

Sur l'origine de la cohésion du ciment

Roland J.-M. Pellenq

Abstract

On the origin of cement cohesion

In this work, we aim at giving some insights on cement hydrate cohesion. Within the frame of colloid thermodynamics, we show that so-called correlation forces, already known as being responsible for the mechanical properties of clay materials such as calcium montmorillonite, lead to an attractive behaviour between two equally charged planar surfaces taken as a nanometric model of cement hydrates at sufficient electrostatic coupling (high surface charge density and ion valency). However the limits of such an approach at small interlamellar separation and the comparison with experiment lead us to consider cement cohesion at an atomistic level of details assuming that cement hydrates have a structure similar to that of a natural calcio-silicate mineral called tobermorite. Such mesoscale and molecular simulation studies provide strong arguments for predicting that medium- and short-range surface forces mediated by partially or totally hydrated calcium ions are the essential components of cement strength. This provides a clue for understanding the nano- and meso-structure of cement-based materials and new levers for improving their properties.

Mots-clés

Hydrates cimentaires, simulation numérique, forces de surface.

Key-words

Cement hydrates, numerical simulation, surface forces.

Dans le cadre des études sur la stabilité colloïdale menées au CRMD (CNRS-Orléans), nous nous sommes intéressés avec Alfred Delville, Pierre Levitz (LPMC, École polytechnique) et Henri van Damme (ESPCI) à la définition des conditions de cohésion (ou de gonflement) de systèmes colloïdaux inorganiques lamellaires comme les argiles smectites ou le ciment. Les travaux décrits ici sur les hydrates de ciment ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche de six ans, commun au CNRS et à l'ATILH (Association technique des industries des liants hydrauliques), qui s'est achevé en octobre 2003 par la tenue d'une école thématique du CNRS à la Colle sur Loup dans les Alpes Maritimes.

Le but de cet article est de faire le point sur la compréhension de la cohésion des hydrates de ciment. Dans une première approche utilisant des concepts thermodynamiques de la science des suspensions colloïdales (pour des objets plaquettaires chargés), nous avons proposé que des forces dites de « corrélation ionique », déjà identifiées comme étant à l'origine du comportement mécanique d'argiles comme la montmorillonite calcique, soient également à l'origine de la cohésion des hydrates de ciment. Les limites intrinsèques de ce modèle et la comparaison avec les données expérimentales nous ont conduits à franchir une étape supplémentaire et à considérer la cohésion de l'interface cimentaire à un niveau atomique. Quel que soit le niveau de description (colloïdal ou atomique), nous avons supposé vraie l'analogie structurale entre un minéral calcio-silicate lamellaire, la tobermorite et les hydrates de ciment.

La physique des liaisons entre hydrates cimentaires

Généralités

Lorsqu'on observe les différents ouvrages d'art construits avec du béton, on peut se poser la question suivante : 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 une telle 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 silicates de calcium hydratés lamellaires formés lors de l'hydratation du ciment anhydre. La particularité du béton, en tant que composite, est de posséder une matrice dont la formation résulte d'un processus physico-chimique précis, connu depuis Le Chatelier (1887) : des réactions de dissolution-diffusion-précipitation au cours desquelles les diverses phases cristallines des grains de ciment se transforment totalement ou partiellement en de nouvelles phases hydratées – les « hydrates » – généralement mal cristallisées et de taille colloïdale, qui adhèrent les unes aux autres et aux granulats. La recherche qui vise à comprendre comment interviennent les hydrates dans ce processus de concrétion peut schématiquement se structurer en deux étapes :

(i) Il s'agit tout d'abord de comprendre la nature des liaisons responsables de la cohésion des hydrates. Pourquoi ces particules forment-elles des assemblages aussi cohésifs en présence d'eau ? Une première hypothèse est la formation

de liaisons chimiques entre les feuillets d'hydrate, liaisons très fortes mais à très courte portée, comme dans un cristal ou un verre silicaté quelconque. Quelle est l'autre alternative ? Il pourrait s'agir de forces dites de « surface », celles qui agissent à plus longue portée entre tous les corps, et en particulier dans le collage et le mouillage. Il faudrait donc raisonner en terme d'adhésion. Qu'il s'agisse bien d'un phénomène d'adhésion interparticulaire, dans le cas des ciments, est prouvé par l'expérience désormais classique de Soroka et Sereda [1] : une éprouvette, un « compact », préparée par compaction d'une poudre d'hydrates, eux-mêmes préparés au préalable par 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 ceux d'un bloc de pâte de ciment durcie de porosité équivalente, préparé directement par gâchage. Sereda, Feldman et Ramachandran confirment la chose [2] : 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 égale, a la même résistance que la pâte initiale, ce qui serait impossible s'il s'agissait de ponts chimiques entre les hydrates. Ces deux expériences prouvent donc bien que la cohésion des hydrates est un phénomène d'adhésion interparticulaire, assurée par des forces de surface. Une preuve supplémentaire, si besoin en était, est le fait qu'après la prise, au cours du durcissement, l'accroissement des résistances est proportionnel à l'accroissement de la surface spécifique développée par les hydrates par unité de volume de pâte [3]. La compréhension des interactions à l'origine de ce phénomène d'adhésion doit logiquement permettre d'identifier les moyens de les modifier, probablement en jouant sur la composition des hydrates, leur état de surface et la composition de la solution.

(ii) Dans un deuxième temps, il faut comprendre les principes qui déterminent l'efficacité de la matrice hydratée pour conférer à l'ensemble – granulats (dans le cas du béton et du mortier), liant et ajouts minéraux – les caractéristiques de résistance et de durabilité recherchées. Les hydrates de ciment sont la colle qui unit les restes de clinker (nom donné à la poudre anhydre avant la mise en contact avec l'eau) au sein d'une même matrice et fait adhérer cette matrice aux granulats. Il s'agit donc d'utiliser cette colle au mieux pour souder l'ensemble. Les vingt dernières années ont vu des progrès importants fondés sur une idée simple : réduire la porosité des bétons, en particulier leur porosité capillaire (pores de taille caractéristique supérieure à 2 nm). A côté de l'action directe sur les propriétés intrinsèques des hydrates, il existe un autre moyen d'action sur l'efficacité de la concrétion : l'optimisation du squelette granulaire et de la distribution des hydrates dans cet empilement, afin d'optimiser leur rôle de liant des autres grains.

En termes simplifiés, les étapes qui viennent d'être décrites correspondent aux questions suivantes : quelles sont les forces à l'œuvre au sein de la « colle » (les hydrates) ? Comment se construit la texture de cette « colle » ? Comment l'utiliser au mieux pour optimiser son pouvoir collant des autres composants (les granulats) et comment la modifier pour améliorer encore la cohésion ou d'autres propriétés ? C'est sur la première de ces questions que nous allons nous concentrer.

Un modèle des hydrates à l'échelle nanométrique

Pour calculer les forces entre hydrates, la première étape est de connaître, au moins approximativement, leur structure

à l'échelle nanométrique. C'est sur le silicate de calcium hydraté ou CSH (en notation de l'industrie des ciments $C = CaO$, $S = SiO_2$, et $H = H_2O$), l'hydrate le plus important de la pâte de ciment et dont dépend l'évolution des propriétés mécaniques, que la plupart des travaux de caractérisation structurale ont été effectués. Il semble maintenant acquis que la structure de cette famille de composés est une structure en feuillets ou rubans qui s'organise autour d'une ossature en double couche octaédrique calcique analogue à celle d'un minéral appelée la tobermorite qui tient son nom de l'île de Tobermory en Écosse. L'analogie entre CSH et tobermorite a été montrée par différentes méthodes expérimentales ayant des échelles de longueurs caractéristiques différentes. Taylor fut le premier à proposer cette analogie [4]. Depuis, diverses approches expérimentales par diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie (ATG) et microscopie électronique en transmission ont confirmé l'analogie structurale à l'échelle nanométrique entre tobermorite et CSH. Les travaux de spectroscopie RMN du solide multinucléaire pour les espèces ^{29}Si , ^{17}O et 1H , montrent la ressemblance structurale entre la tobermorite et les silicates de calcium hydratés [5-6]. La spectroscopie infrarouge [7] et la spectrométrie d'absorption X au seuil du calcium [8-9] ont apporté des preuves supplémentaires sur l'analogie structurale entre ces deux composés. Au CRMD (Orléans), Ahmed Gmira dans sa thèse a utilisé la méthode de synthèse de tobermorite mise au point par Nicolas Lequeux (ESPCI, Paris) et obtenu par microscopie électronique en transmission des images de très bonne qualité mettant en évidence des feuillets de plus de 500 nm d'extension latérale (voir figure 1) [10], comparables à ceux d'une argile smectite.

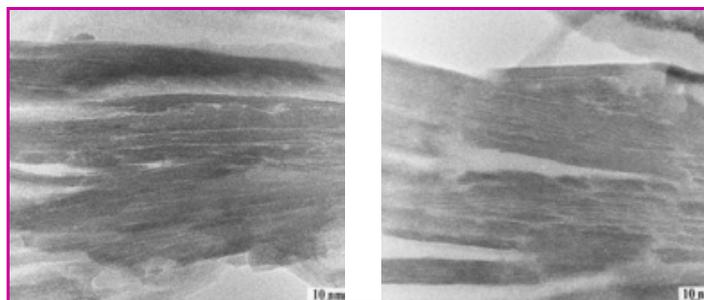


Figure 1 - Clichés de microscopie en transmission d'un échantillon de tobermorite synthétisée avec un rapport Ca/Si = 0,9.
Clichés : Ahmed Gmira, Christian Clinard et Thomas Cacciaguerra, CRMD.

Ces tobermorites synthétiques, à rapport Ca/Si contrôlable, deviennent des matériaux modèles par rapport à l'hydrate de ciment qui, à cause de la cinétique réactionnelle, ne croît que sous forme de petits feuillets de 60 nm d'extension latérale. La structure de la tobermorite a été résolue par diffraction des rayons X par Hamid [11]. A la double couche calcique centrale à coordinence octaédrique sont associées, de part et d'autre, des couches tétraédriques de silice ayant en surface des groupes OH. A cette couche calcique sont associées de part et d'autre deux couches de tétraèdres de silice, plus ou moins lacunaires. Continues lorsque le rapport Ca/Si est inférieur ou égal à 1 comme dans la tobermorite naturelle, ces couches siliciques se transforment progressivement en fragments de plus en plus courts lorsque ce rapport augmente (un vrai ciment a un rapport Ca/Si voisin de 1,5). Simultanément, le déficit croissant de charge au sein des

feuillet est compensé par des ions calcium dans l'espace interfeuillet, qui est également garni d'une quantité variable de molécules d'eau. Même si beaucoup de points restent à éclaircir, notamment sur les relations entre le rapport Ca/Si et le degré de polymérisation des chaînes siliciques, on peut raisonnablement se fier à une conclusion majeure : les particules d'hydrates les plus petites que l'on puisse définir sont de taille nanométrique au moins dans une dimension, elles sont anisotropes (feuillet ou ruban) et électriquement chargées. D'autre part, le milieu séparant ces particules est lui aussi d'épaisseur nanométrique, il est aqueux et contient des ions calcium hydratés assurant l'électroneutralité de l'ensemble. On distingue sans ambiguïté aucune, la morphologie lamellaire de l'hydrate à cette échelle, ainsi que la formation d'agrégats orientés formés par l'empilement des lamelles délimitant un espace interlamellaire de quelques Å de large dans lequel baignent des ions Ca^{2+} plus ou moins hydratés. L'analogie avec les argiles smectites est frappante. On distingue trois isomorphes structuraux caractérisés par la distance interfeuillet respectivement à 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. On voit immédiatement le rôle central du rapport Ca/Si dans la structure locale de la tobermorite. Une étude par DRX très récente [12] a montré que pour des rapports Ca/Si < 0,8, les feuillet de tobermorite sont chimiquement pontés en accord avec les résultats de RMN du ^{29}Si [5-6]. Si on reste dans le cadre d'un modèle tobermoritique, on doit donc considérer une structure à feuillet indépendants puisque c'est celle qui est pertinente pour des rapports Ca/Si élevés.

Approche colloïdale de la cohésion des CSH

La théorie DLVO, une théorie « champ moyen »

En le simplifiant à l'extrême, le problème des liaisons entre hydrates peut donc se ramener dans un premier temps à celui de l'interaction de deux surfaces chargées séparées par une solution aqueuse d'ions calcium : on considère les interactions entre deux murs chargés négativement, caractérisés par une densité surfacique de charge σ , séparés par un milieu à constante diélectrique ϵ_r élevée (l'eau) dans lequel baignent des ions divalents ayant un volume propre non négligeable (les ions Ca^{2+}). C'est ce modèle très simple (appelé « modèle primitif anisotrope en mécanique statistique ») qui a servi de base au calcul, évoqué plus loin, des forces attractives et répulsives par la méthode de Monte-Carlo. A priori, on pourrait penser qu'il n'y a rien de nouveau à attendre de ce côté là : il existe une théorie classique, la théorie dite « DLVO » (due à Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek en 1940). Cette théorie prend en compte les interactions de van der Waals et les interactions répulsives entre les doubles couches ioniques qui se développent au voisinage de chaque surface chargée (les contre-ions, calcium dans notre cas, 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). 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 : le bilan énergétique permanent électrostatique (en terme d'énergie potentielle) est toujours attractif. La répulsion osmotique résultante est

de nature entropique [13]. Il reste donc les forces de van der Waals qui sont attractives. Si ces forces d'origine électronique étaient responsables de la cohésion des matériaux cimentaires, pourquoi le ciment serait-il si particulier et pourquoi ne pourrait-on pas faire du béton sans ciment, en utilisant les nombreux autres matériaux finement divisés comme les silices, les alumines ou les argiles ? A l'évidence, les forces de van der Waals ne peuvent à elles seules être responsables de la cohésion des hydrates. Un calcul approximatif de leur intensité le confirme : elles sont beaucoup trop faibles. Le cas des argiles est particulièrement exemplaire car, comme déjà mentionné, certaines d'entre elles, les smectites, présentent une analogie cristalochimique et morphologique étroite avec les CSH et leur constante de Hamaker, qui régit l'intensité des forces de van der Waals, est très voisine de celle des CSH. Avec des feuillet électriquement chargés d'épaisseur quasi-égale à celle des feuillet de CSH et avec un espace interlamellaire hydraté contenant les cations « compensateurs » qui peuvent être des ions Ca^{2+} , les smectites sont loin de manifester la même cohésion que les CSH alors qu'elles en sont cristalochimiquement et morphologiquement très proches. Elle manifestent même généralement un comportement opposé : au lieu de faire prise, elles « gonflent » en présence d'un excès d'eau, ce qui leur vaut d'être souvent appelées « argiles gonflantes »... A ce point, il est intéressant de discuter aussi des forces capillaires qui posent un problème 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 (technique de construction appelée « pisé »). Elles présentent des propriétés mécaniques 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 endommagées. Ce comportement est prévisible car les forces capillaires disparaissent quand l'espace poral du matériau est saturé en eau, alors que le ciment durci conserve ses propriétés mécaniques de façon définitive quel que soit le degré d'hygrométrie. Les forces capillaires ne peuvent pas à elles seules donner une explication générale à la cohésion du ciment [14].

Interactions attractives dues à des fluctuations de densité ionique

Où le bât blesse-t-il ? En réalité, le modèle classique DLVO pour décrire les interactions entre surfaces électriquement chargées est une théorie dite de « champ moyen » qui repose sur une description totalement moyennée du système. Elle néglige le caractère dynamique et éminemment fluctuant des configurations instantanées des particules de l'espace interlamellaire, des ions et des molécules d'eau. En prenant ces fluctuations en compte, on aboutit à la conclusion que, dans certaines conditions, le déséquilibre instantané de la distribution des charges peut conduire à des forces attractives extrêmement fortes. On considère souvent comme allant intuitivement de soi que deux doubles couches électriques se faisant face (ici, deux surfaces négatives associées chacune à son nuage d'ions

positifs) se repoussent pour des raisons électrostatiques. En fait, l'évidence n'est qu'apparente. La première erreur est de considérer que le bilan des forces électriques est forcément répulsif. Rien n'est plus faux : le calcul complet sur toutes les paires ion-ion, sur toutes les interactions ion-surface et sur l'interaction globale surface 1-surface 2 est toujours attractif. La raison en est que si, statistiquement, les deux moitiés d'un tel système sont bien symétriques en moyenne, la très grande majorité des configurations instantanées ne l'est pas. Il en résulte un bilan électrostatique attractif. L'origine de la force de répulsion – car il y en a bien une – est à chercher ailleurs : dans la diminution énorme d'entropie que représente pour les nuages d'ions le fait de rester confinés dans l'espace interlamellaire, retenus par les interactions attractives ion-surface. Selon les conditions, le bilan global sera répulsif (gonflant) ou attractif (cohésif), comme illustré ici-après. Dans la théorie DLVO, le calcul analytique ne repose que sur un schéma symétrique et sans fluctuation qui aboutit naturellement à la conclusion que les forces liées aux doubles couches sont toujours répulsives. La partie électrostatique de la théorie DLVO, comme toute approche « champ moyen », est le cas limite mais exact à faible couplage d'une théorie plus générale tenant compte des fluctuations dues aux corrélations entre les ions. C'est l'analogue 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 bien que des interactions attractives existent, responsables de l'existence des phases denses liquide et solide.

Pour dépasser le niveau champ moyen, nous avons utilisé la méthode de Monte-Carlo dans l'ensemble canonique (nombre d'ions, température et volume fixés) afin de calculer la composante du tenseur de pression perpendiculaire à la surface des feuillets qui s'écrit alors sous la forme d'une somme de trois termes :

- le premier terme est de nature électrostatique ; il regroupe les corrélations ioniques dues aux interactions électrostatiques (ion-ion, ion-feuillet et feuillet-feuillet), c'est un terme attractif ;
- le deuxième est un terme de contact : c'est une composante répulsive proportionnelle aux nombres d'ions en contact qui rend compte des corrélations stériques (elle a un comportement non trivial lié à la taille des ions) ;
- enfin, le dernier est un terme idéal donc répulsif ($p_kT > 0$; ρ est la densité des ions).

Dans ce type de simulation, 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 indiquera un système cohésif qui évoluera spontanément vers une diminution de l'espace interlamellaire pour retrouver l'équilibre.

Les valeurs de pression osmotique calculées par simulation Monte-Carlo présentent un écart important avec celles prédites par la théorie champ moyen. En effet, le calcul Monte-Carlo prend *de facto* en compte l'ensemble des configurations ioniques intégrant toutes les corrélations ion-ion.

- 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 hydratés présents dans l'espace interfeuillets, a été étudié par Kjellander *et al* [15-16]. Pour la densité de charge de la

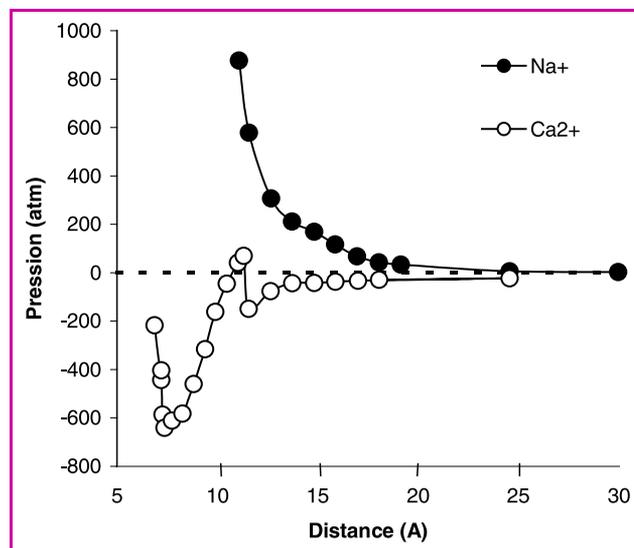


Figure 2 - Pression interlamellaire dans le cas de la tobermorite.

montmorillonite (une unité de charge/1,35 nm²), un minimum de pression négative est observé à -1,7 MPa pour une distance d'équilibre à 11,4 Å ; les interactions de van der Waals ne contribuant que pour -0,6 MPa.

- Pour une densité de charge plus élevée, du même ordre que celle d'une autre argile, la vermiculite (une unité de charge/0,65 nm², *i.e.* deux fois celle de la montmorillonite), le minimum de pression est alors de -15 MPa.

- 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.

- Appliqué à la tobermorite (pour un rapport Ca/Si = 1, la densité surfacique de charge de la tobermorite σ est estimée à $-0,03 \text{ e}/\text{Å}^2$), nous avons montré que le système avec des contre-ions calcium (cas naturel des tobermorites) a un comportement cohésif ($P_{\text{min}} = -580 \text{ atm}$) pour une distance d'équilibre de l'ordre du nanomètre. Cette attraction est à relativement longue portée : la pression reste négative aux alentours de 2,5 nm. Dans le cas du système sodique, la pression reste toujours positive, indiquant un comportement gonflant (voir figure 2) [17-20].

Dans l'expression de la pression totale, 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. De manière plus synthétique, à température fixée, pour un type d'ions donné dans un solvant donné, nous avons proposé un diagramme de phase décrivant l'évolution de la pression dans l'espace interlamellaire en fonction de la distance interfeuillets et de la densité surfacique de charge. Dans le cas des calciums dans

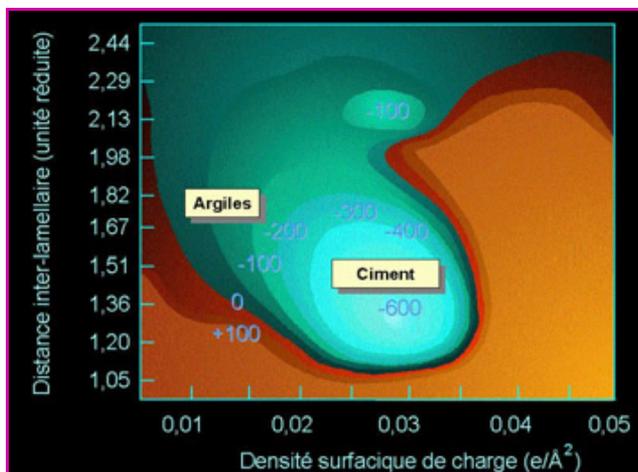


Figure 3 - Diagramme de phase isobarique du Ca^{2+} dans l'eau (pression en atm) – la pression lamellaire versus la densité surfacique de charge et la distance interlamellaire normalisée d^* par rapport à la taille des ions hydratés (0,478 nm).

l'eau, le diagramme de phase est présenté dans la *figure 3*. Ce diagramme de phase lie la pression lamellaire à la densité de charge et à la distance normalisée entre les surfaces. On peut y localiser un large domaine de pressions négatives entouré des régions de pressions positives, l'équilibre étant bien entendu la frontière pour laquelle la pression totale est nulle. C'est pour des densités de charge voisines à celles attribuées aux ciments que l'on observe les comportements les plus cohésifs. La voie semble donc ouverte pour étudier systématiquement les interactions entre particules d'hydrates dans des conditions diverses.

Intéressons-nous au profil de distribution des ions dans l'espace interlamellaire. La *figure 4a* correspond au cas d'un CSH avec des ions calcium et la *figure 4b*, au cas d'une montmorillonite avec des ions sodium. La courbe continue sur la *figure 4a* représente le profil de densité d'une configuration ionique à l'équilibre résultant de la simulation Monte-Carlo. L'amplitude des fluctuations est nettement plus forte dans le cas du CSH. L'écart entre le profil moyen de toutes les configurations de la simulation (courbe tiretée) et le profil calculé par une théorie de champ moyen (courbe en pointillés) est également très important. En revanche, dans le cas de l'argile, avec une densité de charge plus faible et avec des ions monovalents, les fluctuations sont faibles et le calcul analytique de champ moyen reproduit bien le résultat de la simulation.

Même si les corrélations ioniques sont une source d'interactions attractives (à fort couplage électrostatique ;

d'autant plus fort que les contre-ions ou les murs sont suffisamment chargés, les contre-ions de petit diamètre et la constante diélectrique faible), il reste que les propriétés élastiques du ciment, une fois corrigées des effets de porosité capillaire, ne sont pas du tout dans la gamme des résistances mécaniques mesurées : le module d'Young des hydrates de ciment est de l'ordre de 15 GPa, *i.e.* 100 fois supérieur au résultat basé sur des forces attractives ayant pour origine la corrélation ionique. D'autre part, A. Gmira dans sa thèse [10], a montré par une étude *in situ* le caractère irréversible du processus de déshydratation des tobermorites synthétiques obtenues par la méthode de synthèse de N. Lequeux (ESPCI, Paris) pour un rapport Ca/Si égal à 0,9 : la distance interlamellaire, initialement à 14 Å, passe à 11 Å après déshydratation ; l'exposition à l'eau (vapeur ou liquide) ne donne pas lieu à une réhydratation vers l'hydrate initial. Ce phénomène est irréversible par contraste avec ce que l'on observe pour des argiles smectites calciques. Ceci fixe la limite de l'analogie avec les argiles. On peut alors légitimement se demander quelle est l'origine de la cohésion des feuillets de la phase 11 Å de la tobermorite. Ceci nous amène à chercher une autre source de cohésion pour expliquer les propriétés mécaniques remarquables du matériau ciment, en dépassant les limites intrinsèques du modèle primitif anisotrope qui reste néanmoins valable pour des grandes distances interlamellaires, comme semble le confirmer les mesures par AFM de Lesko *et al* [21]. On rappelle que ce modèle pour deux feuillets chargés néglige trois aspects importants : (i) le solvant est décrit comme un continuum diélectrique ayant une constante diélectrique égale à celle de la phase tridimensionnelle (dans nos calculs, nous avons pris $\epsilon_r = 78$, *i.e.* la constante diélectrique de l'eau tridimensionnelle). Ceci est une approximation valable dans le domaine des grandes distances interlamellaires qui devient fautive à courte distance du fait de la structuration des molécules d'eau au voisinage des feuillets ; (ii) la rugosité des feuillets de tobermorite joue peut-être un rôle ; (iii) enfin, les ions calcium de l'espace interlamellaire ne sont probablement pas hydratés au sens des argiles... C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la cohésion du système hydrate de ciment/ions calcium/molécules d'eau à l'échelle atomique.

Approche atomique de la cohésion des CSH

L'étude de la stabilité des différents isomorphes des CSH de synthèse ainsi que l'évolution de leurs propriétés structurales et thermodynamiques, ont été menées à l'échelle atomique par une stratégie originale 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. Par contraste avec la modélisation dans le cadre du modèle primitif anisotrope présenté précédemment, 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

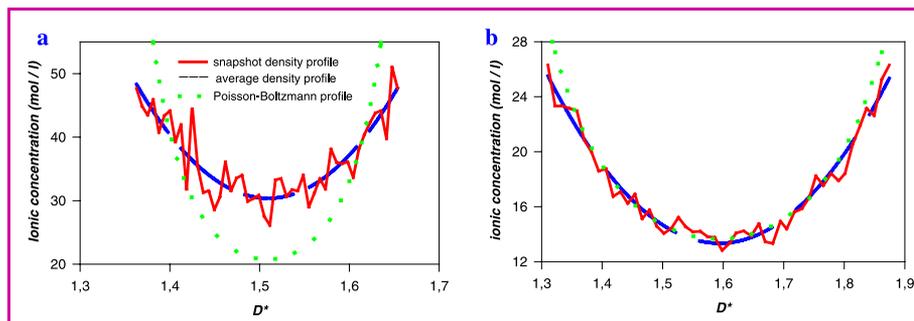


Figure 4 - a) Ca^{2+} /tobermorite ; b) Na^{+} /montmorillonite.

avons utilisé le code de calcul Crystal98 [22] en collaboration avec Francis Marinelli (PIIM, CNRS-Marseille). Dans la littérature, seules sont décrites les structures des isomorphes 11 et 9 Å de la tobermorite naturelle. Résultant de l'analyse de 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, il n'y a toujours pas de structure de la tobermorite dans sa forme 14 Å disponible (on suppose habituellement qu'elle dérive directement de celle de l'isomorphe 11 Å). Afin de pallier ces manques d'information 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 (« general utility lattice program ») [23-24]. 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.

Calcul *ab initio* pour la tobermorite

Le principe du calcul *ab initio* de type Hartree-Fock pour un solide cristallin est de calculer la solution de l'équation de Schrödinger pour les électrons d'un système périodique dans l'approximation de Born-Oppenheimer permettant de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. La technique de calcul est la méthode variationnelle (finalement très courante dans tous les domaines de la physique) consistant à minimiser l'énergie du système en optimisant les coefficients de combinaisons linéaires d'orbitales de Bloch qui sont simplement le produit d'orbitales atomiques par une onde plane. Le programme de calcul Crystal98 [22] prend complètement en compte la périodicité de la maille cristalline ainsi que les éléments de symétrie de la maille primitive déterminés par son groupe d'espace. Chaque atome est décrit comme un ensemble d'orbitales atomiques tenant compte totalement ou partiellement de tous ses électrons (voir ci-après). A la fin du calcul de chimie quantique, on obtient l'énergie potentielle du système pour une configuration atomique donnée (on travaille à température nulle). Notons que ce type de calcul au niveau d'approximation Hartree-Fock ne tient pas compte des corrélations entre électrons (chaque électron est considéré dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les particules des noyaux) et de fait, ne permet pas de décrire les interactions de dispersion mais permet en revanche une bonne description de la liaison chimique de type covalent, ionique ou intermédiaire, *i.e.* iono-covalente (ce qui est le cas des calcio-silicates). 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 [22] ou méthodes de calcul de l'intégrale d'échange-corrélation issue du formalisme de la fonctionnelle de densité). L'autre alternative consiste à calculer les interactions de dispersion,

conséquence directe des effets de corrélation électronique à partir d'un développement multipolaire [25-26]. En plus de l'énergie potentielle du système, le calcul *ab initio* permet d'obtenir les charges électriques portées par tous les atomes et donc de caractériser les différentes liaisons au sein du système. Ce type d'approche périodique a démontré sa supériorité dans le traitement des solides cristallins par rapport à l'approche « cluster » qui permet de traiter un fragment de solide comme une molécule dont on aurait saturé les liaisons pendantes par des atomes fantômes.

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 rapportée par Hamid [11], contient pour un rapport C/S = 1 : 36 atomes d'oxygène, 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 importantes. 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 d'une quarantaine d'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 la paramétrisation 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 [22] fournis avec les différents modules de programme de Crystal98. Leurs électrons de valence sont décrits par un ensemble d'orbitales qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes. Pour la description de l'élément oxygène, tous ses électrons sont pris en compte [25]. 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. 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, les groupements hydroxyles), qui n'est pas connue expérimentalement avec une grande précision. Ces étapes de relaxation ont été effectuées grâce au programme de calcul GULP [23-24] décrit ci-après.

Calcul classique par minimisation de l'énergie potentielle

Dans la simulation en mécanique classique 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 le terme dominant. 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 est introduite dans le modèle de Dick et Overhauser [27]. 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 avec une constante de raideur K_{cs} caractéristique de la polarisabilité, *i.e.* la capacité d'un nuage d'électrons à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur (ici dû aux autres charges dans le système). 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.

- 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 [28].

- Dans les matériaux ioniques, le potentiel à courte portée entre deux ions peut être décrit par un potentiel de Buckingham ou un potentiel de Lennard-Jones. Ces deux formes analytiques sont chacune composées d'un terme répulsif exponentiel et d'un terme de dispersion attractif. 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 de type « bending ». Ceci est une correction nécessaire du fait de l'utilisation des charges ioniques formelles. Une liaison chimique comme la liaison O-H du groupe hydroxyle est en général modélisée par une forme analytique dite de Morse.

L'idée fondamentale de la simulation des 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 (modules et constantes élastiques), vibrationnelles (densité d'état de vibration), optiques (constante diélectrique) et thermodynamiques (énergie libre) dans le cadre de l'approximation harmonique [23-24]. Une position d'équilibre stable 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). 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 [29]. 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. 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 minimorum* 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. Les 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 Ca/Si, sont issus de la littérature et sont supposés transférables [24, 30]. Nous avons adopté un modèle pour les molécules d'eau dit « flexible et polarisable » [31] permettant a priori une bonne description du fluide proche d'une surface d'oxyde. 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- H_2O .

Résultats de l'étude numérique

Le tableau I compare les résultats de simulation classique à 0 K avec les données expérimentales [11] 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. 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 [11]. 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

Tableau I - Paramètres structuraux pour la tobermorite 11 Å ; C/S = 1, 4 H_2O /maille (structure de Hamid, groupe d'espace P12₁1).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O-Si-O (Å)
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

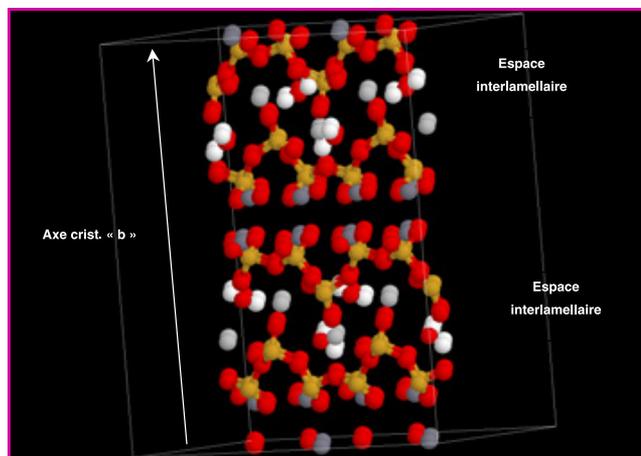


Figure 5 - Configuration à l'équilibre pour la tobermorite 11 Å (maille de Hamid ; Ca/Si = 1, 4 H₂O/maille).

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.

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 situées près des oxygènes des tétraèdres pontant. 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* [32-33] 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* [34] 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 interfeuillets (s'accompagnant également de la dissociation des molécules d'eau). L'étude de Faucon *et al* diffère fondamentalement de la nôtre 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. La figure 5 présente une configuration à l'équilibre issue de nos simulations de la tobermorite 11 Å dans la conformation donnée par Hamid. 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 ici 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. On remarque que les longueurs de liaisons sont très proches de celles de la phase liquide tridimensionnelle (0,94 Å). En revanche, le confinement induit une forte variation de l'angle H-O-H (103,8°) 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* pour l'eau confinée dans des cages de zéolithe faujasite [35]. On obtient des résultats très proches pour la tobermorite 11 Å pour un rapport Ca/Si = 0,83. 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. Nous avons choisi de simuler une structure dont la composition chimique se caractérise par un rapport Ca/Si = 1 avec 4 H₂O/maille. Clairement, la structure à 14 Å est proche de la forme 11 Å dont elle est issue : les feuillets d'oxyde de calcium et les chaînes de silice infinies sont maintenus. 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 interfeuillets 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. Le même calcul a été conduit avec les données structurales expérimentales de Merlino *et al* [12] (C/S = 0,83, *i.e.* avec 1 atome de calcium labile/maille sans groupement hydroxyle) en considérant 4 molécules d'eau par maille élémentaire. Nous rappelons 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. Les résultats de la simulation sont comparés à l'expérience dans le tableau II. La comparaison avec les résultats de Merlino *et al* [12] 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 différents 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 interfeuillets est environ 0,3 Å plus petite que la valeur expérimentale. Il apparaît que la simulation n'est pas

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

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	CaO (Å)	SiO (Å)	O-Si-O (Å)
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

capable de retrouver la symétrie de la maille proposée par Merlino *et al* pour les concentrations en molécules d'eau et en calcium interfoliaire considérées.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de l'énergie potentielle du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire (voir *figure 6*). Nous avons considéré la structure d'Hamid avec un rapport C/S = 0,83 (hydratée : 4 H₂O/maille).

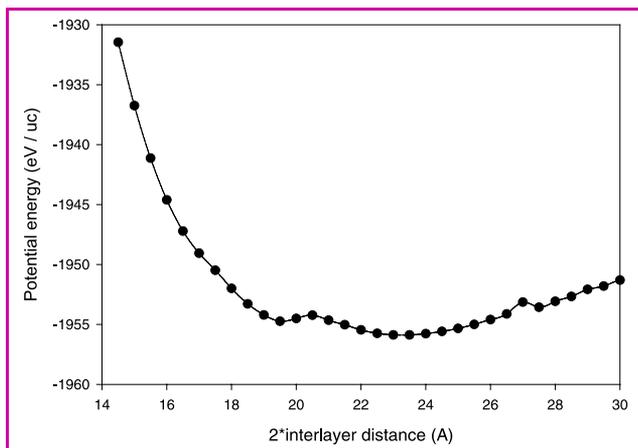


Figure 6 - Énergie potentielle du système de feuillets non liés en fonction de la distance interlamellaire (structure d'Hamid avec un rapport C/S = 0,83 et 4 H₂O/maille).

Il est intéressant de noter que la courbe énergie potentielle (à 0 K) *versus* la distance interlamellaire fait apparaître plusieurs minima pour des distances interlamellaires de 9, 11,6 et 13,8 Å respectivement ; le premier et le dernier sont clairement moins énergétiques que le second et correspondent donc à des états métastables. 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 7*). 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 [17-18] (voir *figure 2*). 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 précédemment 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 x 80 = -4,8 GPa ; on retrouve ainsi le résultat du calcul atomique pour une densité surfacique de charge correspondant au rapport C/S

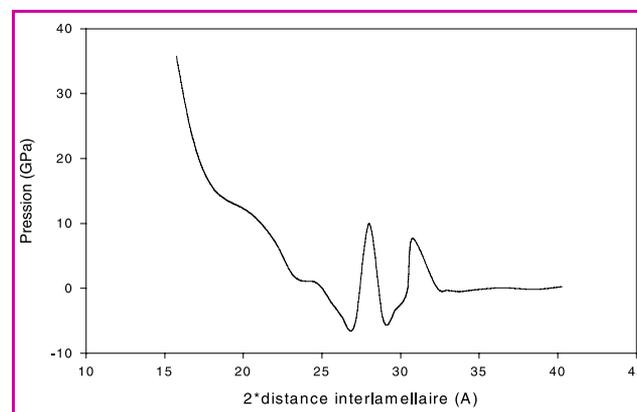


Figure 7 - Pression interne à 300 K en fonction de la distance interlamellaire (structure d'Hamid avec un rapport C/S = 1 et 4 H₂O/maille).

unité. Une autre façon de tester la validité du modèle primitif consiste à remplacer chaque ion calcium (Ca²⁺) 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), 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. Ceci montre 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 [22] : 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. 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 d'élasticité dans le plan des feuillets en n'autorisant que des déformations à distance interlamellaire fixée : B_0^{\parallel} . 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 de 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 III* 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.

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 interfeuillets 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 [25] 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

Tableau III - Module élastique pour divers matériaux.

Pour les solides lamellaires, B_0^{\parallel} et B_0^{\perp} sont respectivement le module dans le plan et perpendiculaire au plan des feuillets (E/C est le rapport eau sur ciment en masse).

Minéral	Talc	Portlandite	Brucite	CaO	Ciment E/C=0,4	Béton	C3S	C2S	Tobermorite Ca/Si = 1
B_0^{moyen} (GPa)	41,6	38,1	41,0	111	18,0	25,0	135	130	71,8
B_0^{\parallel} (GPa)	---	188	313	---	---	---	---	---	105
B_0^{\perp} (GPa)	---	64,5	57,0	---	---	---	---	---	81,0
Référence	[40]	[41]	[41]	[42]	[43]	[44]	[45]	[45]	Calcul

nettement inférieur à celui de solides tridimensionnels comme CaO ou encore les constituants du clinker (C_3S et C_2S). 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 [36]. 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 ».

Nous avons utilisé les configurations obtenues précédemment par minimisation de l'énergie potentielle et pour différentes valeurs de la distance interlamellaire. Il est donc intéressant d'utiliser ces configurations dans un calcul quantique. Un premier résultat est la constance des charges électroniques avec la distance interfoliaire. Ceci indique que la nature des liaisons inter et intrafeuillets 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. 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'ionité des liaisons intrafeuillets autour de 60 %. Cette situation attendue pour les silicates [39] se confirme pour les calcio-silicates. En particulier, 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 : le calcul quantique indique que les ions calcium 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 intrafeuillets. 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. Nous avons calculé l'énergie de cohésion *ab initio* de la structure d'Hamid (feuillets indépendants, $C/S = [1 ; 0,83]$, 4 H_2O /maille) et de celle de Merlino *et al* (feuillets chimiquement liés, $C/S = [0,83]$, 4 H_2O /maille) à partir des configurations à l'équilibre issues du calcul classique présenté précédemment. Pour cela, nous avons soustrait de l'énergie totale à la convergence du calcul quantique, l'énergie de formation du système. Les résultats montrent que la structure d'Hamid avec un rapport $C/S = 0,83$ à son minimum d'énergie est la forme la plus stable (8 % plus stable que la structure de Merlino) avec une densité d'énergie de 0,41 eV/Å³. A titre de comparaison, le calcul quantique Hartree-Fock (incluant la corrélation ionique) pour la brucite [25], un solide lamellaire faiblement cohésif, donne une densité d'énergie de cohésion de l'ordre de $-1,2 \cdot 10^{-3}$ eV/Å³.

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. Le produit essentiel issu de l'hydratation et dont dépendent en grande partie les propriétés mécaniques est la phase CSH (silicates de calcium hydratés). Les CSH 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 : les CSH possèdent une certaine organisation à l'échelle nanométrique et ont une forte ressemblance structurale avec un silicate naturel, la tobermorite. 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 de ce minéral.

Nous avons montré qu'une approche colloïdale ne permettait pas de retrouver une explication satisfaisante pour analyser la cohésion entre des feuillets de CSH à l'échelle du nanomètre. En revanche, il est indéniable que cette approche reste pertinente à plus grande distance.

Nous donnons quelques pistes montrant que la cohésion entre les feuillets indépendants de la tobermorite (configuration d'Hamid) est essentiellement due aux interactions coulombiennes entre les atomes au sein du système au sens de l'énergie de réseau de Madelung pour les cristaux ioniques.

Pour prendre un peu de recul, il est intéressant de noter qu'en 1958, T.C. Powers, un des pionniers de la science du ciment, écrivait : « *As to the source of strength of the gel itself, there is no adequate theory. It is perhaps a fair speculation to assume that strength arises from two general kinds of cohesive bonds: (1) physical attraction between solid surfaces and (2) chemical bonds. Since gel pores are only about 1.5 nm wide on the average, it seems that London-van der Waals forces ought to tend to draw the surfaces together or at least to hold the particles in positions of least potential energy. In either case, those forces give rise to cohesion. Since water cannot disperse gel particles, i.e., since cement gel belongs in the limited-swelling category, it seems that the particles are chemically bonded to each other (cross-linked). Such bonds, much stronger than the van der Waals bonds, add significantly to over-all strength; there is good reason to believe, however, that only a small fraction of the boundary of a gel particle is chemically bonded to neighboring particles and that physical bonds are perhaps the most important. Pertinent evidence is that converting gel to well-organized crystals by curing in steam of about 400°F destroys cohesion* ».

Presque 50 ans plus tard, il nous faut saluer l'intuition de Powers sur le caractère dual de la cohésion des hydrates de ciment ; finalement, nous n'avons fait que préciser sa pensée.

Références

- [1] Soroka I., Sereda P.J., Symposium international sur la chimie du ciment, Tokyo, *Suppl. Paper III-4*, **1968**, p. 67.
- [2] Sereda P.J., Feldman R.F., Ramachandran V.S., 7^e Congrès international de chimie du ciment, *Rapports principaux*, **1980**, 1, Paris.
- [3] Powers T.C., Brunauer T.L., Research Laboratories of the Portland Cement Association, *Bull.* **22**, **1948**.
- [4] Taylor H.F.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, p. 464.
- [5] Cong X., Kirkpatrick R.J., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1996**, 3, p. 133.
- [6] Cong X., Kirkpatrick R.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, p. 1585.
- [7] Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., Mc Millan P.F., Cong X., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, p. 742.
- [8] Kirkpatrick R.J., Brown G.E., Xu N., Cong X., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1997**, 9, p. 31.
- [9] Lequeux N., Moreau A., Philippot S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 8, p. 1299.
- [10] Gmira A., thèse de l'Université d'Orléans, **2003**.
- [11] Hamid S.A., *Zeitschrift für Kristallographie*, **1981**, 154, p. 189.
- [12] Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T., *Am. Min.*, **1999**, 84, p. 1613.
- [13] Delville A., Lazlo P., *New. J. Chem.*, **1989**, 13, p. 481.
- [14] Acker P., Baroghel-Bouny V., Garcia S., *Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium*, A. Nonat, J.-C. Mutin (eds), **1997**.
- [15] Kjellander R., Marcelja S., Pashley R.M., Quirk J.P., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, p. 6489.
- [16] Kjellander R., Marcelja S., Quirk J.P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 126, p. 194.
- [17] Pellenq R. J.-M., Caillol J.M., Delville A., *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, p. 8584.
- [18] Pellenq R. J.-M., Delville A., Van Damme H., *Characterisation of porous solids IV*, B. McEnaney, T.J. Rouquerol, J. Rodriguez-Reinoso, F. Sing, K.K. Unger (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, p. 596-603.
- [19] Delville A., Pellenq R. J.-M., *Mol. Simul.*, **2000**, 24, p. 1.
- [20] Delville A., Pellenq R. J.-M., Caillol J.M., *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, p. 7275.
- [21] Lesko S., Lesniewska E., Nona A.T., Mutin J.-C., Goudonnet J.-P., *Ultramicroscopy*, **2001**, 86, p. 11.
- [22] Pisani C., Lecture in chemistry, Quantum Mechanical ab initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Springer, **1996**, p. 169.
- [23] Gale J., *Phil. Mag. B*, **1996**, 73, p. 3.
- [24] Gale J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93, p. 629.
- [25] D'Arco P., Causa M., Roetti C., Silvi B., *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, p. 3522.
- [26] Pellenq R. J.-M., Nicholson D., *Mol. Phys.*, **1998**, 95, p. 549.
- [27] Dick B.G., Overhauser A.W., *Phys. Rev.*, **1958**, 112, p. 90.
- [28] Jackson R.A., Catlow C.R.A., *Mol. Sim.*, **1988**, 1, p. 207.
- [29] Banerjee A., Adams N., Simonns J., Shepard R., *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, p. 52.
- [30] De Leeuw N.H., Watson J.W., Parker S.C., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 17219.
- [31] De Leeuw N.H., Parker S.C., *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, p. 13901.
- [32] Sainz-Diaz C.I., Hernandez-Laguna A., Dove M.T., *Phys. Chem. Min.*, **2001**, 28, p. 130.
- [33] Sainz-Diaz C.I., Hernandez-Laguna A., Dove M.T., *Phys. Chem. Min.*, **2001**, 28, p. 322.
- [34] Faucon P., Delaye J.-M., Jacquinet J.F., Adenot F., *Cem. Conc. Res.*, **1997**, 10, p. 1581.
- [35] Maurin G., Bell R.G., Devautour S., Giuntini J.-C., communication privée, soumis à *J. Phys. Chem.*, **2003**.
- [36] Gauffinet S., Finot E., Nonat A., *Proc. 2nd RILEM Workshop on Hydration and Setting*, Nonat J.-C., Mutin Eds, **1997**.
- [37] Boumiz A., Vernet C., Cohen Tenoudji F., *Adv. Cem. Bas. Mat.*, **1996**, 3, p. 94.
- [38] Martin L.P., Lindgren E.A., Rosen M., Sidhu H., *Mat. Sci. Eng.*, **2000**, 279, p. 87.
- [39] Nada R., Catlow C.R.A., Dovesi R., Pisani C., *Phys. Chem. Min.*, **1990**, 1, p. 353.
- [40] Bailey E., Holloway J.R., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2000**, 183, p. 487.
- [41] Pavese A., Catti M., Ferraris G., Hull S., *Phys. Chem. Min.*, **1997**, 24, p. 85.
- [42] Pal V., Kumar M., Gupta B.R.K., *Phys. Chem. Min.*, **1998**, 25, p. 227.
- [43] Cho S.W., Yang C.C., Huang R., *J. Marine Sci. Tech.*, **2002**, 10, p. 8.
- [44] Su J.K., Cho S.W., Yang C.C., Huang R., *J. Marine Sci. Tech.*, **2000**, 8, p. 1.
- [45] Velez S.M., Damidot D., Fantozzi G., Sorrentino F., *Cem. Conc. Res.*, **2001**, 31, p. 555.



Roland J.-M. Pellenq

est chargé de recherche CNRS au Centre de recherche en matière condensée et nanosciences* de Marseille. Il a reçu le Prix 2002 de la division Chimie physique de la SFC.

* CNRS-UPR 7251, Campus de Luminy, 13288 Marseille Cedex 09.

Tél. : 06 62 92 28 33. Fax : 04 91 41 89 16.

Courriel : pellenq@crmcn.univ-mrs.fr

<http://www.crmcn.univ-mrs.fr/>



Pont de l'île de Ré – Crédit : Groupe Bouygues – Source : Laboratoire central des Ponts et Chaussées (<http://www.lcpc.fr>).