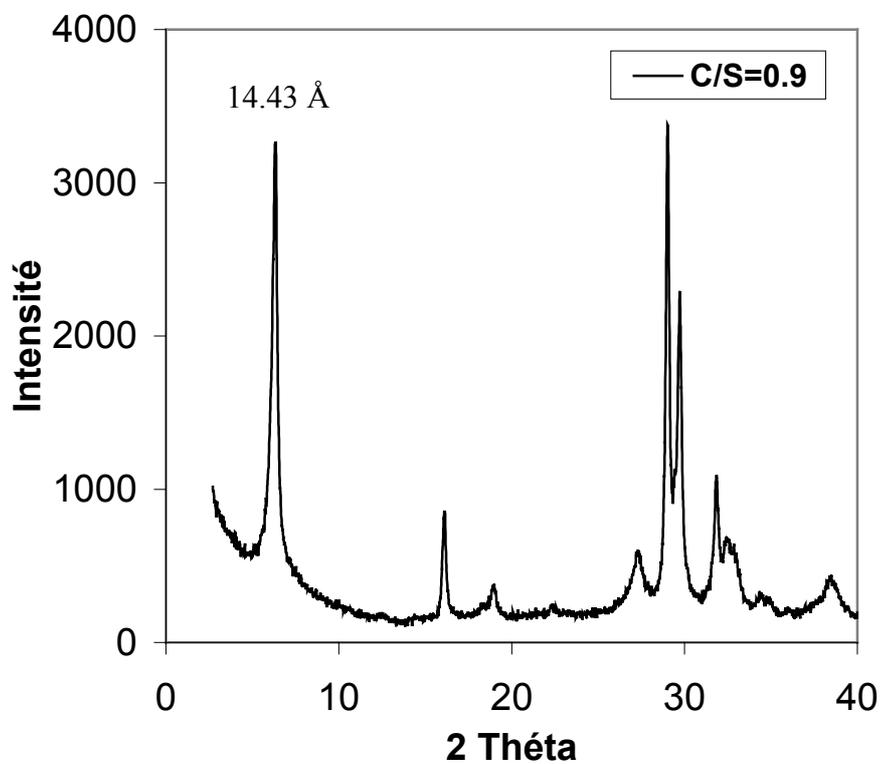


Figure II.4- Diffractogramme de C-S-H C/S=0.9

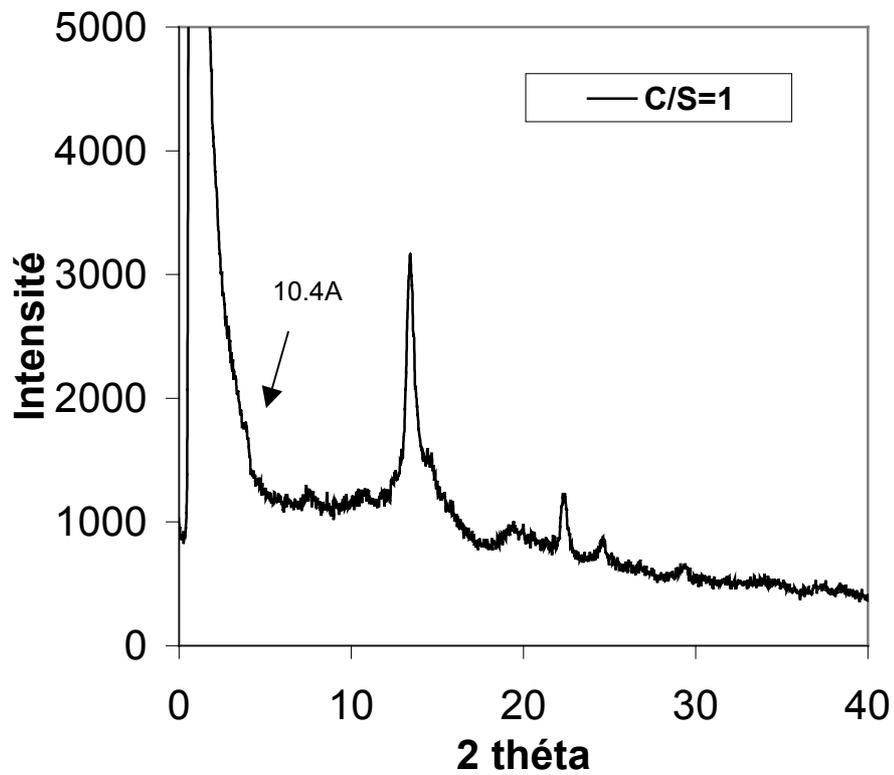


Figure II.5- Diffractogramme de C-S-H C/S=0.9

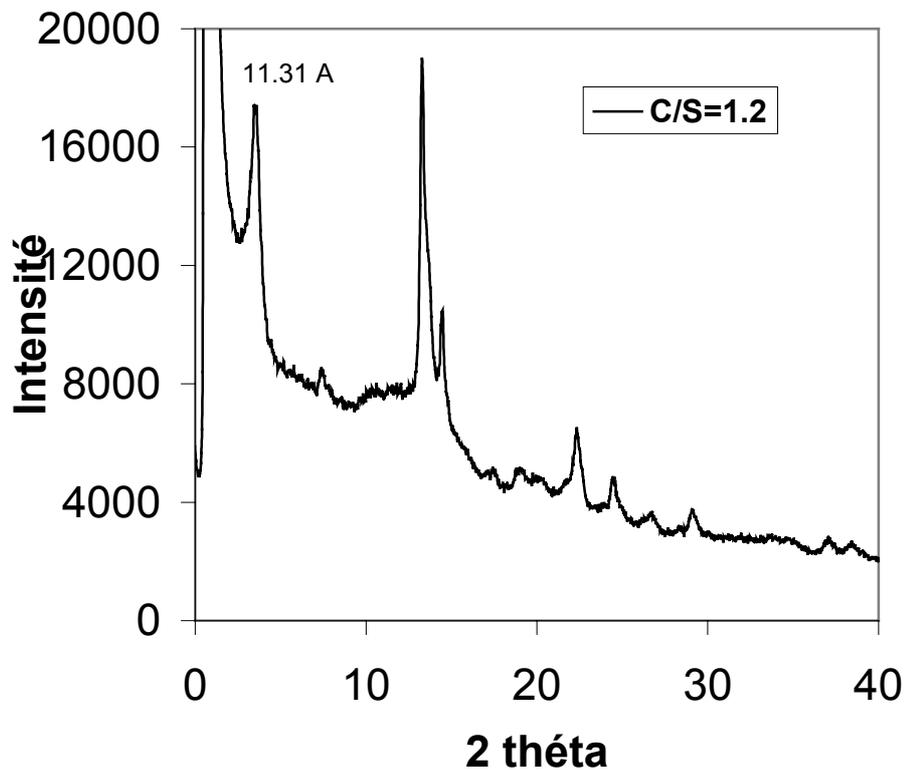
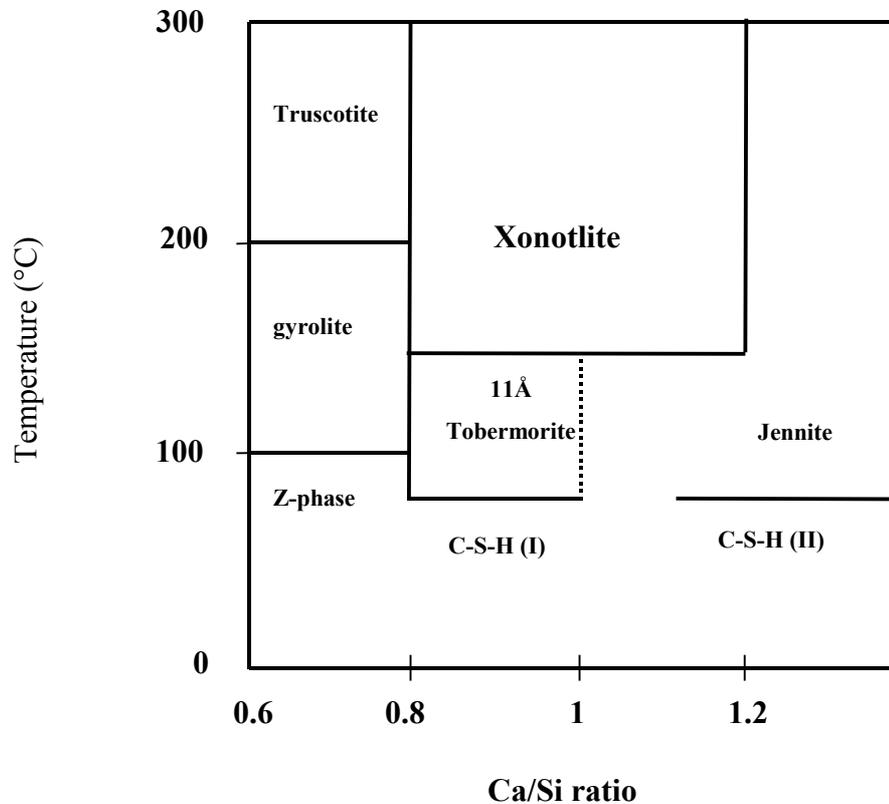


Figure II.6- Diffractogramme de C-S-H C/S=1.2

Ces deux exemples corroborent les résultats obtenus par Hara [Hara *et al.*, 1978] qui a synthétisé la Tobermorite 14 Å par voie hydrothermale à 60°C pour des rapports de Ca/Si de 0.8, 0.9 et 1.



Les valeurs des distances d_{002} obtenues dans nos synthèses sont en bon accord avec le diagramme montré ci-dessus (*figure II.7*). La phase C-S-H (I) est la phase prédominante pour des rapports Ca/Si inférieurs à 1 et serait analogue à la Tobermorite naturelle, tandis que la phase C-S-H (II) est présente dans les synthèses ayant des rapports Ca/Si supérieurs à 1 et serait analogue à la Tobermorite et/ou la Jennite. Si ce diagramme est établi à l'équilibre, alors il ne rend pas compte de la phase Tobermorite 9 Å qui est observée par déshydratation de la forme 11 Å (voir ci-après). Le diagramme de Shaw [Shaw *et al.*, 2000] est donc probablement établi pour des conditions d'équilibre non maîtrisées : exemple de Feylessoufi [Feylessoufi *et al.*, 1997] qui a obtenu la Xonotlite par chauffage flash (conditions hors équilibre).

Les observations morphologiques ont été effectuées sur un appareillage de microscopie Philips CM20 équipé d'une caméra et qui peut être utilisé sous une tension maximale de 200 kV. Les échantillons sont préparés par inclusion. En effet, la première étape consiste à mélanger une goutte de la dispersion aqueuse de la Tobermorite préalablement homogénéisée aux ultrasons et la déposer sur un film de Mylar (Polyéthylène Terephthalate). Cette procédure est utilisée pour obtenir un dépôt orienté. Après séchage de la préparation et évaporation de l'eau, le dépôt est enrobé dans une résine et découpé ensuite par microtomie. La résine est utilisée pour la conservation et le maintien de l'échantillon.

La morphologie des C-S-H de synthèse a été largement étudiée par Microscopie électronique par Transmission. Viehland [Viehland et al., 1996, 1997] a montré la coexistence de deux profils morphologiques dans la Tobermorite 14 Å de synthèse (voie hydrothermale). Une région amorphe formée de domaines d'une taille de $0.4 \mu\text{m} \times 0.05 \mu\text{m}$ caractérisés par un ordre à courte portée (de l'ordre de 10 Å). La seconde région est nanocristalline et isotrope avec un ordre à moyenne portée (de l'ordre de 50 Å). Henderson [Henderson et Bailey 1988] a évoqué la présence de feuillets d'une épaisseur de 10 Å qui s'étendent à courte portée (20 Å). L'idée du caractère lamellaire a été établie depuis les premiers travaux de caractérisation concernant la Tobermorite naturelle ou de synthèse mais jamais une visualisation directe de la structure et de l'empilement des feuillets n'a été établie. Le profil morphologique des CSH-T synthétiques peut différer d'une synthèse à une autre et même pour des rapports Ca/Si identiques. En effet, les photos de microscopie électronique à transmission présentées ci-dessous concernent des synthèses par voie hydrothermale et pour un rapport Ca/Si = 0.9. La *figure II-8* présente un cliché de MET pour une synthèse à C/S=0.9, elle montre un profil dispersé des feuillets. La présence de paquets de feuillets (10 au maximum) est mise en évidence ainsi que quelques feuillets isolés noyés dans la matrice. L'organisation se fait à grande échelle ($> 5000 \text{ \AA}$) contrairement à ce qui a été annoncé dans les résultats de Viehland et Henderson. La *figure II-9* (droite) montre la coexistence de deux phases dans la structure : une phase formée de plaquettes enchevêtrées dans des feuillets partiellement ou totalement détruits tandis que la *figure II-9* (gauche) montre une organisation planaire à très grande échelle. Les feuillets observés gardent une orientation quasi-parfaite au delà de 10000 \AA . Le dernier profil mis en évidence, de loin le plus impressionnant, concerne des CSH-T avec un rapport C/S de 0.9 : il montre des paquets de feuillets beaucoup plus conséquents que ceux observés auparavant avec un profil exclusivement composé de feuillets denses. On a mis en évidence des régions entières composées de feuillets solidaires et dont les

dimensions avoisinent celles d'un monocristal (700 nm x 1000 nm) (voir *figure II-11*). Les feuillets peuvent avoir des orientations différentes : elles peuvent être courbes créant ainsi des porosités intra-feuillet (*figure II-10*). Les feuillets observés présentent parfois une certaine flexibilité tout en gardant une orientation et une distance interfeuillet quasi identique.

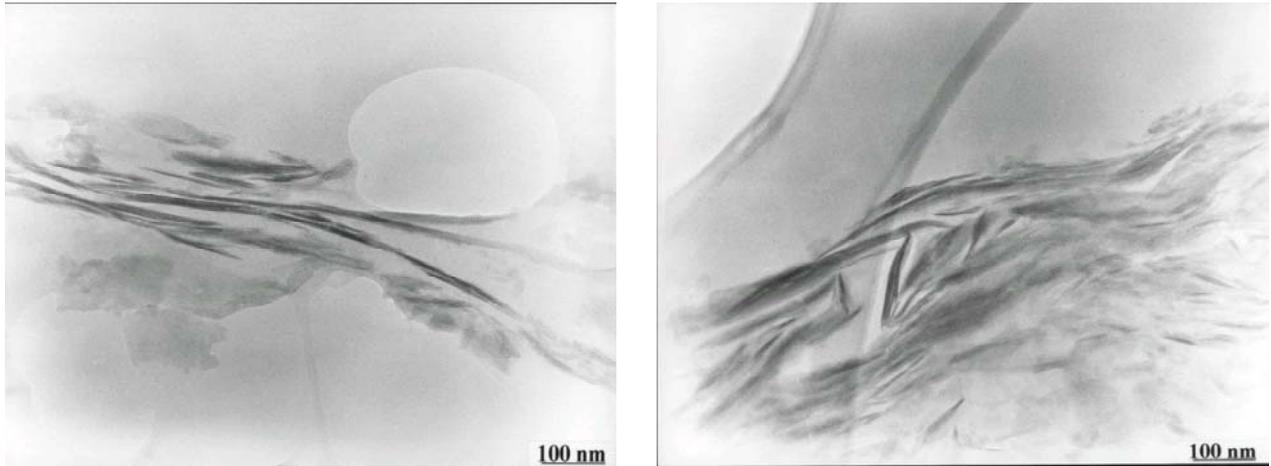
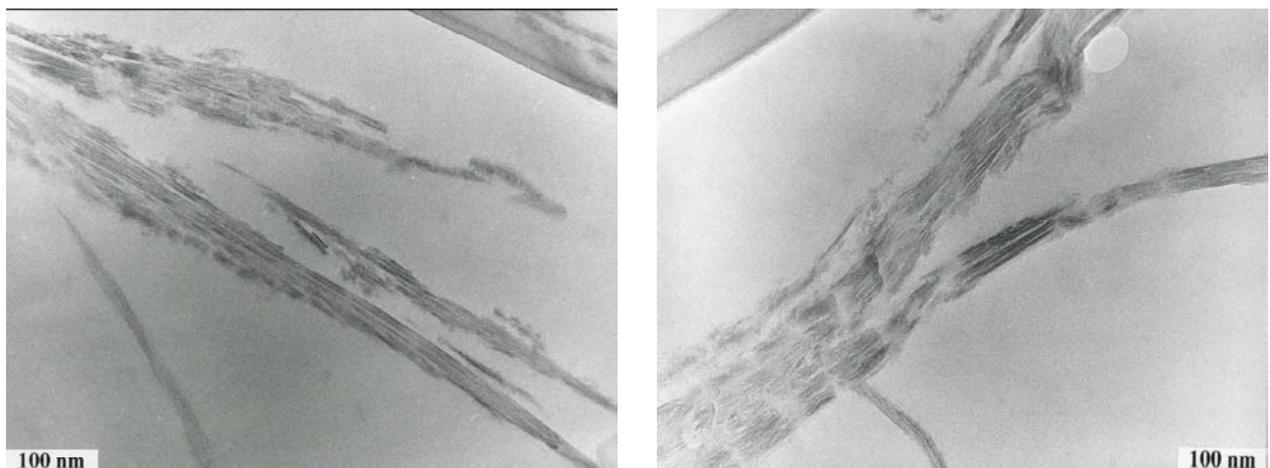


Figure II.8- Clichés MET (C/S=0.9)



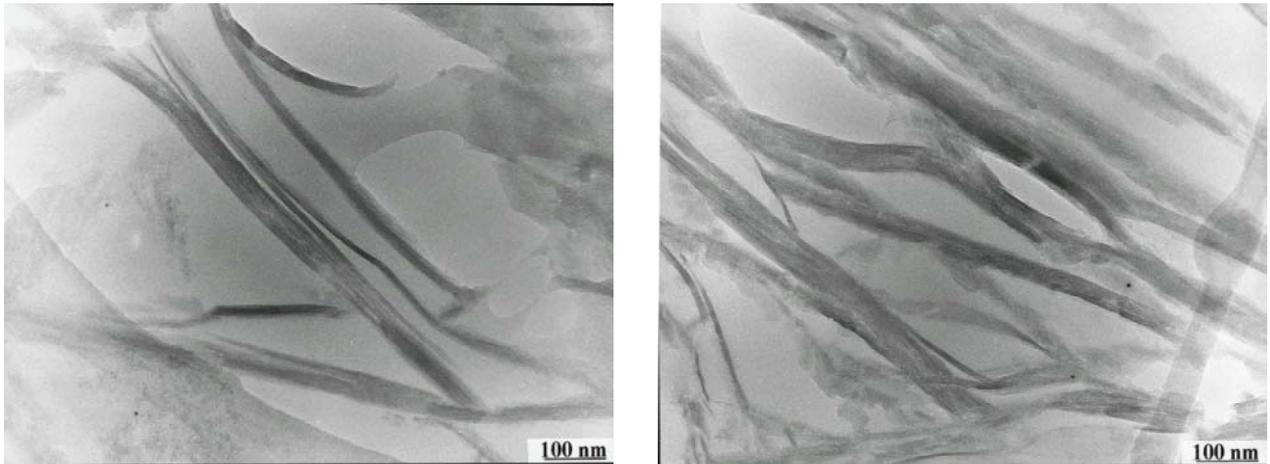


Figure II.10- Clichés MET (C/S=0.9)

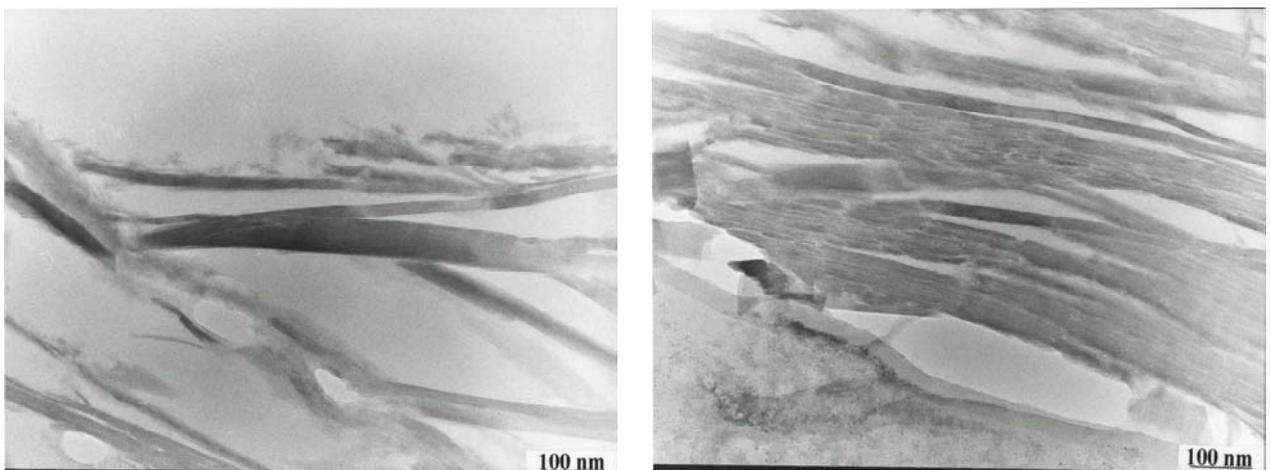


Figure II.11- Clichés MET (C/S=0.9)

Les photos montrées plus haut représentent la première visualisation directe de la structure des CSH-T de synthèse. En effet, on est en présence d'une structure lamellaire avec une organisation à très longue portée conformément aux résultats obtenus par DRX. La distance interfeuille est de 11 Å environ. La différence observée entre la valeur de la distance d_{002} initiale (14 Å) et celle mesurée à partir de la diffraction des électrons (11 Å) est due au processus d'échange d'eau durant la préparation de l'échantillon. L'obtention de telles photos présente énormément de difficultés. En effet, le matériau ne possédant pas une grande stabilité

sous le faisceau incident, il s'altère jusqu'à destruction partielle ou totale de l'organisation lamellaire. Les feuillets ne restent stables sous le faisceau que quelques secondes et le choix se pose toujours entre faire un cliché de microscopie ou un cliché de diffraction des électrons mais jamais les deux sur une même région.

Un zoom a été effectué sur les clichés de microscopie électronique par transmission montrés auparavant pour mettre en évidence les aspects morphologiques mentionnés plus haut. En effet, la *figure II.12* montre la coexistence de deux profils : les plaquettes et les feuillets. La *figure II-13* montre la propriété de flexibilité des feuillets tout en gardant l'orientation et l'espace interfeuillelet intacts tandis que les deux dernières photos (*figure II.14*) montrent les énormes paquets de feuillets signe d'une organisation à très grande échelle de cette structure, on pourrait même avancer dans ce cas l'idée de feuillets "infinis". La particularité de ces synthèses est que les feuillets possèdent une organisation à très grande échelle tout en gardant une distance interfeuillelet ($\sim 11 \text{ \AA}$) constante même dans le cas d'une interpénétration des feuillets ou de feuillets courbes.

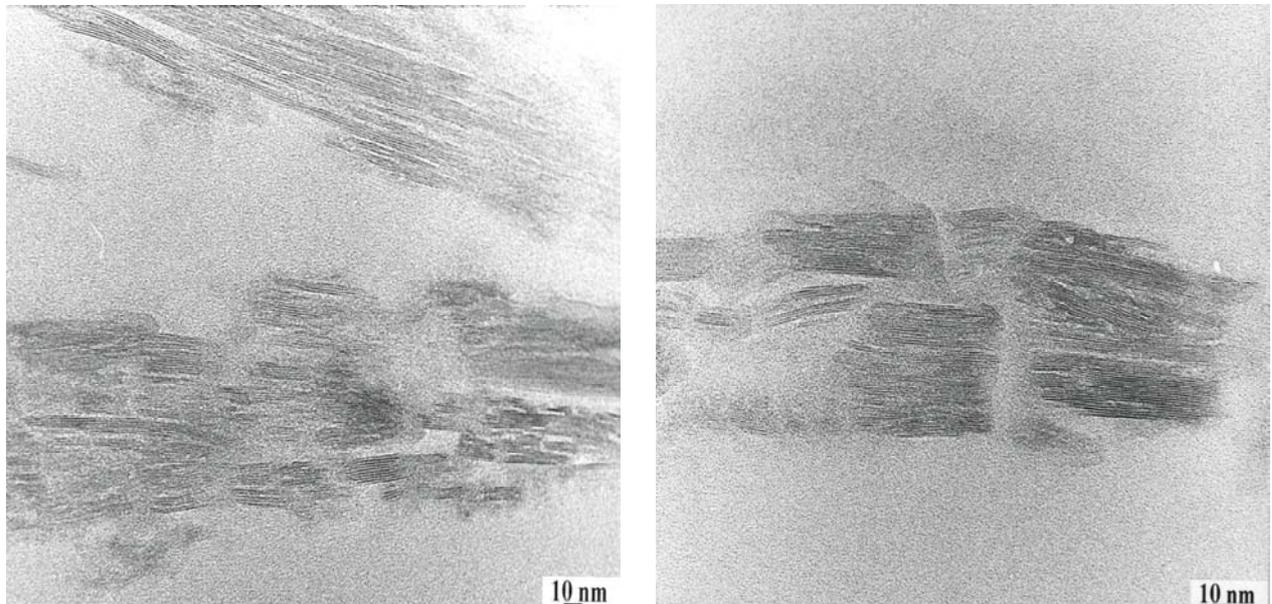


Figure II.12- Clichés MET (C/S=0.9)

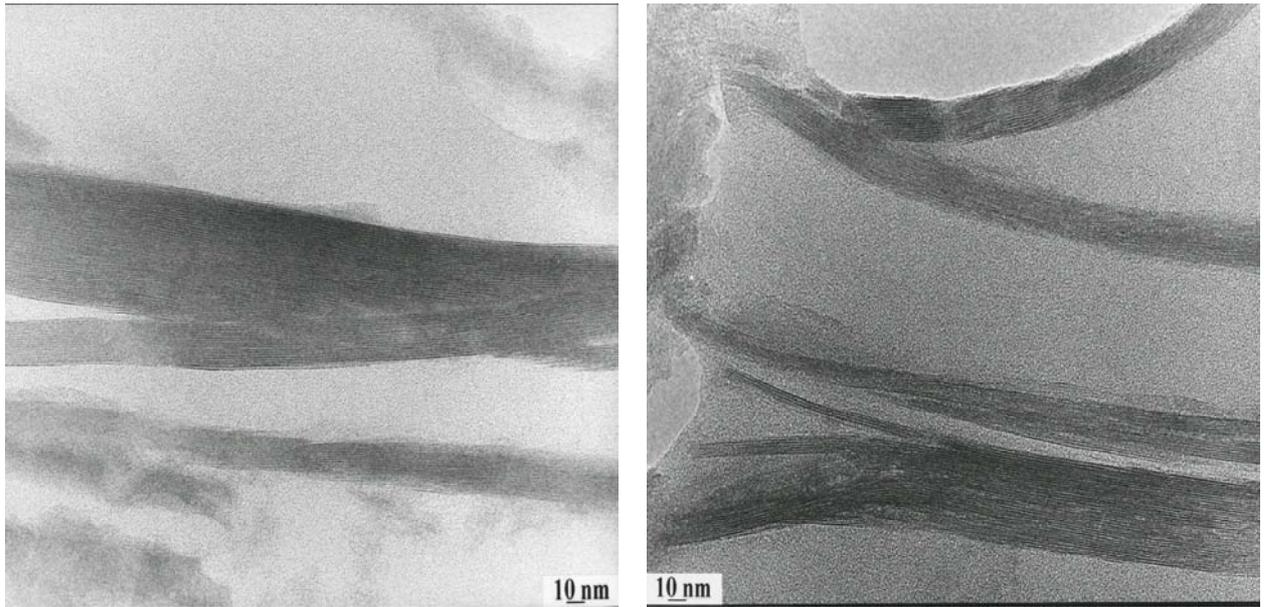


Figure II.13- Clichés MET (C/S=0.9)

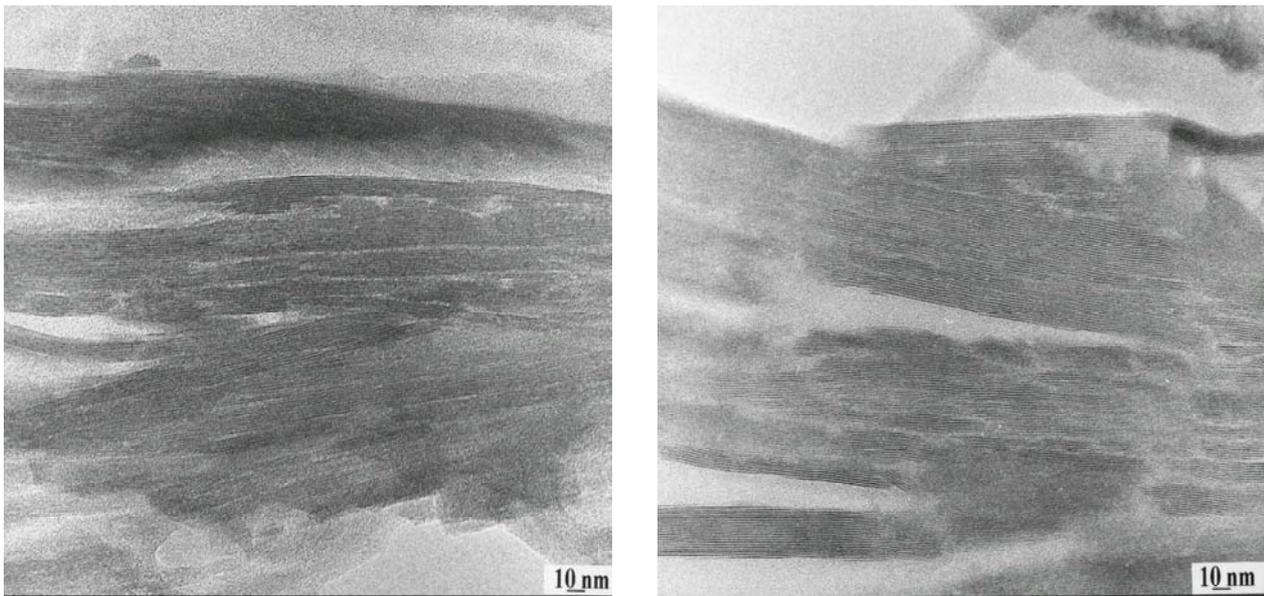


Figure II.14- Clichés MET (C/S=0.9)

3. C-S-H : une structure lamellaire

La microscopie électronique par transmission a montré une visualisation directe et particulièrement claire de la structure lamellaire des C-S-H. L'agencement des feuillets varie d'une synthèse à une autre mais il est clair à présent que les lamelles n'existent que pour des rapports voisins d'un rapport C/S=0.9.

3.1. Structure d'Hamid

Il existe trois polytypes de Tobermorite, caractérisés par leur degré d'hydratation et donc par la taille de leur espace interfeuille (14, 11 et 9 Å). Seule la structure de la Tobermorite-11 Å a pu être résolue par diffraction des rayons X à partir d'un monocristal par Hamid [Hamid 1981]. En effet, la structure se compose de chaînes infinies de $\text{Si}_3(\text{O}/\text{OH})_9$ parallèlement à l'axe b, décalées d'une distance b/2 et reliées par des atomes de calcium formant un plan (figure II-15). Les atomes de calcium de ce plan, notés Ca(1), Ca(2), Ca(3) et Ca(4), sont coordonnés à sept atomes d'oxygène : quatre atomes d'oxygène coplanaires, deux oxygènes au-dessus ou en dessous du plan, formant un dôme, et le dernier oxygène au-dessous ou en dessus du plan, formant une pyramide tétragonale.

L'interfeuille de la Tobermorite comporte aussi des atomes de calcium et la coordination de Ca(5) et Ca(6) est similaire. Chaque tétraèdre de silicium SiO_4^{4-} partage deux de ses oxygènes avec les atomes de silicium voisins, formant ainsi une chaîne silicatée. Ces tétraèdres sont notés Q_2 (nomenclature RMN). Ils constituent par ailleurs un enchaînement à trois unités qui correspond au motif de répétition de la structure ou "dreierketten" d'une longueur dans la direction b de 7.4 Å [Hamid 1981]. En effet, sur trois tétraèdres Q_2 , deux partagent leurs deux atomes d'oxygène restants avec un calcium plan. Le dernier dit tétraèdre "pontant" (Q_{2p}), possède quant à lui deux atomes d'oxygène non partagés.

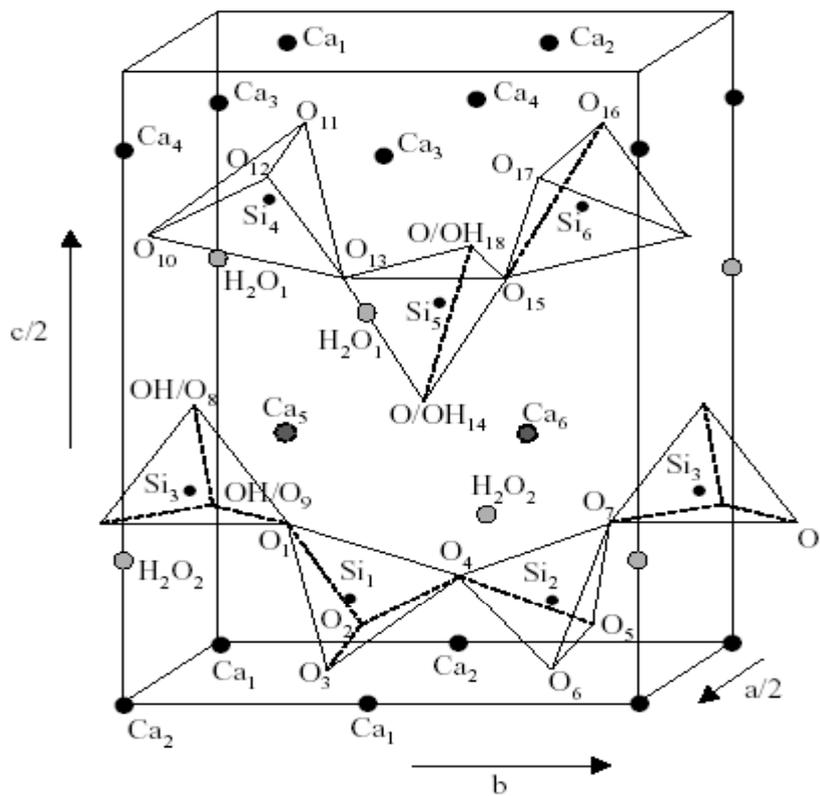
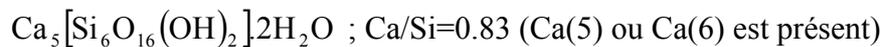


Figure II.15- Vue tridimensionnelle de la structure de la Tobermorite. Les paramètres de maille sont $a/2=5.58 \text{ \AA}$, $b=7.39 \text{ \AA}$ et $c/2=11.38 \text{ \AA}$. Les atomes de Calcium (en gris) sont distribués statistiquement [Hamid 1981]

La présence des atomes de calcium Ca(5) et Ca(6) dans l'interfeuillet de la Tobermorite est statistique et il est alors possible d'écrire différentes formules pour la Tobermorite selon l'occupation de l'interfeuillet et donc de son rapport molaire Ca/Si :



$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}]2\text{H}_2\text{O} ; \text{Ca/Si}=1$ (Ca(5) et Ca(6) sont présents simultanément, ce qui ne se produit que dans les cristaux de synthèse). La Tobermorite 14 \AA qui est apparentée au C-S-H correspond à la formule $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]8\text{H}_2\text{O}$ et où l'interfeuillet contient plus de molécules d'eau.

Dans la nomenclature de la résonance magnétique nucléaire (RMN), les tétraèdres de silice SiO_4 constituent une unité élémentaire de la structure silicatée. Ces unités structurales peuvent se connecter de diverses manières (*figure II-16*).

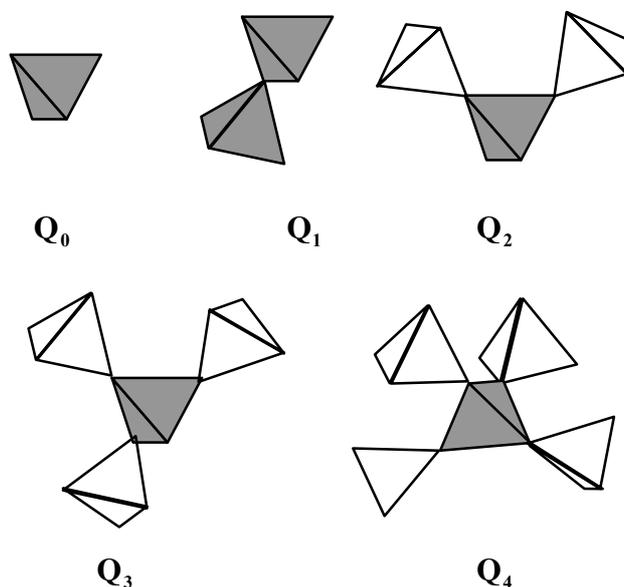


Figure II.16- Les différentes connections entre les tétraèdres SiO_4

Les tétraèdres isolés, monomères, sont appelés Q_0 , les tétraèdres connectés à un seul tétraèdre Q_1 , les tétraèdres à l'intérieur d'une chaîne sont des Q_2 , les tétraèdres qui partagent trois sommets avec d'autres tétraèdres sont des Q_3 . Enfin ceux qui sont liés à quatre autres tétraèdres sont des Q_4 . Lippmaa [**Lippmaa et al., 1980**] a établi la relation entre les déplacements chimiques observés en RMN du ^{29}Si et le degré de condensation des tétraèdres SiO_4 . Le *tableau II-3* résume cette relation :

Degré de connectivité	Déplacement chimique
Q_0	[-66, -74 ppm]
Q_1	[-77, -82 ppm]
Q_2	[-85, -89 ppm]
Q_3	[-95, -100 ppm]
Q_4	[-103, -115 ppm]

Tableau II.3- Relation entre le degré de connectivité et le déplacement chimique des SiO_4

Le passage d'une forme à l'autre de la Tobermorite 14, 11 ou 9 Å s'effectue lors du traitement thermique (voir chapitre III). Il existe deux types de Tobermorite ou plus exactement deux comportements distincts vis-à-vis de la température : la Tobermorite dite normale qui donne lieu à une diminution de l'espace interfeuillelet de 11 Å à 9 Å lors d'un traitement thermique et une Tobermorite dite anormale qui, elle, ne change pas d'espace interfeuillelet lors du chauffage [Mitsuda et Taylor 1978] à une température supérieure à 150°C et dont l'origine serait selon Mitsuda, la présence de ponts chimiques entre les tétraèdres.

3.2. Structure de Merlino

En 1999, Merlino [Merlino et al., 1999] a proposé une structure innovante pour la Tobermorite 11 Å (figure II-19). Il se base sur la même structure que celle décrite par Hamid avec l'introduction d'une variante : la présence des chaînes de wollastonite (liaisons interfeuillelets entre les tétraèdres SiO_4) dans la Tobermorite 11 Å même pour la structure dite normale. Ce caractère structural est contradictoire avec l'idée dominante qui stipule que seule la Tobermorite 11 Å anormale possède de telles chaînes expliquant son comportement anormal vis-à-vis de la température. La présence de liaisons entre les plans des chaînes de silicates induit la création de cavités analogues à celles présentes dans les zéolites, les ions calcium viendraient s'insérer dans ces cavités (appelés canaux zéolithiques) avec une occupation partielle ou totale des sites cristallographiques. Chaque ion serait lié à 3 molécules d'eau qui disparaissent lors de la déshydratation de la structure.

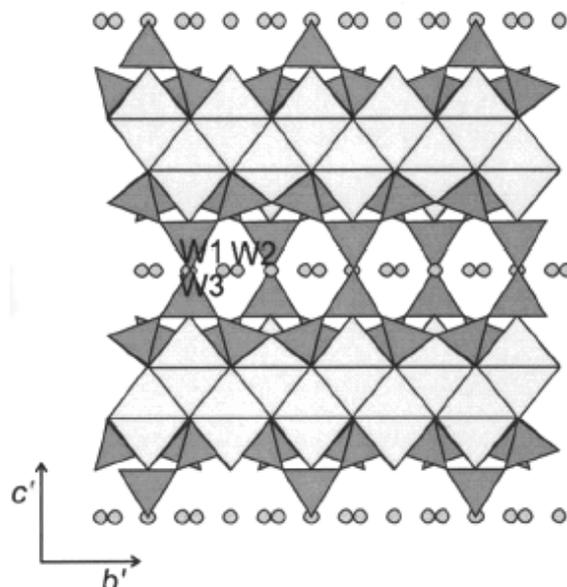
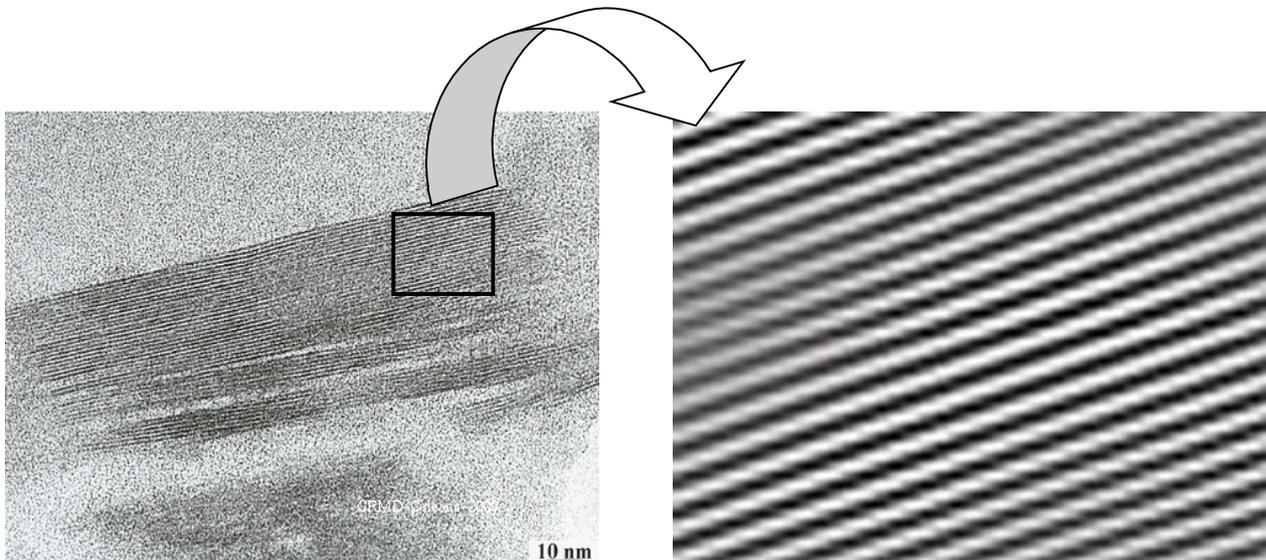


Figure II.19- Structure de la Tobermorite 11 Å [Merlino et al., 1999]

4. Résolution atomique

La *figure II-20* (gauche) représente un cliché de microscopie électronique à transmission d'un C-S-H avec un rapport Ca/Si de 0.9.



La *figure II-20* (droite) a été obtenue après application d'une opération d'analyse d'image sur le cliché de microscopie électronique à transmission. La procédure s'effectue en trois étapes : (i) on calcule la transformée de Fourier 2D du cliché original. (ii) on applique un masque au centre du réseau réciproque-image dans le but d'éliminer la contribution des vecteurs d'onde à grande distance. Ceci permet d'homogénéiser l'image en terme de niveau de gris pour se défaire des problèmes liés à la non-constance de l'épaisseur de l'échantillon. (iii) on calcule ensuite la transformée de Fourier inverse tout en conservant le masque appliqué au départ. La région zoomée montre l'alignement des chaînes de silicates dans la structure des C-S-H. On peut considérer cette photo comme étant la première visualisation dans l'espace direct des chaînes de silicates dans la Tobermorite. Les ondulations dans la *figure II-20* montrent la répétition d'un motif structural des chaînes de silicates qui ressemble fortement au "*dreierketten*" décrit par Hamid [Hamid 1981].

La distance du motif calculée à partir des clichés traités par analyse d'image est de 7.30 Å, une valeur en très bon accord avec celle mesurée à partir des résultats de diffraction

des rayons X donnés par Hamid (7.4 Å) (voir *figure II.21*). Cette distance peut également être attribuée à la distance entre deux piliers de la structure de Merlino.

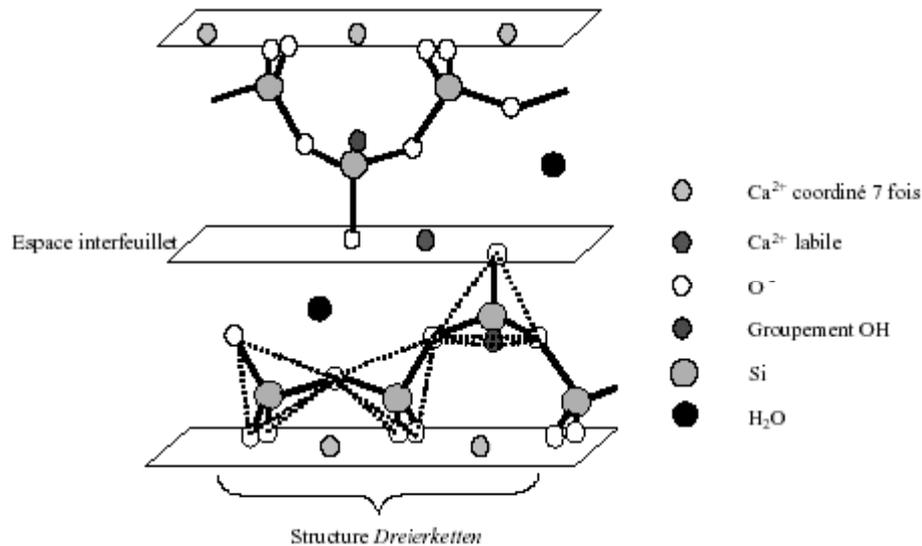


Figure II.21- Schématisation des feuillets et du motif dreierketten

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le protocole adopté pour synthétiser des C-S-H avec différents rapports Ca/Si. La caractérisation des échantillons a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques. La diffraction des rayons X a montré que les produits de rapports C/S égaux à 0.9, 1 et 1.2 sont relativement structurés et présentent un ordre à longue portée. Le rapport qui donne la meilleure cristallinité (C/S=0.9) conduit à une raie caractéristique (d_{002}) à 14.4 Å (distance interfoliaire). La synthèse avec un rapport Ca/Si = 0.9 est assimilable à un matériau naturel : la Tobermorite qui se distingue par l'existence de trois polytypes caractérisés par la valeur de l'espace interfeuillelet (14 Å, 11 Å et 9 Å). La caractérisation par microscopie électronique par transmission à haute résolution a montré, et ce pour la première fois, le caractère lamellaire et feuilleté de la structure. Les clichés de microscopie ont montré aussi une structure possédant une organisation à très grande échelle (> 10000 Å) et dont les feuillets conservent une orientation unique avec des distances interfeuillelet entre 10 et 12 Å. Le traitement par analyse d'images d'un cliché de microscopie a rendu possible la visualisation

des chaînes de silicates qui structurent les C-S-H ainsi que le motif structural constitué de trois tétraèdres (*dreierketten*) qui possède une distance de 7.4 Å, une valeur qui est en très bon accord avec les résultats de DRX.

Références bibliographiques du Chapitre II

- Cong X., Kirkpatrick R. J., 1996. *Adv. Cem. Bas. Mat*, **3**, 144-156.**
- Feylessoufi A., Crespin M., Dion P., Bergaya F., Van Damme H., Richard P, 1997. *Adv. Cem. Bas. Mat*, **6**, 21-27.**
- Glasser F. P., Hong S.-Y., 2003. *Cem. Conc. Res*, **33**,271-279.**
- Guomin M., Saito F., Hanada M., 1997. *Powder Technology*, **93**, 77-81.**
- Hamid S.A., 1981. *Zeitschrift fur kristallographie*, **154**, 189-198.**
- Hara N., Chan C. F., Mitsuda T., 1978. *Cem. Conc. Res*, **8**, 113-116.**
- Henderson E., Bailey J. E., 1988. *J. Mat. Sci*, **23**, 501-508.**
- Kalousek G. L., Roy R., 1957. *J. Am. Ceram. Soc*, **40**, 236-239.**
- Lequeux N., Moreau A., Philippot S., 1999. *J. Am. Ceram. Soc*, **8**, 1299-1306.**
- Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A. -R., 1980. *J. Am. Chem. Soc*, **102**, 4889-93.**
- Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T., 1999. *American Mineralogist*, **84**, 1613-1621.**
- Mitsuda T., Taylor H. F. W., 1978. *Mineralogical magazine*, **42**, 229-235.**
- Nocufi-Wzelik W., 1997. *Cem. Conc. Res*, **27**, 83-92.**
- Richardson I. G., Groves G. W., 1993. *J. Mater. Sci*, **28**, 265-277.**
- Shaw S., Clark S. M., Henderson C. M. B., 2000. *Chemical Geology*, **167**, 129-140.**
- Viehland D., Xu Z., 1996. *Phys. Rev. Let*, **77**, 952-955.**
- Viehland D., Yuan L. J., Xu Z., 1997. *J. Am. Ceram. Soc*, **80**, 3021-3028.**

Chapitre III : La déshydratation/réhydratation des C-S-H synthétiques tobermoritiques

Nous avons vu dans le chapitre II que la structure de la Tobermorite naturelle 11 Å selon Hamid [Hamid 1981], est composée de feuillets d'oxydes de calcium sur lesquels viennent se greffer des chaînes de silicates hydroxylées infinies. Ces chaînes sont constituées d'un motif élémentaire appelé "*dreierketten*" (semblable à celui présent dans la wollastonite) composé de trois tétraèdres de SiO₄ : 2 liés au plan de calcium et un troisième appelé tétraèdre pontant. Les chaînes de silicates sont alignées parallèlement à l'axe cristallographique b. Les feuillets sont empilés le long de l'axe c ; des ions Ca²⁺ et des molécules d'eau sont présents dans l'espace interfeuille. Lors d'un traitement thermique au delà de 300°C, l'espace basal de la Tobermorite normale diminue de 11.3 Å à 9.3 Å. C'est le résultat de la perte d'eau interfoliaire qui donne la Riversideite [Mitsuda et Taylor 1978]. On note qu'une des variétés de la Tobermorite naturelle (Plombierite) possède environ 8 molécules d'eau et un espace interfeuille de 14 Å. Une autre forme de la Tobermorite 11.3 Å est qualifiée d'anormale en raison de l'invariance de l'espace basal en fonction de la déshydratation (absence de contraction de l'espace interfeuille) même pour des températures avoisinant 800°C [Mitsuda et Taylor 1978]. Ces derniers ont suggéré que cette particularité structurale est due aux liaisons interfeuille qui se forment entre les chaînes parallèles grâce aux tétraèdres pontants (chaînes doubles). Hoffman [Hoffman et Armbruster 1997] a suggéré que la clinotobermorite pouvait contenir des unités de chaînes doubles. On notera que Wieker [Wieker et al., 1982] et Komarneni [Komarneni et al., 1985] ont observé la présence de sites Q₃ par spectroscopie ²⁹Si RMN pour certains échantillons de Tobermorite 11 Å de synthèse attribués à l'existence de ces ponts.

Ce chapitre est consacré à l'étude des processus de déshydratation et de réhydratation de nos structures de C-S-H synthétiques, deux phénomènes liés au comportement de l'eau confinée dans l'espace interfoliaire. Les paramètres pertinents, suivis dans les deux cas, sont la distance interlamellaire d₀₀₂ et l'énergie d'activation apparente.

1. Le phénomène de déshydratation

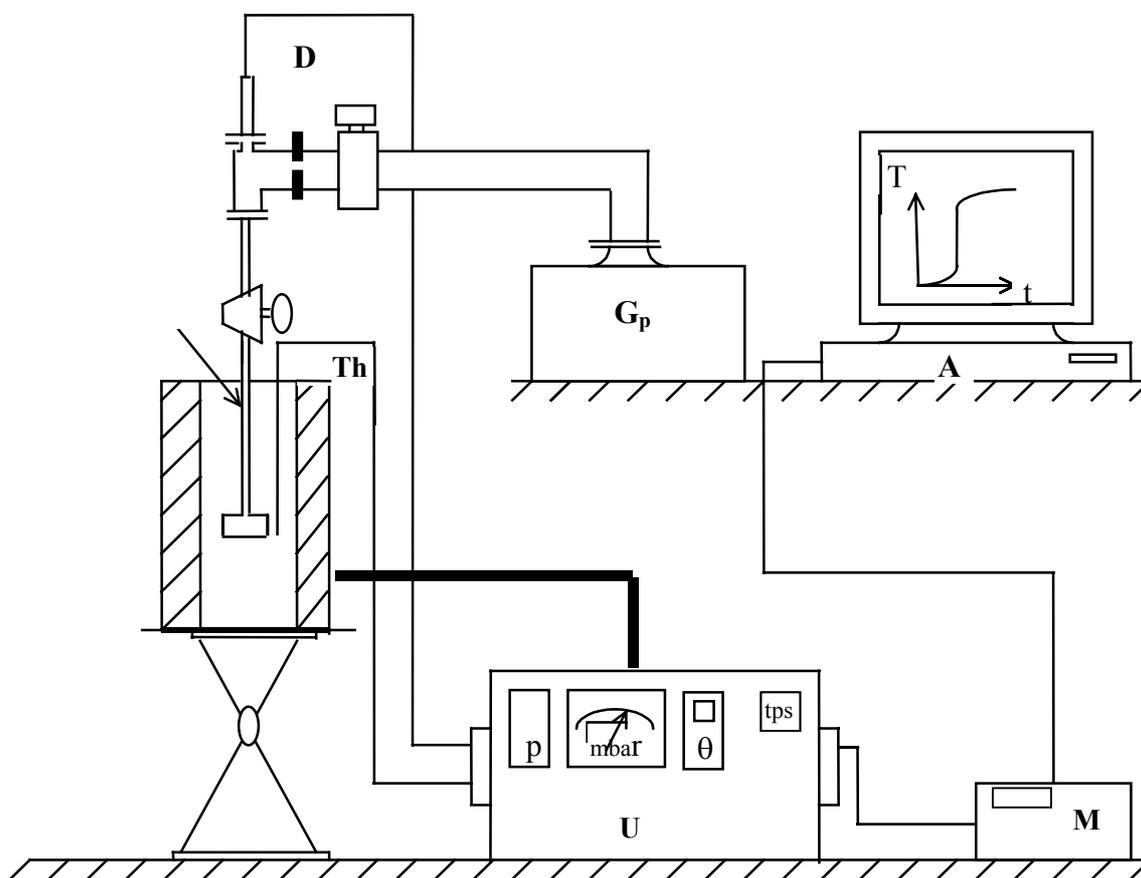
Il existe donc trois polytypes structuraux connus de la Tobermorite correspondant chacun à une valeur de la distance interlamellaire [Taylor 1986] : (i) la Tobermorite 14 Å, matériau rare dans le milieu naturel et difficile à synthétiser (nous n'avons observé cette phase que pour des rapports C/S proches de 0.9). (ii) la Tobermorite 11 Å, la phase la plus fréquemment rencontrée dans la nature et la plus facile à synthétiser avec une cristallinité et des paramètres structuraux qui dépendent fortement de la méthode adoptée lors de la synthèse. Cette phase est obtenue pour des rapports de C/S supérieurs à 1 ou inférieurs à 0.8 et après traitement thermique de la phase 14 Å (C/S=0.9). La phase 9 Å est obtenue en chauffant à 250°C la phase 11 Å dite normale (la phase anormale étant obtenue pour des rapports C/S inférieurs à 0.8). Le processus de déshydratation est étudié ici en mettant à contribution deux méthodes différentes appelées dans le contexte de ce travail : déshydratation *ex-situ* et déshydratation *in-situ*.

1.1. Déshydratation *ex-situ*

a. Principe de l'expérience

L'expérience consiste à faire subir un traitement thermique à un échantillon de CSH-T de synthèse et à étudier le comportement de la structure en déterminant sa distance basale par diffraction des rayons X (DRX). On utilise un diffractomètre INEL avec une source Molybdène ($\lambda=0.70926\text{\AA}$). Le traitement thermique est effectué indépendamment de la diffraction des rayons X sans mise à l'air de l'échantillon, c'est pour cette raison que la méthode a été nommée *ex-situ*. On utilise l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) [Rouquerol 1989] pour effectuer le traitement thermique. Les techniques d'analyse thermique conventionnelles permettant d'étudier la décomposition thermique d'un solide et donnant naissance à une ou plusieurs espèces gazeuses, présentent toutes le même inconvénient : la variation de la température, imposée indépendamment de l'évolution de l'échantillon, engendre des gradients de température et de pression incontrôlés au sein de ce dernier pouvant conduire à une détérioration de l'échantillon ou un changement de phase. D'autre part, les pressions partielles des gaz intervenants lors de ces réactions hétérogènes ont une grande

influence sur le comportement cinétique ; il est donc intéressant, même si on ne connaît pas exactement la valeur de la pression au sein de l'échantillon, de la maintenir constante en tout point tout au long de la thermolyse. C'est ce que permet de réaliser l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) (*figure III.1*) en imposant des conditions de quasi-équilibre.



Le principe général d'un appareillage ATVC consiste à asservir le chauffage de l'échantillon à l'évolution d'une grandeur physique et non pas à un programme de température préétabli. Cette grandeur peut être le flux thermique dégagé par l'échantillon (calorimétrie), la vitesse de variation de masse (gravimétrie), ou comme c'est le cas pour l'appareillage utilisé, le flux gazeux permanent. Dans ce montage, (*figure III.1*) l'ampoule de silice contenant l'échantillon est séparée du groupe de pompage par un diaphragme (D) qui limite le flux gazeux afin de maintenir d'une part, un vide suffisant côté pompe ($<10^{-4}$ mbar) considéré comme constant, et d'autre part une pression comprise entre 10^{-2} mbar et 10 mbar côté échantillon ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar dans notre expérience).

Si la composition de la phase gazeuse reste constante et, si la pression totale au dessus de l'échantillon est maintenue constante au cours de la thermolyse, alors le flux gazeux à travers le diaphragme, proportionnel à l'écart entre les pressions amont et aval, sera constant. D'un point de vue pratique (voir *figure III.1*), la pression est maintenue constante en asservissant le chauffage du four au signal délivré par une jauge de type Pirani (P) ; c'est alors la température (mesurée par le thermocouple T_h) nécessaire au maintien de cette pression constante qui est enregistrée en fonction du temps. L'analyse thermique à vitesse contrôlée diffère des autres méthodes d'analyse thermique par sa flexibilité. En effet, on peut modifier les paramètres indépendamment, il est donc possible de :

(i) modifier la vitesse en conservant la même pression de décomposition soit en changeant la masse de l'échantillon, soit en jouant sur l'ouverture du diaphragme (il suffit d'interposer entre l'échantillon et la jauge de pression un diaphragme étalonné de manière à permettre une conservation de la pression au dessus de l'échantillon tout en modifiant la pression de régulation donc le flux gazeux).

(ii) modifier la pression au dessus de l'échantillon ; sans changer la vitesse de décomposition en interposant un diaphragme supplémentaire entre l'échantillon et la jauge de pression pour augmenter la pression au dessus de l'échantillon, il suffit de maintenir la même pression de régulation pour conserver la même vitesse. Cette technique permet de garder la valeur de la pression résiduelle issue de la déshydratation constante tout le long du traitement thermique. Ceci permet d'avoir des états de surface reproductibles lors du chauffage. L'ATVC est donc une étape fondamentale dans la préparation des échantillons en vue d'une étude d'adsorption isotherme par exemple. Badens [Badens *et al.*, 1998] a démontré la dépendance de la nature du phénomène de déshydratation d'un solide poreux par ATVC avec la pression de référence imposée au système. Ainsi, le gypse montre une seule étape de transformation à basse pression de référence (1 et 500 Pa) liée à la déshydratation alors qu'il existe deux étapes de transformation à pression de référence élevée (900 Pa) relatives à une déshydratation combinée à une transformation structurale.

L'ATVC permet de mener une étude cinétique intégrant le principe vu précédemment : à savoir la possibilité d'un traitement thermique en gardant une pression résiduelle constante. On peut alors définir pour chaque transformation un degré d'avancement α [Bordère *et al.*, 1990]. Cet indice varie entre la valeur zéro et 1, la valeur zéro correspond à un temps t_i qui est celui du début de la réaction tandis que la valeur 1 correspond à t_f qui est celui de fin de la

réaction. Les deux paramètres t_i et t_f sont déterminés à partir de la courbe de déshydratation. La vitesse de réaction lors de la décomposition thermique étant constante (principe même de l'ATVC), on peut alors écrire :

$$\alpha = \frac{t - t_i}{t_f - t_i} \quad \text{Equation III.1}$$

A partir du degré d'avancement α et en prenant en compte une pesée au temps initial t_i et une pesée au temps final t_f , il est possible d'exprimer l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Le taux de réaction est relié directement au degré de transformation à travers la fonction $F(\alpha)$ qui dépend du mécanisme réactionnel par l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(\alpha) = \text{Cste} \quad \text{Equation III.2}$$

Les courbes expérimentales α en fonction de la température sont exploitées supposant une loi d'Arrhenius pour chaque étape de la transformation cinétique :

$$K(T) = A \exp(-E/RT) \quad \text{Equation III.3}$$

Où E est l'énergie d'activation molaire apparente, R la constante des gaz parfaits et T la température. Il faut noter que les différents paramètres (A et E) sont déterminés pour chaque étape de transformation cinétique correspondant à un domaine de température.

Sharp [Sharp et al., 1966] a proposé différentes fonctions mathématiques afin de rendre compte de la plupart des mécanismes cinétiques (*tableau III.1*). Ces courbes théoriques se classent en trois groupes de mécanismes :

Les mécanismes de nucléation et de croissance de grains de matière (notés A2 et A3 respectivement) sont représentés dans la *figure III.2.a*.

Les mécanismes de diffusion notés D1, D2, D3 et D4 sont représentés dans la *figure III.2.b*. Ces courbes caractéristiques à l'exception du mécanisme D1 possèdent un point d'inflexion. D1 est le mécanisme de diffusion unidimensionnel, D2 est le mécanisme de diffusion bidimensionnel et D3 et D4 sont des mécanismes de diffusion tridimensionnels.

Les mécanismes de contraction surfacique et volumique (R2 et R3) et le mécanisme cinétique d'ordre 1 présentent la même forme graphique avec absence de minimum ou de point de d'inflexion (*figure III.2.c*).

Mécanisme cinétique	Symbole	$f(\alpha)$
Mécanisme ordre zéro	R1	1
Contraction 2D	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
Contraction 3D	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$
Mécanisme ordre 1	F1	$(1-\alpha)$
Nucléation 2D	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucléation 3D	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Diffusion 1D	D1	$1/2\alpha$
Diffusion 2D	D2	$1/- \ln(1-\alpha)$
Diffusion 3D	D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$
Diffusion 3D	D4	$\frac{3}{2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]}$

Tableau III.1- Fonctions des principaux mécanismes cinétiques hétérogènes [Bordère et al., 1990]

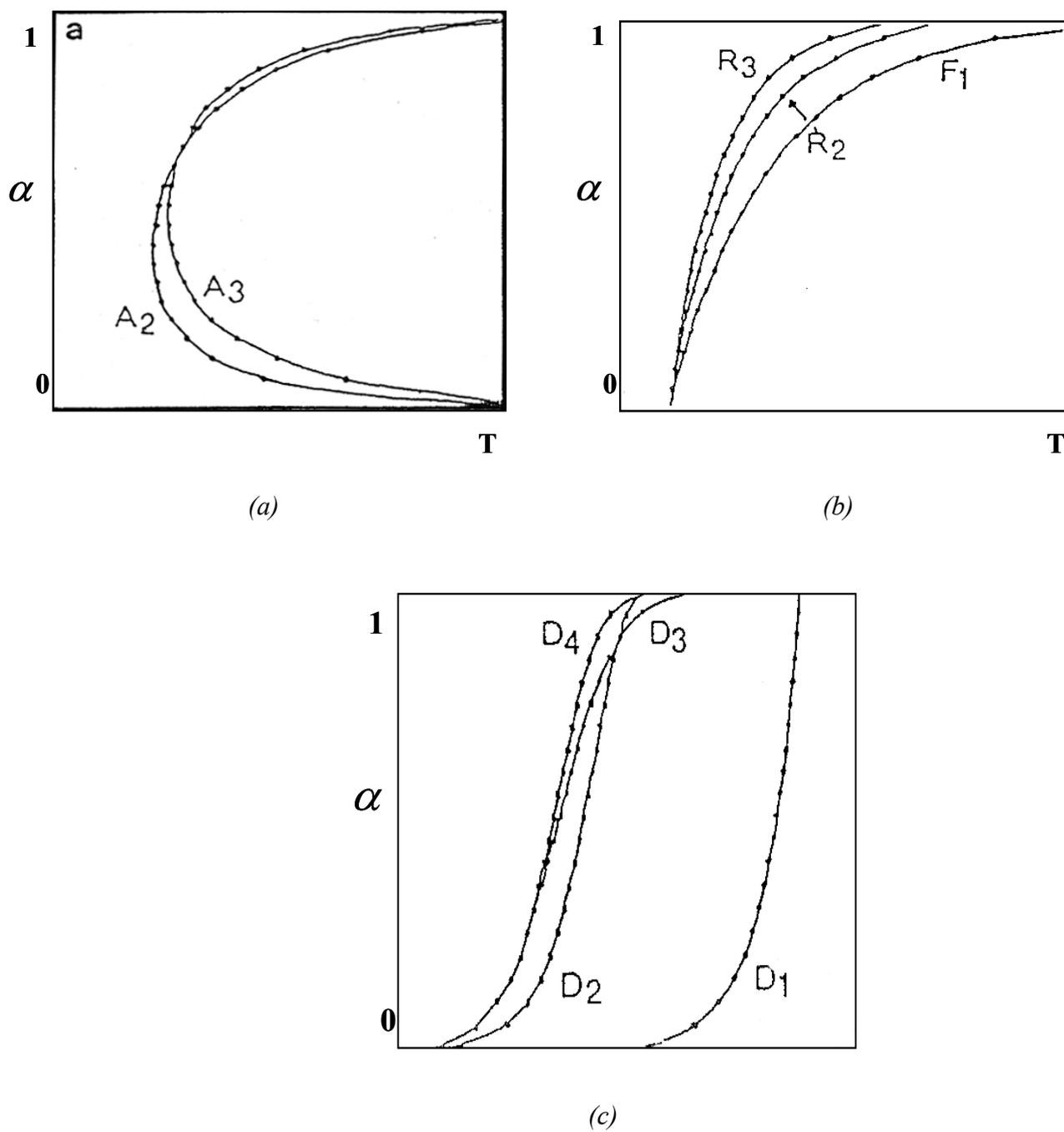


Figure III.2- Courbes théoriques des différents mécanismes cinétiques

L'approche que nous avons développée pour déterminer le ou les mécanisme(s) cinétique(s) est directement inspirée de celle de Sharp [Sharp et al., 1969]. Cette méthode consiste à tracer $\text{Ln}\left(\frac{d\alpha/dt}{F(\alpha)}\right)$ en fonction de $1/T$ pour différentes fonctions $F(\alpha)$ et à chercher ensuite le meilleur coefficient de régression. La pente de la partie linéaire de la courbe et sa valeur à l'origine déterminent l'énergie d'activation E et le facteur pré-exponentiel A (dimension d'une fréquence) à partir de l'équation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha/dt}{F(\alpha)}\right) = \text{Ln}(A) - \frac{E}{RT} \quad \text{Equation III.4}$$

Cette forme d'équation se simplifie dans le cas de l'analyse thermique à vitesse contrôlée qui impose une vitesse de transformation constante tout le long du processus. L'équation III.4 devient alors :

$$\text{Ln}(F(\alpha)) = \text{Ln}\left(\frac{C}{A}\right) + \frac{E}{RT} \quad \text{Equation III.5}$$

C est une constante propre à l'expérience d'ATVC.

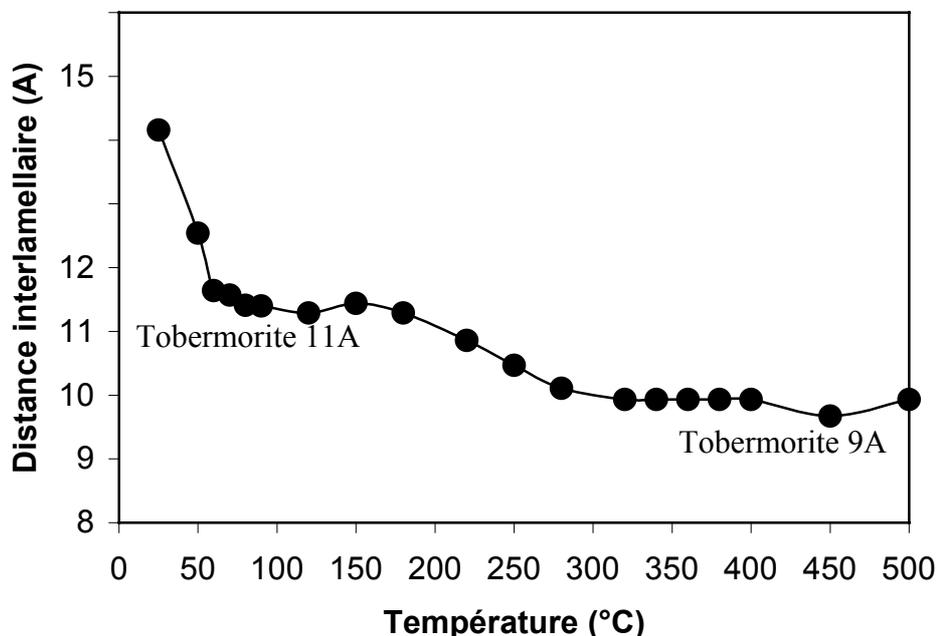
La masse utilisée pour les différents échantillons est de 100 mg pour les expériences d'ATVC.

b. Résultats

- Distance d_{002}

Les échantillons de CSH-T synthétisés ont des rapports C/S égaux à 0.7, 0.9, 1 et 1.2. Seuls les trois derniers rapports présentent une opportunité d'étude puisque la synthèse à C/S=0.7 donne une signature de diffraction caractéristique d'un matériau amorphe assimilée à

la phase Z [Shaw et al., 2000]. La figure III.3 montre l'évolution de la distance basale de la structure de CSH-T synthétisée avec un rapport C/S=0.9 en fonction de la température de chauffage.



Déshydratation des échantillons de CSH-T avec un rapport C/S=0.9

Le départ des premières molécules d'eau est observé à une température assez faible (50-60°C). Il correspond au passage de la distance interlamellaire à une valeur proche de 11 Å. On arrive rapidement à un plateau sur lequel la distance basale reste relativement constante (11.5 Å) : le domaine d'existence de la Tobermorite 11 Å s'étale de 60 à 200°C. Au delà de 200°C, la distance basale évolue lentement et diminue pour arriver à une valeur de 9.7 Å à 450°C.

La figure III-4 montre l'évolution de la distance basale d'une synthèse de CSH-T de rapport C/S=1.2 en fonction de la température appliquée. L'échantillon initial possède une distance basale de 11.3 Å (Tobermorite 11 Å). Le départ des premières molécules d'eau est observé à une température de 60°C. Au fur et à mesure que la température augmente, la distance basale continue alors d'évoluer lentement pour atteindre finalement la valeur de 9.3 Å à 180°C (Tobermorite 9 Å). Il est intéressant de noter que la transition 11-9 Å pour l'échantillon C/S=1.2 se passe à la même température que la transition 14-11 Å de l'échantillon C/S=0.9.

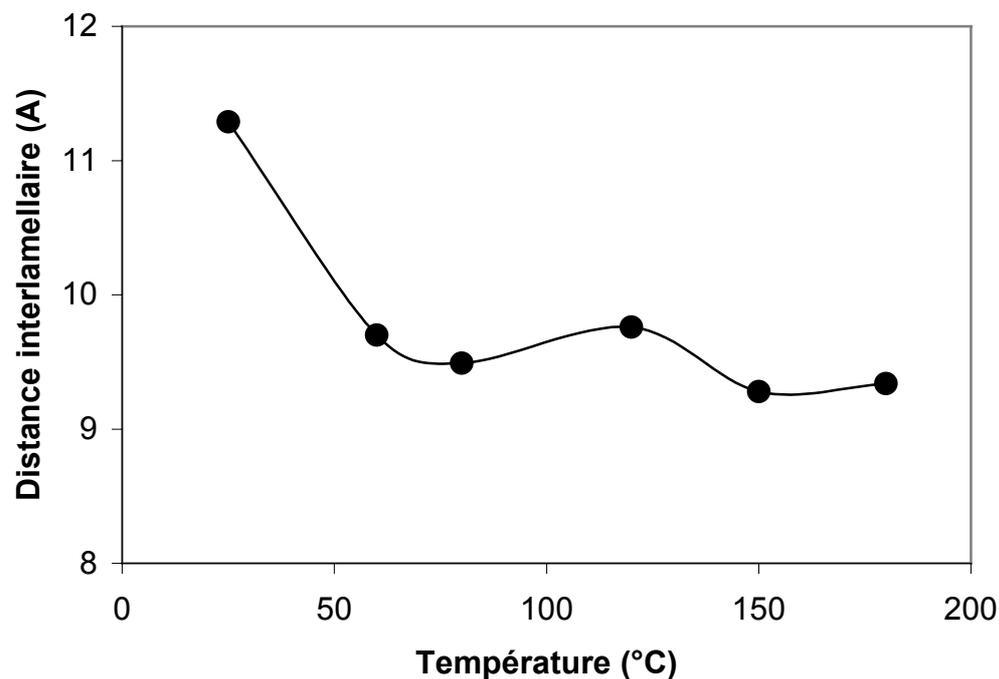


Figure III.4- Déshydratation des échantillons de CSH-T avec un rapport C/S=1.2

La synthèse des CSH-T avec un rapport C/S=1 ne donne pas un produit bien cristallisé (voir chapitre II), la raie d_{002} est mal définie et correspond à un épaulement centré sur une valeur de 10.4 Å (voir *figure II-5*). La distance basale ne varie absolument pas en fonction de la température appliquée. Toutefois, Glasser [Glasser et al., 2003] et Cong [Cong et Kirkpatrick 1995] ont démontré la possibilité de synthétiser une phase 11 Å suffisamment cristalline permettant d'observer la transition 11-9 Å. Les deux exemples (C/S=0.7 et C/S=1) montrent la limite de notre méthode de synthèse quand à son aptitude à produire systématiquement des synthèses bien cristallisées. On rappelle que l'échantillon à C/S=0.7 n'est pas suffisamment cristallin pour décrire le phénomène de déshydratation par diffraction. Les Tobermorites de synthèse avec un rapport C/S inférieur à 0.8 sont anormales vis-à-vis de la déshydratation [Farmer et al., 1966].

L'avantage de la méthode couplant ATVC et DRX est qu'elle permet d'observer la déshydratation dans des conditions de quasi-équilibre. L'inconvénient majeur réside dans la lenteur intrinsèque de l'étape ATVC : l'obtention d'un point sur la courbe demande au moins 48 heures.

- *Energies d'activation apparentes*

Les échantillons avec des rapports C/S de: 0.7, 0.9, 1, 1.2 sont chauffés jusqu'à une température de 500°C en utilisant l'ATVC. Les résultats donnant la perte de masse exprimée en indice de transformation (tel que défini précédemment dans l'équation III.1) en fonction de la température sont présentés dans la *figure III.5* pour les différents échantillons.

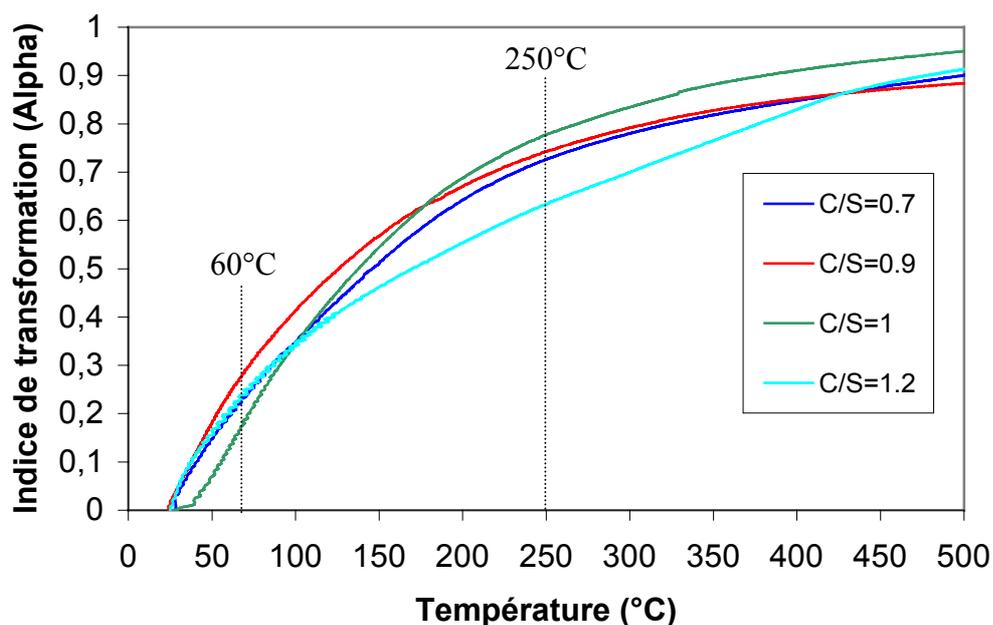


Figure III.5- Evolution de l'indice de transformation en fonction de la température

Le comportement avec la température des différents rapports C/S n'est pas simple à interpréter. On devine des changements de pente sur la plupart des courbes, signes d'éventuelles transformations de phase. Les oscillations observées au début du processus sont dues à la régulation thermique [Feylessoufi et al., 1997]. Le mécanisme cinétique (ou du moins la famille de mécanismes cinétiques) qui régit ces transformations, est déterminé en comparant les courbes obtenues expérimentalement aux courbes théoriques données par Sharp. Cette comparaison conduit à penser que nos courbes expérimentales appartiennent soit à la famille des contractions surfaciques et/ou volumiques, soit à la famille des mécanismes de diffusion (*figure III.2*). Nous présentons dans la suite une étude cinétique permettant de déterminer les énergies d'activation pour chaque cas possible.

La *figure III.6* illustre la méthode suivie pour les mécanismes de diffusion (inspirée de celle de Sharp) pour un échantillon possédant un rapport C/S=0.9. Le tracé de $\text{Ln}[F(\alpha)]$ en fonction de $1/RT$ détermine des portions linéaires relatives à des gammes de température précises. L'étape suivante consiste à déterminer pour chaque intervalle de température et pour chaque mécanisme, les énergies d'activation apparentes E correspondantes ainsi que les constantes A en se basant sur l'équation III.5. Les *figures III.7, III.8, III.9 et III.10* montrent les résultats relatifs au processus de déshydratation des quatre échantillons (C/S=0.7, 0.9, 1 et 1.2) pour les quatre mécanismes de diffusion D1, D2, D3 et D4. On définit 3 domaines de température nommés T1 [25-60°C], T2 [60-150°C] et T3 [150-300°C] et où la fonction $\text{LnF}(\alpha)$ est "linéaire". Les 3 domaines de températures encadrent les transitions structurales

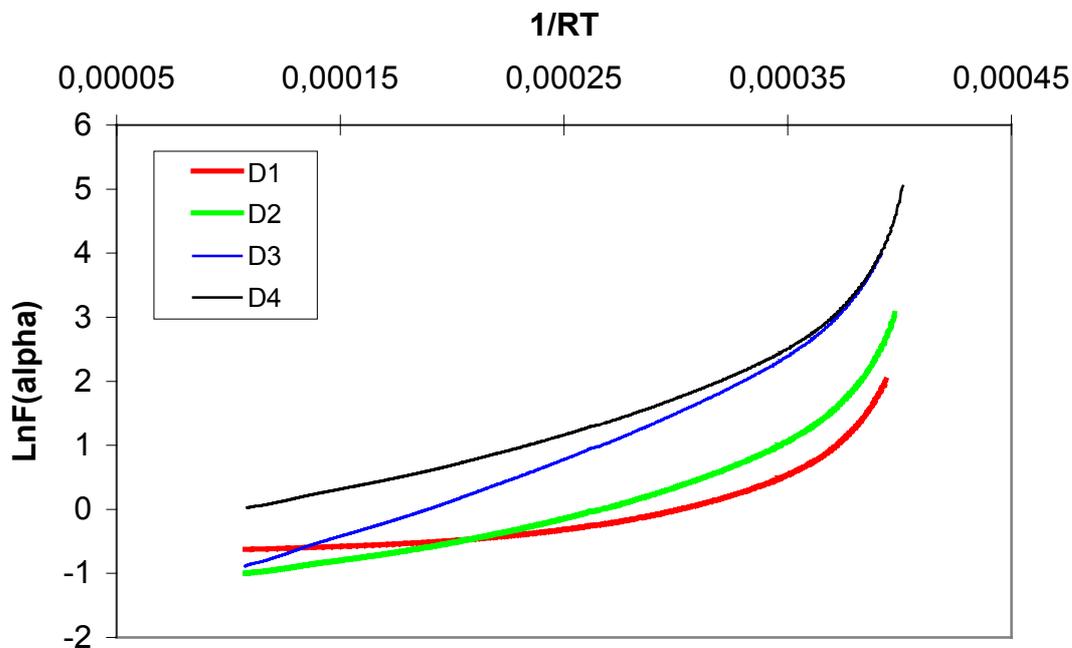


Figure III.6- Evolution de $\text{LnF}(\alpha)$ en fonction de $1/RT$ pour CSH-T C/S=0.9

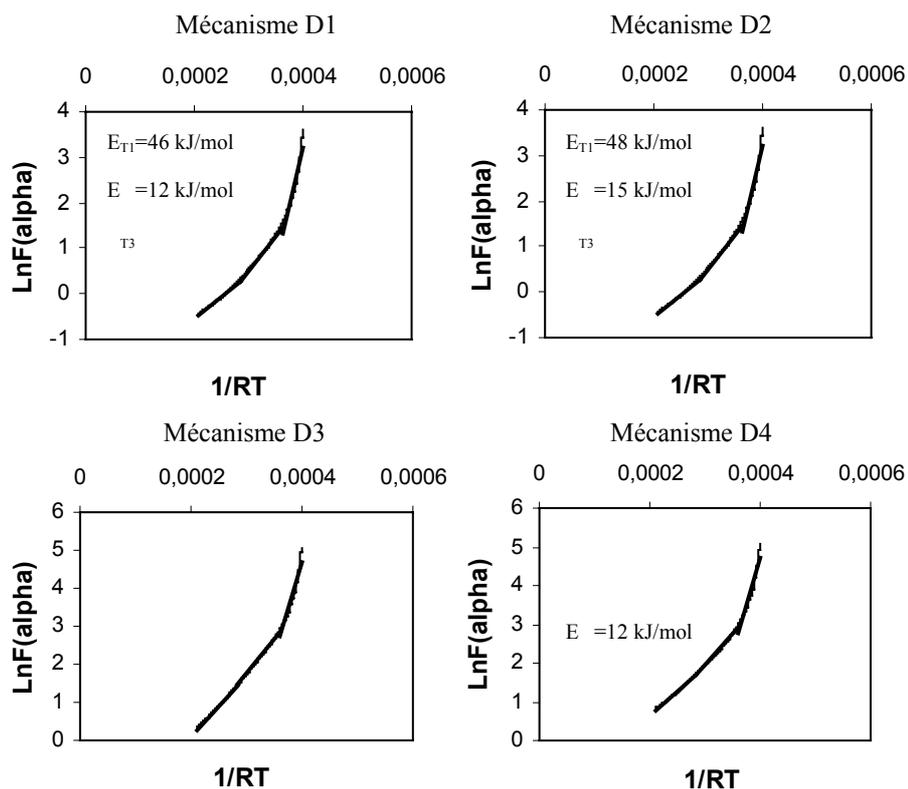


Figure III.7- Détermination des énergies d'activation pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.7) basée sur les mécanismes de diffusion

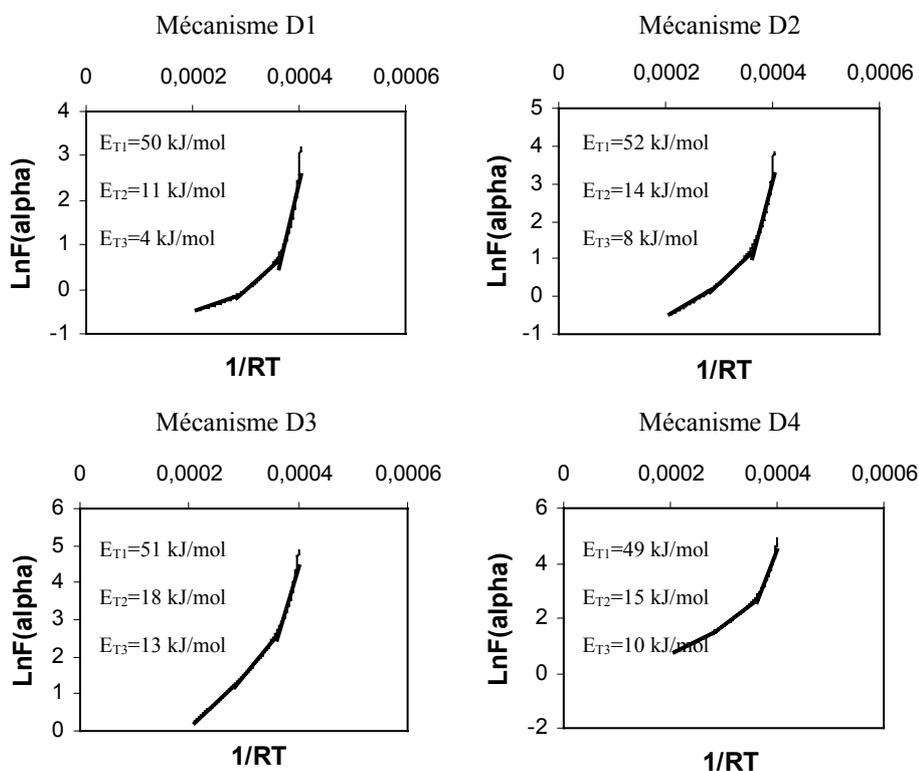


Figure III.8- Détermination des énergies d'activation pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.9) basée sur les mécanismes de diffusion

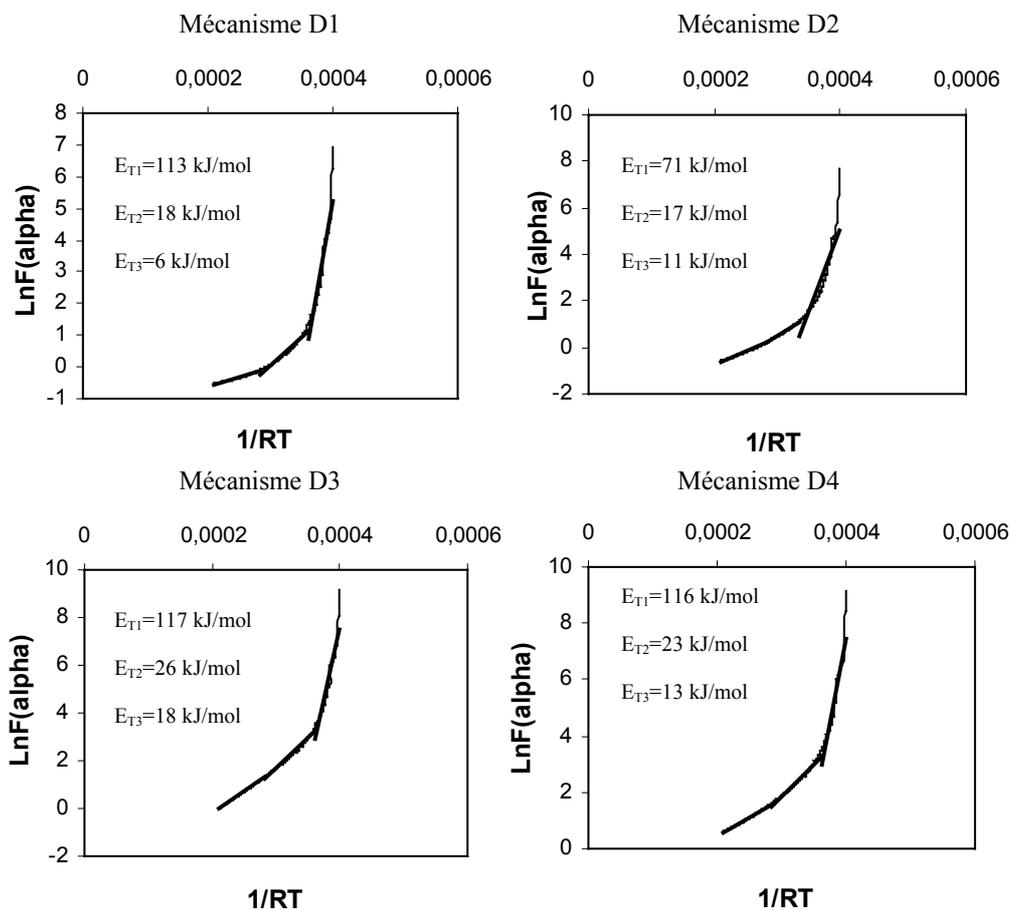


Figure III.9- Détermination des énergies d'activation des échantillons de CSH-T (C/S=1) basée sur les mécanismes de diffusion

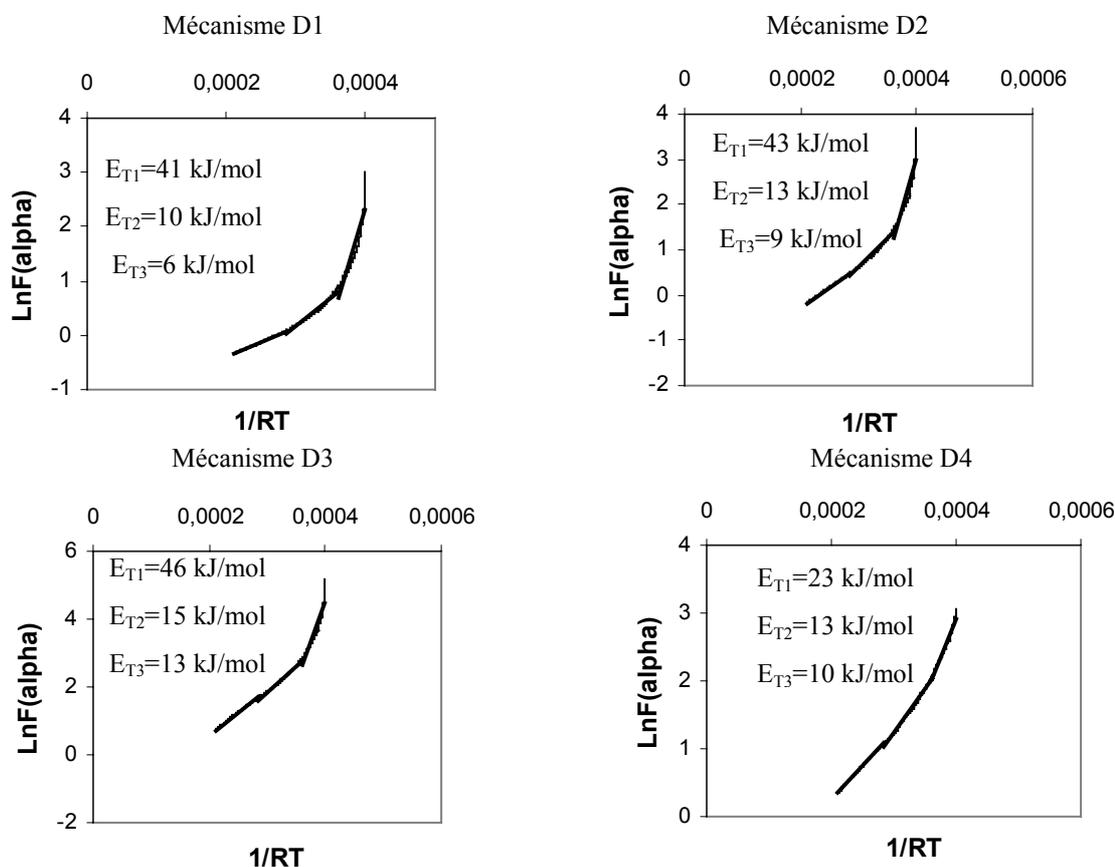


Figure III.10- Détermination des énergies d'activation des échantillons de CSH-T (C/S=1.2) basée sur les mécanismes de diffusion

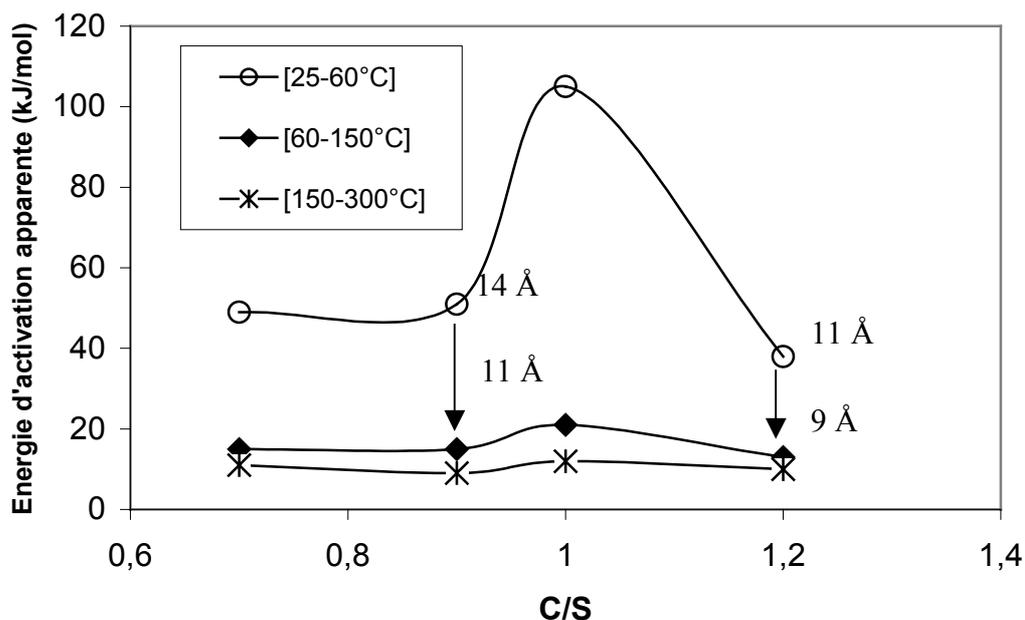


Figure III.11- Energies d'activation apparentes en fonction des domaines de température et des rapports C/S

Les énergies d'activation calculées en prenant en compte les mécanismes de contraction (F1, R2 et R3) sont excessivement faibles (de l'ordre de quelques kJ/mol) pour les quatre échantillons C/S=0,7, 0,9, 1 et 1,2 quel que soit le domaine de température et dans l'intervalle [25-300°C]. Ceci nous conduit à écarter les mécanismes F1, R2 et R3 et nous amène à ne considérer que les mécanismes de diffusion. Dans le premier domaine de température [25-60°C], les énergies d'activation apparentes pour la diffusion sont de l'ordre de 50 kJ/mol (± 5 kJ/mol) quels que soient les mécanismes pour les échantillons de CSH-T de rapport C/S=0,7, 0,9 et 1,2 alors qu'elle connaît une augmentation brutale dans le cas du rapport C/S égal à 1 (de l'ordre de 100 kJ/mol). La transition structurale 14 Å-11 Å a lieu pour l'échantillon de CSH-T de rapport C/S=0,9 dans l'intervalle de température [25-60°C]. Elle est caractérisée par une énergie d'activation apparente d'environ 50 kJ/mol qui rend compte de la déshydratation de la structure par le départ dans l'espace interlamellaire des molécules d'eau physisorbées. Cette valeur est comparable à celle obtenue pour des zéolites calciques [Stakebake 1984] et plus élevée que celle obtenue pour des argiles calciques [Okhotnikov et al., 1989]. La transition 11-9 Å pour C/S=1 est caractérisée par une énergie d'activation apparente de 100 kJ/mol significativement plus petite que celle de la dissociation de l'eau (140 kJ/mol). Cette valeur de l'énergie d'activation confirme le caractère pathologique de notre échantillon C/S=1. Les énergies d'activation apparentes calculées pour

les intervalles de températures [60-150°C] et [150-300°C] sont comparables pour les quatre synthèses de CSH-T : elles sont de l'ordre de 15 kJ/mol (± 5 kJ/mol) et de 10 kJ/mol (± 5 kJ/mol) respectivement (*figure III.11*). C'est l'ordre de grandeur attendu pour l'énergie d'activation apparente pour la diffusion des protons ($\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{OH} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) [Fripiat 1963]. Il est difficile d'interpréter les valeurs d'énergie d'activation apparente en terme de dimensionnalité d'interface puisque tous les mécanismes donnent des valeurs comparables (à 5 kJ/mol près) sauf le mécanisme D4 pour l'échantillon C/S=1.2.

En plus de l'approche classique du phénomène de déshydratation à partir des équations de Sharp [Sharp et al 1969], nous proposons une méthode basée sur le modèle de Langmuir pour l'adsorption, qui s'inspire des travaux de Villieras [Villieras et al., 1999]. Ce modèle thermodynamique à l'équilibre permet de décrire un nouveau mécanisme cinétique à partir de l'équation de Langmuir :

$$\theta = \frac{\theta_e}{\theta_0} = \frac{C \cdot P_{\text{ref}} \cdot \exp(E/RT)}{1 + C \cdot P_{\text{ref}} \cdot \exp(E/RT)} \quad \text{Equation III.6}$$

θ est la quantité relative d'eau désorbée, C est une constante, P_{ref} est la pression de référence de la phase gazeuse (en équilibre avec l'interface), θ_0 la quantité maximale d'eau désorbée, et E l'énergie de collage des molécules à la surface. L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour enlever une molécule depuis l'interface jusqu'à dans la phase gazeuse où règne la pression P_{ref} . Cette modélisation de Langmuir est applicable dans le cas d'une expérience d'analyse thermique à vitesse contrôlée puisque les conditions le permettent : (i) l'expérience est en conditions d'équilibre (quasi-équilibre) (ii) P_{ref} est faible et le gaz peut être considéré comme parfait (iii) pour cette gamme de faible pression, les interactions adsorbat-adsorbat sont négligées devant les interactions adsorbat-surface (régime de Henry). L'équation III.7 donne l'expression de l'énergie d'activation apparente :

$$E_a = RT \left[\ln \left(\frac{1}{C \cdot P_{\text{ref}}} \right) + \ln \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \right] \quad \text{Equation III.7}$$

α est le degré de transformation de la réaction cinétique tel que défini précédemment (voir équation III.1) ($\alpha = 1-\theta$).

Les énergies d'activation sont obtenues sur chaque domaine de température T1, T2 et T3 définis précédemment. Le nouveau mécanisme cinétique défini est alors décrit par l'équation III.8 qui est formellement identique à l'équation III.5.

$$\ln[f(\alpha)] = \ln\left[\frac{1-\alpha}{\alpha}\right] = \frac{E_a}{RT} + \text{cte} \quad \text{Equation III.8}$$

Les courbes $\ln(F(\alpha))$ en fonction de $1/T$ sont considérablement voisines de celles de diffusion trouvées par Sharp [Sharp et al., 1969] (voir figure III.6). La figure III.12 présente une comparaison pour l'échantillon C/S=0.9 entre le modèle diffusif et le modèle de Langmuir : les valeurs d'énergies sont voisines sur tout le domaine de température.

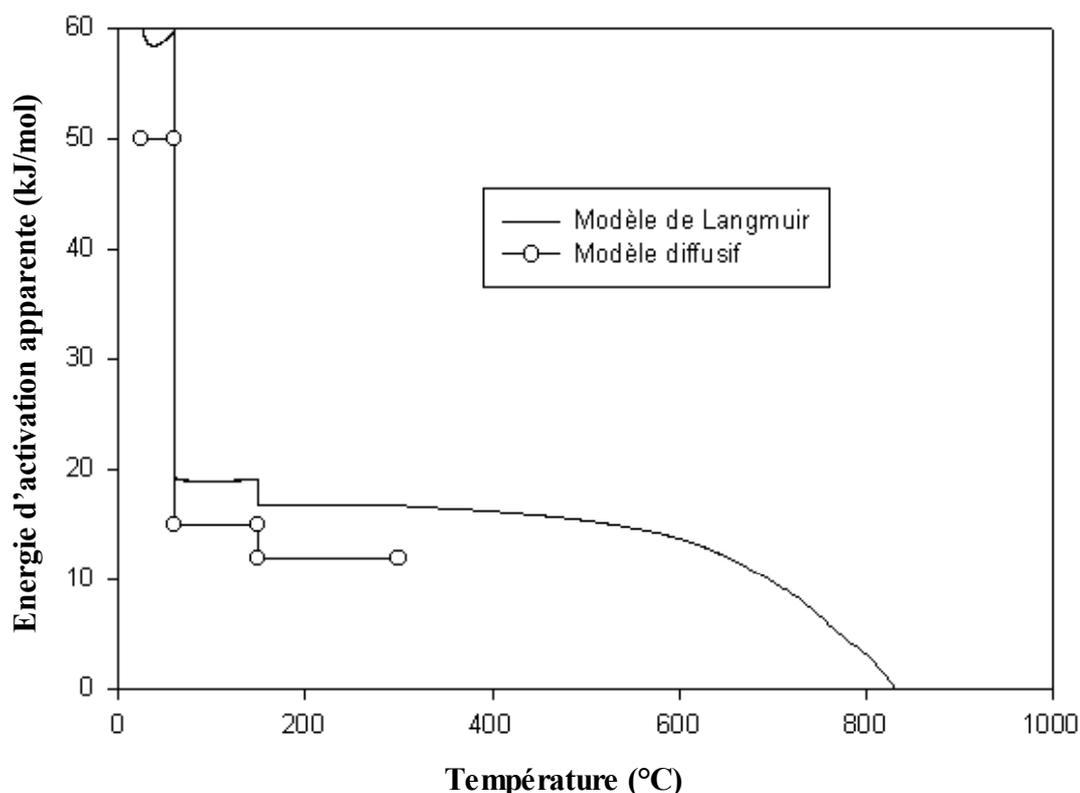


Figure III.12- Comparaison entre les énergies d'activation apparentes calculées par le modèle diffusif et par le modèle de Langmuir

L'ensemble de nos résultats d'analyse thermique semble indiquer que les énergies d'activation apparentes ne sont pas simplement corrélées avec les transitions structurales 14-11 Å ou 11-9 Å. Ceci nous conduit à penser que le confinement, caractérisé par la distance interfoliaire, n'est pas le facteur prépondérant dans le processus de diffusion lors de la désorption des molécules d'eau. Le fait que l'énergie d'activation apparente pour la transition

14-11 Å de l'échantillon C/S=0.9 soit proche de celle de l'échantillon C/S=1 pour la transition 11-9 Å, semble indiquer que les molécules d'eau qui diffusent pendant les deux transitions structurales ressentent le même environnement énergétique indépendamment de la nature de la transition.

1.2. Déshydratation *in-situ*

a. Principe de l'expérience

Le procédé expérimental fait appel à une cellule permettant d'effectuer un traitement thermique et une circulation d'un flux gazeux tout en offrant la possibilité de faire de la diffraction des rayons X (DRX). La cellule est un prototype utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour faire vieillir des poudres en les traitant sous température et sous un flux gazeux spécifique (voir figure III.13.a). Cette cellule a été gracieusement mise à disposition par la société INEL qui l'a développée (www.inel.fr).

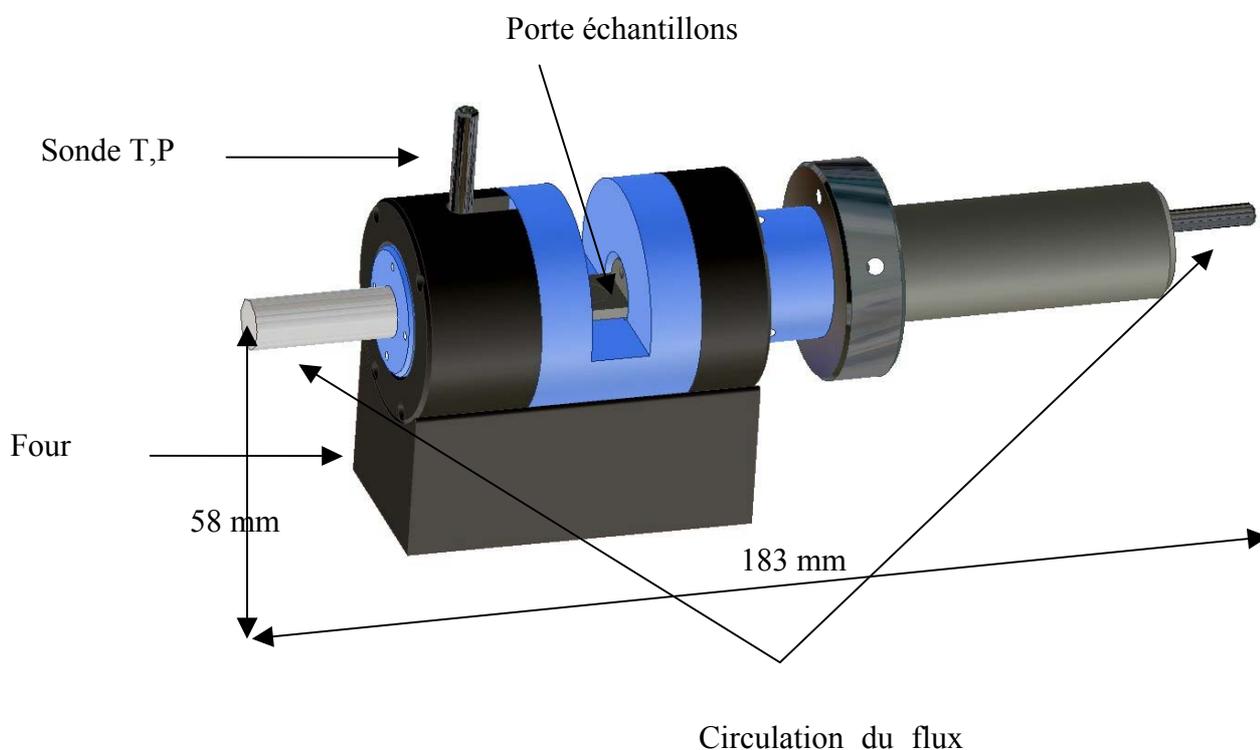




Figure III.13.b- Vue d'ensemble de la cellule à la taille réelle

La cellule permet d'appliquer un traitement thermique aux échantillons (solide ou poudre) à partir de la température ambiante jusqu'à 220°C. En outre, cette cellule telle qu'elle a été conçue, offre un contrôle de l'atmosphère interne par le biais d'une entrée/sortie qui permet soit la circulation d'un flux gazeux (He, Ne,...). La *figure III.13.b* montre une vue d'ensemble de la cellule à la taille réelle. Elle est composée de deux parties : une partie massive qui comporte le four et la fenêtre transparente aux rayons X émanant de la source du diffractomètre et une deuxième partie composée du porte échantillon venant s'emboîter dans la partie massive. L'ensemble de la cellule est compatible avec tous les diffractomètres INEL, elle prend très peu de place et ne nécessite pas d'aménagements spécifiques (*figure III.14*).

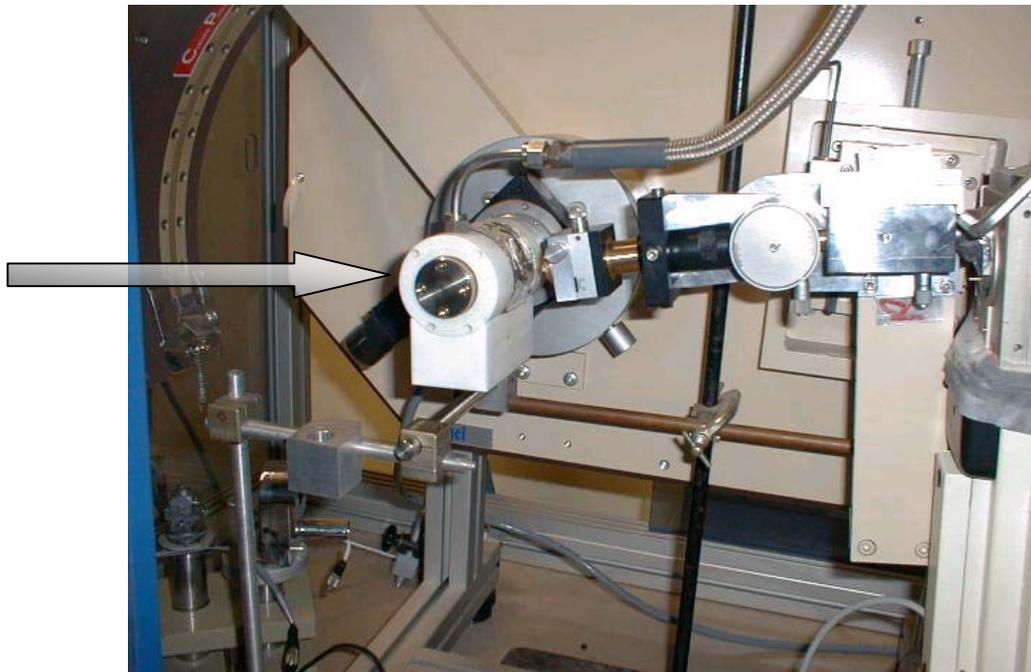


Figure III.14- Emplacement de la cellule dans le diffractomètre

Le système de chauffage de la cellule de diffraction est celui utilisé dans les expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) en procédant par une succession de paliers et de rampes de températures. Contrairement à l'ATVC présentée ci-dessus, il s'agit donc d'un système de régulation de température imposant des conditions hors d'équilibre. La cinétique de la déshydratation de la Tobermorite est alors suivie dans notre appareillage par analyse thermogravimétrique conventionnelle et il est intéressant de comparer cette approche à l'analyse thermique à vitesse contrôlée. Les données utilisées sont la perte de masse et sa dérivée première par rapport à la température. Le principe fondamental est de considérer que le phénomène de perte de masse est relié à l'évolution de la quantité d'eau présente dans la structure. L'idée est de considérer le processus de déshydratation comme dépendant d'un seul mécanisme cinétique.

b. Résultats

- *Distance interlamellaire d_{002}*

Au vu des résultats précédents concernant la déshydratation des différentes synthèses par ATVC, il apparaît judicieux de se concentrer sur l'échantillon le mieux cristallisé (C/S=0.9) et présentant la transition 14-11 Å. A cet effet, l'échantillon est placé dans la cellule et soumis à un chauffage graduel jusqu'à 250°C avec un palier de 15 mn tous les 10°C. La *figure III.15* montre l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température du chauffage.

Dans les conditions initiales, l'échantillon de départ possède une distance basale de 14.1 Å (Tobermorite 14 Å). Comme attendu, le traitement thermique a pour effet de diminuer la distance interlamellaire de la structure : on observe le départ des premières molécules d'eau à une température assez basse (60°C) accompagné d'une transition structurale (passage 14 Å-11 Å) avec un plateau à une valeur aux alentours de 11.5 Å jusqu'à une température de 150°C. La distance basale continue à diminuer pour atteindre 10.97 Å à 250°C. La *figure III.16* montre une comparaison entre les deux techniques utilisées : déshydratation *ex-situ* et déshydratation *in-situ* pour le même échantillon (CSH-T, C/S=0.9).

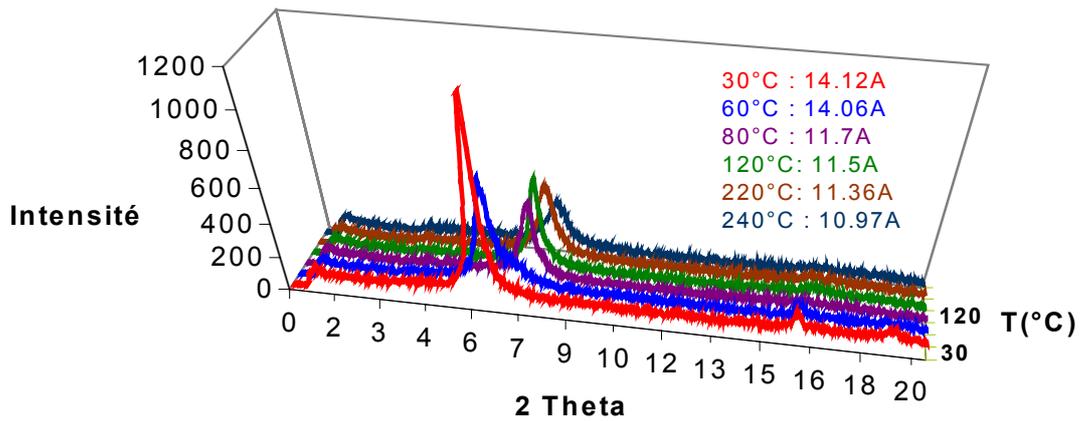


Figure III.15- Evolution des diffractogrammes d'échantillons de CSH-T (C/S=0.9) en fonction de la température

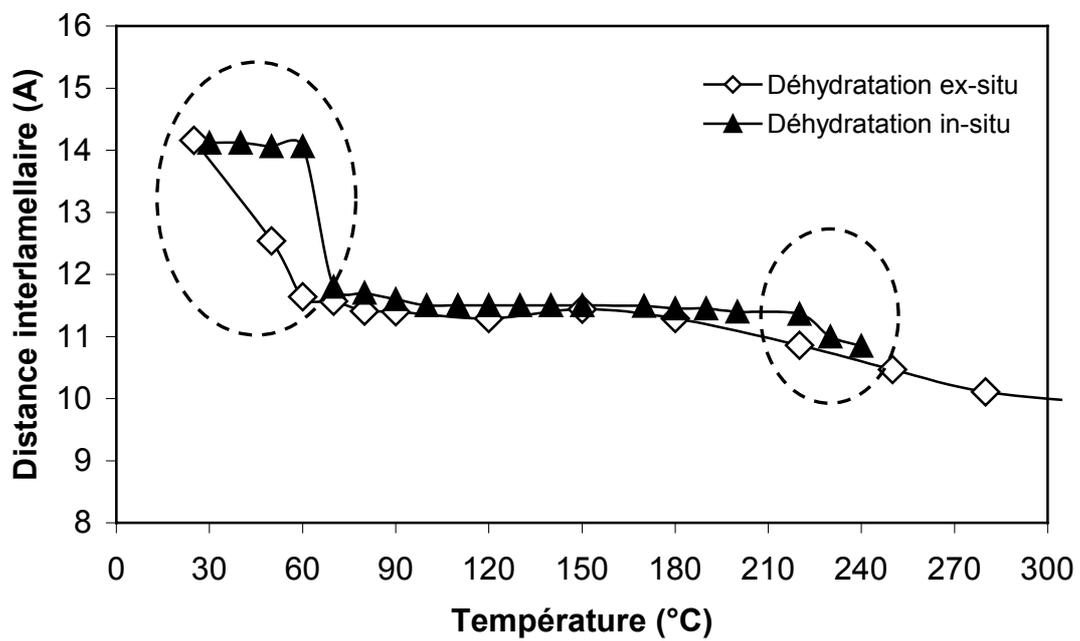


Figure III.16- Comparaison entre les deux méthodes de déshydratation

Les résultats obtenus par les deux méthodes montrent un léger décalage en température pour chaque transition structurale. Ceci est probablement dû à la spécificité de chacune des méthodes : *ex-situ* (conditions de quasi-équilibre) et *in-situ* (conditions hors équilibre). En dehors des zones de transition, les deux méthodes coïncident parfaitement, ceci valide l'utilisation de la cellule *in-situ* pour ce type de matériaux et pour ce type d'expériences. Les résultats de déshydratation obtenus pour les échantillons de CSH-T synthétisés à C/S=0.9 sont donc en bon accord avec ceux trouvés par Farmer [Farmer et al., 1966] pour des échantillons naturels (Plombierite) avec obtention des mêmes températures de transition : la transition 14 Å-11 Å à partir de 55°C et celle de 11 Å-9.6 Å à partir de 150°C. Nous montrons donc que le comportement de la Tobermorite synthétique avec un rapport C/S=0.9 est équivalent à celui du minéral naturel dans sa forme 14 Å.

- *Energies d'activation apparentes*

Afin d'effectuer une étude cinétique de la déshydratation par ATG, nous considérons que ce phénomène n'est tributaire que d'un seul mécanisme cinétique de diffusion. Pour un tel mécanisme, le taux de réaction (ou degré d'avancement) qui représente le nombre de moles d'eau désorbés par unité de temps est celui donné par l'équation III.2. Dans notre expérience d'ATG, la température est un paramètre qui croît linéairement avec le temps : $T=T_0+\beta t$. On définit M_a le nombre de moles d'eau adsorbées, ΔM la perte de masse reliée à M_a par : $\Delta M + M_a = M_t$ avec M_t la masse totale initialement contenue dans l'échantillon. On peut ainsi écrire l'équation III.9 :

$$\frac{d(\Delta M)}{dT} = -(A/\beta) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot F(\alpha) \quad \text{Equation III.9}$$

La masse totale M_t est obtenue à partir de la courbe de la perte de masse sur le plateau observé à la fin du processus de déshydratation. Dans le cas où les événements caractéristiques de la désorption sont suffisamment séparés en température, on s'attend à ce que les courbes des dérivées premières, $\frac{d(\Delta M)}{dT}$, présentent des pics bien séparés ou au pire des épaulements distincts.

Les masses initiales des trois échantillons sont 29.91 mg, 23.65 mg et 41.13 mg respectivement. La *figure III.17.a* représente l'évolution de la perte de masse en fonction du nombre de molécules d'eau désorbées par cellule élémentaire telle que définie par Hamid [Hamid 1981] en fonction de la température appliquée et ce pour les trois rapports des CSH-T synthétisés. Les trois courbes présentent des changements de régime habituellement interprétés comme des étapes indépendantes dans le processus de transformation [Zabat et al., 2000].

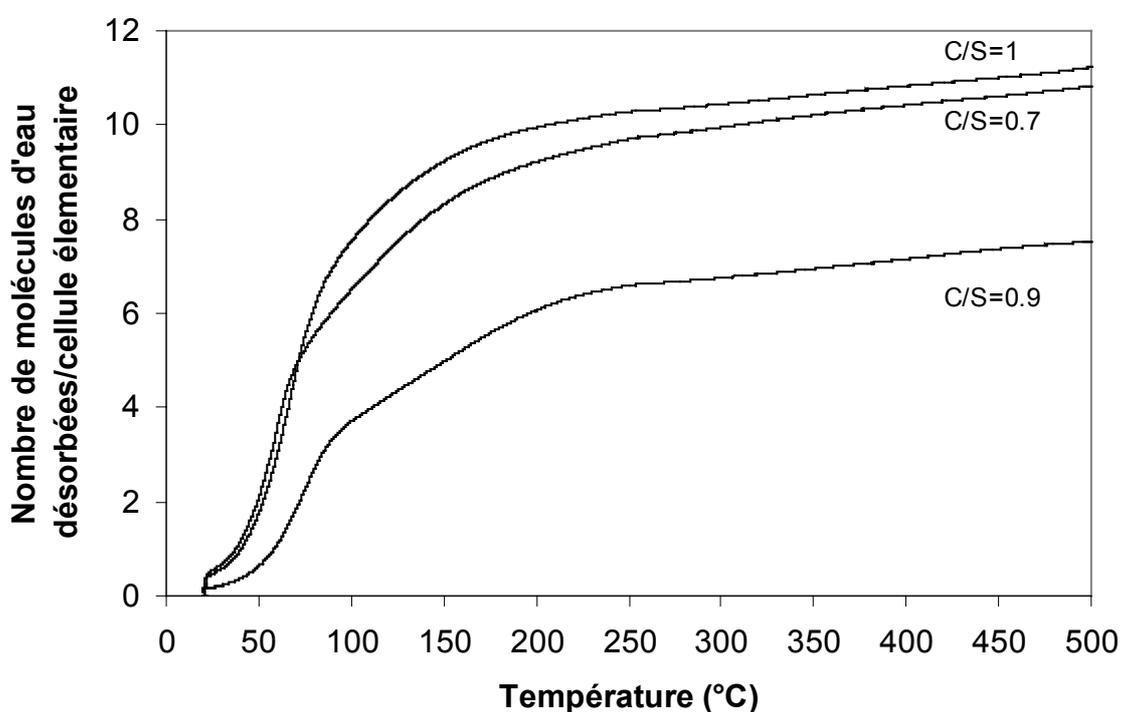


Figure III.17.a- Evolution de la perte d'eau en fonction de la température pour différents rapports C/S

On remarque que l'échantillon de CSH-T avec un rapport C/S=0.9 perd beaucoup moins de molécules d'eau (7 molécules environ/maille élémentaire) que les deux autres échantillons (11 molécules environ/maille élémentaire). Le comportement de notre échantillon C/S=0.9 est cohérent avec celui observé dans des travaux antérieurs de Farmer [Farmer et al., 1966] pour la Tobermorite naturelle de Crestmore (voir *figure III.17.b*). L'échantillon de Tobermorite naturelle utilisé par Cong [Cong et Kirkpatrick 1995] donne une perte de molécules d'eau inférieure de 2 molécules/maille élémentaire environ. Farmer a montré que son échantillon se transforme en Tobermorite 11 Å à partir de 55°C et en

Tobermorite 9.6 Å à partir de 250°C. La première transition s'effectue de façon brutale alors que la seconde a lieu graduellement. Les températures de transition trouvées par Farmer sont inférieures à celles obtenues par Yu [Yu *et al.*, 1999] qui, pour des Tobermorites de synthèse trouve une transformation de phase depuis 14 Å à 11 Å à 250°C suivie d'un passage à 9.6 Å à 350°C avec la présence d'une nouvelle phase qu'il a nommée la Tobermorite 12 Å apparaissant selon lui à 110°C. La *figure III.17.c* est une comparaison entre des échantillons de "vrais" ciments (fabriqués par hydratation de β -C₂S et de rapports C/S supérieurs à 1) issues des travaux de Cong [Cong et Kirkpatrick 1995] avec des échantillons de CSH-T (C/S=0.9 et C/S=1). Il apparaît clairement que notre échantillon avec un rapport C/S=0.9 est comparable au "vrai" ciment vis-à-vis de la déshydratation. En revanche, notre échantillon avec un rapport C/S= 1 donne une perte d'eau significativement plus importante.

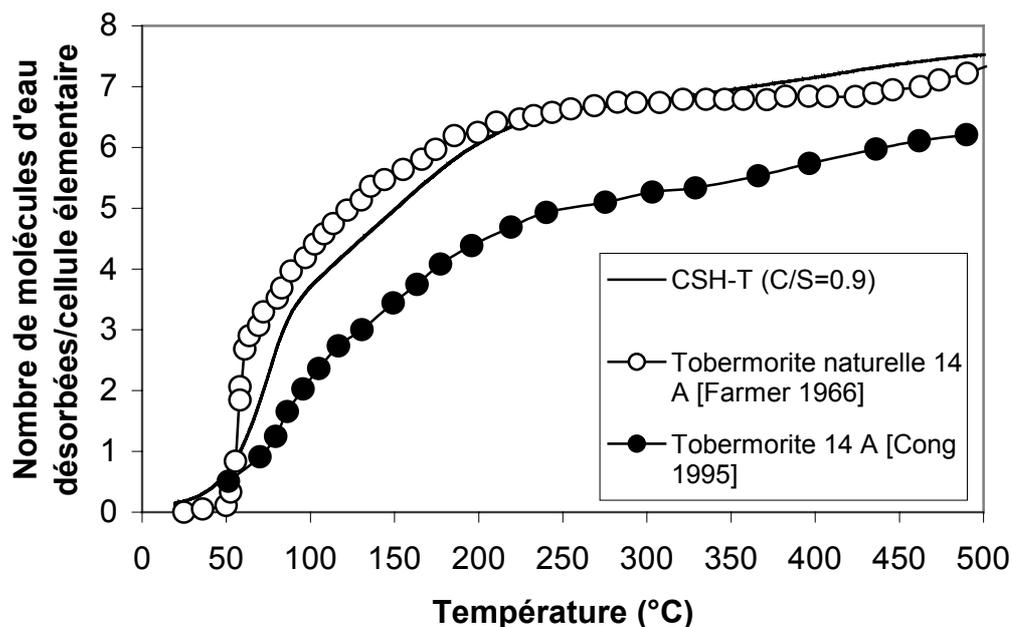


Figure III.17.b- Comparaison entre la déshydratation du CSH-T (C/S=0.9) et deux Tobermorites naturelles

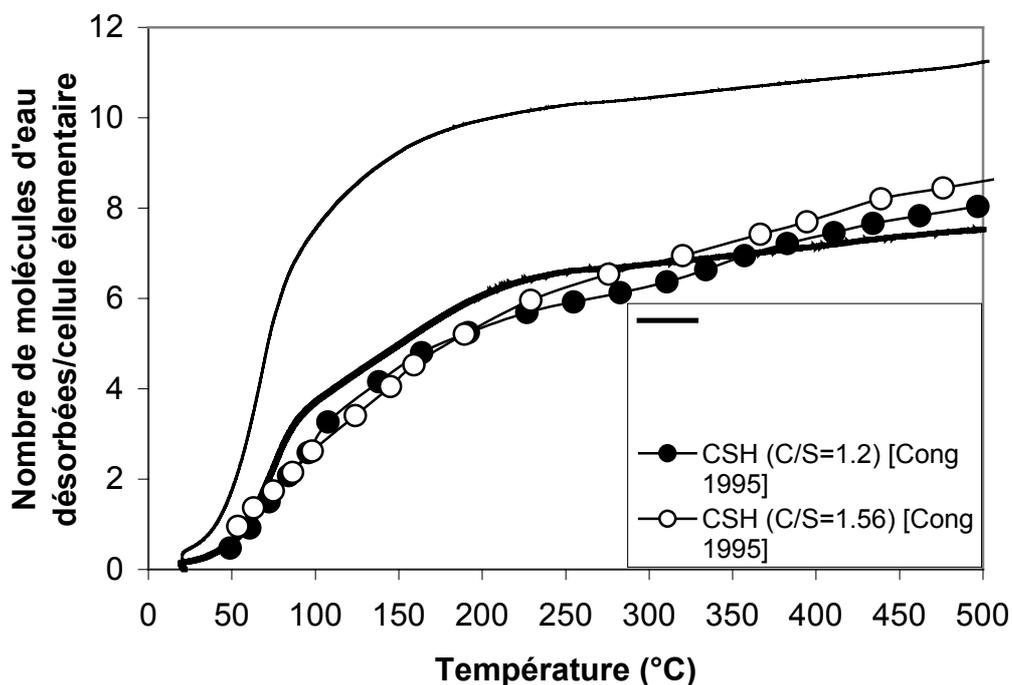


Figure III.17.c- Comparaison entre la déshydratation des CSH-T et deux Tobermorites synthétisées à des rapports supérieurs à 1

Les différents points d'inflexion peuvent être déterminés en calculant la dérivée première de la perte de masse en fonction de la température appliquée. La *figure III.18* montre en effet la présence d'un pic caractéristique assez net à 60°C qui correspond à la première transition structurale subie par l'échantillon C/S=0.7. Le processus de transformation se poursuit et un léger épaulement centré à une température de 150°C est observé avec un dernier point d'inflexion à 270°C. La dérivée de la perte de masse de la synthèse de CSH-T avec C/S=1 possède un pic caractéristique net à 70°C (*figure III.20*) et un autre à 320°C. Enfin, les résultats pour l'échantillon le plus intéressant (C/S=0.9) montrent un maximum à 77°C correspondant à la transition structurale 14-11 Å (*figure III.19*) et un épaulement centré à 150°C pour le deuxième processus de transformation 11-9 Å ainsi qu'un dernier pic à une température qui avoisine les 250°C.

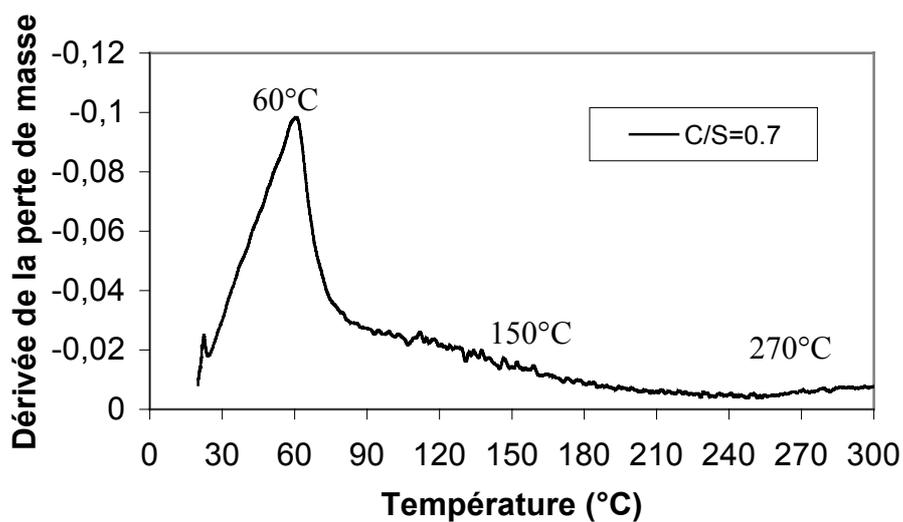


Figure III.18- Dérivée première en fonction de la température pour CSH-T C/S=0.7

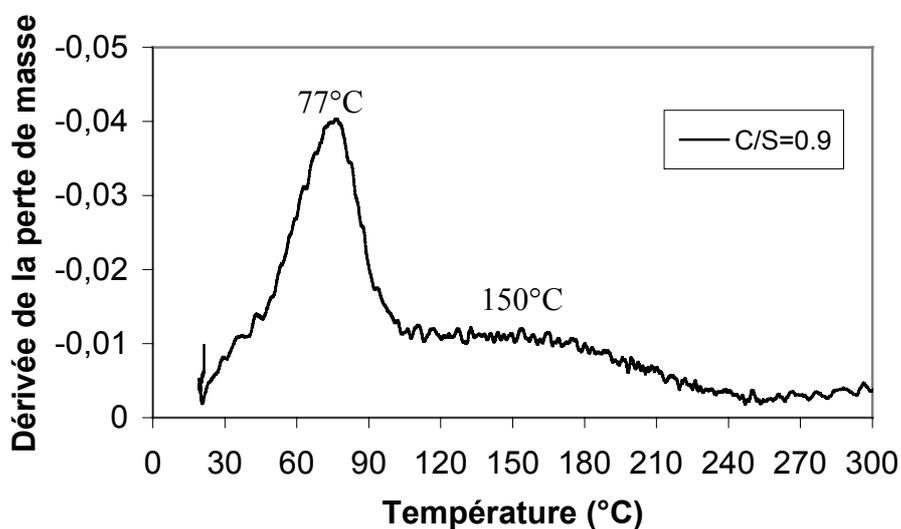


Figure III.19- Dérivée première en fonction de la température pour CSH-T C/S=0.9

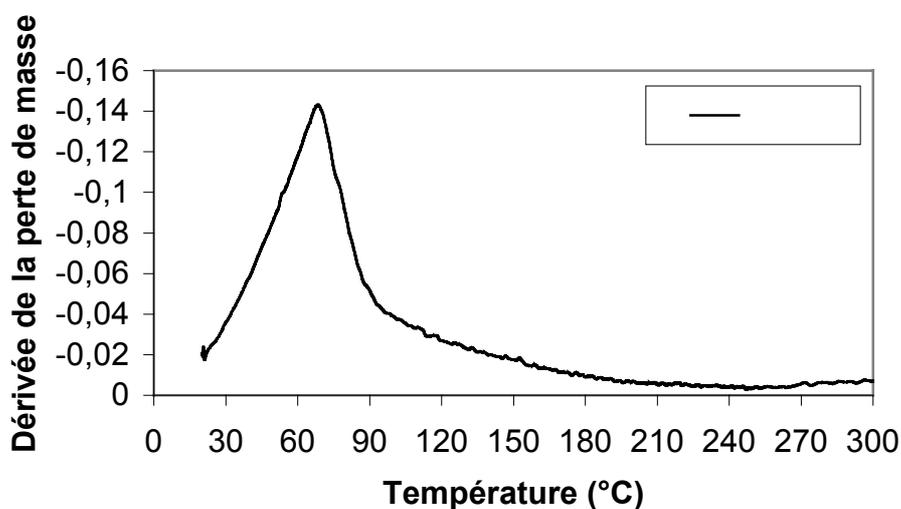


Figure III.20- Dérivée première en fonction de la température pour CSH-T C/S=1

Dans le cadre d'une étude cinétique basée sur une expérience d'ATG classique, nous pouvons utiliser les différents mécanismes cinétiques cités dans le *tableau III.1* et calculer dans chaque cas, les valeurs des énergies d'activation apparentes pour chaque maximum de température. Notons maintenant que seuls les mécanismes cinétiques de diffusion sont considérés. Le *tableau III.2* résume les résultats des valeurs des énergies d'activation apparentes pour les différents mécanismes de diffusion. Les valeurs entre parenthèses sont les énergies calculées par ATVC. Les énergies sont de l'ordre de 36 kJ/mol pour les échantillons de CSH-T avec un rapport C/S=0.9 pour le premier maximum de température (77°C). On remarque que les énergies d'activation diminuent au fur et à mesure que la température du traitement thermique augmente pour arriver à de faibles valeurs pour les autres maxima (de l'ordre de 10 kJ/mol). On note donc que les énergies d'activation calculées par ATG (conditions hors équilibre) sont inférieures à celles calculées par ATVC (conditions de quasi-équilibre). D'autre part, le caractère pathologique de l'échantillon à C/S=1 est confirmé par les résultats de l'ATG.

	E_{T1max}	E_{T2max}	E_{T3max}
C/S=0.7	36 (49)	---- (15)	---- (11)
C/S=0.9	36 (51)	9 (15)	7 (9)
C/S=1	58 (105)	10 (21)	---- (12)

Tableau III.2- Energies d'activation apparentes pour différents rapports C/S

La *figure III.21* présente l'évolution de la distance interlamellaire en fonction du nombre de molécules d'eau désorbées en considérant la cellule élémentaire d'Hamid pour un échantillon de CSH-T (C/S=0.9). On remarque que la transition structurale qui se produit à partir de 60°C ne s'accompagne que de la perte d'une seule molécule d'eau/cellule élémentaire. Il est intéressant de noter que le domaine de température [60-150°C] pour lequel la phase 11 Å est stable, se caractérise par la perte de 4 molécules d'eau/maille élémentaire. La transition 11-9 Å s'accompagne de la perte de 2 molécules d'eau environ. La phase 11 Å est probablement la phase la plus stable thermodynamiquement. Ceci est une preuve supplémentaire de la non dépendance entre l'espace de confinement interfoliaire et le nombre

de molécules d'eau désorbées vu que la transition 14-1 Å nécessite le départ de 2 molécules d'eau alors que dans le domaine de températures sur lequel la phase 11 Å reste stable, on remarque le départ de 4 molécules sans modifier la distance interlamellaire.

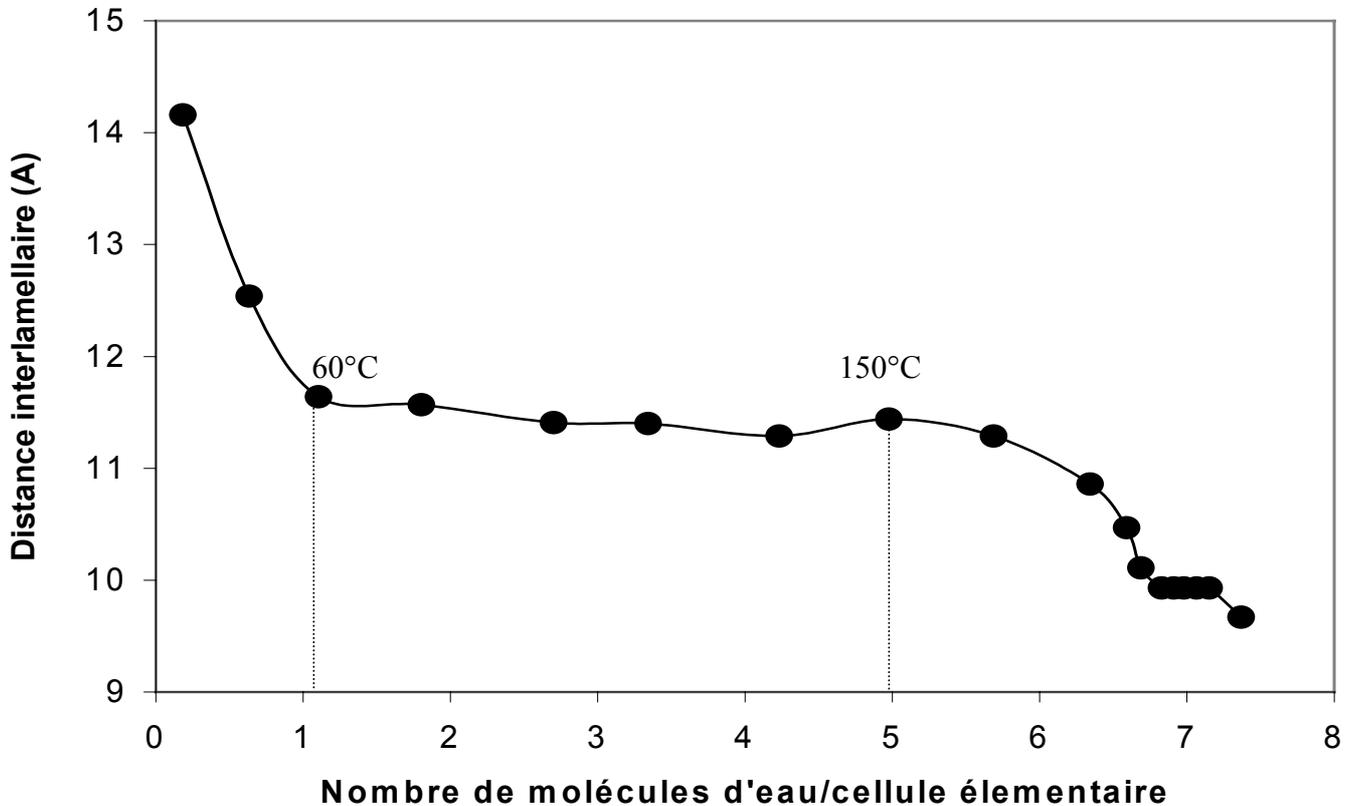


Figure III.21- Evolution de la distance interlamellaire en fonction du nombre de molécules d'eau désorbés pour $C/S=0.9$

Les figures III.22.a, b, c présentent une comparaison entre les deux méthodes utilisées pour la déshydratation (ATVC et ATG). Il paraît clair que pour l'échantillon CSH-T ($C/S=0.9$), les deux méthodes sont en très bon accord alors que pour les deux autres synthèses et, même si les courbes ont des formes similaires l'ATG donne toujours une perte de masse avec une courbure plus prononcée.

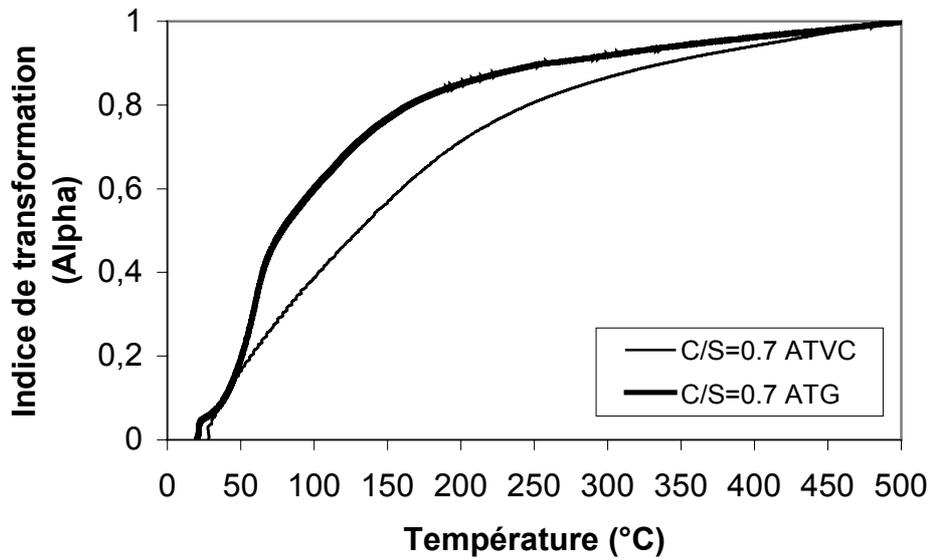


Figure III.22.a- Comparaison de la déshydratation du CSH-T (C/S=0.7) par ATVC et ATG

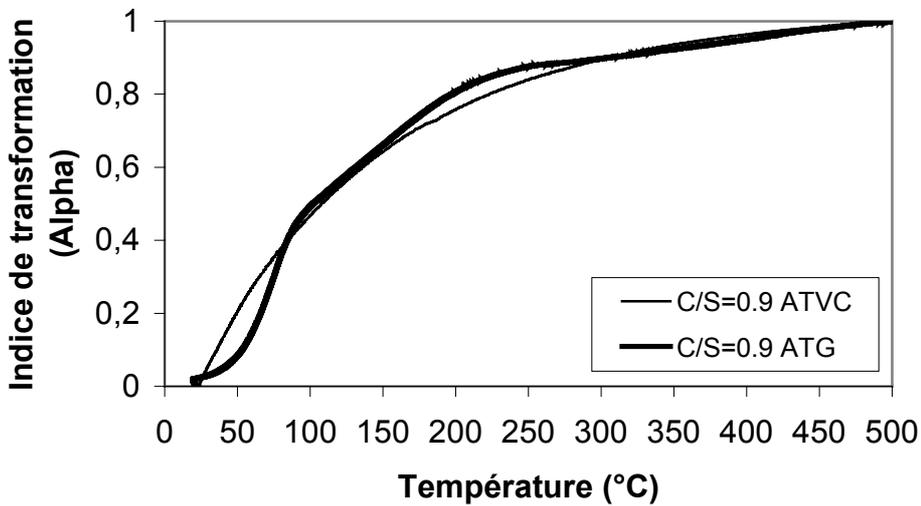


Figure III.22.b- Comparaison de la déshydratation du CSH-T (C/S=0.9) par ATVC et ATG

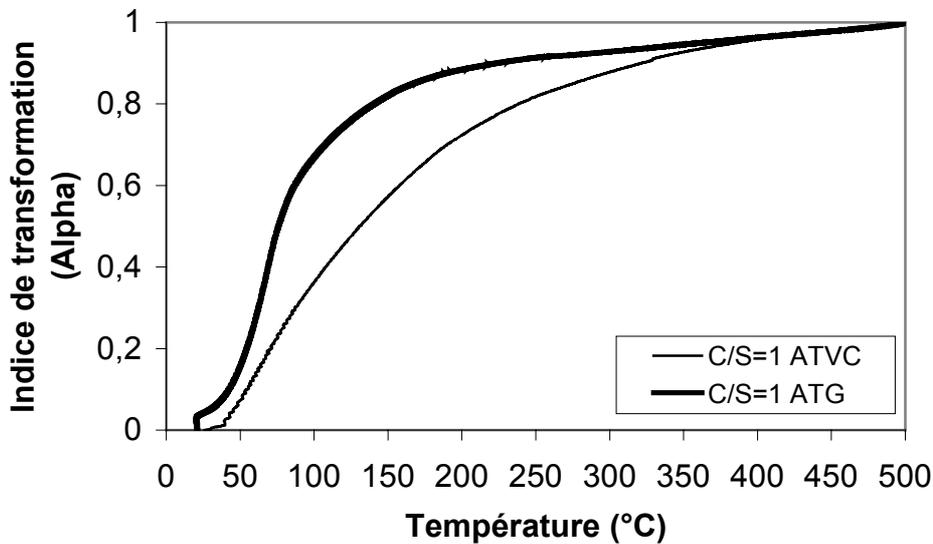


Figure III.22.c- Comparaison de la déshydratation du CSH-T (C/S=1) par ATVC et ATG

2. Le phénomène de réhydratation

2.1. Réhydratation *in situ*

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier le comportement de la structure des CSH-T lors du processus de réhydratation. Nous comparerons les résultats concernant la Tobermorite à ceux obtenus pour une argile Smectite (la Montmorillonite calcique). Le processus de réhydratation des échantillons de CSH-T est étudié en utilisant la cellule de déshydratation/réhydratation (présentée au paragraphe précédent) en rajoutant un dispositif permettant le passage d'un flux gazeux (*figure III.23*). La réhydratation des CSH-T s'effectue en utilisant des dessiccateurs à plusieurs valeurs d'humidité relative qui sont reliés à la cellule de réhydratation *via* une pompe. Les dessiccateurs font office de générateurs d'humidité dont les valeurs sont imposées par la présence de sels qui stabilisent les niveaux atmosphériques. Le *tableau III.3* résume les principaux sels utilisés et les humidités relatives correspondantes.

Solution saline saturée	% Humidité relative à 20°C
Chlorure de Magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	33
Carbonate de Potassium ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	44
Nitrate de Magnésium [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	55
Nitrite de Sodium (NaNO_2) ₄	66
Chlorure de Sodium (NaCl)	76
Sulfate d'Ammonium [$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$]	81
Chlorure de Potassium (KCl)	86
Nitrate de Potassium (KNO_3)	93

Tableau III.3- Solutions salines et humidités relatives correspondantes

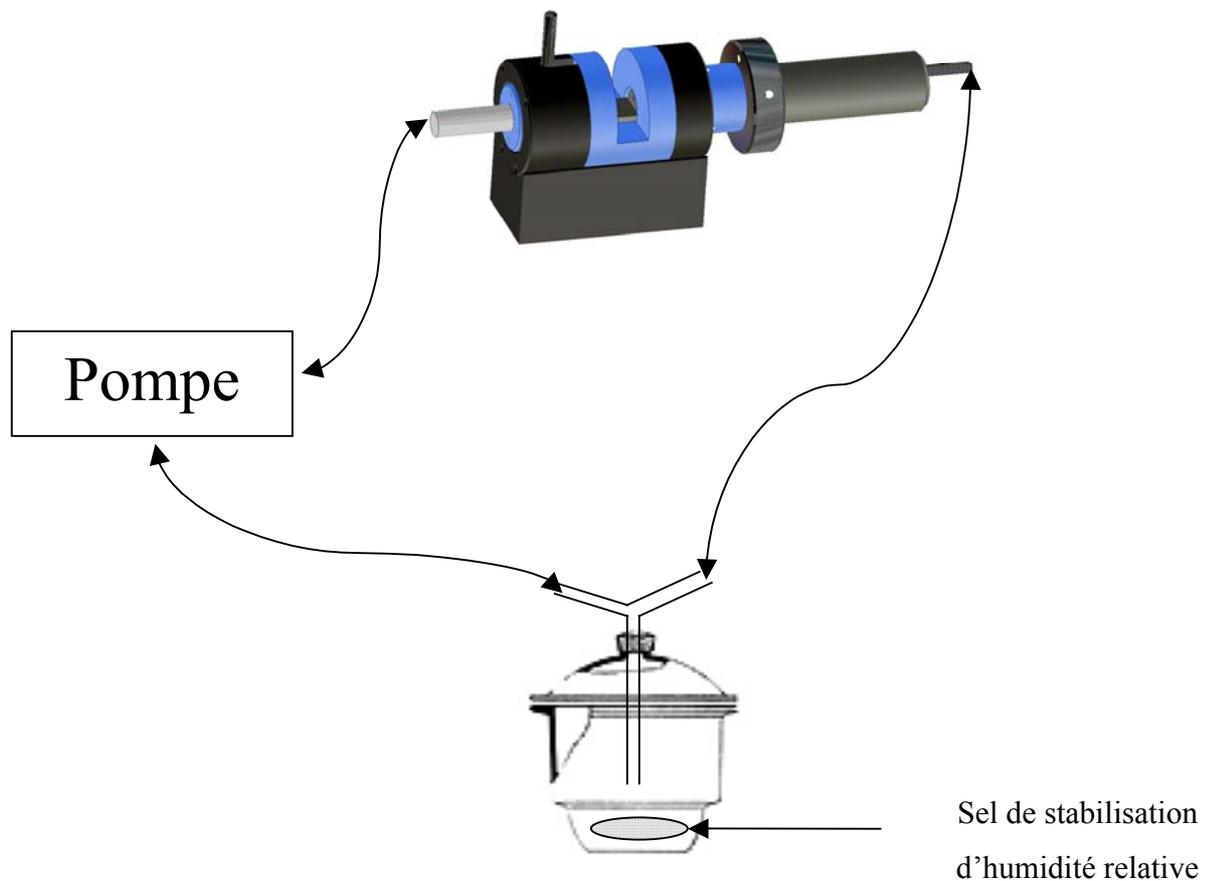


Figure III.23- Dispositif expérimental de la réhydratation

Les résultats présentés dans la *figure III.24* sont ceux d'une réhydratation à 100 % d'humidité relative d'un échantillon avec un rapport C/S=0.9 ayant subi un traitement thermique de 80°C (induisant la transition 14-11 Å). Quelles que soient les valeurs d'humidité relative, on ne note pas de variations notoires de la distance interlamellaire. A 100 % d'humidité relative, la distance interlamellaire des CSH-T ne présente pas de changement en fonction du temps de réhydratation (48 heures). Le processus de déshydratation et le passage 14 Å-11 Å sont donc irréversibles contrairement à ce qui est avancé systématiquement dans la littérature [Taylor 1997]. On note aussi que cette irréversibilité persiste même en mettant une goutte d'eau en contact avec l'échantillon. Ceci constitue un résultat important. Le caractère irréversible du processus de déshydratation/réhydratation peut donc s'interpréter soit dans le cadre du modèle primitif anisotrope (voir chapitre I) décrivant un empilement de feuillets non chimiquement liés et interagissant par des forces électrostatiques ; soit dans le cadre d'un réarrangement structural faisant apparaître des ponts chimiques entre les feuillets. Dans le

premier cas, on a montré [Pellenq *et al.*, 1997] que l'amplitude des forces coulombiennes de corrélation (attractives) dépendent de la charge, de la taille des ions dans l'espace interlamellaire, de la charge des feuillets de la phase inorganique et de la constante diélectrique du solvant. On s'attend donc, lorsqu'on diminue la charge des feuillets à ce que le couplage électrostatique attractif (de corrélation) diminue. Nous avons donc entrepris une expérience de déshydratation et de réhydratation d'une argile calcique (la Montmorillonite). Ce minéral présente des feuillets dont la densité de charge surfacique est 4 ou 5 fois plus faible que la Tobermorite complètement déhydroxylée [Hamid 1981] ayant le rapport C/S=1. La Tobermorite avec un rapport C/S=0.83 (partiellement déhydroxylée) est 2 fois plus chargée que la Montmorillonite calcique et à même contre-ions (Ca) et solvant (eau), on s'attend donc à un comportement moins cohésif dans le cas de l'argile.

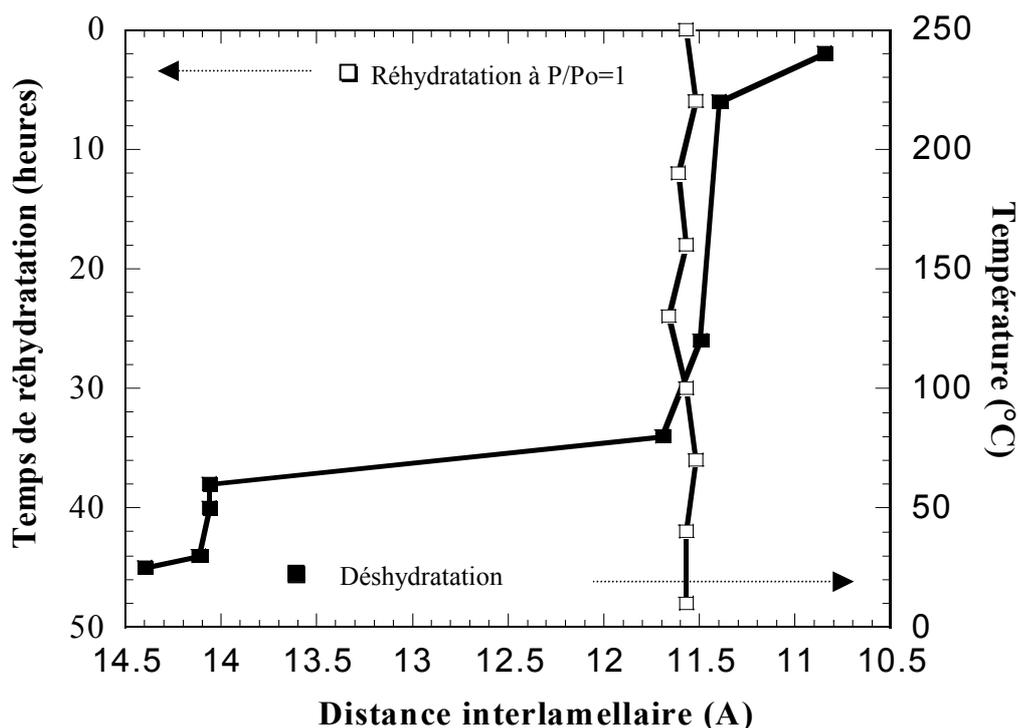


Figure III.24- Déshydratation et réhydratation après chauffage à 80°C des échantillons de CSH-T (C/S=0.9)

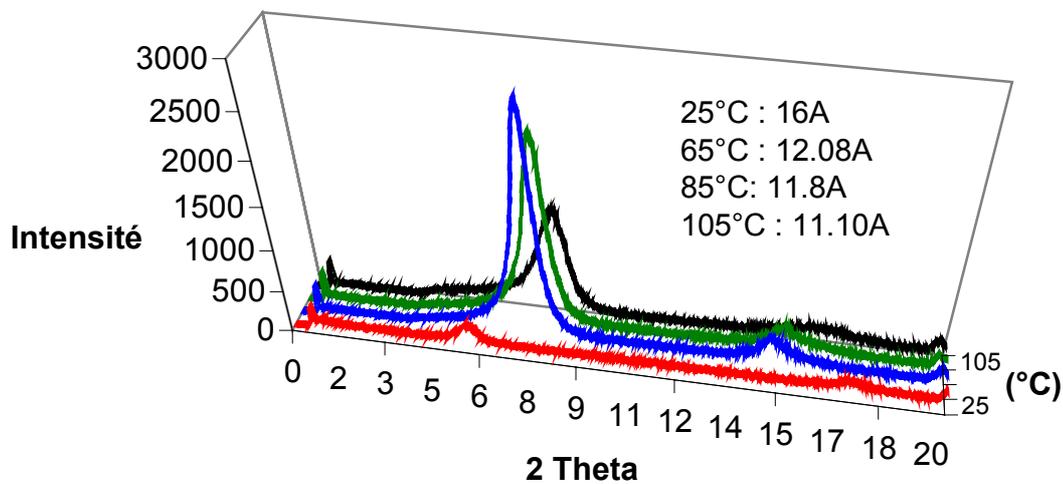


Figure III.25- Déshydratation de la Montmorillonite calcique

La *figure III.25* présente les résultats de la déshydratation de la Montmorillonite en suivant l'évolution de la distance interlamellaire en fonction de la température. La distance interfeuillelet initiale est de 16 Å, cette distance diminue rapidement en fonction de la température et la transition s'effectue à 100°C pour arriver à 11 Å. Les résultats pour la réhydratation de la Montmorillonite calcique sont présentés dans la *figure III.26* : contrairement aux échantillons de CSH-T synthétisés, le processus de déshydratation est réversible et la distance interfeuillelet retrouve sa valeur initiale.

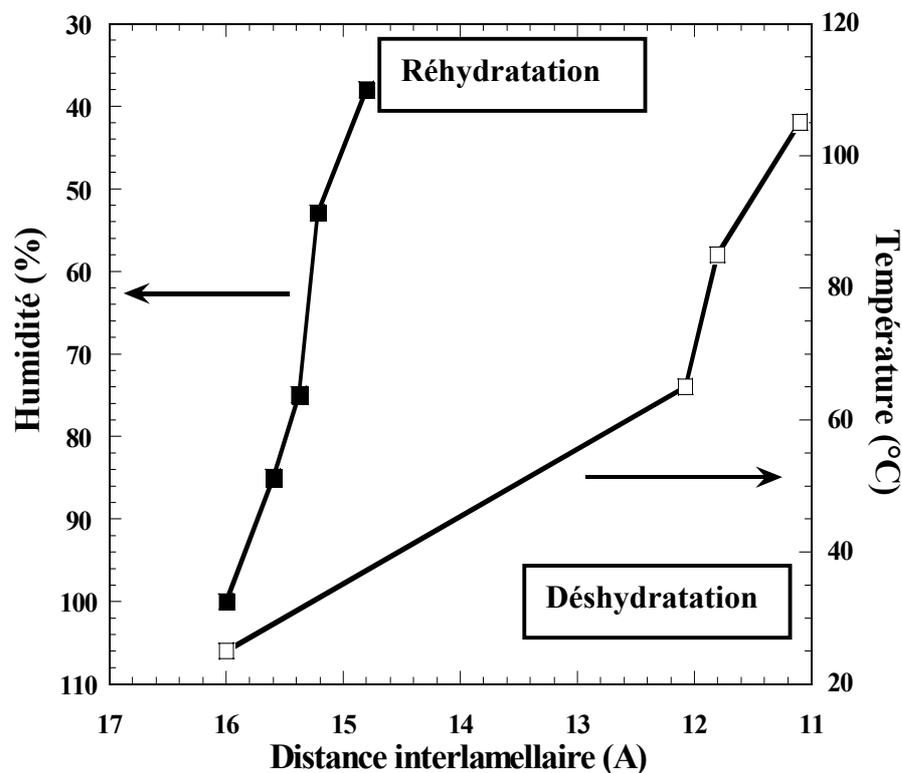


Figure III.26- Processus de déshydratation/réhydratation de la Montmorillonite calcique

Le comportement de notre échantillon de Montmorillonite calcique vis-à-vis de l'eau est conforme à celui attendu dans le cas d'un faible couplage électrostatique permettant la déshydratation et la réhydratation. L'expérience de la Montmorillonite calcique ne nous permet pas de trancher en faveur de l'un des deux mécanismes de cohésion à l'interface tobermoritique proposés plus haut ; le caractère irréversible pouvant résulter d'un couplage électrostatique très fort dans le cas de la Tobermorite. Nous nous sommes donc intéressés à une autre argile (Vermiculite) ayant une densité de charge 2 fois plus petite que celle de la Tobermorite à $C/S=1$ et donc comparable à celle de la Tobermorite partiellement déhydroxylée ($C/S=0.83$). L'analyse des données de la littérature indique que le processus de la déshydratation/réhydratation est réversible et comparable à celui de la Montmorillonite calcique. Nos échantillons de Tobermorite ayant un rapport $C/S=0.9$ présentent donc un caractère pathologique vis-à-vis du processus de déshydratation/réhydratation qui ne peut s'interpréter comme résultant d'un couplage électrostatique (de type forces de corrélation). En conséquence, nous sommes conduits à considérer la formation de ponts chimiques de la

Tobermorite 11 Å comme responsable du caractère irréversible du phénomène de déshydratation/réhydratation. L'existence de cette forme pontée est confortée par la solution structurale proposée par Merlino et *al* pour la forme 11 Å [Merlino et *al.*, 1999]. Une autre indication qui va dans le sens d'une reconstruction structurale lors du processus de déshydratation a été apportée par Cong [Cong et Kirkpatrick 1995] lors d'une expérience de DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur une Tobermorite 14 Å de synthèse : la présence d'un pic endothermique aux alentours de 100°C rendant compte de la perte d'eau interfoliaire et suivi par un large épaulement entre 100 et 350°C exothermique qui peut être interprété comme une modification chimique de l'interface permettant à terme, la formation de la phase 9 Å.

Pour s'assurer de la véracité de telles hypothèses, une des voies d'investigation est l'étude par adsorption d'eau et calorimétrie isothermes. L'idée de la présence ou non de liaisons chimiques dans les CSH-T synthétisés sera traitée séparément dans la chapitre IV par RMN du silicium, spectroscopie infra rouge et microscopie électronique à transmission à haute résolution.

2.2. Réhydratation par adsorption isotherme en quasi-équilibre couplée à la calorimétrie

L'adsorption d'eau est une méthode de prospection structurale pour les matériaux lamellaires [Eypert-Blaison et *al.*, 2002]. Conjuguée avec des techniques complémentaires comme la spectroscopie infra rouge ou la RMN du solide, elle donne des résultats permettant d'accéder à la texture du système. Dans cette dernière partie du chapitre III, nous allons considérer l'adsorption d'eau en conditions de quasi-équilibre couplée à la calorimétrie isotherme.

A une température donnée, la quantité de substance adsorbée par unité de masse du solide adsorbant s'exprime en fonction de la pression P de l'adsorbat gazeux par une fonction appelée isotherme d'adsorption. On distingue deux mécanismes différents d'adsorption : l'adsorption chimique (ou chimisorption) caractérisée par la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant et l'adsorption physique (ou physisorption) où l'adsorbat et l'adsorbant ne forment pas de liaisons chimiques mais interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel de type intermoléculaire. La physisorption d'un fluide moléculaire est un processus

réversible dans un solide microporeux (taille caractéristique des pores < 2 nm) [Rouquerol et al 1999].

a. Principe de l'expérience d'adsorption isotherme en quasi-équilibre

Nous avons utilisé deux types de dispositifs pour mesurer l'isotherme et l'enthalpie d'adsorption d'eau : un dispositif développé au CRMD (*figure III.27*) qui s'inspire du prototype initialement conçu par Rouquerol [Rouquerol et Davy 1978] permet de réaliser des cycles d'adsorption/désorption. Ces mesures d'adsorption permettent le suivi en continu de la quantité de vapeur d'eau adsorbée (ou n'importe quel fluide) par l'échantillon. Le principe de l'appareil est schématisé dans la *figure III.28* : il consiste à réaliser un vide primaire suivi d'un vide secondaire à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. La vapeur d'eau est injectée par le biais d'une microvanne dont le débit est contrôlé de façon à se rapprocher du cas idéal où l'isotherme enregistré correspond à une succession d'états d'équilibre ; dans notre dispositif l'adsorption se déroule donc en conditions de quasi-équilibre. La mesure de la pression et la prise de masse sont effectuées séparément par un capteur de pression et une microbalance équipée d'une tare en billes de plomb pour parer à tout échange entre la surface des billes et la vapeur d'eau. Ces deux paramètres sont enregistrés simultanément sur un support informatique. Lorsque la pression saturante d'eau est atteinte (humidité relative $P/P_0=1$), le processus de désorption est lancé par une opération inverse consistant en un dégazage de l'enceinte.



Figure III.27- Appareil d'adsorption en quasi-équilibre

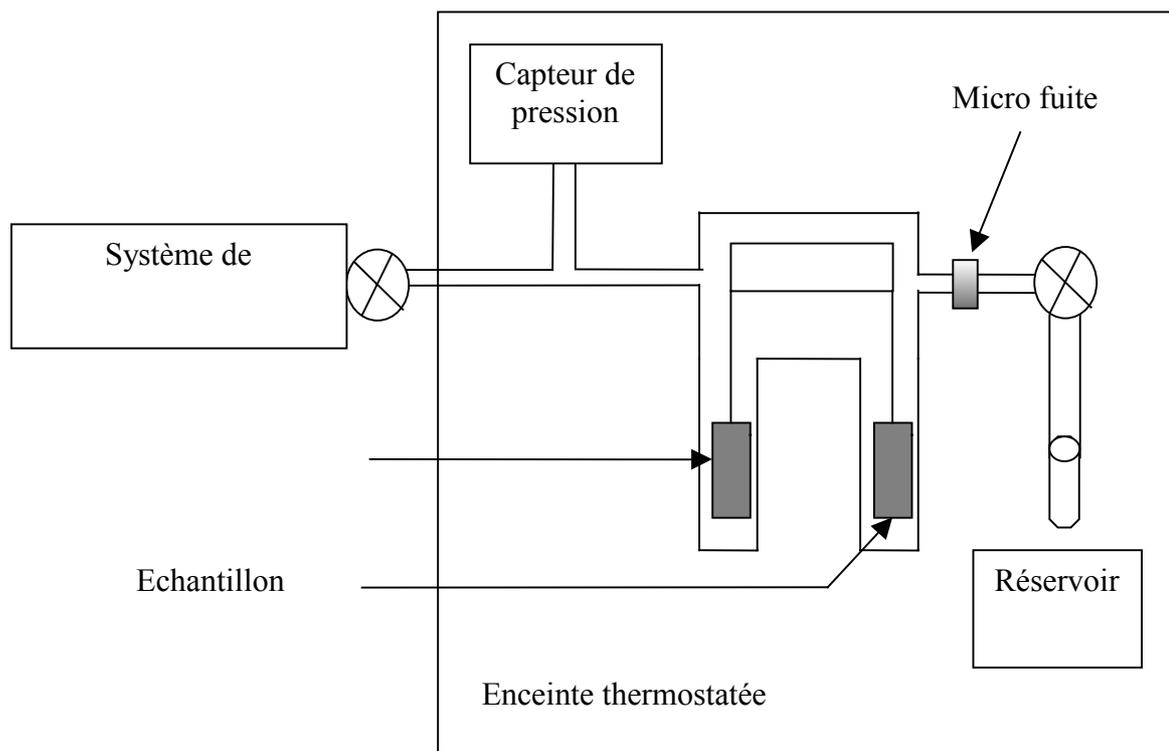


Figure III.28- Schéma simpliste de l'appareil d'adsorption

Le deuxième appareil utilisé pour les mesures d'adsorption et de calorimétrie est basé sur un calorimètre de type Tian-Calvet (*figure III.29*), a été élaboré au MADIREL (CNRS-Marseille) par R. Denoyel [Denoyel et al., 2002]. L'échantillon est placé dans une cellule en acier connectée à un dispositif de calorimétrie. L'ensemble est relié à un système de pompage, à un capteur de pression de type Baratron (0-100 torrs) et au système d'injection qui constitue l'originalité de ce dispositif par rapport à la démarche classique qui consiste en un remplissage d'un volume calibré avec la vapeur qu'on veut adsorber avant de le mettre en contact avec l'échantillon. Dans notre système, une seringue est utilisée pour introduire le fluide dans l'appareil. Elle est équipée d'une microvalve dans le but de contrôler le taux de vaporisation. Le flux de la pompe est maintenu inférieur au taux de vaporisation. La vitesse linéaire de la pompe impose un débit de 0.001 à $1 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une seringue de $50 \mu\text{l}$. L'injection du fluide peut s'effectuer de deux façons : (i) étape par étape dans des conditions d'équilibre (ii) en continu en utilisant un débit suffisamment faible pour maintenir des conditions de quasi-équilibre.

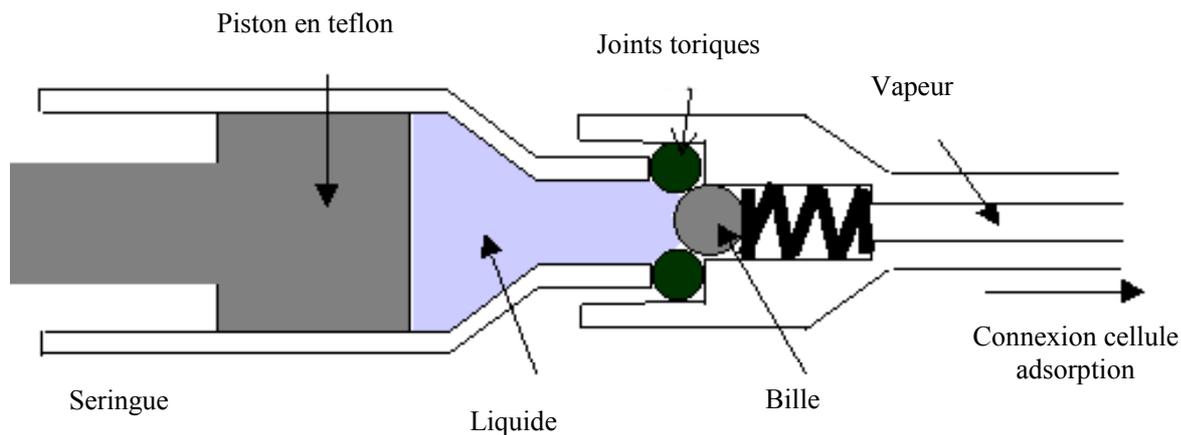


Figure III.29- Schéma du montage d'adsorption [Denoyel et al 2002]

b. Résultats

La *figure III.30* présente les isothermes d'adsorption d'eau obtenues à 25°C par adsorption gravimétrique en conditions de quasi-équilibre pour des synthèses de CSH-T de rapport C/S=0.7, 0.9 et 1 traitées à 150°C. Les isothermes obtenus sont réversibles, de type I ou II dans la classification de l'IUPAC (voir Annexe 2). Ces courbes sont très différentes de celles trouvées pour les argiles smectites qui sont du type IV. On remarque une très nette différence entre les quantités d'eau adsorbées pour l'échantillon de rapport C/S=0.9 comparées aux deux autres. La quantité d'eau adsorbée pour l'échantillon de rapport C/S=0.9 est faible : elle est de l'ordre de 1 à 2 molécules d'eau/cellule élémentaire (si on considère la description atomique pour la Tobermorite naturelle d'Hamid). Cette quantité adsorbée est insuffisante pour retrouver la phase 14 Å (voir *figure III.21*). On rappelle que l'échantillon C/S=0.7 est amorphe du point de vue de la diffraction. Nous avons mentionné précédemment la stabilité de l'échantillon C/S=1 vis-à-vis du traitement thermique (distance interfeuillet invariable). On peut donc envisager qu'on soit en présence d'un solide rigide. En conséquence, le processus d'adsorption (réhydratation) et de désorption (déshydratation) est analogue à celui rencontré dans les zéolites [Galwey 2000]. La *figure III.30* donne la capacité de remplissage des micropores de ces matériaux. L'échantillon C/S=0.7 et à une pression relative de $P/P_0=0.4$ (correspondante au remplissage des micropores) adsorbe 10 molécules d'eau environ/cellule élémentaire. Ceci est en bon accord avec les résultats de déshydratation (*figure III.17.a*) qui montrent qu'après un traitement thermique à 150°C, l'échantillon perd

environ 9 molécules d'eau/cellule élémentaire. On note que la déshydratation de l'échantillon C/S=0.7 est voisine de celle de l'échantillon C/S=1. Ceci est cohérent avec les résultats de déshydratation mentionnés précédemment. En conséquence, nous pouvons conclure que l'échantillon C/S=0.7, bien qu'amorphe de point de vue de la diffraction, est caractérisé par un espace interlamellaire rigide de 11 Å. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où il est connu pour les Tobermorites de synthèse possédant un rapport C/S inférieur à 0.8 (Tobermorites anormales). En revanche, le fait que l'échantillon de rapport C/S=1 exhibe un comportement anormal est beaucoup plus surprenant. L'analogie entre les échantillons de rapport C/S=0.7 et C/S=1 est aussi visible dans la *figure III.31* : les deux échantillons présentent des courbes de recouvrement similaires. Ceci montre que ces échantillons possèdent le même degré de confinement et une chimie de surface comparable.

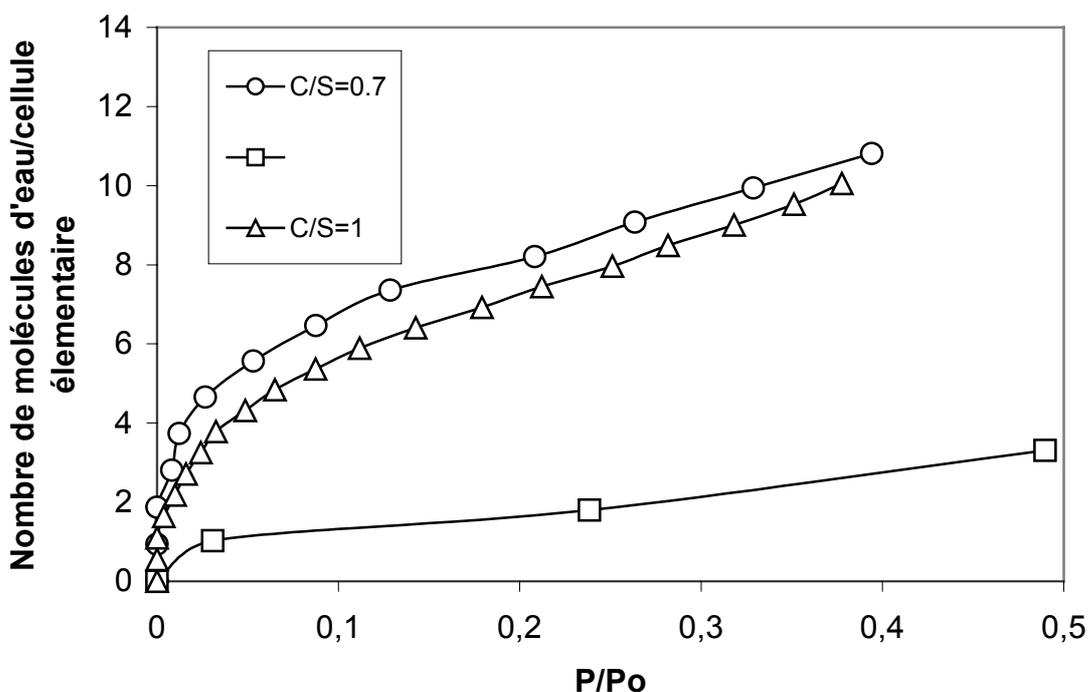


Figure III.30- Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C après traitement thermique à 150°C

La *figure III.31* présente la courbe d'enthalpie différentielle donnée par calorimétrie en fonction du taux de recouvrement. Quel que soit le rapport C/S, aux faibles taux de recouvrements, l'enthalpie différentielle d'adsorption est aux alentours de 90 kJ/mol. Il est intéressant de noter qu'elle est inférieure à l'énergie de dissociation de l'eau (de l'ordre de

140 kJ/mol). Ceci rend compte de la nature physisorbée de l'eau dans ces systèmes et met en évidence l'effet du confinement de l'eau dans un matériau microporeux. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement augmente, l'enthalpie d'adsorption diminue pour se stabiliser à une valeur de 50 kJ/mol plus ou moins égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'eau. Le comportement des CSH synthétisés vis-à-vis de l'adsorption d'eau est proche de celui observé pour la réhydratation d'une zéolite silicalite dégazée à 400°C [Fubini et al., 1989].

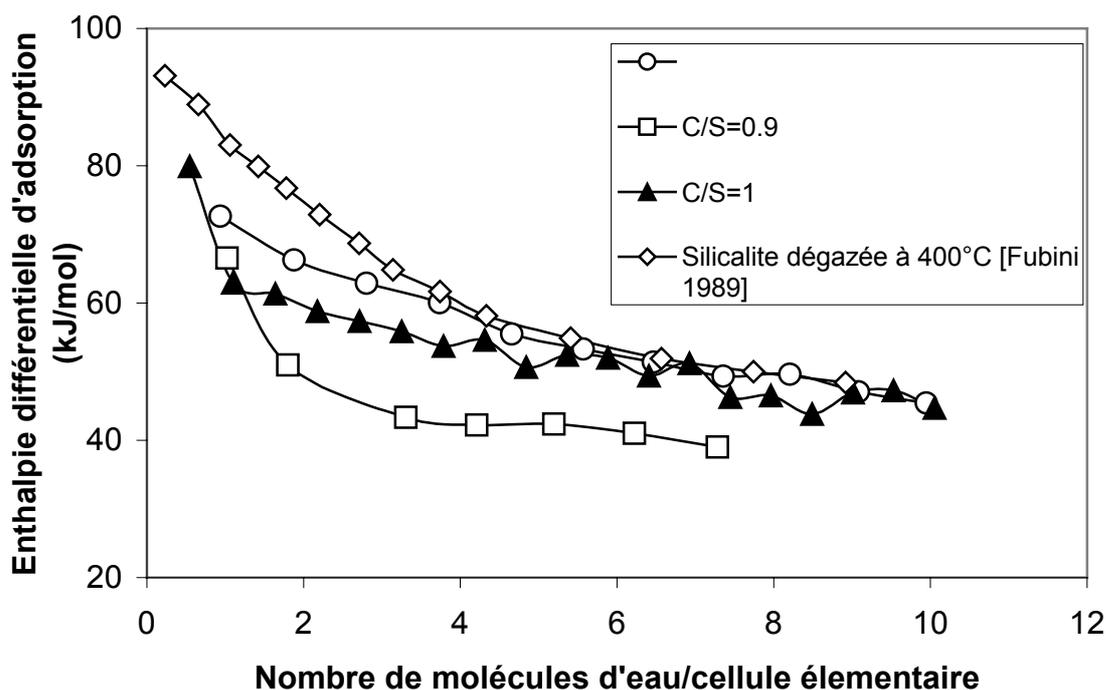


Figure III.31- Enthalpies d'adsorption à 25°C après traitement thermique à 150°C pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.7, 0.9 et 1)

Comme on l'a vu précédemment, la température du traitement thermique joue un rôle primordial dans la structure des échantillons de CSH-T conditionnant ainsi leur comportement vis-à-vis du processus de déshydratation/réhydratation. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement du phénomène d'adsorption d'eau dans ces structures en fonction du traitement thermique. La figure III.32 présente les isothermes d'adsorption d'eau pour l'échantillon CSH-T de rapport C/S=0.9 en fonction du traitement thermique (échantillon brut dégazé sous vide à température ambiante, chauffé à 80°C et à 150°C). L'échantillon brut est la phase

Tobermorite 14 Å. Traité à 80°C, il devient la Tobermorite 11 Å qui se maintient jusqu'à une température de 150°C (voir *figure III.3*).

Le fait marquant dans ces résultats est la différence de quantité d'eau adsorbée par l'échantillon chauffé à 80°C comparée à celle de l'échantillon chauffé à 150°C. Ces isothermes effectués à 25°C pour l'échantillon C/S=0.9 confirment l'idée d'une réhydratation réversible partielle. En effet, l'échantillon chauffé à 80°C perd une molécule d'eau environ/cellule élémentaire comparé à la structure initiale. L'expérience d'adsorption de cet échantillon ne permet de réadsorber qu'une quantité d'eau inférieure à une seule molécule d'eau/cellule élémentaire : quantité insuffisante pour obtenir l'état initial d'avant la déshydratation (14 Å). Une fois chauffé à 150°C, l'échantillon perd 5 molécules d'eau environ/cellule élémentaire et en réadsorbe 3 environ. Cette quantité adsorbée est en deçà de celle nécessaire pour rétablir l'état initial. On rappelle que sur ce domaine de température [60-150°C], aucune modification de l'espace interlamellaire n'est observée.

Les isothermes d'adsorption d'eau confirment le caractère irréversible du processus de déshydratation de la phase 14 Å.

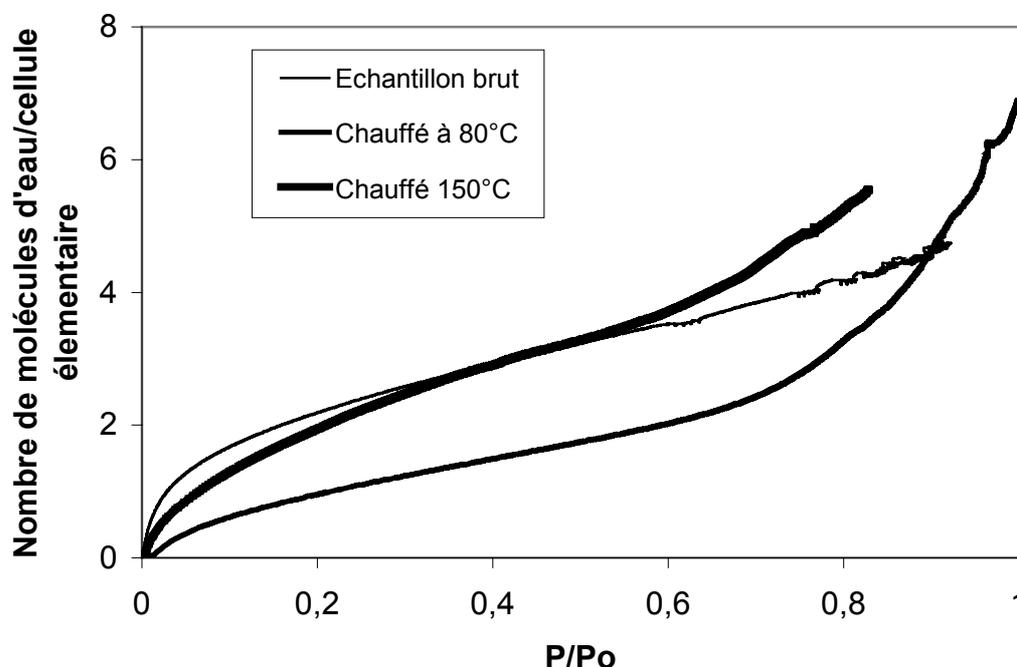


Figure III.32- Isothermes d'adsorption pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.9) à 25°C

Nous avons réalisé des mesures préliminaires d'enthalpie différentielle d'adsorption d'eau pour l'échantillon C/S=0.9 traité à différentes températures. Le taux d'injection est relativement élevé (conditions hors équilibre) et induit un décalage dans la détermination des enthalpies différentielles d'adsorption (*figure III.33*) comparées à celles effectuées dans des conditions de quasi-équilibre (*figure III.31*). Au vu des résultats de déshydratation de l'échantillon C/S=0.9, on s'attend à ce que les sites d'adsorption libérés dans l'échantillon traité à 150°C soient plus énergétiques que ceux de l'échantillon traité à 80°C. Le premier perd 5 molécules d'eau/cellule élémentaire environ alors que le second ne perd que 2 molécules au maximum. La *figure III.33* indique un comportement contraire à celui attendu. Ce résultat ne peut s'expliquer que par l'existence d'une modification structurale au cours du traitement thermique (sans changement de la distance interlamellaire).

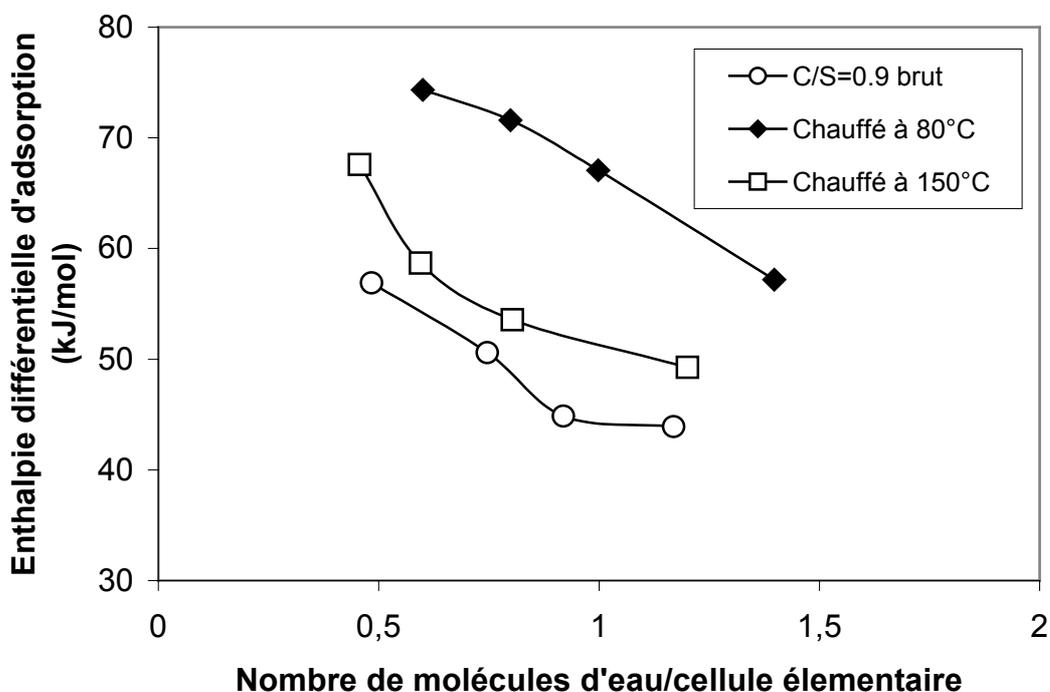


Figure III.33- Enthalpies différentielles d'adsorption pour C/S=0.9 à différentes températures

2.3. Conclusion

La première partie du chapitre III est consacrée au phénomène de déshydratation étudié à travers deux paramètres : l'évolution de la distance interlamellaire d_{002} et l'énergie d'activation apparente et ce en utilisant deux modes de déshydratation. Le premier est la déshydratation *ex-situ* et l'autre *in-situ*. Le paramètre structural d_{002} varie de manière continue en fonction de la température appliquée pour l'échantillon de CSH-T de rapport C/S=0.9 : on observe deux transitions structurales de la Tobermorite 14-11 Å et 11-9Å et le départ des molécules d'eau de la structure qui a lieu dans les intervalles de température [60-150°C] et [150-250°C] respectivement. Pour l'échantillon de rapport C/S=1.2, on observe une transition de la Tobermorite 11 Å à la Tobermorite 9 Å. Différents auteurs soutiennent l'idée que la transformation de phase 14-11 Å (C/S=0.9) est réversible et qu'une simple réhydratation permet de revenir à l'état initial (14 Å). Nos expériences de réhydratation ont montré le contraire : la transition de la Tobermorite 14-11 Å est irréversible. A titre de comparaison, nous avons démontré la réversibilité du processus pour une Montmorillonite calcique (argile) effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. On notera aussi l'absence de transition pour les échantillons de rapport C/S=0.7 et C/S=1.

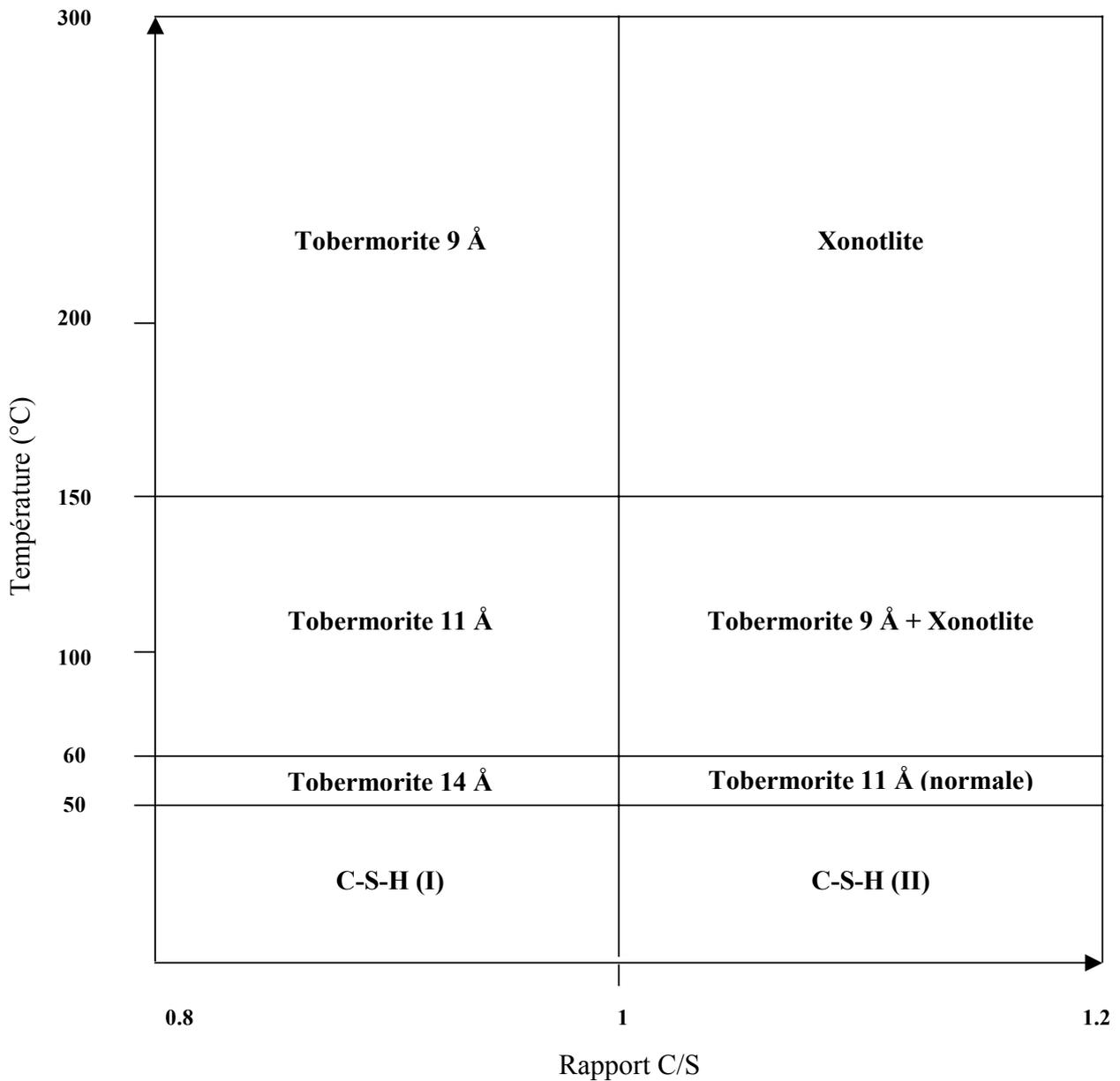
Les énergies d'activation apparentes sont reliées aux phénomènes cinétiques qui ont lieu lors du traitement thermique des CSH-T. Dans le domaine de température [25-60°C], la structure des CSH-T de rapport C/S=0.9 connaît une transition [14 Å-11 Å] avec une énergie d'activation apparente calculée qui est de l'ordre de 50 kJ/mol. En revanche, les CSH-T de rapport C/S=1 (Tobermorite 11 Å) possèdent une énergie d'activation apparente plus élevée (100 kJ/mol). Pour l'échantillon C/S=0.9, l'énergie d'activation (50 kJ/mol) est due au départ de l'eau de l'espace interfoliaire.

Les isothermes d'adsorption d'eau effectuées par deux procédés différents montrent une faible quantité d'eau adsorbée qui est évaluée à 4 molécules d'eau/cellule élémentaire au maximum (micropores remplis). Ces échantillons (C/S=0.9) n'adsorbent pas suffisamment pour revenir à la phase initiale (14 Å) ; ce qui confirme le caractère irréversible du processus de déshydratation et de réhydratation.

La transition observée par la Tobermorite (C/S=0.9) dans l'intervalle de température [60-150°C] s'accompagne d'une diminution de l'espace interfeuille (14-11 Å) en l'absence

de destruction des feuillets. Ce type de mécanisme de déshydratation est classé par Galwey [Galwey 2000] dans la catégorie des transitions topotactiques.

Au vu des résultats obtenus, on propose un diagramme de phase inspiré de celui de Shaw [Shaw 2000] en conditions d'équilibre. Ce diagramme donne les différentes phases rencontrées en fonction du rapport C/S et de la température.



- Badens E., Llewellyn P., Fulconis J. M., Jourdan C., Veesler S., Boistelle R., Rouquerol F.,** 1998. *Journal of Solid State Chemistry*, **139**, 37-44.
- Bordère S., Fourcade F., Rouquerol F., Floreancig A., Rouquerol J.,** 1990. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1233.
- Cong X., Kirkpatrick R. J.,** 1995. *Cem. Concr. Res*, **25**, 1237-1245.
- Criado J. M., Ortega A., Gotor F.,** 1990. *Thermochimica Acta*, **157**, 171.
- Denoyel R., Beurrois I., Vincent D.,** 2002. *J. Therm. Anal. Cal*, **70**, 483-492.
- Eypert-Blaison C., Michot L. J., Humbert B., Pelletier M., Villieras F., Espinose de la Caillerie J-B.,** 2002. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 730-742.
- Farmer V.C., Jeevaratnam J., Speakman K., Taylor H. F. W.,** 1966, Symp. Structure of Portland Cement, paste and concrete, Sp. Rep. 90, [US], Highway Res Board, 291.
- Feylessoufi A., Crespin M., Dion P., Bergaya F., Van Damme H., Richard P.,** 1997, *Adv. Cem. Bas. Mat*, **6**, 21-27.
- Fripiat J. J., Toussaint J.,** 1963. *J. Phys. Chem*, **67**, 30.
- Fubini B., Bolis V., Bailes M., Stone S.,** 1989. *Solid State Ionics*, **32/33**, 258-272.
- Galwey K. A.,** 2000. *Thermochimica Acta*, **355**, 181-238.
- Glasser F. P., Hong S. Y.,** 2003, *Cem. Concr. Res*, **33**, 271-279.
- Hamid S.A.,** 1981. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **154**, 189-198.
- Hoffman C., Armbruster T.,** 1997. *Zeits. Krist*, **212**, 864-873.
- Komarneni S., Roy R., Roy D. M., Fyfe C. A., Kennedy G. J., Bothner-By A. A., Dadok J., Chesnick A. S.,** 1985. *J. Mat. Sci*, **20**, 4209-4214.
- Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T.,** 1999. *American Mineralogist*, **84**, 1613-1621.
- Mitsuda T., Taylor H. F. W.,** 1978. *Mineral. Mag*, **42**, 229-235.
- Okhotnikov V. B., Babicheva I. P., Musicantova A. V., Aleksandrova T. N.,** 1989. *React. Solids*, **7**, 273.
- Pellenq R. J. -M., Delville. A., Caillol J. M.,** 1997. *J. Phys. Chem.*, **101**, 8584-8594.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K,** 1999. *Adsorption by powders and porous solids*, Academic press.
- Rouquerol J., Davy L.,** 1978. *Thermochimica Acta*, **24**, 391-397.
- Rouquerol J.,** 1989. *Thermochimica Acta*, **144**, 209-224.
- Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari B. M.,** 1966. *J. Am. Ceram. Soc*, **49**, 379.
- Sharp J. H., Wentworth S.,** 1969. *J. C. S, Dalton*, **389**.
- Shaw S., Clark S.M., Henderson C.M.B.,** 2000. *Chemical Geology*, **167**, 129-140.

Références bibliographiques du Chapitre III

Stakebake J. L., 1984. *J. Coll. Interface. Sci*, **99**, 41.

Suquet H., De la Calle C., Pezerat H., 1975. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 1-9.

Taylor H. F. W., 1997. *Cement Chemistry*, 2^{ème} édition, Edition Thomas Telford, Londres.

Villieras F., Michot L. J., Gerard G., Cases J. M., Rudzinski W., 1999. *J. Therm. Anal. Calo*, **55**, 511-530.

Wieker W., Grimmer A. R., Winkler A., Magi M., Tarmak M., Lipmaa E., 1982. *Cem. Concr. Res*, **12**, 333-339.

Yu P., Kirkpatrick R. J., 1999. *Conc. Sci. Eng*, **1**, 185-191.

Zabat M., Van Damme H., 2000. *Clay Minerals*, **35**, 357-363.

Chapitre IV : Caractérisation structurale des phases tobermoritiques obtenues par traitement thermique

On a vu dans les précédents paragraphes que les CSH-T synthétisées ne possèdent une structure lamellaire et ordonnée que pour le rapport C/S=0.9. Le processus de déshydratation/réhydratation (irréversible) a permis de mettre en évidence l'existence des trois polytypes de la Tobermorite (14Å, 11Å et 9Å). Dans ce chapitre, l'évolution de cet échantillon de rapport C/S=0.9 au cours du processus de déshydratation va être étudiée plus en détail par résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infra rouge et microscopie électronique par transmission à haute résolution au cours du processus de déshydratation.

1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est utilisée comme une sonde locale pour caractériser les différentes phases de la Tobermorite et plus particulièrement les modifications structurales engendrées par l'effet d'un traitement thermique.

1.1. Principe

a. Généralités

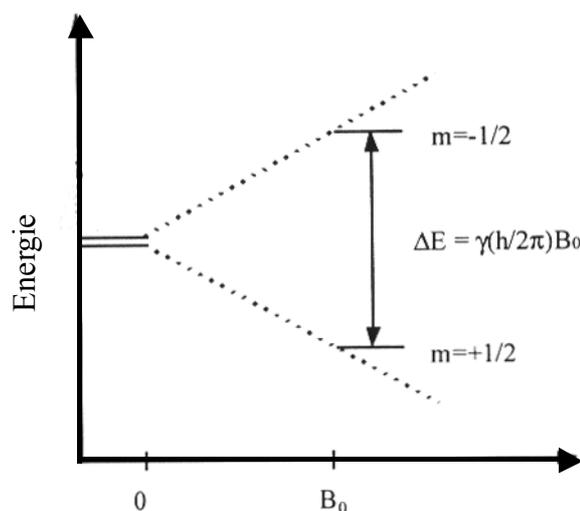
Il s'agit de calculer les paramètres caractéristiques de spin liés à la présence dans l'environnement immédiat (inférieur à 0.6 nm) d'éléments chimiques variés. Ces paramètres (la symétrie du site atomique, les constantes de couplage (dipolaire dans le cas du ^{29}Si), la fréquence de résonance...) caractérisent le site de l'élément ciblé.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est possible pour des noyaux possédant un moment magnétique μ et un moment angulaire I non nul ; ces deux grandeurs sont liées par la relation donnée par l'équation IV.1 :

$$\mu = \gamma \hbar I / 2\pi \quad \text{Equation IV.1}$$

où γ représente le rapport gyromagnétique (constante caractéristique de chaque isotope) et h est la constante de Planck.

Chaque nucléide possède $2I+1$ niveaux d'énergie décrits par le nombre quantique m qui peut prendre les valeurs $[I, I-1, I-2, \dots, -I]$. En l'absence d'un champ magnétique, ces niveaux d'énergie sont dégénérés (possédants la même énergie). Lorsque les noyaux de spin I sont placés dans un grand champ magnétique appliqué B_0 , il se produit une interaction entre ces derniers et B_0 qui lève cette dégénérescence : ce phénomène est appelé effet Zeeman (voir *figure IV.1*). L'écart entre les niveaux d'énergie est d'autant plus grand que γ et B_0 sont grands.



A l'équilibre, il s'établit une différence de population des noyaux entre les différents niveaux d'énergie, donnée par la loi de Boltzman (les niveaux les plus bas sont les plus

peuplés). La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire consiste à réaliser des transitions entre ces niveaux d'énergie au moyen d'une onde radiofréquence ν_0 égale à $\gamma B_0/2\pi$ (fréquence de Larmor). On provoque ainsi une absorption résonante d'énergie que l'on peut mesurer.

L'application du champ magnétique \mathbf{B}_0 (de forte intensité) entraîne la précession de l'aimantation macroscopique \mathbf{M} qui est la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires autour du champ magnétique \mathbf{B}_0 (supposé dirigé suivant l'axe Z du référentiel du laboratoire) à la vitesse angulaire $\omega_0 = -\gamma B_0 = 2\pi \nu_0$. Si le système est également soumis à une impulsion de radio-fréquence brève \mathbf{B}_1 , à la fréquence ν_0 , perpendiculaire à \mathbf{B}_0 , \mathbf{M} va également précesser autour de \mathbf{B}_1 . On obtient ainsi une composante transversale de l'aimantation dans le plan perpendiculaire à \mathbf{B}_0 (plan X-Y) où se trouve la bobine de détection. On étudie la réponse du système de spins nucléaires à ces impulsions. Le signal induit dans la bobine de détection donne lieu, en fin d'impulsion, à un signal RMN qu'on appelle signal de précession libre ou FID (Free Induction Decay) qui décroît au cours du temps. Cette décroissance dans le temps provient du fait que l'application d'une impulsion d'excitation crée un état de non-équilibre au sein du système nucléaire. Ceci va donc tendre à retourner à son état d'équilibre, on dit qu'il relaxe. La relaxation se traduit par deux phénomènes :

L'aimantation longitudinale M_z qui va tendre (souvent de façon exponentielle) vers sa valeur d'équilibre M_0 suivant l'axe Z avec un temps de relaxation T_1 .

L'aimantation transversale $M_{x,y}$ qui disparaît avec un temps de relaxation caractéristique souvent appelé T_2 .

La transformée de Fourier de ce signal de précession libre donne lieu à un signal d'absorption en fonction de la fréquence. L'utilisation d'impulsions ou de séquences d'impulsions permet non seulement de mettre en lumière les différentes caractéristiques du système nucléaire mais également, dans un domaine spectral donné, l'accumulation du signal de façon à obtenir des rapports signal sur bruit utilisables.

b. Les différentes interactions

L'intérêt de cette spectroscopie pour la détermination structurale réside dans le fait que la décroissance du signal mesurée dépend des interactions subies par les noyaux. Les interactions prépondérantes dans les systèmes étudiées sont l'interaction dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire.

L'interaction dipolaire :

Il existe un champ magnétique local agissant sur le noyau étudié et engendré par les moments magnétiques des différents noyaux qui l'entourent. Chacun de ces noyaux provoque à l'emplacement du noyau étudié une induction magnétique qui s'ajoute ou se retranche de l'induction extérieure selon l'état de son spin.

L'anisotropie de déplacement chimique :

Les électrons entourant le noyau étudié créent un champ électrique local qui fait écran au champ \mathbf{B}_0 extérieur. Le champ effectif subi par le noyau est :

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = (1 - \sigma) \mathbf{B}_0 \quad \text{Equation IV.2}$$

σ traduit l'environnement chimique d'un noyau déterminé par la forme et la densité du nuage électronique. La mesure relative de la constante d'écran se fait par l'intermédiaire de l'échelle de déplacement δ exprimée en ppm et définie par la relation :

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_{\text{ech}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad \text{Equation IV.3}$$

où ν_{ref} est la fréquence de résonance d'une substance de référence et ν_{ech} la fréquence de résonance mesurée pour un échantillon donné. Les valeurs de δ donnent des informations sur la coordinence du noyau, la nature des voisins et la symétrie du site.

L'interaction quadripolaire :

Les noyaux de spin ayant un moment I strictement supérieur à $1/2$ possèdent un moment quadripolaire électrique résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Ce moment quadripolaire interagira avec le gradient de champ électrique créé par la distribution des charges électriques (les électrons) se trouvant autour du site du noyau. Ces effets quadripolaires sont donc des indicateurs très sensibles de la coordination de l'élément et à tout changement structural du site. Un site dont l'environnement possède une symétrie sphérique donnera un couplage quadripolaire nul alors qu'un site dont l'environnement est plus distordu produira un gradient de champ électrique fort et donc un couplage quadripolaire plus fort. L'interaction quadripolaire est décrite par la constante de couplage quadripolaire C_Q (ou la fréquence de couplage quadripolaire ν_Q) et le paramètre d'asymétrie η . C_Q rend compte de l'intensité du couplage quadripolaire alors que η rend compte de l'écart à la symétrie sphérique.

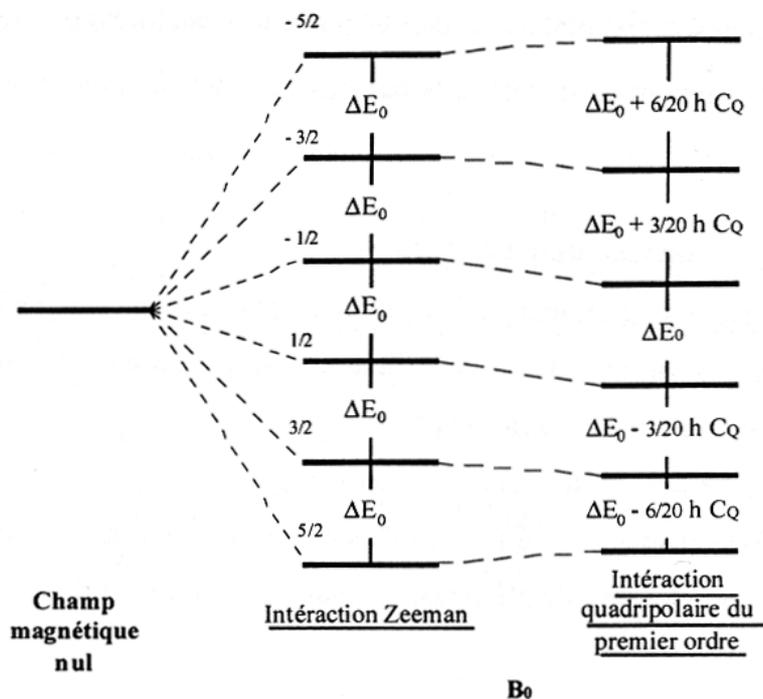


Figure IV.2- Diagramme des différents niveaux d'énergie du spin nucléaire pour $I=5/2$

La figure IV.2 montre que l'interaction quadripolaire (limitée au premier ordre) a pour effet de modifier l'écart d'énergie entre les différentes transitions. Seule la transition centrale

$-1/2$, $1/2$ (affectée seulement au second ordre par l'interaction quadripolaire) n'est pas modifiée. Les transitions non centrales sont, quant à elles, affectées au premier et au second ordre.

c. La rotation à l'angle magique

L'anisotropie de déplacement chimique et l'interaction dipolaire provoquent dans le cas des solides un élargissement des raies. On peut tendre vers un effet de moyenne tel que rencontré dans les liquides par une rotation rapide de l'échantillon solide autour d'un axe faisant un angle de 54.7° par rapport au champ magnétique externe. Ce type d'enregistrement "Magic Angle Spinning" (MAS) permet dans le cas de noyaux possédant un moment électrique, de répartir le signal en une raie centrale fine et une série de raies satellites régulièrement espacées. La raie centrale, seulement influencée au second ordre par les interactions peut alors dans des cas favorables (c'est à dire élargissement résiduel de la raie faible) permettre la détection de l'élément dans des sites de coordination différente. D'autre part l'étude de l'enveloppe du spectre total (raie centrale et raies satellites) permet de déterminer les valeurs de C_Q et η , paramètres intéressants car très sensibles à toute distorsion de l'environnement local de l'élément ciblé. La RMN du ^{29}Si permet de distinguer entre les différents sites et environnements du silicium (voir *figure II.19*).

d. Application de la RMN du silicium à la chimie du ciment : revue bibliographique

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire a été largement utilisée dans l'étude des matériaux cimentiers, se concentrant sur les produits d'hydratation des silicates calciques (C-S-H) et les composants minéraux considérés comme modèles de ces produits hydratés.

La résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si en rotation à l'angle magique (^{29}Si MAS NMR) est utilisée comme une sonde locale à l'échelle atomique de leur structure. L'ensemble des études par RMN sur la structure des C-S-H considère la structure d'Hamid comme référence [Hamid 1981]. Les CSH-T synthétisés à des rapports C/S différents possèdent des degrés de polymérisation différents induisant des distances basales différentes. Le traitement thermique par lui même peut induire des phases structurales différentes. En effet : un

chauffage à une température de 300°C par Analyse Thermique à Vitesse Contrôlée (ATVC) ne montre pas de changements structuraux importants. En revanche, on observe par ^{29}Si RMN la présence de trois pics à -72, -83 et -107.8 ppm correspondant à des sites Q_1 , Q_2 et Q_4 respectivement alors qu'un chauffage brutal (forte rampe de chauffage) du type ATG par exemple induit une augmentation de la pression de vapeur d'eau dans l'échantillon et par un effet de combinaison, d'un processus de déshydratation rapide et de diffusion limitée, on forme une autre forme minérale qui est la xonotlite (présence d'un site Q_3 à -97 ppm) [Feylessoufi et al., 1997, Shaw et al., 2000].

Le tableau IV.1 reprend les résultats d'une étude de Wieker [Wieker et al., 1982] par spectroscopie ^{29}Si RMN sur des échantillons de Tobermorite 14 Å, 11 Å et 9 Å.

Echantillon	d(Å)	C/S	Produit initial	Q_1	Q_2	Q_3
1	14	0.9	SiO ₂ +CaO	-79.7	-85.3 -90.1	-----
2	11	0.9	14Å	-----	-83	-----
3	9	0.9	11 Å (N°2)	-----	-83.8	-----
4	11	0.7	Quartz+CaO	-79.7	-86	96.4
5	11	0.8	Quartz+CaO	-----	-85.8	-95.9
6	11	0.9	Quartz+CaO	-----	-85 -86.8	-97.8
7	9	0.9	11 Å (N°6)	-----	-83.6 -86.5	-97.6
8	Xonotlite	-----	-----	-----	-86.5	-97.8

Tableau IV.1- Comportement des chaînes silicatées en fonction des conditions de synthèses [Wieker et al., 1982]

Dans cette étude, les différents échantillons ont été synthétisés dans des conditions hydrothermales [Weiker et al., 1982], on distingue ainsi trois comportements différents :

- Pour les faibles rapports ($C/S < 0.8$), la synthèse est une Tobermorite 11 Å dite anormale (on rappelle que cette forme structurale est caractérisée par la stabilité de la distance basale à haute température) avec la présence de sites Q_3 . Les déplacements chimiques des sites Q_2 et Q_3 sont assez similaires à ceux de la xonotlite ; ce qui renforce l'idée de la présence de double chaînes dans la structure caractérisée par des ponts chimiques liants les feuillets entre eux.

- Pour des rapports C/S intermédiaires (0.9-1), on synthétise la Tobermorite 14 Å dite normale avec la présence essentiellement de sites Q₂ (majoritaires) et des sites Q₁. Après un traitement thermique à 100°C, on obtient la phase 11 Å avec des sites Q₂. Le chauffage à 300°C donne la forme 9 Å de la Tobermorite avec des sites Q₂ uniquement. La persistance d'une majorité de sites Q₂ indique que les produits déshydratés se composent essentiellement de chaînes de longueur infinie.
- Pour des rapports élevés (C/S > 1), les synthèses sont des Tobermorites 11 Å dites normales avec des sites Q₁ et Q₂, une fois chauffé à 300°C on obtient la forme 9 Å avec cette fois des sites Q₃ présents (double chaînes).

Cong [Cong et Kirkpatrick 1996 a] a trouvé des résultats similaires pour une synthèse hydrothermale de Tobermorite 14 Å avec un rapport C/S=0.9 et une synthèse directe de la forme 11 Å avec un rapport C/S=0.8 comme le montre le *tableau IV.2*.

Echantillon	d(Å)	C/S	Produit initial	Q ₁	Q ₂	Q ₃
9	14	0.9	Quartz+CaO	-80	-85	-----
10	11	0.9	14 Å	-----	-85.9	-----
11	11	0.8	Quartz+CaO	-79.5	-85.9	-95.7

Tableau IV.2- Evolution de la structure de la Tobermorite en fonction des conditions de synthèse et des rapports C/S [Cong et Kirkpatrick 1996 a]

La *figure IV.3* montre les spectres obtenus par ²⁹Si RMN correspondants aux résultats montrés dans le *tableau IV.2*

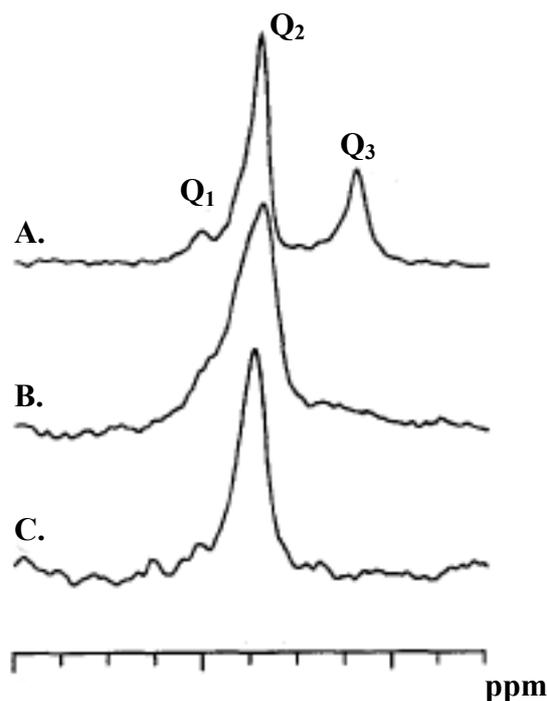


Figure IV.3- Spectres ^{29}Si MAS NMR des CSH : (A) Tobermorite 11 Å ($C/S=0.8$), (B) Tobermorite 14 Å ($C/S=0.9$), (C) Tobermorite 11 Å ($C/S=0.9$) obtenue par chauffage de la Tobermorite 14 Å à 105°C [Cong et Kirkpatrick 1996 a]

Le spectre de la Tobermorite 14 Å synthétisée est dominé par le pic relatif aux sites Q_2 à -85 ppm caractéristique de chaînes de silice de très grande longueur et un faible pic à -80 ppm (site Q_1) caractéristique de l'extrémité de ces chaînes. Les spectres de la phase 11 Å directement synthétisée contiennent trois pics majeurs qui correspondent aux sites Q_1 (-79 ppm), Q_2 (-85.9 ppm) et Q_3 (-95.7 ppm). La présence de sites Q_3 dans l'échantillon synthétisé indique une polymérisation conduisant à la formation de double chaînes de silice liants les feuillets entre eux. Le spectre de la phase 11 Å obtenu après traitement thermique à 105°C pendant 12 heures de la phase 14 Å contient essentiellement des sites Q_2 qui résonnent à -85.9 ppm. Les épaulements observés dans les pics Q_2 et Q_3 dans les spectres de la *figure IV.3* pour la phase 11 Å directement synthétisée indiquent la présence de sites multiples dans la structure qui sont probablement dus au phénomène de distorsion des chaînes causé par le désordre structural. Ces sites peuvent avoir le même degré de polymérisation et présenter un environnement structural différent avec des angles et des distances de liaisons différentes par exemple.

Cong [Cong et Kirkpatrick 1996 b] a proposé un modèle structural de la Tobermorite qu'il a nommé "Tobermorite défectueuse" qui se base sur celui de la Tobermorite 14 Å mais

avec un degré de désordre beaucoup plus élevé et une grande concentration de défauts structuraux. L'espace interlamellaire contient des ions Ca^{2+} et des molécules d'eau comme dans le cas de la Tobermorite 14 Å. La structure des feuilletts peut prendre l'une des deux formes schématisées dans la *figure IV.4*. La première forme est celle d'un feuillet parfait avec des tétraèdres pontants manquants qui résultent du désordre et de la dépolymérisation et la deuxième est fortement désordonnée qui contient essentiellement des dimères à cause de la disparition de la majorité des tétraèdres pontants ainsi que la disparition de fragments entiers de chaînes. Les tétraèdres peuvent avoir des mouvements de rotations et de déplacements analogues à celles de la Tobermorite 11 Å [Hamid 1981].

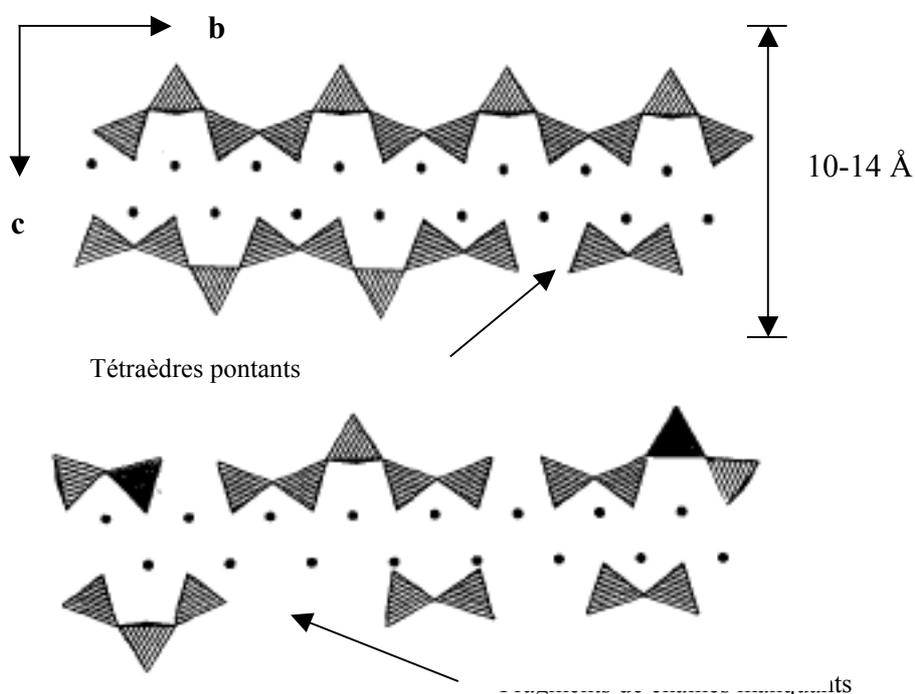


Figure IV.4- Modèle structural de la Tobermorite défectueuse [Cong et Kirkpatrick 1996 b]

Ce modèle proposé par Cong diffère de celui de Taylor [Taylor 1989] par le fait qu'il considère la Tobermorite comme modèle du C-S-H écartant la Jennite.

Un autre facteur qui influence la structure des chaînes de silicates dans les C-S-H est la carbonatation. En effet, Ikeda [Ikeda et al., 1992] a étudié l'effet de la carbonatation sur la Tobermorite 11 Å synthétisée par voie hydrothermale avec un rapport C/S=0.84 par RMN du

silicium. L'échantillon initial (4 % de carbonatation) présente trois pics à -79.7, -85.9 et -95.9 ppm qui sont donc assignés aux sites Q_1 , Q_2 et Q_3 respectivement ; ce qui est en bon accord avec les résultats vus auparavant [Wieker et al., 1982, Cong et Kirkpatrick 1996 a]. Au fur et à mesure que le degré de carbonatation augmente, les sites Q_1 diminuent et deux pics apparaissent (-101 et -111 ppm) assignés à des sites Q_4 subsistants à très forte carbonatation (80 %). La carbonatation a pour effet de décomposer graduellement la structure de la Tobermorite 11 Å en carbonate de calcium ($CaCO_3$) et en gel de silice (SiO_2). Durant le processus de décomposition et pour les faibles taux de carbonatation, la phase $CaCO_3$ est présente sous ses trois formes minérales : calcite, aragonite et vaterite mais seule subsiste la calcite à carbonatation complète.

1.2. Résultats expérimentaux

La figure IV.5 montre les résultats de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire pour des synthèses de CSH-T avec un rapport C/S=0.9. On a utilisé une sonde MAS de 4 mm avec une séquence Zg (1 pulse à 90°) suivie d'une rotation à l'angle magique. Le champ magnétique appliqué est de 72 MHz. L'évolution des spectres est observée en fonction de la température du traitement thermique. Les différentes températures permettent d'étudier la structure des chaînes de silicates dans les phases tobermoritiques existantes. Pour l'échantillon initial (Tobermorite 14 Å), on remarque la présence de sites Q_2 majoritaires (-84 ppm) et de sites Q_1 définis par un épaulement à -79 ppm. Au fur et à mesure que la température augmente, l'intensité des pics des sites Q_2 augmente alors que la largeur à mi-hauteur reste constante. Le pic Q_1 , caractéristique de l'extrémité des chaînes, disparaît lors du processus de déshydratation. Ceci semble indiquer que le chauffage contribue à améliorer la structure des chaînes de silice. Il est intéressant de noter l'absence de sites Q_3 dans la structure à toute température, ce qui est en bon accord avec les travaux de Wieker et de Cong [Wieker et al., 1982, Cong et Kirkpatrick 1996 a] pour des C-S-H de rapport C/S=0.9.

La perte d'eau causée par le traitement thermique induit des changements structuraux dans l'environnement local des chaînes de silice. On peut supposer que la plupart de ces molécules sont liées à des ions Ca^{2+} dans l'espace interlamellaire. Leur absence a favorisé la variations des angles de liaisons et des distances interatomiques dans les tétraèdres de silice permettant ainsi un réarrangement structural. On note par ailleurs l'apparition de sous

structures après un chauffage à 250°C qui pourraient être attribuées à des positions définies des tétraèdres dans le motif structural "dreierketten" [Cong et Kirkpatrick 1995].

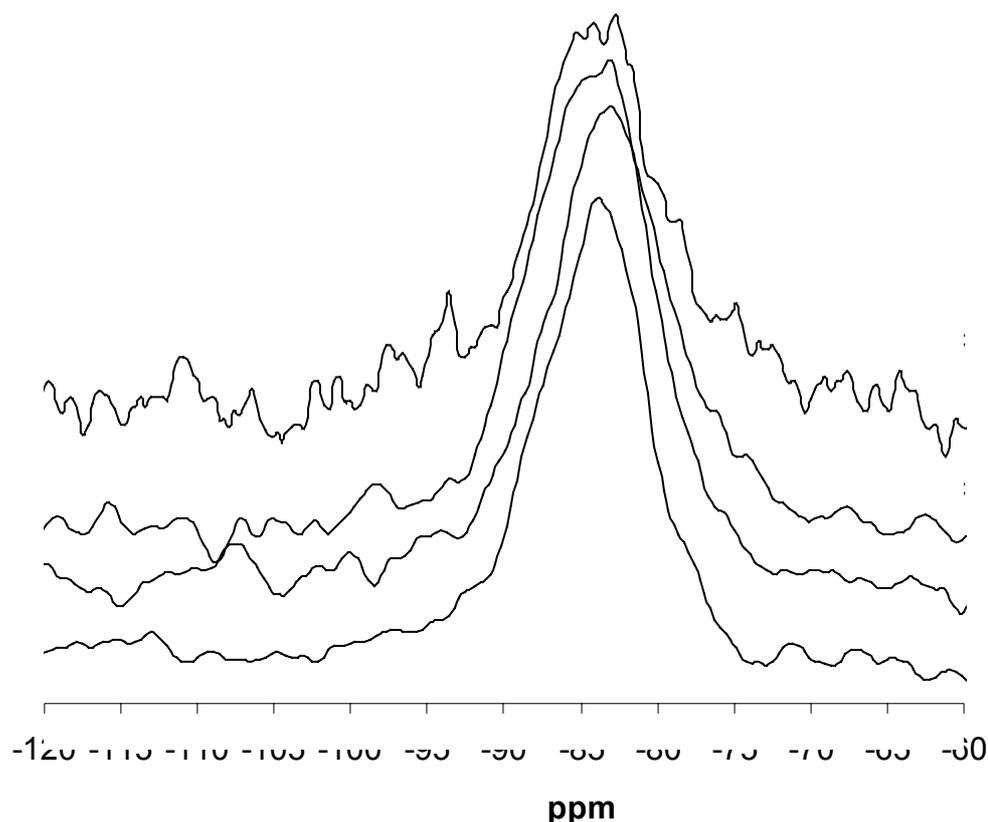


Figure IV.5- Spectres ^{29}Si MAS NMR des échantillons de CSH-T C/S=0.9 à différentes températures

Une synthèse de CSH-T dans les mêmes conditions hydrothermales mais avec un rapport C/S=1.2 a été étudiée par RMN à plusieurs températures. On rappelle que la phase initiale possède une distance interlamellaire de 11.2 Å (voir chapitre II) et une fois chauffée à 60°C, elle transite vers la phase 9 Å. La figure IV.6 présente l'évolution des spectres en fonction de la température. L'échantillon initial montre un pic à -78 ppm (sites Q_1) ainsi qu'un épaulement qu'on attribue à des sites Q_2 . Les spectres s'élargissent peu en fonction du chauffage et gardent les sites Q_1 (pics distincts) ainsi que des épaulements caractéristiques des sites Q_2 . Pour l'échantillon traité à 60°C, les sites Q_1 correspondent à un déplacement chimique de -79 ppm et les sites Q_2 sont situés dans les épaulements à -82 et -84 ppm.

L'échantillon chauffé à 80°C donne un site Q_1 à -79 ppm et deux épaulements relatifs à des sites Q_2 à -83 et -86 ppm. Cong [Cong et Kirkpatrick 1996 a] a montré que pour des rapports C/S=1, on synthétise la phase normale 11 Å de la Tobermorite avec la présence de sites Q_1 et Q_2 et une fois chauffée à 300°C on obtient la phase 9 Å mais avec la présence de sites Q_3 (double chaînes). Le comportement structural vis-à-vis de la température observé ici n'est pas comparable à celui décrit par Cong pour des CSH-T de rapports similaires.

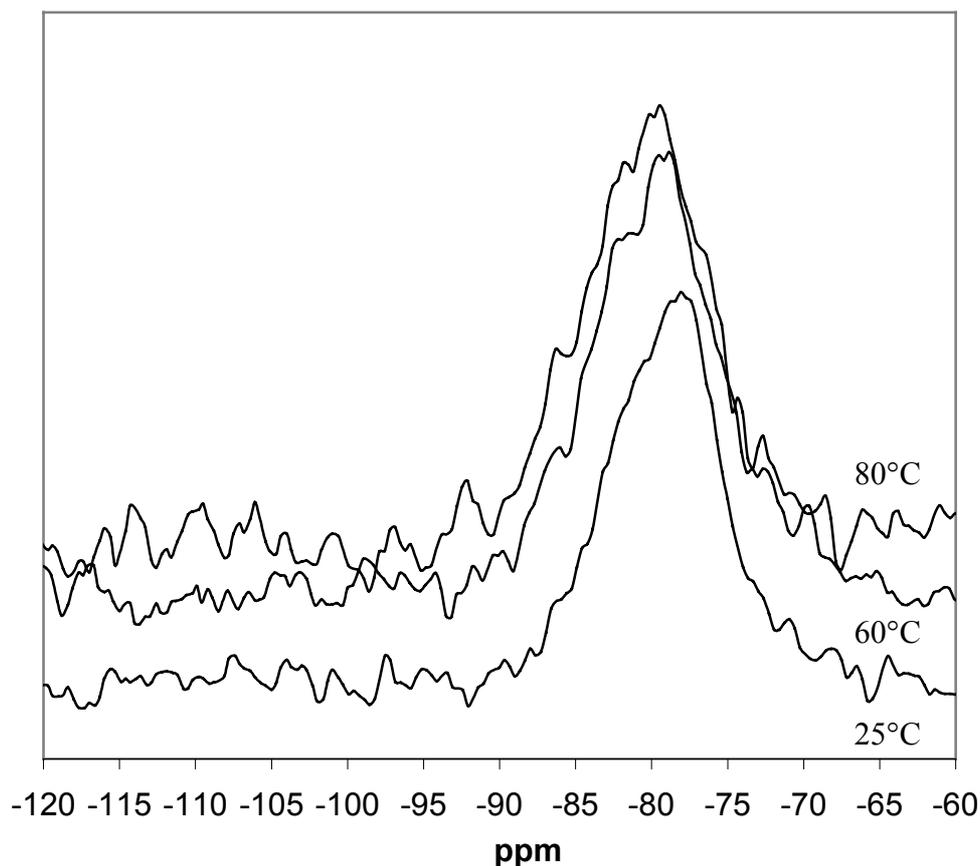


Figure IV.6- Spectres ^{29}Si MAS NMR des échantillons de CSH-T C/S=1.2 à différentes températures

Il est en principe possible d'affiner l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire en déterminant les intensités relatives de chacun des sites présents par rapport aux autres. Dans notre cas, les spectres présentent un bruit de fond trop important pour pouvoir les déconvoluer en toute rigueur. La présence ou l'absence de sites de silicium est toujours sujette à controverse dans le cas où les pics ne sont pas distincts (le cas des épaulements par exemple). Le tableau IV.3 récapitule les résultats de la spectroscopie RMN en fonction de la température.

Echantillon	d (Å)	C/S	Produit initial	Q ₁	Q ₂	Q ₃
1	14	0.9	SiO ₂ +CaO	-79 ppm	-84 ppm	----
2	11	0.9	14 Å (1)	----	-83.2 ppm	----
3	9	0.9	11 Å (2)	----	-82.6 ppm	----
4	11	1.2	SiO ₂ +CaO	-78 ppm	Epaulement -84 ppm	----
5	9	1.2	11 Å (4)	-79.5ppm	----	----

Tableau IV.3- Récapitulatif des résultats obtenus par RMN en fonction du traitement thermique

2. Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infra rouge est généralement utilisée dans la détermination de la structure moléculaire et l'identification qualitative/quantitative des espèces chimiques. En phase condensée (état solide), elle est utile dans l'identification de groupements chimiques. Concernant nos échantillons, la spectrométrie infra rouge est utilisée comme procédé complémentaire dans l'investigation de la structure des CSH-T en fonction du traitement thermique.

2.1. Principe de l'expérience

L'appareillage utilisé est un Bruker IFS 113 couplé à IFS 88, les échantillons sont sous forme de pastilles auto supportées composées d'un mélange de CSH-T de synthèse et de Polyéthylène. L'échantillon initial possède un rapport C/S=0.9 et les températures considérées sont 80, 150 et 250°C balayant ainsi les trois polytypes de la Tobermorite (14, 11 et 9 Å). Les domaines prospectés sont l'infra rouge lointain [50-500 cm⁻¹], l'infra rouge moyen [500-3000 cm⁻¹] et le proche infra rouge [3000-5000 cm⁻¹]. Le signal du polyéthylène est déduit du signal donné par les échantillons.

2.2. Résultats

a. L'infra rouge lointain

La *figure IV.7* montre les spectres infra rouge dans la gamme [50-500 cm^{-1}] pour un échantillon de CSH-T synthétisé avec un rapport C/S=0.9 et ce pour différentes températures. Le spectre initial présente trois bandes caractéristiques à 242, 300 et 448 cm^{-1} . La bande à 242 cm^{-1} est assignée aux modes vibrationnels des polyèdres de calcium, celle à 300 cm^{-1} est due au mouvement de vibration des groupes OH [Lagarde *et al.*, 1971], la bande à 448 cm^{-1} est due aux déformations des tétraèdres silicatés. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Yu *et al* [Yu *et al.*, 1999].

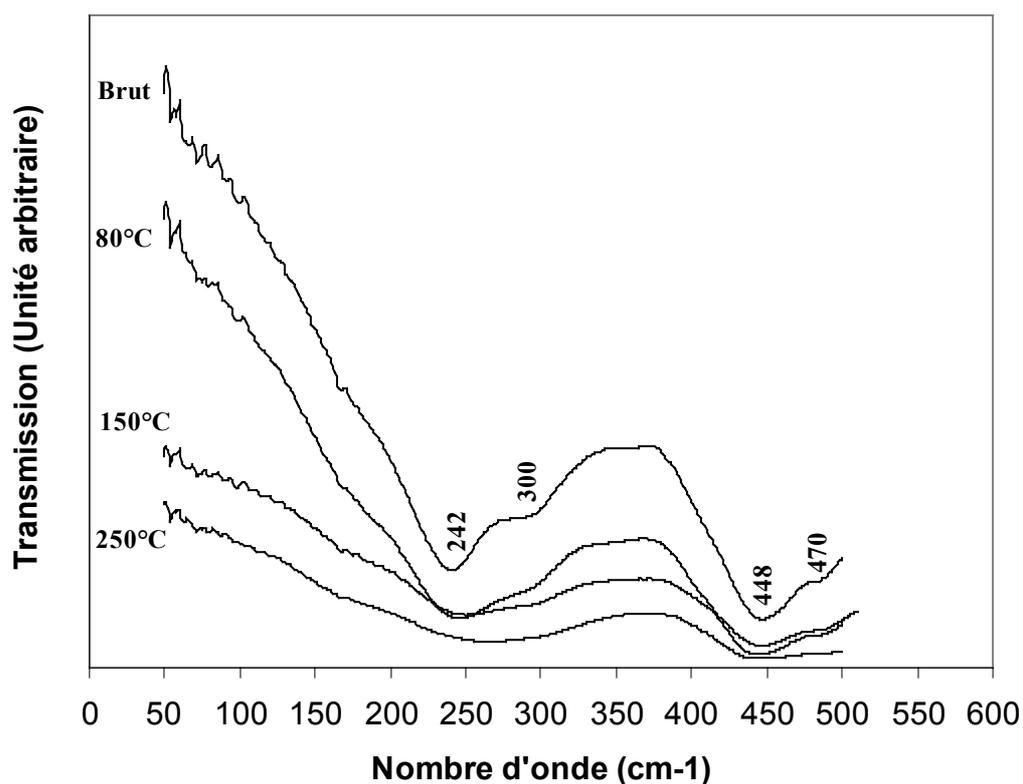


Figure IV.7- Spectres infra rouge lointain pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.9) à différentes températures

Lors du traitement thermique, les bandes à 242, 300 et 448 cm^{-1} diminuent d'intensité graduellement. On note que les deux premières bandes sont quasiment absentes à 250°C alors que la dernière (448 cm^{-1}) disparaît complètement. On peut ainsi dire que les transitions structurales qui résultent de la déshydratation de la Tobermorite (14-11 Å et 11-9 Å) s'accompagnent en particulier d'une réorganisation de l'environnement du calcium de la structure. On note que le pic observé à 470 cm^{-1} assigné aux déformations des tétraèdres SiO_4 diminue en fonction de la température pour disparaître à 250°C. Ce résultat conforte l'idée que nos échantillons sont faiblement contaminés par la carbonatation [Ikeda et al., 1992].

b. L'infra rouge moyen

La figure IV.8 montre les spectres infra rouge obtenus dans la gamme [500-3000 cm^{-1}] dans le cas d'une synthèse de CSH-T ayant un rapport C/S=0.9 et ce pour différentes températures. La bande à 750 cm^{-1} est assignée aux liaisons Si-O-Si [Cong et Kirkpatrick 1995] et celle à 845 cm^{-1} au mouvement vibratoire des liaisons Si-O dans les sites Q_1 [Yu et al., 1999]. Cette dernière disparaît en fonction de la température conformément aux résultats de la spectroscopie RMN. Les deux bandes 975 et 1060 cm^{-1} rendent compte des vibrations des liaisons Si-O dans les sites Q_2 qui s'élargissent au fur et à mesure du déroulement du processus de déshydratation. La bande à 1470 cm^{-1} est due à la vibration antisymétrique des CO_3^{2-} [Yu et al 1999] qui diminuent d'intensité en fonction de la température confirmant que le traitement thermique n'induit pas de carbonatation des échantillons. Enfin, une bande à 1640 cm^{-1} liée aux mouvements des groupes OH dans les molécules d'eau dont l'intensité diminue en fonction de la température (déshydratation). La bande à 1200 cm^{-1} qui est assignée à la présence de sites Q_3 observée dans le cas de la Xonotlite [Feylessoufi et al., 1997] est absente dans nos échantillons conformément aux résultats obtenus par spectroscopie RMN.

Nos résultats obtenus par spectroscopie infra rouge sont en bon accord avec ceux des travaux antérieurs [Farmer et al., 1966, Suzuki et al., 1993, Yu et al., 1999]. Farmer et al sont parmi les premiers à étudier l'effet de la température sur la structure de la Tobermorite, ils observent des changements dans la bande entre 800 et 960 cm^{-1} avec une disparition de la bande 840 cm^{-1} après un chauffage à 90°C (phase 11 Å).

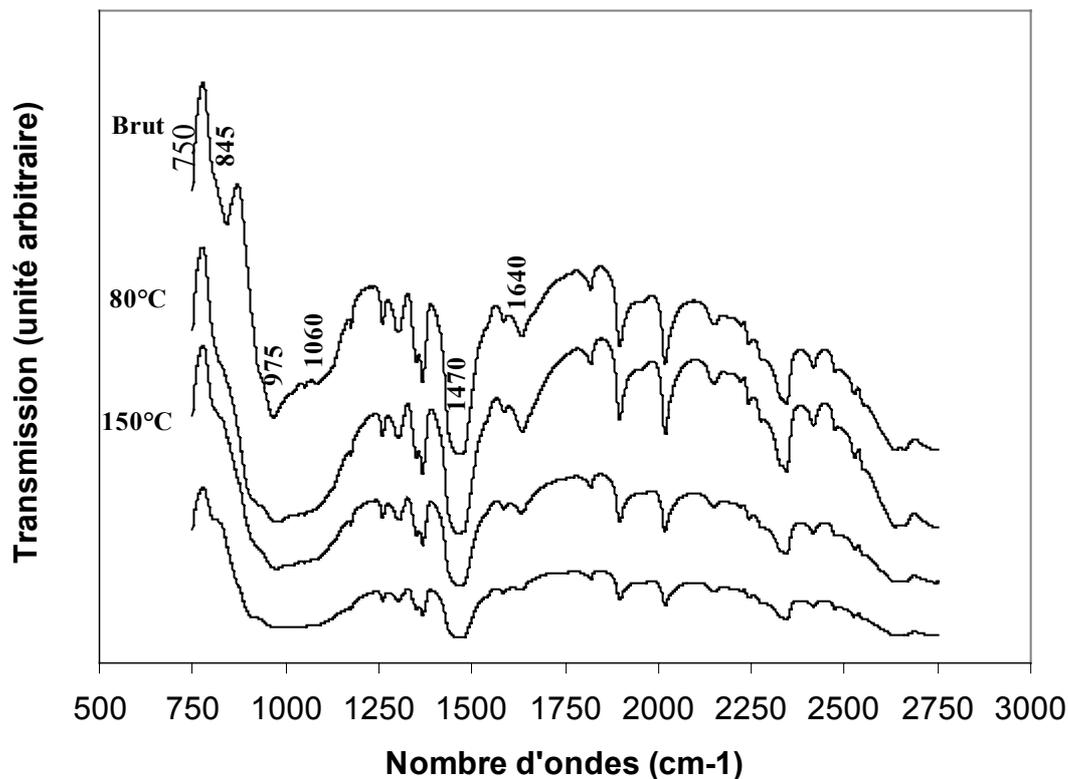


Figure IV.8- Spectres infra rouge moyen pour des échantillons de CSH- T (C/S=0.9) à différentes températures

c. L'infra rouge proche

La *figure IV.9* montre les spectres infra rouges des synthèses de CSH-T avec un rapport C/S=0.9 en fonction de la température. La large bande entre 2800 et 3700 cm⁻¹ est assignée aux mouvements des OH dans les molécules d'eau et/ou dans les groupes hydroxyles de surface. Les trois bandes à 3375, 3440 et 3600 cm⁻¹ diminuent en fonction du chauffage ; signe de la déshydratation.

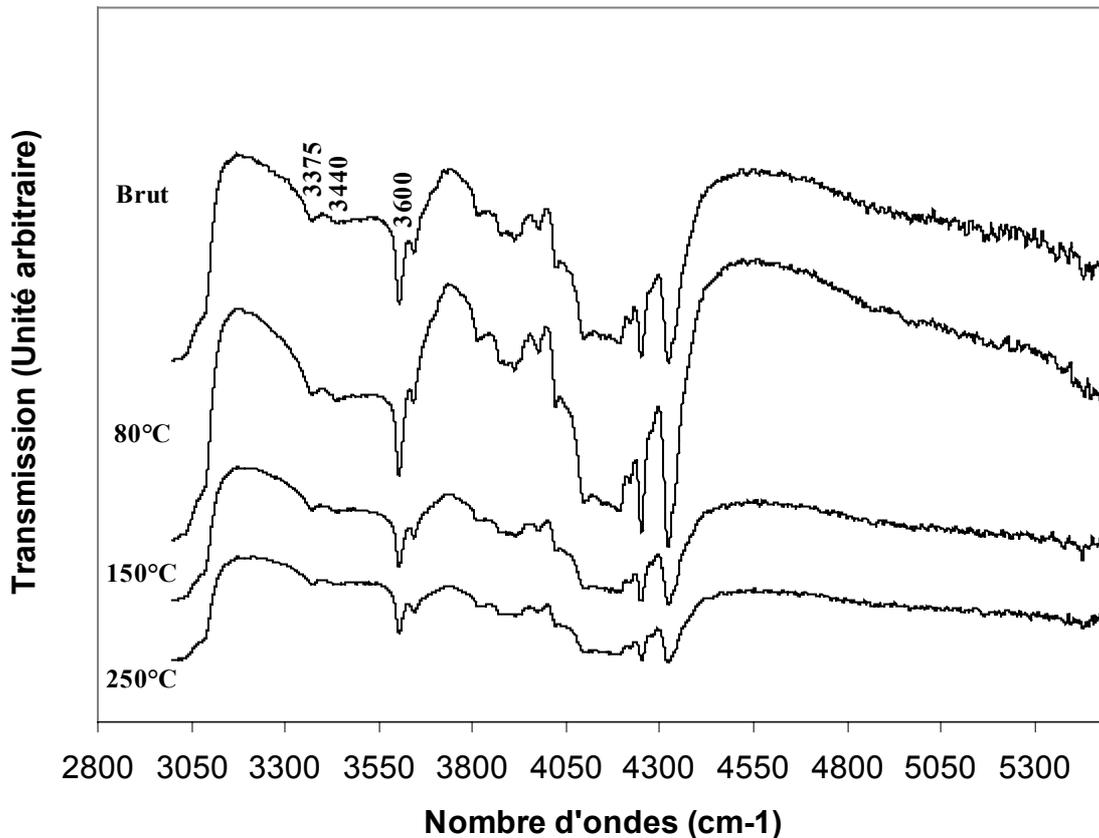


Figure IV.9- Spectres infra rouge proche pour des échantillons de CSH-T (C/S=0.9) à différentes températures

3. Microscopie électronique à transmission à haute résolution

La dernière partie de ce chapitre est un suivi par microscopie électronique à transmission à haute résolution (le principe de l'expérience a été évoqué dans le chapitre II) de la structure lamellaire des CSH-T en fonction de la température du traitement thermique. Le but est de déceler une variation majeure dans la structure qui donnerait une explication sur son comportement vis-à-vis du traitement thermique. Le principe de l'expérience de microscopie a été décrit au chapitre II. La *figure IV.10* présente un cliché de microscopie électronique par transmission où la structure lamellaire des CSH-T (C/S=0.9) synthétisée est mise en évidence. Les paquets de feuillettes sont bien structurés (environ 50 feuillettes) avec une distance lamellaire qui varie entre 10 et 14 Å. Le traitement thermique fait subir aux

échantillons de CSH-T synthétisés des changements structuraux (variation de la distance interlamellaire). Le cliché de microscopie d'un échantillon chauffé à 80°C ne montre pas de changements notoires au niveau des feuillets (*figure IV.11*). Une fois chauffé à 150°C, on observe l'apparition de zones d'agglomération dans les feuillets (*figure IV.12*) avec des paquets de feuillets qui deviennent de plus en plus denses (paquets de 100 feuillets). Ce changement ne peut être dû qu'à un remaniement structural des CSH-T qui expliquerait le caractère irréversible de la transition 14-11 Å. Le cliché de l'échantillon chauffé à 250°C (*figure IV.13*) n'a pas permis d'observer les changements structuraux qui se passent à cette température.



Figure IV.10- MET à l'état initial de CSH-T (C/S=0.9)



Figure IV.11- MET des CSH-T (C/S=0.9) à 80°C

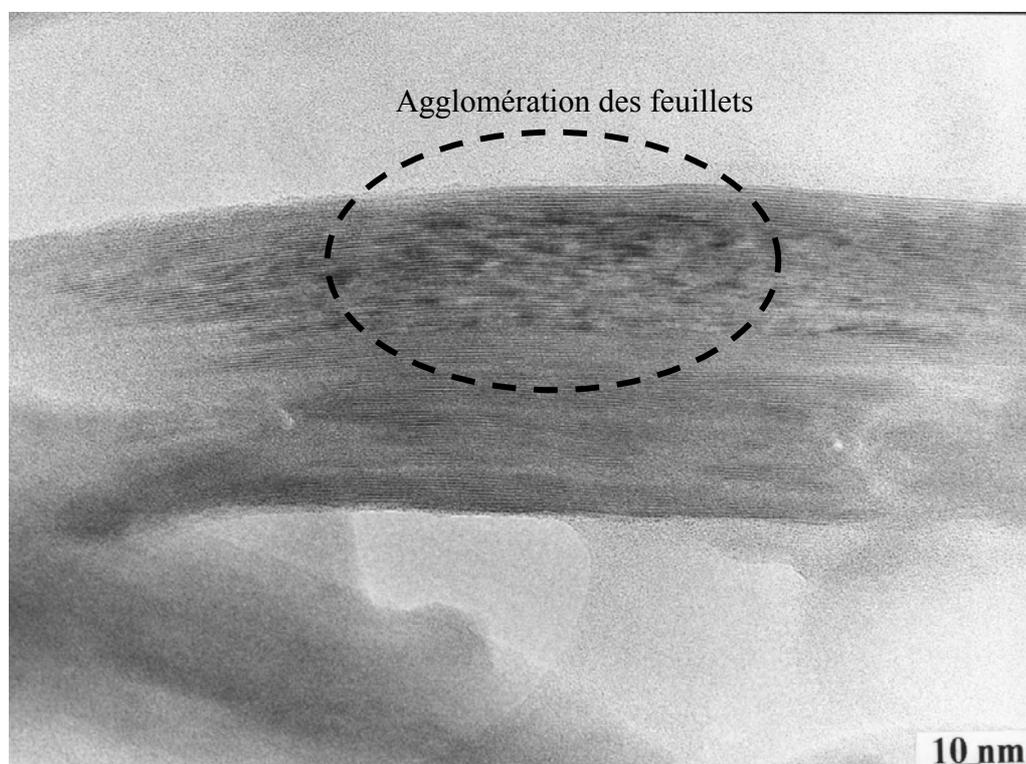


Figure IV.12- MET des CSH-T (C/S=0.9) à 150°C

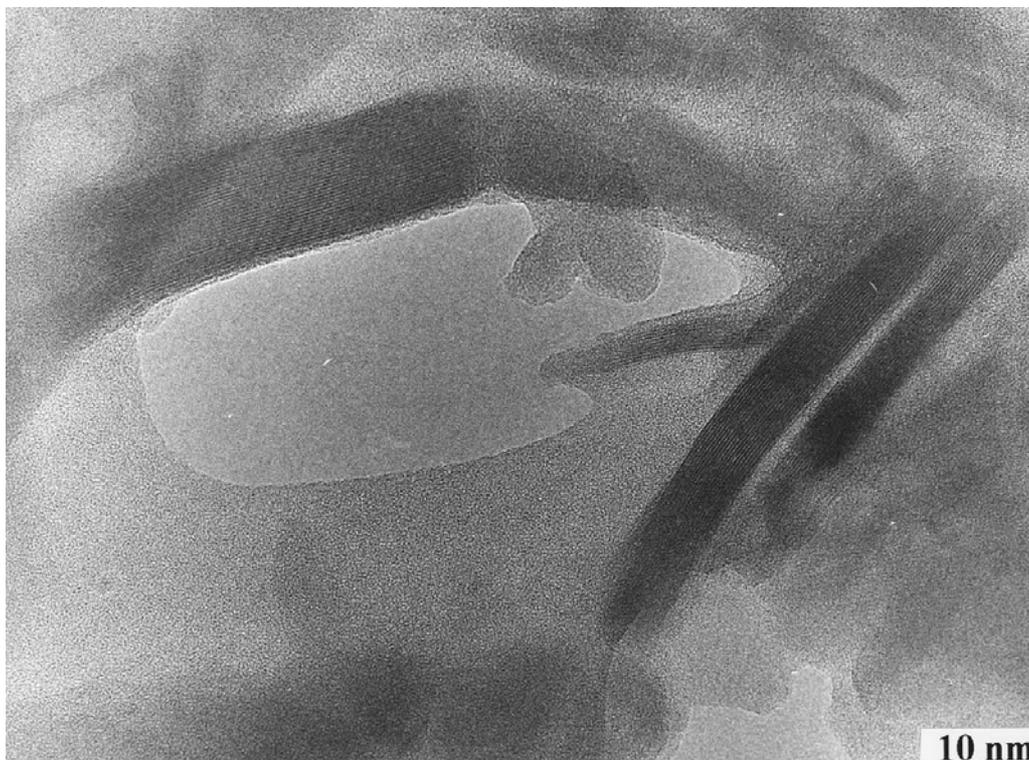


Figure IV.13- MET des CSH-T (C/S=0.9) à 250°C

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une combinaison de plusieurs techniques de caractérisation (RMN, IR, MET) a été utilisée afin de déterminer les éventuels changements structuraux induits par le traitement thermique. Cette étude s'est focalisée sur le CSH-T synthétisé avec un rapport C/S=0.9 pour lequel nous avons détecté une transition structurale 14-11 Å et un processus de déshydratation irréversible. La spectroscopie infra rouge a montré qu'on était en présence d'une restructuration due au traitement thermique. En effet, on observe un changement dans l'environnement du calcium et des tétraèdres de silices montré par la disparition de certaines bandes de fréquence et l'élargissement d'autres en fonction du traitement thermique. D'autre part, nous n'avons pas pu trouver de bandes de fréquence correspondant à des sites Q₃. La résonance magnétique nucléaire du silicium confirme les résultats de la spectroscopie infra rouge : quelle que soit la température du traitement thermique, les chaînes de silices sont essentiellement constituées de sites Q₂ (chaînes à très grande longueur). La seule variation observée est le dédoublement du pic caractéristique des sites Q₂ dans les chaînes silicatées.

La spectroscopie infra rouge et la résonance magnétique nucléaire ont montré qu'au cours d'un traitement thermique, les CSH-T de synthèse subissent des changements structuraux relatifs à la diminution de l'espace interfeuille, voire une reconstitution de la charpente structurale sans pour autant qu'on soit en présence de liaisons (pontages) entre les chaînes de silicates appartenant à des feuillets différents contrairement aux affirmations de Merlino et *al* [Merlino et *al.*, 1999], qui défend l'idée d'une structure de la Tobermorite 11 Å basée sur l'existence de sites Q₃ et de sites pontants créant ainsi des cavités zéolithiques. En dernier lieu, la microscopie électronique par transmission à haute résolution a montré que la structure des feuillets subit un changement à plus grande échelle faisant apparaître une distance caractéristique d'empilement de plus de 1000 Å.

Références bibliographiques du chapitre IV

- Cong X and Kirkpatrick R. J.**, 1993. *Cem. Concr. Res*, **23**, 1065-1077.
- Cong X and Kirkpatrick R. J.**, 1995. *Cem. Concr. Res*, **25**, 1237-1245.
- Cong X and Kirkpatrick R. J.**, 1996. *Adv. Cem. Bas. Mat*, **3**, 133-143.
- Cong X., Kirkpatrick R. J.**, 1996. *Adv. Cem. Bas. Mat*, **3**, 144-156.
- Farmer V. C., Jeevaratnam J., Speakman K., Taylor H. F. W.**, 1966. *Symp. Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Sp Rep.* **90**, 291-299
- Feylessoufi A., Crespin M., Dion P., Bergaya F., Van Damme H., Richard P.**, 1997. *Adv. Cem. Bas. Mat*, **6**, 21-27.
- Hamid S.A.**, 1981. *Zeit. Kristall*, **154**, 189-198.
- Ikeda Y., Yasuike Y., Kumagai M., Park Y. Y., Masayuki H., Tomiyasu H., Takashima Y.**, 1992. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 1098-1102.
- Lagarde P., Nerenberg M., Farge Y.**, 1971. *Proceedings of the international conference*, Numiscovici M. A., Flammarion Sciences : Paris, Rennes, France, 116-120.
- Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T.**, 1999. *American Mineralogist*, **84**, 1613-1621.
- Mitsuda T., Toraya H., Okada Y and Shimoda M.**, 1989. *Ceram. Trans*, **5**, 206-313.
- Taylor H. F. W.**, 1989, *J. Am. Ceram. Soc*, **69**, 464-467.
- Taylor H. F. W.**, 1990. *Cement Chemistry*, Academic Press, London.
- Weiker W., Grimmer A. R., Winkler A., Magi M., Tarmak M and Lipmaa E.**, 1982. *Cem. Concrete. Res*, **12**, 333-339.
- Yu P., kirkpatrick R. J., poe B., McMillan P. F., Cong X.**, 1999. *J. Am. Ceram. Soc*, **82**, 742-748.

Chapitre V : Simulation numérique à l'échelle atomique de la stabilité et des propriétés structurales de la Tobermorite

L'étude de la stabilité des différents isomorphes des C-S-H de synthèse ainsi que l'évolution de leurs propriétés structurales et thermodynamiques, a été menée à l'échelle atomique par une stratégie combinant deux méthodes numériques complémentaires, toutes deux dédiées à la physique de l'état solide (*i.e.* exploitant le caractère cristallin des structures). La première de ces techniques est le calcul *ab-initio*, permettant de déterminer à température nulle les différents types de liaisons (covalentes, iono-covalentes, ioniques, ...) dans un matériau comme la Tobermorite. Nous verrons que cette approche nécessite la connaissance des positions des atomes au sein d'une maille élémentaire caractérisée par des éléments de symétrie. Dans ce travail, nous avons utilisé le code de calcul CRYSTAL98 [www.cse.clrc.ac]. Dans la littérature, seules sont reportées, les structures des isomorphes 11 et 9 Å de la Tobermorite naturelle. Résultant de l'analyse des données de diffraction des rayons X (DRX), ces structures ne donnent évidemment pas la position exacte des molécules d'eau, ni celle des atomes d'hydrogène d'éventuels groupements hydroxyles. Notons qu'à ce jour, la structure de la Tobermorite 14 Å n'est pas connue (on suppose habituellement qu'elle dérive directement de celle de l'isomorphe 11 Å normale). Afin de palier à ce manque d'informations quant à la position des molécules d'eau et des groupements hydroxyles ou relatives à la structure de la Tobermorite 14 Å, nous avons utilisé le code de calcul GULP [Gale 1996, 1997]. Ce programme utilise des potentiels d'interaction semi-empiriques entre toutes les espèces atomiques issus d'une bibliothèque spécialisée pour la description des oxydes ; la puissance de cette description des interactions inter-atomiques réside dans le très bon degré de transférabilité des potentiels. En plus de la minimisation d'énergie potentielle pour "la fabrication" des structures (molécules d'eau et groupements hydroxyles compris), cette approche permet le calcul des propriétés mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques comparables avec l'expérience.

1. Principes des méthodes de calcul

1.1. Calcul *ab-initio*

- *Equation de Schrödinger*

L'énergie totale d'un système quantique constitué de N électrons (de coordonnées \mathbf{r}) et M noyaux (de coordonnées \mathbf{R}) est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R})=E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \quad \text{Equation V.1}$$

Dans cette équation, Ψ est la fonction d'onde totale qui décrit le système, fonction propre de \hat{H} , associée à la valeur propre E. La masse des noyaux étant plus de mille fois supérieure à celle des électrons, l'approximation de **Born-Oppenheimer [Born et Oppenheimer 1927]** suppose les noyaux immobiles. Ainsi, les coordonnées \vec{R} des noyaux deviennent des paramètres de l'énergie électronique. L'équation de Schrödinger à résoudre est :

$$\hat{H}_{elec}\Psi(\vec{r})=E_{elec}\Psi(\vec{r}) \quad \text{Equation V.2}$$

L'hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} est simplifié des termes d'énergie cinétique nucléaire et de répulsion nucléaire par rapport à l'hamiltonien total ; il se décompose en trois termes de la façon suivante :

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Equation V.3}$$

Le premier terme de l'équation V.3 représente l'énergie cinétique électronique ; le deuxième terme, qui constitue avec le troisième la partie énergie potentielle, traduit les interactions noyau-électron (Z_k est la charge du noyau k et r_{ik} , la distance entre l'électron i et le noyau k). Enfin, le troisième terme décrit les répulsions entre électrons (r_{ij} est la distance entre les électrons i et j). L'équation de Schrödinger ne pouvant être résolue de manière

exacte et analytique que dans des cas très simples, il est nécessaire de procéder à des approximations supplémentaires. La deuxième approximation couramment utilisée, est l'approximation orbitaire [**Schrödinger 1926, Hartree 1928**] : on suppose que Ψ peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions $\varphi_i(\vec{r}, \sigma)$ mono-électroniques qui sont elles mêmes le produit d'une fonction spatiale (de coordonnée \vec{r}) et d'une fonction de spin (de coordonnée σ). Chacun des électrons du système est décrit par une de ces fonctions φ_i appelées spin-orbitales. Néanmoins, il ne s'agit pas d'une solution exacte de l'équation V.2 puisque les termes de répulsion électronique de \hat{H}_{elec} interdisent la séparation des coordonnées électroniques. Pour respecter le principe de symétrie applicable pour des fermions indiscernables (électrons), l'état du système est décrit par un produit antisymétrisé des spin-orbitales φ_i : Ψ est un déterminant de Slater de dimension $N \times N$ construit sur les N spin-orbitales mono électroniques :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad \text{Equation V.4}$$

Le problème se réduit donc à déterminer le meilleur jeu possible de spin-orbitales φ_i .

- *Résolution approchée de l'équation de Schrödinger par la méthode de Hartree-Fock*

Les deux principales familles de résolution de l'équation de Schrödinger utilisées en chimie quantique sont la méthode Hartree-Fock (et ses méthodes dérivées) et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans ce travail, nous avons adopté la méthode Hartree-Fock qui parvient à la résolution approchée de l'équation de Schrödinger en substituant le champ électrique réel généré par l'ensemble des électrons par un champ électrique moyen qui néglige donc les corrélations électroniques. Elle est basée sur le principe vibrationnel qui pose que la valeur moyenne de \hat{H} dans un état Ψ quelconque est toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental E_0 :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad \text{Equation V.5}$$

Ainsi, chercher une solution de l'équation de Schrödinger (Equation V.2) revient à minimiser la valeur moyenne de \hat{H} dans l'état Ψ , tout en maintenant les spin-orbitales orthonormées [Cohen-Tannoudji et al., 1973]. L'application de la méthode variationnelle à l'équation V.2 conduit aux équations de Hartree-Fock [Hartree 1928, Fock 1930] :

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_j \lambda_{ij} \varphi_j \quad \text{Equation V.6}$$

où \hat{F} est l'opérateur mono électronique de Fock et λ_{ij} un élément de la représentation matricielle des fonctions propres. En supposant que le système a un nombre pair d'électrons (N), pour un électron i, on a :

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad \text{Equation V.7}$$

\hat{J}_j et \hat{K}_j sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange ; ils ont comme expression :

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1)\varphi_i(1) &= \left\langle \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2) \right\rangle \varphi_i(1) \\ \hat{K}_j(1)\varphi_i(1) &= \left\langle \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2) \right\rangle \varphi_j(1) \end{aligned} \quad \text{Equation V.8}$$

L'opérateur de Coulomb représente les répulsions électroniques tandis que l'opérateur d'échange est un opérateur non local qui n'a pas d'équivalent en physique classique. \hat{H} est un opérateur hermétique invariant par transformation unitaire des spins-orbitales φ_i . De ce fait,

la matrice Λ des éléments λ_{ij} de l'équation V.6 peut être diagonalisée. Les équations d'Hartree-Fock peuvent donc s'écrire sous leur forme canonique :

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \forall i = 1, \dots, N \quad \text{Equation V.9}$$

Pour résoudre ce système d'équations, on utilise le plus souvent l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) grâce à laquelle les fonctions φ_i sont développées sur une base de fonctions prédéfinies χ_μ , généralement des orbitales atomiques (centrées sur la position des atomes).

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad \text{Equation V.10}$$

En remplaçant φ_i par sa nouvelle expression dans les équations canoniques (Equation V.7), on obtient les équations de Roothan qui s'écrivent sous forme matricielle :

$$[F - \varepsilon_i S][C_i] = 0 \quad \text{Equation V.11}$$

Dans cette écriture, F est la matrice de Fock représentant \hat{F} dans la base $\{\chi\}$, C_i est la $i^{\text{ème}}$ colonne de la matrice des coefficients et S , la matrice des recouvrements dont le terme général a comme expression :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad \text{Equation V.12}$$

- *Spécificités du calcul dans le cas des structures cristallines*

La technique de calcul telle que décrite ci-dessus est directement applicable aux molécules *i.e.* aux systèmes électroniques de taille finie. Le résultat du calcul quantique est alors une fonction d'onde de type moléculaire *i.e.* ayant un ensemble de niveaux d'énergie discrets que l'on "peuple" d'électrons : le niveau occupé de plus haute énergie est

habituellement appelé "*highest occupied molecular orbital*" (HOMO). La caractéristique première des solides cristallins est l'existence d'une maille élémentaire qui se répète dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, la fonction d'onde cristalline ne sera plus caractérisée par un "peigne" de niveaux d'énergie discrets comme dans le cas moléculaire mais aura une structure de bandes [Kittel 1966]. Le niveau d'énergie occupé le plus élevé (niveau de Fermi) est l'analogue pour l'état cristallin du niveau HOMO pour les molécules. Suivant la position du niveau de Fermi (dans la bande de valence ou dans la bande de conduction), le solide sera isolant ou conducteur ; un solide semi-conducteur étant *a priori* un solide isolant dont le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction ; ce "gap" pouvant être franchi en apportant une impureté (dopage) ou en augmentant la température. Le programme de calcul utilisé dans ce travail (CRYSTAL98) permet d'obtenir une véritable fonction d'onde cristalline à partir d'un calcul variationnel sur des orbitales atomiques de Bloch qui sont simplement le produit d'orbitales atomiques standards (voir ci-dessus) par une onde plane. Le code de calcul tient complètement compte de la périodicité de la maille cristalline ainsi que des éléments de symétrie de la maille primitive déterminés par son groupe d'espace : en particulier, l'étape de diagonalisation de l'hamiltonien électronique se fait dans l'espace réciproque. Ce type d'approche périodique a montré sa supériorité dans le traitement des solides cristallins par rapport à l'approche "cluster" qui n'est finalement qu'une façon de traiter un fragment de solide comme une molécule dont on aurait saturé les liaisons pendantes par des atomes fantômes.

- *Corrélation électronique, interactions de dispersion*

Quel que soit le cas (molécule ou cristal), les résultats issus d'un calcul Hartree-Fock sont nécessairement entachés de ce que l'on appelle "l'erreur de corrélation". En effet, dans une approche Hartree-Fock, chaque électron est considéré dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les particules du noyau; on ignore les corrélations inter-électrons. Pour des solides covalents typiques (semi-conducteurs), ceci entraîne une erreur dans l'évaluation de l'énergie de cohésion qui peut atteindre jusqu'à 50 % et une erreur dans l'évaluation des paramètres de maille de l'ordre de 1% . La façon la plus simple de corriger un calcul Hartree-Fock de l'erreur de corrélation est de rajouter une étape de calcul supplémentaire *a posteriori* consistant à faire un calcul perturbatif à partir de la fonction d'onde obtenue au niveau Hartree-Fock (méthodes de calcul des intégrales de configurations de type Moller-Plesset

[Pisani 1996] ou méthodes de calcul de l'intégrale d'échange-corrélation issue du formalisme de la fonctionnelle de la densité). Une autre alternative consiste à calculer les interactions de dispersion, conséquence directe des effets de corrélation électronique à partir d'un développement multipolaire [Pellenq et Nicholson 1998].

- *Erreur de superposition de bases (Basis Set Super-position Error, BSSE)*

Dans le cas de deux systèmes en interaction faible comme par exemple celui d'une molécule d'eau physisorbée sur une surface d'oxyde, le calcul Hartree-Fock subit un "artéfact" inhérent à la méthode variationnelle utilisée : à courte distance, le système en interaction va converger rapidement vers une solution non-physique qui sera caractérisée par un transfert de charge (semblant indiquer la formation d'une liaison chimique avec un certain degré de covalence). Une façon de se débarrasser de cet "artéfact" de convergence est d'utiliser la méthode de Boy et Bernardi [Boy et Bernardi 1970]. L'énergie d'interaction entre les deux entités A et B est alors :

$$E_{A+B}^{\text{int}} = E_{A+B}^{\text{tot}} - E_A^* - E_B^* \quad \text{Equation V.13}$$

Où E_{A+B}^{tot} est l'énergie totale du système A+B, E_A^* est l'énergie du système A convergée avec ses orbitales atomiques propres augmentées de celles de B, et E_B^* est l'énergie du système B convergée avec ses orbitales atomiques augmentées de celles du système A. Cette méthode de correction permet d'estimer *a posteriori* l'effet BSSE.

- *Bases atomiques pour le système (H₂O, Ca, Si, O, H)*

Les isomorphes de la Tobermorite pour lesquels existe une structure à l'échelle atomique connue, sont caractérisés par une maille élémentaire relativement importante. Par exemple, la maille de Tobermorite 11 Å reportée par Hamid [Hamid 1981], contient pour un rapport C/S=1 : 36 atomes d'oxygènes, 12 atomes de calcium, 12 atomes de silicium et 4

molécules d'eau ; soit au total 736 électrons. Une approche quantique périodique pour un tel système requiert donc une puissance de calcul et une capacité de stockage relativement importante. Typiquement, il faut un ordinateur ayant une mémoire de l'ordre du Go et permettant l'écriture de fichiers temporaires (correspondant au calcul des intégrales mono et bi-électroniques) de l'ordre de 20 Go. Ce type de calcul est donc maintenant tout à fait possible sur une station de travail ou un PC moderne sous environnement UNIX ou LINUX (la durée d'un calcul est typiquement de l'ordre de 36 heures). Afin de réduire la taille et le temps de calcul, il est souvent intéressant de décrire les cations du système en ne considérant que les électrons des couches externes et en remplaçant les orbitales atomiques des électrons de cœur par un pseudo-potentiel. On trouve dans la littérature et maintenant sur Internet, plusieurs banques de données concernant le paramétrage des pseudo-potentiels pour les calculs de chimie quantique. C'est la voie que nous avons choisie pour décrire les électrons de cœur des éléments calcium et silicium en utilisant les pseudo-potentiels de Barthelat [www.cse.clrc.ac] fournis avec les différents modules du programme de CRYSTAL98. Leurs électrons de valence sont décrits par un ensemble d'orbitales qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes. La description des éléments oxygène et hydrogène est complète : tous les électrons sont pris en compte. On utilise la base d'orbitales atomiques 4-11G donnée par D'Arco [**D'arco et al., 1993**] pour l'oxygène dans la brucite. Il est important de noter que cette description de l'élément oxygène est commune aux atomes O des feuilletts de Tobermorite et à ceux des molécules d'eau. Il existe dans la littérature des bases atomiques optimisées pour les atomes de la molécule d'eau. Cependant avec CRYSTAL98, il n'est pas possible d'adopter pour un même élément, plusieurs descriptions en terme d'orbitales atomiques dans le même calcul. La base pour l'hydrogène (de l'eau et des groupements hydroxyles) est la base 21G [www.cse.clrc.ac].

- *Grandeurs physiques obtenues par ce type de calcul dans le cas de structures tobermoritiques*

- Energie totale à température nulle en fonction de la distance interlamellaire et estimation du module élastique B_0 :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$$

Equation V.14

Le module élastique peut être obtenu par des variations de volume autour du volume d'équilibre V_0 grâce à l'équation de Murnaghan [Pisani 1996] :

$$U = \frac{V_0 B_0}{B_0'} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0' - 1} + \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + \text{cte} \quad \text{Equation V.15}$$

Où B_0' est la dérivée du module élastique par rapport à la pression.

- Energie de cohésion à température nulle :

$$U_{\text{coh}} = U_{\text{totale}} - U_{\text{formation}} \quad \text{Equation V.16}$$

L'énergie de cohésion est la différence entre l'énergie totale obtenue à la fin du processus itératif *ab-initio* et l'énergie de formation totale du système :

$$U_{\text{formation}} = \sum_{nO} U_{\text{form}}^O + \sum_{nSi} U_{\text{form}}^{Si} + \sum_{nCa} U_{\text{form}}^{Ca} + \sum_{nH} U_{\text{form}}^H \quad \text{Equation V.17}$$

Où U_{form}^i est l'énergie de formation de l'espèce i et n_i le nombre d'atome de cette espèce dans la maille.

- Charge partielle pour chaque espèce atomique ; indice de la nature des liaisons au sein du système.
- Energie d'interaction eau-feuillet à température nulle.

Les données d'entrée nécessaires à la mise en œuvre de tels calculs sont les positions atomiques de toutes les espèces (molécules d'eau comprises) ainsi que le groupe d'espace de la maille primitive permettant de bâtir la maille élémentaire. L'utilisation des éléments de symétrie de cette dernière permet en outre de diminuer la taille des calculs. Avant tout calcul quantique, nous avons relaxé toutes les positions atomiques afin d'obtenir notamment la position des espèces chimiques de l'espace interlamellaire comme les ions calcium, les

molécules d'eau et les groupements hydroxyles. Ces étapes de relaxation ont été effectuées grâce au programme de calcul GULP (*General Utility Lattice Program*) décrit ci-après.

1.2 Calcul classique de minimisation de l'énergie potentielle

- *Potentiels interatomiques transférables*

La méthode des potentiels interatomiques est basée sur le fait que l'énergie du système peut être exprimée sous la forme d'une sommation de différentes interactions à 2 corps, 3 corps, ..., comme le montre l'équation V.18 :

$$E(1, \dots, N) = \sum_{i,j} E(i,j) + \sum_{i,j,k} E(i,j,k) + \dots \quad \text{Equation V.18}$$

Cette décomposition n'est nécessaire que dans le cas où les termes deviennent progressivement petits ; ce qui est souvent le cas pour des systèmes en interactions faibles (gaz rares). Dans la simulation de matériaux ioniques ou iono-covalents, le point de départ est de supposer que le solide est composé de charges ioniques formelles et que les interactions électrostatiques sont les termes dominants. Une autre supposition est d'inclure d'autres termes relevant du sens physique notamment le terme de répulsion à courte-portée qui représente la répulsion de Pauli due à l'interpénétration finie des densités électroniques. Le succès du modèle ionique pour de nombreux matériaux est essentiellement dû à la prise en considération de la polarisabilité des ions qui peut être introduite de deux manières : l'approche naturelle est d'utiliser les polarisabilités ioniques [Wilson et Madden 1996], une autre alternative utilisée depuis plusieurs décennies [Dick et Overhauser 1958] est illustrée dans la figure V.1.

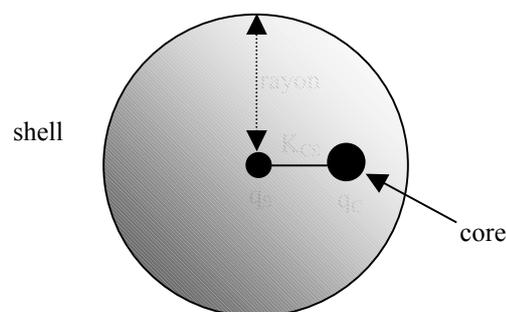


Figure V.1- Représentation schématique d'un atome polarisable (Shel-core Model)

C'est un modèle mécanique simple dans lequel chaque ion est représenté par deux particules *Core* (cœur) et *Shell* (nuage). Le *core* peut être considéré comme une représentation du noyau et des électrons internes alors que le *shell* représente les électrons de valence. La masse globale est assignée au *core* alors que la charge ionique totale ($q_t = q_s + q_c$) est partagée entre les deux espèces. Le *core* et le *shell* sont en interaction *via* un oscillateur harmonique de constante de raideur K_{cs} . La polarisabilité est donnée par l'équation V.19 :

$$Y = \frac{q_s^2}{(K_{cs} + F_s)} \quad \text{Equation V.19}$$

F_s est la force agissante sur le *shell* due à l'environnement local. Une fois les bases de ce modèle définies, le calcul pratique de l'énergie dans un système tridimensionnel nécessite l'évaluation des interactions entre toutes les espèces. Une façon simple de procéder est de décomposer les constituants de l'énergie du réseau en deux classes : potentiels à longue et à courte portée.

- *Interactions à longue portée*

L'énergie électrostatique est le terme dominant dans une grande partie des matériaux inorganiques (oxydes). Pour des systèmes de taille moyenne, l'interaction est estimée à partir de la sommation d'Ewald [Ewald 1921] dans laquelle l'inverse de la distance est écrit comme étant sa transformée de Laplace et mise ensuite sous la forme de deux séries convergentes, une dans l'espace réel et l'autre dans l'espace réciproque. La distribution de la sommation entre l'espace réel et réciproque est contrôlée par un paramètre η qui est défini de telle manière à minimiser la somme des nombres de termes calculés dans l'espace réel et réciproque [Jackson et al., 1988]. L'énergie résultante s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{recip}} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{G}} \frac{\exp\left(-\frac{G^2}{4\eta}\right)}{G^2} \sum_i \sum_j q_i q_j \exp\left(-i \vec{G} \cdot \vec{r}_{ij}\right) \quad \text{Equation V.20}$$

$$E_{\text{réel}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} r_{ij})}{r_{ij}} \quad \text{Equation V.21}$$

Où erfc est la fonction erreur complémentaire, r_{ij} la distance entre 2 atomes et G un vecteur de l'espace réciproque.

- *Interactions à courte portée*

Pour les matériaux ioniques, le potentiel à courte portée dominant peut être décrit par le potentiel de Buckingham qui est composé d'un terme répulsif exponentiel et d'un terme de dispersion attractif. Le potentiel de Buckingham est donné par l'équation V.22.

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Equation V.22}$$

Remarquons que le succès de cette approche dans la modélisation des interactions dans les solides (ioniques et iono-covalents) est essentiellement dû au haut de degré de transférabilité des paramètres des potentiels interatomiques (charges de cœur, de nuage, paramètres des fonctions à courte portée). Ceci a permis la constitution de banques de données pour ce type de potentiels interatomiques. Afin de respecter les angles O-Si-O dans les silicates par exemple, il est nécessaire de considérer un potentiel à trois corps :

$$E_{3B} = \frac{1}{2} \beta (\theta - \theta_0)^2 \quad \text{Equation V.23}$$

β est un paramètre ajustable et θ_0 est l'angle d'équilibre.

Une liaison chimique comme la liaison O-H du groupe hydroxyle est modélisée par une forme analytique dite de Morse :

$$E_{\text{Morse}} = D [1 - \exp(-\alpha(R - R_0))]^2 \quad \text{Equation V.24}$$

R_0 est la position d'équilibre, D est la profondeur du puit et α la largeur du puits.

Le potentiel de Lennard-Jones peut être également utilisé pour décrire de façon simple les interactions à courte portée entre entités moléculaires (comme les interactions entre deux molécules d'eau dans notre étude) :

$$E_{L-J} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad \text{Equation V.25}$$

A et B sont deux paramètres ajustables.

- *Minimisation de l'énergie et propriétés*

L'idée fondamentale de la simulation dans les structures cristallines est la minimisation d'énergie potentielle. La démarche de la minimisation de l'énergie consiste à chercher les points stationnaires possédant un gradient nul puis de calculer la matrice Hessienne H qui n'est autre que la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport à tous les degrés de liberté. Une fois la structure cristalline optimisée, différentes classes de propriétés peuvent être calculées : mécaniques, vibrationnelles, électriques et thermodynamiques [Gale 1996, 1997]. Une position d'équilibre est définie par la courbure positive de l'hypersurface d'énergie potentielle et correspond à un ensemble de valeurs propres de la matrice H toutes positives ou nulles (par contraste, des courbures négatives de l'hypersurface d'énergie potentielle, les points "selles" donnent des valeurs propres de la matrice H complexes ; cette situation correspond à un minimum d'énergie potentielle dans des configurations instables). Au cours du processus de minimisation, la méthode des gradients BFGF est utilisée [Teukolsky et al., 1992]. A l'équilibre, on vérifie que la somme vectorielle des gradients d'énergie potentielle de tous les degrés de liberté du système est minimale : typiquement, une configuration converge et atteint l'équilibre si cette somme est plus petite que 10^{-3} eV/Å ; de plus, on s'assure que cette position d'équilibre correspond bien à une courbure positive de l'hypersurface d'énergie potentielle [Banerjee et al., 1985]. En pratique, l'exploration de l'espace des configurations du système reste limitée ; cette technique de simulation ne permet d'envisager que des relaxations locales et ne serait pas pertinente pour simuler un système loin de son état d'équilibre.

Constantes élastiques :

Le tenseur des constantes élastiques est une matrice 6x6 qui contient les dérivées secondes des densités d'énergie par rapport aux degrés de liberté du système en prenant en compte une éventuelle contrainte externe. A partir de la matrice élastique, il est possible de calculer le module d'Young en inversant la matrice élastique pour obtenir la matrice S ; le module d'Young est alors calculé comme la moyenne :

$$E = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{S_{11}} + \frac{1}{S_{22}} + \frac{1}{S_{33}} \right] \quad \text{Equation V.26}$$

L'indice (11) est relatif à la direction x, (22) et (33) aux directions y et z respectivement.

Phonons :

On peut déterminer les fréquences vibrationnelles du système en diagonalisant la matrice dynamique qui n'est autre que la dérivée seconde de l'énergie de réseau par rapport à tous les degrés de liberté (position des atomes, dimensions et symétrie de la maille). L'histogramme des fréquences propres de vibration (*i.e.* le nombre d'oscillateurs ayant leur fréquence propre de vibration dans l'intervalle $[v, v+dv]$) est appelé la densité d'états de vibration (*Density of States*, DOS) et contient toutes les informations vibrationnelles du système que l'on retrouve expérimentalement dans les spectres infra-rouge et Raman.

Thermodynamique :

L'énergie libre du solide peut aisément être calculée par la fonction de partition vibrationnelle. L'énergie libre de Helmholtz est une sommation de trois termes :

$$F = U_{\text{réseau}} + U_{\text{vib}} - TS_{\text{vib}} \quad \text{Equation V.27}$$

$U_{\text{réseau}}$ est l'énergie de réseau minimisée à 0 K et U_{vib} représente l'énergie interne vibrationnelle déterminée à partir de la fonction de partition de vibration calculée au centre de la zone de Brillouin :

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{\nu_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{Equation V.28}$$

T est la température et k la constante de Boltzmann. Pour des systèmes cristallins ayant une maille élémentaire suffisamment grande, l'énergie interne vibrationnelle est alors donnée par :

$$U_{\text{vib}} = kT^2 \left[\frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \right] \quad \text{Equation V.29}$$

L'entropie de vibration est donnée par :

$$S_{\text{vib}} = kT \ln Z_{\text{vib}} + \frac{U_{\text{vib}}}{T} \quad \text{Equation V.30}$$

La pression P est la somme d'une contribution interne relative aux mouvements (vibrations) des atomes dans la maille (phonons) et d'une contribution isostatique extérieure. La pression interne est simplement obtenue par :

$$P_{\text{vib}} = -kT \left[\frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial V} \right] \quad \text{Equation V.31}$$

A l'équilibre (à pression externe nulle), P_{vib} est nulle ainsi que toutes les dérivées premières de l'énergie potentielle par rapport à tous les degrés de liberté. On vérifie numériquement cette dernière condition.

A priori, cette approche de la thermodynamique des phases condensées donne des résultats comparables à ceux obtenus par des méthodes de type Monte-Carlo ou Dynamique Moléculaire. Son avantage principal réside dans son aptitude à rester opérationnelle même à basse température (prise en compte de l'énergie de point zéro). L'hypothèse dite de l'approximation harmonique, limite cependant le champ d'application de cette approche de la dynamique des réseaux cristallins : elle impose d'être au voisinage de l'équilibre mécanique pour lequel on peut décrire toute fonction d'énergie potentielle par une parabole (hypothèse harmonique). Une autre limitation est la difficulté numérique à converger vers le *minimum* de l'énergie potentielle lorsque la configuration initiale est loin de l'équilibre. Une utilisation de ce type de calcul est pertinente lorsque la configuration initiale du solide est celle donnée par les méthodes de diffraction (neutrons et/ou rayons X). C'est la base de notre stratégie.

- Paramètres de potentiels interatomiques pour la description du système (H_2O , Ca, Si, O, H)

Le tableau V.1, V.2, V.3, V.4, V.5 et V.6 donne l'ensemble des paramètres des potentiels d'interaction à courte et longue portée entre les espèces (H_2O , Ca, Si, O, H), nécessaires pour une description complète d'un système tobermoritique hydraté ou non et pour plusieurs valeurs du rapport C/S.

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV)	ρ (Å)	C_6 (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Buck	inter	Ca core	O shell	1090.4	0.34370	0.00000	0.0	12.0
Buck	inter	Ca core	Oh shell	777.27	0.34370	0.00000	0.0	12.0
Buck	inter	Si core	O shell	1283.9	0.32052	10.66158	0.0	12.0
Buck	inter	Si core	Oh shell	983.50	0.32052	10.66158	0.0	12.0
Buck	inter	O shell	O shell	22764.	0.14900	27.87900	0.0	12.0
Buck	inter	O shell	Oh shell	22764.	0.14900	13.94000	0.0	12.0
Buck	inter	Oh shell	Oh shell	22764.	0.14900	6.97000	0.0	12.0
Buck	inter	H core	O shell	311.97	0.25000	0.00000	0.0	12.0

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	D (eV)	α (Å ⁻¹)	R_0 (Å)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Morse	inter	H core	Oh shell	7.0525	3.1749	0.9428	1.0	1.4

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	Espèce 3	β (eV rad ⁻²)	θ_0 (°)	R_{\max}^{1-2} (Å)	R_{\max}^{1-3} (Å)	R_{\max}^{2-3} (Å)
Three	inter	Si core	O shell	O shell	2.0972	109.47	1.8	1.8	3.2
Three	inter	Si core	O shell	Oh shell	2.0972	109.47	1.8	1.8	3.2

Tableau V.1- Interactions interatomiques à courte portée dans le feuillet de Tobermorite [Gale 1997, De Leeuw et al., 1995]

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV)	ρ (Å)	C_6 (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Buck	inter	Hw core	Ow shell	396.27	0.25000	0.00000	0.0	12.0

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	D (eV)	α (Å ⁻¹)	R_0 (Å)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Morse	intra	Hw core	Ow shell	6.203713	2.220030	0.92376	1.0	1.4

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	Espèce 3	β (eV rad ⁻²)	θ_0 (°)	R_{\max}^{1-2} (Å)	R_{\max}^{1-3} (Å)	R_{\max}^{2-3} (Å)
Three	intra	w shell	Hw core	Hw core	4.199780	108.69	1.2	1.2	1.8

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV Å ¹²)	B (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Lennard	inter	Ow shell	Ow shell	39344.98	42.15000	0.0	12.0

Tableau V.2- Interactions à courte portée intra et inter molécules d'eau [De Leeuw et Parker 1998]

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV)	ρ (Å)	C_6 (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Buck	inter	Cw core	Ow shell	777.27	0.34370	0.00000	0.0	12.0

Tableau V.3- Interactions à courte portée molécule d'eau-calcium interfoliaire [De Leeuw et al., 1995]

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV)	ρ (Å)	C_6 (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Buck	inter	Cw core	O shell	1090.4	0.34370	0.00000	0.0	12.0
Buck	inter	Cw core	Oh shell	1090.4	0.34370	0.00000	0.0	12.0

Tableau V.4- Interactions à courte portée calcium-feuillet [De Leeuw et al., 1995]

Forme analytique	Inter/intra	Espèce 1	Espèce 2	A (eV)	ρ (Å)	C_6 (eV Å ⁶)	R_{\min} (Å)	R_{\max} (Å)
Buck	inter	Ca core	Ow shell	777.27	0.34370	0.00000	0.0	12.0
Buck	inter	Si core	Ow shell	983.556	0.32052	10.66158	0.0	12.0
Buck	inter	H core	Ow shell	311.97	0.25000	0.00000	1.2	12.0
Buck	inter	O shell	Ow shell	22764.0	0.14900	13.94000	0.0	12.0
Buck	inter	Oh shell	Ow shell	22764.0	0.14900	6.97000	0.0	12.0
Buck	inter	O shell	Hw core	311.97	0.25000	0.00000	0.0	12.0
Buck	inter	Oh shell	Hw core	311.97	0.25000	0.00000	0.0	12.0

Tableau V.5- Interactions à courte portée molécule d'eau-feuillet de Tobermorite [De Leeuw et al., 1995]

Espèce	Charge (e)		Constante de couplage core-shell ($eV \text{ \AA}^2$)
	Core	Shell	
Ca	+2		
Si	+4		
H	+0.426		
Oh ^{-0.8}	+0.869020		74.92
O ⁻²	+0.869020	-2.86902	74.92
Ow ^{-0.8}	+1.25	-2.05000	209.45
Hw	+0.4		
Cw	+2		

Tableau V.6- Interactions à longue portée (coulombiennes) dans le modèle Core-Shell [Gale 1997, De Leeuw et al., 1995]

Les termes "Buck", "Lennard", et "Morse" dans les tableaux ci-dessus désignent les fonctions d'énergie potentielle de Buckingham, de Lennard-Jones et de Morse définies ci-dessus (voir équations V.18, V.19, V.21). Le terme "Three" désigne les interactions à trois corps (voir équation V.20) nécessaires pour une description correcte du caractère iono-covalent de la silice.

Le terme intra/inter permet de faire la différence entre potentiels interatomiques ou intermoléculaires et intra moléculaire (dans le cas des molécules d'eau). Nous avons adopté un modèle pour les molécules d'eau dit 'flexible et polarisable' [De Leeuw et al., 1998] permettant *a priori* une bonne description du fluide proche d'une surface d'oxyde. L'ensemble des paramètres des potentiels interatomiques, intra/intermoléculaires sont tirés de la littérature. Comme nous l'avons déjà mentionné, un des intérêts majeurs de ce type de description des interactions est le haut degré de transférabilité des paramètres des potentiels ; les paramètres concernant la silice ayant été ajustés sur le quartz [De boer et al., 1996], ceux concernant les oxydes de calcium, sur la calcite [Gale 1996] et enfin ceux concernant l'eau sur la phase liquide tridimensionnelle [De Leeuw et al., 1995]. Nous n'avons pas cherché à les optimiser sur les systèmes étudiés afin de garder un caractère prédictif à notre approche théorique pour le système *Ca-O-Si*.

- *Grandeurs physiques obtenues grâce au code calcul GULP (General Utility Lattice Program) dans le cas de structures tobermoritiques*
- Energie totale à température nulle (après relaxation de tous les degrés de liberté) en fonction de la distance interlamellaire pour les différentes structures de Tobermorite reportées dans la littérature.
 - Analyse structurale après relaxation de tous les degrés de liberté en fonction de la distance interlamellaire pour les différentes structures de Tobermorite reportées dans la littérature.
 - Energie d'interaction à température nulle d'un feuillet vis à vis d'un autre et estimation des modules élastiques (voir *équation V.15*).
 - Calcul du module d'Young à partir de l'inversion de la matrice des constantes élastiques.
 - Densité d'états de vibration pour chaque structure. Ces données serviront à l'interprétation des résultats expérimentaux présentés au chapitre IV.
 - Energie libre à température finie (après relaxation de tous les degrés de liberté) en fonction de la distance interlamellaire.

2. Résultats de l'étude numérique

2.1. Approche classique par minimisation d'énergie potentielle

- *Application à la Tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Hamid (C/S=1, 4H₂O/maille)*

Le *tableau V.7* compare les résultats de simulation à 0 K avec les données structurales expérimentales dans la forme C/S = 1 *i.e.* avec 4 atomes de calcium et 4 molécules d'eau dans l'espace interlamellaire par maille élémentaire ; cette forme de Tobermorite ne contient pas de groupe hydroxyle.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O – Si – O (°)
Exp.	7.39	22.78	6.69	90.00	123.49	90.00	2.35-2.75	1.55-1.67	----
Sim.	7.30	24.50	6.65	90.28	123.75	89.93	2.35-2.67	1.49-1.67	100.61-119.35

Tableau V.7- Paramètres structuraux pour la Tobermorite 11 Å, C/S=1, 4H₂O/maille (structure de Hamid, groupe d'espace P12₁1)

La comparaison avec les résultats d'Hamid montre que la symétrie et les dimensions de la maille de Tobermorite simulée sont en bon accord avec les données cristallographiques expérimentales [Hamid 1981]. On peut noter toutefois que la boîte de simulation tend à adopter une symétrie légèrement triclinique et que la distance interlamellaire obtenue à la convergence de la simulation (dimension cristallographique c divisée par 2) est environ 0.86 Å plus grande que la valeur expérimentale. Il est intéressant de noter que la configuration des ions calcium est symétrique par rapport au plan médian de l'espace interlamellaire ; ces espèces sont situés près des oxygènes des tétraèdres pontant dans le motif "drierketten" (voir chapitres précédents). C'est à notre connaissance, le premier calcul numérique pour une structure lamellaire électriquement chargée et hydratée utilisant le modèle des ions polarisables et permettant une relaxation complète de tous les degrés de liberté (volume et symétrie de maille élémentaire inclus). Il est intéressant de noter que Sainz-Diaz et al [Sainz-Diaz et al., 2001 a,b] ont adopté une démarche similaire dans leur étude numérique portant sur la simulation de la structure d'argiles smectites complètement déshydratées. Concernant la Tobermorite, l'étude par dynamique moléculaire canonique de Faucon et al [Faucon et al., 1997] de la structure avec un rapport C/S=0.83 semble indiquer la rupture des chaînes de silice à 800 K donnant naissance à des ponts interfeuillettes (s'accompagnant également de la dissociation des molécules d'eau). L'étude de Faucon et al diffère fondamentalement de la notre par le caractère canonique de la simulation (le volume et la symétrie de la boîte de simulation sont fixés), ne permettant pas d'observer de transition structurale. D'un point de vue plus technique, la très faible valeur des rayons de coupure et l'absence de sommation d'Ewald pour le calcul de l'énergie d'interaction limite sérieusement le caractère prédictif de l'approche de Faucon et al. La Figure V.2 présente une configuration à l'équilibre issue de nos simulations de la Tobermorite 11 Å dans la conformation donnée par Hamid.

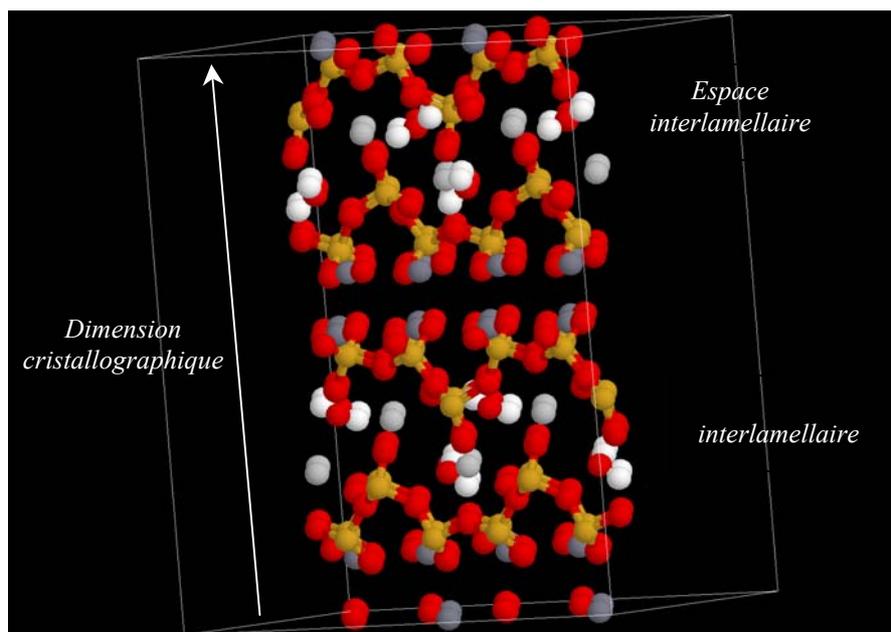


Figure V.2- Configuration relaxée de la Tobermorite 11Å (structure d'Hamid, C/S=1, 4H₂O/maille élémentaire) : en rouge, les atomes d'oxygène ; en jaune, les atomes de silicium, en gris foncé, les atomes de calcium des feuillets, en gris clair, les atomes de calcium interlamellaires et en blanc, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau

L'énergie d'interaction totale de cette configuration (à 0 K) est égale à -2046.47 eV par maille élémentaire, soit une densité d'énergie de -2.0674 eV/Å³ (le volume de la maille étant de 989.87 Å³ au minimum d'énergie). [1eV=96.5 kJ/mol].

Les données de diffraction des rayons X ne permettent pas de déterminer précisément la position des molécules d'eau dans le système ; ni d'ailleurs leur orientation. La simulation numérique par la méthode présentée dans ce document, permet donc de compléter les données expérimentales. En effet, en supposant que les positions des molécules d'eau données par l'expérience correspondent aux positions des atomes d'oxygène de ces mêmes molécules, on peut par essais-erreurs, introduire une description atomique complète de la phase aqueuse. Une fois que des coordonnées "raisonnables" des atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont obtenues (on vérifie qu'il n'y a pas de recouvrement avec d'autres espèces chimiques), on lance la procédure de minimisation d'énergie à 0 K restreinte aux degrés de liberté des molécules d'eau. De cette façon, on obtient la position d'équilibre des molécules d'eau. Le *tableau V.8* donne quelques caractéristiques géométriques des molécules d'eau confinées entre les feuillets de Tobermorite. On remarque que les longueurs de liaisons sont très proches de celles de la phase liquide tridimensionnelle. En revanche, le confinement induit une forte variation de l'angle H-O-H (103.79° en moyenne avec une largeur de distribution d'environ

2.8°) comparée à la valeur idéale pour une molécule isolée (108.5°). Ce résultat est en bon accord avec les données de simulation de Maurin et *al* [Maurin et *al.*, 2003] pour l'eau confinée dans des cages de zéolithe faujasite.

Espèce 1		Espèce 2		Distance moyenne (Å)
Hw		Ow		0.935
Espèce 1	Espèce 2		Espèce 3	Angle (°)
Ow	Hw		Hw	102.37-105.13

Tableau V.8- Longueur et angle de liaison dans les molécules d'eau confinées (Tobermorite structure d'Hamid, C/S=1, 4H₂O/maille élémentaire).

La *figure V.3* présente la densité d'états de vibration pour cette structure de Tobermorite. A partir des données expérimentales de spectroscopie infra-rouge et raman issues de la littérature, nous pouvons attribuer chaque bande. La densité d'états de vibration se caractérise par des pics caractéristiques du solide lamellaire (pour des nombres d'onde inférieurs à 1100 cm⁻¹ et par des pics caractéristiques des molécules d'eau à plus haute fréquence.

Ces derniers apparaissent clairement aux alentours de 1600 et de 3500 cm⁻¹. Le premier (1682 cm⁻¹) est attribué aux vibrations accompagnant les variations d'angle H-O-H (*bending*); le deuxième est un doublet (3480 et 3538 cm⁻¹) caractéristique des mouvements d'élongation de la liaison O-H dans les molécules d'eau (*stretching*); la structure considérée (C/S=1) étant complètement dehydroxylée, il n'y a pas d'ambiguïté quant à cette dernière attribution. Les valeurs expérimentales correspondant à ces deux types de vibrations des molécules d'eau sont respectivement pointées à 1640, 3440 et 3600 cm⁻¹ (voir chapitre IV). Une relaxation de cette même configuration de molécules d'eau en dehors de la présence des feuillets et des ions calcium interlamellaires (dans le champ d'énergie potentielle inter et intramoléculaire pour l'eau décrit plus haut) donne des pics situés à 1593, 1652, 3540 et 3717 cm⁻¹. Cette comparaison permet de mettre en évidence l'effet du confinement qui donne lieu à la fois à une augmentation de la fréquence de *bending* de 1652 à 1682 cm⁻¹ et à la suppression de la bande à 1593 cm⁻¹ (le même calcul pour la phase gazeuse *i.e.* sur une seule molécule donne un pic unique à 1620 cm⁻¹). Les fréquences caractéristiques du *stretching* sont

également affectées par le confinement : on note une variation assez nette vers les plus faibles fréquences d'une centaine de cm^{-1} pour les deux bandes. Il est alors intéressant de corrélérer ces résultats avec les données géométriques des molécules en l'absence d'interaction avec les feuillets ou avec les ions calcium de l'espace interlamellaire (voir *tableaux V.8 et V.9*) :

Espèce 1	Espèce 2		Distance moyenne (Å)
Hw	Ow		0.926
Espèce 1	Espèce 2	Espèce 3	Angle (°)
Ow	Hw	Hw	105.93- 107.03

Tableau V.9- Longueur et angle de liaison dans les molécules d'eau en l'absence de confinement

La liaison O-H est (en moyenne) plus longue en présence de confinement ; effet dû en particulier aux ions calcium de l'espace interfoliaire. Comme déjà mentionné, la phase aqueuse confinée se caractérise par un angle H-O-H assez fortement contraint ($\sim 103.8^\circ$) ; cette contrainte se relâche en l'absence des feuillets et des contre-ions calcium permettant aux molécules d'eau d'adopter une conformation avec un angle H-O-H moyen proche de 106.5° avec une largeur de distribution très faible ($\sim 1^\circ$).

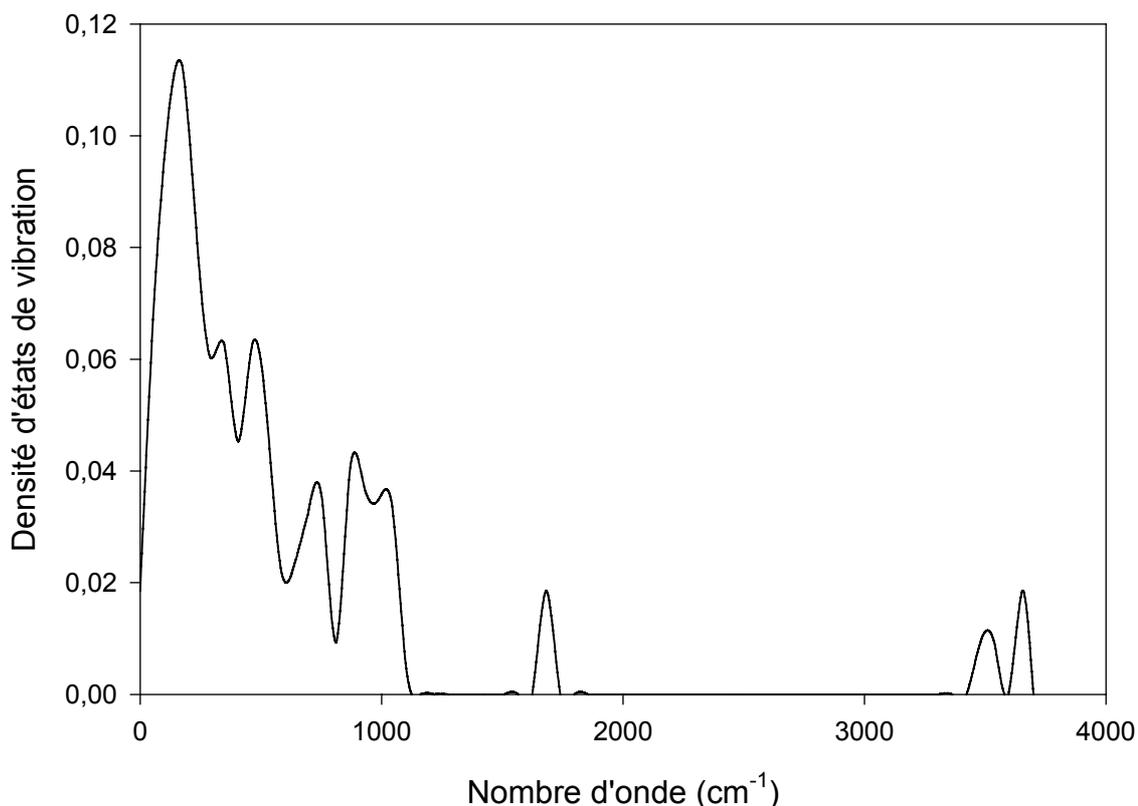


Figure V.3- Densité d'états de vibration pour la Tobermorite 11 Å (structure d'Hamid, C/S=1, 4 molécules d'eau/maille élémentaire)

L'analyse de la densité d'états de vibration à plus faible nombre d'onde permet l'attribution des modes propres de vibration caractéristiques du feuillet dans son ensemble. Les données rassemblées dans le *tableau V.10* ne concernent que le système [Ca-O-Si, nH₂O], puisque nos simulations ne considèrent pas de groupements hydroxyles dans cette forme de Tobermorite. Dans ce tableau, nous indiquons la position des bandes globales telles que reportées dans la *figure V.3* et donnons la valeur de quelques fréquences particulières permettant la comparaison directe avec l'expérience. On voit que la structure simulée est en assez bon accord avec l'expérience et ne contient pas d'information vibrationnelle relative à des sites Q₃ qui seraient caractérisées selon Yu et al [Yu et al., 1999] par une bande à 1200 cm⁻¹. Des vibrations correspondant à des sites Q₂ sont évidemment observées aux alentours de 1000 cm⁻¹ conformément à l'expérience et qui correspondent à des chaînes de silice infinies qui sont stables dans la simulation.

Bandes d'adsorption infra-rouge et raman en cm^{-1}			Attribution des bandes
Bandes issues de la DOS	Maxima d'intensité		
	calcul	exp.	
< 300	174	242	élongation des liaisons Ca-O
300-400	378	300	élongation des liaisons Ca-O
400-600	464	448	élongation des liaisons Si-O
600-800	754	(600-630)	• vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_3
		(650-680)	• vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_2
		670 744	• <i>bending</i> symétrique Si-O-Si • <i>bending</i> assymétrique Si-O-Si
800-1100	870 1020	(811)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_1
		975-1060 (1200)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_2 • <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_3

Tableau V.10- Positions des bandes de vibration pour la Tobermorite 11 Å d'Hamid issues du calcul ($C/S=1$). Les valeurs expérimentales correspondent à celles données au chapitre IV pour l'échantillon $C/S=0.9$ (les valeurs entre parenthèses sont des bandes attendues pour des liaisons entre tétraèdres de type Q_1 et Q_3 d'après Yu et al [Yu et al., 1999])

- Application à la tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Merlino et al

Le *tableau V.11* compare les résultats de simulation à 0 K avec les données structurales expérimentales de Merlino et al (C/S = 0.83 *i.e.* avec 1 atome de calcium labile/maille sans groupement hydroxyle). Nous avons choisi de considérer 4 molécules d'eau par maille élémentaire. Notons que la structure de Merlino se distingue nettement de celle d'Hamid par le fait que les chaînes de silice créent des ponts entre les feuillets définissant ainsi des cavités dites "zéolithiques" qui contiennent des molécules d'eau et des ions calcium. Une telle structure est *a priori* rigide à cause de la présence de ces ponts chimiques entre les feuillets.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O – Si – O (°)
Exp.	11.92	11.92	6.732	80.26	99.73	35.99	2.28-2.61	1.60-1.68	----
Sim.	12.61	11.75	6.713	98.61	107.2	35.66	2.22-2.43	1.54-1.66	98.81-124.2

Tableau V.11- Paramètres structuraux pour la Tobermorite 11 Å (structure de Merlino et al, groupe d'espace C1m1)

La *Figure V.4* présente une configuration à l'équilibre issue de nos simulations de la Tobermorite 11 Å à partir de la conformation donnée par Merlino et al.

La comparaison avec les résultats de Merlino et al [Merlino et al., 1999] montre que les dimensions de la maille de Tobermorite simulée sont en bon accord avec les données cristallographiques expérimentales. En revanche, on note que les angles caractéristiques de la maille élémentaire simulée sont significativement proches de ceux obtenus par l'expérience. On peut noter par exemple que l'angle β de la boîte de simulation s'est accru de 12.3 % alors que la distance interfeuille est environ 0.3 Å plus petite que la valeur expérimentale. L'énergie d'interaction totale de cette configuration (à 0 K) est égale à -1012.42 eV pour une maille élémentaire, soit une densité d'énergie de $-2.129 \text{ eV}/\text{Å}^3$ (le volume de la maille étant de 475.52 Å^3). Par comparaison avec la structure proposée par Hamid (qui donne une densité d'énergie de $-2.0674 \text{ eV}/\text{Å}^3$), la structure de Merlino et al à 0 K est 2 % plus stable.

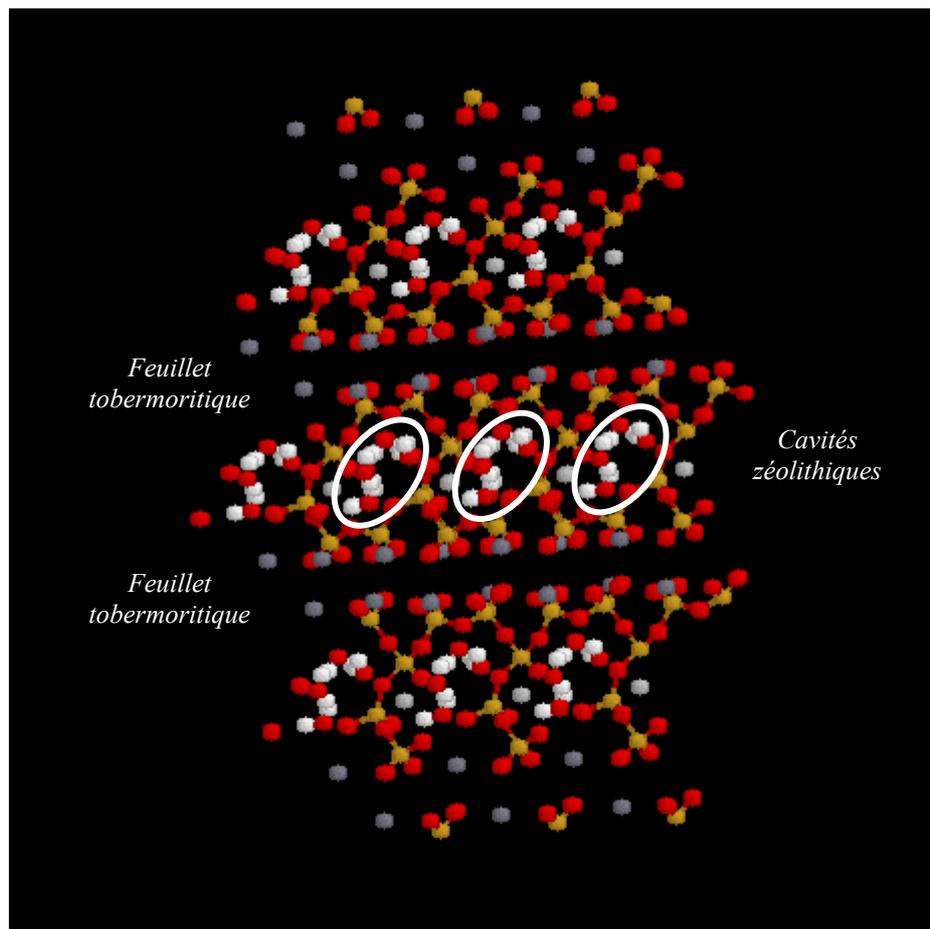


Figure V.4- Configuration de la Tobermorite (structure de Merlino, $C/S=0.83$ et 4 molécules d'eau/maille élémentaire) : en rouge, les atomes d'oxygène ; en jaune, les atomes de silicium, en gris foncé, les atomes de calcium des feuillets, en gris clair, les atomes de calcium interlamellaires et en blanc les atomes d'hydrogène des molécules d'eau

Comme dans le cas de la structure d'Hamid, nous avons utilisé la simulation numérique afin de déterminer la position des molécules d'eau dans le système pour compléter les données expérimentales. Le *tableau V.12* donne quelques caractéristiques géométriques des molécules d'eau confinées entre les feuillets de Tobermorite dans la description de Merlino et *al.* Les longueurs de liaisons sont très proches de celles de la phase liquide tridimensionnelle. Le confinement induit également une forte variation de l'angle H-O-H (103.46° en moyenne avec une largeur de distribution d'environ 4°). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans le cas de la structure d'Hamid.

Espèce 1	Espèce 2		Distance moyenne (Å)
Hw	Ow		0.924
Espèce 1	Espèce 2	Espèce 3	Angle (°)
Ow	Hw	Hw	100.69-104.75

Tableau V.12- Longueur et angle de liaison dans les molécules d'eau confinées. Structure de Merlino et al, C/S=0.83 et 4 molécules d'eau/maille élémentaire

La *figure V.5* présente la densité d'états de vibration pour cette structure de Tobermorite. A partir des données expérimentales de spectroscopie infra-rouge et raman issues de la littérature, nous pouvons attribuer chaque bande.

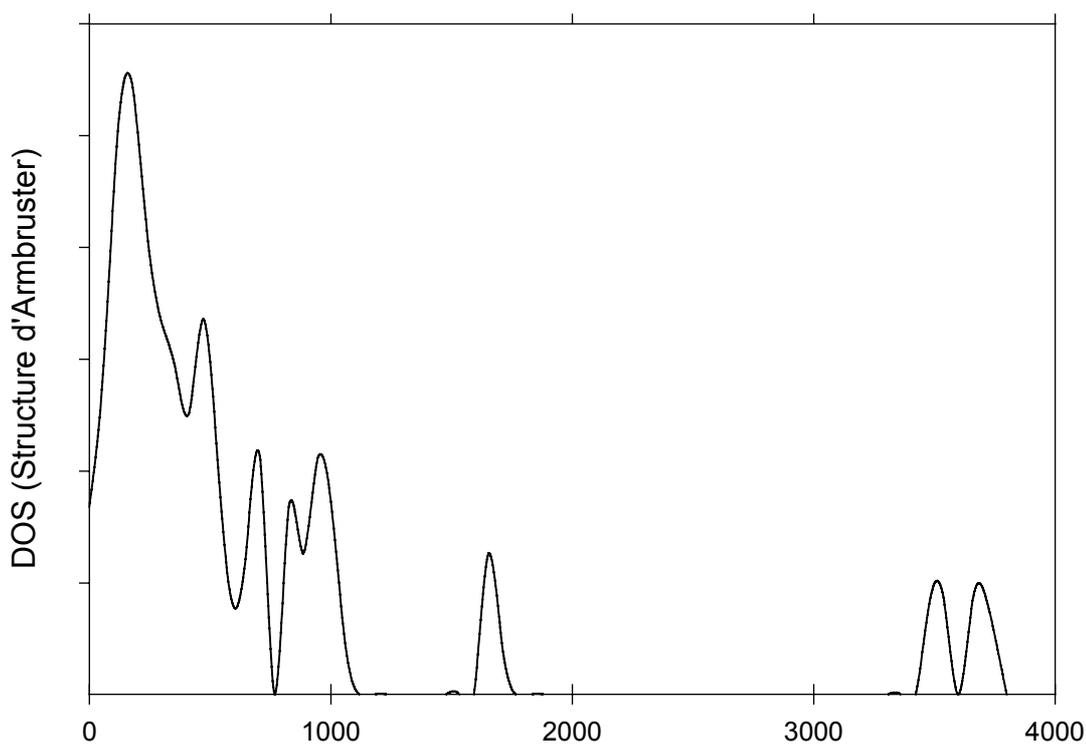


Figure V.5- Densité d'états de vibration pour la Tobermorite 11 Å dans la description de Merlino et al., 1999

Le premier pic (1652 cm^{-1}) est naturellement attribué aux vibrations accompagnant les variations d'angle H-O-H (*bending*); le deuxième est un doublet (3501 et 3687 cm^{-1})

caractéristique des mouvements d'élongation de la liaison O-H dans les molécules d'eau (*stretching*); la structure considérée étant complètement déhydroxylée, il n'y a pas d'ambiguïté quant à cette dernière attribution. Les valeurs expérimentales correspondant à ces deux types de vibrations des molécules d'eau sont respectivement pointées à 1640, 3440 et 3600 cm^{-1} (voir chapitre IV). Par comparaison avec les résultats obtenus avec la structure d'Hamid, les molécules d'eau confinées dans les canaux zéolithiques telles que décrites par Merlino et *al*, semblent moins affectées par le confinement et ont une signature vibrationnelle plus proche de celle de l'eau liquide dans sa phase tridimensionnelle. La *figure V.6* montre en effet que les bandes caractéristiques des molécules d'eau confinées dans la structure de Tobermorite de Merlino et *al* sont dans des positions intermédiaires entre celles obtenues dans le cas de la structure d'Hamid et celles obtenues en l'absence de confinement.

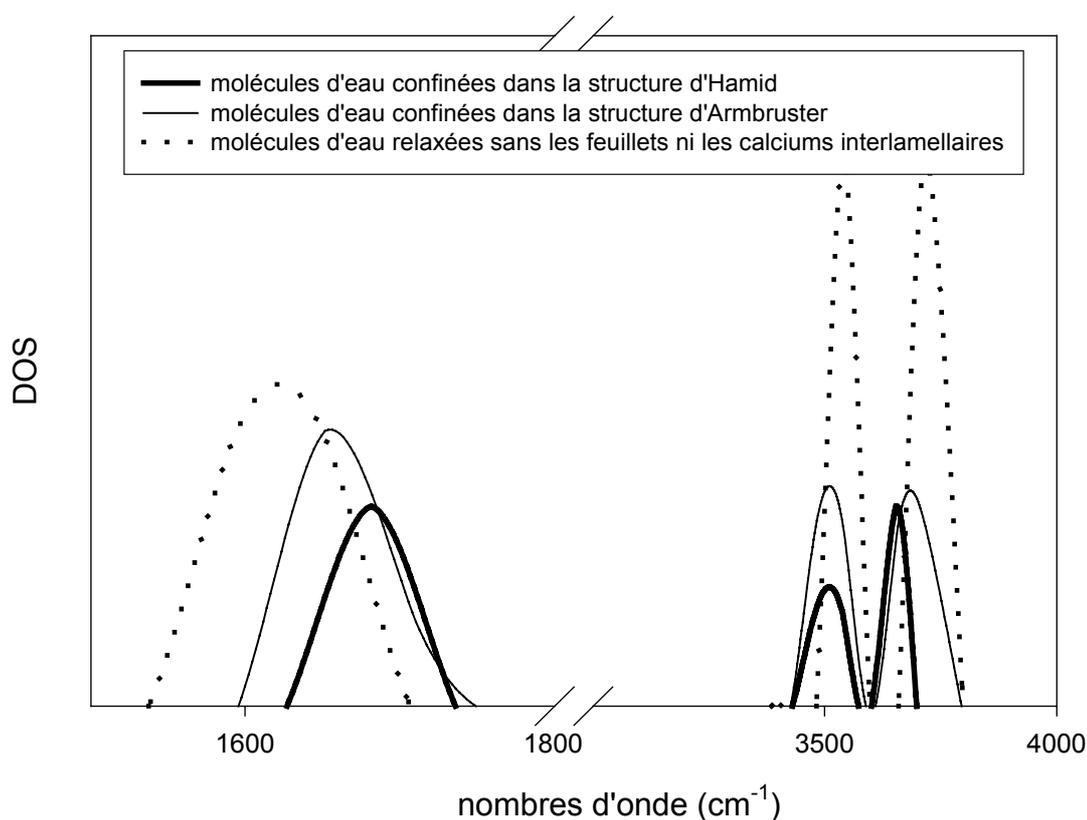


Figure V.6- Comparaison entre les densités d'états de vibration des molécules d'eau confinées dans la structure d'Hamid, de Merlino et *al* et l'absence de confinement

L'analyse de la densité d'états de vibration à plus faible nombre d'onde permet l'attribution des modes propres de vibration caractéristiques du feuillet dans son ensemble. Les données rassemblées dans le *tableau V.13* ne concernent que le système [Ca-O-Si, nH₂O], puisque nos simulations ne considèrent pas d'autres espèces chimiques. Dans ce tableau, nous indiquons la position des bandes globales telles que reportées dans la *figure V.5* et donnons la valeur de quelques fréquences particulières permettant la comparaison directe avec l'expérience. Les domaines identifiés sont les mêmes que ceux décrits pour la Tobermorite d'Hamid (voir *tableau V.10*) ; le domaine entre 300 et 400 cm⁻¹ n'est maintenant plus qu'un épaulement.

Bandes d'adsorption infra-rouge et raman en cm ⁻¹			Attribution des bandes
Bandes issues de la DOS	Maxima d'intensité		
	calcul (DOS)	exp.	
< 300	174	242	élongation des liaisons Ca-O
300-400	354 (épaul.)	300	élongation des liaisons Ca-O
400-600	464	448	élongation des liaisons Si-O
600-800	708	(630-650)	• vibrations des tétraèdres SiO ₄ en situation Q ₃
		(650-680)	• vibrations des tétraèdres SiO ₄ en situation Q ₂
		670	• <i>bending</i> symétrique Si-O-Si
		744	• <i>bending</i> assymétrique Si-O-Si
800-1100	826	(811)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q ₁
	960	975-1060	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q ₂
		(1200)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q ₃

Tableau V.13- Positions des bandes de vibration pour la Tobermorite 11 Å donnée par Merlino et al et issues du calcul. Les valeurs expérimentales sont celles données au chapitre IV pour l'échantillon C/S=0.9 (les valeurs entre parenthèses sont celles attendues pour des liaisons entre tétraèdres de type Q₁ et Q₃ selon Yu et al., 1999

Si on en croit la littérature [Yu et al., 1999], on voit que la structure simulée contient des informations vibrationnelles relatives à des sites Q_1 et Q_2 . Or, l'analyse de la structure expérimentale telle que donnée par Merlino et al fait apparaître des canaux zéolithiques définie par 8 tétraèdres SiO_4 dont 4 sont des sites Q_2 et 4 des sites Q_3 . L'attribution des bandes infra-rouge proposée par Yu et al [Yu et al., 1999] n'est donc pas correcte (notamment en ce qui concerne l'existence d'une bande à 1200 cm^{-1} caractéristique de sites Q_3). De même, l'attribution expérimentale de la bande aux alentours de 820 cm^{-1} comme caractéristique de sites Q_1 est également erronée puisque la structure de Merlino simulée ne contient pas de tels environnements siliciques.

- *Application à la Tobermorite normale 11 Å à partir de la maille élémentaire fournie par Hamid (C/S=0.83, 4H₂O/maille)*

Le tableau V.14 compare les résultats de simulation à 0 K avec les données structurales expérimentales dans la forme C/S = 0,83 *i.e.* avec 2 atomes de calcium, 4 molécules d'eau dans l'espace interlamellaire et 4 groupements hydroxyles par maille élémentaire.

	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Exp.	7.39	22.78	6.69	90.00	123.49	90.00
Sim.	7.38	23.26	6.75	90.00	123.28	90.00

Tableau V.14- Paramètres structuraux pour la Tobermorite 11 Å, C/S=0.83, 4 molécules d'eau/maille (structure d'Hamid, groupe d'espace P12₁1)

La comparaison avec les résultats d'Hamid montre que la symétrie et les dimensions de la maille de Tobermorite simulée sont en très bon accord avec les données cristallographiques expérimentales [Hamid 1981]. En particulier, on peut noter que la boîte de simulation maintient la symétrie monoclinique et que la distance interlamellaire obtenue à la convergence de la simulation (dimension cristallographique c divisée par 2) est proche de la valeur expérimentale à moins de 0.25 Å près. Les longueurs et angles de liaisons dans la structure ayant un rapport C/S=0.83 sont comparables à ceux obtenues pour la même structure

avec un rapport C/S=1 (on note que la longueur de la liaison O-H des groupements hydroxyles est de 0.98 Å en moyenne significativement plus longue que celle observée dans les molécules d'eau (0.93 Å). L'énergie d'interaction totale de cette configuration (à 0 K) est égale à -1955.89 eV pour une maille élémentaire, soit une densité d'énergie de -2.0164 eV/Å³ (le volume de la maille étant de 970.011 Å³ au minimum d'énergie). La structure d'Hamid 11 Å (C/S=1) est 2 % moins stable à 0 K que celle de rapport C/S=0.83 ; le caractère empirique des potentiels utilisés rend la conclusion incertaine par rapport à la stabilité relative d'une phase par rapport à l'autre.

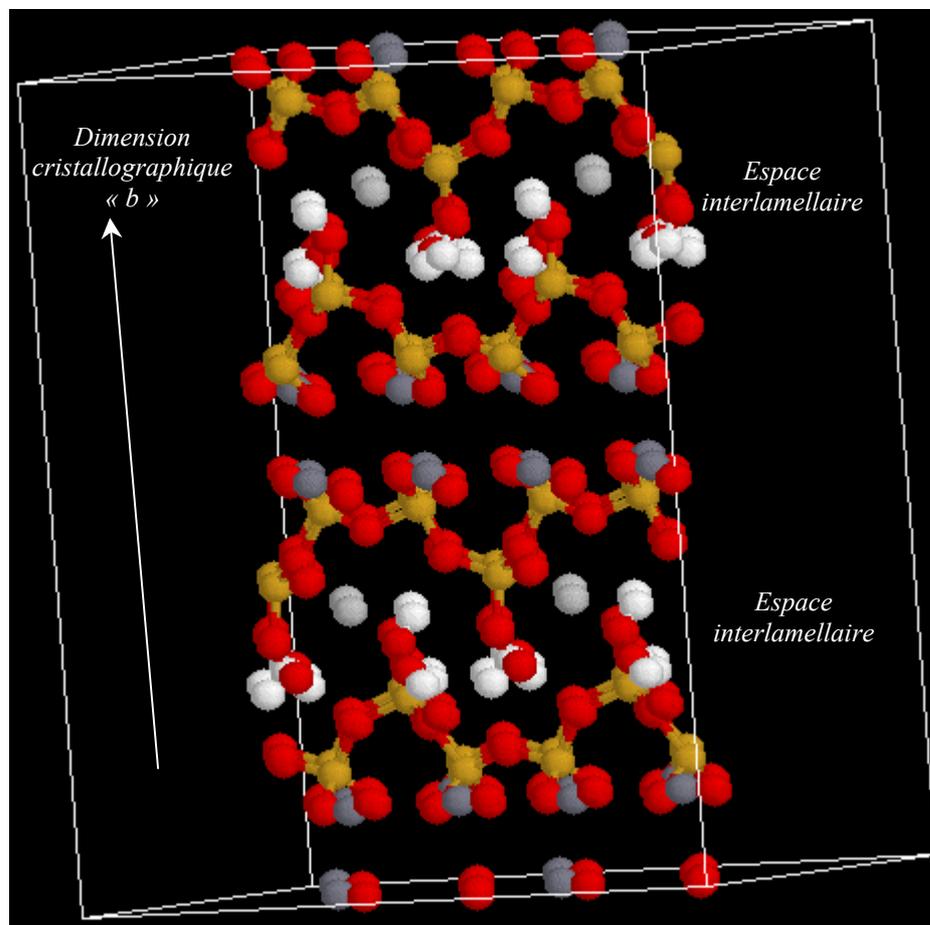


Figure V.7- Configuration relaxée de la Tobermorite 11 Å (structure d'Hamid, C/S=0.83 et 4 molécules d'eau/maille élémentaire) : en rouge, les atomes d'oxygène ; en jaune, les atomes de silicium, en gris foncé, les atomes de calcium des feuillets, en gris clair, les atomes de calcium interlamellaires et en blanc les atomes d'hydrogène de groupes hydroxyles et des molécules d'eau

La *figure V.8* présente la densité d'états de vibration pour cette structure de Tobermorite (Hamid C/S=0.83, 4 molécules d'eau/maille). A partir des données expérimentales de spectroscopie infra-rouge et raman issues de la littérature, nous pouvons attribuer chaque bande. Comme pour les autres formes de Tobermorite 11 Å, la densité d'états de vibration se caractérise par des pics caractéristiques du solide lamellaire (pour des nombres d'onde inférieurs à 1100 cm⁻¹ et par des pics caractéristiques des molécules d'eau à plus haute fréquence.

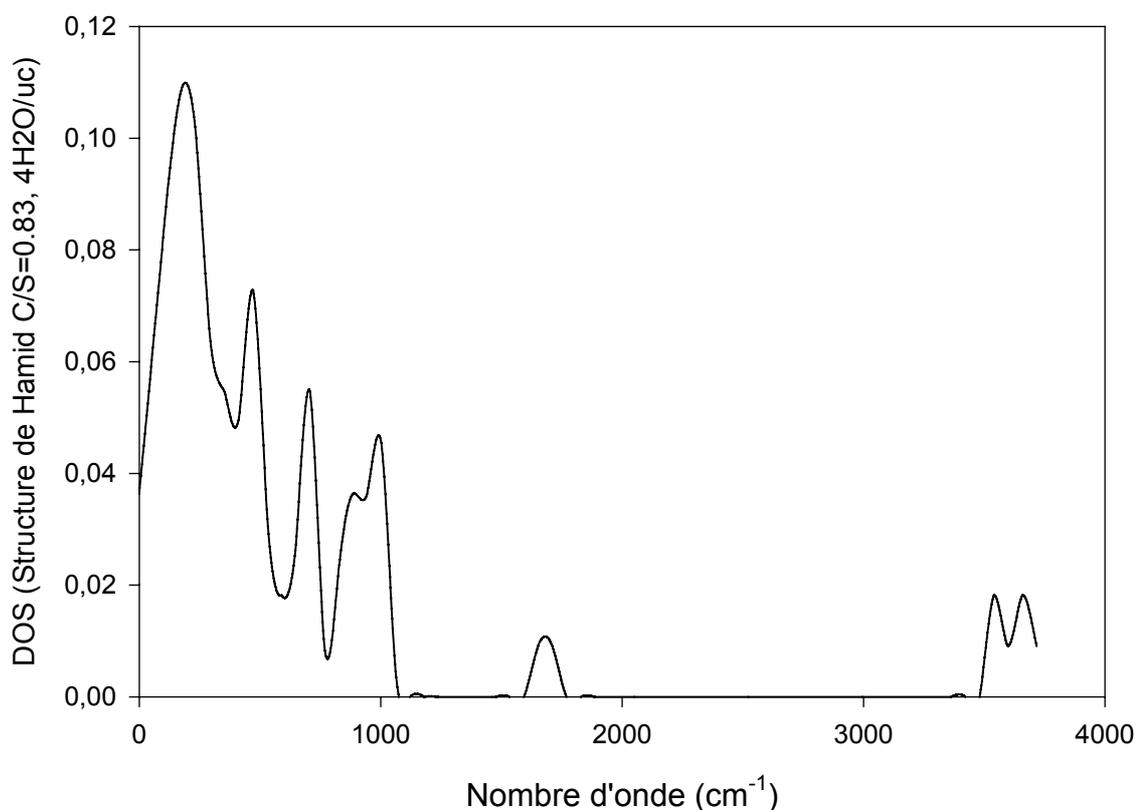


Figure V.8- Densité d'états de vibration pour la Tobermorite 11 Å dans la description d'Hamid (C/S=0.83, 4 molécules d'eau/maille élémentaire)

La *figure V.9* compare les densités d'états de vibration pour les 3 structures de Tobermorites 11 Å étudiées. Il est intéressant de noter que la densité d'état de vibration de cette forme de Tobermorite (C/S=0.83, Hamid) est très similaire à celle obtenue pour la structure de Merlino (à composition chimique comparable *i.e.* à même rapport C/S).

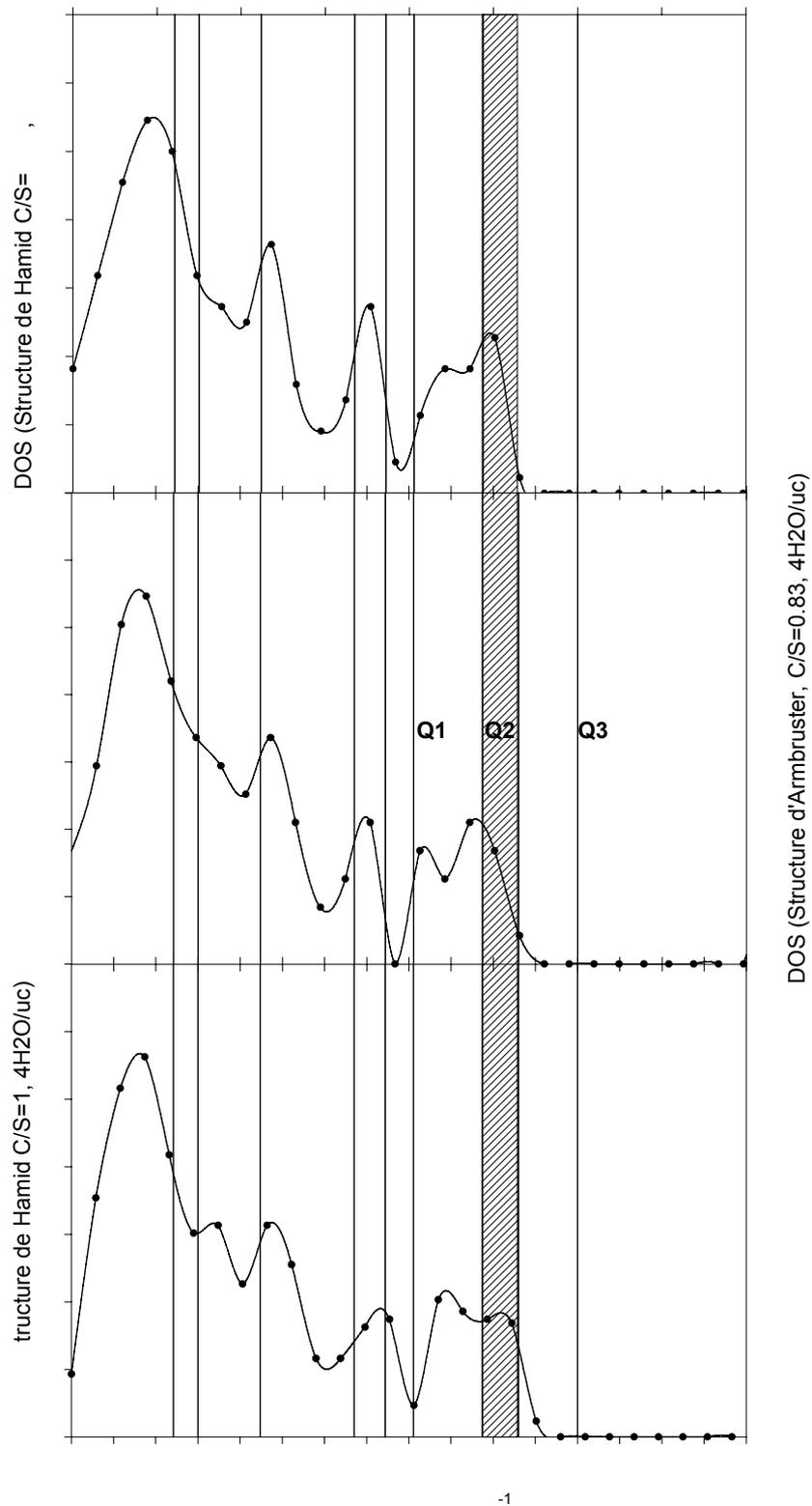


Figure V.9- Comparaison entre les densités d'états de vibration pour les 3 formes de Tobermorite 11 Å. Lignes verticales : données expérimentales (chapitre IV et Yu et al., 1999)

Cependant, on peut distinguer ces deux formes par la présence ou non d'une bande de vibration autour de 820 cm^{-1} . Cette bande est absente dans les structures de feuillets indépendants et présente dans le structure de Merlino. Nous avons déjà noté que son attribution expérimentale à des sites de type Q_1 était probablement erronée. Les structures de Tobermorite d'Hamid à $C/S = 1$ et 0.83 diffèrent par la présence d'un pic à 378 cm^{-1} et par la forme du massif entre 800 et 1100 cm^{-1} . Ces pics apparaissent donc comme la signature du couplage entre les feuillets. Le *tableau V.15* résume les résultats concernant la densité d'états de vibration pour la Tobermorite 11 \AA avec un rapport $C/S=0.83$.

Bandes d'adsorption infra-rouge et raman en cm^{-1}			Attribution des bandes
Bandes issues de la DOS	Maxima d'intensité		
	calcul	exp.	
< 300	177	242	élongation des liaisons Ca-O
300-400	354 (epaul.)	300	élongation des liaisons Ca-O
400-600	472	448	élongation des liaisons Si-O
600-800	708	(600-630)	• vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_3
		(650-680)	• vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_2
800-1100	885 944-1003	670	• <i>bending</i> symétrique Si-O-Si
		744	• <i>bending</i> assymétrique Si-O-Si
		(811)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_1
		975-1060	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_2
		(1200)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_3

Tableau V.15- Positions des bandes de vibration pour la Tobermorite 11 \AA d'Hamid issues du calcul ($C/S=0.83$). Les valeurs expérimentales correspondent à celles du chapitre IV pour l'échantillon $C/S=0.9$ (les valeurs entre parenthèses sont des bandes attendues des liaisons entre tétraèdres de type Q_1 et Q_3 d'après Yu et al., 1999

- *Structure hypothétique de la tobermorite 14 Å obtenue à partir de la maille élémentaire 11 Å fournie par Hamid (C/S =1, 4 H₂O/maille)*

Nous avons obtenu une configuration atomique de la Tobermorite dans sa forme 14 Å par simulation atomique en dilatant la structure 11 Å selon l'axe cristallographique b par pas de 0.1 Å (ou plus petits) en relaxant les positions atomiques à chaque étape. Il n'existe pas de raffinement de structure pour cette forme de tobermorite. En ce sens, il s'agit d'une étude dans laquelle la simulation à l'échelle microscopique est utilisée à des fins prédictives. La *figure V.10* montre une configuration atomique de la tobermorite dans sa forme 14 Å. Nous avons choisi de simuler une structure dont la composition chimique se caractérise par un rapport C/S =1 avec 4 H₂O/maille.

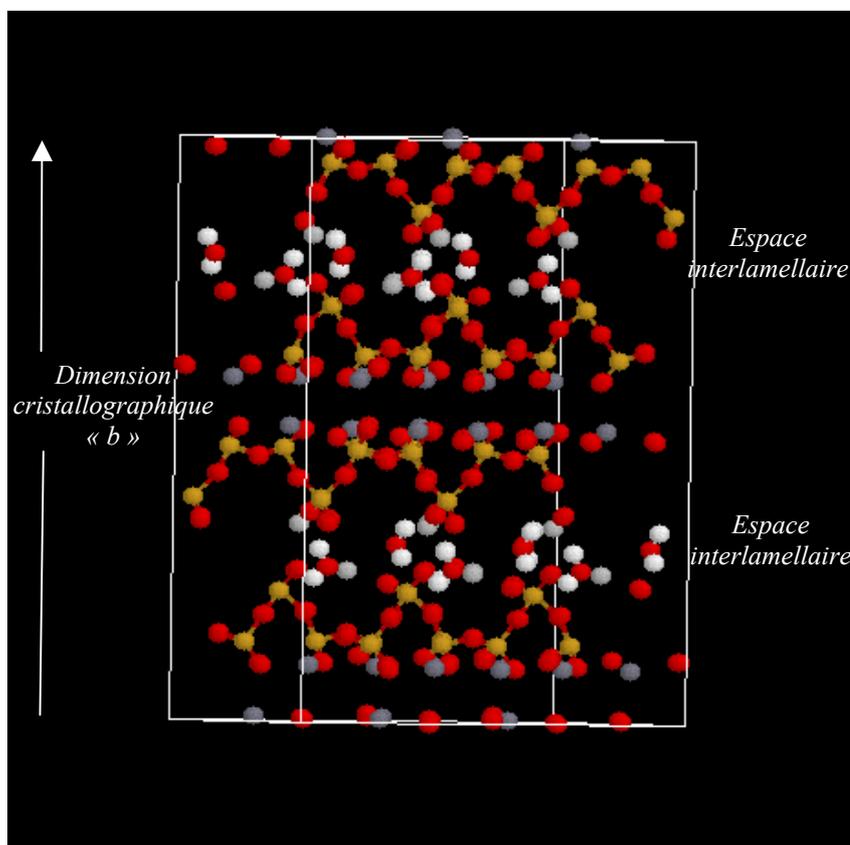


Figure V.10- Configuration atomique possible pour la forme 14 Å de la Tobermorite

Clairement, la structure présentée dans la *figure V.10* est proche de la forme 11 Å dont elle est issue (voir *figure V.2*) : les feuillets d'oxyde de calcium et les chaînes de silice infinies sont maintenues. La différence majeure entre les deux formes 11 et 14 Å se situe dans la

configuration des molécules d'eau et des ions calcium interlamellaires. En effet, dans la forme 14 Å, les molécules d'eau sont adsorbées dans une région médiane de l'espace interfeuillelet à proximité des contre-ions calcium. La répartition des ions calcium est donc le facteur pilotant l'organisation de la phase aqueuse. Il est intéressant de noter que la configuration des ions calcium reste symétrique par rapport au plan médian de l'espace interlamellaire ; ces espèces sont situées près des oxygènes des tétraèdres pontants dans le motif "*drierketten*". La *figure V.11* présente la densité d'états de vibration pour notre structure 14 Å sur tout le domaine de fréquence. Il est intéressant de noter que la signature des bandes caractéristiques de l'eau aux alentours de 3600 cm^{-1} est différente de celle obtenue jusqu'ici pour les formes de Tobermorite 11 Å. Cet élargissement est nécessairement le résultat de la nouvelle configuration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

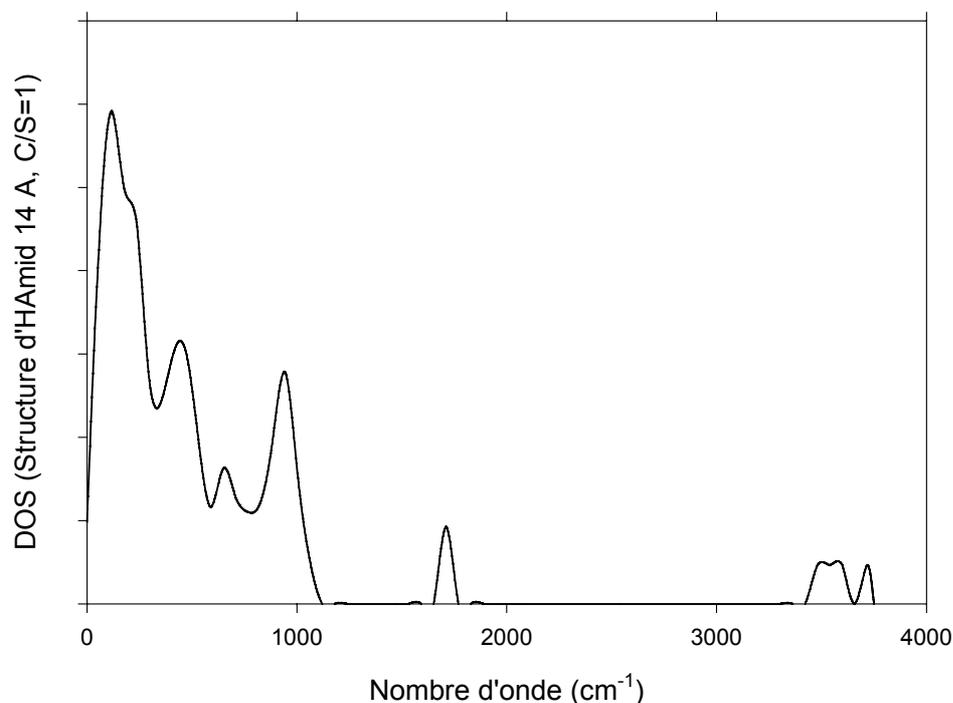


Figure V.11- Densité des états de vibration pour la Tobermorite 14 Å d'Hamid (C/S=1, 4 H₂O/maille)

Le *tableau V.16* présente une comparaison de la densité d'état de vibration avec les résultats expérimentaux du chapitre IV.

Bandes d'adsorption infra-rouge et raman en cm^{-1}			Attribution des bandes
Bandes issues de la DOS	Maxima d'intensité		
	maxima (DOS)	exp.	
< 300	236	242	Elongation des liaisons Ca-O
300-400	354	300	Elongation des liaisons Ca-O
400-600	464	448	Elongation des liaisons Si-O
600-800	649	(630-650)	• Vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_3
		(650-680)	• vibrations des tétraèdres SiO_4 en situation Q_2
		670	• <i>bending</i> symétrique Si-O-Si
		744	• <i>bending</i> assymétrique Si-O-Si
800-1100	944-1003	(811)	• <i>stretching</i> symétrique des tétraèdres en site Q_1
		975-1060	• <i>stretching</i> symétrique (site Q_2)

Tableau V.16- Positions des bandes de vibration pour la Tobermorite 14 Å issues du calcul. Les valeurs expérimentales correspondent à celles du chapitre IV pour l'échantillon C/S=0.9 (les valeurs entre parenthèses sont des bandes attendues des liaisons entre tétraèdres de type Q_1 et Q_3 d'après Yu et al., 1999)

La figure V.12 compare les densités d'états de vibrations pour la forme non liée à même composition chimique. Clairement les signatures vibrationnelles des deux structures sont différentes : la phase 14 Å se caractérise par un épaulement à 236 cm^{-1} (proche de la valeur expérimentale de 242 cm^{-1}) et par l'absence de maximum aux alentours de 350 cm^{-1} et de 750 cm^{-1} . Le massif entre 800 et 1100 cm^{-1} est également très différent de celui de la phase 11 Å et se caractérise par une seule mais intense bande de vibration à 944 cm^{-1} .

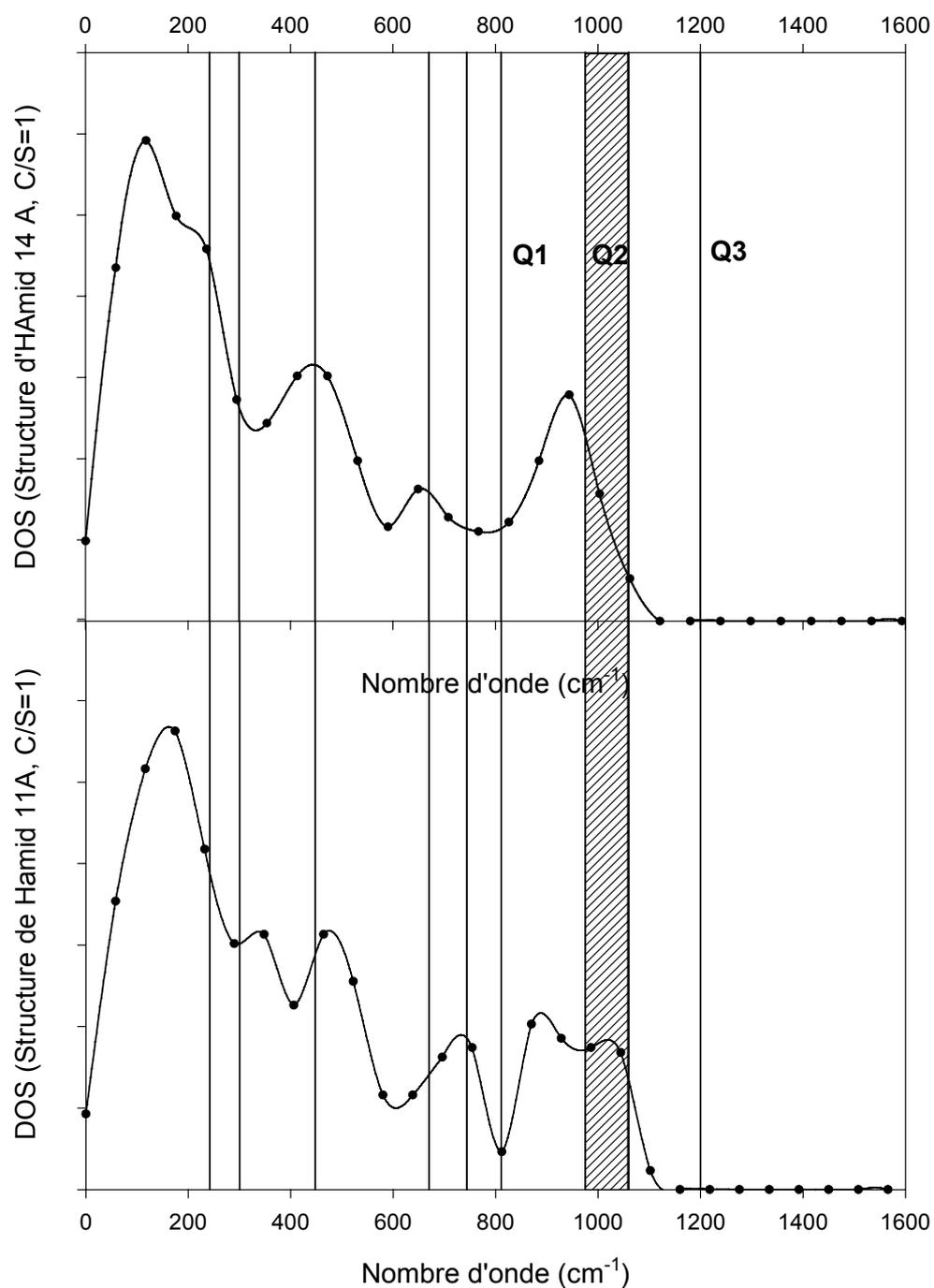


Figure V.12- Comparaison entre les densités d'états de vibration pour la Tobermorite d'Hamid 11 et 14 Å (C/S=1, molécules d'eau/maille)

- *Etude de la variation d'énergie libre en fonction de la distance interlamellaire, propriétés mécaniques*

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de l'énergie libre du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire. Nous avons considéré la structure d'Hamid avec un rapport C/S=1 (hydratée : 4 H₂O /maille). La *figure V.13* donne la variation d'énergie potentielle (à 0 K) ainsi que la variation d'énergie libre (à 300 K) en fonction de la distance entre les feuillets.

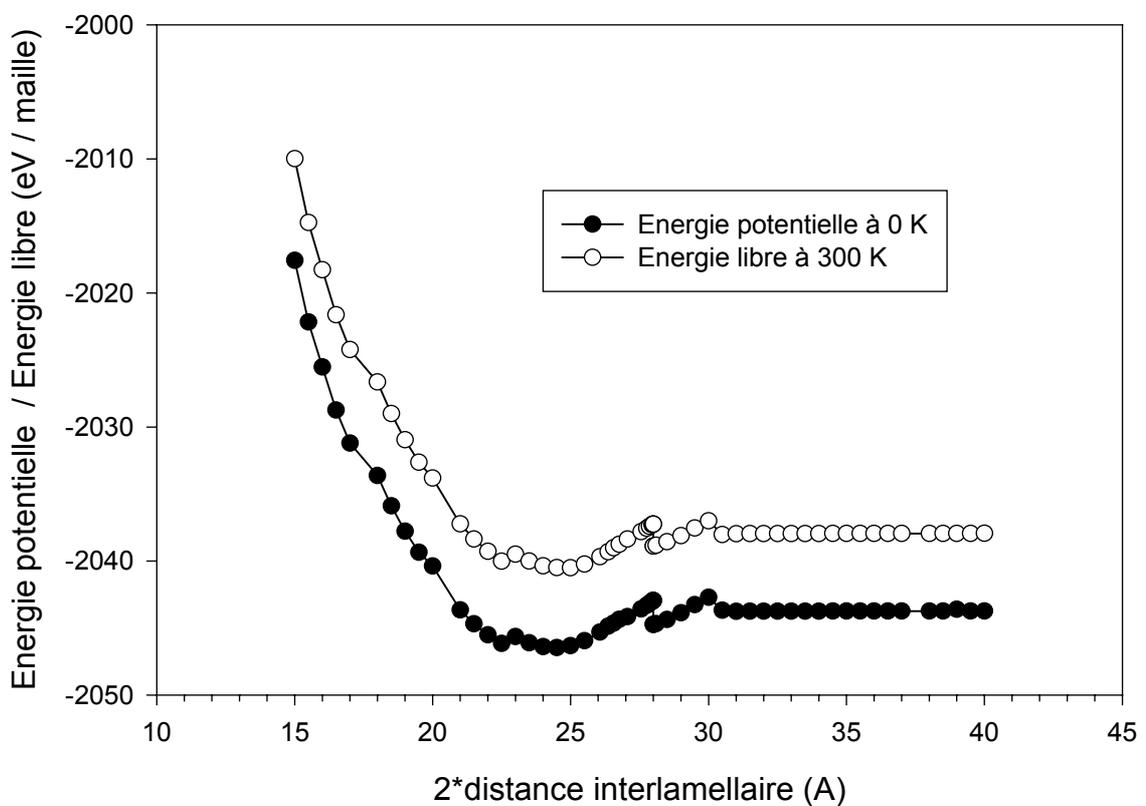


Figure V.13- Variation de l'énergie du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire

Il est intéressant de noter que la courbe énergie potentielle à (0 K) *versus* distance interlamellaire fait apparaître plusieurs minima à 11, 12.25 et 14 Å respectivement ; le dernier étant clairement moins énergétique que les deux premiers qui sont d'énergie très voisine. A grande distance l'énergie est constante ; elle correspond à deux fois l'énergie d'un feuillet isolé. La courbe d'énergie libre à 300 K est similaire ; la différence entre les deux est

constante à grande distance mais varie à plus faible distance soulignant le rôle de l'entropie de vibration dans ce domaine de distance. La dérivée première de ces courbes d'énergie par rapport à la distance interfoliaire donne la pression à 0 K et 300 K respectivement (voir *figure V.14*). La courbe de pression ainsi obtenue à partir de calculs à l'échelle atomique est à comparer avec celle donnée par simulation de Monte-Carlo des forces de corrélation ionique dans le cadre du modèle primitif [Pellenq et al., 1997 a, b] (voir *figure I.14*). Si les deux approches prévoient un comportement cohésif pour la Tobermorite avec deux minima, les pressions de cohésion (pression négative) diffèrent d'un facteur 100. En effet, le modèle primitif prévoit un maximum de raideur du "ressort" qui couple deux feuillets à -0.06 GPa tandis que le calcul atomique donne un minimum de pression à -5 GPa. Nous avons vu au chapitre II qu'un des paramètres du modèle primitif est la constante diélectrique du solvant (l'eau) considéré comme un continuum diélectrique ; ces calculs ayant été menés avec une valeur de constante diélectrique choisie égale à celle de l'eau liquide (80). Si on considère que la constante diélectrique de l'eau confinée entre les feuillets de Tobermorite est égale à l'unité (*i.e* interaction non écrantée entre ions calcium interfoliaires), alors la pression de cohésion entre les feuillets devient $-0.06 \times 80 = -4.8$ GPa ; on retrouve ainsi le résultat du calcul atomique pour une densité surfacique de charge correspondante au rapport C/S unité. Une autre façon de tester la validité du modèle primitif consiste à remplacer chaque ion calcium (Ca^{2+}) interfoliaire par deux ions sodium (Na^+) dans les simulations à l'échelle atomique. Nous rappelons que le modèle primitif prévoit dans ce cas un comportement répulsif (gonflant) (voir *figure I.16*), la pression de cohésion étant toujours positive. Nos résultats préliminaires à l'échelle atomique montrent que le système a un minimum d'énergie stable (à 0 K) aux alentours de 14 Å. Notons que Tambach et al [Tambach et Smit 2003] ont obtenus des résultats similaires dans leur étude de la montmorillonite sodique. Nos résultats sur les phases de la Tobermorite calcique et sodique montrent donc les limites du champ d'application du modèle primitif.

A partir des courbes énergie/distance interlamellaire, on peut calculer le module élastique d'un système de feuillets tobermoritiques indépendants (non chimiquement liés). Dans la région proche du minimum absolu, on calcule un ensemble de points que l'on ajuste par l'équation de Murnaghan (voir *équation V.15*) : nous avons obtenu un module élastique à 81 GPa et 76 GPa à 0 K et 300 K respectivement pour la structure d'Hamid avec un rapport C/S unité hydratée à hauteur de 4 molécules d'eau par maille élémentaire. On peut noter (voir *figure V.15*) que l'énergie libre (ou potentielle pour un calcul à 0 K) s'ajuste parfaitement sur

une loi quadratique au voisinage du minimum et que le *minimum minimorum* est légèrement décalé vers les grandes distances quand la température augmente. Notons que seules des déformations perpendiculaires au plan des feuillets ont été considérées ; le module élastique calculé est donc relatif à cette direction ; on le note B_0^\perp . On peut également calculer un module élastique dans le plan des feuillets en n'autorisant que des déformations à distance interlamellaire fixée : B_0^{\parallel} (figure V.16). Le calcul donne $B_0^{\parallel}=105$ GPa. Le module élastique moyen est obtenu en autorisant des déformations isotropes de la maille. L'ajustement par la loi de Murnaghan donne B_0^{moyen} (isotrope)=71.8 GPa. Ces différentes valeurs du module élastique à pression externe nulle sont à comparer avec celles de la calcite, de la brucite, du talc, et bien entendu avec les valeurs mesurées pour le "vrai" ciment, le béton et les phases constitutives du clinker. Le *tableau V.17* rassemble ces données. Notons que le module élastique isotrope calculé pour la structure de Merlino et *al* est de 79.3 GPa, cette valeur est comparable à celle obtenue pour la structure d'Hamid.

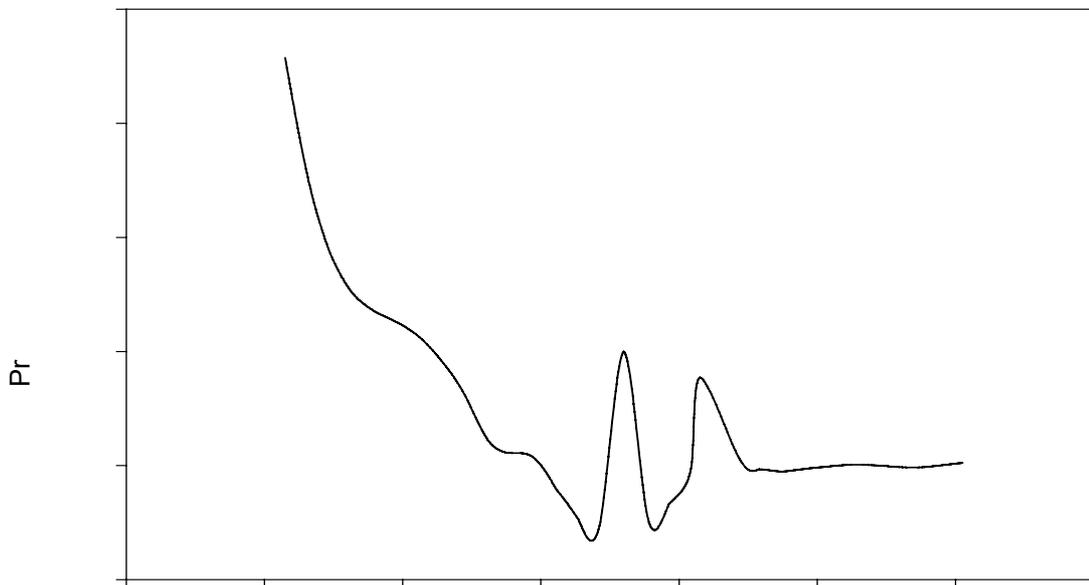


Figure V.14- Pression interne à 300 K en fonction de la distance interlamellaire

Minéral	talc	Portlandit	brucite	CaO	Ciment E/C=0.4	béton	C3S	C2S	Tobermorite C/S=1
B_0^{moyen} (GPa)	41.6	38.1	41.0	111	18	25	135	130	71.8
B_0^{\parallel} (GPa)	---	188.4	313	---	---	---	---	---	105
B_0^{\perp} (GPa)	---	64.5	57.0	---	---	---	---	---	81.0
référence	Bailey et al 2000	Pavese et al 1997	Pavese et al 1997	Pal et al 1998	Cho et al 2000	Su et al 2002	Velez et al 2001	Velez et al 2001	Calcul

Tableau V.17- Module élastique pour divers matériaux. Pour les solides lamellaires, B_0^{\parallel} et B_0^{\perp} sont respectivement le module dans le plan des feuillets et perpendiculaires au plan des feuillets

Les valeurs calculées pour la Tobermorite sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées pour des solides lamellaires comme la Portlandite ou la brucite dans la direction perpendiculaire aux feuillets. La liaison interfeuillelet dans ces matériaux n'est pas de même nature que celle dans la tobermorite : les feuillets de Portlandite ou de calcite interagissent par des interactions faibles de nature dispersive [D'arco et al., 1993] ou par liaisons hydrogène. Il n'est donc pas surprenant de trouver qu'un module perpendiculaire de la tobermorite ait une valeur plus grande ; il reste néanmoins nettement inférieur à celui de solides tridimensionnels comme CaO ou encore les constituants du clinker (C₃S et C₂S). Enfin on note que le module élastique moyen mesuré pour le ciment et le béton est environ trois fois plus faible que celui calculé pour la Tobermorite. Ceci peut être attribué à la présence de défauts d'empilement des petites briquettes constitutives du ciment à l'échelle nanométrique ; elles-mêmes constituées de quelques feuillets tobermoritiques d'extension latérale de l'ordre de 5 nm [Gauffinet et al., 1997]. On peut utiliser l'image de briques jetées en vrac. La configuration finale de ces objets contient nécessairement des fautes d'empilement. Ces défauts à grande échelle affaiblissent la tenue mécanique du matériau ; la valeur calculée pour la tobermorite peut donc être considérée comme une limite supérieure pour un « ciment cristallin ».

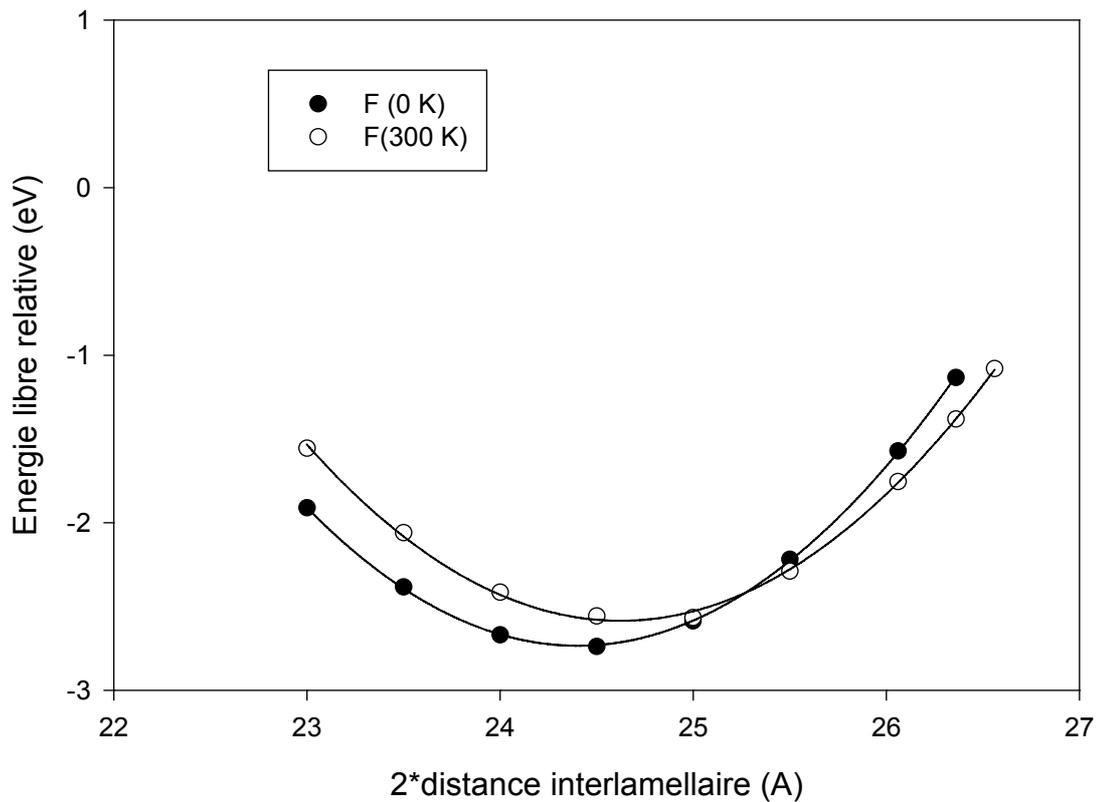


Figure V.15- Evolution de l'énergie libre au voisinage de la position d'équilibre à 0 et 300 K (perpendiculairement au plan des feuillets)

Par inversion de la matrice des constantes élastiques C_{ij} , on obtient la matrice des éléments S_{ij} . Les différents modules d'Young peuvent être alors calculés : par exemple, le module d'Young dans la direction x est l'inverse de l'élément S_{11} . Le module d'Young moyen de la structure est obtenu comme la moyenne sur les éléments S_{11} , S_{22} et S_{33} (voir équation V.26). La valeur obtenue pour la structure de Hamid ($C/S=1$) est de 17.0 GPa à 0 K et pour une distance interlamellaire de 12.5 Å. A titre de comparaison, la structure de Merlino et *al* donne un module d'Young à 0 K de 14 GPa. Ceci confirme que les deux structures ont des propriétés mécaniques voisines. Dans la figure V.17, nous présentons l'évolution du module d'Young en fonction de la distance interlamellaire. Cette propriété diminue rapidement avec la distance interfoliaire en suivant une loi du type $\ln(E) = aH + b$ dans laquelle a et b sont des constantes. La valeur du module d'Young à la distance d'équilibre pour la Tobermorite (17 GPa) correspond à la constante de l'équation de Powers. En effet, Powers [Powers et Brunauer 1948] propose une loi empirique donnant l'évolution du module d'Young de la

pâte de ciment en fonction du gel-space ratio (*i.e.* le volume des hydrates de ciment ramené au volume total) :

$$E = E^{\otimes} \chi^3 \quad \text{Equation V.32}$$

On peut montrer [Rozenbaum *et al.*, 2003] que le gel-space ratio est égal à $(1-p)$, p étant la porosité à taux d'hydratation unité. Le facteur E^{\otimes} est alors le module d'Young extrapolé à porosité capillaire et macroscopique nulle ; E^{\otimes} est donc la propriété mécanique de l'hydrate de ciment. La valeur calculée grâce à nos simulations est en excellent accord avec la valeur extrapolée à partir des mesures expérimentales : Boumiz *et al.* [Boumiz *et al.*, 1997] donnent une valeur de 16 GPa et Martin *et al.* [Martin *et al.*, 2000] reportent 17 GPa. Nos calculs ont été menés essentiellement avec la structure d'Hamid hydratée avec un rapport C/S=1. Des calculs préliminaires avec un rapport C/S=0.83 donnent des résultats similaires en terme de module d'Young.

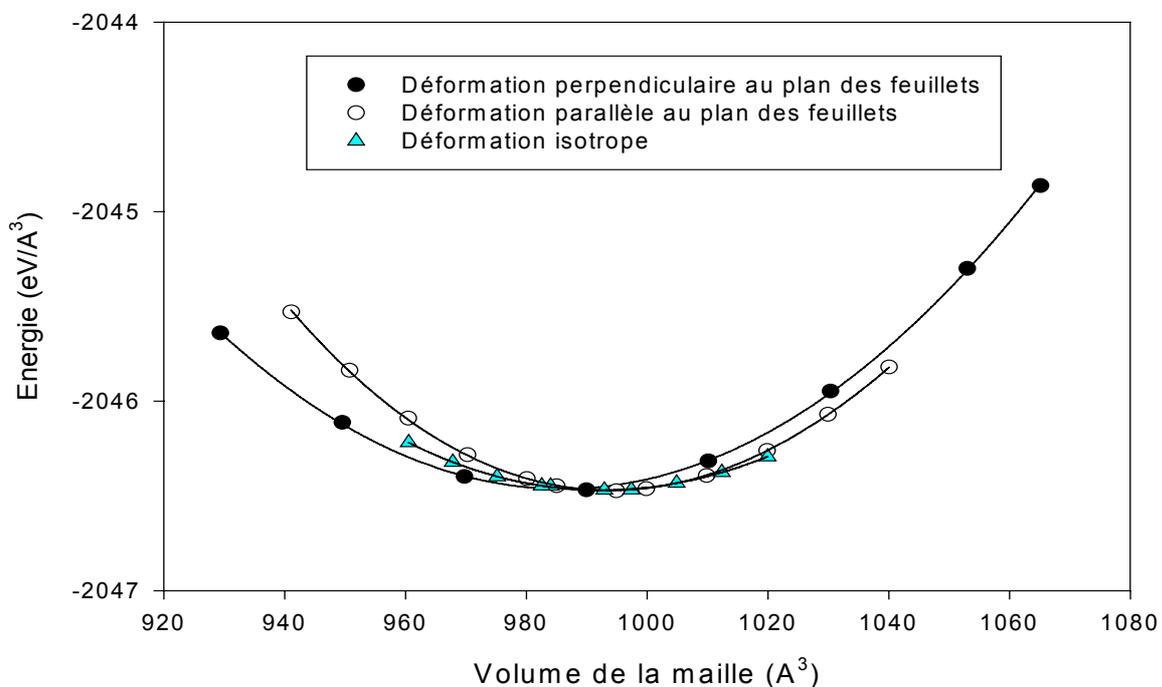


Figure V.16- Evolution de l'énergie potentielle au voisinage de la position d'équilibre à 0 K

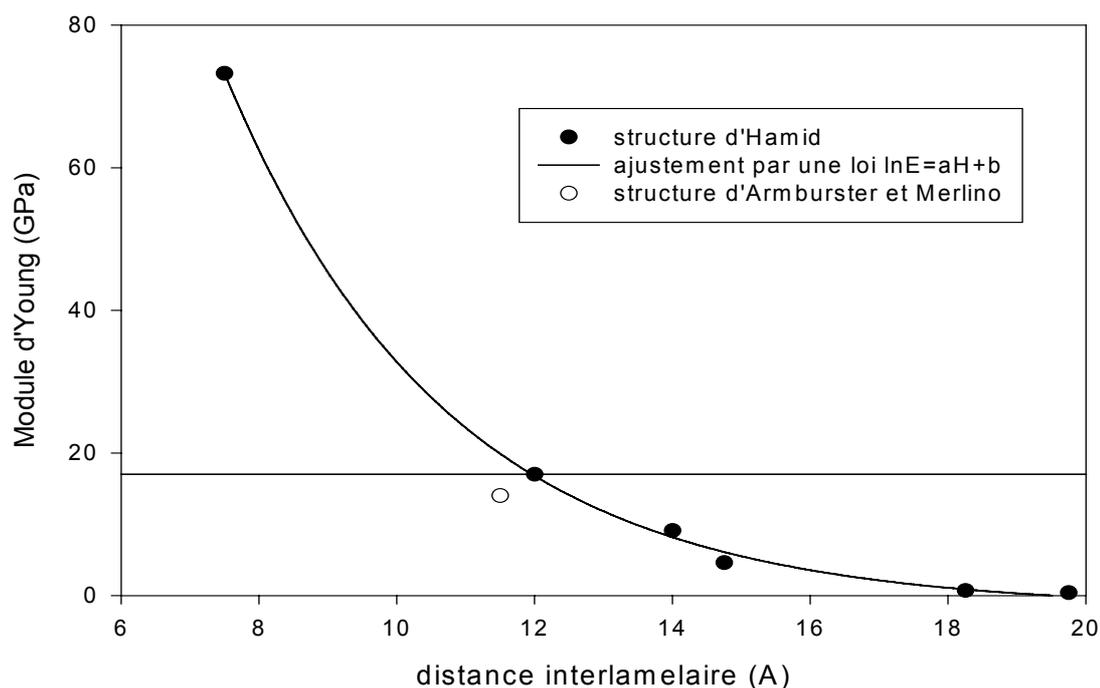


Figure V.17- Variation du module d'Young de la Tobermorite (structure d'Hamid, C/S=1, 4 H₂O/maille) en fonction de la distance interlamellaire

2.2 Approche quantique

- Charges partielles, nature des liaisons chimiques

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la mise en oeuvre des calculs *ab-initio* tels que présentés au début de ce chapitre dans le but de caractériser les liaisons chimiques pour toutes les espèces intra et inter feuillets. La *figure V.18* donne la charge électronique de tous les atomes du système (nous avons considéré la structure d'Hamid avec un rapport C/S unité et hydratée à hauteur de quatre molécules d'eau par maille). Nous avons utilisé les configurations obtenues précédemment par minimisation de l'énergie potentielle et pour différentes valeurs de la distance interlamellaire. On peut noter à partir de la *figure V.16* que la charge électronique des atomes ne varie pas quelle que soit la valeur de la distance interfoliaire. Ceci indique que la nature des liaisons inter et intra-feuillet reste inchangée ; il n'y a donc pas de distance interlamellaire caractéristique d'un processus chimique particulier.

La nature des liaisons peut-être mieux définie à partir de la charge électronique partielle (encore appelée charge de Mulliken) portée par chaque espèce atomique.

En effet, de ces valeurs de charge électronique totale, on peut déduire la charge de Mulliken en soustrayant le nombre d'électrons initial pour chaque espèce. Ainsi, pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène, la description quantique adoptée considère tous les électrons (voir la section bases atomiques); chaque atome de cette espèce a donc N_i^{tot} électrons au début du processus de convergence *ab-initio*. Leur charge de Mulliken sera donc $-\left(N_f - N_i^{\text{tot}}\right)$ où N_f est le nombre d'électrons dans l'état final ($N_i^{\text{tot}} = 1$ et 8 pour l'hydrogène et l'oxygène respectivement). En ce qui concerne les atomes de calcium ou de silicium, nous avons adopté une approche dans laquelle les électrons de cœur interagissent sur les électrons de valence par l'intermédiaire de pseudo-potentiels; seuls les électrons de valence participent au processus itératifs auto-cohérent. Leur charge partielle est donc $-\left(N_f - N_i^{\text{val}}\right)$ où N_i^{val} est le nombre d'électrons de valence pour le silicium (4) et le calcium (2). En moyenne, les atomes des feuillets inorganiques portent donc une charge partielle de -1.23 (e) pour les oxygènes, $+1.29$ (e) pour les calciums et $+2.39$ (e) pour les siliciums. Ces valeurs indiquent que les liaisons internes dans les feuillets sont de type iono-covalent puisque aucune espèce n'admet sa charge ionique complète (-2 , $+2$ et $+4$ pour O, Ca, et Si respectivement); le rapport entre charge partielle et charge ionique formelle est de 0.613 pour toutes les espèces de la phase inorganique définissant ainsi un taux d'ionicité des liaisons intra-feuillet autour de 60% . Cette situation est attendue pour les silicates [Nada et al., 1990].

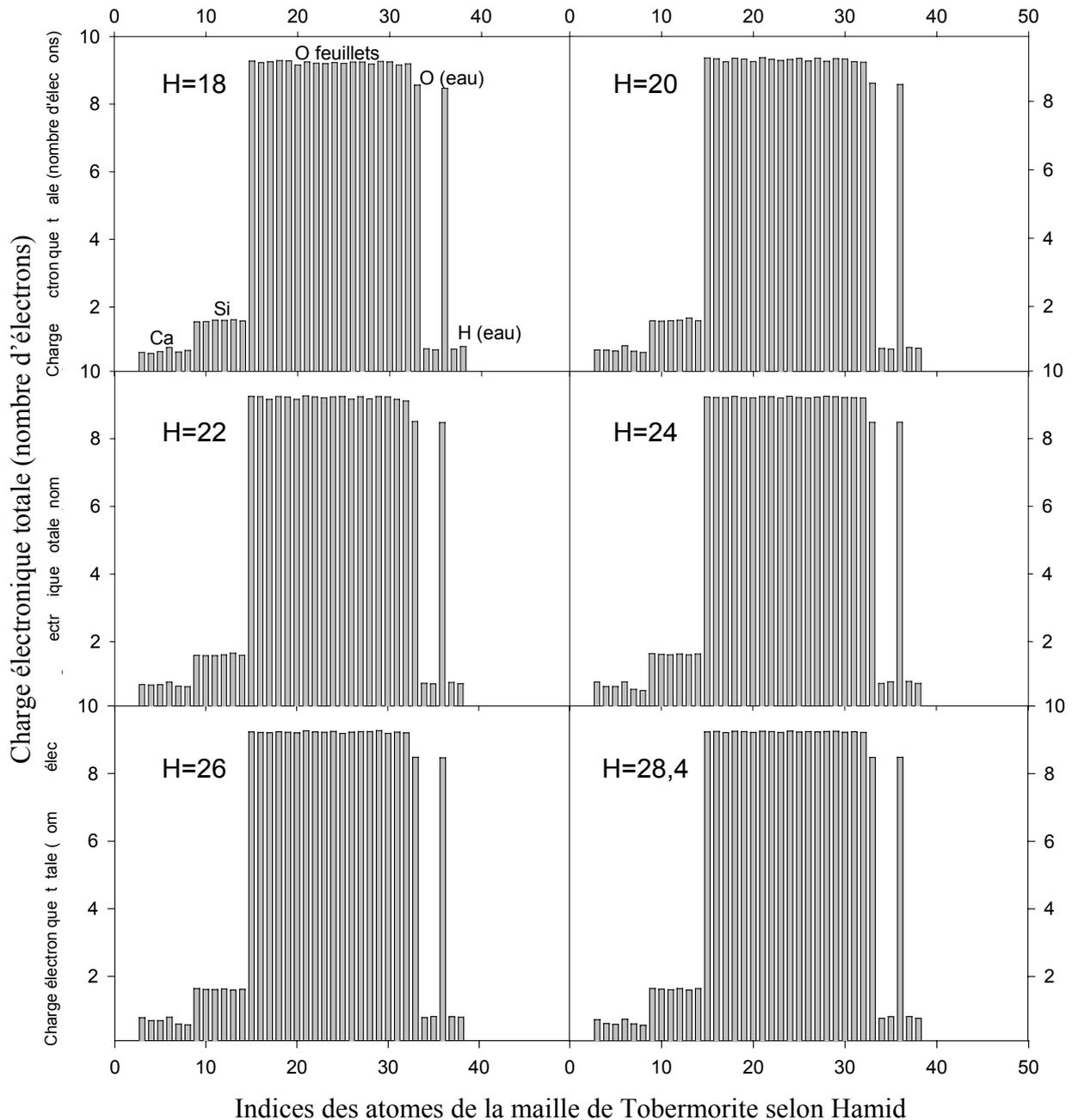


Figure V.18- Charge électronique des espèces atomiques du système, H est la distance interlamellaire (\AA)

La charge de Mulliken des atomes des molécules d'eau est de $-0.49 (e)$ et $+0.21 (e)$ pour l'oxygène et l'hydrogène respectivement. Ces valeurs sont nettement en deçà des valeurs couramment admises pour les potentiels empiriques de l'eau [De Leeuw et al., 1995] permettant de reproduire le dipôle de l'eau en phase condensée ($-0.8 (e)$ et $+0.4 (e)$ pour l'oxygène et l'hydrogène respectivement). Nous avons vérifié en menant un calcul annexe sur une molécule d'eau isolée : nous avons trouvé des charges partielles légèrement plus élevées

(en valeur absolue) mais toujours plus petites que les valeurs empiriques. Ceci indique que les bases atomiques choisies pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène, ne permettent pas une description très précise du transfert électronique dans la liaison O-H au sein des molécules d'eau. Une meilleure description par une base atomique plus étendue pour l'oxygène, entraînerait une augmentation du temps de calcul, prohibitive pour traiter le problème de la Tobermorite puisque le programme CRYSTAL98 ne permet pas de distinguer différents types d'un même élément et adopte une même description pour tous les atomes d'oxygène ; qu'ils appartiennent aux feuillets inorganiques ou aux molécules d'eau.

La charge partielle des calciums interlamellaires est de +1.38 (e), légèrement supérieure à celle des calciums des feuillets mais significativement inférieure à la valeur attendue pour une liaison purement ionique. Ce résultat est très important et indique que les calciums interfoliaires établissent des liaisons avec les feuillets de tobermorite ayant un fort caractère iono-covalent. Ceci est incompatible avec la notion d'ions interfoliaires échangeables du modèle primitif anisotrope présenté au chapitre I : le calcul quantique indique que les ions calciums de l'espace interlamellaire sont chimiquement liés aux feuillets inorganiques. L'analyse des positions d'équilibre de ces ions calcium par rapport aux atomes d'oxygène des feuillets montre qu'ils sont situés à des distances très voisines de celles des liaisons Ca-O intra-feuillets. Il est donc raisonnable de trouver des charges comparables pour tous les calciums qu'ils soient dans ou entre les feuillets. On peut donc considérer que les calciums interlamellaires sont réellement dans des sites cristallographiques précis et font partie de la structure. La nature de la liaison feuillet-calcium interfeuillet telle que donnée par le calcul quantique, exclut donc la Tobermorite du champ d'application du modèle primitif.

- *Energie de cohésion totale, énergie de cohésion interfeuillet, énergie d'adsorption*

Nous avons calculé l'énergie de cohésion *ab-initio* de la structure d'Hamid (feuillets indépendants, C/S=1, 4H₂O/maille) et de celle de Merlino et *al* (feuillets chimiquement liés) à partir des configurations à l'équilibre issues du calcul classique présenté précédemment. Pour cela, nous avons soustrait à l'énergie totale à la convergence du calcul quantique, l'énergie de formation du système (voir *équations V.15 et V.16*). La structure d'Hamid au minimum d'énergie (voir ci-après *figure V.19*) donne une densité d'énergie de cohésion de $-0.405 \text{ eV}/\text{Å}^3$ pour la structure d'Hamid au minimum 12 Å et $-0.380 \text{ eV}/\text{Å}^3$ pour celle de Merlino et

al. On note que le calcul quantique prévoit la structure d'Hamid comme forme stable (8% plus stable que la structure de Merlino). Ceci est l'opposé de ce que donne le calcul classique. La différence de stabilité entre les deux structures possibles de la Tobermorite est nettement plus marquée dans le calcul *ab-initio* (8%) que dans le calcul classique (donnant un écart de stabilité de 2% seulement en faveur de la structure de Merlino et *al*). Compte tenu de la qualité intrinsèque du calcul *ab-initio* par rapport au calcul classique, nous considérerons le résultat quantique comme celui qui décrit le mieux la physique du système. A titre de comparaison, le calcul quantique Hartree-Fock pour la brucite, un solide lamellaire faiblement cohésif, donne une densité d'énergie de cohésion de l'ordre de $-1.2.10^{-3}$ eV/Å³. La différence entre les résultats *ab-initio* et classique pour une même structure vient de la contribution (trop importante) du terme coulombien du calcul classique de l'énergie totale : ce terme est basé sur l'utilisation des charges formelles (ioniques) pour toutes les espèces chimiques. Ceci indique que la valeur absolue d'une énergie obtenue par le calcul classique n'est pas significative ; seules les propriétés basées sur un calcul d'énergie relative ou sur un calcul de dérivée de l'énergie ont un sens physique (pression, module,...). A titre de vérification, nous avons calculé classiquement la densité d'énergie de cohésion en utilisant les charges partielles issues du calcul quantique. Nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{\rho(e_{cohésion}^{charges\ partielles})}{\rho(e_{cohésion}^{charges\ formelles})} \cong 0.37 = f^2 \quad \text{Equation V.33}$$

f est le degré d'ionicité tel que défini plus haut.

C'est d'ailleurs, ce qui a fait l'efficacité de l'approche *core-shell* basée sur un ensemble de potentiels interatomiques transférables pour la modélisation de la structure et des propriétés vibrationnelle de solides ioniques et iono-covalents.

Dans le cas de la structure d'Hamid, nous avons comparé les résultats du calcul *ab-initio* avec ceux obtenus par l'approche classique pour la cohésion entre feuillets. Pour cela, les résultats présentés dans la *figure V.19* sont exprimés en terme de densité d'énergie de cohésion inter-feuillet à 0 K : on a fait un calcul d'énergie relatif en soustrayant à l'énergie de cohésion à 0 K, sa valeur à grande distance (feuillets indépendants) puis on a divisé par le volume de la maille. L'accord entre les deux méthodes est bon. Le calcul *ab-initio* a été mené

au niveau d'approximation Hartree-Fock et ne contient donc pas de description des interactions de dispersion.

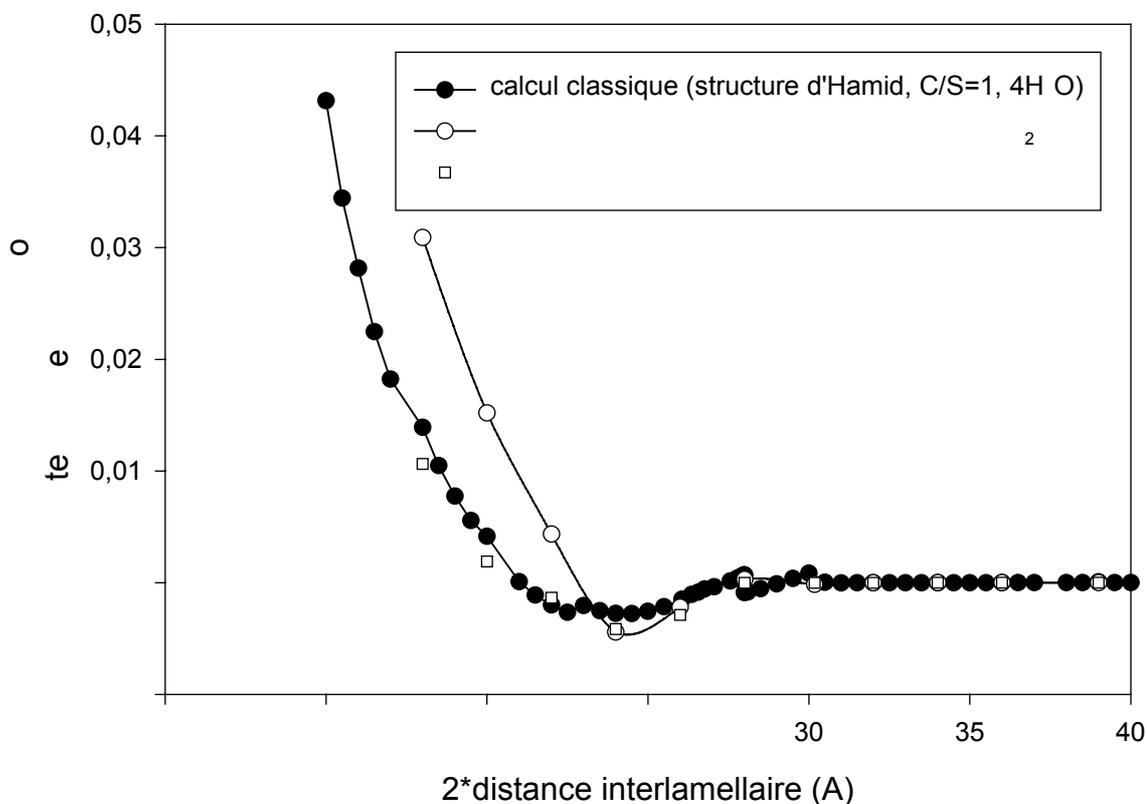


Figure V.19- Comparaison entre les résultats classiques (GULP) et ceux du calcul *ab initio* pour les mêmes configurations relaxées de la structure d'Hamid (C/S=1, 4 H₂O/maille)

On peut estimer que cette contribution supplémentaire, toujours attractive, est de l'ordre de 10 à 20 % de la valeur Hartree-Fock. Il est intéressant de noter (*figure V.19*) qu'à courte distance interlamellaire, le calcul quantique prédit une remontée répulsive plus abrupte que le calcul classique. Le calcul quantique mené à partir des mêmes configurations atomiques mais en l'absence de molécules d'eau permet de retrouver la courbe issue du calcul classique pour une structure hydratée. Cependant, pour la même configuration structurale et pour le même type de calcul (classique ou quantique), la déshydratation "élargit" le puits d'énergie libre (potentielle à 0 K) rendant la forme déshydratée de la Tobermorite 11 Å plus probable. L'énergie d'interaction des molécules d'eau avec le substrat est calculée à partir de la méthode décrite plus haut pour corriger des erreurs de superposition de bases atomiques (voir *équation V.13*). Pour la Tobermorite dans la structure d'Hamid (distance interlamellaire à 14 Å et un rapport C/S égal à 1), l'énergie d'adsorption (à 0 K) d'une molécule d'eau est de

87 kJ/mol ; résultat en accord raisonnable avec la mesure de calorimétrie à faible taux de recouvrement. Il est intéressant de noter que l'énergie d'adsorption totale ne représente que 7 % de l'énergie de cohésion du feuillet.

3. conclusion

Dans ce chapitre, la stabilité des isomorphes de la Tobermorite ainsi que les propriétés structurales et thermodynamiques ont été étudiées par deux approches de simulations complémentaires : une méthode classique basée sur la minimisation de l'énergie potentielle du système et une autre par calcul *ab-initio*.

Trois structures de la Tobermorite ont été étudiées par minimisation de l'énergie potentielle : deux dérivées de la description d'Hamid ($C/S=0.83$ et 1 avec 4 molécules d'eau/maille élémentaire) et la troisième est celle de Merlino et *al* avec la présence de ponts entre les feuillets ($C/S=0.83$ et 4 molécules d'eau/maille élémentaire). Le calcul de la densité d'énergie à 0 K montre que la configuration de Merlino et *al* est plus stable que celle d'Hamid. L'effet majeur du confinement des molécules d'eau, et présent dans les structures étudiées, est la variation de l'angle de la liaison H-O-H.

Concernant la stabilité des feuillets, nous donnons pour chaque phase étudiée sa densité d'état de vibration permettant d'établir dans chaque cas, sa carte d'identité vibrationnelle. Nous montrons que l'attribution de la bande à 1200 cm^{-1} à des sites Q_3 est erronée telle que donnée par Yu et *al*. En revanche, les sites de tétraèdres Q_1 et Q_2 sont présents dans les différentes configurations. L'extrapolation de la structure de la Tobermorite 14 \AA à partir d'une dilatation de la structure d'Hamid (11 \AA) donne une indication sur les molécules d'eau dans la structure : elles sont adsorbées dans une région médiane de l'espace interfeuillelet proche des ions calcium.

Les propriétés mécaniques ont aussi été examinées : l'énergie potentielle à 0 K de la structure d'Hamid ($C/S=1$, 4 molécules d'eau/maille) indique la présence de trois minima : 11, 12.25 (état d'équilibre) et 14 \AA . La pression calculée pour cette structure est de l'ordre de -5 GPa , valeur comparable avec celle trouvée par le modèle primitif si on considère que la constante diélectrique du milieu n'est pas celle de l'eau liquide. Le module élastique de la Tobermorite est comparable à celui d'autres matériaux lamellaires (brucite, portlandite), par

contre il est trois fois supérieur à celui du ciment ou du béton. Cette valeur (71 GPa) peut être considérée comme une limite supérieure du module correspondant à celui d'un "ciment cristallin". Le module d'Young, quant à lui, est relativement identique pour les deux structures (17 GPa pour Hamid et 14 GPa pour Merlino et *al*) en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le deuxième volet de la simulation numérique est l'approche quantique (calcul *ab-initio*). Il permet de déterminer la nature des charges partielles et de caractériser la nature des liaisons chimiques entre les espèces. Les charges électroniques des atomes ne présentent pas de variations en fonction de la distance interfeuille (structure d'Hamid de rapport C/S unité et hydratée) ; par contre les ions calcium semblent posséder des liaisons iono-covalentes avec les feuillets, ce qui est incompatible avec la notion de cation interfoliaire labile avancé dans le cadre de la description du modèle primitif. A l'encontre des résultats du calcul classique, la configuration structurale d'Hamid est nettement plus stable (8 %) que celle de Merlino et *al*. C'est ce dernier résultat qui sera pris en considération à cause de la pertinence du calcul quantique dans l'évaluation de l'énergie potentielle.

La cohésion entre les feuillets indépendants de la Tobermorite (configuration d'Hamid) est essentiellement due aux interactions coulombiennes entre les espèces chimiques, elle n'est pas le fait, ni de fortes corrélations (comme prédit par le modèle primitif), ni du degré de déshydratation.

Références bibliographiques du chapitre V

- Bailey E., Holloway J. R.**, 2000. *Earth Planet. Sci. Let.*, **183**, 487-498.
- Banerjee A., Adams N., Simonns J., Shepard R.**, 1985. *J. Phys. Chem.*, **89**, 52.
- Born M., Oppenheimer J. R.**, 1927. *Ann. Physik*, **84**, 457.
- Boumiz A., Sorrentino D., Vernet C., Cohen-Tenoudji F.**, 1997. (Ed) RILEM, 2nd International RILEM workshop : Hydration and Setting.
- Boy S. F., Bernardi F.**, 1970. *Mol. Phys.*, **19**, 553-558.
- Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F.**, 1973. *Mécanique quantique*, Hermann.
- Cho S. W., Yang C. C., Huang R.**, 2002. *J. Marine Sci. Tech.*, **10**, 8-13.
- D'Arco P., Causa M., Roetti C., Silvi B.**, 1993. *Phys. Rev. B*, **47**, 3522-3529.
- De Boer K., Jansen A. P. J., Van Santen R. A., Watrson G. W., Parker S. C.**, 1996. *Phys. Rev. B*, **54**, 826-835.
- De Leeuw N. H., Parker S. C.**, 1998. *Phys. Rev. B*, **58**, 13901-13908.
- De leeuw N. H., Watson J. W., Parker S. C.**, 1995. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17219-17225.
- De Leeuw N. H.**, 2002. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5241-5249.
- Delville A.**, 1992. *Langmuir*, **6**, 1796-1804.
- Dick B. G., Overhauser A. W.**, 1958. *Phys. Rev.*, **112**, 90-103.
- Ewald P. P.**, 1921. *Annalen der Physik*, **64**, 253-287.
- Faucon P., Delaye J.-M., Jacquinet J. F., Adenot F.**, 1997. *Cem. Conc. Res.*, **10**, 1581-1590.
- Fock V.**, 1930. *Z. Physik*, 126.
- Gale J.** 1996. *Phil. Mag. B*, **73**, 3-19.
- Gale J.**, 1997. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 629-637.
- Gauffinet S., Finot E., Nonat A.**, 1997. Proc. 2nd RILEM Workshop on Hydration and Setting.
- Hamid S. A.**, 1981, *Zeitschrift fur Kristallographie*, **154**, 189-198.
- Hartree D. R.**, 1928. *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, **24**, 328.
- Jackson R. A., Catlow C. R. A.**, 1988. *Mol. Sim.*, **1**, 207-224.
- Kittel C.**, 1966. *Introduction to the solid states physics*, N.Y, J. Wiley.
- Martin L. P., Lindgren E. A., Rosen M., Sidhu H.**, 2000. *Mat. Sci. Eng.*, **279**, 87-94.
- Maurin G, Bell R. G., Devautour S., Giuntini**, communication privée, soumis à *J. Phys. Chem.*, 2003.
- Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T.**, 1999. *Am. Min.*, **84**, 1613-1621.

Références bibliographiques du chapitre V

- Nada R., Catlow C. R. A., Dovesi R., Pisani C.,** 1990. *Phys. Chem. Min*, **1**, 353-361.
- Pal V., Kumar M., Gupta B. R. K.,** 1998. *Phys. Chem. Min*, **25**, 227-228.
- Palin E. J., M. T. Dove, Redfern S. A. T., Bosenick A., Sainz-Diaz C. I., Warren M. C.,** 2001. *Phys. Chem. Min*, **28**, 534-544.
- Pavese A., Catti M., Ferraris G., Hull S.,** 1997. *Phys. Chem. Mine*, **24**, 85-89.
- Pellenq R. J.-M., Caillol J. M., Delville A.,** 1997. *J. Phys. Chem*, **101**, 8584-8594.
- Pellenq R. J.-M., Delville A., Van Damme H.,** 1997, Unger K. K. Eds, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 596-603.
- Pellenq R. J.-M., Nicholson D.,** 1998. *Mol. Phys*, **95**, 549-570.
- Pisan C.,** 1996. (Ed), Lecture in chemistry, **177**, Springer, *Quantum mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*.
- Powers T. C., Brownnyard T. L.,** 1948. *Proc. Am. Conc. Inst*, **43**, 1-6.
- Roznebaum O., Pellenq R. J.-M., Gmira A., Van Damme H.,** 2003, soumis à *J. Phys. Chem*.
- Sainz-Diaz, C. I., Hernandez-Laguna, Dove M. T.,** 2001. *Phys. Chem. Min*, **28**, 130-141.
- Sainz-Diaz, C. I., Hernandez-Laguna, Dove M. T.,** 2001. *Phys. Chem. Min*, **28**, 322-331.
- Schrödinger E.,** 1926. *Ann. Physik*, **79**, 361.
- Su J. K., Cho S. W., Yang C. C., Huang R.,** 2000. *J. Marine Sci. Tech*, **8**, 1-7.
- Tambach T. J., Smit B.,** 2003. Communication orale, Congrès Thermo-dynamique, Cambridge.
- Teukolsky S. A., Vetterli, g W. T., Flannery B. P.,** 1992. *Numerical Recipes*, W. H. Press, Cambridge University Press.
- Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi et F. Sorrentino.,** 2001. *Cem. Conc. Res*, **31**, 555-61.
- Wilson M., Madden P. A.,** 1996. *Chem. Soc. Rev*, 339-351.
- Yu P., Kirkpatrick R. J., Poe B., Mc Millan P. F., Cong X.,** 1999. *J. Am. Ceram. Soc*, **82**, 742-748.

Conclusion générale et perspectives

La texture et le comportement thermodynamique des synthèses de C-S-H de type Tobermorite (modèle du ciment à l'échelle nanométrique) ont été étudiés par différentes techniques de caractérisation ainsi que par simulation numérique. Il s'est agi d'acquérir une compréhension de la cohésion de ces hydrates modèles afin de déterminer l'origine de la cohésion du ciment et les paramètres qui la contrôlent.

Les CSH-T ont été élaborés suivant un protocole de synthèse hydrothermale à 60°C et ce pendant 3 mois sous agitation permanente avec différents rapports Calcium/Silicium (C/S). La caractérisation a tout d'abord été effectuée par diffraction des rayons X et a montré que les produits de rapport C/S égaux à 0.9, 1 et 1.2 sont relativement structurés et présentent un ordre à longue portée. Le rapport qui donne la meilleure cristallinité est C/S=0.9 et conduit à une raie caractéristique de 14.4 Å (distance interfoliaire). La caractérisation par microscopie électronique par transmission à haute résolution a démontré le caractère lamellaire de la structure avec une organisation planaire à très grande échelle. Cette technique a aussi rendu possible la visualisation directe des chaînes de silicates qui structurent les C-S-H ainsi que le motif "*dreierketten*" caractéristiques de la phase silicique dans ces matériaux.

Le phénomène de déshydratation a été étudié à travers l'évolution de deux paramètres : la distance interlamellaire et l'énergie d'activation apparente. Ces grandeurs physiques ont été obtenues par deux techniques différentes : l'analyse thermique traditionnelle, hors d'équilibre permettant l'acquisition de données de diffraction des rayons X *in situ* et l'analyse thermique à vitesse contrôlée (en condition de quasi-équilibre). En accord avec la littérature, les 3 isomorphes de la Tobermorite ont été observés ; on peut les caractériser par leur distance interlamellaire à 14, 11 et 9 Å. Cette dernière dépend du traitement thermique appliqué et du rapport C/S initial. Deux transitions structurales (14-11 Å et 11-9 Å) ont pu être observées pour l'échantillon ayant un rapport C/S égal à 0.9 ; les échantillons avec d'autres rapports C/S ne présentant que la transition 11-9 Å. Pour l'échantillon à C/S égal à 0.9, les transitions structurales 14-11 Å et 11-9 Å ont lieu à 60°C et dans le domaine [150-250°C] respectivement. Notre approche du phénomène de réhydratation

nous a permis de montrer le caractère irréversible de la transition 14-11 Å ; contrairement à ce qui a été avancé dans la littérature.

Les énergies d'activation apparentes sont reliées aux phénomènes cinétiques qui ont lieu lors du traitement thermique. Nous montrons que le phénomène de déshydratation peut être décrit raisonnablement par un mécanisme cinétique de diffusion. La transition 14-11 Å pour les CSH-T de rapport C/S=0.9 est caractérisée par une énergie d'activation apparente de l'ordre de 50 kJ/mol liée au départ de l'eau dans l'espace interfoliaire. Le caractère irréversible de la transition 14-11 Å est confirmé par les mesures d'isothermes d'adsorption d'eau couplées à la calorimétrie isotherme.

Afin de déterminer les éventuels changements structuraux induits par le traitement thermique effectué sur le CSH-T (C/S=0.9), plusieurs techniques de caractérisation (RMN-²⁹Si, IR, MET) ont été utilisées. La spectroscopie infra-rouge montre qu'on est en présence d'une restructuration due à la température (changements dans l'environnement calcique et dans les tétraèdres de silice). Ces résultats sont confirmés par la RMN du solide en prenant le silicium comme sonde locale de la structure des chaînes de silice : seuls les tétraèdres SiO₄ dans un environnement de type Q₁ et Q₂ ont été observés ; leur proportion relative dépendant du rapport C/S. Nous n'avons jamais détecté d'environnement de type Q₃ *a priori* caractéristique des pontages chimiques interfoliaires. Se pose alors la question de la structure réelle des CSH-T et de l'origine de la cohésion interfoliaire. Deux solutions structurales pour la tobermorite ont été proposées dans la littérature : Hamid [Hamid 1981] propose que la tobermorite soit constituée de feuillets indépendants tandis que Merlino *et al* suggèrent au contraire qu'elle soit en fait un empilement de feuillets chimiquement liés par des ponts siliciques dans l'espace interlamellaire. Nos résultats expérimentaux sont clairement en faveur de la structure proposée par Hamid.

La simulation numérique à l'échelle atomique avait pour but de déterminer laquelle des deux structures de Tobermorite (Hamid et Merlino *et al*) présente *a priori* la plus grande stabilité thermodynamique. L'approche classique (par minimisation de l'énergie potentielle à partir d'une description des interactions par un ensemble de potentiels empiriques dans le cadre du modèle *core-shell*) montre que la description de Merlino *et al* est légèrement plus stable que celle proposée par Hamid pour la phase 11 Å. En revanche, l'approche quantique (*ab-initio*) à partir des configurations relaxées par la simulation classique montre le contraire ; la différence de stabilité étant cette fois-ci nettement en faveur de la structure d'Hamid. La

pertinence du calcul quantique nous incite à considérer le résultat *ab-initio* comme étant le plus fiable en accord avec nos expériences de RMN. Nous montrons les limites de l'approche classique dans le calcul d'une énergie de cohésion absolue. Cependant, cette technique basée sur l'existence de fonctions potentielles empiriques garde toute son efficacité dans le calcul de propriétés basées sur un calcul d'énergie relative ou établies à partir de l'analyse des courbures de l'hypersurface d'énergie potentielle (pression interne, modules élastiques...). Nous avons pu ainsi donner une carte d'identité vibrationnelle pour différentes structures de tobermorite en calculant leur densité d'états de vibration et obtenir leurs modules élastiques. C'est ainsi que nous avons pu montrer que le module élastique isotrope de la Tobermorite (entre 71 et 79 GPa suivant la structure considérée) est comparable à ceux rencontrés dans nombre de matériaux lamellaires (brucite, portlandite). Toutefois, la valeur calculée est 3 fois supérieure à celle mesurée pour le ciment ou le béton. Le matériau simulé étant un empilement parfait de feuillets tobermoritiques (contrairement au matériau réel), on considère cette valeur théorique comme étant une limite supérieure correspondant à un ciment cristallin (*i.e.* sans défauts structuraux). La valeur pour le module d'Young (entre 14 et 17 GPa) est d'ailleurs en excellent accord avec sa contre-partie expérimentale extrapolée à porosité méso et macroscopique nulle. Dans les différentes structures étudiées par simulation, le confinement a pour effet de contraindre l'angle de la liaison H-O-H des molécules d'eau ; l'énergie d'adsorption *ab-initio* à 0 K est de 87 kJ/mol en accord raisonnable avec les résultats de calorimétrie à faible taux de recouvrement. Nous avons montré pour la structure de tobermorite constituée de feuillets indépendants que le phénomène de déshydratation rendait la phase 11 Å plus probable en élargissant le puits principal d'énergie potentielle à température nulle (ou d'énergie libre à 300 K) ; la courbe d'énergie relative de cohésion inter-feuillet présentant par ailleurs un minimum secondaire pour une distance interlamellaire de 14 Å. Ces résultats sont obtenus à la fois par le calcul classique et par le calcul quantique. Notre analyse des résultats numériques nous incite donc à considérer la structure en feuillets indépendants non chimiquement liés comme la structure la plus probable pour ces modèles nanométriques des hydrates de ciment que sont les tobermorites de synthèse. Elle nous conduit également à remettre en question l'explication "colloïdale" de la cohésion du ciment proposée dans la cadre du modèle primitif anisotrope et basée sur l'existence de force de corrélation ionique entre feuillets identiques électriquement chargés (due à l'inhomogénéité dynamique de la distribution des ions calcium dans l'espace interlamellaire). En effet, nos calculs à l'échelle atomique indiquent que ces espèces sont dans des sites cristallographiques définis et liées par des liaisons iono-covalentes aux feuillets tobermoritiques ; la cohésion

entre ces feuillets étant essentiellement d'origine coulombienne (au sens de l'énergie de réseau pour les solides ioniques) et liée à la nature et à la distribution (statique) des charges au sein de chacune de ces entités.

A la suite de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être avancées. Sur le plan de la synthèse même, un protocole de synthèse permettant le contrôle des différents paramètres cinétiques paraît nécessaire pour obtenir des synthèses reproductibles. Le couplage entre simulation numérique et expérimentation de synthèses avec des ions interfoliaires différents donnerait une idée plus générale sur le système tobermoritique. Nous avons observé que les spectres obtenus par RMN et par spectroscopie infra rouge sont très bruités et mal définis, une étude beaucoup plus fine semble donc nécessaire pour exploiter au mieux les résultats de ces deux techniques spectroscopiques.

Annexe 1 : L'industrie cimentière en chiffres

L'industrie cimentière française est parmi les secteurs d'activités les plus importants au vu de la diversité des domaines d'applications et de l'implication des matériaux de construction dans la vie quotidienne.

Le marché des liants hydrauliques français est partagé entre six sociétés présentées dans le *tableau 1* et dont la disposition sur le territoire français est présentée dans la *figure 1*.

[2001]	Sites industriels
Ciments de l'Adour	1
Ciments Calcia	10
Holcim (France)	6
Lafarge Ciments	12
Lafarge Aluminates	3
Vicat	8

Tableau 1- Sociétés cimentières françaises



Figure 1- Carte des sites cimentiers

Le parc cimentier français comporte 33 cimenteries et 7 centres de broyage. C'est un secteur fédérateur de **5230** emplois directs avec un chiffre d'affaires de **1914 M€** en 2001.

La production du ciment a connu son apogée à la fin des années 70 avec une production annuelle avoisinant les 32 millions de tonnes puis elle a commencé à diminuer pour se stabiliser aux alentours de 20 millions de tonnes tous produits confondus comme le montre la *figure 2*.

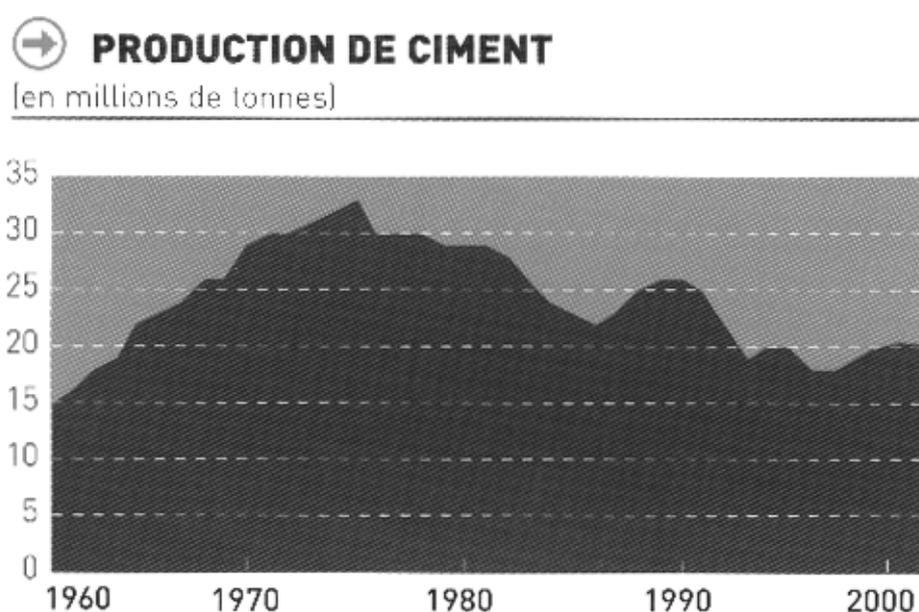


Figure 2- Evolution de la production de ciment en france

L'industrie cimentière produit différents types de ciment dont la composition diffère selon l'usage à quoi il est destiné. Le *tableau 2* montre le pourcentage des différents produits de l'industrie cimentière ainsi que l'évolution de cette production durant les dernières années (*Tableau 3*).

➔ PRODUCTION DE CIMENT PAR CATÉGORIES

(en pourcentage, pour l'année 2001)

CPA-CEM I 52,5 R/52,5	32,1
CPA-CEM I 42,5 R/42,5	1,2
CPJ-CEM II/A et B 52,5 R/52,5	3,4
CPJ-CEM II/A et B 42,5 R/42,5	10,6
CPJ-CEM II/A et B 32,5 R/32,5	37,8
CHF-CEM III/A et B 52,5 R/42,5	3,3
CHF-CEM III/A 32,5	1,5
CHF-CEM III B et CLK-CEM III/C 32,5	1,0
CLC-CEM V/A 32,5	1,4
Ciments spéciaux (blancs, alumineux, prompts)	4,4
Ciments divers (hors normes, CM, etc.)	3,3
Total	100

Tableau 2- Production de ciment par catégories

➔ PRODUCTION – CONSOMMATION

(en milliers de tonnes)

	1998	1999	2000	2001
Production de clinker	16 562	15 990	16 323	16 503
Production de ciment	18 701	19 527	19 720	19 839
Consommation de ciment	18 983	20 211	20 633	20 661
Consommation de liants hydrauliques routiers	765	821	922	786
Consommation par habitant (ciment + liants routiers, en kg)	337	359	366	362

Tableau 3- Comparaison entre la production et la consommation de ciment

Au terme de 3 années de croissance qui ont permis à la consommation de ciment de dépasser 20.5 millions de tonnes en 2000, le marché français s'est stabilisé en 2001. Cette évolution est cohérente avec la conjoncture des principaux segments de la construction en 2001 : recul des mises en chantier de logements individuels (-8000 unités), stabilité des logements collectifs, fort ralentissement dans la construction des bâtiments non résidentiels neufs, légère croissance dans les travaux de génie civil (+2%). Quant à l'entretien du bâtiment, il a bénéficié d'un rythme de croissance modéré (+1%) après la forte accélération de 2000.

La consommation française par habitant a un peu régressé, passant de 366 kg en 2000 à 362 kg en 2001. Le *tableau 4* montre le classement de la France au niveau de la consommation individuelle.

 **CONSOMMATION PAR HABITANT EN 2000**

Luxembourg	1 315	Suisse	541
Portugal	1 048	Chine	454
Espagne	974	Allemagne	434
Grèce	860	États-Unis	402
Irlande	829	Pays-Bas	401
Italie	661	France	366
Belgique	598	Danemark	296
Japon	570	Royaume-Uni	224
Autriche	554		

Tableau 4- Consommation de ciment par habitant (en kg)

L'industrie cimentière exploite principalement des gisements de calcaire (ou de craie) pour alimenter ses sites de production en matières premières. L'exploitation de ces carrières peut avoir des répercussions sur le paysage, la vie sauvage, les eaux de surface, les nappes phréatiques et la qualité de vie aux alentours. Elle est donc strictement réglementée et soumise à une procédure légale d'autorisation délivrée par le préfet. Réaménagement en continu, remise en culture, revégétalisation, reboisement, création d'étendues d'eau ou de bases de

loisirs sont parmi les actions menées par l'industrie cimentière pour réintégrer les carrières dans leur contexte environnemental.

L'utilisation de combustibles de substitution (huiles usagées, résidus de peinture, solvants, farines animales, pneumatiques usés...) a connu en 2001 une progression assez nette : ces combustibles de substitution représentent aujourd'hui 33.5% de la totalité des combustibles utilisés en cimenterie, contre 26% en 2000. Le *tableau 5* montre la répartition de la consommation des combustibles utilisés depuis 1998.

→ COMBUSTIBLES
Répartition de la consommation [en pourcentage]

	1998	1999	2000	2001
Combustibles solides				
• charbon	9,0	6,5	9,0	7,0
• coke de pétrole	40,0	43,0	45,0	41,0
Fioul lourd	3,0	3,0	3,0	3,0
Gaz	1,0	0,5	0,5	0,5
Combustibles de substitution	23,5	26,5	26,0	33,5
Brais et divers	23,5	20,5	16,5	15,0
Total	100	100	100	100

Consommation	Unité	1998	1999	2000	2001
Combustibles solides					
• charbon	1 000 t	219	164	212	167
• coke de pétrole	1 000 t	759	778	849	783
Fioul lourd	1 000 t	54	54	59	53
Gaz	(gigajoules)	378	389	414	393
Combustibles de substitution, brais et divers	(gigajoules)	28 940	27 791	25 747	29 505

Tableau 5- Répartition de la consommation du combustible

Annexe 2 : Phénoménologie de l'adsorption

1. Les isothermes d'adsorption

Il existe une classification des isothermes d'adsorption qui date de 1984 : c'est la classification de l'IUPAC [IUPAC 1984] (voir *figure 3*). Aux faibles pressions, qui correspondent donc à de faibles adsorptions, toutes les isothermes tendent vers une ligne droite : la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression P . Il existe six types d'isothermes d'adsorption :

Type I : initialement proposé pour expliquer une adsorption par sites, l'isotherme de type I (ou isotherme de Langmuir) s'applique bien au cas de la chimisorption : ce type correspond aussi à l'adsorption physique sur solides microporeux (ayant des pores dont l'ouverture est $< 20\text{\AA}$). La surface de l'adsorbant se couvre au maximum d'une couche monomoléculaire alors que l'épaississement de la couche adsorbée est empêché pour des raisons d'encombrement stérique. L'adsorption est de plus en plus difficile quand le nombre de sites occupés augmente (palier horizontal de saturation sur l'isotherme).

Type II : il correspond aux solides non poreux ou macroporeux ($d > 500\text{\AA}$). Ce comportement rend compte d'une adsorption mono puis multicouches. Le point B sur la *figure.3* marque le début de la section linéaire de l'isotherme. il correspond souvent à la fin de l'édification de la couche monomoléculaire et au commencement de l'adsorption multimoléculaire.

Type III : ce type d'isothermes est assez rarement rencontré. C'est un dérivé du type II qui correspond à une faible interaction entre le solide et les molécules gazeuses. Ce type présente donc une faible adsorption aux faibles pressions relatives.

Type IV : il correspond aux solides mésoporeux ($20 < d < 500\text{\AA}$). Ses caractéristiques sont d'une part, la présence d'une boucle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption,

associée au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, et d'autre part, la limitation de l'adsorption aux hautes pressions relatives. La partie initiale de l'isotherme de type IV est attribuée à l'adsorption mono puis multicouches, vu qu'elle présente la même allure que la partie correspondante de l'isotherme de type II obtenue sur un adsorbant non poreux.

Type V : c'est un dérivé du type IV analogue au type III.

Type VI : appelé aussi isotherme à marches, il traduit une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme : à chaque marche correspond l'édification d'une couche.

Cette classification est schématique, il est en effet possible de retrouver des isothermes d'adsorption intermédiaires entre les différents types.

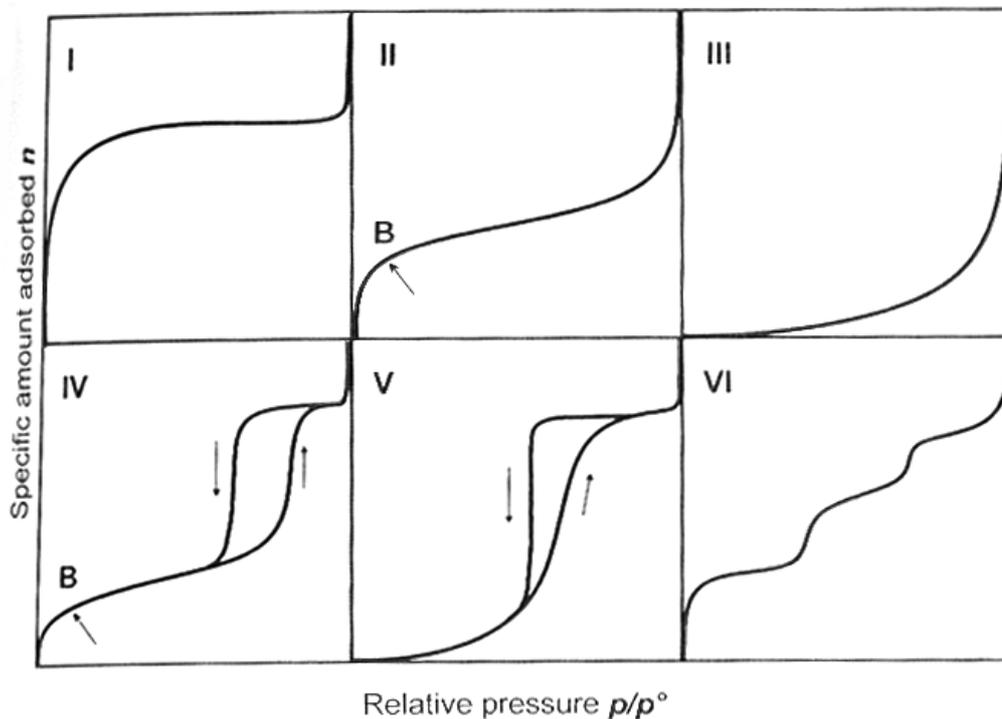


Figure 3- Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [Rouquerol 1999]

2. Chaleur isostérique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont utilisés pour déterminer la chaleur isostérique d'adsorption ainsi que l'entropie d'adsorption. En effet, la démarche consiste à utiliser une série d'isothermes d'adsorption obtenue à des températures différentes. Dans notre étude, nous nous sommes limité pour l'instant à deux températures seulement : c'est la méthode isostérique. En règle générale, les deux températures ne doivent pas être très éloignées l'une de l'autre, un écart de 10 K représente un bon compromis pour cette procédure.

Soit V^g le volume molaire de la phase gazeuse, V^a le volume molaire de la phase adsorbée et n^a le nombre de moles adsorbées sur la surface. L'état d'équilibre thermodynamique se traduit par : $\mu^a = \mu^g$ où μ est le potentiel chimique. Si on considère un changement infinitésimal, le nouvel état d'équilibre obtenu est $d\mu^a = d\mu^g$, une fois développée, on obtient l'équation 2.1.

$$\left(\frac{\partial\mu^g}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu^g}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial P}\right)_{T,\Theta} dP + \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_{P,\Theta} dT + \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial\Theta}\right)_{T,P} d\Theta \quad \text{Equation 2.1}$$

avec Θ le taux de recouvrement surfacique supposé constant, T et P étant la température et la pression, ce qui donne :

$$\left[\left(\frac{\partial\mu^g}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial P}\right)_{T,\Theta}\right] dP + \left[\left(\frac{\partial\mu^g}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_{P,\Theta}\right] dT = 0 \quad \text{Equation 2.2}$$

La relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie molaire d'adsorption H s'écrit :

$$\left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_{P,\Theta} = \frac{(\mu^a - H^a)}{T} \quad \text{Equation 2.3}$$

$$\left(\frac{\partial\mu^g}{\partial T}\right)_P = \frac{(\mu^g - H^g)}{T} \quad \text{Equation 2.4}$$

où H^a et H^g sont les enthalpies molaires de la phase adsorbée et de la phase gazeuse respectivement. D'autres part, les volumes molaires de la phase adsorbée et de la phase gazeuse s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial \mu^g}{\partial P}\right)_T = V^g$$

et

$$\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial P}\right)_{T,\Theta} = V^a$$

Equation 2.5

L'équation 2.2 s'écrit alors :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\Theta} = -\frac{(\mu_g - \mu_a) - (H_g - H_a)}{T(V_g - V_a)}$$

Equation 2.6

A l'équilibre thermodynamique, $\mu^g = \mu^a$ d'où :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\Theta} = \frac{H^g - H^a}{T(V^g - V^a)}$$

Equation 2.7

Si on prend en considération que le volume molaire adsorbé est très inférieur comparé au volume molaire de la phase gazeuse et que le gaz est supposé être un gaz parfait l'équation 2.7 devient :

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = \left(\frac{H^g - H^a}{R}\right) \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Equation 2.8

Si on intègre cette équation sur deux températures différentes T_1 et T_2 on aura :

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{(H^g - H^a)}{R} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}\right) \quad \text{Equation 2.9}$$

On définit alors la chaleur isostérique d'adsorption

$$Q_{St} = -\Delta H^{ads} = -(H^g - H^a) \quad \text{Equation 2.10}$$

$$Q_{St} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad \text{Equation 2.11}$$

L'entropie d'adsorption est définie aussi à partir de la chaleur isostérique d'adsorption comme étant :

$$\Delta S^{ads} = R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) - \frac{Q_{St}^{ads}}{T} \quad \text{Equation 2.12}$$

3. Théorie BET

3.1. Théorie de Langmuir

C'est l'une des premières théories traitant de l'adsorption (1916-1918). C'est un modèle d'adsorption en une couche monomoléculaire qui suppose au départ l'existence d'un seul type de sites d'adsorption capables de fixer une seule molécule d'adsorbât en l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées. Le substrat est assimilé à un réseau plan de **M** sites possibles d'adsorption et **N** le nombre de molécules présentes dans le système. Il y a

$\frac{M!}{N!(M-N)!}$ façons de distribuer les **N** molécules sur les **M** sites d'adsorption.

$$Q(N, M, T) = \frac{M! \cdot q^N(T)}{N!(M-N)!} \quad \text{Equation 3.1}$$

$$\ln Q = M \ln M - N \ln N - (M - N) \ln (M - N) + N \ln q \quad \text{Equation 3.2}$$

L'équation thermodynamique du gaz adsorbé est :

$$dE = T dS - \phi dM + \mu dN \quad \text{Equation 3.3}$$

avec ϕ une pression ayant les dimensions d'une énergie et μ le potentiel chimique de la phase gazeuse. Soit $\theta = \frac{N}{M}$ la fraction des sites occupés. Si la phase adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse à la pression P on aura :

$$\mu(T) = \mu^0(T) + kT \ln P \quad \text{Equation 3.4}$$

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot q} = \frac{\mu^0(T)}{kT} + \ln P \quad \text{Equation 3.5}$$

Finalement l'équation de Langmuir s'écrit sous la forme :

$$\theta(P, T) = \frac{\chi(T) \cdot P}{1 + \chi(T) \cdot P} \quad \text{Equation 3.6}$$

Avec $\chi(T) = q(T) \cdot e^{\mu^0(T)/kT}$.

L'équation de Langmuir donne la quantité du gaz adsorbée comme une fonction de la pression du gaz et à température constante.

3.2. Théorie BET

La théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir. C'est **Brunauer, Emmett et Teller** qui, en **1938**, ont avancé la théorie de l'adsorption en multicouches en se basant sur celle de Langmuir. Pour simplifier le problème de l'adsorption, la BET s'est basée sur plusieurs hypothèses :

L'adsorption est localisée en des sites bien définis énergiquement identiques, ce qui suppose l'existence d'une surface homogène.

L'adsorption se fait en multicouches.

L'existence d'un équilibre permanent entre les molécules adsorbées et les molécules désorbées dans toutes les étapes du processus d'adsorption.

La forme classique de l'équation BET s'écrit :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation 3.7}$$

C est une constante : $C = \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right]$. E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L l'énergie de liquéfaction de l'eau. n_m est la capacité de la monocouche adsorbée, n est la quantité totale d'eau adsorbée et P/P_0 représente la pression relative.

La surface spécifique est calculée à partir des données de l'isotherme d'adsorption. La formule la plus courante de l'équation BET est représentée en terme de volumes et non en quantités adsorbées :

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equation 3 8}$$

On trace $\left[\frac{\left(\frac{P}{P_0} \right)}{V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} \right]$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ et on détermine ensuite V_m et C .

Ce calcul est effectué sur la partie linéaire de la courbe estimée à (P/P_0) entre 0.05 et 0.35 par la théorie BET. Cependant, plusieurs travaux ont montré que la partie linéaire de la plupart des courbes d'isothermes est très restreinte et que l'emplacement et l'étendue de cette zone dépend fortement du système étudié et de la température dans laquelle se déroule l'adsorption.

Malgré le succès qu'a connu le modèle BET après son apparition et ceci durant plusieurs décennies, il est sujet à plusieurs critiques car en plus du concept idéal de Langmuir d'une adsorption localisée en monocouche, il se base sur le fait que tous les sites d'adsorption des couches sont énergiquement identiques et qu'à partir de la deuxième couche, les couches adsorbées possèdent les propriétés du "*bulk*" et aussi sur le fait d'absence d'interactions latérales ce qui est fondamentalement inconsistant avec la notion de film moléculaire monocouche dans la détermination de la surface spécifique. Ce modèle présente un aspect qualitatif dans la mesure où le "*fit*" de la partie linéaire de la courbe BET ne se fait pas d'une façon pertinente d'où les écarts obtenus dans les mesures des surfaces spécifiques. Les interactions adsorbât-adsorbant qui ne sont prises en compte dans la théorie BET ont été mises en évidence à faible quantité adsorbée.

L'équation BET et malgré les nombreuses critiques à son encontre reste la méthode la plus fréquemment utilisée pour rendre compte des isothermes d'adsorption.

Annexe 3 : Microscopie par Transmission à haute Résolution

Les électrons en mouvement présentent à la fois un caractère corpusculaire et un caractère ondulatoire. Leur comportement corpusculaire les fait interagir avec les couches électroniques et les noyaux de la matière irradiée, tandis que leur aspect ondulatoire induit des phénomènes d'interférences liés à la périodicité du réseau cristallin. La complémentarité de ces deux aspects des électrons en mouvement permet d'obtenir un lot important d'informations, lorsque l'on étudie les interactions électrons-matière. Les microscopes électroniques à balayage et à transmission fournissent, entre autres, des images de la structure de l'échantillon irradié, à l'échelle micrométrique ou nanométrique, à partir de l'analyse de ces interactions.

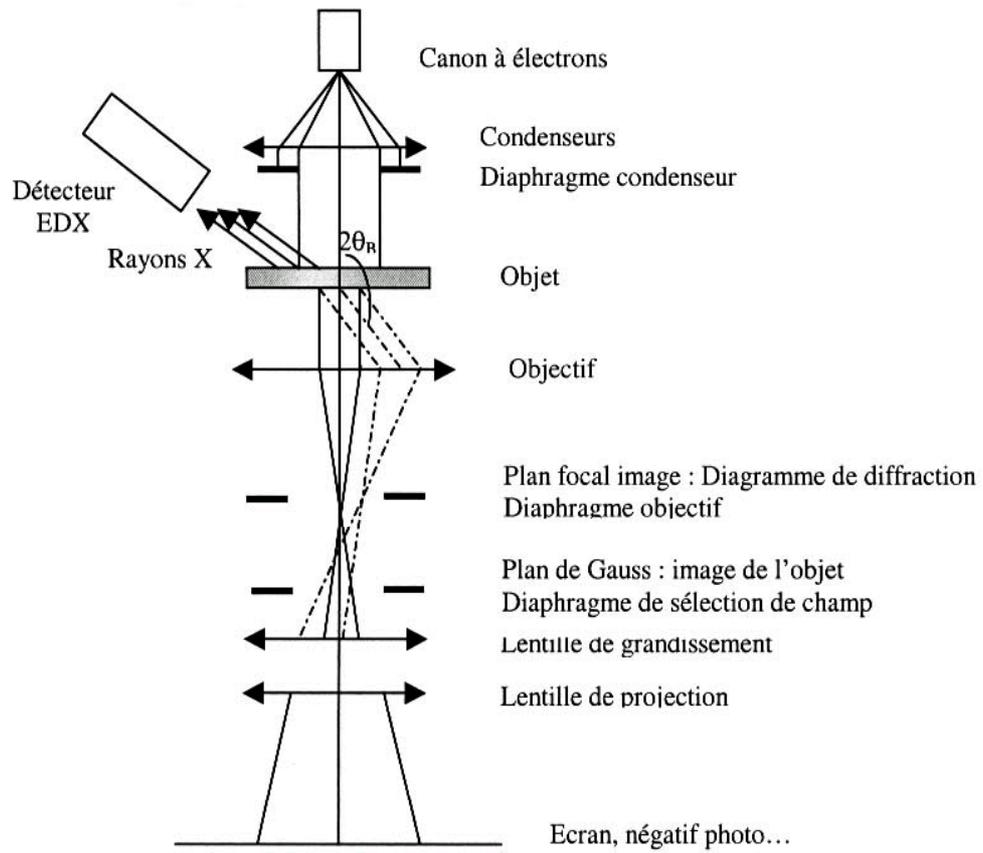
Dans le cas de la microscopie électronique à transmission (*figure 4*), les électrons transmis (parallèles au faisceau incident) et diffractés (d'angle $2\theta_B$ avec le faisceau incident, θ_B étant l'angle de Bragg) par l'échantillon irradié sont analysés. Il s'agit là d'interactions électrons-matière de type élastique, c'est à dire sans perte d'énergie pour les électrons. Les faisceaux transmis et diffractés forment un diagramme de diffraction dans le plan focal image de la lentille objectif, qui révèle la périodicité du cristal. On peut recueillir l'image directe de l'objet, sur l'écran, qui fait apparaître tous les détails structuraux de l'échantillon.

Divers appareils peuvent être couplés au microscope électronique pour effectuer des analyses complémentaires, basées sur d'autres types d'interaction électrons-matière. Ainsi, le microscope que nous utilisons est couplé à un système de microanalyse chimique EDX (analyse dispersive en énergie des rayons X). Un détecteur Si/Li à fenêtre de Be capte les photons X émis par l'objet. Ces photons X sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les électrons des couches internes des atomes de l'objet. Les collisions inélastiques provoquent l'éjection des électrons des couches internes ainsi que la formation de lacunes qui sont immédiatement comblées par des électrons des couches supérieures. Ces transferts d'électrons s'opèrent avec une émission de photons X d'énergies (et donc de longueurs d'onde) caractéristiques des atomes excités. L'étude du rayonnement X émis, en énergie (ou en longueur d'onde) et en intensité, sous forme d'un spectre de raies

caractéristiques des atomes, permet donc une analyse qualitative et quantitative du matériau irradié. Il faut noter cependant que tous les éléments ne peuvent être détectés : par exemple, les éléments plus légers que l'oxygène. D'autre part, nous utiliserons des grilles d'analyse en molybdène ou en or, au lieu du cuivre, qui présente l'inconvénient d'avoir une de ses raies L caractéristiques confondue avec K_{α} du sodium.

Un microscope électronique à transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique (*Figure 4*). Les électrons sont accélérés par un champ électrostatique puis focalisés ou déviés par des lentilles électroniques qui créent des champs électromagnétiques. Un premier système de lentilles permet de condenser le faisceau d'électrons à la sortie du canon. Une lentille objectif (pièce maîtresse du microscope) placée après l'échantillon permet (i) d'obtenir une image agrandie de l'objet sur le plan de Gauss, (ii) de focaliser le faisceau d'électrons transmis et diffractés sur le plan focal image (diagramme de diffraction). Enfin, un système de lentilles de grandissement et de projection permet de projeter sur l'écran l'image de l'objet ou le diagramme de diffraction. L'image finale est recueillie sur un convertisseur d'image (écran, film photographique ou caméra couplée à un amplificateur de brillance). Des diaphragmes limitent le faisceau d'électrons au niveau du condenseur (diaphragme du condenseur), du plan focal image (diaphragme objectif) et du plan de Gauss (diaphragme de sélection de champ). Le système est placé sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes du gaz ambiant.

L'épaisseur de l'objet est également un paramètre important pour l'analyse des images. Ainsi, l'image transmise à partir d'échantillons fins (épaisseur inférieure à 30 nm) est plus simple à analyser que dans le cas d'échantillons épais, le contraste de l'image étant proche de la projection de la structure du cristal (théorie "cinématique"). Pour des épaisseurs d'échantillons plus importantes, le contraste de l'image dépend des effets de la diffraction multiple des électrons par le cristal (théorie "dynamique"), si bien que son interprétation est beaucoup plus complexe. L'obtention d'échantillons de faibles épaisseurs fait appel à des techniques de préparation délicates.



Annexe 4 : Incorporation du Magnésium

La synthèse avec incorporation du magnésium dans la structure a été effectuée dans le but de faire une comparaison avec la structure de la Tobermorite "purement calcique" et voir l'éventuel effet de la concentration de l'ion magnésium sur l'organisation de la structure et sur son profil microscopique en ne changeant que la taille de l'ion. La synthèse s'effectue par voie de précipitation. L'idée est de dissoudre du TEOS (alkoxyde de silicium) dans un mélange d'eau et d'éthanol. On ajoute ensuite un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium dissous dans l'eau. La deuxième étape consiste à rajouter en goutte à goutte une solution concentrée de soude. Un précipité est observable à ce stade là. On procède par agitation pendant 24 heures et on rince par centrifugation. Le séchage du produit final s'effectue en équilibrant le précipité avec du chlorure de Lithium pendant 1 mois ce qui équivaut à 10 % en humidité relative. Le rapport $(Ca+Mg)/Si$ est fixé à 0.83 (valeur *in-situ*) et on fait varier le rapport $Mg/(Ca+Mg)$ de 0 à 1 progressivement.

Le tableau 6 résume les résultats de l'analyse chimique ainsi que les distances d_{002} . Les synthèses sont caractérisés par deux rapports : $(Mg+Ca)/Si$ et $Mg/(Mg+Ca)$. On remarque que les synthèses qui possèdent un rapport $(Mg+Ca)/Mg$ (analogue au rapport caractéristique Ca/Si dans les synthèses de Tobermorite pure) aux alentours de 0.9 présentent un ordre à courte portée (présence de la raie d_{002}). Au delà de cette valeur, l'ordre structural est altéré avec une amorphisation du système.

% Magnésium	(Mg+Ca)/Si	Mg/(Mg+Ca)	d ₀₀₂
0	0.92	-----	12.28 Å
10	0.79	0.10	13.64 Å
20	0.82	0.20	13.49 Å
30	0.78	0.30	14.73 Å
40	1.00	0.40	Amorphe
50	0.95	0.50	Amorphe
75	1.28	0.75	Amorphe
100	1.73	0.97	Amorphe

Tableau 6- Caractéristiques des différentes synthèses avec Mg

La microscopie électronique à transmission montre deux comportements différents en fonction de la quantité de Mg incorporée. En effet, pour des synthèses avec des quantités de Mg allant de 0 à 30 % (*figure 5, 6*), le matériau synthétisé est peu structuré (voir DRX), très plissé (papier froissé) avec un faciès distordu. On note la présence de plans de feuillets dont la distance varie entre 10 et 12 Å selon les régions. Au delà de 30 % d'incorporation (*figure 7*), le matériau devient amorphe et présente plutôt un profil plaquettaire qui augmente en fonction de l'incorporation du Mg injecté dans la structure.

De la même manière, plusieurs auteurs ont exploité l'idée d'effectuer de la substitution sur les CSH-T en utilisant plusieurs ions Al, Sr, Ba... [**Komarneni et al., 1989**] dans le but de comprendre l'organisation et les propriétés de sélectivité de ces matériaux. Komarneni [**Komarneni et al., 1991**] a trouvé en utilisant la résonance magnétique nucléaire (²⁷Al et ²⁹Si) que le taux maximal de substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans une structure tobermoritique est de 15 à 20 mol %. La distance interlamellaire d₀₀₂ augmente en fonction du taux de substitution pour arriver à 11.5 Å pour la valeur critique de 20 mol %, ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par Diamond en 1966 [**Diamond et al., 1966**].

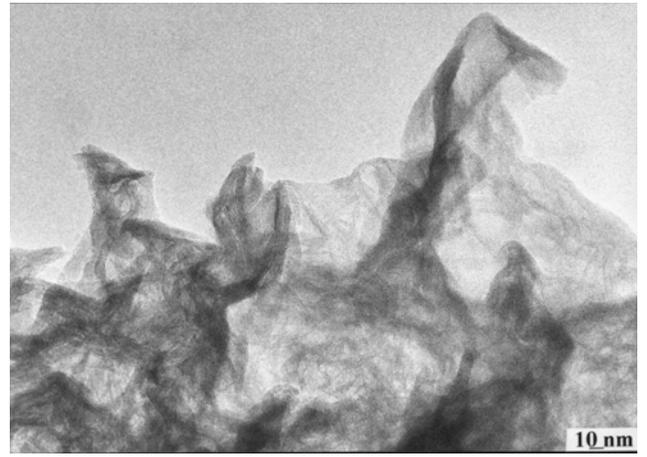
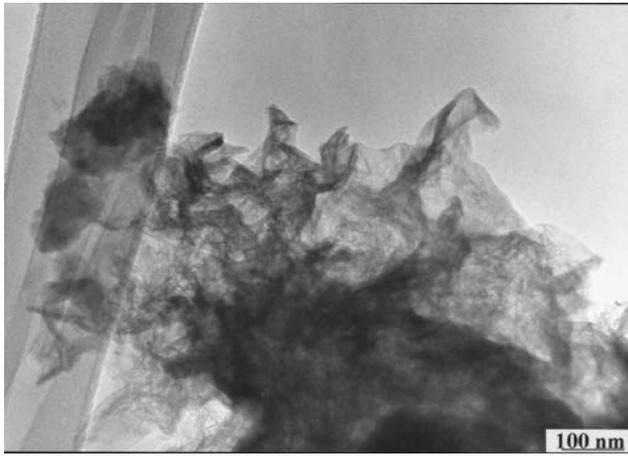


Figure 5- Clichés MET de C-S-H avec 10% de Mg

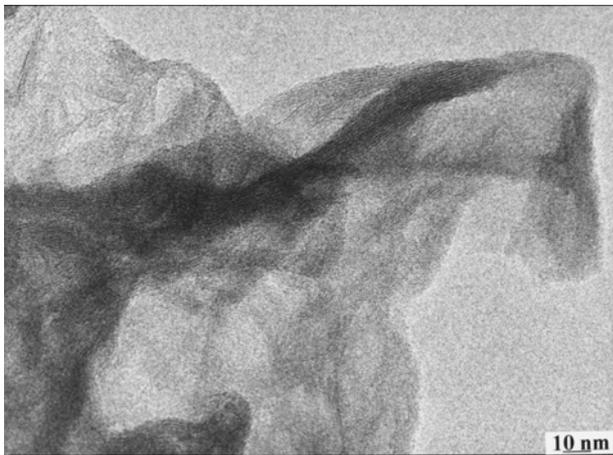


Figure 6- Clichés MET de C-S-H avec 75% de Mg

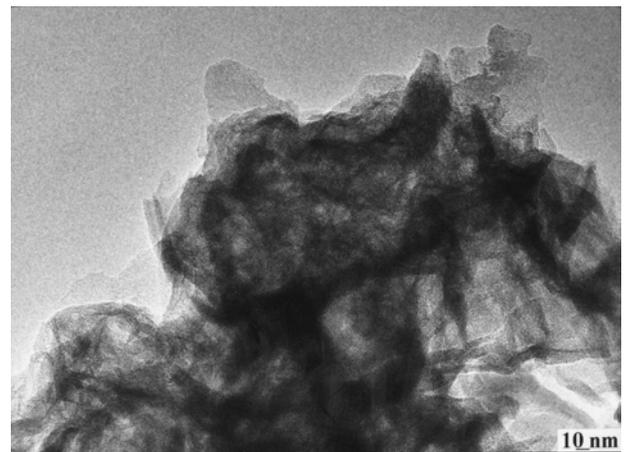
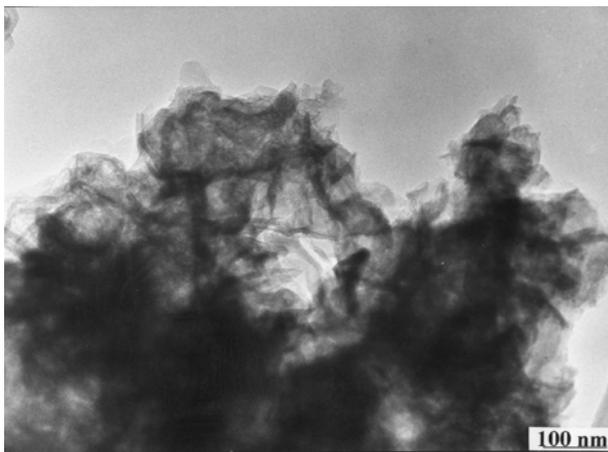


Figure 7- Clichés MET de C-S-H avec 75% de Mg

Ces résultats représentent une première approche dans l'étude d'un système tobermoritique magnésique. Le but est d'effectuer un couplage simulation numérique/expériences identique au travail développé dans cette thèse afin de déterminer l'éventuel effet du changement de l'ion interfoliaire.

Komarneni S., Masamachi T., 1989. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72, 1668-1647.**

Komarneni S., Masamachi T., Prakash M., 1991. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74, 274-279.**

Diamond S., White J.L., Dolch W.L., 1966, *Am. Mineral*, **51, 388-401.**

RÉSUMÉ

Les hydrates de ciment (C-S-H) obtenus par dissolution/précipitation du ciment anhydre, constituent la matrice donnant au matériau ses propriétés mécaniques et sont structurellement analogues de la tobermorite, un calcio-silicate lamellaire naturel. La compréhension de la cohésion du ciment passe donc par la compréhension de la cohésion entre feuillets tobermoritiques.

La structure lamellaire de différents échantillons de CSH tobermoritiques synthétisés par "chimie douce" a été mise en évidence ; les échantillons avec un rapport Ca/Si égal à 0.9 étant particulièrement bien cristallisés. L'étude du processus de déshydratation pour ces échantillons a permis d'identifier 3 phases et de montrer la similarité de comportement vis à vis du "vrai" ciment. Nous montrons que la transition 14-11 Å est irréversible. Se pose alors la question du rôle de l'eau interfoliaire dans la cohésion du matériau en relation avec les deux structures possibles décrites dans la littérature pour la tobermorite naturelle 11 Å : la proposition d'Hamid (1981) décrivant un ensemble de feuillets indépendants et celle de Merlino *et al* (1999) décrivant des feuillets chimiquement liés.

La confrontation entre résultats expérimentaux (^{29}Si -RMN et spectroscopie infra-rouge) et numériques (calculs *ab-initio* et minimisation d'énergie) indique que la structure d'Hamid est un modèle acceptable pour les C-S-H tobermoritiques. La nature des liaisons inter-feuillets est d'origine coulombienne au sens de l'énergie de réseau des solides ioniques.

Mots clés : Tobermorite, C-S-H, DRX, isothermes d'adsorption, spectroscopie infra rouge, RMN, *ab-initio*, minimisation de l'énergie libre.

ABSTRACT

The C-S-H phase obtained by cement dissolution/precipitation process is responsible for the cement mechanical properties ; her structure is thought to be similar to Tobermorite (natural mineral). The topic is to study cement cohesion by prospecting lamellar tobermoritic sheets.

The lamellar structure of synthesised tobermoritic C-S-H is highlighted : samples with Ca/Si ratio 0.9 are well crystallised.

The dehydration/rehydration process study identified the existence of 3 tobermorite phases and thermal behaviour similarities with a "real" cement. We demonstrate the irreversibility of 14-11 Å transition. The study is oriented to understand the cohesion interlayer water role in relation with the two possible 11 Å natural tobermorite structures: Hamid's structure (independents layers) and Merlino's structure (bounded layers).

The confrontation between experimental (^{29}Si -RMN and infra-red spectroscopy) and numerical results (*ab-initio* and free energy minimisation) indicate the Hamid's structure as an acceptable model of Tobermoritic C-S-H.

Keywords : Tobermorite, C-S-H, XRD, adsorption isotherms, infra red spectroscopy, NMR, *ab-initio*, free energy minimisation.