

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Cement : connaissances de base</b>	<b>11</b>
1.1 Généralités : ciments Portland industriels . . . . .	12
1.2 Réaction d'hydratation : aspects cinétiques et prise . . . . .	13
1.3 Microstructure des hydrates . . . . .	15
1.3.1 Structure des C-S-H . . . . .	16
1.3.2 Microstructure et porosité de la pâte . . . . .	18
1.3.3 Ensemble des espèces protonées . . . . .	20
1.3.4 Distribution fractale . . . . .	22
1.4 Méthodes d'analyse de la microstructure . . . . .	24
1.4.1 Techniques précédemment utilisées . . . . .	24
1.4.2 Relaxation RMN dans les matériaux poreux . . . . .	26
1.5 Conclusion . . . . .	27
<b>2 Mode opératoire et méthodes expérimentales</b>	<b>29</b>
2.1 Préparation des échantillons . . . . .	30
2.1.1 Anhydres et additifs utilisés . . . . .	30
2.1.2 Préparation des échantillons . . . . .	30
2.1.3 Préparation des C-S-H de synthèse . . . . .	32
2.2 Spectroscopie RMN . . . . .	32
2.2.1 Principes . . . . .	32
2.2.2 Acquisition des spectres . . . . .	32
2.2.3 Spectre proton d'une pâte de ciment . . . . .	35
2.2.4 Conclusion . . . . .	41
2.3 Relaxation RMN . . . . .	41
2.3.1 Principe . . . . .	41
2.3.2 Séquences d'impulsions . . . . .	44
2.3.3 Acquisition . . . . .	44
2.3.4 Traitement des données . . . . .	44
2.3.5 Reproductibilité et stabilité de la distribution . . . . .	54
2.3.6 Conclusion . . . . .	56
2.4 Méthodes d'analyse complémentaires . . . . .	57
2.4.1 Diffraction des rayons X quantitative . . . . .	57
2.4.2 Analyses thermiques . . . . .	57
2.4.3 Mesure de l'avancement d'hydratation . . . . .	58
2.4.4 Caractérisation mécanique . . . . .	61

<b>3 Relaxation RMN dans les pâtes de <math>C_3S</math></b>	<b>67</b>
3.1 Application de la relaxation magnétique nucléaire à l'étude texturale . . . . .	68
3.2 Étude en fréquence . . . . .	70
3.2.1 Intérêt et mise en oeuvre de la relaxométrie . . . . .	70
3.2.2 Résultats et modélisation . . . . .	71
3.2.3 Discussion . . . . .	82
3.3 Corrélation spectroscopie/relaxation . . . . .	83
3.3.1 Méthode : $T_1$ -MAS . . . . .	83
3.3.2 Résultats . . . . .	84
3.3.3 Interprétation et discussion . . . . .	87
3.4 Conclusion . . . . .	88
<b>4 Texturation du matériau</b>	<b>91</b>
4.1 Apparition des différentes espèces protonées . . . . .	92
4.1.1 Résultats . . . . .	92
4.1.2 Interprétation et discussion . . . . .	97
4.2 Optimisation des mesures par relaxation . . . . .	97
4.2.1 Deux voies complémentaires . . . . .	97
4.2.2 Discussion . . . . .	98
4.3 Développement et différenciation des surfaces . . . . .	99
4.4 Conclusion . . . . .	102
<b>5 Influence des paramètres de cure</b>	<b>105</b>
5.1 Influence du rapport e/c . . . . .	106
5.1.1 Résultats . . . . .	107
5.1.2 Interprétations et discussion . . . . .	109
5.2 Influence de la température . . . . .	110
5.2.1 Résultats . . . . .	111
5.2.2 Interprétation et discussion . . . . .	115
5.3 Influence de la fumée de silice et du superplastifiant . . . . .	116
5.3.1 Résultats . . . . .	117
5.3.2 Interprétations et conclusion . . . . .	121
5.4 Couplage température/fumée de silice . . . . .	124
5.4.1 Résultats . . . . .	124
5.4.2 Interprétation . . . . .	124
5.5 Conclusion . . . . .	124
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>127</b>
<b>Annexes</b>	<b>131</b>
<b>A Caractéristiques physicochimiques</b>	<b>133</b>
A.1 Les anhydres . . . . .	133
A.2 Calcul de la densité volumique d'ions $Fe^{3+}$ . . . . .	134
<b>B Rappels de RMN</b>	<b>137</b>
B.1 Base de la RMN . . . . .	137
B.1.1 Description classique . . . . .	137
B.1.2 Équations de Bloch et temps de relaxation . . . . .	137
B.2 Spectroscopie RMN . . . . .	138

B.2.1	Description quantique . . . . .	138
B.2.2	Spectroscopie . . . . .	139
B.2.3	Déplacement chimique et MAS . . . . .	139
B.3	Mesure et séquences . . . . .	140
B.3.1	RMN pulsée . . . . .	140
B.3.2	Séquences de base . . . . .	141
B.3.3	Relaxométrie par cyclage de champ . . . . .	142
<b>C</b>	<b>Avancement de l'hydratation</b>	<b>147</b>
C.1	Calcul d'avancement par diffraction des rayons X . . . . .	147
C.2	Mesure d'avancement par ATD/ATG . . . . .	148
C.3	Calcul d'avancement par mesure croisée . . . . .	149
<b>D</b>	<b>Publications et communications</b>	<b>151</b>
D.1	Publications dans des revues à comités de lectures . . . . .	151
D.2	Communications . . . . .	151



# Introduction

On trouve des vestiges de liants hydrauliques de la famille des ciments dans des constructions datant de l'antiquité. Après une longue période d'abandon, le ciment a été redécouvert au 19<sup>me</sup> siècle sous une forme proche de sa forme actuelle. Le ciment est aujourd'hui un produit industriel décliné sous des formes variées (ciments Portland, ciments alumineux, bétons hautes performance, ...) pour de multiples utilisations (ouvrages d'art, bâtiment, infrastructures, embellissement de façades, ...).

Une des caractéristiques les plus importantes des ciments est la **texture**, c'est à dire la façon dont s'arrangent la matière et des pores qui composent le matériau. Elle influence à la fois leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de transport. Ces dernières sont intimement liées à la résistance mécanique (résistance, modules d'élasticité) et chimique du ciment dans de nombreux problèmes de durabilité (transport de chlore, piégeage de matière radioactive, ...). La compacité du matériau ainsi que la taille et la répartition des pores ont une grande influence sur la résistance mécanique des pâtes de ciment hydratées et par conséquent sur les performances des bétons utilisés dans la construction des bâtiments et des ouvrages de génie civil.

L'accroissement des performances mécaniques des matériaux cimentaires hydratés a jusqu'ici essentiellement été obtenu par la réduction de la porosité capillaire et par l'optimisation de l'empiement granulaire, texture de la pâte à l'échelle micrométrique. On est proche de l'asymptote quant aux performances, ce qui suggère que l'amélioration des propriétés mécaniques ne peut plus provenir que des modifications aux échelles les plus fines du matériau, en particulier grâce au contrôle de la **nanoporosité**. Cette nanoporosité (pores de taille inférieure à la centaine de nanomètres), se situe au niveau même de l'agencement des nanocristallites de silicate de calcium hydraté, le **C-S-H**<sup>1</sup>, qui constitue le liant hydraulique.

L'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH) regroupe les plus importants cimentiers français. Depuis sa création en 1987, elle se propose de coordonner des travaux de recherche réalisés dans les laboratoires du CNRS ou d'universités. Ces travaux sont en amont des occupations des laboratoires cimentiers et ont pour but des développements futurs du matériau. Le thème de la thèse présentée ici représente un des volets du Contrat de Programme de Recherche (CPR) entre l'ATILH et le CNRS dénommé "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 d'Orléans, à l'École Polytechnique, au CEA et à l'ESPCI.

---

1. Dans la suite nous utiliserons la notation cimentière :  $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ ,  $H = H_2O$ .

Cette thèse est l'occasion de poursuivre une collaboration débutée au cours des thèses de Samuel Philippot et de Charlotte Porteneuve entre l'équipe de J.-P. Korb du laboratoire PMC (École Polytechnique) et l'équipe d'H. Zanni (LPT/ESPCI). Cette collaboration a déjà débouché sur l'application de la relaxation RMN à l'étude structurale de bétons de poudre réactive (BPR).

L'objectif de notre travail est dans un premier temps de mieux connaître la nanotexture du réseau poreux d'une pâte de silicate tricalcique hydraté afin, dans un deuxième temps, d'identifier les paramètres qui contrôlent ou influencent cette texture. Pour cela nous devrons appliquer et valider des méthodes de caractérisation sur ce matériau. Ce travail a été mené au laboratoire de Céramiques et Matériaux Minéraux de l'École Nationale Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle en collaboration avec la laboratoire de Physique de la Matière Condensée de L'École Polytechnique.

Le constituant majoritaire du ciment industriel de type Portland est le silicate tricalcique  $GS$ . Il servira de matériau de référence pour cette étude.

Pour caractériser la nanoporosité, nous allons utiliser essentiellement la **résonance magnétique nucléaire** (RMN) du **proton** ( $^1H$ ) et plus spécialement la relaxation RMN. La RMN a été mise en évidence expérimentalement en 1946 (Bloch et Purcell). Mais il a fallu attendre quelques années avant que cette technique ne devienne un outil d'analyse. La mise en évidence du déplacement chimique (Knight 1949), l'avènement des spectromètres à impulsion et à transformée de Fourier (Ernst 1966), l'arrivée sur le marché d'aimants supraconducteurs à haut champs magnétiques et le développement de l'informatique sont autant de grandes avancées qui ont permis son développement tant au point de vue des noyaux accessibles que de la facilité d'emploi. L'invention de la rotation à l'angle magique (Andrew 1954) a également permis l'obtention de spectres hautes résolution sur les solides. La spectroscopie RMN a permis, dans de nombreux cas, la résolution de structures locales. La relaxation a, quant à elle, donné des informations de dynamique moléculaire. Elle est utilisée dans l'étude de tissus biologiques et de matériaux poreux.

La détermination de la porosité par relaxation RMN présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes classiques telles que la porosimétrie par intrusion de mercure, les mesures par adsorption d'eau, . . . :

- elle est non destructive, il est donc possible de ré-utiliser les échantillons au cours du temps, ce qui est utile dans le cadre d'un suivi de cinétique ;
- il est possible d'accéder à une porosité très fine puisque la limite inférieure est de l'ordre de l'angström ;
- elle ne nécessite aucune préparation susceptible d'altérer la structure comme c'est le cas pour les techniques par intrusion ou par adsorption.

Le choix du noyau observé, le proton, a plusieurs raisons : sa présence n'est due qu'à son incorporation avec l'eau de gâchage ; ceci assure la présence de ce noyau à toutes les échelles caractéristiques des pâtes de ciment (de l'angström au micromètre) ; c'est de plus un noyau favorable à la RMN car il est abondant<sup>2</sup>.

---

2. 99,98 % des noyaux ont un spin non nul et participent donc à l'aimantation globale.

Néanmoins, malgré les qualités de cette technique, il nous faudra confirmer son intérêt dans l'étude d'un système aussi complexe que les ciments, matériaux multiphasés dont les caractéristiques sont multi-échelle. Il nous faudra notamment montrer quelles informations cette technique apporte sur la texture .

Afin de compléter les résultats de RMN et pour faire le lien avec les propriétés macroscopiques du matériau, nous avons aussi utilisé une technique exploitant la transmission d'**ondes ultrasonores**. Cette technique, elle aussi non-destructive, permet notamment de suivre l'évolution des modules d'élasticité au cours de la prise. D'autres méthodes plus conventionnelles serviront également à évaluer l'état d'avancement de la réaction d'hydratation qui se déroule au sein du matériau.

En conséquence, nous présenterons tout d'abord des notions relatives aux matériaux cimentaires. Le rappel de quelques généralités sera suivi d'un développement plus approfondi sur les descriptions structurales et microstructurale des hydrates qui constituent les pâtes de GS que l'on trouve dans littérature, que ce soit au niveau phénoménologique ou sur le plan des modèles proposés.

Ensuite, nous détaillerons la mise en œuvre des méthodes expérimentales utilisées lors de ce travail. Nous nous attacherons à détailler les modes d'acquisition et de traitement des données de RMN. En particulier, nous chercherons à mettre au point et à affiner les méthodes de mesures et de dépouillement des courbes de relaxation.

Après un rappel des notions nécessaires à l'interprétation des données de relaxation RMN dans les milieux poreux en général et cimentaires en particulier, nous exposerons deux séries d'expériences réalisées afin de traduire nos données en terme d'informations sur la nanostructure. L'interprétation de ces expériences consistera en :

1. la validation d'un modèle théorique pour le(s) mécanisme(s) de relaxation ;
2. l'interprétation des distributions des temps de relaxation ;
3. l'attribution des temps de relaxation aux causes physiques qui en sont l'origine.

Enfin, nous détaillerons l'étude des principaux paramètres de cure des pâtes de ciment. Le premier de ces paramètres étant le temps, nous verrons de quelle façon on peut suivre l'hydratation et la texturation d'une pâte de ciment. Enfin, nous tenterons d'agir sur cette microporosité en modifiant des paramètres de cure tels que le rapport eau/ciment (e/c), et la température de cure ou encore des paramètres de composition.

L'originalité de ce travail tient d'une part, au couplage de plusieurs techniques RMN (spectroscopie, relaxation, relaxométrie) pour espérer obtenir une description qualitative mais aussi quantitative de la texture fine des pâtes de ciment et d'autre part, à sa corrélation avec des données macroscopiques (calcul d'avancement de réaction, suivi de durcissement). Le choix des techniques utilisées a donné la priorité aux méthodes à la fois non destructives et faisant subir le moins de transformations possibles au matériau de base (pas de séchage, pas d'échange, ...).



# Chapitre 1

## Ciment : connaissances de base

*L'analyse des données générales sur les matériaux cimentaires montre à la fois leur importance historique et leur intérêt aussi bien technologique que scientifique : ce matériau qui n'a pas livré tous ses secrets, est encore potentiellement améliorable. De bons modèles des pâtes de ciment sont les pâtes de C<sub>3</sub>S. Après différentes étapes d'hydratation, l'interaction de l'eau et du ciment anhydre mène à la formation d'une pâte durcie dont le liant est un silicate de calcium hydraté, le C-S-H. À l'échelle la plus fine, le C-S-H est constitué de feuillets, association d'octaèdres calciques et de tétraèdre de silice. À l'assemblage successif des feuillets en nanocristallites lamellaires, de ces nanocristallites en particules puis de ces particules elles-mêmes en agrégats plus ou moins denses, peut être associé un espace complémentaire : la porosité. Un outil privilégié pour l'étude de cette porosité est la relaxation RMN du proton.*

L'objectif de ce chapitre est triple. Les généralités données en début de chapitre permettront aux personnes étrangères au monde du ciment d'acquérir le vocabulaire et les notions de base sur les matériaux cimentaires. Ceci nous permettra de mettre en avant leur importance, leur complexité et leur technicité. Cette partie permettra ensuite de situer le contexte et les raisons qui poussent les cimentiers à s'intéresser à la structure fine des pâtes de ciments.

Enfin, nous entrerons plus en détail sur le sujet qui nous concerne et qui nécessite avant tout de choisir un système modèle de pâte de ciment, ainsi qu'une ou plusieurs techniques de caractérisation. Pour répondre à ces questions, nous analyserons les données de la littérature.

## 1.1 Généralités : ciments Portland industriels

### Un peu d'histoire

Il y a plus de 2000 ans, les Romains et les Grecs savaient déjà fabriquer du liant hydraulique en faisant réagir de la "chaux éteinte" ( $Ca(OH)_2$ ) et des cendres volcaniques, notamment celle de la région de Pouzzole, cendres de composition riche en silice. L'association des caractéristiques de ce matériaux avec une technologie très avancée semble être un facteur prépondérant dans le développement de l'empire romain. Elle a, entre autres, permis la construction de structures monumentales, inhabituelles pour cette période de l'histoire, et d'une durabilité exceptionnelle : le Panthéon avec sa coupole de 44 mètres de diamètre et le Colisée à Rome ainsi que le pont du Gard sont des monuments de plus de 1800 ans [1, 2, 3]. L'utilisation et les secrets de fabrication de ce matériau se sont ensuite perdus à la chute de l'Empire face au retour de la maçonnerie en pierre.

Smeaton redécouvre en 1756 les propriétés hydrauliques du mélange de calcaire avec de l'argile. En 1817, Vicat donne les proportions en calcaire et en silice pour constituer le mélange qui après cuisson sera un véritable liant hydraulique. Apsdin donne le nom de Portland au ciment qu'il fabriquait dans cette région et dépose un brevet en 1824. Mais la véritable industrialisation ne débute vraiment que dans les années 1850. Elle est motivée notamment par la possibilité d'avoir un matériau économique, moulable avec une bonne résistance à la compression et qui rend inutile la taille de la pierre.

### Ciments courants

La première étape consiste à la formation d'un clinker par cuisson à haute température ( $\approx 1450^{\circ}C$ ) d'un mélange de 80 % de calcaire et 20 % d'argile environ, suivie d'une trempe. Le clinker<sup>1</sup> est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium. On obtient alors le ciment Portland par cobroyage du clinker et du gypse.

---

1. Mot d'origine anglaise signifiant mâchefer, scories vitreuses.

L'analyse chimique d'un clinker de ciment Portland révèle les teneurs massiques moyennes suivantes exprimées en oxydes équivalents : (Pour plus de détails voir [4, p.57])

$SiO_2$	19-25%
$Al_2O_3$	2-9%
$CaO$	62-67%
$Fe_2O_3$	1-5%
$MgO$	0-3%
$SO_3$	1-3%
$K_2O$	0,6%
$Na_2O$	0,2%

Les éléments sont combinés pour former à plus de 90 % les constituants suivants<sup>2</sup> :

$C_3S$ (= silicate tricalcique = alite)	60 à 65%
$C_2S$ (= silicate dicalcique = bélite)	20 à 25%
$C_3A$ (= aluminate tricalcique = célite)	4 à 12%
$C_4AF$ (alumino-ferrite tricalcique)	1-5%

L'industrie produit de nombreux types de ciments. Leur dénomination tient compte de leur teneur en clinker et de la nature des ajouts (CEM I, CEM II, ...) mais également de leurs propriétés mécaniques des pâtes qu'ils permettent d'obtenir (résistance à la compression après 28 jours). Pour une application industrielle, un ciment est rarement utilisé seul. Le mélange du ciment avec du sable est appelé **mortier** et le mélange de ce mortier avec des granulats est appelé **béton**.

De nos jours, la recherche scientifique a pris une place importante dans l'élaboration de nouveaux produits [2]. Elle participe notamment à l'élaboration de bétons appropriés aux besoins spécifiques des clients et à l'amélioration de l'outil de production. Ces améliorations passent notamment par une meilleure connaissance des matériaux et ceci à des échelles de plus en plus fines. Ainsi, l'amélioration de l'empilement granulaire est notamment à l'origine de la formation de bétons à hautes et ultra-hautes performances<sup>3</sup>, de même que l'amélioration des additifs organiques est à l'origine de la création de bétons dits "autoplaçants"<sup>4</sup>.

## 1.2 Réaction d'hydratation : aspects cinétiques et prise

Les ciments sont des matériaux dit "hydrauliques", c'est à dire qu'ils durcissent sous l'action de l'eau. Ils conduisent en présence d'eau à la formation d'hydrates et le tout s'organise en structure mécaniquement résistante. L'**hydratation** est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau. Lors de l'étape initiale appelée **gâchage**, l'eau et les grains d'anhydre sont mis en contact. On obtient alors une pâte formée des grains dispersés dans la phase

2. Dans la suite nous utiliserons la notation cimentière :  $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ ,  $H = H_2O$ .

3. Bétons à porosité réduite dont la résistance à la compression peut être supérieure à 100 MPa.

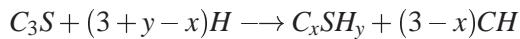
4. Bétons dont la fluidité permet une mise en place sous action de la gravité uniquement.

aqueuse. Les méthodes usuelles de suivi de l'hydratation que sont la calorimétrie<sup>5</sup> et la conductimétrie<sup>6</sup> mettent en évidence les différentes étapes de l'hydratation [5, p.151].

Pour le  $C_3S$ , ces étapes sont les suivantes :

1. Pendant la période de gâchage a lieu le passage en solution des ions, principalement  $Ca^{2+}$  et  $SiO_4^{4-}$  (plus ou moins protonée). Cette **dissolution** est très rapide et exothermique. La solution devient sursaturée par rapport aux C-S-H.
2. À partir de ce moment, des **silicates de calcium hydraté** (C-S-H) commencent à se former.
3. Puis vient la **période d'induction**, qui est en fait une période de faible flux thermique. L'élévation rapide du pH associée à la teneur en calcium et en  $OH^-$  de l'eau de gâchage conduit à un contrôle de la réaction par la formation de C-S-H, ce qui ralentit la dissolution des du  $C_3S$ . La précipitation de C-S-H se poursuit lentement, la phase aqueuse devient sursaturée en portlandite ( $Ca(OH)_2$ ).
4. Au bout de quelques heures survient la précipitation en masse des hydrates, **période de prise (ou d'accélération)**. Le dégagement de chaleur associé à la formation des hydrates augmente. La formation rapide de **portlandite** ( $Ca(OH)_2$ ) accélère la dissolution du  $C_3S$  et donc la formation de C-S-H. Ceci se traduit par un pic exothermique. C'est à ce moment que la prise a lieu par formation d'un squelette cohésif. C'est le début de la période de **durcissement**.
5. Enfin, vient la période de **ralentissement**. Les grains se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse, ce qui ralentit la diffusion des espèces réactionnelles.

La réaction globale d'hydratation du  $C_3S$  peut alors s'écrire sous la forme [6] :



où  $x \in [0,5; 2]$ .

Le rapport massique eau/ciment (rapport e/c) tel que la réaction précédente soit complète est de 0,38 pour une pâte de ciment de type Portland [5, p.248]. Cette valeur correspond à une composition moyenne  $C_{1,7}SH_4$ . Toutefois, pour une pâte gâchée avec un rapport e/c inférieur à 0,4, il n'y aura pas assez d'eau pour remplir entièrement les pores du gel et les pores capillaires seront vides.

Le mécanisme de prise débute par la formation d'un réseau au **seuil de percolation** [7, 8]. Ensuite, le durcissement se poursuit avec la formation de nouveaux hydrates, ceci provoque des pontages entre les grains et le remplissage des espaces contenant initialement de l'eau.

La phase C-S-H formée au cours de l'hydratation est une phase faiblement cristallisée [5, p.124], d'où le terme qui lui est généralement attribué de **gel de C-S-H**.

---

5. mesure de la quantité de chaleur accompagnant une réaction chimique.

6. mesure caractérisant la quantité et la nature des charges mobiles dans le système.

## 1.3 Microstructure des hydrates

Le processus d'hydratation d'un ciment conduit à un matériau durci composé de plusieurs "phases" [9] de l'agencement desquelles résulte la structure et la texture de la pâte. Ces différentes "phases" peuvent être :

- des particules de ciment non hydraté ou partiellement hydraté ;
- la pâte de ciment, elle-même de microstructure complexe, contenant plusieurs types d'hydrates, de la portlandite et des pores ;
- des bulles d'air, qui constituent une sous-famille spécifique de pores.

Il existe une relation aujourd'hui bien comprise entre la microstructure des ciments et leurs propriétés mécaniques. Elle concerne l'influence néfaste des pores capillaires (porosité à l'échelle supérieure au micromètre) sur la résistance du matériau [10]. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons essentiellement à la structure de la pâte sur des échelles inférieures au micromètre. À cette échelle, nous pouvons nous limiter à la seule étude des phases C-S-H et portlandite ainsi qu'aux particules de ciment résiduel. C'est pourquoi les pâtes de ciment sont modélisées par des pâtes de  $C_3S$ . En effet, le  $C_3S$  est l'anhydre pur le plus représentatif de l'alite, la phase majoritaire du ciment Portland, son hydratation n'est contrôlée que par la croissance du silicate de calcium hydraté (C-S-H)

Taylor [5, p.124] rappelle les différents types de morphologies observées au MEB pour le gel de C-S-H :

- le type I, majoritaire aux jeunes âges, est constitué de fibres de  $2 \mu\text{m}$  au plus ;
- le type II a une morphologie en nid d'abeilles ;
- le type III, majoritaire aux temps longs, a une structure plus massive qui consiste en une agrégation de grains de  $300 \text{ nm}$  ;
- le type IV a encore moins de forme remarquable que le type précédent, il n'est observé que sur des pâtes vieillies.

Ces différents types semblent toutefois avoir la même structure sous-jacente à l'échelle nanométrique.

À l'heure actuelle, nous sommes encore incapables de décrire parfaitement les phases des pâtes de ciment, tant au niveau cristallographique que morphologique. Ceci est vrai en particulier pour le C-S-H, ce qui handicape toute description de la microstructure.

Nous allons présenter rapidement l'état des connaissances sur les acquis et les modèles de structures pour une pâte de  $C_3S$  durcie. Cette description concerne les hydrates C-S-H et portlandite tout d'abord au niveau atomique (description cristallographique) et texturale (agencement au sein du matériau).

Notons que la littérature parle indifféremment "des" C-S-H ou "du" C-S-H. Le pluriel est sans doute préférable pour ce matériau complexe et polymorphe.

### 1.3.1 Structure des C-S-H

La famille des C-S-H est formée d'une grande variété de silicates de calcium hydratés. Une des caractéristiques importantes qui différencie ces espèces est le rapport molaire entre la quantité de calcium et de silicium (**rapport C/S**). Dans une pâte de ciment ce rapport est compris entre 1,5 et 1,9 [5, p.209]. Pour des C-S-H de synthèse (C-S-H non formés à partir de ciment), il est compris entre 0,5 et 2 suivant les conditions de synthèse. Certains auteurs [5]) considèrent qu'il existe plusieurs "phases" C-S-H différencierées par leur rapport C/S. Que ce soient les C-S-H(I) et C-S-H(II) pour Taylor [5, p. 123] ou les C-S-H( $\alpha$ ) et C-S-H( $\beta$ ) pour Nonat [11]. Toutefois, leur différenciation dans une pâte de ciment n'a pas encore été démontrée.

Ce sont généralement les C-S-H de synthèse qui sont utilisés pour les études au niveau atomique. La tobermorite est généralement considérée comme le modèle structural de ces C-S-H. Ce modèle structural a été décrit par Hamid [12] comme des feuillets constitués par une ossature d'un double plan d'octaèdres de calcium liés entre eux par leurs arêtes avec, greffés sur chaque face, des chaînes de tétraèdres silicatés de longueurs variables. Des molécules d'eau séparent ces feuillets. Les C-S-H sont alors modélisés par une structure en **feuillets** apparentés à ceux de la tobermorite, mais avec de nombreuses imperfections et irrégularités, ce qui en fait presque une structure amorphe [13] (figure 1.1).

La succession de ces feuillets forme un cristallite de forme lamellaire. Cette structure est mise en évidence par microscopie électronique à transmission sur des C-S-H de synthèse (voir figure 1.2). Une étude par AFM a permis de montrer que les dimensions de ces lamelles sont environ de 50\*50\*6 nm [14]. De nombreux travaux ont été menés en spectroscopie RMN, spécialement de  $^{29}Si$  [15, 16]. Ils mettent en évidence l'existence de différents environnements suivant la coordination des tétraèdres de silicium (la dénomination commune pour les différents sites est  $Q_n$ , où  $n$  est le nombre de liaisons avec un autre tétraèdre). Sur les spectres de RMN du  $^{29}Si$  de ciments hydratés, les pics  $Q_1$  et  $Q_2$  dominent ; leur intensité croît avec le taux d'hydratation. Ils sont associés à la présence de C-S-H. Ces résultats sont compatibles avec un modèle de structure des C-S-H qui consiste en des chaînes courtes de tétraèdres de  $SiO_4$ . Il est également montré par cette méthode que le taux de polymérisation<sup>7</sup> diminue avec le rapport C/S.

En ce qui concerne l'incorporation de fer dans la structure des C-S-H, Le Callonnet *et al.* ont étudié la signature magnétique de C-S-H de synthèse contenant du fer [18]. En plus de vérifier que ces C-S-H sont sous la forme de petites particules de taille nanométrique, ils ont montré que les ions ferriques ont un fort potentiel de substitution vis-à-vis des ions calcium. Nous verrons dans les chapitres suivants que cette information est capitale dans l'interprétation des résultats de RMN.

En ce qui concerne la structure des C-S-H des pâtes de ciment, la plupart des auteurs s'accordent sur les caractéristiques générales des entités élémentaires qui constituent cette phase. Les nanocristallites de forme lamellaire sont constitués de deux ou trois feuillets avec une étendue d'environ 5 nm comme le décrit le modèle de Feldman-Sereda (figure 1.5). Cependant, ces sili-

---

7. La longueur moyenne des chaînes =  $2(1 + Q_2/Q_1)$ .

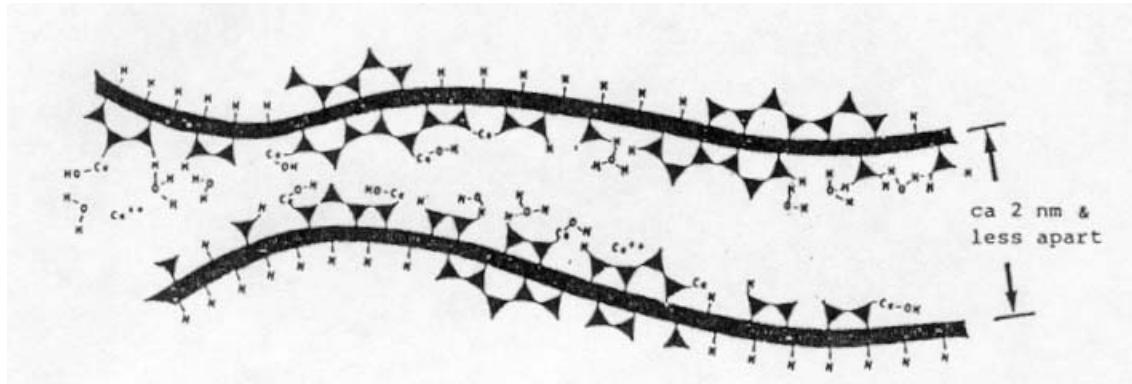


FIG. 1.1 – Modèle de feuillet de C-S-H d'après Ramachandran et al. [17]. Les bandes noires figurent les doubles plans d'octaèdres de calcium. Les triangles figurent les tétraèdres de silicium. On remarque les différentes liaisons protonées.

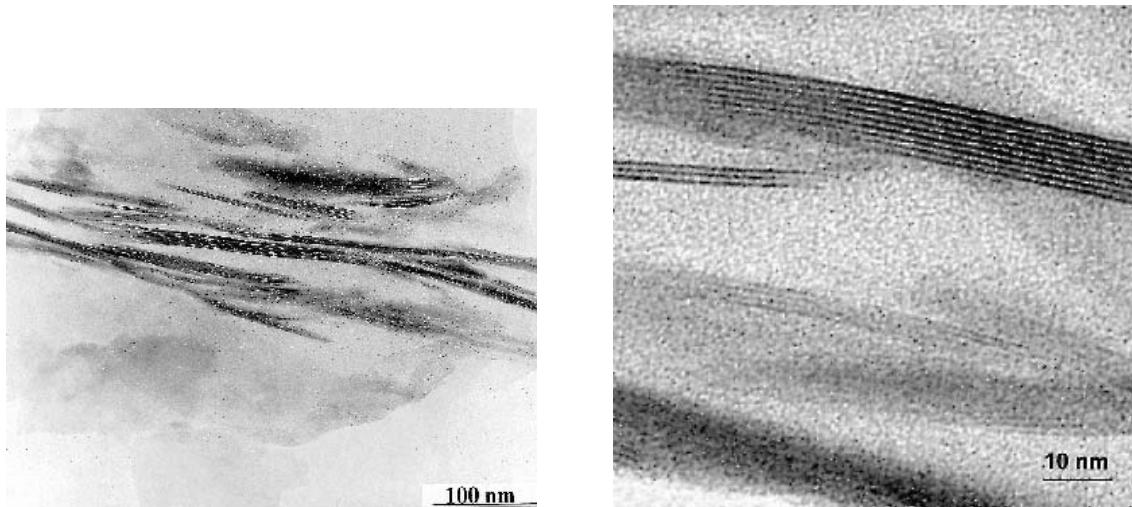


FIG. 1.2 – Image par microscope électronique à transmission de cristallites de C-S-H de synthèse (croissance en milieu dilué à 60°C). Cliché dû au CRMD-Orléans. On remarque la forme lamellaire des cristallites, association d'une dizaine de feuillets.

cates de calcium hydratés restent des corps mal définis et mal cristallisés. C'est pour cela que cette "phase" est souvent appelée "gel", en rapport avec son faible degré de cristallinité et le fait qu'elle est gorgée d'eau. L'espace interfeuillet peut être qualifié de première classe de porosité. Les autres classes de porosité vont naître de l'agencement des lamelles.

### 1.3.2 Microstructure et porosité de la pâte

Il résulte de l'organisation interne des pâtes de ciment que les surfaces spécifiques sont très importantes, de 200 à 1000  $m^2.g^{-1}$  suivant la technique employée pour la mesure et le mode de préparation de l'échantillon [13]. On distingue suivant la taille des pores qui les constituent trois classes de porosité [9, 19] :

1. les pores capillaires qui peuvent être vus comme un résidu de l'espace entre les grains d'anhydres, ont une taille de 10 nm à 10  $\mu\text{m}$  ;
2. les pores compris dans la pâte de ciment peu dense, dite *open-gel*, entre 0,5 et 10 nm ;
3. et enfin les pores compris dans la pâte de ciment dense, dite *dense-gel*, d'un diamètre inférieur à 0,5 nm.

Les pores capillaires ont une forme très irrégulière. Il existe également une autre classe, parfois confondue avec les pores capillaires. Ces pores de grande taille et de formes géométriques simples (triangle, ovoïde, ...) sont entourés d'un anneau de C-S-H et sont dénommés *hollow-shell* ou *Hadley grain* [20]. Il résultent d'un mécanisme d'hydratation qui laisse une "coquille" partiellement ou entièrement vide. Depuis leur découverte, de tels pores ont été observés dans de nombreuses pâtes de ciment [9, 21] et également dans des pâtes gâchées avec de la fumée de silice. Ils résultent dans ce dernier cas de l'espace laissé libre après consommation de grains de silice [22]. Les classes 2 et 3 constituent la nanoporosité.

Nous voyons au travers cet aperçu qu'une caractéristique du système poreux est l'étendue de la distribution en tailles, de quelques Angströms à quelques micromètres. De plus, les caractérisations texturales réalisées par les techniques usuelles (porosimétrie mercure, adsorption de gaz, diffusion aux petits angles, ...) montrent une grande dispersion des résultats de porosité et de surface spécifique.

On trouve dans la littérature différents modèles de microstructures. Le modèle de Feldman-Sereda est généralement admis pour décrire la porosité à l'échelle nanométrique : les cristallites de C-S-H en lamelle, décrits au paragraphe 1.3.1, constituent les "briques élémentaires" dont l'empiement provoque l'apparition des pores les plus petits (figure 1.5).

Pour les échelles supérieures, beaucoup de modèles proposent l'existence de deux gels de C-S-H distincts, avec des densités et des temps d'apparition au cours de l'hydratation différents. La dénomination courante de ces deux gels sont *inner* et *outer products* [5, p.124]. L'*inner product* d'apparence massive et presque sans structure est formé *in situ* sur les grains de ciment alors que l'*outer product* sous forme de colonnes ou de fibres radiales à la surface des grains est formé dans l'espace rempli d'eau. Halperin remplace cette dénomination par *open-gel* et *dense-gel* [19].

Gartner [23] propose un modèle en gerbe de blé (*sheaf-of-wheat morphology*) qui rend compte de la croissance des hydrates à partir d'un anhydre à faible taux C/S obtenu par ajout de fumée de silice. Ce modèle sert à l'étude de la croissance de C-S-H en forme d'aiguille à partir des grains de silice.

Plus récemment, Jennings [13, 24] a publié un modèle qui est une représentation simplifiée de la microstructure du gel de C-S-H entre 1 et 100 nm. Le but de ce modèle est d'unifier et de rendre cohérentes les mesures de surfaces spécifiques obtenues par différentes méthodes, notamment l'adsorption d'eau et d'azote. En effet, les valeurs de la littérature s'étaient de  $200$  à  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les unités de bases de ce modèle sont représentées par des sphères uniformes de 2 nm de rayon et de  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  de surface spécifique. Elles résultent de l'agrégation de cristallites de C-S-H.

Ces sphères s'agrègent pour former des entités plus volumineuses. L'idée essentielle est qu'une pâte vieillie est constituée de deux sortes de C-S-H, les C-S-H de haute et basse densité (resp. *HD* et *LD C-S-H*), résultats de deux possibilités de flocculation : les *LD C-S-H* sont formés essentiellement aux jeunes âges, alors que les *HD C-S-H* prédominent dans les derniers stades d'évolution. La représentation schématique de ces deux structures est donnée en figure 1.3. Les différences de mesures de surface spécifique proviendraient alors du fait que les méthodes par intrusion ne "voient" pas la même porosité (elles n'ont pas la même accessibilité suivant le type de C-S-H).

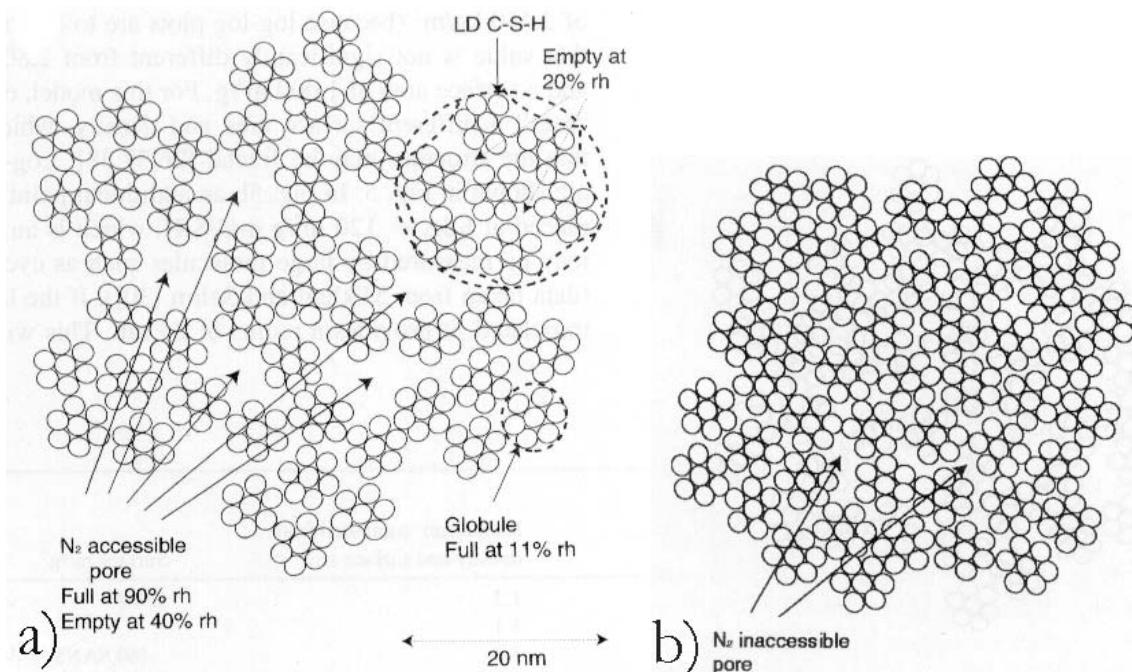


FIG. 1.3 – Schémas de microstructure d'après Jennings [13]. L'aggrégation des particules de C-S-H de quelques nanomètres et de surface spécifique élevée s'effectue de deux façons et forme a) un LD C-S-H et b) un HD C-S-H. L'accès vis-à-vis de l'adsorption de  $N_2$  n'est pas la même.

En conclusion nous pouvons résumer les modèles de microstructure du gel de C-S-H par les schémas proposés par Daimon [25]. Le gel est modélisé par des particules dont la structure interne

est celle décrite par Feldman et Sereda. À ces particules sont associés trois types de porosité (figure 1.4) :

- les pores intracristallites (espaces inter-feuillets), espaces de quelques Angströms de largeur situés à l'intérieur des particules de gel ( $r \leq 0,6 \text{ nm}$ ).
- les pores intercristallites (espaces inter-lamellaires) situés entre les lamelles de C-S-H ( $0,6 \leq r \leq 1,6 \text{ nm}$ );
- les pores interparticulaires ( $1,6 \leq r \leq 100 \text{ nm}$ )

Ces pores ont tendance à avoir des voies d'entrées étroites. Les pores supérieurs à  $100 \text{ nm}$  sont regroupés sous le nom de macropores<sup>8</sup>.

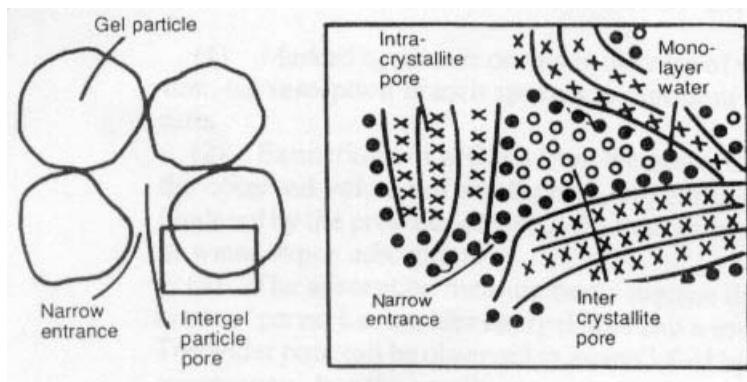


FIG. 1.4 – Modèle simplifié de porosité du gel de C-S-H d'après Daimon [25].

En ce qui concerne la portlandite, certains auteurs considèrent qu'elle croît dans les espaces remplis par l'eau, à partir de relativement peu de centres de germination : dans les conditions normales, la solubilité élevée de la portlandite fait que la germination a lieu loin des surfaces ; cette phase est décrite comme étant constituée soit de massifs isolés de quelques dizaines de micromètres [5, p.123],[26, 9], soit de petits cristaux imbriqués dans le réseau de C-S-H [13, 25].

### 1.3.3 Ensemble des espèces protonées

L'eau est un constituant à part entière de la microstructure, c'est pour cela que les protons, présents dans les molécules d'eau, sont des noyaux privilégiés en RMN. Si l'eau est essentielle à la formation du matériau (hydratation), elle le reste dans une pâte mature : elle appartient à la structure du gel. Pour illustrer ceci nous pouvons citer l'exemple de la transformation de la tobermorite d'espace interfeuillet de  $1,4 \text{ nm}$  à la tobermorite à  $1,1 \text{ nm}$  par évaporation des molécules d'eau. Il existe plusieurs types de classifications qui sont établies soit sur une description structurale soit sur des données expérimentales.

8. Conventionnellement, les pores sont dénommés (notation IUPAC): macropore si leur rayon,  $r$ , est supérieur à  $25 \text{ nm}$ ; mésopore si  $r \in [1,5-25 \text{ nm}]$ ; micropore si  $r \leq 1,5 \text{ nm}$ . Cette nomenclature n'est en général pas respectée.

Powers et Brownyard (1947) définissent trois types d'eau présents dans la structure, tel que le montre la figure 1.5 :

- L'eau de **constitution** qui représente l'eau intégrée ou combinée à la phase solide. Ceci comprend l'eau hydroxylique, les groupements *OH* faisant partie de la structure des hydrates, liés à des atomes de *Si* ou de *Ca*;
- L'eau **adsorbée**, liée à la surface des hydrates ;
- L'eau de **capillarité**. Cette eau est plus ou moins confinée suivant la taille du pore qui la contient.

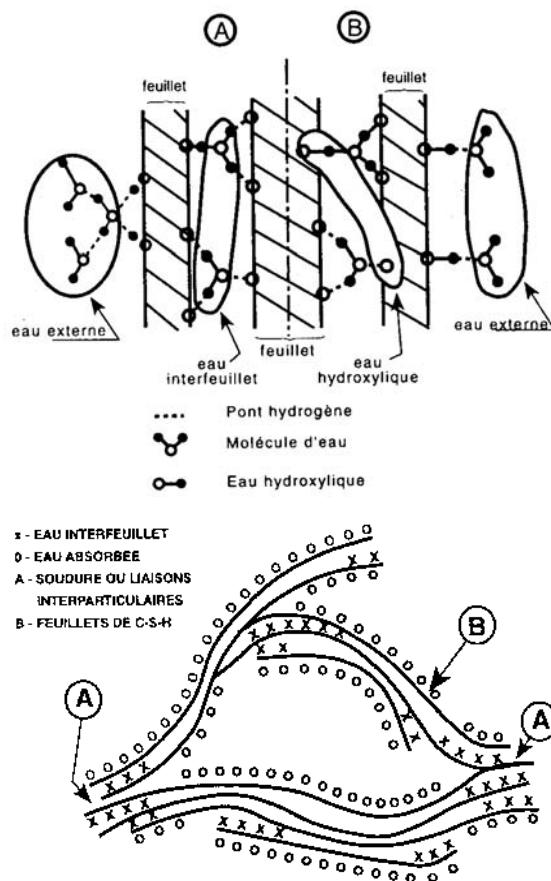


FIG. 1.5 – Schémas illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale et la microstructure du C-S-H d'après Sierra [27] (en haut) et le modèle Feldman et Sereda [28].

Il faut cependant noter que la distinction entre classes n'est pas très bien définie et même parfois purement fictive, tant il s'avère difficile de définir clairement des classes de pores dans une structure aussi complexe. Taylor [5, p.231] quant à lui, fait une distinction entre **eau évaporable** et **eau non-évaporable**. Cette dernière étant l'eau qui reste dans le matériau après un séchage suivant la méthode de *D-drying* (évaporation sous vide à très basse température). L'eau évaporable provient pour une part, des pores capillaires et pour l'autre part, des pores du gel. De même, il est courant de distinguer deux types d'eau sur des courbes d'analyse thermique en considérant une

température seuil autour de 100 °C [4]. La perte d'eau en dessous de cette température correspond à l'évaporation d'eau libre, alors que la perte d'eau entre 100 et 200 °C correspondrait à l'eau liés des C-S-H.

### 1.3.4 Distribution fractale

Une pâte de ciment est donc très divisée et la surface des pores présente un caractère très rugueux et tortueux. Dans une telle structure, le concept de **géométrie fractale** se révèle donc utile. Ce concept est effectivement assez répandu pour la modélisation des systèmes poreux. Nous le retrouvons en particulier dans les publications concernant la géophysique [29, 30, 31].

D'après la définition originelle de Mandelbrot [32], le terme "fractale" désigne une description appliquée aux surfaces [33] mais depuis, sa définition s'est étendue.

Un objet fractal est une forme géométrique irrégulière qui comporte une invariance d'échelle et donc pour laquelle on ne peut définir une longueur caractéristique : la structure du milieu à une échelle donnée est identique à sa structure à une échelle inférieure pour autant que l'on applique à la structure observée à l'échelle de référence une opération de dilatation. Une surface peut alors dévoiler plusieurs degrés de **convolution**<sup>9</sup> à partir du moment où cette convolution est la même à toutes les échelles.

Ce degré de convolution est exprimé en terme de **dimension fractale**  $D_f$  (pas forcément entière) qui caractérise ce niveau d'irrégularité. Dans une telle structure, il existe alors une relation de type :

$$N_i = \frac{C}{r_i^{D_f}} \quad (1.1)$$

où  $C$  est une constante et  $N_i$  est le nombre d'objets de taille  $r_i$ .

Quand un solide a une surface fractale, il est intéressant de relier les grandeurs du système à cette loi d'échelle [34] :

- si la masse et la surface suivent la même loi, nous pouvons définir un **fractal de masse**, réseau ou amas dont la surface est fractale ;
- si l'espace poreux et la surface suivent la même loi, nous pouvons définir un **fractal de pore**, objets denses dans lesquels il existe une distribution de pores de structure fractale ;
- si seule la surface suit une loi fractale, nous pouvons définir un **fractal de surface**, objet dense avec une surface fractale.

Nous pouvons voir sur la figure 1.6 un exemple classique de distribution fractale de pores. Cette structure sert notamment de modèle dans l'étude de la porosité des sols [35].

Voici les étapes de la construction de ce modèle [31]. Considérons un cube dont les arêtes sont de longueur  $R$ , l'"initiateur". Divisons ce cube en  $m^3$  cubes de dimension  $R/3$  et enlevons un nombre donné de ces cubes. Cette première étape forme une structure de  $N(m)$  cubes qui définit

---

9. Fait d'être roulé sur soi-même ou autour de quelque chose [Petit Robert 1973].

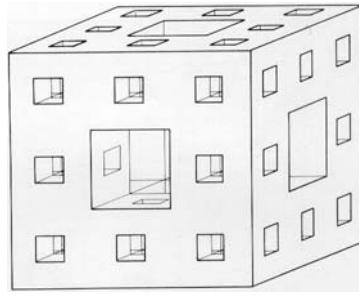


FIG. 1.6 – Éponge de Menger. Le cube d’arête 1 est coupé en chacune de ses faces par une section carrée de côté 1/3. La construction, répétée de façon auto invariant, conduit à la formation d’un fractal de dimension 2,77.

le "générateur". Chacun des sous-cubes est remplacé par une version réduite du générateur. Après  $k$  itérations de la procédure, le nombre total de cubes de taille  $r_k = R/m^k$  restant dans la structure est :

$$N_k = N_1^k$$

En identifiant les deux expressions de  $k$  d’après les deux formules précédentes, on obtient :

$$N_k = \left( \frac{R}{r_k} \right)^{\ln(N_1)/\ln(m)}$$

Soit  $D_m$  tel que :

$$D_m = \ln(N_1)/\ln(m)$$

on démontre ainsi qu’il existe la relation caractéristique des fractals :

$$N_k \propto r_k^{-D_m} \quad (1.2)$$

Le volume  $V_n$  de la structure obtenue après  $n$  étapes de construction peut être exprimé par :

$$V_n = N_n \cdot v_n$$

où  $v_n$  est le volume des carrés à l’ordre  $n$ , d’arête  $r_n$ .

Alors,

$$V_n \propto r_n^{-D_m} \cdot r_n^3 \quad (1.3)$$

D’où,

$$V_n \propto r_n^{3-D_m} \quad (1.4)$$

Dans les cas où  $n \gg 1$ , ou  $r_n \ll R$ ,  $V_n$  tend vers une fonction continue  $V(r)$ , dont on peut définir la dérivée :

$$\frac{dV_n}{dr} \propto r^{2-D_m} \quad (1.5)$$

L'expression du volume poreux  $V_p$  étant  $V_p(r) = R^3 - V(r)$ ,

$$\frac{dV_p}{dr} \propto r^{2-D_m} \quad (1.6)$$

Grâce à cette méthode de construction, Mandelbrot [36] obtient des modèles fractals plus ou moins denses dont les limites de dimension vont de trois à un lorsque  $m$  tend vers l'infini.

La figure 1.6 correspond à la construction décrite ici après deux itérations avec  $m$  égal à trois. La soustraction des cubes consiste à enlever le cube au centre de chaque face et celui de centre. La dimension fractale est alors de :

$$D_m = \ln(20)/\ln(3) = 2,77$$

Le caractère fractal du (des) système(s) poreux des pâtes de ciments comporte des différences avec le modèle mathématique [9, 37] :

- les limites d'un objet réel ne peuvent pas être auto-similaires dans une gamme infinie d'échelles ;
- les objets réels qui possèdent une certaine invariance d'échelle n'obéissent pas à une règle de construction déterministe stricte. Ils possèdent un certain désordre. La modélisation fractale n'est alors valable qu'en moyenne.

Néanmoins, les études faites sur les ciments hydratés montrent que les pores ont un caractère fractal sur une gamme d'échelle suffisante : la littérature rend compte du caractère fractal du gel des pâtes de ciment sur l'ensemble de la gamme d'échelle entre 0,06 et 1  $\mu\text{m}$ .

Diamond [9] montre à travers l'étude de pâtes par MEB que les surfaces des pores capillaires sont fractales. Pour des tailles de pores comprises entre 0,25 et 15  $\mu\text{m}$ , il existe deux régimes correspondant respectivement à des dimensions 2,1 et 2,3.

D'autres mesures réalisées en porosimétrie mercure et en MET ne donnent qu'une seule surface fractale de dimension fractale comprise entre 2,4 et 3.

Les études réalisées en SAXS montrent deux régimes fractals suivant l'échelle observée : Maggion [37] et Winslow [38] observent un fractal de masse entre 0,01 et 4,5 nm (dimension allant de 1,9 à 2) et un fractal de surface entre 4,5 et 30 nm (dimension autour de 2,8).

La même technique appliquée sur du C-S-H de synthèse montre la présence d'un fractal de masse de dimension 2,2. Winslow qui a suivi l'évolution du matériau avec le degré de séchage montre de plus, que ces deux espèces fractales peuvent être modifiées.

Le modèle microstructural de Jennings [13] lui permet de prédire une dimension fractale de masse égale à 2,73 et une dimension fractale de surface égale à 2,74. La transition entre ces deux structures se fait à une échelle d'environ 20 nm.

Même si les résultats semblent quelque peu dispersés, ils confirment l'intérêt d'une telle description et ils traduisent un arrangement sur plusieurs échelles du système poreux.

## 1.4 Méthodes d'analyse de la microstructure

### 1.4.1 Techniques précédemment utilisées

Il existe de nombreuses techniques d'étude de la microstructure et plus spécialement d'étude de la porosité. En général, elles sont indirectes et l'interprétation des données qu'elles fournissent intègrent des hypothèses et des modèles. Étant donné la complexité du matériau cimentaire et l'aspect indirect de ces techniques, il s'avère important de comparer leurs résultats. Leur application peut également être limitée soit par leur aspect pratique (préparation d'échantillon, ...) soit par le caractère intrinsèque (échelle pas assez fine, ...).

#### Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette technique est basée sur le fait que les liquides non mouillants ne rentreront dans les pores d'un matériau que sous pression. La loi de Washburn (équation 1.7) traduit ce phénomène dans l'hypothèse de pores sphériques.

$$R = -2 \frac{\gamma \cos \theta}{P} \quad (1.7)$$

où  $R$  est le rayon du pore,  $\gamma = 0,48 \text{ N.m}^{-1}$  est la tension de surface,  $\theta \in [135^\circ; 142^\circ]$  est l'angle de mouillage et  $P$  est la pression exercée sur le liquide.

En appliquant une pression croissante sur du mercure, liquide non mouillant vis-à-vis de la pâte de ciment, et en mesurant le volume introduit, on peut déduire de l'équation 1.7 la distribution de taille de pores.

Bien que très usuelle, l'application de cette technique sur les pâtes de ciment comporte de nombreuses limitations. Tout d'abord, elle est appliquée sur des échantillons séchés afin de vider les pores, ce qui risque de modifier la structure de la pâte. De plus, la pression maximum applicable au mercure avant sa solidification (400 MPa) place la limite inférieure des pores détectables à quelques dizaines d'Angström. Les fortes pressions risquent de conduire à des fractures locales, donc de rendre la porosité plus grossière.

De plus sa validité est contestée par Diamond [39]. En effet, les hypothèses généralement énoncées concernant la forme des pores et leur accessibilité ne semblent pas remplies dans de tels systèmes. Cela introduit une erreur systématique sur tout le volume poreux : plutôt qu'à une taille de pore chaque portion de volume introduit est associée à l'ouverture la plus large qui y donne accès. Toutefois, cette technique continue à être largement employée, le plus souvent à titre indicatif ou comme comparaison avec une autre technique [19].

#### Techniques d'imagerie

La meilleure technique est celle qui donne une image directe de la structure.

La technique la plus usuelle est la microscopie électronique à balayage (MEB). Là encore le problème de la préparation du matériau se pose. Notamment, l'échantillon doit être coupé et poli afin de présenter une surface plane. De plus, la plupart du temps la pâte doit être séchée, ce qui

risque de modifier la microstructure. De plus, l'interprétation en terme volumique de ces données en deux dimensions doit être prise avec de grandes précautions.

L'imagerie RMN peut en principe fournir une image en trois dimensions. Cette technique est fondée sur l'utilisation de gradients de champs magnétiques qui permettent une discrimination spatiale des différentes parties de l'échantillon. On peut alors obtenir une carte du liquide inclus dans la porosité du matériau. Cependant, à l'heure actuelle, la résolution de cette technique est supérieure au micromètre.

## Adsorption de gaz

Ces techniques sont basées sur le fait que la condensation est modifiée pour un gaz compris dans des pores et pour un gaz libre. Cette différence est due au interactions des molécules de ce gaz avec les atomes de la surface du solide. La mesure du volume de gaz ( $N_2$ ,  $H_2O$ , ...) adsorbé sur les parois des pores en fonction de la pression appliquée permet de tracer des isothermes.

Moyennant quelques hypothèses (nombre de couches adsorbées, ...) on peut évaluer la surface spécifique de la pâte (surface par unité de masse).

Cette technique permet d'atteindre de porosités fines, jusqu'à quelques Å[40, 41]. Cependant, elle nécessite une étape préalable de séchage qui peut être très longue (plusieurs semaines) et qui risque de détruire ou de modifier la microstructure. De plus, les résultats obtenus par différentes équipes montrent des variations importantes qui proviennent en partie des différences dans les conditions de préparation du matériau.

## Diffusion aux petits angles

Ces techniques consistent en l'analyse de l'intensité d'une radiation diffusée par le matériau. Les techniques de diffusion aux petits angles utilisent soit un rayonnement de neutrons (SANS) soit un rayonnement de rayons X (SAXS).

La figure de diffusion donne des informations statistiques sur l'ensemble d'objets diffusants. Les interprétations des données expérimentales nécessitent un modèle. Ces techniques sont non destructives et ne nécessitent pas d'étape de séchage [42].

L'applicabilité de ces techniques aux pâtes de ciments a été montrée par Häussler et al [43]. Maggion [37] tire des mesures par SAXS la rugosité des interfaces solide/liquide (dimension fractale de surface) et la corrélation de position entre les grains de matière (dimension fractale de masse). D'après Winslow [44], le SAXS permet de sonder des échelles plus petites que le SANS : les valeur de surfaces spécifiques obtenues par SAXS sont proches des valeurs obtenues par RMN ou par adsorption d'eau, alors que celles obtenues par SANS sont proches des résultats d'adsorption d'azote.

### 1.4.2 Relaxation RMN dans les matériaux poreux

L'apport de la relaxation RMN à l'étude des matériaux poreux est établi sur l'observation de la vitesse de relaxation, c'est-à-dire le retour à l'équilibre après perturbation de l'aimantation, d'un fluide inséré dans les espaces libres du matériau. Ce fluide, généralement de l'eau, compris dans un pore aura un temps de relaxation plus petit, son aimantation relaxera plus rapidement que dans un milieu non-confiné.

**Dans le cas où le matériau comporte plusieurs classes de pores, il existe une distribution de temps de relaxation** qui peut être extraite des courbes de relaxation de l'aimantation. Ici encore les protons des molécules de solvant, l'eau, seront des noyaux privilégiés car tous présentent un moment magnétique nucléaire.

Cette méthode a été abondamment validée sur des matériaux modèles tels que les verres poreux de silice. Ainsi Korb et al. [45] ont développé une théorie qui exprime les effets de topologie et de surface sur la relaxation nucléaire, effets qu'ils ont pu valider par des mesures sur des silices à porosité calibrée. De même, Gallegos et Smith [46], après avoir synthétisé par procédés sol-gel des verres inorganiques et des céramiques, ont obtenu une bonne concordance entre les mesures par RMN et des mesures plus macroscopiques (BET, porosimétrie mercure, etc).

De nombreuses études par relaxation magnétique nucléaire ont également été menées sur les bétons et les ciments. Le fluide utilisé est généralement l'eau, introduite au moment du gâchage. Dans ce cas, le noyau sur lequel se fait la mesure, le proton, est présent sous les trois formes définies par Powers et Brownyard (voir 1.3.3). Halperin [19, 47] considère que le domaine de validité des mesures de relaxation est de 1 nm à 100  $\mu\text{m}$  et utilise cette " technique rapide et non-destructive " pour suivre *in-situ* l'évolution de la distribution de taille de pores entre 2,5 nm et 200 nm. Pintar [48] a étudié quant à lui la prise du ciment de façon plus générale dans du ciment blanc<sup>10</sup> : apparition des différentes espèces d'hydrates et développement de la porosité. Korb et al. [49, 50] ont étudié la dynamique moléculaire dans les milieux confinés. Ils ont également développé un modèle de relaxation dans le cas où les interactions entre les protons et les impuretés paramagnétiques ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ...) dominent [51, 49]. Dans le cadre d'une étude sur la microstructure de pâtes de  $C_3S$  hydraté, Maggion [37] a mesuré des surfaces spécifiques à partir de la relaxation du deutérium au cours de l'hydratation et du vieillissement de la pâte.

## 1.5 Conclusion

Ce tour d'horizon nous a permis de voir que les matériaux cimentaires sont des systèmes complexes, à la fois multi-phasés et multi-échelles. Le centre d'intérêt du travail présenté ici étant la microstructure de ces systèmes, les pâtes de  $C_3S$  seront nos pâtes modèles: les études sur l'hydratation du  $C_3S$  ou sur des pâtes de ciments formées à partir de celui-ci apparaissent comme de

---

10. ciment de type Portland dont la teneur en oxyde de fer est très faible

bons intermédiaires entre les études réalisées sur des bétons "réels" (mélange ciment, sable, granulat) et celles réalisées sur des matériaux "modèles" (C-S-H de synthèse). Avec les pâtes de GS nous disposons d'un matériau proche du matériau industriel mais simplifié dans son comportement chimique.

La microstructure et les propriétés mécaniques de la pâte sont principalement les conséquences de l'agencement d'une partie des produits d'hydratation, les C-S-H. La structure, mais plus encore la microstructure des C-S-H, sont à ce jour encore mal déterminées.

Cependant, la diversité des modèles et des résultats expérimentaux laisse entrevoir quelques grandes notions sur leur structure. Des feuillets de type tobermorite très désordonnée se regroupent pour former des unités de base, les nanocristallites de C-S-H. Ceux-ci s'agrègent sur quelques nanomètres pour former des lamelles. Ces lamelles s'agrègent elles-mêmes sur quelques dizaines de nanomètres. À chaque niveau d'agrégation on peut associer une famille de pores, accompagnée par un type d'eau (ou du moins un type de molécule protonée) : eau interfeuillet, eau interlamellaire, eau adsorbée, .... Le matériau final comporte donc plusieurs classes de porosité dont les dimensions vont du micromètre à l'angstrom. Toutefois, cette description reste trop imprécise et n'est pas quantitative.

Dans un tel système, la RMN du proton, et en particulier la relaxation, apparaît comme une technique privilégiée autour de laquelle va s'articuler notre travail. Nous avons vu en effet que cette technique a permis la description de systèmes dont la dimension des pores peuvent être de l'ordre du nanomètre : la description de la porosité est obtenue à travers l'observation des effets induits sur le liquide qui sature les pores, l'eau dans notre cas.

L'analyse fractale semble également une voie intéressante étant donné l'étendue de la gamme d'échelle sur laquelle se développe la porosité et les liens envisagés entre ces différentes échelles.

## Chapitre 2

# Mode opératoire et méthodes expérimentales

*Les pâtes modèles de ciment sont des pâtes de C<sub>3</sub>S contenant plus ou moins d'impuretés paramagnétiques. L'optimisation des paramètres d'acquisition des spectres RMN ainsi que l'utilisation de la rotation à l'angle magique permettent de mettre en évidence cinq espèces chimiques : deux espèces SiOH, une espèce HOH et deux espèces CaOH. La première espèce CaOH est incluse dans la structure des C-S-H, la deuxième, de temps de relaxation long, correspond à la portlandite. Les protons de type "HOH" sont en grande partie contenus dans des molécules d'eau évaporable. L'optimisation des paramètres d'acquisition des courbes de relaxation RMN et leur décomposition en une somme d'exponentielles permet de mettre en évidence cinq familles de temps de relaxation longitudinaux. La validité de la décomposition est donnée par une comparaison entre deux méthodes différentes : une méthode par approximations successives et une méthode par inversion de Laplace-Padé. Des mesures par analyse thermique couplées à une quantification par diffraction des rayons X permettent la mesure du degré d'avancement de la réaction d'hydratation. La mesure des vitesses de transmission d'ondes ultrasonores transverses et longitudinales permet de suivre l'évolution des modules d'élasticité au cours de la prise.*

Ce chapitre présente à la fois les matériaux que nous utiliserons et les méthodes qui seront mises en œuvre dans la suite de ce travail, la principale étant la RMN du proton. Pour chaque méthode seront rappelés les principes de mesures ainsi que les paramètres d'acquisition les plus importants.

Ce sera l'occasion de présenter nos premiers résultats de spectroscopie RMN. Cette technique revêt un double intérêt. Elle est à la fois une source d'informations sur l'environnement local des différentes espèces protonées présentes dans le matériau, mais c'est aussi la première étape dans l'obtention d'une courbe de relaxation RMN.

Le cœur de notre étude est basée sur l'analyse des temps de relaxation longitudinaux,  $T_1$ . Nous avons vu dans le chapitre précédent (voir paragraphe 1.4.2) l'intérêt et l'apport de cette technique pour l'étude des matériaux poreux en général et cimentaires en particulier.

Nous commencerons par définir ce que représentent physiquement ces grandeurs. Ensuite, nous décrirons les méthodes de mesure des courbes de relaxation et la façon d'obtenir les points expérimentaux. Enfin, nous décrirons les méthodes de traitement de ces données ainsi que le niveau de crédibilité des résultats finaux, les distributions de temps de relaxation. Les deux derniers points nous permettront d'optimiser les conditions de mesure.

Nous développerons ici l'aspect pratique plutôt que théorique. Le but est de rappeler les principes, les bases et le vocabulaire nécessaires à la compréhension des résultats. En ce qui concerne la RMN, on trouvera plus de précisions dans les références [52, 53, 54] et dans l'annexe B.

## 2.1 Préparation des échantillons

### 2.1.1 Anhydres et additifs utilisés

Nous avons utilisé lors de ces expériences deux types de  $C_3S$  dont les caractéristiques sont données en annexe A. Ces deux  $C_3S$  diffèrent essentiellement par la teneur en impuretés paramagnétiques qu'ils contiennent (oxyde de fer introduit lors de la synthèse). Dans ce qui suit, nous appellerons  $C_3S$ -a le produit contenant peu de fer (moins de 0,05 % en masse d'oxyde équivalente) et  $C_3S$ -b le produit contenant plus d'impuretés (0,7 % en masse d'oxyde).

Certaines formulations feront intervenir de la fumée de silice, billes de silice de  $0,15 \mu\text{m}$  de diamètre en moyenne.

### 2.1.2 Préparation des échantillons

La préparation d'un liant hydraulique nécessite de mélanger du ciment et de l'eau. Ce gâchage est réalisé dans un rapport masse d'eau sur masse de ciment (rapport e/c) contrôlé<sup>1</sup>.

Les pâtes ainsi obtenues sont coulées et gardées pendant 24 heures dans des tubes en plastique (diamètre : 1 cm, hauteur : 4,5 cm) que l'on ferme hermétiquement afin qu'il n'y ait pas de perte par

---

1. Les pâtes de ciment sont des mélanges dont les proportions des différents constituants sont telles que la prise et le durcissement sont possibles

évaporation. Dans les cas où le mélange est très fluide (e/c élevé ou présence de superplastifiant), ces tubes sont ensuite mis en rotation jusqu'à la prise pour limiter la sédimentation.

Les monolithes obtenus après durcissement sont ensuite stockés dans du lait de chaux (solution saturée en portlandite) dans des pilluliers fermés hermétiquement. Le lait de chaux permet à la fois de garder la pâte saturée en eau (ce qui est indispensable pour les méthodes d'étude que nous utiliserons dans la suite), sans dissoudre le calcium de la pâte. Les pilluliers sont fermés pour éviter :

1. la carbonatation de la portlandite suivant la réaction :  $CH + CO_2 \rightarrow CaCO_3$  (*calcite*), la quantité de portlandite est alors modifiée, ce qui introduit une erreur lors de la mesure de l'avancement d'hydratation ;
2. l'évaporation de l'eau pour conserver le porosité saturée.

Nous appellerons **temps de cure** la somme des durées durcissement et de stockage des échantillons avant analyse dans les conditions décrites ci-dessus. Les différents paramètres que nous ferons varier, outre le temps de cure, sont : i) le rapport eau /ciment, ii) la température de cure, iii) l'ajout de fumée de silice. Pour chaque paramètre on ne considère que des cas extrêmes, leur valeurs sont données dans le tableau 2.1.

paramètres	symbole	valeur
temps de cure		de la minute à l'année
rapport eau sur ciment	e/c	0,3 ; 0,5 ; 0,6 et 0,7
température de cure	T	6, 20, 45 et 80 °C
taux massique de fumée de silice	FS	0, 10 et 20 %

TAB. 2.1 – Valeurs des paramètres de cure

Les pâtes contenant de la fumée de silice sont fluidifiées à l'aide d'un superplastifiant : une solution à 41 % en masse de polysulfonate naphtalène. Les proportions sont telles que les mélanges contiennent 1 % en masse de superplastifiant.

Si aucune indication n'est donnée, les paramètres pris par défaut sont :  $e/c = 0,4$ ,  $T = 20^\circ C$ ,  $FS = 0$ .

Différents conditionnements sont utilisés suivant le type de la mesure effectuée. Pour des mesures par RMN statique<sup>2</sup> sur des pâtes durcies, on extrait des monolithes de petits fragments de la taille du diamètre du porte-échantillon (rotor), c'est-à-dire 4 mm. Pour les expériences de RMN statique *in-situ*, on coule directement le ciment dans le porte échantillon, après gâchage.

Pour la spectroscopie RMN en rotation à l'angle magique (MAS), les échantillons sont broyés dans un mortier. En effet, l'utilisation d'une poudre homogénéise le remplissage du rotor, ce qui facilite la rotation.

2. échantillon fixe pendant la mesure

Pour les mesures par diffraction des rayons X et par ATD/ATG on effectue un **blocage d'hydratation**, succession de rinçages à l'acétone et à l'éther sur des pâtes broyées. Ce traitement est destiné à extraire l'eau de gâchage résiduelle. Les échantillons peuvent alors être stockés dans un dessicateur sous vide contenant du gel de silice. Ceci permet de stabiliser l'état du système et donc de laisser du temps avant de réaliser l'analyse du matériau sans que celui-ci évolue, les mesures ne se faisant pas dans la foulée.

### 2.1.3 Préparation des C-S-H de synthèse

La synthèse consiste à faire réagir de la chaux ( $CaO$ ) avec de la silice finement divisée (acide silicique) le tout en milieu dilué avec une légère élévation de température.

On ajoute la chaux et la silice dans de l'eau dans un rapport massique eau sur solide égal à 20. La solution est placée dans une étuve à  $50^{\circ}C$  pendant 3 semaines sous agitation. La précipitation de C-S-H est suivie d'un séchage sous vide à  $35^{\circ}C$ , la poudre ainsi obtenue est ensuite conservée en présence de gel de silice.

## 2.2 Spectroscopie RMN

### 2.2.1 Principes

Des détails sur cette technique sont donnés en annexe B. Elle est basée sur l'observation dans le plan  $xOy$  du retour à l'équilibre de l'aimantation après une impulsion  $\pi/2$ . Ce retour est observé sous la forme d'une sinusoïde amortie, la FID, à partir de laquelle est obtenu le spectre par transformée de Fourier. Ce spectre est généralement de forme gaussienne ou lorentzienne. La position de sa fréquence centrale correspond à une transition des spins nucléaires et est appelée déplacement chimique. Il caractérise l'environnement local du noyau observé.

### 2.2.2 Acquisition des spectres

Avant de faire une acquisition spectroscopique, quelques paramètres importants doivent être optimisés : le temps de répétition (temps d'attente entre les impulsions), noté  $D_1$  ainsi que la durée de l'impulsion  $\pi/2$ .

Le délai  $D_1$  doit être suffisamment grand pour laisser le temps au système de spins de retourner à l'état d'équilibre avant l'impulsion suivante. Le critère généralement pris est

$$D_1 = 5 * T_1$$

où  $T_1$  est le temps de relaxation spin-réseau le plus long dans le matériau étudié, ce qui correspond au retour à l'équilibre de 99 % de l'aimantation longitudinale dans le cas d'un processus exponentiel.

Le choix de la valeur de ce paramètre repose donc sur la connaissance des temps de relaxation du noyau dans le matériau. Les temps de relaxation dans les C-S-H contenant des impuretés sont inférieurs à la seconde, quel que soit leur teneur en ions paramagnétiques.

Nous avons ensuite caractérisé la relaxation de la portlandite séchée à 120°C sous atmosphère d'azote pendant 2 heures. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une séquence de saturation, séquence qui est adaptée à la mesure de  $T_1$  long et aux  $T_2$  courts.

La courbe est décomposée par **ajustements successifs**<sup>3</sup> en une somme de deux exponentielles d'égale intensité et de temps de 2 et 9 s. Le premier temps peut être attribué à de l'eau résiduelle, le deuxième aux protons des cristaux de portlandite.

À partir de ces observations, nous avons choisi d'acquérir l'ensemble des spectres (statiques et MAS) avec un temps de répétition égale à 3 s. Cette valeur permet d'une part, d'éliminer le signal de la portlandite ( $\approx 5\%$  perdu par rapport à une acquisition faite avec un  $D_1$  de 60 s) tout en permettant l'étude des C-S-H et d'autre part, de garder des temps d'acquisition raisonnables.

Pendant la mesure, nous devons nous assurer que le pulse  $\pi/2$  irradie une gamme de fréquences suffisamment large pour obtenir le spectre entier. Cette condition est réalisée si  $1/t_{\pi/2}$  est très grand devant la demi-largeur du spectre.

En choisissant  $t_{\pi/2}$  autour de 5  $\mu$ s, on obtient une fenêtre spectrale de 200 kHz, ce qui est largement suffisant pour étudier des spectres d'une dizaine de kHz de largeur.

D'autres paramètres sont à vérifier. Il faut que le temps d'acquisition du signal de FID soit suffisamment long, de même il faut que le gain ne soit pas trop élevé afin d'éviter que la FID soit tronquée. Dans le cas contraire, nous voyons apparaître un phénomène d'apodisation du spectre : superposition du spectre et d'une sinusoïde amortie.

Sur la figure 2.1, nous présentons un spectre statique acquis dans les conditions précédentes. Ce spectre apparaît dissymétrique. Il existe une composante large qui représente environ 20 % du signal. Si l'on acquiert un spectre dans les mêmes conditions sur le rotor vide, on retrouve la même composante. C'est un signal dû aux protons de l'appareillage de mesure (autres que ceux compris dans le rotor) : le **signal de sonde**. L'intensité de ce signal n'est pas négligeable comme on peut le voir sur la figure 2.1, il faut donc le soustraire au signal total car il diminue la précision du spectre et donc la qualité des informations sur le matériau. Avant d'exploiter un spectre, que ce soit en statique ou en MAS, nous soustrairons donc systématiquement ce signal.

---

3. Cette méthode, appelée parfois textitcurve-peeling sera décrite dans la suite.

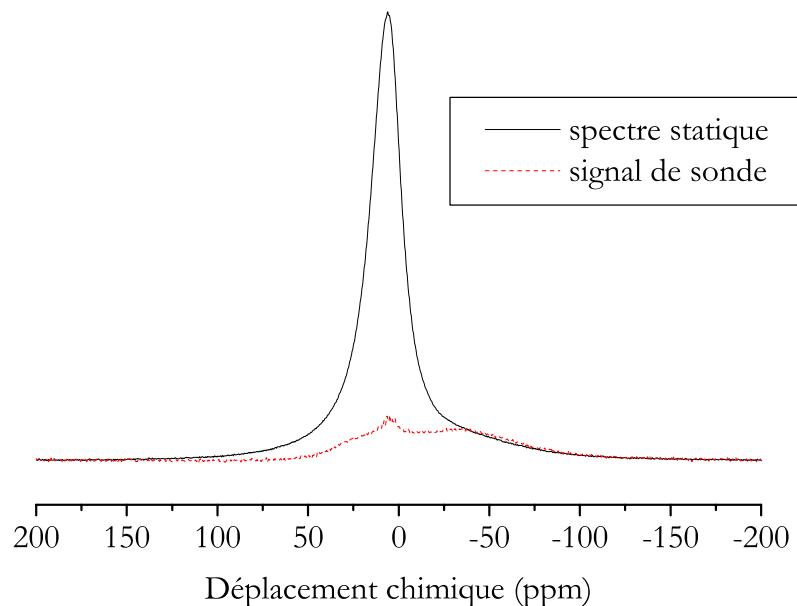


FIG. 2.1 – Superposition d'un spectre  $^1H$  statique obtenu par impulsion unique à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$  hydraté 3 mois et du signal de sonde mesuré dans les mêmes conditions sur le rotor vide.

### 2.2.3 Spectre proton d'une pâte de ciment

Le spectre statique à 500 MHz d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté est constitué d'un pic unique à environ 5 ppm, dont la largeur à mi-hauteur est d'une dizaine de kHz (voir figure 2.2). La réalisation d'un spectre MAS à 10 kHz permet de mettre en évidence au moins deux pics, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2-b. En réalité, comme le montre la figure 2.3, il est nécessaire de faire intervenir quatre raies pour simuler le spectre à 10 kHz :

1. le premier à 8 ppm ;
2. le deuxième relativement large (3,7 kHz) à 7,6 ppm ;
3. le troisième plus fin (2,2 kHz) à 5 ppm ;
4. le quatrième encore plus fin (1,8 kHz) à 1 ppm.

Seuls les deux derniers pics s'accompagnent de bandes de rotation (seules les bandes de premier ordre sont représentées sur la figure).

Nous pouvons confirmer cette décomposition grâce à une vitesse de rotation plus importante. Pour cela, nous avons recours à la spectroscopie haute vitesse, spectroscopie MAS pour laquelle la vitesse de rotation est de 30 kHz. L'intérêt est que d'une part, les pics ont tendance à s'affiner et que d'autre part les bandes de rotation sont éloignées de la base des raies centrales et d'intensité moindre. Les résultats sont présentés sur la figure 2.2. Le spectre haute vitesse peut être décomposé en quatre pics visibles sur la figure 2.4-c. Les positions sont les mêmes que pour le spectre à 10 kHz, les pics à 5 et à 7,6 ppm s'affinent. À cette vitesse, on met en évidence la présence du premier pic à 8 ppm.

espèce protonée	zone de déplacement chimique (ppm)
$SiO - H$	+16 à +5
$H - OH$	+6 à +3
$CaO - H$	+4 à -1

TAB. 2.2 – Déplacements chimiques du proton dans les différents environnements présents dans les ciments (tirés des travaux de Heidemann [55]).

Les valeurs des déplacements chimiques des phases protonées rencontrées dans les ciments sont rappelées dans le tableau 2.2 ; nous proposons d'attribuer les pics comme suit :

1. un pic centré à 8 ppm correspondant aux espèces  $SiO - H$  dont la liaison est de type solide, car la largeur de la raie est relativement importante ;
2. le pic centré à 7,5 ppm pourrait correspondre à une autre espèce  $SiO - H$  ou à de l'eau confinée ;
3. le pic centré à 5 ppm correspond à de l'eau ;
4. le pic centré à 1 ppm correspond aux liaisons  $CaO - H$ .

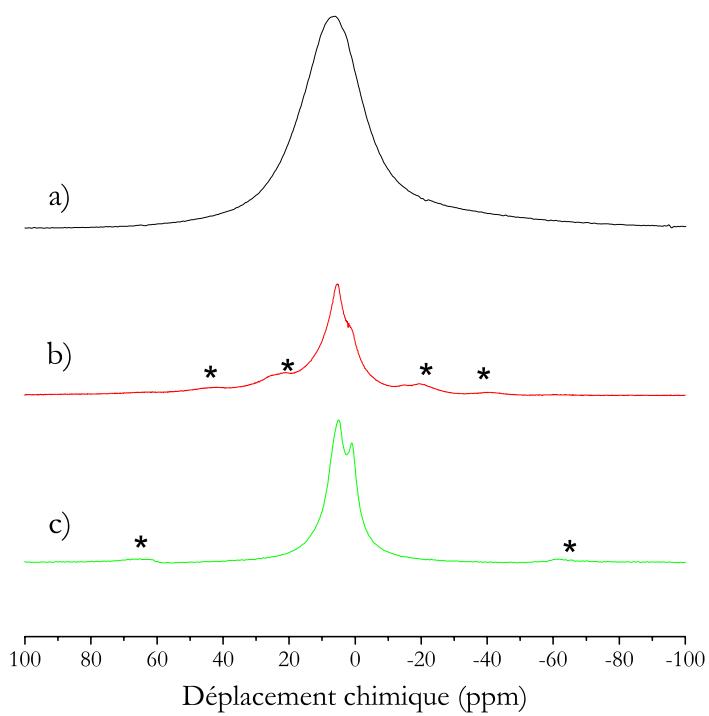


FIG. 2.2 – Spectres  $^1\text{H}$  a) statique et MAS, à b) 10 et c) 30 kHz, d'une pâte de  $\text{C}_3\text{S}\text{-}b$  hydraté, réalisés sur spectromètre 500 MHz. La rotation permet l'affinement des pics. Les pics marqués par \* sont des bandes de rotation.

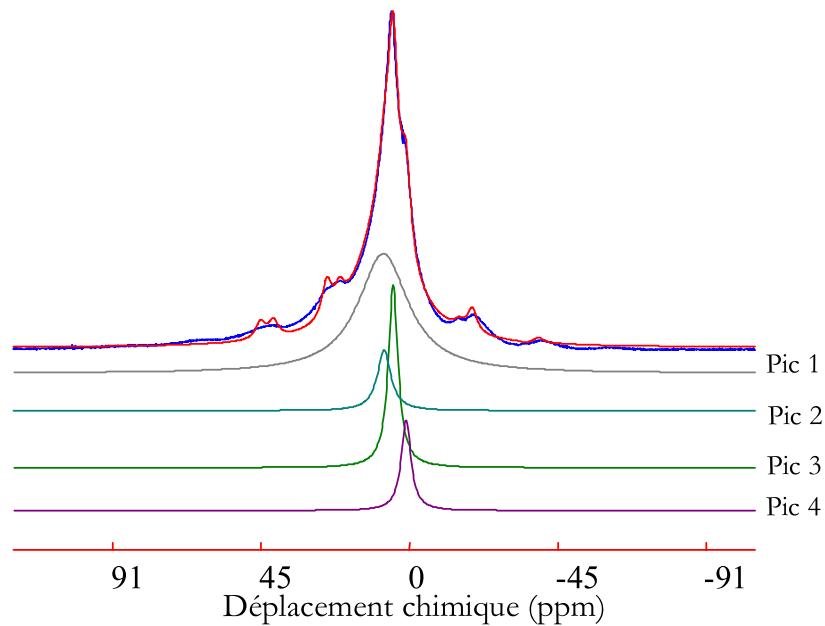


FIG. 2.3 – Décomposition en quatre raies du spectre  $^1\text{H}$  MAS d'une pâte de  $\text{C}_3\text{S}\text{-}b$  hydraté, réalisé sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation.

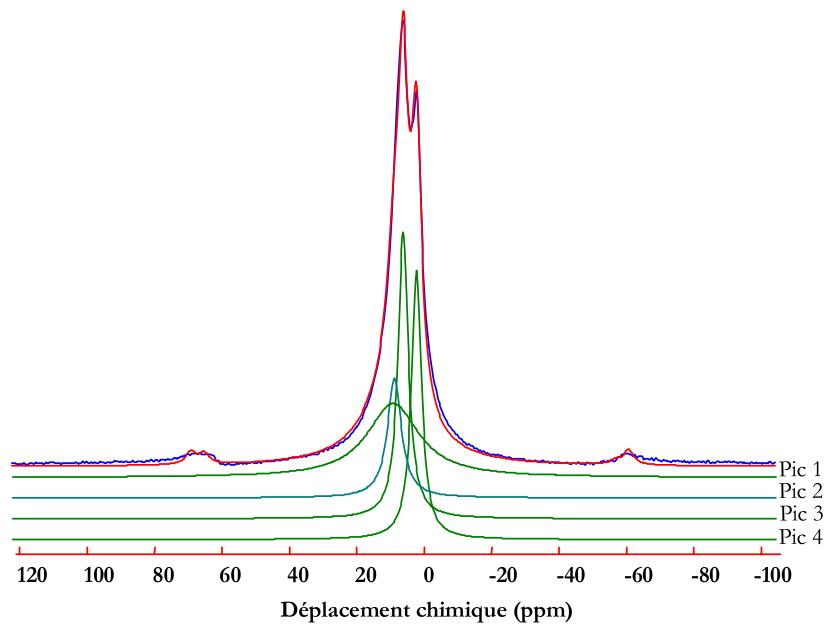


FIG. 2.4 – Décomposition en quatre raies du spectre  $^1\text{H}$  MAS haute vitesse d'une pâte de  $\text{C}_3\text{S}\text{-}b$  hydraté, réalisé sur spectromètre 500 MHz à 30 kHz de rotation.

Il reste cependant quelques points à éclaircir. Notamment, nous ne savons pas à quel(s) type(s) d'eau et de  $CaOH$  correspondent les pics à 5 et 1 ppm. Nous montrerons dans la suite comment au moins une partie de ce signal donne des informations sur la porosité.

### Attribution du pic à 5 ppm

Nous observons l'influence de différents modes de séchage appliqués sur la pâte de ciment (pâte de  $C_3S$ -b hydraté trois mois) :

- étuvage à  $45^{\circ}C$  pendant une semaine ;
- mise à l'équilibre avec une solution saturée de chlorure de lithium pendant deux semaines. À l'équilibre, le système est à 11 % d'humidité relative ;
- chauffage à  $120^{\circ}C$  en atmosphère sèche (azote) pendant deux heures.

Sur les spectres proton MAS obtenus sur ces échantillons (voir figure 2.5), l'amplitude du pic à 5 ppm diminue par rapport à l'échantillon d'origine. Cette diminution est d'autant plus marquée que le séchage est important. Le pic à 0,7 ppm devient alors prépondérant.

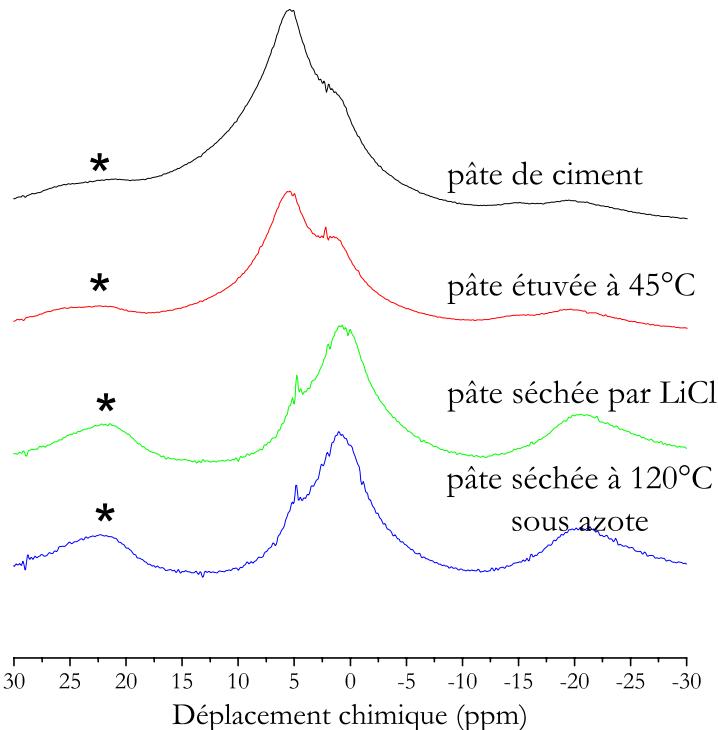


FIG. 2.5 – Spectres  $^1H$  MAS d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois ayant subi différents mode de séchage. Réalisés sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation. Les pics marqués par \* sont des bandes de rotation.

D'une part, cette variation confirme que le signal à 5 ppm correspond à de l'eau et d'autre part elle montre que cette eau est en grande partie l'"eau évaporable" ([5, p.231]), l'eau de la porosité

de la pâte.

### Attribution du pic à 1 ppm

Sur la figure 2.6 sont superposés les spectres proton MAS d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois et séchée, d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 5 mois avec 20 % de fumée de silice et également séchée, d'un C-S-H de synthèse ( $C/S=0,88$ ) et de portlandite séchée (chauffage à  $120^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous atmosphère d'azote).

La quantification par ATD/ATG montre que la pâte de  $C_3S$  hydraté avec fumée de silice contient moins de 10 % de portlandite par rapport à la masse sèche totale contre 35 % dans le cas d'une pâte sans fumée de silice.

Ces spectres mettent tous en évidence deux des pics que nous avons déjà mentionnés, le pic de l'eau à 5 ppm et le pic correspondant à la liaison  $\text{Ca} - \text{OH}$  à 1 ppm. Dans le cas du C-S-H, le pic à 1 ppm est relativement moins important. Dans le cas de la portlandite le pic majoritaire est le pic à 1 ppm dont la largeur s'est accrue (3,3 kHz au lieu de 1,8).

Nous pouvons donc en conclure que le pic à 5 ppm est bien relatif à l'espèce  $\text{CaO} - \text{H}$  et qu'il ne peut être possible de distinguer spectroscopiquement les  $\text{CaO} - \text{H}$  de la portlandite des  $\text{CaO} - \text{H}$  du C-S-H.

Le tableau 2.3 résume les caractéristiques des raies des différents spectres présentés ci-dessus.

Nous aurons par la suite à discuter de la dynamique des molécules observées : les molécules porteuses de protons. Or, nous avons vu qu'il existait plusieurs sites dans une pâte de ciment différenciables par leur déplacement chimique. Cependant, la présence de plusieurs types de liaisons n'est pas suffisante pour que plusieurs raies soient détectées. Pour que plusieurs raies soient observables spectroscopiquement, il faut que les échanges moléculaires entre différents sites ne soient pas trop rapides. Si deux espèces sont séparées par  $\Delta\nu$ , le temps de résidence  $\tau$  d'un proton sur chacun de ces sites est tel que :  $\tau \geq 1/\Delta\nu$ . Si nous considérons les pics d'eau et de  $\text{CaOH}$ , séparés de  $\Delta\delta = 4\text{ ppm}$  :

$$\Delta\nu = 500 \cdot 10^6 * \Delta\delta$$

$$\Delta\nu = 2000\text{ Hz}$$

d'où,

$$\tau = 500\mu\text{s}$$

Le temps de résidence d'un proton dans chacun des deux sites est donc supérieur à  $500\mu\text{s}$ .

### 2.2.4 Conclusion

Nous avons vu dans cette section que la spectroscopie par impulsion unique avec rotation à l'angle magique donne de nombreux renseignements sur le matériau.

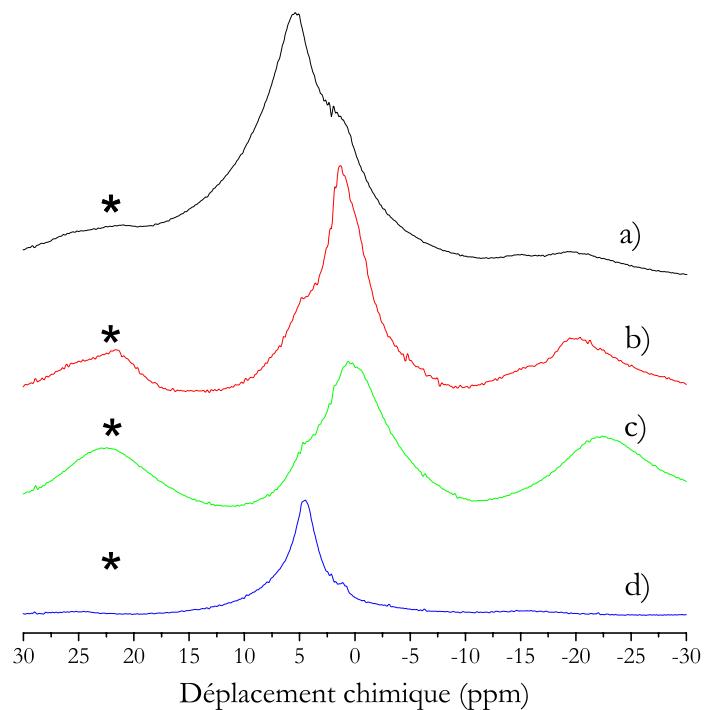


FIG. 2.6 – Spectres  $^1\text{H}$  MAS de deux pâtes de  $\text{C}_3\text{S}\text{-}b$  hydraté : a) curée 3 mois, b) contenant 20 % de fumée de silice curée 5 mois et séchée. Spectres  $^1\text{H}$  MAS c) de la portlandite séchée et d) d'un C-S-H de synthèse ( $\text{C/S}=0,88$ ). Réalisés sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation. Les pics marqués par \* sont des bandes de rotation. On remarque notamment que le pic à 1 ppm est dû aux espèces "CaOH" présentes dans la portlandite et dans les C-S-H.

échantillon	vitesse de rotation (kHz)	pic	position (ppm)	largeur de raie (kHz)	proportion (%)
$C_3S$ hydraté	statique	pic 1	5	9	62
		pic 2	10	21	38
$C_3S$ hydraté	10	pic 1	8	1,6	47
		pic 2	7,6	3,7	19
		pic 3	5	2,2	22,6
		pic 4	1	1,8	11,5
portlandite	10	pic 1	1	3,3	99
		pic 2	6	0,5	1
C-S-H (C/S 0,88)	10	pic 1	5	3,7	71
		pic 2	4,5	1	27,6
		pic 3	1	0,3	0,7
$C_3S$ hydraté	30	pic 1	8	9,3	32
		pic 2	7,6	2,5	14
		pic 3	5	1,8	27
		pic 4	1	1,7	26
portlandite	30	pic 1	1	1,6	90
		pic 2	6		10

TAB. 2.3 – Récapitulatif des paramètres de décomposition des différents spectres  $^1H$ .

L'application de cette méthode à des "phases pures" et à des pâtes de  $C_3S$  préparées de différentes façons met en évidence cinq environnements chimiques différents pour le proton dans une pâte de  $C_3S$  hydraté, dont sont différenciables par spectroscopie : deux environnements de type  $SiOH$ , le deuxième pouvant être également associé à la présence d'eau confinée, un environnement de type eau liquide et deux environnements de type  $CaOH$  non dissociables spectroscopiquement, l'un dans la portlandite, l'autre dans le C-S-H.

La majeure partie du pic attribué à l'espèce  $HOH$  correspond à l'eau évaporable.

Les différentes espèces protonées sont relativement fixes : leur temps de vie est relativement important.

## 2.3 Relaxation RMN

### 2.3.1 Principe

Les principes et les techniques de base sont rappelés en annexe B.

Les phénomènes de relaxation ont pour origine des modulations aléatoires des interactions subies par les spin nucléaires. Ces modulations sont dues notamment aux mouvements des noyaux porteurs des spins (rotation, translation, ...) ainsi qu'à la relaxation de noyaux voisins. L'étude de la relaxation permet donc, dans certaines conditions, d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire.

Le but de cette section est de montrer les bases des raisonnements ainsi que les définitions des grandeurs rencontrées en théorie de relaxation RMN. Pour cela, nous traitons le cas le plus simple de la relaxation par modulation de l'interaction dipôle-dipôle et notamment l'effet de la rotation des molécules d'eau sur la relaxation des protons qu'elles portent.

Le Hamiltonien d'interaction peut être exprimé par :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}(t) \quad (2.1)$$

où  $\hat{H}(t)$  représente une interaction qui varie de façon aléatoire avec une moyenne nulle (et une moyenne quadratique non nulle).  $H(t)$  varie un grand nombre de fois dans l'intervalle t.

L'expression de l'équation de Schrödinger ainsi que la théorie des perturbations permettent d'exprimer la probabilité de transition entre les états  $\alpha$  et  $\beta$  pendant l'intervalle de temps t :

$$W_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt'' \int_{-t''}^{t-t''} \overline{< \alpha | \hat{H}(t'' + \tau) | \beta >} < \alpha | \hat{H}(t'') | \beta > \cdot \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) d\tau \quad (2.2)$$

Le Hamiltonien peut être exprimé par un produit de deux termes, un terme indépendant du temps et un terme dépendant du temps.

Considérons le cas d'une interaction dipôle-dipôle entre deux spins 1/2 A et X. La partie dépendante du temps, reliée à l'agitation moléculaire, est exprimée à l'aide des fonctions harmo-

niques de second ordre,  $Y_{2,m}$ ,  $m \in |[-2;2]|$ . La partie indépendante du temps  $A_m$ ,  $m \in |[-2;2]|$  traduit l'interaction des spins.

L'équation 2.2 devint alors :

$$W_{\alpha\beta} = (2\pi R)^2 \sum_m \overline{\langle \alpha|A_m|\beta \rangle^2} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \cdot \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) d\tau \quad (2.3)$$

où  $R = (\mu_0/4\pi)\gamma_A\gamma_X r_{AX}^{-3}\hbar$ ,  $r_{AX}$  est la distance entre les noyaux  $A$  et  $X$ .

$G(\tau) = Y_{2,m}(t + \tau) + Y_{2,m}(t)$ , indépendant de  $t$ , est la **fonction d'autocorrélation**.

En substituant les fréquences de résonance appropriées, l'équation 2.4 donne l'expression des taux de transition pour les trois transitions possibles :

$$\begin{aligned} W_0 &= H_0^2 J(\omega_X - \omega_A) \\ W_1 &= H_1^2 J(\omega_A) \\ W_2 &= H_2^2 J(\omega_X + \omega_A) \end{aligned}$$

où la **densité spectrale**  $J(\omega)$  est la transformée de Fourier de  $G(\tau)$ . Elle représente la puissance disponible du fait des fluctuations à la fréquence  $\omega$ .

Considérons le cas de l'eau et exprimons la fonction de corrélation dipolaire d'un mouvement aléatoire de rotation.

Le calcul donne des fonctions de corrélation de type exponentielle indépendantes de  $m$  :

$$G(\tau) = A \exp(\tau/\tau_c)$$

où  $A$  est une constante et  $\tau_c$  est le **temps de corrélation**, temps caractéristique de la fluctuation.

Le calcul complet permet alors de donner l'expression du temps de relaxation correspondant à ce mécanisme :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \gamma^4 \hbar^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \\ &= \frac{3}{10} \gamma^4 \frac{\hbar^2}{r_{AX}^6} \tau_c \left[ \frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dans le domaine dit de **rétrécissement extrême**,  $\omega\tau_c \ll 1$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \frac{\hbar^2}{r_{AX}^6} \tau_c$$

Cette condition est généralement vérifiée dans l'exemple choisi ici et pour le domaine des fréquences usuelles.

Il existe alors une relation directe entre le temps de relaxation et le temps de corrélation : le  $T_1$  est "l'image" macroscopique de  $\tau_c$ . Le temps de corrélation caractérise donc la "mémoire" des

molécules : plus la mobilité du milieu est grande, plus  $\tau_c$  est petit, plus les molécules ont une brève mémoire.

Ceci n'est plus forcément vrai dans un cristal parfait où l'organisation à grande distance pallie le faible degré de liberté de la molécule : on peut alors obtenir des temps de relaxation plus grands que dans un liquide.

Les mécanismes de relaxation les plus courants sont dus aux interactions suivantes :

- l'interaction dipôle-dipôle homo et hétéro nucléaire, vue comme l'interaction entre deux moments magnétiques modulée par l'agitation moléculaire et/ou la diffusion ;
- l'anisotropie de déplacement chimique et donc le champ magnétique effectif, qui varie avec l'orientation moléculaire ;
- l'interaction entre spins en rotation (cohérente) ;
- les interactions scalaires sont des couplages indirects via les liaisons électroniques ;
- l'interaction avec des électrons non-appariés. De telles interactions peuvent être de type scalaire ou de type dipôle-dipôle. La modulation peut résulter soit d'un déplacement entre le noyau portant le spin étudié et la molécule portant le spin électronique, soit par la relaxation du spin électronique (transition entre les niveaux énergétiques électroniques). Les interactions dipolaires avec des spins électroniques sont plus intenses que celles entre noyaux à cause de la valeur importante du moment magnétique électronique (par exemple,  $\gamma_{Fe} = 659\gamma_H$ ). C'est pourquoi, même les traces d'éléments paramagnétiques peuvent modifier les temps de relaxation ;
- l'interaction quadrupolaire. Elle concerne les noyaux dont le spin est strictement supérieur à 1/2. Pour ces noyaux, la distribution des charges protoniques n'est plus à symétrie sphérique. Le spin interagit alors avec un gradient de champ électrique.

La vitesse de relaxation globale sera la somme des vitesses impliquées par ces mécanismes. Dans les solides considérés dans ce travail, les interactions prépondérantes sont les interactions dipolaires homo et hétéronucléaires ainsi que la relaxation paramagnétique nucléaire.

Nous détaillerons l'avant-dernier mécanisme évoqué, auquel nous ferons référence par la suite, dans le cadre de l'interaction entre un spin nucléaire et un spin électronique porté par un ion paramagnétique [56, 57, 58].

### 2.3.2 Séquences d'impulsions

Chaque mode de relaxation est étudié à l'aide d'une séquence RMN particulière, c'est-à-dire une succession d'impulsions. Nous nous intéressons par la suite uniquement à la relaxation longitudinale (mesure de  $T_1$ ). La plupart des mesures sont effectuées suivant une séquence d'inversion-récupération,  $(\pi - t - \pi/2) - acquisition$  où  $t$  est variable.

Quelques mesures du temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant,  $T_{Ip}$ , ont également été réalisées.

Le principe de ces séquences est rappelé en annexe B.

### 2.3.3 Acquisition

Les mesures sont réalisées, sauf indications contraires, sur un spectromètre ASX 500 MHz Bruker. Nous utilisons une sonde MAS acceptant des rotors de 4 mm de diamètre. Le champ utilisé pour mesurer le  $T_{1p}$ , champ de lock, correspond à une fréquence du proton de l'ordre de 40 kHz.

Pour obtenir une courbe de relaxation, on acquiert une succession de spectres statiques à l'aide d'une des séquences précédentes en faisant varier le temps  $t$  de retour à l'équilibre.  $t$  ne peut être supérieur à  $D_1$ , temps de répétition, afin que la mesure puisse garder un sens physique. Les impulsions  $\pi/2$  sont d'environ 5  $\mu\text{s}$ .

Cette mesure est accompagnée de deux mesures par impulsion simple, la première sur le même échantillon, la deuxième sur le porte échantillon (rotor) vide. On intègre ensuite l'ensemble de ces spectres. Les aires des spectres en impulsion simple donnent respectivement la valeur de  $M_0$  et du signal de sonde.

Pour chaque  $t$ , on soustrait à la valeur de l'intégrale du spectre la valeur de l'intégrale du signal de sonde. En normalisant la valeur obtenue par rapport à  $M_0$ , on obtient les points de la courbe de relaxation  $M(t) = f(t)$ . La figure 2.7 donne l'exemple d'une série de spectres obtenus par inversion-récupération.

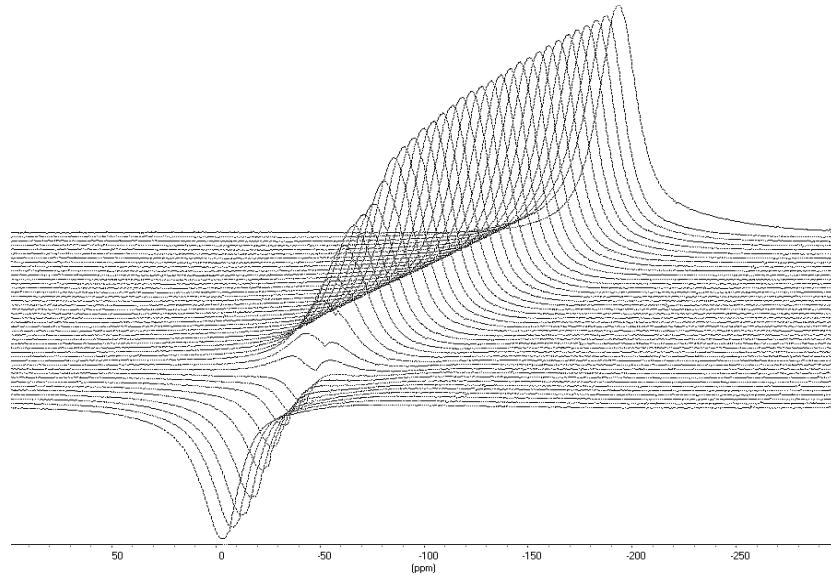


FIG. 2.7 – Série de spectres obtenus à 500 MHz sur une pâte de  $\text{C}_3\text{S}\text{-}b$  hydraté 1 mois à 20 °C,  $e/c = 0,4$ , par inversion-récupération

### 2.3.4 Traitement des données

Il existe de nombreux exemples de systèmes complexes ou hétérogènes qui donnent lieu à des courbes de relaxation de type non exponentiel. C'est le cas de la décroissance de l'aimantation d'un fluide saturant un milieux poreux à large distribution de taille de pores. La question est de savoir comment, à partir de cette courbe de relaxation, obtenir les paramètres du système qui nous intéressent, la distribution de temps de relaxation  $(A_i, T_{1i})_i$ . Ce problème appartient à la famille dite des "problèmes inverses" [59, 60, 61, 62] (aussi appelés problèmes mal posés) : pour un niveau de bruit aussi petit que ce soit, il existe encore un nombre important de solutions (parfois une infinité) qui toutes s'ajustent sur la courbe expérimentale avec un écart inférieur à la valeur du bruit.

Différentes méthodes d'analyse sont employées pour ajuster de telles courbes. Leur principe est, généralement d'analyser le signal en une décomposition multi-exponentielle. La description du signal est alors de la forme

$$I(t) = I_0 \int_{T_1^{\min}}^{T_1^{\max}} A(T_1) * \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \quad (2.5)$$

où  $A(T_1)$  est la densité de temps de relaxation compris entre  $T_1$  et  $T_1 + dT_1$ .

Pour un traitement numérique du signal, cette expression est mise sous la forme

$$I(t) = I_0 * \sum_i A_i * \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right) \quad (2.6)$$

où  $A_i$  est la proportion de protons relaxant à la vitesse  $T_{1i}$ .

Nous décrivons ici les deux méthodes utilisées pour décomposer les données expérimentales en sommes d'exponentielles.

#### Méthode d'approximations successives

La première, appelée *méthode d'approximations successives*, est une méthode graphique qui consiste en un ajustement des données en valeurs discrètes. La courbe est tracée en échelle semi-logarithmique. On considère que le plus grand temps de relaxation est donné par la pente aux temps les plus longs.

En effet,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right) = A_N \exp\left(-\frac{t}{T_{1N}}\right)$$

d'où,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \ln(I(t)) = \ln(A_N) - \frac{t}{T_{1N}}$$

On procède ensuite par itérations successives. On soustrait l'exponentielle trouvée aux valeurs expérimentales (voir [49]). On applique ensuite le même traitement à la fonction

$$I'(t) = I(t) - A_N \exp\left(-\frac{t}{T_{1N}}\right)$$

et ainsi de suite jusqu'à décomposition complète. Ceci nous donne une idée des valeurs et du nombre de temps de relaxation ainsi que de leur amplitude.

Une fois cette décomposition achevée, on ajuste ces paramètres sur l'ensemble des points expérimentaux par une méthode de minimisation itérative (méthode de Levenberg-Marquardt de minimisation du  $\chi^2$  du logiciel ORIGIN6.1). Les itérations sont effectuées jusqu'à convergence. Le logiciel donne les valeurs des paramètres (temps et amplitude) ainsi que l'erreur.

Sur l'exemple qui suit, on peut voir les différentes étapes qui, à partir d'une courbe de relaxation, mènent à l'obtention des paramètres ( $A_i, T_{1i}$ ) pour une pâte de  $C_3S$ -b hydraté. La première étape consiste à transformer la courbe de relaxation  $M(t)$  en une courbe  $I(t)$  décroissante entre 1 et 0 (figure 2.8).

Dans le cas d'une inversion-récupération,

$$I(t) = \frac{M_0 - M(t)}{2M_0}$$

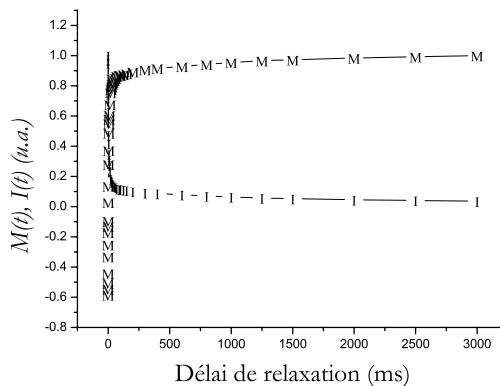


FIG. 2.8 – Courbes de relaxation mesurées sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté ;  $e/c=0,4$  ; temps de cure 1 mois.  $M$  provient de la mesure directe,  $I$  est la transposée.

Le traitement par ajustements successifs (figure 2.9) permet ensuite d'obtenir la distribution de la figure 3.12. Les paramètres permettant de connaître la validité de la décomposition sont : le  $\chi^2$ , l'erreur ainsi que le résidu,  $R$  (où  $R(t) = I(t) - \sum_i A_i * \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right)$ ).

*Remarque importante :* le dernier temps de la distribution, supérieure à la seconde, est un "résidu" dû à la relaxation de la portlandite et/ou à la présence d'eau libre. En effet, la valeur de  $D$  utilisée interdit une description complète de la relaxation de cette phase : ces temps de relaxation sont de 2 et 9 s.

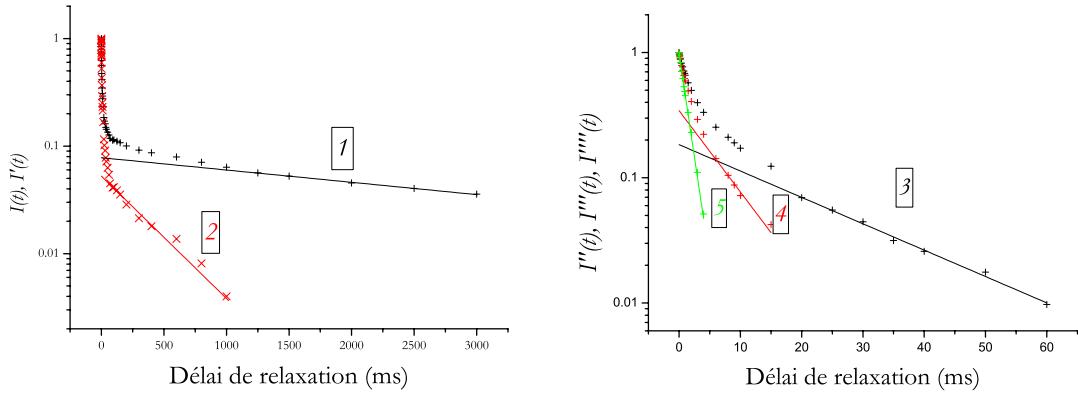


FIG. 2.9 – Décomposition d'une courbe de relaxation en une somme d'exponentielles par la méthode d'approximations successives. Le graphique de gauche correspond à l'ajustement des deux premiers temps de relaxation, celui de droite, aux trois derniers. Mesure effectuée à 500 MHz sur  $C_3S\text{-}b$  hydraté 1 mois à 20°C ;  $e/c=0,4$ .

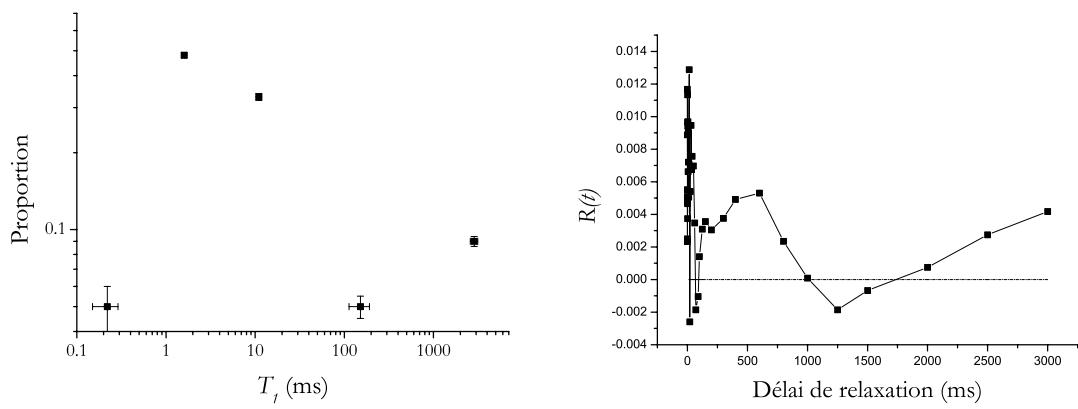


FIG. 2.10 – Distribution des proportions relatives de chaque famille de temps de relaxation en fonction de la valeur de ce temps ainsi que le résidu de l'ajustement de la courbe expérimentale par la somme d'exponentielle correspondant à cette distribution. La courbe de relaxation est mesurée à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S\text{-}b$  hydraté 1 mois à 20 °C ;  $e/c=0,4$ .

Les points critiques de l'application de cette méthode au traitement de nos données sont les suivants :

- le choix de la distribution des points de mesure doit permettre une description de chaque droite par le plus grand nombre de possible points ;
- le résultat est sensible au rapport signal sur bruit [59, p.32] ;
- cette méthode a tendance à discrétiser les distributions continues étendues [59, p.84].

Nous avons testé l'influence de quelques paramètres d'acquisition. Les résultats sont représentés sur la figure 2.11.

La figure 2.11-a) représente les distributions de  $T_1$  extraites de courbes obtenues avec 128 et 400 accumulations. Les deux distributions diffèrent essentiellement par la proportion du  $T_1$  le plus petit.

La figure 2.11-b) représente les distributions de  $T_1$  obtenues avec un temps de répétition  $D_1$  de trois et dix secondes. Les distributions diffèrent essentiellement par sa plus grande composante : un  $D_1$  de trois seconde tend à sousestimer la proportion et la valeur de ce  $T_1$ .

La figure 2.11-c) représente les distributions de  $T_1$  obtenues par décomposition de courbes de relaxation à 40 et 60 points.

Il apparaît que les distributions des trois  $T_1$  intermédiaires sont très peu dépendantes des paramètres d'acquisition. Or, nous verrons dans la suite de ce travail que ce sont eux qui nous importent. Les paramètres d'acquisitions peuvent donc être optimisés.

Les intérêts de cette méthode sont d'ordre pratique :

- facilité de mise en œuvre ;
- peu de points sont nécessaires ( $\leq 60$ ) ;
- quelques essais préalables permettent d'obtenir une bonne distribution de points expérimentaux.

Voici le mode opératoire que nous adoptons :

La mesure préliminaire d'une courbe de relaxation consiste à acquérir les points sur une gamme de temps permettant le retour à l'équilibre complet de l'aimantation avec 10 points de mesure par décade. Cette mesure est suivie d'une décomposition et de la modification de la liste de points jusqu'à obtention d'au moins dix points de mesure par droite.

Le nombre d'acquisitions doit être supérieur à 32.

Le nombre de points de mesure doit être supérieur à 40.

La question est alors de savoir si la distribution discrète obtenue est caractéristique du matériau ou induite par le traitement. Pour cela nous allons comparer les résultats avec ceux obtenus par une autre méthode.

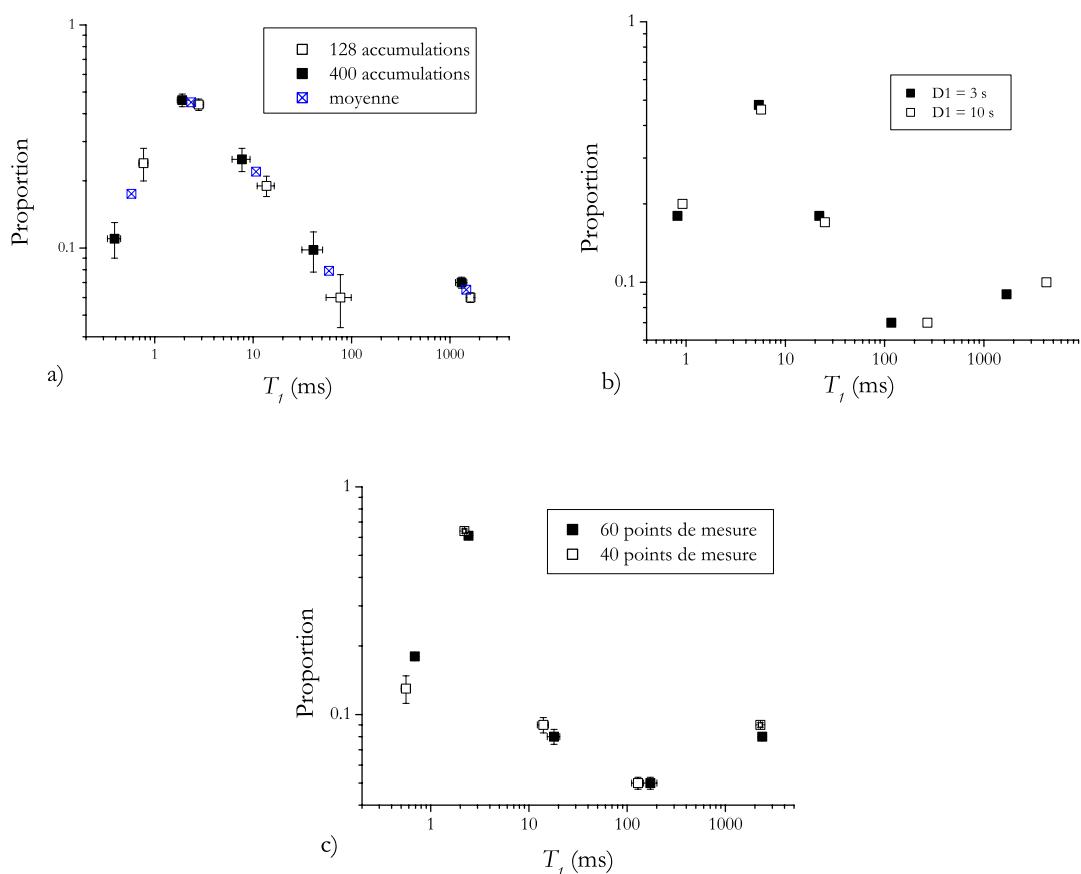


FIG. 2.11 – *Influence des paramètres d’acquisition RMN sur la distribution de temps de relaxation pour une pâte de  $C_3S$ -*b* hydraté : a) influence du rapport signal sur bruit, b) influence du  $D_1$ , c) influence du nombre de points de mesure.*

## Programme CONTIN

La seconde méthode appartient à la famille des **inversions de Padé-Laplace** numérique et utilise le programme CONTIN développé par S. Provencher<sup>4</sup>. Cette méthode a été validée sur des simulations de distribution comportant jusqu'à cinq temps de relaxation [59, 61] et dans des cas de distributions continues larges.

Cette méthode consiste à calculer la transformée de Laplace de la fonction discrète (2.6)

$$F(p) = \int_0^\infty I(t) \exp(-pt) dt$$

dont la résolution numérique donne

$$F(p) = \sum_i \frac{A_i}{p + \frac{1}{T_{1i}}} \quad (2.7)$$

Or le développement de Taylor de la transformée de Laplace en un point  $p_0$  à partir des dérivées successives de  $F(p)$  implique

$$F(p) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k (p - p_0)^k \quad (2.8)$$

où  $C_k = \frac{1}{k!} \frac{d^k}{dp^k} [F(p)](p_0) = \frac{1}{k!} \int_0^\infty (-t)^k \exp(-p_0 t) I(t) dt$

Les  $C_k$  sont calculés par une méthode d'intégration numérique à l'aide des mesures  $I(t)$ .

Pour identifier les deux développements (2.7) et (2.8), on calcule les **approximants de Padé** de l'expression 2.8.

La fraction rationnelle  $[L/M](p)$

$$[L/M](p) = \frac{a_0 + a_1 p + \cdots + a_L p^L}{b_0 + b_1 p + \cdots + b_M p^M} \quad (2.9)$$

est un approximant de Padé de  $F(p)$  si le développement en série de  $[L/M](p)$  coïncide avec celui de  $F(p)$  jusqu'à l'ordre  $p^{L+M}$  [63].

La mise en correspondance des équations (2.8) et (2.9) permet de déterminer le nombre de composantes N et les valeurs des coefficients  $A_i$  et  $T_{1i}$ .

CONTIN impose une condition supplémentaire par rapport à des solutions de type moindre carré pour laquelle la convergence a lieu lorsque la variance,  $VAR$  est minimisée [64]. Le **principe de parcimonie** impose une solution pour laquelle

$$VAR + \alpha^2 \int_{T_{min}}^{T_{max}} A(T)^2 dT = minimum$$

L'importance donnée à ce terme supplémentaire est fonction du paramètre de régularisation  $\alpha$ .

---

<sup>4</sup>. Le programme est téléchargeable sur le site de Stephen W. Provencher à l'adresse : <http://s-provencher.com/pages/contin.shtml>

Le principe de parcimonie permet, parmi l'ensemble des solutions disponibles, de choisir la plus "simple" (celle dont la dérivée seconde varie le moins).

Nous avons à notre disposition, la version CONTIN6. Cette version décompose des courbes croissantes comprises entre 0 et 1. Paramètres critiques quant à l'utilisation de cette méthode sont :

- l'augmentation de la largeur des pics avec diminution du rapport signal sur bruit [65] ;
- la différence de plusieurs décades entre  $T_{min}$  et  $T_{max}$  implique que pour décrire la distribution de  $T_1$  il faut prendre beaucoup de points de mesure ;
- le choix de la valeur du paramètre de parcimonie influence la forme de la distribution ;
- pour choisir la gamme de temps sur laquelle doit se faire la décomposition il est préférable d'appliquer au préalable la méthode par ajustements successifs.

Nous voyons sur la figure 2.12 les décompositions obtenues par CONTIN d'une courbe de relaxation  $T_{1\rho}$  mesurée sur une pâte de  $C_3S$ -a hydraté 4 mois à 20 °C en fonction du nombre de points de mesure (de 34 et 78) et de la valeur du paramètre de parcimonie ( $10^{-7}$  et  $10^{-5}$ ). La courbe à 34 points de mesure est la courbe à 78 points dont un point sur deux est enlevé.

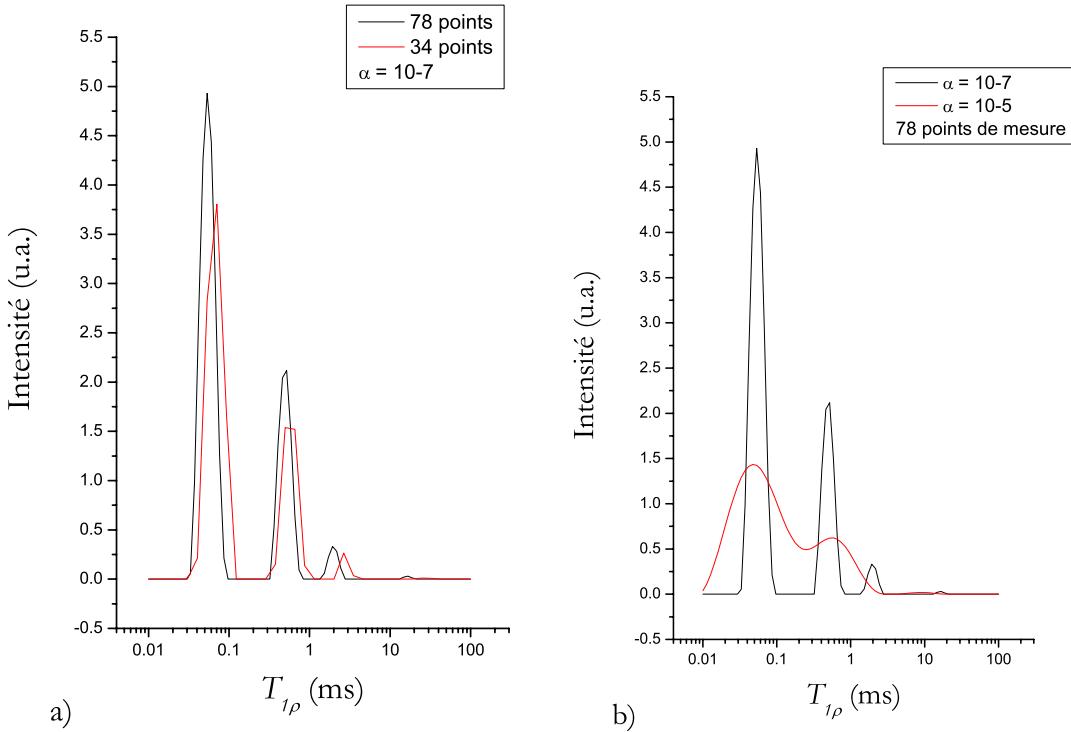


FIG. 2.12 – *Distribution des proportions de temps de relaxation obtenue obtenues par CONTIN. Décomposition d'une courbe de relaxation  $T_{1\rho}$  mesurée sur une pâte de  $C_3S$ -a hydraté 4 mois à 20 °C en fonction a) du nombre de points de mesure et b) de la valeur du paramètre de parcimonie. La forme des pics est modifiée, mais leur aire et leur position sont pratiquement inchangées.*

La décroissance de  $\alpha$  a pour effet l'élargissement de la distribution sur pratiquement trois décades de  $T_1$ . Cependant même dans ce cas la distribution est constituée de plusieurs temps de relaxation.

L'augmentation du nombre de points de mesure améliore la précision mais sans apporter plus de renseignements.

Dans le cas d'une décomposition basée sur un grand nombre de points et avec un paramètre  $\alpha$  faible, la distribution est constituée de quatre pics distincts, correspondant à quatre classes de temps de relaxation.

La distribution peut donc être décrite de manière similaire à celle obtenue par ajustements successifs : les couples  $(A_i, T_{1i})$  sont alors respectivement les aires et les maximums des pics de la décomposition.

D'après plusieurs auteurs [59, 61, 65, 62] le rapport signal sur bruit a pour effet d'augmenter les largeurs des décompositions par CONTIN. Cependant, Ouguerram [59, p.86] a montré que pour un rapport signal sur bruit supérieur à 150, cette dépendance était négligeable. Ceci correspond à notre situation : toutes nos mesures correspondent à un signal sur bruit supérieure à 400 et pouvant aller jusqu'à 1000.

### Comparaison des deux méthodes

La figure 2.13 représente la superposition des décompositions par ajustements successifs et par CONTIN.

Les deux méthodes donnent des résultats similaires : les aires et les positions des pics donnés par CONTIN sont les amplitudes et les temps des exponentielles des ajustements successifs. De plus, les deux décompositions sont discrètes et correspondent à l'existence de classes de  $T_1$  distinctes. Or, d'après Ouguerram [59, p.84], CONTIN ne discrétise pas, même si la distribution est large. Ceci prouve que la discréttisation n'est pas due au traitement par ajustements successifs.

L'intérêt de CONTIN pourrait être qu'il donne la largeur des pics. Cependant, cette information est biaisée par le fait que ces largeurs dépendent de la valeur choisie pour la parcimonie. Nous ne pouvons donc pas en tenir compte.

Dorénavant, nous considérerons que la distribution trouvée par ajustements successifs constitue une image correcte de la distribution de temps de relaxation des pâtes de ciment. C'est cette image que nous utiliserons dans le reste de ce travail afin d'étudier la microstructure des pâtes de ciment.

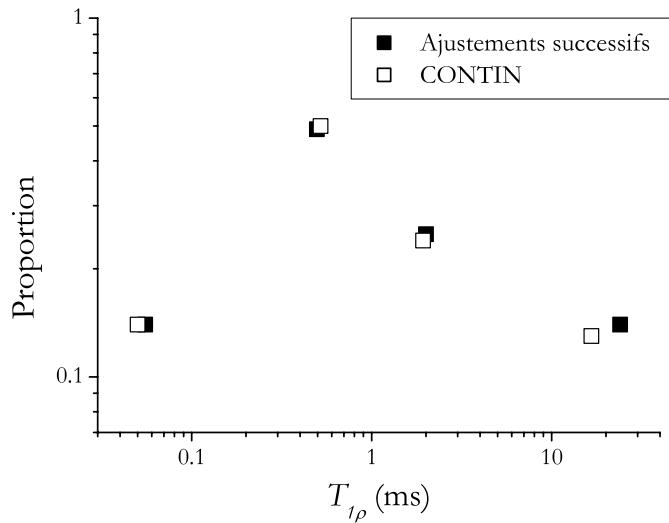


FIG. 2.13 – *Superposition des distributions des proportions de temps de relaxation obtenues par ajustements progressifs et par CONTIN. Dans le cas de la décomposition par CONTIN, les temps de la distribution discrète sont les centres des pics de la figure précédente, leurs proportions sont les aires des pics. Les deux méthodes donnent des décompositions similaires.*

### 2.3.5 Reproductibilité et stabilité de la distribution

Le mode de décomposition étant validé, il reste à évaluer la précision de la distribution obtenue. Nous devons également évaluer les paramètres induisant une variation du résultat final. Ainsi nous pourrons le cas échéant, critiquer les variations que nous observerons dans les chapitres suivants par rapport à des variations réelles du matériau. Pour cela, nous allons évaluer l'erreur introduite par les différentes étapes menant au résultat.

À partir d'un même monolithe on extrait quatre échantillons (quatre sous-ensembles). Sur chacun de ces échantillons est effectuée une mesure de relaxation suivie d'un traitement par ajustements successifs dont le résultat est représenté sur la figure 2.14. Les conditions de mesure de la courbe de relaxation sont strictement identiques.

Les courbes sont décomposées en quatre exponentielles. On peut alors évaluer les variations introduites par l'ensemble des étapes de mesure (préparation de l'échantillon, mesure RMN, traitement, …) :

- erreur relative moyenne sur les  $A_i$  :  $er_A = 23\%$  ;
- erreur relative moyenne sur les  $T_i$  :  $er_{T1} = 20\%$ .

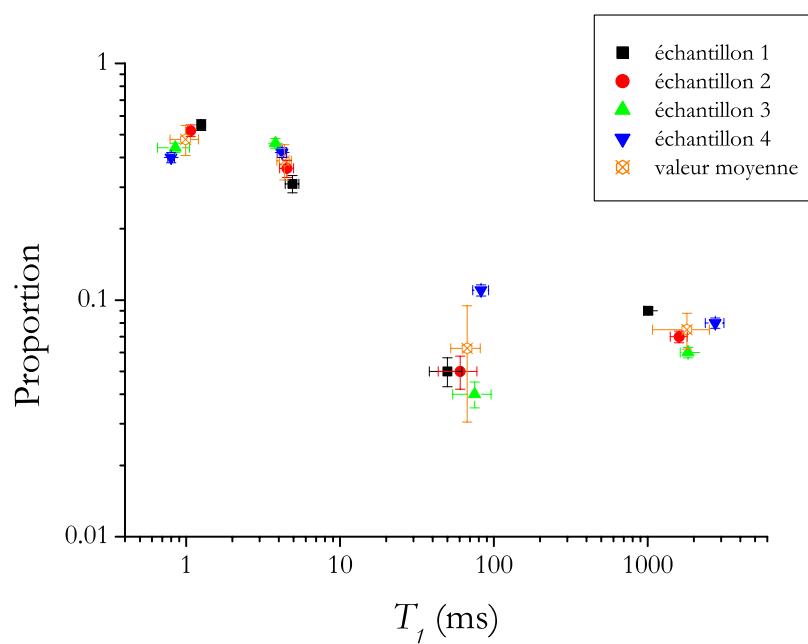


FIG. 2.14 – Superposition des distributions de temps de relaxation obtenues par mesures successives de la courbe de relaxation longitudinale de quatre échantillons extraits du même monolithe et de la distribution moyenne. Les mesures sont effectuées à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S\text{-}b$  à  $e/c = 0,4$  curée pendant 4 mois à  $20^\circ C$ .

D'autre part, deux mesures de courbes de relaxation ont été effectuées dans les mêmes conditions, sur un même échantillon (pâte de  $C_3S$ -b hydraté pendant trois mois à  $20^\circ C$ , e/c = 0,4). Les courbes sont décomposées en cinq temps comme on peut le voir sur la figure 2.15.

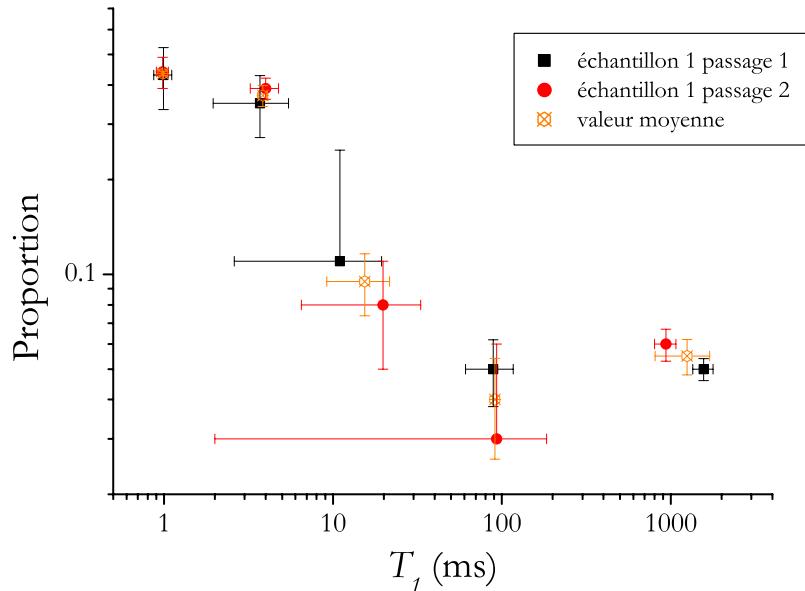


FIG. 2.15 – Superposition des distributions de temps de relaxation obtenues par deux mesures successives de la courbe de relaxation longitudinale d'un même échantillon et de la distribution moyenne. Les mesures sont effectuées à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$ -b à e/c = 0,4 curée pendant 3 mois à  $20^\circ C$ .

Nous pouvons alors évaluer les variations introduites par les deux dernières étapes de mesure, acquisition de la courbe de relaxation et traitement :

- erreur relative moyenne sur les  $A_i$  :  $er'_A = 23\%$  ;
- erreur relative moyenne sur les  $T_i$  :  $er'_{T1} = 17\%$ .

Cette erreur peut être attribuée aux variations et instabilités du système de mesure (variation de champ magnétique, chauffe du système électronique,...) associées aux instabilités de la méthode de traitement.

La variation de la distribution est du même ordre de grandeur dans les deux cas précédents ce qui suggère que la variation introduite à l'étape de préparation de l'échantillon est négligeable.

Nous avons vu que la distribution de temps de relaxation d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté avait cinq composantes. En faisant l'hypothèse qu'il existe peu de différence entre des pâtes de  $C_3S$  dont le temps de cure dépasse 3 mois, nous pouvons comparer leur distribution de temps de relaxation et ainsi évaluer la dispersion de nos mesures. La superposition des distributions correspondant à ces échantillons est représentée sur la figure 2.16.

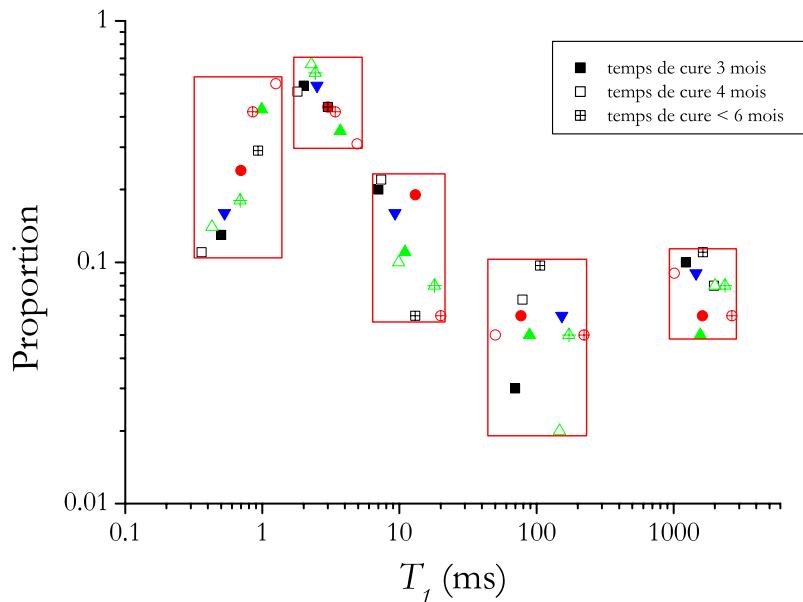


FIG. 2.16 – Superposition des distributions de temps de relaxation calculées pour des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté plus de 1 mois à 20 °C ;  $e/c = 0,4$ .

Cette figure fait apparaître cinq classes de temps de relaxation :

1. classe 1 de 1 à 2,6 s ;
2. classe 2 de 50 à 220 ms ;
3. classe 3 de 7 à 20 ms ;
4. classe 4 de 1,8 à 4,9 ms ;
5. classe 5 de 0,36 à 1,25 ms.

### 2.3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons déterminé les conditions de mesure des courbes de relaxation :

- $D_1$  de 3s, ce qui est optimum entre mesure significative et temps de mesure ;
- plus de 40 points de mesure qui décrivent la courbe de -1 à 1 avec une bonne répartition ;
- plus de 32 accumulations.

Ces données permettent ensuite un traitement par ajustements successifs. On obtient à la fin une distribution en cinq classes de temps de relaxation avec une précision inférieure à 20 % (erreur essentiellement introduite par la mesure RMN et le traitement).

Ce mode opératoire permet d'obtenir une image des distributions de temps de relaxation des protons contenus dans notre matériau. Il nous faudra dans les chapitres suivants préciser quelles informations peuvent en être tirées.

Par rapport à notre objectif d'étude de la porosité par le liquide saturant, les résultats de spectroscopie soulèvent quelques interrogations. Notamment, quelle sont les possibilités d'extraire des informations sur la porosité dans un matériau comportant autant d'espèces dissociables et de temps vie relativement conséquent ? En effet, une telle approche suppose la présence de molécules relativement mobiles. Le chapitre 3 répondra à ces interrogations.

## 2.4 Méthodes d'analyse complémentaires

Par la suite nous aurons à comparer différentes pâtes de  $C_3S$  hydraté à temps de cure variables, ces pâtes pouvant être curées dans différentes conditions. Or les paramètres de cure peuvent influer sur l'évolution du matériau, en particulier sur la cinétique d'hydratation. Il convient alors de connaître leur état d'avancement. Nous définissons le degré d'avancement comme suit :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{n_{C_3S}(t)}{n_{C_3S}^{init}} \quad (2.10)$$

où  $n_{C_3S}$  est la quantité de matière de  $C_3S$ . Pour le calculer, nous utilisons deux méthodes d'analyse dont les résultats seront exploités de trois façons différentes :

1. la diffraction des rayons X quantitative (QDRX) ;
2. l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle couplées (ATD/ATG).

En effet, le fait que le C-S-H soit semi-amorphe rend son dosage direct par diffraction des rayons X difficile : cela ne donne que quelques pics de diffraction difficilement observables (pics larges, peu intenses). Nous devons alors faire appel à d'autres techniques.

### 2.4.1 Diffraction des rayons X quantitative

Après blocage d'hydratation, le mélange pâte/étalon interne est effectué dans l'acétone à l'aide d'un mortier. L'acétone facilite l'homogénéisation des deux phases. Le choix de l'étalon interne s'est porté sur un matériau bien cristallisé et dont les pics de diffraction sont dissociés des pics du matériau : l'alumine ( $Al_2O_3$ ). Les proportions de mélange sont en masse de 20 % d'alumine pour une pâte jeune (temps de cure inférieur à 48 h) et 10 % d'alumine pour des temps de cure supérieurs afin d'améliorer la sensibilité vis-à-vis du  $C_3S$ .

Pour garantir un bon rapport signal sur bruit, nous utilisons un programme de mesure long : incrément de  $0.03^\circ$ , temps de mesure de 2 s. Pour garantir l'homogénéité de la mesure, l'échantillon est mis en rotation.

### 2.4.2 Analyses thermiques

#### Principe

Nous utilisons une mesure couplée par analyse thermique différentielle (ATD) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Les deux mesures se font au cours d'un apport d'énergie (rampe en

température). La première mesure donne la différence de température entre l'échantillon et un étalon inerte de capacité thermique équivalente (alumine) soumis à la même rampe. On a alors une image du flux thermique reçu par l'échantillon. Les variations de ce flux correspondent à des transformations de phases.

La deuxième mesure donne la masse de l'échantillon au cours de la rampe en température. Les deux mesures donnent accès aux températures de transition de phase et aux pertes de masse correspondantes. Dans le  $C_3S$ , les pertes de masse se répartissent de la manière suivante [5, p.118],[4, p.169] :

- la perte d'eau en dessous de 100 °C correspond à l'évaporation de l'eau libre dans l'échantillon ;
- la perte d'eau entre 100 et 300 °C correspond à la décomposition des C-S-H ;
- la perte d'eau vers 480 °C correspond à la décomposition de la portlandite en chaux ;
- la décarbonatation de la calcite en chaux provoque une perte de masse vers 750 °C.

Les deux premières pertes d'eau donnent lieu à des pics endothermiques très larges qu'il est difficile de distinguer. Au contraire, le pic de décomposition de la portlandite est très fin et isolé, ce qui permet une bonne quantification.

### Conditions expérimentales

L'échantillon subit un blocage d'hydratation (voir paragraphe 2.1.2). Une masse de 15 mg environ est ensuite placée dans un creuset en platine. Le programme de mesure comporte une rampe de 10 °C/mn entre la température ambiante et 1300 °C sous flux d'azote. À cette température, on considère que la pâte est entièrement décomposée, la masse finale est donc équivalente à la masse de  $C_3S$  utilisée lors du gâchage de l'échantillon étudié.

Un exemple de courbe obtenue par ATD/ATG est donnée sur la figure 2.17.

### 2.4.3 Mesure de l'avancement d'hydratation

Le calcul par diffraction est basé sur une mesure de la quantité de  $C_3S$  consommé lors de la réaction d'hydratation. Pour cela on compare le rapport entre l'intensité des raies du  $C_3S$  et d'un étalon interne pour l'échantillon hydraté et pour un échantillon non hydraté (voir figure 2.18). Le détail du calcul est donné en annexe C. Nous avons alors la relation :

$$\alpha = 1 - \frac{228[R^*(1-p)p^* - R(1-p^*)p]}{R(1-p^*)p * 95.4 + R^*(1-p)p^* 228} \quad (2.11)$$

où  $R$  et  $R^*$  sont les rapports des aires des pics du  $C_3S$  et de l'alumine respectivement dans l'échantillon et dans la référence.  $p$  et  $p^*$  sont les fractions massiques d'alumine dans le mélange ciment alumine. Le calcul est mené sur différents couples de raies, la valeur de l'avancement est la moyenne des valeurs ainsi obtenues. La mesure est basée sur l'hypothèse que le blocage de cure élimine toute l'eau de gâchage résiduelle.

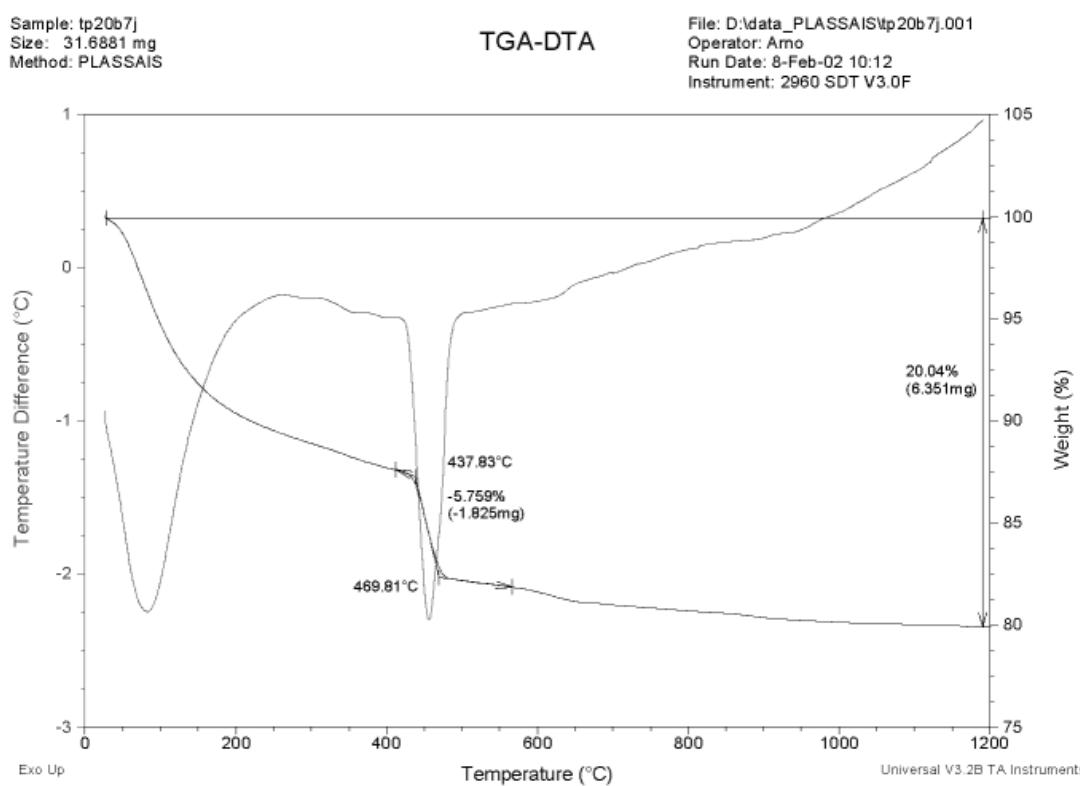


FIG. 2.17 – Exemple de courbes en ATD/ATG obtenues sur un  $\text{C}_3\text{S}$  hydraté. Pâte de  $\text{C}_3\text{S}$ -b hydraté 7 jours à  $20^{\circ}\text{C}$ .

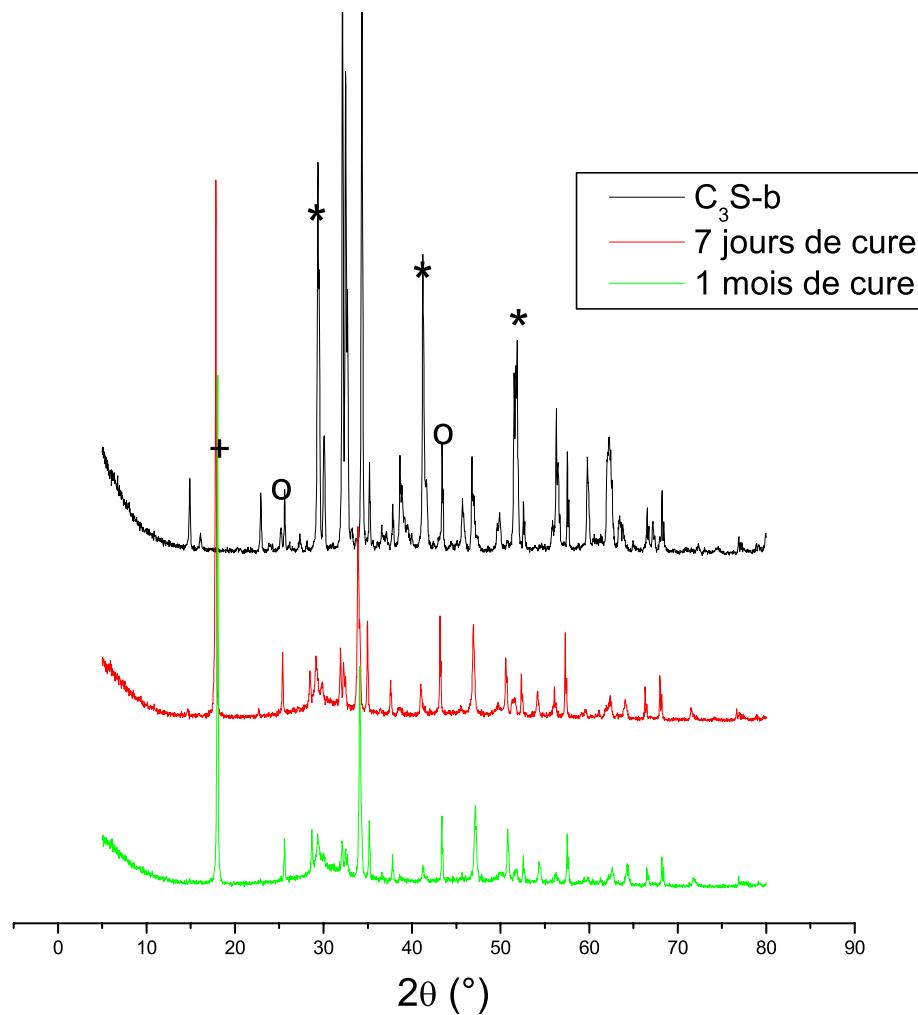


FIG. 2.18 – Superposition des diffractogrammes du  $C_3S\text{-}b$  anhydre et hydraté 7 jours et 1 mois à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le premier et le dernier contiennent 10 % d'alumine, le deuxième en contient 20 %. Une partie des attributions de pics est donnée pour la portlandite (+), le  $C_3S$  (\* ) et l'alumine (o).

Le calcul fait à partir des mesures d'ATD/ATG est basé sur le dosage du pourcentage de portlandite dans l'échantillon. En faisant une hypothèse sur les coefficients stœchiométriques (en fait sur le rapport calcium sur silicium des C-S-H) on remonte à la quantité de  $C_3S$  consommé. Les détails du calcul se trouvent en annexe C.

Nous avons alors la relation :

$$\alpha = \frac{228 * \%CH}{1,3 * 74 * (1 - \%pf)} \quad (2.12)$$

Où  $\%CH$  et  $\%pf$  sont les pourcentages massiques de portlandite par rapport à la masse d'anhydre initiale et la fraction massique d'eau (perte au feu).

Ce calcul repose sur l'hypothèse que la réaction d'hydratation conserve la même stœchiométrie au cours de l'hydratation. Si la réaction formait plus de portlandite (C-S-H à plus bas  $C/S$ ) cette méthode ne le mettrait pas en évidence. De plus, dans le cas de pâte contenant de la fumée de silice, celle-ci réagit avec la portlandite pour former de nouveau C-S-H (réaction pouzolanique). La quantification de la portlandite ne correspond plus alors à la quantité de  $C_3S$  consommé.

Nous pouvons nous défaire des hypothèses introduites dans les deux calculs précédents en combinant les deux mesures. L'ATG sert alors à mesurer la perte au feu de la pâte.

Nous obtenons alors :

$$\alpha = 1 - \frac{R(1 - p^*)p}{R^*(1 - p)p^*(1 - \%pf)} \quad (2.13)$$

Où  $R$  et  $R^*$  sont les rapports des aires des pics du  $C_3S$  et de l'alumine respectivement dans l'échantillon et dans la référence,  $p$  et  $p^*$  sont les fractions massiques d'alumine dans l'échantillon et dans la référence.

Cette équation peut être modifiée pour une application au cas de pâte contenant de la fumée de silice :

$$\alpha = 1 - \frac{R(1 - p^*)p}{R^*(1 - p)p^*(1 - \%pf)(1 - n)} \quad (2.14)$$

où  $n$  est la fraction massique initiale de fumée de silice dans la pâte.

#### 2.4.4 Caractérisation mécanique

Afin de corrélérer les propriétés macroscopiques à d'éventuelles modifications de cette texture, nous nous sommes tournés vers une méthode utilisant la propagation des ondes ultrasonores. Nous avons basé les techniques expérimentales sur celles développées au sein de l'équipe de Frédéric Cohen-Tenoudji<sup>5</sup> au cours des thèses de V. Morin [66] et A. Boumiz [7]. Par sa nature non destructive, cette méthode permet de suivre l'évolution mécanique des pâtes de ciment durant la prise et le durcissement.

## Principes

Pour étudier l'évolution des propriétés mécaniques des pâtes de béton par des mesures ultrasonores, nous utilisons deux types d'ondes acoustiques : les **ondes longitudinales** (aussi appelées onde de compression) et les **ondes transverses** (aussi appelées ondes de cisaillement).

De manière classique, une onde plane se propageant peut être décrite ainsi

$$\vec{u} = U \exp(i\omega t - i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

où  $\vec{u}$  est le vecteur déplacement,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde. L'onde longitudinale se caractérise alors par :  $\vec{k}$  et  $\vec{u}$  parallèles (Figure 2.19-a). L'onde transverse se caractérise quant à elle par :  $\vec{k}$  et  $\vec{u}$  perpendiculaires (Figure 2.19-b).

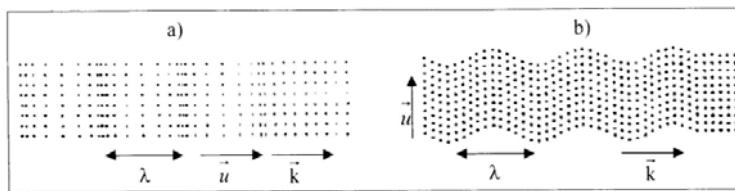


FIG. 2.19 – Schéma de la propagation d'ondes acoustiques : a) ondes longitudinales et b) ondes transverses.

Les ondes longitudinales présentent l'intérêt de se propager à la fois dans les solides et les liquides. Elles permettent de caractériser l'évolution des pâtes de ciment aux très jeunes âges, lorsque le milieu se présente encore sous la forme d'un mélange biphasique d'eau et de particules en suspension.

Les ondes transverses, en revanche, se propagent bien dans les solides mais très difficilement dans les liquides. Ainsi, lorsqu'on détecte un signal transverse, ceci signifie que les réactions d'hydratation ont permis la création de liaisons entre les entités. De ce fait, les ondes transverses sont un excellent moyen pour suivre le développement des connexions solides dans le matériau.

Les ondes transverses et longitudinales peuvent être mesurées selon deux modes : le **mode transmission** et le **mode échographie**. En mode transmission (Figure 2.20-a), on émet les ondes d'un côté de l'échantillon et on les recueille de l'autre, ce qui permet d'étudier les caractéristiques de l'ensemble de l'échantillon et notamment, de suivre l'évolution des connexions solides. En mode échographie (Figure 2.20-b), l'émission et la réception ont lieu au même endroit, ainsi les ondes acoustiques ne traversent pas toute la longueur de l'échantillon mais viennent seulement "sonder" une certaine épaisseur de celui-ci avant d'être réfléchies. Cela permet en particulier de caractériser la pâte de ciment aux très jeunes âges, quand les connexions solides n'existent pas encore.

En mode transmission, l'intérêt d'étudier en parallèle les ondes longitudinales et transverses

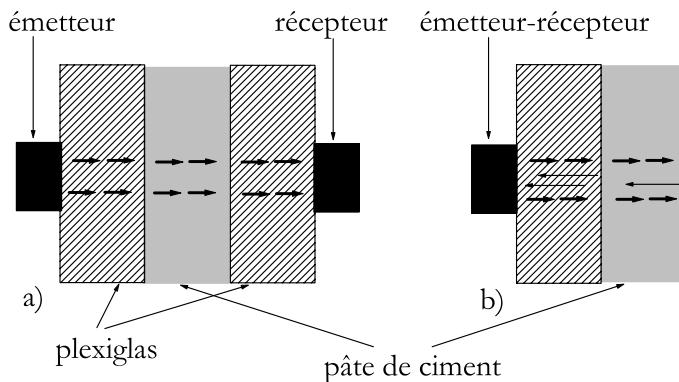


FIG. 2.20 – Schéma des deux modes d'examen des ondes : a) mode transmission et b) mode échographie.

est que l'estimation de leurs vitesses respectives permet d'accéder aux valeurs des modules d'élasticité (module d'Young  $E$  et module de cisaillement  $G$ ).

En effet, le module d'Young  $E$  est donné par la formule :

$$E = \rho V_t^2 \left( \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \right) \quad (2.15)$$

et le module de cisaillement  $G$  est donné par la formule :

$$G = \rho V_t^2 \quad (2.16)$$

où  $V_l$  est vitesse de l'onde longitudinale,  $V_t$ , la vitesse de l'onde transverse et  $\rho$ , la masse volumique de la pâte de ciment. On supposera  $\rho$  constante au cours de l'hydratation, on aura alors :

$$\rho = \frac{1,4\rho_c\rho_e}{0,4\rho_c + \rho_e} \quad (2.17)$$

où  $\rho_c$  est la densité du ciment anhydre ( $\rho_c = 3,15 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $\rho_e$ , la densité de l'eau ( $\rho_e = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Soit pour une pâte de ciment avec e/c = 0,4 :

$$\rho = 1950 \text{ kg.m}^{-3}$$

## Mode opératoire et dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comprend plusieurs éléments :

1. la cellule de mesure contenant la pâte de ciment à étudier ;
2. le générateur d'ondes ultrasonores et le logiciel BOXER ;

3. les transducteurs piézo-électriques permettant d'émettre et de recevoir les ondes ultrasonores ;
4. le Keithley (appareil de mesure de la température) et le bain de régulation thermique ;
5. l'ordinateur et le logiciel de visualisation et d'analyse des résultats ASA.

On gâche environ 800 g de ciment avec la quantité d'eau souhaitée à l'aide d'un malaxeur. Après trois minutes de mélange, la pâte est placée sous une cloche à vide. Ce vide primaire est maintenu pendant environ trente minutes. Le passage sous vide permet de dégazer la pâte, évitant ainsi la présence en trop grand nombre de bulles d'air qui perturberaient les mesures par ultrasons (apparitions de résonances, atténuation du signal, ...).

Après gâchage et dégazage, la pâte de ciment est coulée dans une cellule. Cette cellule (voir figure 2.21) permet de contenir la pâte de ciment et de supporter les transducteurs ultrasonores.

L'interface entre la pâte de ciment et les transducteurs ultrasonores est une plaque de plexiglas de 3 cm d'épaisseur. En effet, le plexiglas ayant une impédance acoustique relativement basse, il permet une bonne transmission des ondes ultrasonores vers le ciment.

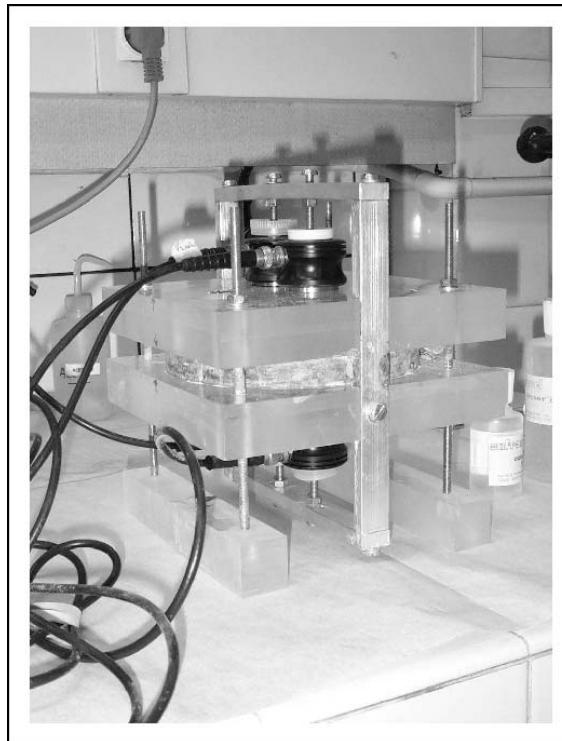


FIG. 2.21 – Photographie de la cellule de mesure avec les deux plaques de plexiglas et les quatre transducteurs piézo-électriques (deux pour les ondes longitudinales et deux pour les transverses). Le ciment est contenu dans le cylindre métallique pris entre les deux plaques.

La génération et la détection d'ondes ultrasonores sont réalisées par l'intermédiaire du logiciel BOXER, mis au point par l'équipe du professeur Cohen-Tenoudji. Ce logiciel pilote entre autres,

le générateur d'impulsions, la carte d'acquisition des signaux (SONIX) et il permet de régler l'amplitude et la récurrence de ces impulsions.

En outre, le logiciel BOXER permet la visualisation en temps réel des signaux en mode transmission ou échographie, ainsi que l'utilisation de l'ordinateur comme un oscilloscope. Grâce à la fonction d'édition de plan de mesures, il est également possible de réaliser des plans d'expériences mesurant les différents signaux acoustiques et la température, à intervalles de temps réguliers, pendant plusieurs jours. Ceci permet d'étudier la prise et le durcissement des pâtes de ciment sur des temps longs.

Les ondes ultrasonores sont transmises à la cellule de mesure et récupérées à la sortie par l'intermédiaire de transducteurs. Deux paires de transducteurs peuvent être associées pendant les mesures : l'une permet l'étude de la propagation des ondes longitudinales et l'autre celle des ondes transverses.

Afin de permettre une meilleure transmission des ondes ultrasonores des transducteurs à la cellule, on utilise des couplants. Ces couplants varient suivant le type d'ondes à transmettre.

Le spectre en fréquence des transducteurs longitudinaux est centré sur 500 kHz, avec une largeur spectrale de 400 kHz. Celui des transducteurs transverses est centré sur 250 kHz, avec une largeur spectrale de 200 kHz. Ces largeurs spectrales permettent alors une étude en fréquences de la réponse de la pâte de ciment à une excitation ultrasonore.

La cellule remplie de ciment est plongée dans un bain thermostaté. Ceci permettra d'étudier la prise de la pâte de ciment pour différentes températures.

Le traitement des données ultrasonores est effectué à l'aide du logiciel ASA, également développé par le professeur Cohen-Tenoudji. Ce logiciel permet de visualiser les signaux acoustiques, de calculer des temps de phase, de réaliser des études spectrales par transformée de Fourier,... . De plus, ce logiciel permet d'afficher sur un même écran tous les signaux enregistrés lors d'une même expérience (commande "Waterfall") et l'on peut alors déterminer les temps de phase, les évolutions spectrales pour tous les signaux en même temps.

# Chapitre 3

## Relaxation RMN dans les pâtes de $C_3S$

*L'interprétation des distributions des temps de relaxation pour décrire la porosité des pâtes de  $C_3S$  passe par l'utilisation de l'hypothèse d'échange rapide. La distribution de temps de relaxation est alors une image de la distribution de tailles de pores. La preuve de la validité de cette description est donnée par la relaxométrie. Le modèle proposé pour décrire les courbes de dispersion  $1/T_1 = f(\omega)$  prouve que les  $T_1$  extraits des courbes de relaxation sont associés à des molécules protonées situées à la surface des pores. Le couplage entre spectroscopie et relaxation RMN lève la contradiction entre le résultat précédent et la présence de cinq espèces chimiques mises en évidence par spectroscopie MAS : ces espèces protonées en surface des pores s'associent, ne donnant qu'un temps de relaxation par échelle de porosité.*

Nous avons indiqué dans le chapitre 1 que les pâtes de ciment étaient des matériaux complexes, à la fois multiéchelle et multiphasés. Nous avons également vu qu'une possibilité de caractérisation de leur structure fine était la caractérisation de l'eau incluse dans la porosité d'une pâte de  $C_3S$  hydraté saturée. La RMN du proton et plus spécialement la relaxation RMN semblait une technique adaptée à cette caractérisation.

Dans le chapitre 2, nous avons détaillé la mise au point des méthodes de mesures, en particulier en ce qui concerne l'acquisition et le traitement des distributions de temps de relaxation. Cette mise au point a permis notamment de mettre en évidence sur des pâtes de  $C_3S$  quatre espèces spectroscopiques ainsi qu'une distribution de cinq temps de relaxation.

Ce troisième chapitre explique en quoi les résultats désormais accessibles peuvent ou non être interprétés en terme d'informations sur la microstructure. Nous rappellerons dans un premier temps comment une telle interprétation est possible. Ensuite, nous verrons comment déterminer le(s) mécanisme(s) de relaxation et donc comment caractériser la présence d'eau confinée dans la porosité. Ceci passe par l'étude de courbes de dispersion de temps de relaxation sur cinq décades de fréquences. Enfin, nous mettrons en parallèle les données de spectroscopie et de relaxation afin de vérifier que les distributions de temps de relaxation ne sont pas simplement une image des distributions de sites et que nous pouvons par ce biais obtenir des informations sur la porosité.

### 3.1 Application de la relaxation magnétique nucléaire à l'étude texturale

Notre interprétation des données est basée sur les deux hypothèses suivantes :

1. La première est l'hypothèse d'**échange biphasique rapide**. Le liquide compris dans un pore est composé de deux phases : une phase de volume, dite *bulk*, et une phase affectée par la surface (surf) dont les noyaux ont une vitesse de relaxation beaucoup plus élevée : le temps de corrélation (voir paragraphe 2.3) décroît soit à cause de la présence d'impuretés paramagnétiques soit par réduction des degrés de liberté des molécules. Typiquement, pour les protons,  $T_1^{bulk}$  est de l'ordre de la seconde,  $T_1^{surf}$  est de l'ordre de quelques centaines de millisecondes, voire moins. Cette hypothèse suppose que pour un noyau donné, la vitesse d'échange entre la surface et le *bulk* des molécules porteuses de ce noyau est supérieure à la plus grande vitesse de relaxation (plus petit  $T_1$ ). Ainsi, pour une taille de pore donnée, nous n'observons qu'un seul temps de relaxation et cela malgré la présence de deux phases. La vitesse de relaxation observée peut alors s'exprimer sous la forme [67, 68] :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{f_{bulk}}{T_1^{bulk}} + \frac{f_{surf}}{T_1^{surf}} \\ \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_1^{bulk}} + f_{surf} \left( \frac{1}{T_1^{surf}} - \frac{1}{T_1^{bulk}} \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

où  $f_{surf}$  et  $f_{bulk} = 1 - f_{surf}$  sont les fractions volumiques relative des phase surface et *bulk*

(voir le schéma de la figure 3.1).

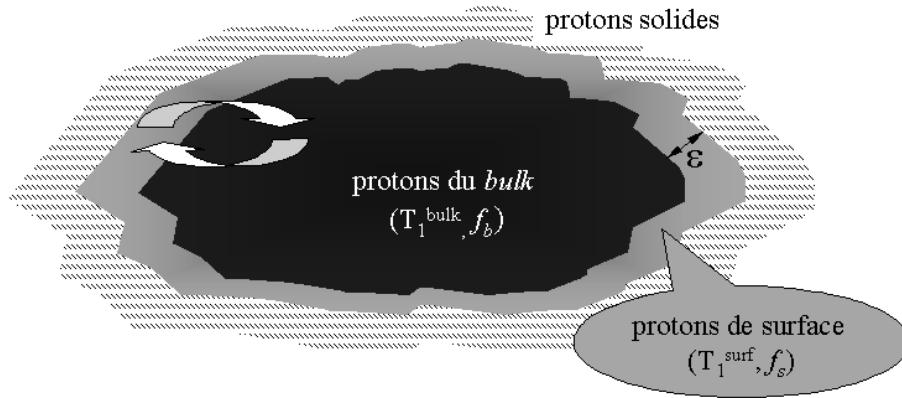


FIG. 3.1 – Schéma d'un pore vu en coupe dans lequel coexistent les phases "surface" (d'épaisseur  $\epsilon$ ) et "bulk". Si on suppose que ces deux phases vérifient la condition d'échange biphasique rapide, la relaxation n'est caractérisée que par un seul temps de relaxation.

2. Selon la seconde hypothèse, si dans le matériau coexistent différents systèmes de spins indépendants (pores de taille différente non connectés, phases solides, ...), la courbe de relaxation ne peut plus être décrite par une exponentielle comme ce serait le cas pour un bain unique de protons. Elle est alors décrite comme la résultante d'une somme d'exponentielles que l'on peut écrire sous la forme continue ou discrète, suivant la méthode de décomposition choisie :

$$\vec{I}(t) = \vec{I}_0 \int_0^\infty A(T_1) * \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \quad (3.2)$$

$$= \vec{I}_0 * \sum_i A_i * \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right) \quad (3.3)$$

où  $\vec{I}(t)$  est le résultat de la transformation de la courbe d'aimantation  $M(t)$  en une courbe décroissante entre 0 et 1 (voir paragraphe 2.3.4) et où  $A(T_1)$  est la distribution de temps de relaxation et  $A_i$  est la proportion de la famille  $i$  et  $T_{1i}$  son temps de relaxation.

### Interprétation en terme de porosité

Le signal provenant d'une famille de pores de dimensions voisines a un temps de relaxation  $T_1$  qui dépend du rapport des fractions volumiques des phases bulk et surface (Eq. 3.1) ce qui peut se réduire au rapport "surface/volume" du pore,  $S/V$  (voir figure 3.1). En considérant que la géométrie des pores est régulière,  $V/S$  varie comme la taille moyenne des pores :

$$f_{surf} = \epsilon \cdot \frac{S}{V} = n \cdot \frac{\epsilon}{R} \quad (3.4)$$

où  $\varepsilon$  est l'épaisseur de la couche en surface et  $R$  le rayon de pore et  $n=1, 2$  ou  $3$  suivant que le pore est considéré comme lamellaire, cylindrique ou sphérique.

En combinant les équations 3.1 et 3.4, et à la condition de connaître les mécanismes de relaxation (valeur de  $T_1^{surf}$ ), on obtient **une corrélation directe entre la taille du pore et la valeur de  $T_1$**  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{n\varepsilon}{R} \left( \frac{1}{T_1^{surf}} - \frac{1}{T_1^{bulk}} \right) \quad (3.5)$$

D'où, en prenant en compte que  $T_1^{bulk} \gg T_1^{surf}$  :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{n\varepsilon}{R} \frac{1}{T_1^{surf}} \quad (3.6)$$

Ainsi les pores de grande taille ont des  $T_1$  proches de  $T_1^{bulk}$  (temps de relaxation de l'eau libre), et plus leur taille diminue, dans les limites de l'échange rapide, plus leur  $T_1$  tend vers  $T_1^{surf}$ .

La relation 3.6 n'est valide que pour  $R \gg \varepsilon$ . Or, les travaux de Halperin [19] montrent que  $\varepsilon$  est d'environ une monocouche moléculaire. Nous pouvons donc considérer que le modèle reste pertinent pour des tailles de pore de quelques angströms.

Une des difficultés de cette approche réside dans la détermination de  $T_1^{surf}$ . Pour cela différents modèles théoriques sont disponibles et dépendent du (des) mécanisme(s) de relaxation. Nous nous intéressons particulièrement à la relaxation dominée par la modulation des interactions dipolaires avec des impuretés paramagnétiques. Nous verrons par la suite que ce mode de relaxation est prépondérant dans notre matériau.

## 3.2 Étude en fréquence

### 3.2.1 Intérêt et mise en oeuvre de la relaxométrie

La **relaxométrie** est l'étude des courbes de dispersion des vitesses de relaxation (variation de l'inverse des temps de relaxation en fonction de la fréquence ( $1/T_1 = f(\omega)$ )). En effet, ces courbes sont caractéristiques du ou des mécanismes qui conduisent à la relaxation (on peut en voir un exemple sur l'équation 2.4). On peut donc espérer, grâce à cette méthode, caractériser un (des) mode(s) de relaxation de protons de la porosité parmi l'ensemble des  $T_1$  obtenus pour une pâte de ciment hydraté.

La relaxométrie présente un autre intérêt pour l'étude des matériaux poreux : elle permet, grâce à la modélisation des courbes  $1/T_1 = f(\omega)$ , de calculer une dimension caractéristique de chaque taille de pore grâce à la formule 3.6 (nous l'appellerons dans la suite rayon de pore).

Il s'avère que pour être significative, les courbes de dispersion doivent être tracées sur des gammes de fréquences les plus larges possibles. Pour une pâte de  $C_3S$ , l'acquisition d'une courbe

sur 5 décades est nécessaire. Nous utilisons donc trois types d'appareils différents :

- trois spectromètres à champ fixe (100, 300 et 500 MHz) ;
- un spectromètre bas champ à électroaimant (fréquence variable de 5 à 60 MHz)
- un relaxomètre<sup>1</sup> qui permet d'atteindre des champs faibles (entre 0,01 et 20 MHz)

Les acquisitions sur spectromètres haut et bas champ suivent le protocole expérimental donné au chapitre 2. La séquence *spin-lock* (voir annexe B) permet de réaliser des mesures de temps relaxation à des fréquences de l'ordre du kHz avec un spectromètre à haut champ (de l'ordre du MHz).

Le principe d'une mesure au relaxomètre (schématisé sur la figure 3.2) est le suivant :

1. La **polarisation** à haut champ magnétique ( $B_{0P} = 10$  MHz) permet de polariser suffisamment les spins ;
2. La **relaxation** est effectuée dans le champ magnétique souhaité ( $B_{0E}$  de 10 kHz à 10 MHz) ;
3. La **mesure** est ensuite faite à  $B_{0D} = 6,2$  MHz, par une mesure de FID ;

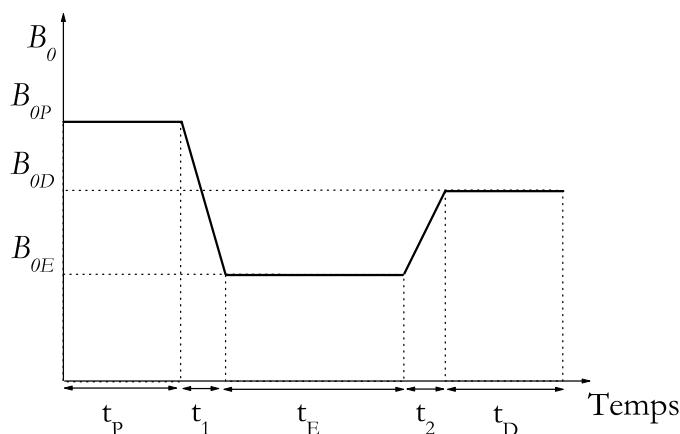


FIG. 3.2 – "Cyclage" du champ  $B_0$ .

Ces méthodes sont détaillées en annexe B. Chacune des courbes de relaxation ainsi obtenue à une fréquence donnée  $B_{0E}$  est décomposée par ajustements successifs.

### 3.2.2 Résultats et modélisation

Les courbes de relaxation sont mesurées à des fréquences comprises entre 0,01 et 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$ -a hydraté pendant 1 an. Ces courbes se décomposent en quatre temps dans le cas des mesures faites aux spectromètres haut champ et en trois temps dans les autres cas. Ces données permettent de tracer les variations des vitesses de relaxation (inverse des temps) issues des décompositions en fonction de la fréquence de mesure (voir figure 3.3).

1. Mesures effectuées au laboratoire PMC de l'École Polytechnique

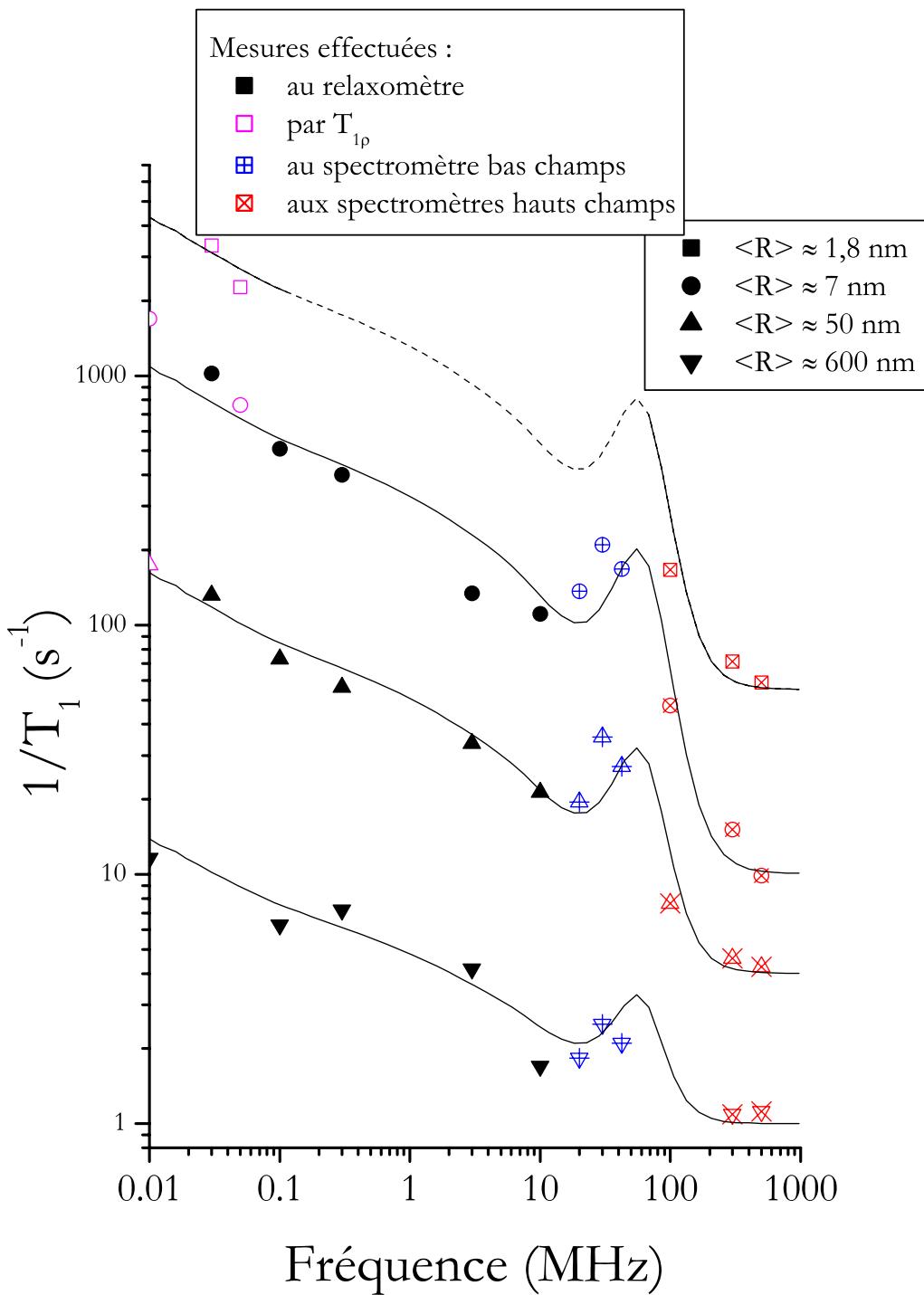


FIG. 3.3 – Évolution en fonction de la fréquence d'observation des quatre vitesses de relaxation mesurées sur une pâte de  $C_3S$ -a hydraté à  $e/c = 0,4$  pendant un an. Les symboles choisis pour les points correspondent à une famille de temps de relaxation donnée et leur remplissage correspond à l'appareil utilisé. Les courbes de dispersion ainsi obtenues peuvent être modélisée par l'expression 3.17. Les courbes en trait continu correspondent au meilleur ajustement.

Cette figure fait apparaître quatre courbes de dispersion.

Le premier temps (vitesse la plus grande) n'est pas détecté sur les spectromètres bas champ. Pour le mesurer, il est nécessaire d'utiliser la séquence *spin-lock* qui permet d'associer une mesure basse fréquence à une aimantation élevée. Ceci s'explique par le fait que :

- le basculement du champ de relaxation au champ de mesure lors du cyclage de champ dure 3 ms, d'où l'impossibilité de mesurer les temps de relaxation inférieurs à cette durée ;
- l'imprécision de la mesure à bas champ ne permet pas la mise en évidence du temps court.

Les temps restants donnent lieu à trois courbes de dispersion. On remarque tout d'abord qu'elles correspondent au même mécanisme de relaxation : elles peuvent être superposées par simple renormalisation (voir figure 3.4). Ensuite, en comparant avec les différents cas présentés sur la figure 3.5, on observe que la courbe peut être interprétée comme la combinaison de deux modes de relaxation que nous allons développer dans la suite.

### Modèle de relaxation en surface

Dans les deux cas considérés dans la suite, la relaxation des protons est due à des modulations de l'interaction entre ceux-ci et une impureté paramagnétique.

Dans le cas d'une relaxation par **diffusion de surface**, l'efficacité de la relaxation est contrôlée par la dynamique moléculaire : les modulations des interactions dipôle-dipôle entre les spins nucléaires I et les spins électroniques S (impureté paramagnétique) sont dues à la translation des molécules de liquide par rapport aux impuretés paramagnétiques de surface.

Korb et al. ont décrit la dépendance en fréquence du temps de relaxation pour une molécule diffusant dans un pore lamellaire [69]. Nous nous basons sur cette expression en égalant la taille de la lamelle avec la distance minimale d'approche  $\delta_{IS}$  entre les spins I et S, ce qui donne :

$$\frac{1}{T_1^{2D}} = \frac{\pi}{60} \sigma_s (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{\tau_t}{\delta_{IS}^4} [7 \ln(1 + \omega_S^{-2} \tau_t^{-2}) + 3 \ln(1 + \omega_I^{-2} \tau_t^{-2})] \quad (3.7)$$

où  $\sigma_s$  est la densité surfacique en ions paramagnétiques et  $\tau$  est le temps de corrélation de translation du spin I à la surface du pore. La distance minimale d'approche entre un spin I et un spin S  $\delta_{IS}$  est prise égale au diamètre d'une molécule d'eau. La courbe de dispersion correspondant à ce mécanisme est tracée sur la figure 3.5 (courbe (2))

Dans le cas de la relaxation d'**un proton dans la sphère de coordination d'un ion paramagnétique**, la relaxation est contrôlée par la relaxation des spins électroniques sur lesquels les protons sont "fixés" (fixé signifie ici que son temps de résidence est supérieur à son temps de relaxation). Le raisonnement est basé sur les travaux de Solomon [56] à propos de l'interaction de deux spins. L'expression de l'interaction entre un spin électronique et un spin nucléaire a été développée à l'origine en considérant des ions paramagnétiques en solution.

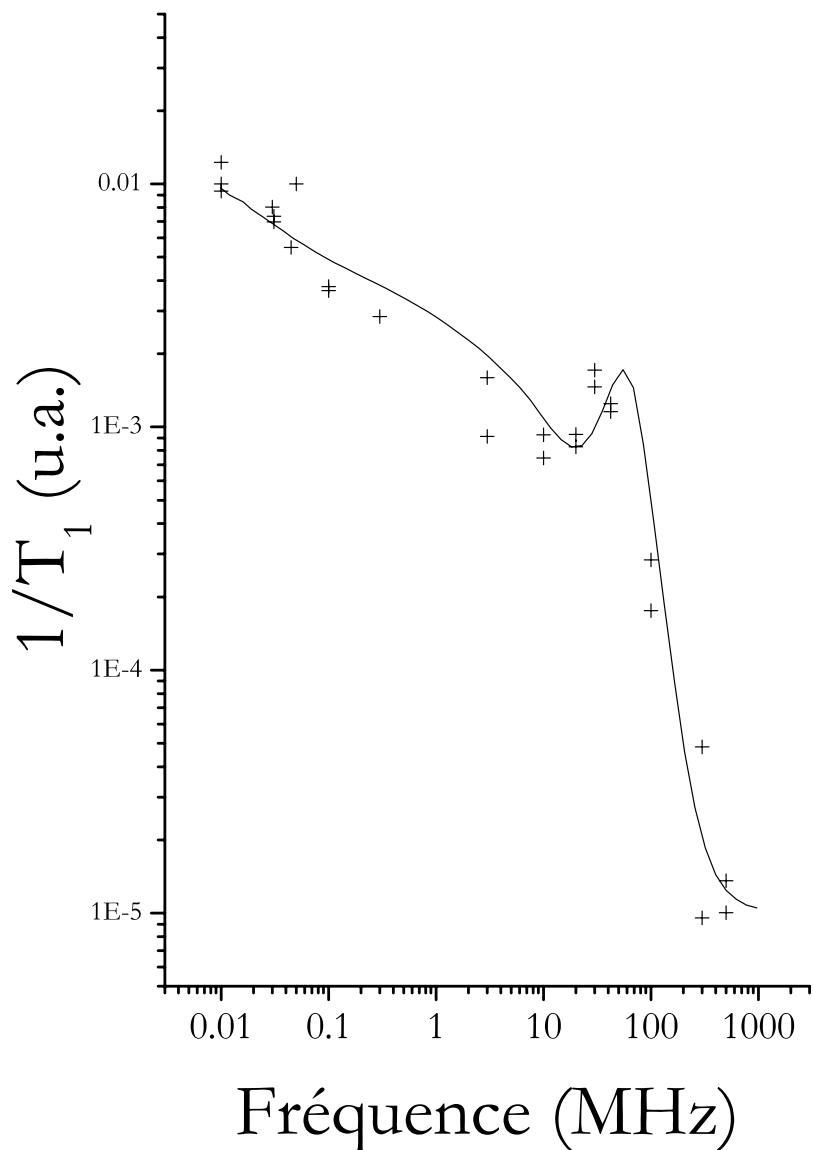


FIG. 3.4 – Superposition des courbes de dispersion des temps de relaxation après renormalisation des données de la figure 3.3. La courbe en trait continu correspond au meilleur ajustement. Cette renormalisation démontre que les mécanismes de relaxation des quatre courbes de dispersion de la figure 3.3 sont identiques. Seul le rapport  $S_i/V_i \propto 1/R_i$  change.

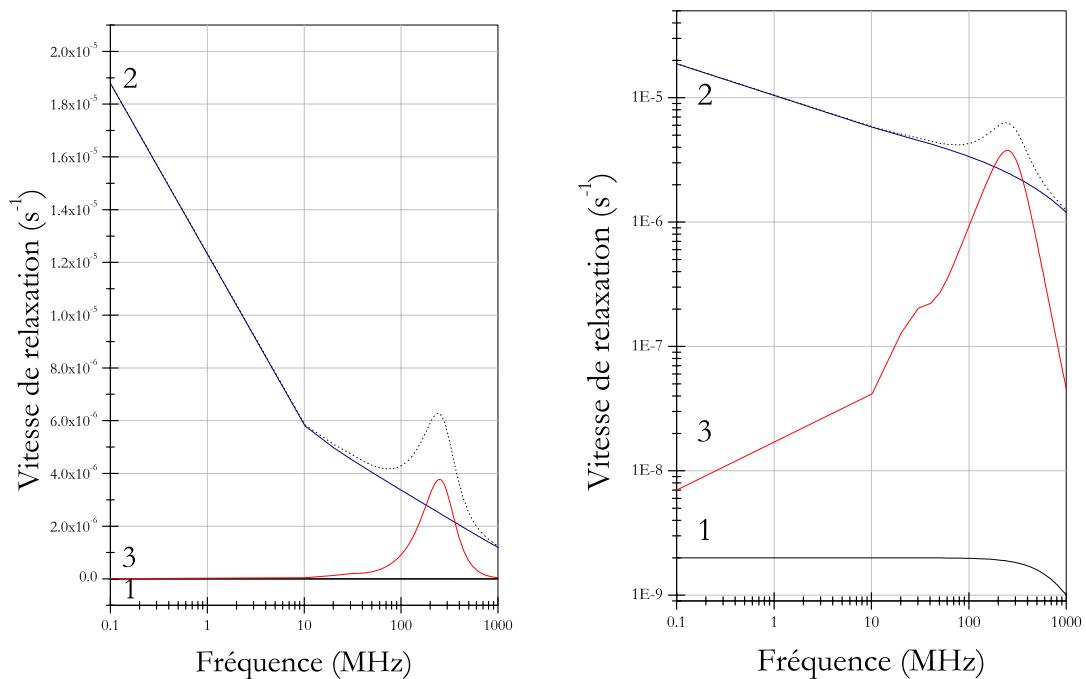


FIG. 3.5 – Représentations a) semilogarithmique et b) log-log des courbes de dispersion théoriques pour trois modes extrêmes de relaxation : 1) le cas classique de la relaxation via la diffusion Brownienne de protons dans un volume, 2) via interaction avec des ions paramagnétiques de molécules diffusant sur une surface et 3) via interaction avec des ions paramagnétiques de molécules fixées sur ces derniers. La courbe en pointillés est la somme des courbes 2) et 3).

Cette approche conduit à une expression de la forme [57, 70] :

$$\frac{1}{T_1^{I-S}} = H_I^2 \left( \frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{c2}^2} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1 + (\omega_S + \omega_I)^2 \tau_{c2}^2} \right) + H_A^2 \left( \frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{c2}^2} \right) \quad (3.8)$$

où  $H_I^2 = \frac{2}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{r_{I-S}^6}$  et  $H_A^2 = \frac{2}{3} S(S+1)(A/\hbar)^2$ ;  $\omega_I$  et  $\omega_S$  étant respectivement les fréquences de résonance des spins I et de S.

$H_I$  représente le couplage dipolaire électron-noyau,  $A$  est la constante de couplage scalaire hyperfin et  $r_{I-S}$  est la distance entre spins électronique et nucléaire.  $\tau_{c1}$  et  $\tau_{c2}$  sont les temps de corrélation longitudinaux et transverses de l'interaction électron-noyau.

Suivant les cas de figure, différents phénomènes sont à prendre en compte dans l'expression de  $\tau_c$  (translation/rotation du complexe en solution, rotation interne au complexe, échange moléculaire, échange de spin, couplage hyperfin, ...).

Dans le cas que nous considérons, les ions paramagnétiques sont fixés sur la surface (pas de mouvement du complexe) et relativement éloignés les uns des autres (milieu dilué en ions paramagnétiques).

De plus, en première approximation et d'après Koenig [71], les temps de relaxation électro-nique transverse et longitudinal sont équivalents.

En conséquence,

$$\frac{1}{\tau_{c1}} = \frac{1}{\tau_{c2}} = \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{\tau_{ex}} \quad (3.9)$$

où

- $T_{1e}$  est le temps de relaxation spin-réseau électronique ;
- $\tau_{ex}$  est le temps de résidence moyen du noyau dans la sphère de coordination de l'ion paramagnétique ;

La dépendance de  $T_{1e}$  en fréquence est donnée par [57, 72, 49] :

$$\frac{1}{T_{1e}} = H_S^2 \left( \frac{\tau_v}{1 + \omega_S^2 \tau_v^2} + \frac{4\tau_v}{1 + 4\omega_S^2 \tau_v^2} \right) \quad (3.10)$$

où  $H_S$  est représenté le couplage du spin électronique aux fluctuations de symétrie du champ cristallin subi par l'ion ce qui module les niveaux d'énergie (ZFS) du système de spins électronique.  $\tau_v$  est le temps de corrélation caractéristique des fluctuations qui conduisent à la relaxation électronique ( $\tau_v \approx 10^{-11} s$ ).

Dans le cas qui nous concerne, où le spin nucléaire est  $^1H$  et le spin électronique  $Fe^{3+}$ ,  $\omega_S = 659\omega_I$ . En prenant en compte les considérations précédentes ( $\omega_S \gg \omega_I$  et  $H_I \gg H_A$ ), la relation 3.8 peut alors être simplifiée en :

$$\frac{1}{T_1^{I-S}} = H_I^2 \left( 7 \frac{\tau_{c1}}{1 + 659\omega_I^2 \tau_{c1}^2} + 3 \frac{\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} \right) \quad (3.11)$$

La courbe de dispersion correspondant à ce mécanisme est tracée sur la figure 3.5 (courbe (3)).

Le modèle des phénomènes de relaxation en cause dans notre matériau consiste à **combiner** les deux mécanismes de relaxation précédents. Le premier mécanisme est efficace à basse fréquence (équations 3.7), le deuxième l'est à haute fréquence (équation 3.11). Ces expressions sont incorporées à l'expression de la vitesse de relaxation globale donnée par le modèle d'échange rapide (équation 3.1). L'expression de la vitesse de relaxation correspondant aux pores de la  $i^{eme}$  famille est alors :

$$\frac{1}{T_{1,i}} = \frac{f_{bulk,i}}{T_1^{bulk}} + \frac{f_{surf,i}}{T_1^{surf}} \quad (3.12)$$

où

$$\begin{aligned} f_{bulk,i} + f_{surf,i} &= 1 \\ T_1^{bulk} &\gg T_1^{surf} \\ f_{surf,i} &= \frac{N_{surf,i}}{N_{I,i}} \\ \frac{1}{T_1^{surf}} &= \frac{N_{IS,i}}{N_{surf,i}} \frac{1}{T_1^{I-S}} + \frac{1}{T_1^{2D}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$N_{IS,i}/N_{surf,i}$  est le rapport du nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination d'un fer sur le nombre de molécules d'eau en surface pour un pore de la  $i^{eme}$  classe.  $N_{surf,i}/N_{I,i}$  est le rapport du nombre de molécules d'eau en surface sur le nombre total de molécules d'eau dans un pore de la  $i^{eme}$  classe.

En conséquence,

$$\frac{1}{T_{1,i}} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{N_{surf,i}}{N_{I,i}} \frac{1}{T_1^{2D}} + \frac{N_{IS,i}}{N_{I,i}} \frac{1}{T_1^{I-S}} \quad (3.14)$$

À l'aide de l'équation 3.4 on déduit que :

$$\frac{N_{surf,i}}{N_{I,i}} = \epsilon \frac{S_i}{V_i} = n \frac{\epsilon}{R_i} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{N_{IS,i}}{N_{I,i}} &= N_{solv} V_{eau} \sigma_S \frac{S_i}{V_i} \\ &= N_{solv} V_{eau} \sigma_S n \frac{1}{R_i} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$N_{solv}$  est le nombre de protons dans la sphère de coordination d'un ion paramagnétique et  $V_{eau}$  est le volume d'une molécule d'eau. Dans la suite, nous considérerons les pores comme sphériques ( $n = 3$ ).

Pour chaque temps, la relaxation est donc la combinaison linéaire d'une relaxation de protons diffusant sur une surface en interaction avec des ions paramagnétiques (visible à basse fréquence) et d'une relaxation de protons liés à ces ions (visible à haute fréquence). Les trois derniers temps mesurés correspondent donc à des protons du système poreux, espace permettant une certaine mobilité des espèces protonées. Ce double mécanisme est schématisé sur la figure 3.6.

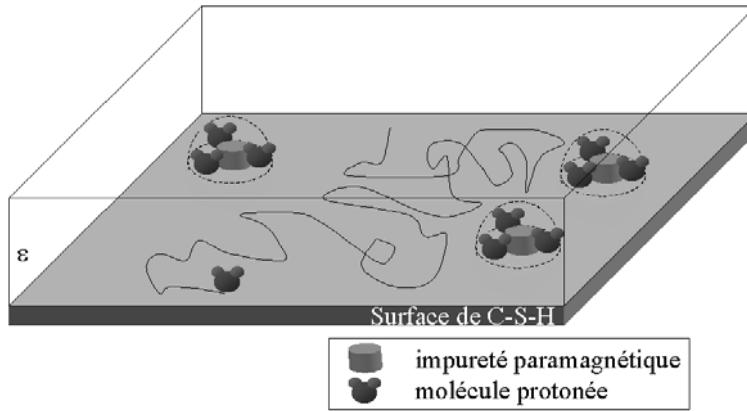


FIG. 3.6 – Représentation schématique des modulations des interactions dipolaires entre les spins  $I$  (porté par des molécules protonées) et  $S$  (spin électronique porté par un ion paramagnétique). Les modulations sont pour partie dues à la diffusion translationnelle des spins  $I$  par rapport aux spins  $S$  et pour partie dues à la relaxation du spin  $S$ .

La présence d'ions  $Fe^{3+}$  dans la structure (et en surface) des particules de C-S-H est corroborée par l'étude de Le Callonnec *et al.* [18].

En substituant les équations 3.7 et 3.11 dans l'expression globale 3.14, nous obtenons finalement :

$$\frac{1}{T_{1,i}} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + 3\sigma_S \frac{1}{60} (\gamma_r \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{1}{R_i} \times \\ \left\{ \pi \epsilon \frac{\tau_t}{\delta_{IS}^4} (7 \ln(1 + \omega_S^{-2} \tau_t^{-2}) + 3 \ln(1 + \omega_I^{-2} \tau_t^{-2})) \right. \\ \left. + N_{solv} V_{eau} \frac{8}{r_{IS}^6} \tau_{c1} \left( 7 \frac{1}{1 + 659 \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + 3 \frac{1}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} \right) \right\} \quad (3.17)$$

L'expression 3.17 comporte de nombreux paramètres. La plupart sont soit connus soit mesurés. Un paramètre reste cependant à déterminer, la **densité surfacique d'ions paramagnétiques**  $\sigma_S$ .

### Détermination de la densité surfacique d'impuretés paramagnétiques

L'analyse chimique effectuée sur le  $C_3S$ -a anhydre indique que la seule espèce susceptible d'introduire des ions paramagnétiques est l'oxyde de fer (voir annexe A). Ces impuretés sont alors des ions  $Fe^{3+}$ .

La première étape consiste à connaître la densité massique en ions paramagnétiques  $d_{Fe}$ . Cette grandeur peut être estimée de deux façons :

1. on suppose que tout le fer introduit est paramagnétique et on fait le calcul connaissant le pourcentage en oxyde de fer contenu dans l'anhydre ;
2. on quantifie par résonance paramagnétique électronique (RPE) la quantité de spins électroniques.

La première méthode permet d'estimer  $d_{Fe,1} = 4,5 \cdot 10^{18} Fe^{3+} \cdot cm^{-3} = 2,25 \cdot 10^{21} Fe^{3+} \cdot kg^{-1}$  (les détails du calcul sont donnés en annexe A).

Pour la deuxième méthode, la mesure est calibrée par l'ajout dans l'échantillon d'un petit cristal de  $CuSO_4$  de masse connue (quelques dizaines de  $\mu g$ ) pour estimer la quantité d'impuretés paramagnétiques par gramme de matériau. L'intégration du pic par rapport à l'étalon interne permet de donner l'ordre de grandeur de la quantité de ces ions. Le spectre de RPE de la figure 3.7-(a) confirme la présence d'ions paramagnétiques dans la pâte de  $C_3S$ -a hydraté : le pic large à  $g \approx 4,5$  correspond aux ions ferriques  $Fe^{3+}$ , de spin électronique  $S = 5/2$ .

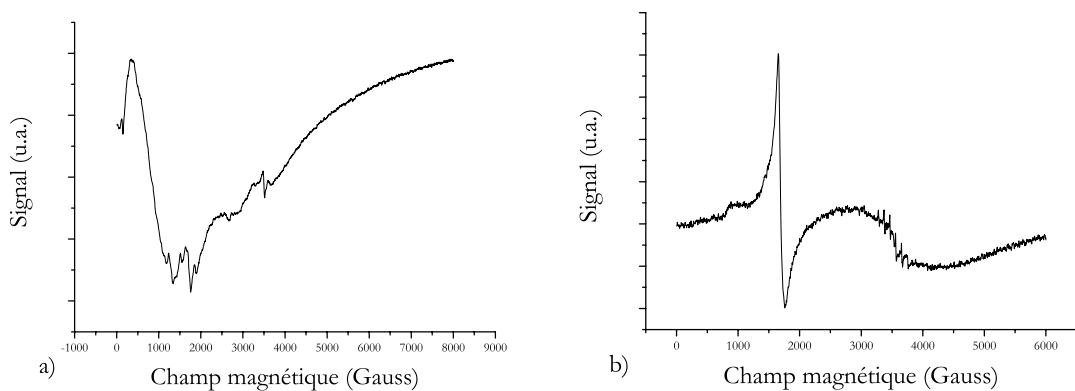


FIG. 3.7 – Spectres de RPE effectués sur a) du  $C_3S$ -a et b) du ciment portland. Le pic situé autour de 1500 Gauss correspond à la présence d'ions  $Fe^{3+}$ .

La faible quantité d'ions paramagnétiques dans le  $C_3S$ -a ne permet pas une mesure précise. On réalise donc la même mesure sur un ciment dont on connaît la teneur en oxyde de fer :  $d_{Fe} = 3,9 \cdot 10^{22} Fe^{3+} \cdot kg^{-1}$ . Une règle de trois nous permet alors d'évaluer  $d_{Fe,2} = 5,8 \cdot 10^{20} Fe^{3+} \cdot kg^{-1}$

Même si la première méthode tendance à surestimer  $d_{Fe}$  (d'un facteur quatre), elle permet de confirmer que la valeur obtenue est du bon ordre de grandeur. Dans la suite, nous utiliserons la valeur  $d_{Fe,2}$ .

Nous pouvons désormais évaluer la quantité  $\sigma_S$  par le raisonnement suivant :

Nous faisons l'hypothèse d'une répartition homogène des ions paramagnétiques dans l'ensemble du matériau. Considérons une surface  $S$  de C-S-H dont l'épaisseur  $\delta = 6 \text{ \AA}$  est la distance moyenne entre deux  $Fe^{3+}$ . La proportion de surface  $S$  intervenant dans la relaxation est alors  $p = S_S \rho \delta$ , où  $S_S$  et  $\rho$  sont respectivement la surface spécifique et la masse volumique du matériau. Par définition,  $\sigma_S = (\text{nombre d'ions intervenant dans la relaxation})/(\text{surface intervenant dans la relaxation})$ . D'où l'expression finale :  $\sigma_S = d_{Fe} \cdot (pS) / (S_s) = d_{Fe} \cdot \rho \delta$ . On obtient alors  $\sigma_S = 7 \cdot 10^{14} Fe^{3+} \cdot m^{-2}$ .

Les valeurs des paramètres que nous avons utilisées sont données dans le tableau 3.1.

paramètres	valeurs
$S$	$5/2$
$\sigma_S$	$7 \cdot 10^{14} Fe^{3+} \cdot m^{-2}$
$\gamma_I$	$2,67 \cdot 10^8 T \cdot s^{-1}$
$\gamma_S$	$1,76 \cdot 10^{11} T \cdot s^{-1}$
$\hbar$	$1,05459 \cdot 10^{-34} J \cdot s$
$\epsilon$	$10 \text{ \AA}$
$\tau_t$	$5 \cdot 10^{-9} s$
$\delta_{IS}$	$2,7 \text{ \AA}$
$N_{solv}$	$3$
$V_{eau}$	$27 \cdot 10^{-30} m^3$
$H_I^2$	$7,4 \cdot 10^{14} rad^2 \cdot s^{-2}$
$\tau_{ex}$	$10^{-6} s$
$r_{I-S}$	$2,7 \text{ \AA}$
$H_S^2$	$9,6 \cdot 10^{20} rad^2 \cdot s^{-2}$
$\tau_v$	$7 \cdot 10^{-11} s$

TAB. 3.1 – Paramètres fixes du modèle de mécanisme de relaxation et valeurs utilisées pour ajuster les courbes de dispersion des vitesses de relaxation des pâtes de  $C_3S$  hydraté.

Le seul paramètre libre de l'ajustement est la taille du pore  $R$ . On trouve alors des valeurs de rayon de pores suivantes (en considérant que les temps les plus petits suivent la même loi) : 1,8, 5,6, 46 et 610 nm.

La même étude pour une pâte de  $C_3S$ -b hydraté a pu être partiellement menée. La concentration importante en fer et les diminutions des temps de relaxation que cela entraîne, rendent difficiles les mesures au relaxomètre. Les mesures de relaxation ont été toutefois faites sur des spectromètres haut et bas champ. Les fréquences de mesure sont : 40 kHz ( $T_{1\rho}$  à 500 MHz), 30 MHz, 100 MHz, 500 MHz et 600 MHz. Les vitesses de relaxation  $1/T_1$  extraites de ces courbes sont placées sur la figure 3.8 en fonction de la fréquence de mesure.

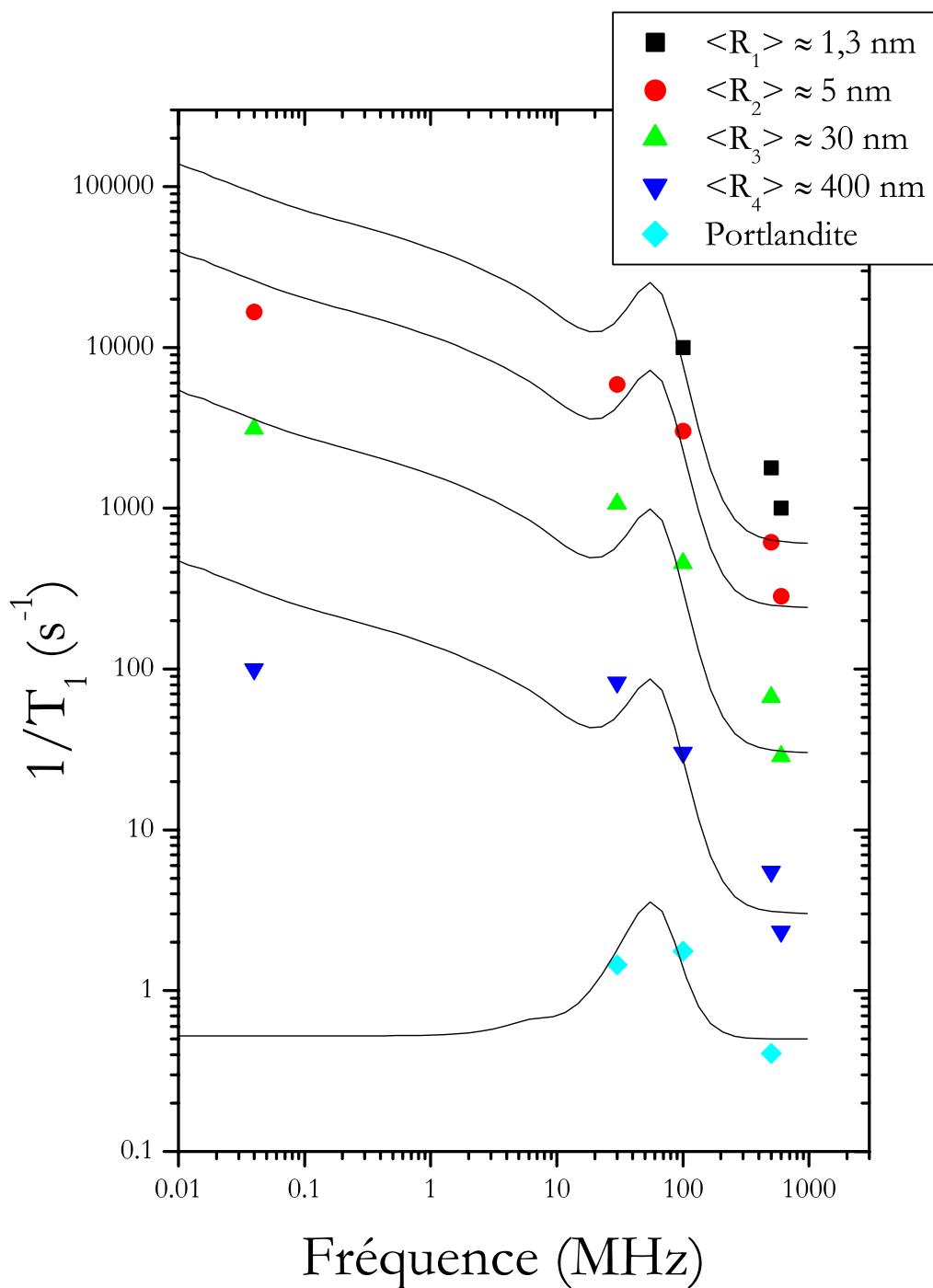


FIG. 3.8 – Évolution en fonction de la fréquence d'observation des vitesses de relaxation mesurées sur une pâte de  $C_3S\text{-}b$  hydraté à  $e/c = 0,4$  pendant trois mois. Les courbes de dispersion ainsi obtenues peuvent être ajustées par l'expression 3.17. Les courbes en trait continu correspondent au meilleur ajustement.

L'ensemble de ces points peut être ajusté par cinq courbes de dispersion. Les quatre courbes supérieures sont équivalentes aux courbes obtenue pour le  $C_3S$ -a. Elles peuvent être ajustées par l'expression 3.17, en corrigeant la valeur de la densité surfacique en impuretés paramagnétiques :  $\sigma_S = 1,6 \cdot 10^{16} Fe^{3+} \cdot m^{-2}$ . Les ordres de grandeur des valeurs obtenues pour le paramètre  $\langle R \rangle$  sont les mêmes que pour une pâte de  $C_3S$ -a.

La courbe inférieure correspond à la portlandite. La vitesse de relaxation est gouvernée par l'interaction des protons de la structure avec les ions  $Fe^{3+}$  incorporés. La courbe de dispersion est ajustée par une expression de type 3.8.

### 3.2.3 Discussion

La distribution de tailles de pores obtenue précédemment est cohérente avec les valeurs de la littérature. Halperin [47], par des mesures de temps de relaxation  $T_2$  sur des pâtes de ciment blanc, met en évidence deux populations principales de pores, des "pores capillaires" de 100 à 200 Å et des pores du gel de C-S-H d'environ 25 Å. Pintar et al. [73], également sur ciment blanc et d'après des observations en relaxation et en imagerie par MEB, répertorient trois types de pores : i) les pores de l'assemblage colloïdal du gel d'hydrate (de 10 à 60 nm), ii) les pores formés entre les cristallites (de 60 à 1000 nm) et iii) les vides entre les agrégats de matière (de 1 à 15  $\mu\text{m}$ ). Korb et al. [49] déterminent par relaxation quatre "tailles moyennes" de pores dans des BPR : 3  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$ , 9,6 nm et 1,4 nm.

Par ailleurs, nous pouvons faire un rapprochement entre les valeurs des tailles de pores et les différents modèles et observations que nous avons rappelés dans le chapitre 1. Le rayon de pore de l'ordre du nanomètre correspond aux pores intra et intercristallites. Les deux valeurs intermédiaires correspondent à des défauts d'empilement de ces lamelles de C-S-H. Le dernier, supérieur à la centaine de nanomètres, regroupe les espaces entre les particules de C-S-H. Nous avons supposé ici que le premier temps de relaxation suivait le même mécanisme que les autres. En fait, la taille de pore obtenue est à la limite de validité du modèle, mais la valeur reste assez réaliste pour en tenir compte.

À ce niveau de notre étude, nous posons la question suivante : Y a t-il incohérence entre l'interprétation des temps de relaxation (basé sur les résultats de relaxométrie) et l'existence de plusieurs sites spectroscopiques (résultats du paragraphe 2.2.3) ?

En effet, la relaxométrie met en évidence quatre familles de temps de relaxation dont trois sont interprétées comme étant dues à des protons à la surface de trois familles de pores différentes, alors que les résultats de spectroscopie impliquent la présence de quatre espèces chimiques différentes. Le paragraphe suivant à pour but de répondre à cette question.

## 3.3 Corrélation spectroscopie/relaxation

Pour répondre à la question posée au paragraphe précédent, il faut vérifier que la distribution de temps de relaxation n'est pas le résultat de la distribution d'espèces chimiques ayant chacune un temps de relaxation propre. Nous chercherons donc à caractériser la contribution de chaque espèce protonée vis-à-vis de la relaxation mesurée sur le matériau.

La méthode consiste en un couplage entre la relaxation et la spectroscopie MAS ( $T_1$  MAS), ce qui permet de corrélérer des cinétiques de relaxation (vitesses de retour à l'équilibre) et des espèces protonées (déplacements chimiques du spectre proton).

Dans cette partie nous étudierons des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois à 20 °C, gâchées à e/c égal à 0,4.

### 3.3.1 Méthode : $T_1$ -MAS

Nous avons couplé deux méthodes et ainsi obtenu deux sources d'informations :

1. La première est l'observation de la relaxation, c'est-à-dire le retour à l'équilibre au cours d'une séquence d'inversion-récupération.
2. La deuxième est la spectroscopie RMN. Nous utiliserons le MAS à haute vitesse afin de dissocier le mieux possible les différents sites du proton. Les interprétations serons basées sur les résultats du paragraphe 2.2.3.

Il sera alors possible de caractériser la relaxation due à chaque site proton.

Pour une même pâte de  $C_3S$ , nous pourrons ensuite comparer les valeurs de  $T_1$  obtenues pour chaque pic à la distribution calculée sur la courbe de relaxation du spectre global. Les temps de ces distributions sont nommés par valeur décroissante  $T_{1,i}$ ,  $i$  allant de 1 à 5. Pour déterminer si la rotation haute vitesse influe sur la distribution, les acquisitions de spectres sont réalisées en statique et en MAS à une vitesse de rotation de 30kHz.

Pour caractériser la vitesse de relaxation propre à chaque pic, deux méthodes sont possibles :

1. en évaluant un temps de relaxation par la méthode du *passage à zéro*. Lorsque le pic  $k$  s'annule au cours d'une inversion-récupération pour  $t = t_0$ , alors :

$$M(t) = M_0(1 - 2\exp(-t_0/T_{1,k})) = 0$$

d'où

$$T_{1,k} = t_0/\ln(2)$$

2. en décomposant chaque spectre et en intégrant les pics, on obtient quatre courbes de relaxation que l'on peut à leur tour décomposer en sommes d'exponentielles. Pour cela on utilise la décomposition en 4 pics présentée au paragraphe 2.2.3. Les largeurs de raies et les positions sont fixées, seules les amplitudes sont libres. On obtient alors la distribution de temps de relaxation propre à chaque espèce chimique.

En intégrant l'ensemble du spectre, on obtient une courbe de relaxation globale.

### 3.3.2 Résultats

On visualise sur la figure 3.9 quelques uns des spectres réalisés sur une pâte de  $C_3S$  hydraté .

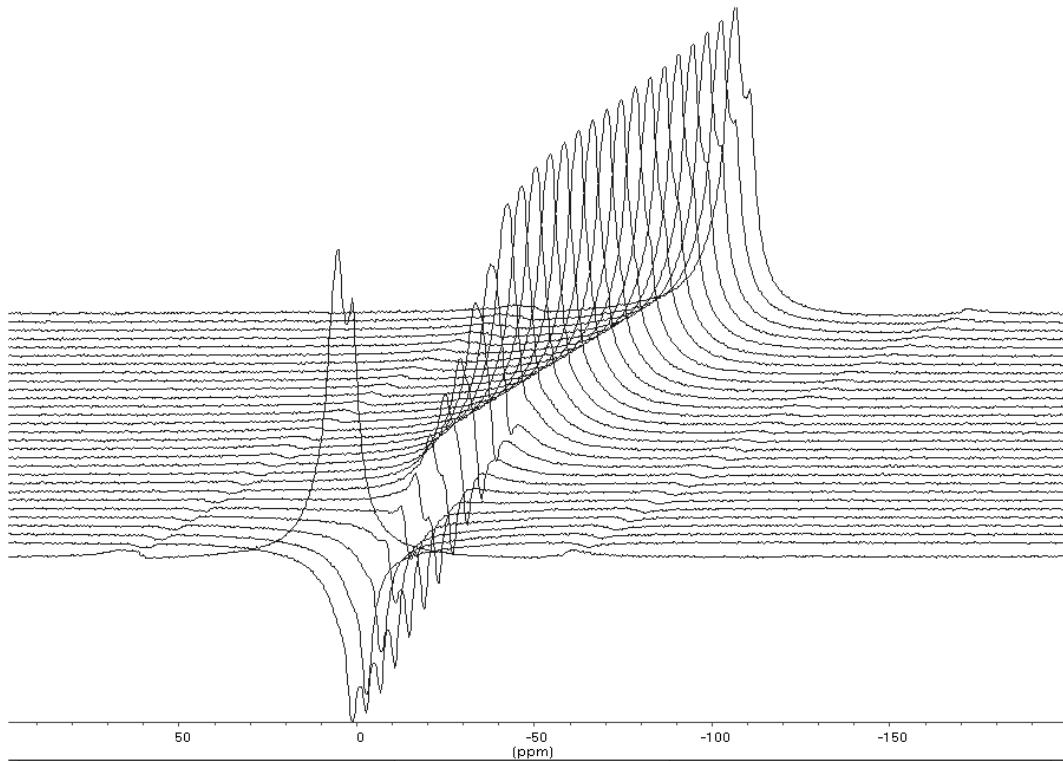


FIG. 3.9 – Spectres  $^1H$  MAS d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois à  $20^\circ C$ , à  $e/c = 0,4$  au cours d'une inversion-récupération. Spectromètre 500 MHz, vitesse de rotation de 30 kHz.

Sur la figure 3.10 sont superposées les distributions de temps de relaxation calculées sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois à  $20^\circ C$ ,  $e/c = 0,4$ , à partir de spectres  $^1H$  statiques et MAS (30 kHz). Les distributions sont les mêmes à 22 % près pour les temps et 15 % près pour les proportions, c'est-à-dire avec une différence inférieure à l'erreur de mesure. En conséquence, on peut considérer que la rotation à haute vitesse ne modifie pas le résultat du calcul des temps de relaxation, ce qui permet les comparaisons entre résultats obtenus en statique et en MAS.

Les courbes de relaxation déduites de la décomposition de la série de spectres de la figure 3.9 sont représentées sur la figure 3.11.

L'ensemble des résultats est résumé sur la figure 3.12. Les proportions des temps obtenus par la méthode de passage à zéro sont les proportions des pics correspondants.

À partir des temps de passage à zéro, on déduit que :

- les premières espèces à relaxer correspondent aux pics 1 et 2 ;
- le pic de l'eau s'inverse ensuite ;
- le pic de  $CaOH$  s'inverse à la fin de l'expérience.

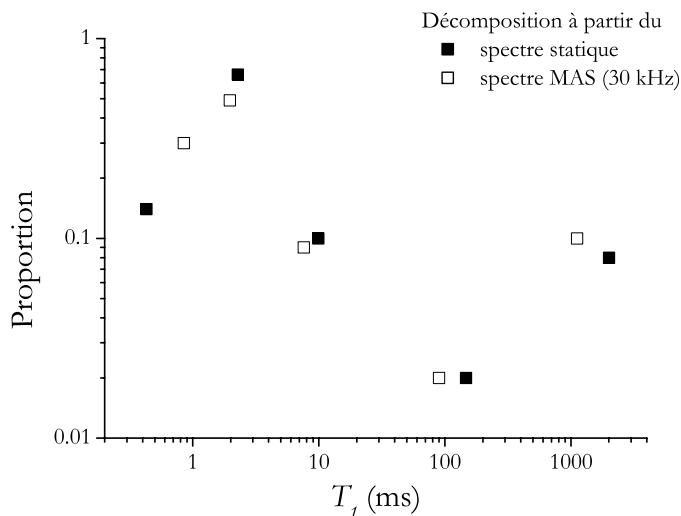


FIG. 3.10 – Superposition des distributions de temps de relaxation calculées sur une pâte de  $C_3S\text{-}b$  hydraté 3 mois à  $20^\circ\text{C}$ ,  $e/c = 0,4$ , à partir de spectres  $^1\text{H}$  statiques et MAS (30 kHz).

À partir des décompositions des courbes de relaxation relatives à chaque pic et en classant les temps de relaxation par ordre croissant, on déduit que :

- les protons du pic  $SiOH\text{-}1$  (pic 1) ont une relaxation pratiquement monoexponentielle dont le temps a une valeur comprise entre  $T_1^1$  et  $T_1^2$  ;
- les protons du pic  $SiOH\text{-}2$  (pic 2) ont une relaxation à quatre exponentielles. Les temps des deux principales composantes correspondent à  $T_1^1$  et  $T_1^2$  ;
- les protons du pic  $HOH$  (pic 3) ont une relaxation à quatre exponentielles. Les temps ont des valeurs comprises entre  $T_1^2$  et  $T_1^5$  ;
- les protons du pic  $CaOH$  (pic 4) ont une relaxation à cinq exponentielles. Les temps ont des valeurs comprises entre  $T_1^2$  et  $T_1^5$  ;

### 3.3.3 Interprétation et discussion

L’interprétation est basée sur les superpositions des distributions de  $T_1$  obtenues par les trois méthodes détaillées précédemment (voir figure 3.12).

La méthode par passage à zéro est rapide mais comporte plusieurs désavantages. Le mode opératoire choisi ne permet pas une mesure précise du temps de passage à zéro. De plus, elle n’est valable que pour des relaxations monoexponentielles. Dans le cas de relaxations multi-exponentielles, elle donne une valeur moyenne difficilement exploitable.

Pour ce qui est de la deuxième méthode, il est possible que le recouvrement entre les pics

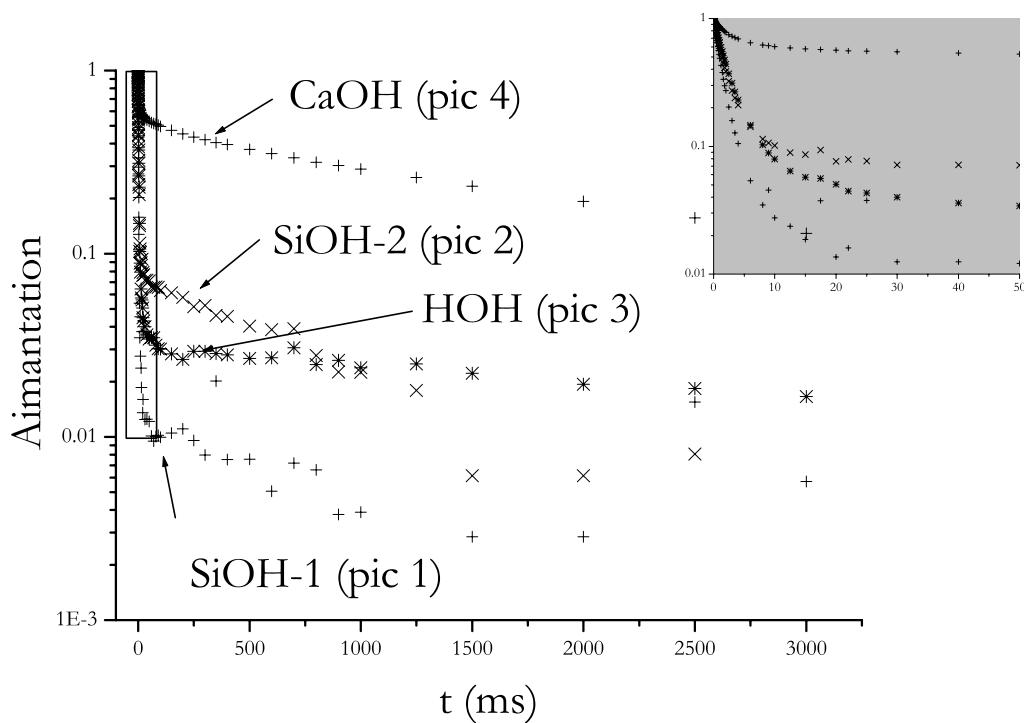


FIG. 3.11 – Courbes de relaxation correspondant à l'inversion-récupération des 4 pics qui composent les spectres  $^1H$  MAS d'une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 3 mois à  $20^\circ C$ ,  $e/c=0,4$ . Le graphique sur fond gris est un agrandissement pour les faibles taux de relaxation.

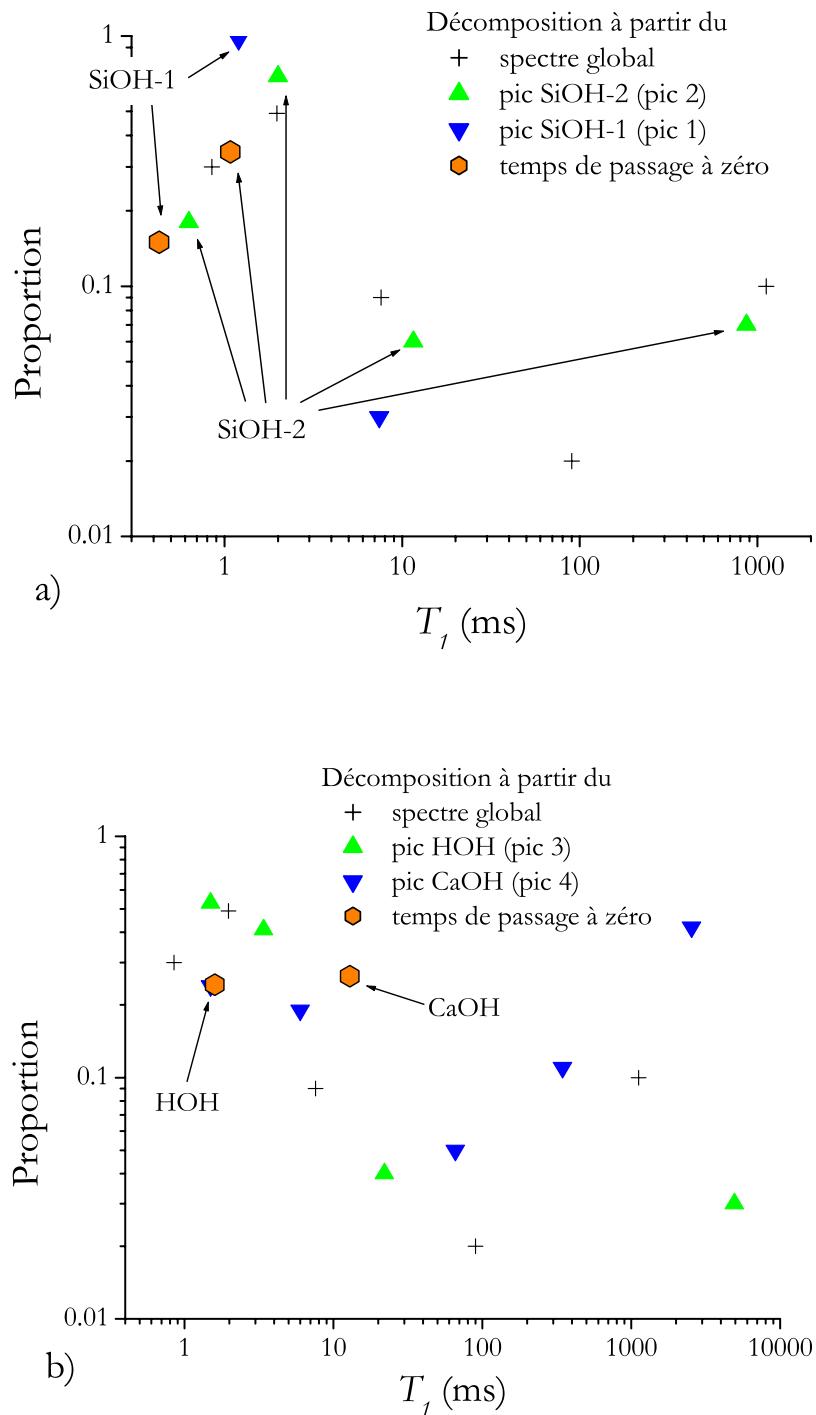


FIG. 3.12 – Superposition des distributions de temps de relaxation d'une pâte de  $\text{C}_3\text{S}\text{-b}$  hydraté 3 mois à  $20^\circ\text{C}$  et des temps de relaxation relatifs aux différents sites spectroscopiques (mesures par passage à zéro et par décomposition des courbes de relaxation). a) espèce correspondant au pic 1 et au pic 2, b) espèce correspondant au pic 3 et au pic 4.

induire des erreurs dans les mesures successives des amplitudes des pics lors du retournement. Un pic donné subit alors la relaxation de ses voisins, ce qui induit des temps "parasites". C'est sans doute le cas pour les pics attribués à  $SiOH$ . Leur courbe de relaxation comporte une exponentielle majoritaire et trois autres de proportion inférieure à 20 %.

Malgré ces imprécisions, nous obtenons les trois informations suivantes :

1. les  $SiOH$  participent à la relaxation rapide ;
2. les  $HOH$ , les  $CaOH$  et une partie des  $SiOH$  participent à la relaxation lente ;
3. il n'y a pas de correspondance directe entre les temps obtenus sur le spectre global et les temps obtenus sur les pics qui le composent.

Nous devons désormais concilier deux résultats :

- d'une part, l'existence d'espèces spectroscopiques dissociées implique que le temps de vie est supérieur au temps de mesure ( $\approx 50 \mu s$ ) ;
- d'autre part, la dépendance d'une partie des temps de relaxation vis-à-vis du confinement et des dimensions de pore implique l'existence d'une certaine mobilité (échange rapide, diffusion 2D et 3D).

Nous pouvons chercher un modèle de surface cohérent avec ces deux résultats. Un modèle de structural des C-S-H compatible avec la présence en surface des pores d'espèces  $SiO - H$ ,  $CaO - H$  et  $HO - H$  est présenté par sur la figure 3.13 inspirée des conclusions de Kirkpatrick [15].

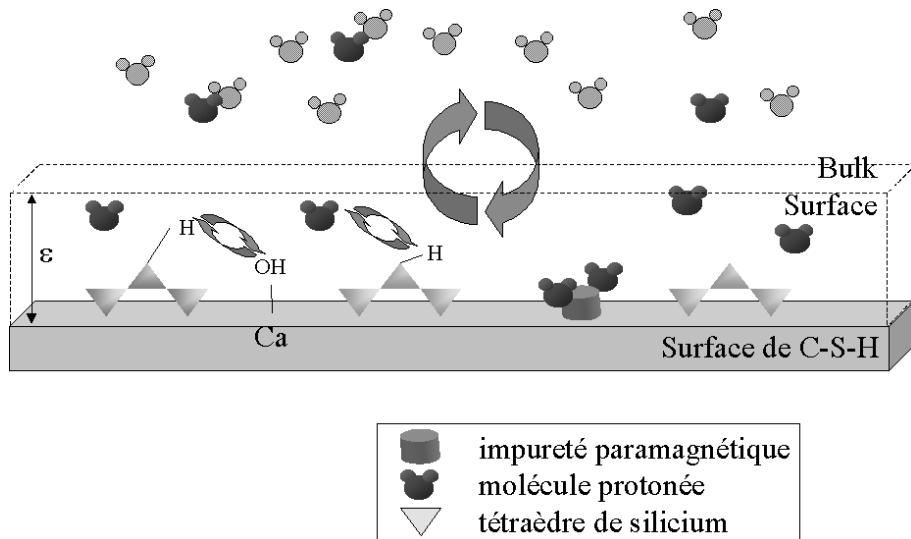


FIG. 3.13 – Schéma de la surface d'un C-S-H compatible avec les résultats de spectroscopie et de relaxation RMN .

La zone de largeur  $\epsilon$  est la zone dite de surface. Les molécules de cette zone sont en échange rapide avec le *bulk*. Cependant, dans la durée de la mesure spectroscopique les protons peuvent être considérés comme fixes sur chacun de leur site. D'où l'existence de plusieurs pics.

La diffusion moléculaire dans chacun des pores fait que les temps de relaxations propres à chaque espèce est moyenné : dans un pore, il n'existe qu'un temps de relaxation.

À chacune des espèces  $x$  de surface correspond donc à la fois une raie spectroscopique et une distribution  $(A_i^x, T_{1i}^x)$  dont chaque temps correspond à une famille de pore dont la surface comporte une proportion  $A_i^x$  en espèce  $x$ .

## 3.4 Conclusion

Au travers des deux parties de ce chapitre, nous sommes en mesure d'une part d'avoir acquis une bonne compréhension des observations obtenues par RMN et d'autre part d'avoir pu présenter une image cohérente de la porosité d'une pâte de ciment.

Dans un premier temps, l'étude des courbes de dispersion a permis de démontrer que les temps de relaxation sont représentatifs des protons de la porosité. Pour mettre cela en évidence, il a fallu construire un modèle représentatif des mécanismes de relaxation qui sont prépondérants dans notre système.

Les mécanismes proposés proviennent des modulations des interactions entre les protons et les ions  $Fe^{3+}$  à la surface des C-S-H ainsi que de l'échange rapide des molécules à travers le pore. Les distributions de ces temps de relaxation sont alors reliés à la présence de quatre échelles différentes de porosité (distribution de tailles de pores).

La corrélation entre les données de relaxation et les observations spectroscopiques ont permis, dans un deuxième temps, de confirmer l'attribution des temps de relaxation, tout en spécifiant les espèces chimiques présentes à la surface des pores. Dans chacun des pores coexistent de une à trois espèces protonées. À l'exception de l'échelle de porosité la plus petite, ces espèces sont dissociables spectroscopiquement mais possèdent les mêmes temps de relaxation.

Nous pouvons donner la signification physique des différents temps de relaxation de la distribution en nous basant sur le modèle de Feldman et Séréda. Le gel de C-S-H est constitué d'un empilement aléatoire de nanocristallites de quelques feuillets d'épaisseur.

1. le premier temps, dit "temps de solide" correspond à des protons impliqués dans des groupes  $SiOH$ , compris entre deux feuillets de C-S-H ;
2. le deuxième temps correspond à l'espace libre de l'empilement des nanocristallites, cet empilement forme des particules de C-S-H ;
3. le troisième temps correspond à la porosité de l'empilement des particules de C-S-H ;
4. le quatrième temps correspond à des hétérogénéité du matériau ou à des résidus de pores capillaires ;
5. un cinquième temps peut être mesuré suivant les conditions d'acquisition, nous l'avions déjà attribué à la portlandite ou à l'eau libre (voir chapitre 2).

Les protons donnant des informations sur la microstructure sont essentiellement les protons des familles 2, 3 et 4. Ils sont de type OH en échange entre la couche d'eau de surface et  $SiOH$  et

$CaOH$  à la surface des hydrates (C-S-H). La première échelle de porosité constitue une échelle à part tant au niveau chimique que dynamique : les protons détectés sont des espèce  $SiO - H$  et leur mobilité est très faible, voire nulle.

La relaxation RMN permet donc une caractérisation structurale des pâtes de  $C_3S$  hydraté à travers la distribution des trois échelles de porosité allant du nanomètre au micron. Désormais, notre soucis va être de tirer partie des informations quantitatives de ces distributions. Nous verrons par la suite quelles sont les conditions d'obtention des distributions qui apportent le plus d'informations et comment les interpréter.

# Chapitre 4

## Texturation du matériau

*L'association de la relaxation et de la spectroscopie RMN, des calculs d'avancement de réaction et des mesures de modules d'élasticité mettent en évidence trois étapes d'évolution d'une pâte de C<sub>3</sub>S. Durant la première étape, le système correspond à des particules et des ions en suspension dans l'eau de gâchage. Durant la deuxième phase, toutes les observations et toutes les propriétés de la pâte sont directement corrélées à la quantité de C-S-H produit par la réaction d'hydratation. Cette période correspondant à l'accélération de l'hydratation, est notamment caractérisée par un T<sub>1</sub> unique dont la valeur diminue en réponse à l'augmentation du rapport S/V de la porosité. La troisième étape correspond à la différenciation puis au réarrangement des différentes échelles de l'espace poreux. L'optimisation de l'observation de cette différenciation est obtenue par l'utilisation du C<sub>3</sub>S-b, riche en impuretés paramagnétiques, sources de la relaxation. Le réarrangement à long terme de la porosité aboutit à la formation d'une distribution surfacique de temps de relaxation en loi de puissance sur trois ordres de grandeur.*

Le terme texture<sup>1</sup> désigne, en science des matériaux, l'arrangement de la matière et des pores à l'intérieur d'un solide divisé ou poreux.

Les chapitres précédents ont permis de montrer que la relaxation donnait des informations sur la texture fine des pâtes de  $C_3S$  hydraté. Nous allons utiliser ces résultats pour suivre l'évolution des pâtes de ciment avec le temps de cure et appliquer les différentes techniques à notre disposition en utilisant leur complémentarité. Nous désignerons par le terme de **texturation** du matériau l'ensemble des processus de mise en place de la structure des hydrates et de la porosité.

*Rappel* : nous notons  $C_3S\text{-}a$  le produit contenant peu de fer (moins de 0,03 % en masse d'oxyde de fer) et  $C_3S\text{-}b$  le produit contenant le plus d'impuretés (0,7 % en masse d'oxyde). Dans cette partie, les pâtes sont gâchées dans un rapport e/c de 0,4, la température est régulée à 20°C. Seul le temps de cure varie.

## 4.1 Apparition des différentes espèces protonées

Nous mesurons les courbes de relaxation à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S\text{-}a$  hydraté à e/c = 0,4 en fonction du temps de cure. Ceci permet de suivre l'évolution de la distribution des temps de relaxation.

### 4.1.1 Résultats

La figure 4.1 présente les résultats de la mesure de  $T_1$  en fonction du temps de cure sur une pâte de  $C_3S\text{-}a$  hydraté à e/c = 0,4. La taille des points représente la proportion de chaque famille.

Pour les temps de cure compris entre 0 et 100 heures les mesures sont effectuées sur une pâte coulée dans un rotor. Une deuxième série de mesures, correspondant à des temps de cure compris entre 24 heures et 9 mois, est effectuée sur des blocs extraits d'un monolithe conservé dans de l'eau de chaux.

L'avancement de l'hydratation est mesuré par les méthodes détaillées en annexe C. La courbe obtenue est ajustée par une sigmoïde. Le résultat de l'ajustement est superposé.

On peut observer trois zones :

1. Avant 7 heures de cure, il n'existe qu'une seule famille de  $T_1$  de valeurs constantes :  $\sim 1$  s. L'avancement reste pratiquement inférieur à 2 % dans cette zone ;
2. Entre 7 heures et 48 heures, on observe deux familles de  $T_1$ . Pour l'une, le  $T_1$  diminue jusqu'à un palier de l'ordre de 200 ms, avec une intensité croissante. La deuxième correspond à des  $T_1 \geq 1300$  ms et disparaît au bout de 3 jours de cure. L'avancement augmente très rapidement pendant cette période ;
3. A partir de 48 heures, on observe deux  $T_1$  de l'ordre de 60 et 200 ms. La courbe d'avancement a atteint un plateau vers 97 %.

---

1. Il existe une autre définition spécifique à la cristallographie pour désigner l'existence d'orientations cristallines préférentielles.

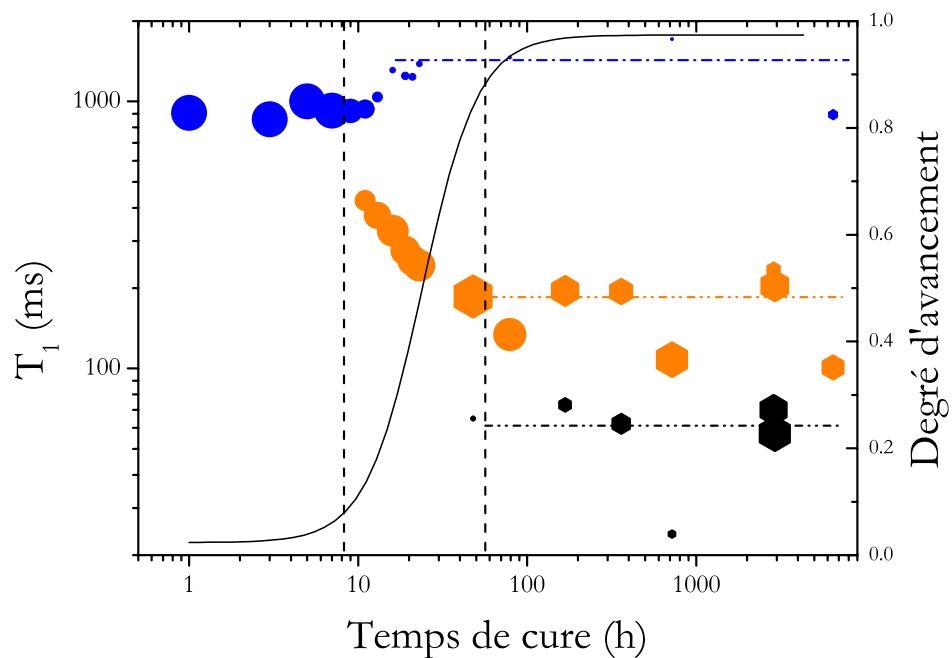


FIG. 4.1 – Évolution de la décomposition en  $T_1$  mesuré à 500 MHz et du degré d'avancement en fonction du temps de cure pour du  $C_3S\text{-}a$  hydraté à  $e/c = 0,4$ . La taille des points est fonction de la proportion relative de chaque famille. Les disques correspondent aux mesures effectuées sur une pâte coulée dans le rotor, les pentagones correspondent aux mesures effectuées sur des échantillons de monolithes. Les bifurcations successives indiquent la texturation progressive des interfaces solide-liquide.

Avant 7 heures on ne voit que les protons de l'eau de gâchage, eau libre ou non confinée. Nous sommes dans la période d'induction. Ensuite, débute la période d'accélération de la réaction d'hydratation au cours de laquelle les hydrates se développent et où apparaissent des interfaces. Il apparaît un deuxième  $T_1$  qui correspond à la présence de protons liés à ces surfaces. Les protons liquides (à grand  $T_1$ ) sont de moins en moins nombreux, ce qui correspond à la consommation de l'eau de gâchage pour former des hydrates. Le développement progressif de surface équivaut à l'augmentation du rapport S/V (voir chapitre 3) et donc à la diminution du temps de relaxation. Ceci équivaut à l'augmentation du confinement des protons.

Après 48 h, l'eau libre n'est plus détectable. Un  $T_1$  long (de l'ordre de la seconde) et de proportion très faible est détecté : il correspond au signal résiduel dû à la présence de portlandite de temps de relaxation long (voir paragraphe 3.3).

Les deux  $T_1$  courts ( $\leq 200\text{ ms}$ ) que l'on distingue à partir de 48 heures correspondent à la dissociation de protons appartenant à deux classes de porosité. Le  $T_1$  à 200 ms correspond aux protons de surface, celui à 50 ms correspond aux protons solides. L'augmentation du signal provenant de la famille des petits  $T_1$  au détriment de la famille des grands  $T_1$  s'explique par la densification du réseau au cours du temps due à la croissance des hydrates de C-S-H ( $SiO - H$ ,  $CaO - H$ , et  $H_2O$  interfeuillets par exemple).

Cette description est corroborée par la succession de spectres présentée sur la figure 4.2. Ces spectres proton MAS sont réalisés sur des pâtes de  $C_3S$ -a hydraté à différents temps de cure.

À 6 heures de cure, le matériau est encore pâteux ce qui ne permet pas une rotation supérieure à 1,5 kHz. Les spectres suivants, correspondant à des pâtes de temps de cure supérieurs à 19 heures, sont réalisés sur le matériau broyé, la rotation est de 10 kHz.

On observe l'évolution suivante :

- Avant 19 heures de cure, le spectre consiste en un pic unique et fin de quelques dizaines de hertz centré vers 4 ppm et accompagné de bandes de rotation ;
- ensuite, après 19 heures, temps au bout duquel un nouveau  $T_1$  apparaît (voir figure 4.1), ce pic se sépare en deux composantes : une à 5 ppm et une à 1.4 ppm. La largeur de ces pics augmente avec le temps.

Le premier spectre correspond aux protons de l'eau de gâchage. Cette eau n'est pas pure, elle contient des éléments en solution, ce qui explique la présence de bandes de rotation. Pour ce qui est des spectres suivant, l'étude du paragraphe 2.2.3 permet d'attribuer le premier pic à la superposition des signaux de  $H_2O$  et de  $SiOH$ , et le second au  $CaOH$ .

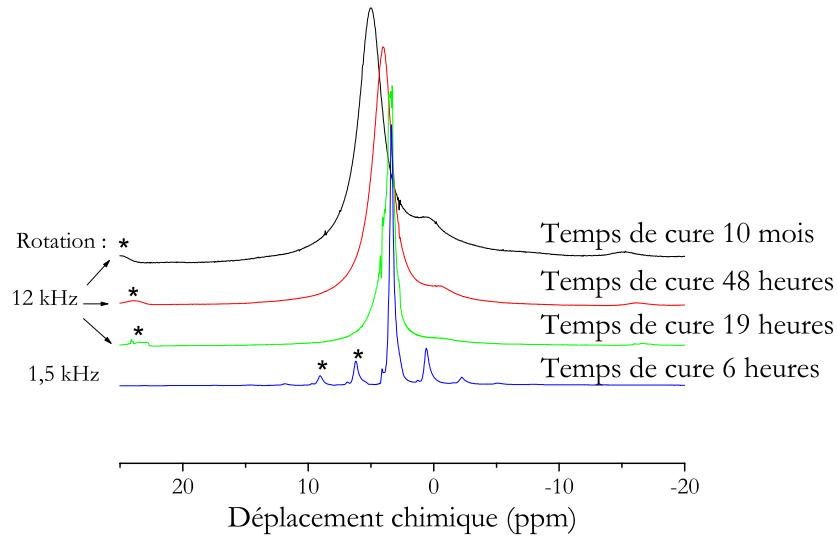


FIG. 4.2 – Évolution avec le temps de cure du spectre  $^1H$  MAS d'une pâte de  $C_3S$  – a hydratée ( $e/c=0,4$ ). la vitesse de rotation est indiquée sur la figure. Les bandes de rotation sont marquées  $\star$ .

D'un point de vue macroscopique, la texturation peut être suivie par propagation d'ondes ultrasonores. La figure 4.3 montre l'évolution des vitesses de propagation des ondes longitudinales et transverses sur les 26 premières heures de cure. L'évolution du flux de chaleur dont l'intégrale est proportionnelle à l'avancement de la réaction, est superposée. On remarque qu'il existe trois périodes distinctes de la maturation pendant lesquelles les ondes longitudinales se propagent différemment :

1. La première période s'étend de 0 à 5 heures après le gâchage. La vitesse de l'onde longitudinale durant cette période reste proche de 1500 m/s.
2. La deuxième période, qui commence 5 heures après le gâchage, voit la vitesse des ondes longitudinales augmenter progressivement jusqu'à atteindre le double de sa valeur initiale.
3. La troisième période correspond à la détection des ondes transverses transmises à travers le milieu, vers 7 heures de cure.

Durant la première période, le système peut être compris comme une suspension de grains de  $C_3S$  dans l'eau de gâchage. Les ondes longitudinales se propagent dans le liquide et les ondes de cisaillement ne s'y propagent pas.

Ce mode de propagation se modifie lors du passage du **seuil de percolation** [74, 8]. Les grains se lient entre eux avec éventuellement formation de ponts. Le squelette ainsi formé permet alors une meilleure transmission des ondes.

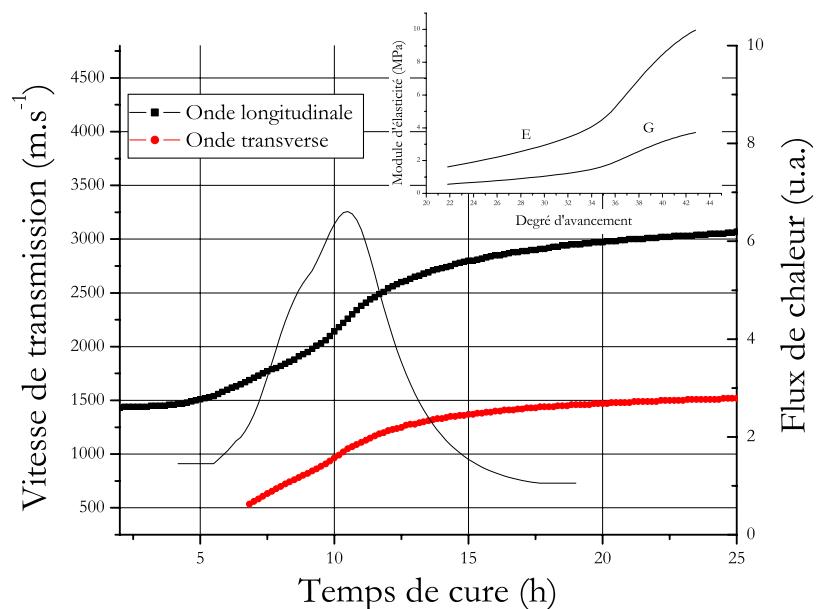


FIG. 4.3 – Évolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et du flux de chaleur en fonction du temps de cure mesuré sur une pâte de CEM I hydraté à  $e/c = 0,4$ . L'évolution des modules d'élasticité est également représenté en fonction du degré d'avancement : ces grandeurs varient pratiquement linéairement avec la quantité d'hydrate formés.

Durant toute la période de mesure, les courbes d'évolution des vitesses de transmission et par conséquent les courbes d'évolution des modules d'élasticité, sont proportionnelles à la courbe d'avancement de la réaction d'hydratation (voir figure 4.3).

### 4.1.2 Interprétation et discussion

Les résultats présentés précédemment permettent de suivre l'évolution de la pâte de ciment avec le temps. Cette évolution se déroule selon trois étapes :

1. Pendant la période dormante, le matériau s'apparente à un système de grains en suspension dans l'eau. Cette période est caractérisée par un  $T_1$  unique et long, un pic spectroscopique simple et fin et la propagation des ondes de compression mais pas des ondes de cisaillement. La présence de bandes de rotation sur les spectres RMN est caractéristique de la présence d'effets d'anisotropie au voisinage des protons. Leur présence sur le spectre à six heures de cure peut être due à la présence de protons adsorbés à la surface des anhydres ou à la présence de nombreux ions en solution.
2. Pendant la période d'accélération, la formation des hydrates, mise en évidence par spectroscopie et par mesure de l'avancement d'hydratation, s'accompagne du développement des surfaces. Un deuxième  $T_1$  dont la valeur diminue apparaît et un second mode de propagation intervient. Ce mode correspond à la propagation des ondes dans un milieu solide de plus en plus compact au fur et à mesure du durcissement de la pâte de ciment [75].  
L'apparition des ondes transverses correspond à l'apparition d'un "chemin cohésif" à travers l'échantillon de ciment. Les vitesses de propagation des ondes augmentent avec le degré d'avancement de l'hydratation.
3. Après l'hydratation, la distribution des surfaces évolue. Ceci peut être expliqué par un réarrangement des hydrates et donc de la distribution des pores. L'étude de cette évolution à long terme fera l'objet du paragraphe 4.3.

## 4.2 Optimisation des mesures par relaxation

### 4.2.1 Deux voies complémentaires

Les observations précédentes concernaient l'apparition et l'évolution des espèces protonées. Ces espèces étaient dissociées par leur nature chimique ou physique (protons solides, protons de surface, protons liquides). Ceci n'est pas suffisant dans notre projet qui est de différencier les familles de pores par taille. Pour compléter cette étude, nous envisageons deux solutions :

- diminuer la fréquence d'observation afin de discerner les différentes dynamiques des protons de surface ;
- augmenter le nombre de sources de relaxation.

Cette alternative nous est suggérée par les résultats du paragraphe 3.2. L'utilisation de basses fréquences ainsi que la présence de sources de relaxation éloigne les valeurs des temps de relaxation ;

ils sont donc plus facilement dissociables.

Si des mesures analogues à celles présentées sur la figure 4.1 sont effectuées 100 MHz sur  $C_3S$ -a (figure 4.4-a) ou à 500 MHz sur  $C_3S$ -b (figure 4.4-b), d'autres informations deviennent accessibles.

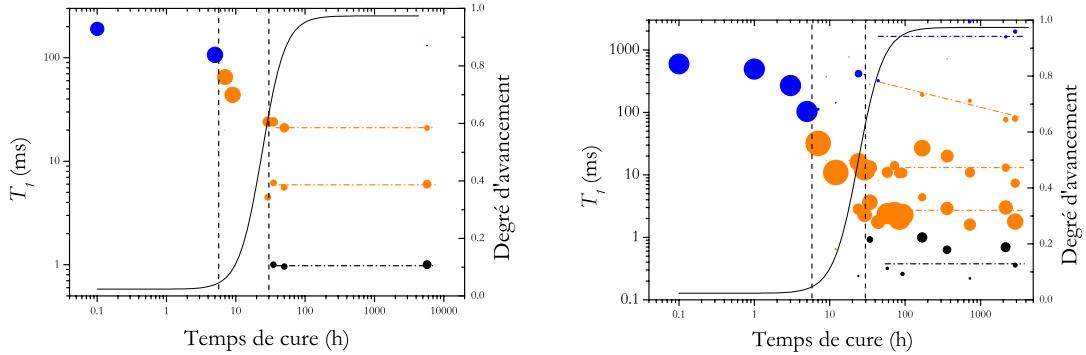


FIG. 4.4 – Évolution en fonction du temps de cure des décompositions en  $T_1$  mesurées a) à 100 MHz sur  $C_3S$ -a hydraté et b) à 500 MHz sur  $C_3S$ -b hydraté; e/c = 0,4. La taille des points est fonction de la proportion relative de chaque famille. On retrouve les trois phases d'évolution observées précédemment mais la différenciation des échelles de porosité est plus efficace.

Ici, comme précédemment, l'apparition des hydrates induit la présence d'un temps qui décroît au delà de 7 heures de cure. Mais après 20 heures de cure ce temps va se décomposer non plus en deux mais en trois ou quatre temps de relaxation suivant les cas :

- un  $T_1$  court correspondant aux protons internes hydrates,  $T_1$  de solide ;
- deux ou trois  $T_1$  de surface suivant que la mesure est effectuée à bas champ sur une pâte de  $C_3S$ -a ou à haut champ sur une pâte de  $C_3S$ -b ; ces temps sont relatifs à des familles de pores de taille différente ;

Ces temps de porosité sont à nouveau accompagnés d'un  $T_1$  long correspondant à la présence de portlandite.

## 4.2.2 Discussion

Ces deux méthodes permettent de rendre la mesure sensible à différentes échelles de tailles de pores et ainsi d'atteindre des informations sur la porosité.

De plus, outre l'apparition de ces temps supplémentaires, il est remarquable que les proportions des temps de porosité continuent à évoluer alors que la réaction d'hydratation est finie.

Ceci confirme l'idée, déjà effleurée au paragraphe précédent, que le matériau évolue sur une longue période. Les études de la texturation limitées, comme c'est souvent le cas, aux jeunes âges ne sont pas suffisantes.

## 4.3 Développement et différenciation des surfaces

Nous allons nous intéresser ici à l'évolution de la distribution des temps de relaxation pour des temps de cure supérieurs à 2 jours ( $\alpha \approx 1$ ) et plus spécialement à l'évolution des temps de relaxation relatifs à la porosité. En effet, le paragraphe précédent (voir 4.2) montre que le matériau évolue après la fin de la réaction d'hydratation.

Pour cela, nous utilisons successivement les deux possibilités discutées précédemment : l'observation à bas champ et la concentration des sites de relaxation. Nous utiliserons pour cela d'une part, la séquence *spin-lock* pour mesurer les  $T_{1\rho}$  (voir 2.3.2) et d'autre part, l'augmentation de la quantité d'ions paramagnétiques.

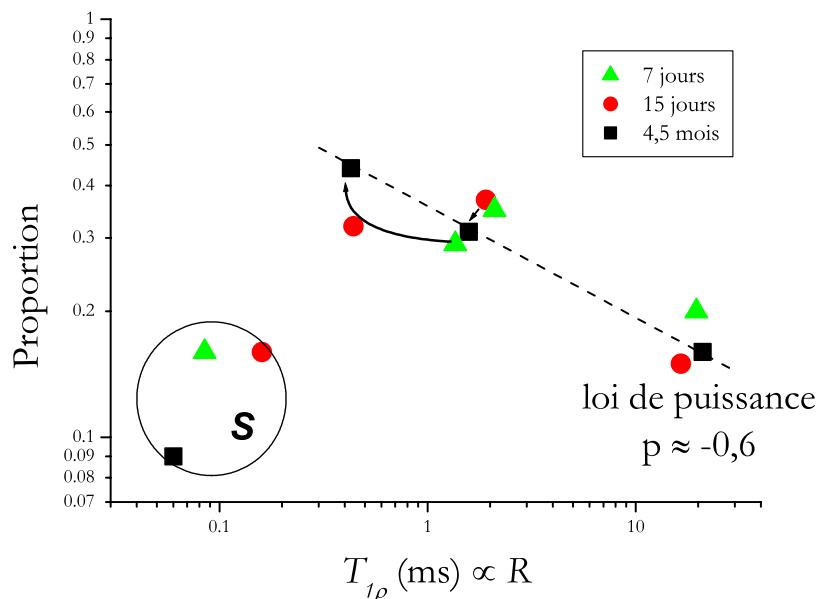


FIG. 4.5 – Superposition des distributions de  $T_{1\rho}$  mesurées à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$ -a hydraté avec un rapport  $e/c=0,4$  à 20 °C pour des temps de cure supérieurs à sept jours. Il y a dissociation des échelles de porosité jusqu'à la formation d'une loi de puissance.  
 $p \approx -0,6$

La figure 4.5 présente les résultats des mesures de  $T_{1\rho}$ , obtenus en utilisant une séquence décrite dans le paragraphe 2.3.2. Elle permet, tout en conservant la sensibilité des mesures effectuées avec un champ fixe de 500 MHz, de faire relaxer les protons dans un champ équivalent à 40 kHz. Les temps peuvent être classés en deux familles au vu des résultats du chapitre 3 :

1. La première regroupe les  $T_{1\rho}$  de type " solide ", encadrés par un cercle sur la figure. Son poids relatif est faible et évolue peu avec le temps. Il s'agit de protons solides.
2. La deuxième famille correspond aux protons de surface. Alors que dans la mesure de  $T_1$  à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$  n'apparaissait qu'une seule valeur, la mesure de  $T_{1\rho}$  en fait

apparaître trois.

Leur évolution dans le temps correspond, entre 7 jours et 4,5 mois, à l'alignement progressifs de ces trois points suivant une **loi de puissance**. La valeur des deux temps de relaxation de porosité diminue. Dans le même temps, la proportion du temps intermédiaire diminue au profit du plus petit temps.

Considérons maintenant uniquement la famille des protons de surface. Lorsque le temps de cure augmente, on observe que la proportion des faibles  $T_{1\rho}$  ( $\approx 0,3\text{ ms}$ ), temps de relaxation des protons dans les petits pores, devient prépondérant. De plus, on note que la séparation entre les  $T_{1\rho}$  augmente. Ceci correspond au développement de la texture du matériau. Cette évolution va jusqu'à l'apparition d'une loi puissance visible à 4,5 mois de cure :

$$\text{proportion} = C * T_{1\rho}^p \quad (4.1)$$

Des résultats équivalents sont obtenus sur des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté pour lequel on peut suivre la distribution de temps de relaxation relatifs à la porosité avec le temps de cure (figure 4.6). Ces pâtes ont un degré d'hydratation supérieur à 97 %.

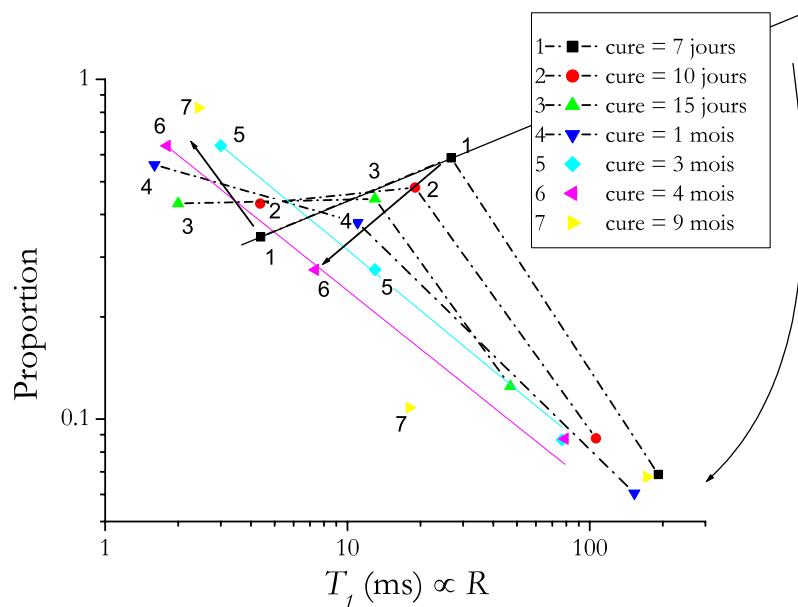


FIG. 4.6 – Superposition des distributions de  $T_1$  mesurées à 500 MHz sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté à  $e/c = 0,4$  et à  $20^\circ\text{C}$  pour des temps de cure supérieurs à sept jours. Le  $T_1$  solide n'est pas représenté, les proportions sont renormalisées par rapport au trois temps représentés.

Les temps de relaxation diminuent et la proportion des deux plus petits de ces temps augmente. La porosité s'affine jusqu'à l'obtention d'une loi de puissance après trois mois de cure (voir équation 4.1). Les puissances sont reportées dans le tableau 4.1.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous observons la porosité par le biais des protons à la surface des hydrates. Ainsi, les distributions qui à chaque  $T_{i,i}$  relient une proportion,  $A_i$ , reviennent à donner la loi d'évolution du volume totale,  $V_i$ , des pores de dimension,  $r_i$ . Or si une loi de type fractal existe au niveau de la porosité, il existe une relation entre  $V$  et  $r_i$  de la forme (voir paragraphe 1.3.4) :

$$A_i = S_i \propto r_i^{2-D_f} \quad (4.2)$$

Lorsque la loi puissance apparaît, on tire donc des équations 4.1 et 4.2 :

$$p = 2 - D_f \quad (4.3)$$

où  $p$  est la pente de la droite en tracé log-log et  $D_f$  la dimension fractale de la surface.

On obtient ainsi les valeurs de  $D_f$  du tableau 4.1 :

temps de cure	puissance	$D_f$
3 mois	-0,58	2,58
4 mois	-0,56	2,56
9 mois	-0,56	2,56

TAB. 4.1 – *Puissances et dimensions fractales correspondant aux distributions de surfaces poreuses des échantillons de la figure 4.6*

Les dimensions fractales sont pratiquement constantes, ce qui suggère que le matériau n'évolue plus à partir de l'instauration de la loi d'échelle.

La présence d'une organisation fractale dans les pâtes de ciment a été mise en évidence de plusieurs façon auparavant comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3.4, nous rappelons notamment que :

- Porteneuve [76, 77], en décomposant également des courbes de relaxation, obtient notamment des distributions de temps de relaxation sur des bétons similaires à celles présentés ici sur des pâtes matures. Cet auteur caractérise ainsi l'effet sur des BPR de la lixiviation<sup>2</sup> et de la présence de fumées de silice. Les dimensions fractales calculées sont alors comprises entre 2,4 et 2,7.
- L'évolution de pâtes de ciment aux temps longs est également observée par Maggion [37]. D'après cet auteur, ces modifications qualitatives de la microtexture surviennent longtemps après le développement initial et rapide des interfaces et le remplissage des pores capillaires [78, p.369] : la surface spécifique des pâtes de ciment évoluent après la fin de l'hydratation. L'évolution à long terme d'une pâte de C-S-H durcie est une structure proche d'une structure fractale avec des exposants de masse et de surface proches de 3. Cette évolution à long terme est assimilable à des processus de réarrangements.

---

2. Lavage de la surface par un solvant ayant pour conséquence d'entraîner les produits solubles.

Nous avons la possibilité désormais de suivre le "chemin de texturation" qui mène une pâte de ciment d'un état pseudo liquide à un système poreux organisé sur plusieurs échelles.

S'il existe de nombreuses études qui convergent sur le caractère fractal des pâtes de ciment, très peu donnent les causes susceptibles d'engendrer une telle organisation. Livingston [79] se base sur des mesures de dimensions fractales faites par diffusion aux petits angles (SANS et SAXS). Cet auteur suggère l'existence d'un processus d'agrégation de particules colloïdales. Ce mécanisme, dit "limité par la diffusion" (*DLA*), provoque sous certaines conditions la formation d'agrégats à géométrie fractale [34, p.107],[80, p.251].

L'existence d'une évolution à long terme peut effectivement être le résultat d'un réarrangement des hydrates. Un tel réarrangement peut être la conséquence d'un mécanisme de **dissolution-représécitation**. La redissolution des hydrates permet aux ions de migrer vers les zones à forte porosité où de nouveaux C-S-H précipitent. Le matériau ainsi réorganisé acquiert une porosité plus fine. Ce phénomène est connu pour les silicates en général [80, p.277],[81] mais il manque des données et notamment des données cinétiques pour comparer les pâtes de ciment à ces systèmes.

*Remarque sur l'utilisation de la séquence spin-lock* : la séquence nécessite l'application d'un champ (champ de *lock*), la variation du temps de *lock* servant à décrire la courbe de relaxation. Or, ce temps de *lock* est limité du fait que l'appareillage ne supporte pas l'application d'une puissance sur de longues durées (il est conseillé de ne pas dépasser 20 ms). On ne peut donc pas décrire entièrement les retours à l'équilibre pour les temps de relaxation longs. De plus, les fluctuations de la puissance appliquée pendant ces longs temps de *lock* se répercutent sur la mesure [82]. Une autre source d'imprécision est le réglage du temps de pulse  $\pi/2$ . Une erreur sur le réglage de ce paramètre, outre le fait que l'aimantation mesurée ne représente qu'une fraction de l'aimantation réelle, implique que celle-ci ne relaxe pas dans le champ  $B_l$ . Pour ces différentes raisons nous n'utiliserons cette méthode dans la suite de notre travail.

## 4.4 Conclusion

Nous venons de voir dans ce chapitre que le couplage de différentes techniques (spectroscopie et relaxation RMN, méthode acoustique, mesure d'avancement) permet à la fois une **caractérisation chimique** et une **caractérisation morphologique** du matériau.

Dans un premier temps, l'application de ces techniques nous a permis de mettre en évidence que l'évolution aux jeunes âges des pâtes de  $C_3S$  hydraté était contrôlée par la création de C-S-H. L'évolution des modules d'élasticité, autant que celle du signal de relaxation, sont corrélés au degré d'avancement de la réaction d'hydratation.

Dans un deuxième temps, cette description permet de montrer que la texture finale du matériau résulte d'un processus de réorganisation à long terme (temps de cure supérieur à la semaine). L'obtention des distributions de  $T_l$  de pâtes matures permet de suivre la **texturation** et met en évidence que la distribution de porosité tend vers une **distribution fractale** de l'échelle de quelques

nanomètres au micromètre.

Au delà de la confirmation de phénomènes observés par ailleurs, ou suggérés par d'autres travaux, la technique de relaxation développée ici permet une description à la fois qualitative et quantitative de la porosité de la pâte.

Pour dissocier les différents temps de relaxation relatifs à la porosité (décomposition en trois ou quatre temps pour  $C_3S$ -a), deux solutions sont mises en œuvre : opérer à basse fréquence ( $\leq 100$  MHz) ou rester à hautes fréquences et différencier "artificiellement" les différents environnements (augmenter le taux d'impuretés). Pour des raisons pratiques, c'est la deuxième solution que nous privilégierons dans la suite.



# Chapitre 5

## Influence des paramètres de cure

*Notre méthode d'analyse de la texturation, c'est-à-dire le couplage du suivi de l'évolution des distributions ( $A_i, T_{1,i}$ ) avec le calcul de l'avancement de réaction et des modules d'élasticité, est appliqué à des pâtes de  $C_3S$  dont les paramètres de cure sont modifiés. Le choix se porte sur des paramètres usuels, connus pour avoir une influence sur les propriétés finales ou sur la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment. Les effets néfastes sur les propriétés mécaniques finales s'accompagnent soit de l'augmentation des proportions de la porosité grossière, ce qui s'accompagne soit de la diminution de la dimension fractale finale, soit de la perte complète de cette texture en loi de puissance. Les effets bénéfiques s'accompagnent notamment de l'extension de la loi de puissance sur une échelle de porosité supplémentaire ou bien de l'accélération de la prise. Le premier effet fait suite à la réaction pouzzolanique entre la portlandite et la fumée de silice, le deuxième fait suite à l'augmentation de la température de cure pour  $T \leq 50^\circ C$ .*

Les deux chapitres précédents mettent en évidence que des mesures de temps de relaxation permettent d'obtenir des informations sur la microstructure des pâtes de ciment : dynamique des protons de surface des C-S-H, suivi de l'apparition et de l'évolution des surfaces au cours de l'hydratation, texturation. L'intérêt est désormais de savoir si cette microstructure peut subir des modifications. Pour cela, nous allons faire varier les paramètres de cure. Le choix s'est porté sur les paramètres connus pour avoir une action sur les propriétés finales du matériau. Pour chaque paramètre, les résultats seront précédés d'une étude bibliographique rappelant les acquis et les interrogations relatifs à l'action du paramètre choisi.

Les résultats obtenus par relaxation sont accompagnés d'un calcul d'avancement ainsi que de mesures des modules d'élasticité, pour permettre des comparaisons à avancement égal et des corrélations entre microstructure et effets macroscopiques.

Les techniques utilisées permettent une description sur des gammes de temps propres : temps de cure courts (inférieurs à 24 heures) pour les mesures de modules d'élasticité, temps de cure intermédiaires ( $\approx 10$  jours) et longs ( $\leq$  mois) pour les distributions de temps de relaxation et les mesures d'avancement.

Pour chaque paramètre, l'exposé des résultats bruts pour chacune des méthodes d'analyse est suivi de notre interprétation.

La conclusion du chapitre tentera de décrire l'influence des conditions de cure sur l'ensemble du domaine temporel exploré.

Les pâtes de ciment utilisées pour les mesures de relaxation sont des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté dans différentes conditions.

Il est important de rappeler ici que les mesures acoustiques ont été réalisées sur des pâtes de CEM I ; elles ne doivent donc être considérées que comme des indications de tendances.

## 5.1 Influence du rapport e/c

L'augmentation de la porosité des pâtes de ciment durcies avec l'accroissement du rapport e/c et l'effet délétère que cela engendre sur les propriétés mécaniques sont confirmés par Taylor [5, p.234]. Taylor [5, p.232] donne comme rapport minimum nécessaire à une hydratation complète la valeur de 0,38. Pour des e/c supérieurs à cette valeur, on introduit des pores capillaires qui, dans les conditions de saturation sont remplis d'eau.

Taylor [5, p.223] cite également ce paramètre comme influant sur la cinétique d'hydratation sans plus de précisions.

On voit que l'accroissement du rapport e/c est associé à des modifications du matériau à l'échelle macroscopique. Mais qu'en est-il de la microstructure et de l'organisation du matériau en deçà de la centaine de nanomètres ?

Nous pouvons faire les hypothèses suivantes : Influence sur les contraintes stériques, une dilution accrue facilitant le réarrangement ou permettant une meilleure croissance des nanocristaux de C-S-H, ....

### 5.1.1 Résultats

Les résultats du calcul d'avancement de la réaction d'hydratation pour des pâtes à  $e/c = 0,4$  et  $0,7$  sont présentés en fonction du temps de cure sur la figure 5.1 (les détails du calcul sont donnés dans l'annexe C). Les courbes d'avancement et de fraction massique de portlandite sont similaires.

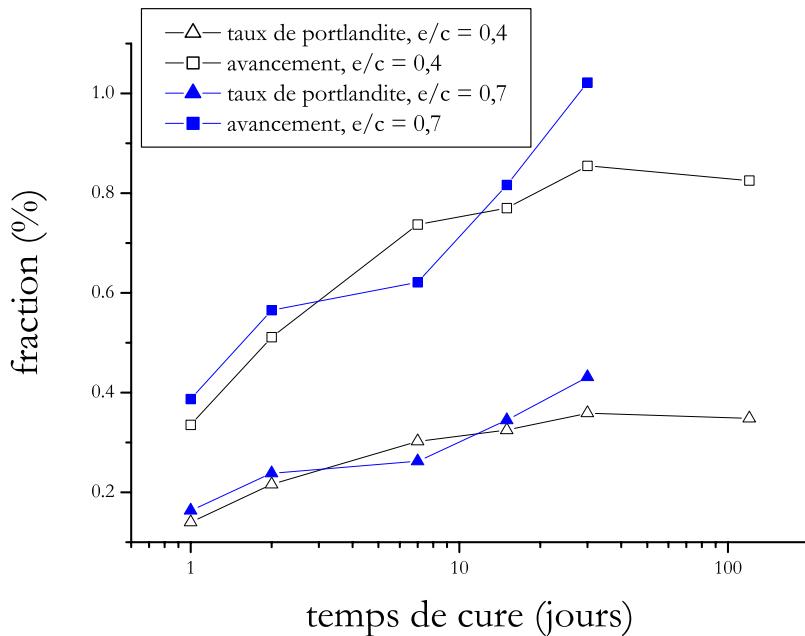


FIG. 5.1 – Superposition des avancements et de la teneur en portlandite calculés sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté à  $20^\circ C$  pour des rapports  $e/c$  de  $0,4$  et  $0,7$ .

Les courbes de relaxation sont mesurées sur des pâtes de  $C_3S$  hydraté 7 jours et 3 mois avec des rapports  $e/c$  variant de  $0,3$  à  $0,7$ . Pour un rapport  $e/c$  de  $0,7$ , deux modes de préparations sont utilisés : les pâtes peuvent être ou non agitées sur des rouleaux en rotation. La rotation devrait limiter la sédimentation des grains d'anhydre et assurer ainsi que la valeur réelle du rapport est celle désirée.

Les distributions de  $T_1$  correspondantes apparaissent sur la figure 5.2.

À 7 jours de cure, on peut voir qu'il existe deux types de distributions :

- à  $e/c \leq 0,4$ , la distribution, à quatre temps, est similaire à celles rencontrées dans les chapitres précédents. La majorité des protons ont des temps courts. Le temps le plus court représente les protons solides des C-S-H, les autres, les protons de porosité. Il y a cependant une différence, les trois temps de porosité suivent pratiquement une loi puissance pour un rapport  $e/c$  de  $0,3$ , ce qui n'est pas encore le cas pour un rapport  $e/c$  de  $0,4$  (nous avons vu au chapitre précédent que pour une telle pâte, la loi puissance apparaît après un mois de cure).

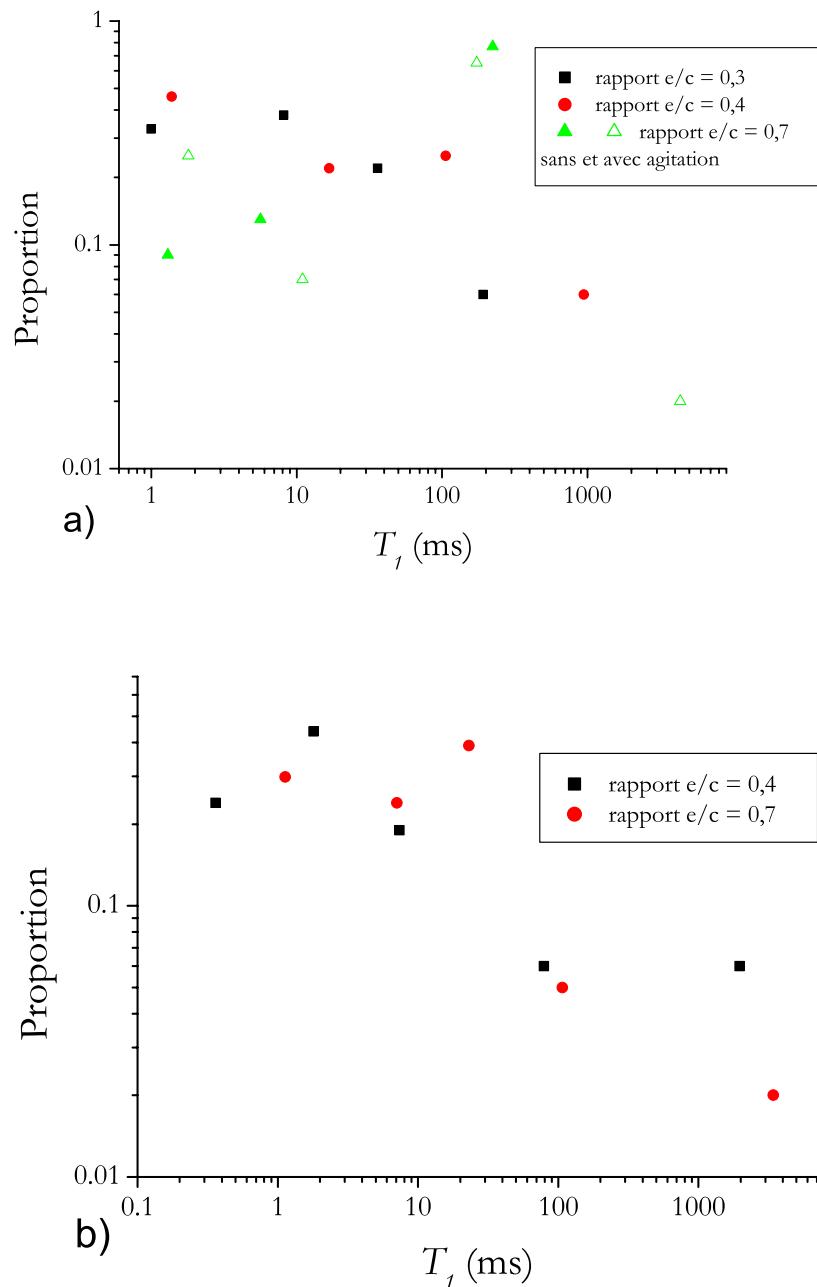


FIG. 5.2 – Distribution des temps de relaxation mesurée à 500 MHz sur des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté en fonction de leur rapport e/c. a) Pour un temps de cure de 7 jours, b) pour un temps de cure de 3 mois.

- à  $e/c = 0,7$ , la courbe de relaxation n'est composée que de trois temps, les deux temps les plus longs sont remplacés par un temps unique dont la proportion constitue la majorité du signal. Le mode de préparation n'a pas d'effet sur la distribution.

Après 9 mois de cure, les distributions correspondent toutes à une majorité de temps courts. La distribution de porosité de la pâte gâchée avec un rapport  $e/c$  de 0,4 suit une loi puissance. Celle de la pâte gâchée avec un rapport  $e/c$  de 0,7 est similaire à la distribution aux temps courts de la pâte à  $e/c$  de 0,4 : le deuxième temps de porosité est majoritaire.

Lorsque l'on mesure les vitesses de propagation des ondes ultrasonores en fonction du temps de gâchage, on remarque dans un premier temps, que le seuil de percolation (moment à partir duquel les ondes de cisaillement sont transmises à travers le matériau) apparaît plus tôt pour un rapport  $e/c$  faible. De plus, pour un temps donné, plus le rapport  $e/c$  augmente, plus les vitesses longitudinales et transverses sont faibles. Ces résultats sont similaires à ceux de Boumiz sur ciment blanc [8]. Nous avons choisi de représenter sur la figure 5.3 les modules de cisaillement, représentatifs du degré de cohésion de la pâte, pour trois rapports  $e/c$  différents.

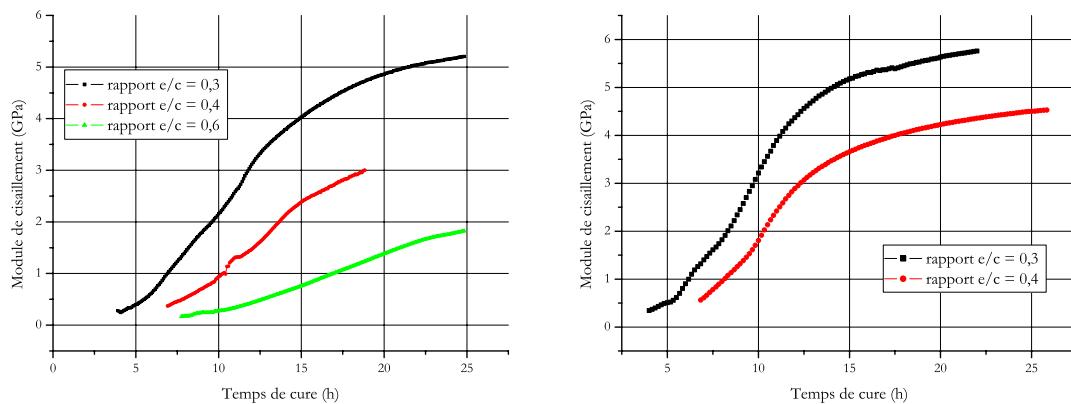


FIG. 5.3 – Évolution du module de cisaillement pour deux rapports  $e/c$  différents.

Sur cette figure, on remarque que les temps d'apparition des ondes de cisaillement sont distincts et aussi que, tout au long du durcissement, le module de cisaillement est élevé quand le rapport  $e/c$  est faible. On observe les mêmes évolutions du module d'Young avec le rapport  $e/c$  (figure analogue, non représentée).

### 5.1.2 Interprétations et discussion

Les mesures de transmission d'ondes ultrasonores montrent que le rapport  $e/c$  a un effet aux temps de cure courts. L'augmentation de  $e/c$  retarde l'apparition des ondes de cisaillement, ce qui correspond à un retard du seuil de percolation. Ceci s'explique par le fait que lorsque le rapport  $e/c$  diminue, les particules de ciment sont plus proches, la quantité de C-S-H nécessaire pour créer

des liens entre grains de matière est plus faible. Le durcissement s'en trouve accéléré [8].

Dans les trois cas testés, les C-S-H se développent à la même vitesse mais, pour les e/c élevés, ils ont plus de difficulté à combler l'espace et donc à rendre le matériau cohésif.

La similitude des courbes d'avancement et de teneur en portlandite montre que le rapport e/c n'influence pas l'hydratation à long terme.

Nous voyons sur la figure 5.2 que la porosité de taille grossière reste importante pour un e/c élevé. Le matériau durci développe tout de même de la surface (la distribution des  $T_f$  de porosité suit une pente négative) sans retrouver la distribution des e/c bas.

Pour des e/c élevés, la nature du matériau change : on passe d'un système granulaire dont la porosité est remplie d'eau ( $e/c \leq 0,4$ ) à des grains dispersés dans une phase liquide ( $e/c \geq 0,6$ ).

La modification de la nature de la pâte initiale influence la distribution de porosité, qui à son tour influence les propriétés mécaniques. L'augmentation de la porosité grossière s'accompagne d'une baisse de cohésion du matériau, le matériau est moins dense. De plus, à un temps donné, pour un rapport e/c croissant, la cohésion entre les grains est de plus en plus tardive car la concentration en grains de ciment dans l'eau est de plus en plus faible. En effet, plus le rapport e/c est faible, plus la pâte de ciment se comporte comme un solide, ce qui augmente sa résistance mécanique et ses deux modules d'élasticité (module de cisaillement et module d'Young).

Les distributions de temps de relaxation montrent que les temps restent identiques quel que soit le rapport e/c, seules les proportions changent. Les pores contenus dans le système sont donc les mêmes quel que soit le rapport e/c, ils sont issus de l'arrangement des mêmes entités.

## 5.2 Influence de la température

La compréhension de l'effet de la température est importante pour l'industrie. En effet, nous retrouvons ces conditions de cure en température dans le cas des ouvrages massifs, du fait de l'accumulation de chaleur lors de l'hydratation. De plus, ce paramètre est abondamment étudié dans la littérature où il est fait mention de deux principaux effets :

1. l'effet cinétique est surtout présent au jeune âge. La température accélère l'hydratation [5, p.339].
2. cette activation s'accompagne, lorsque la température devient trop élevée, d'une chute des propriétés mécaniques et de problèmes de durabilité. Kjellsen [83] place cette limite entre 60 et 70 °C ; Shiyuan [84, p.33] observe un maximum de la résistance à la compression après 15 jours d'hydratation pour une température de cure de 50°C.

L'activation thermique au jeune âge suit une loi de type Arrhénius tant que l'hydratation est contrôlée par l'avancement des réactions chimiques. Lorsque le mécanisme limitant devient la diffusion, mécanisme athermal [85, 86], la dépendance en température cesse d'être observée.

La modification de la résistance finale est expliquée par des modifications de la structure du matériau. Ces modifications peuvent être l'apparition de microfractures [5] ou l'augmentation de la quantité de pores capillaires [85], mais aussi des changements de microstructure des hydrates.

De nombreuses équipes ont observé les modifications microstructurales induites par la température. Skalny et Odler [87] observent une diminution de la surface spécifique quand la température augmente. Kjellsen [86] avec des méthodes indirectes d'une part et Scrivener [88] par microscopie électronique d'autre part montrent que le rapport C/S augmente et que la densité du gel de C-S-H est accrue (diminution de la quantité d'eau et de la microporosité). Kirkpatrick [89] montre par RMN du  $^{29}Si$  que la température augmente le taux de polymérisation des chaînes de tétraèdres de  $SiO_4$  (pic  $Q_2$ ) et diminue la distance basale des C-S-H tout en augmentant le désordre du gel.

L'ensemble de ces observations correspond à la formation de C-S-H dense et à la rémanence d'une quantité importante de pores capillaires.

Verbeck et Helmuth [90] expliquent les modifications de propriétés par la modification du chemin d'hydratation et la formation rapide de C-S-H denses autour des grains d'anhydre. Cette encapsulation retarde ou empêche l'hydratation postérieure, ce qui rend le matériau final plus fragile qu'un matériau dont les produits d'hydratation seraient distribués de façon plus homogène. Scrivener soupçonne également une augmentation du taux de germination de la portlandite qui occupe de l'espace mais ne contribue pas à renforcer la résistance mécanique du matériau. Ces études dévoilent également une température critique autour de 60°C à partir de laquelle les effets sont détectables.

Dans ce qui suit, seuls la température et le temps de cure varient. Le rapport e/c est de 0,4. Deux domaines de températures sont étudiés :

1. des températures supérieures à 20 °C, appelées hautes températures ;
2. une température inférieure à 20 °C (6 °C).

Les pâtes de ciment hydraté à une température de 20 °C sont prises comme référence. Les hautes températures sont inférieures aux températures de transformation de phases, la basse température est supérieure à la température de solidification de l'eau.

### 5.2.1 Résultats

L'évolution de la transmission d'ondes ultrasonores est mesurée en fonction du temps de cure pour trois températures : 20, 30 et 60 °C. Les modules de cisaillement déduits sont présentés sur la figure 5.4.

La température de cure est régulée par un bain thermostaté. On représente alors l'évolution du module de cisaillement pour différentes températures (voir Figure 5.4) : température ambiante ( $\sim 20$  °C),  $T = 30$  °C et  $T = 60$  °C. Lorsque l'on augmente la température de cure au dessus de 20 °C, le temps d'apparition des ondes de cisaillement et la dérivée de la courbe de module augmente. Si cette température est de 60 °C, cet effet s'accompagne d'une diminution du seuil de saturation.

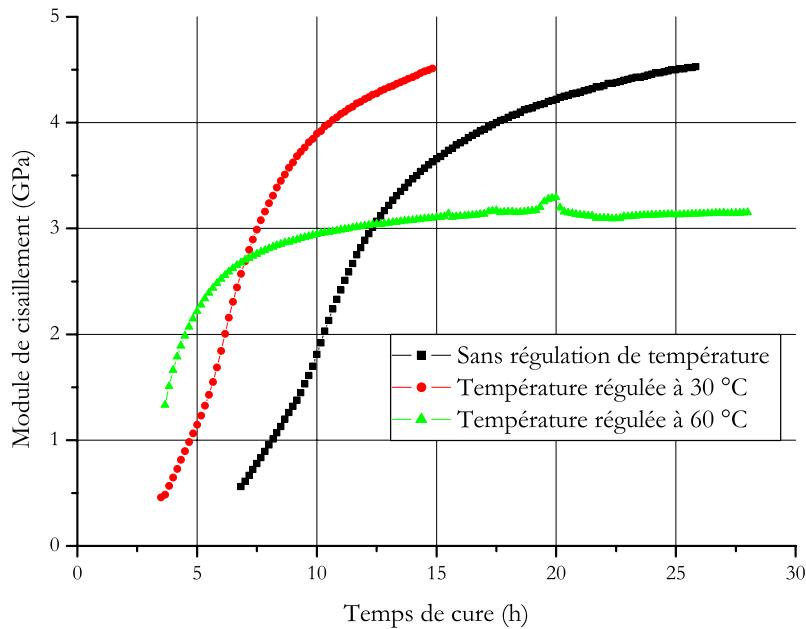


FIG. 5.4 – Évolution sur les 24 premières heures du module de cisaillement pour du CEM I hydraté à différentes températures.

L'effet cinétique aux jeunes âges, induit par la température sur l'hydratation, est observable par mesure de  $T_1$  *in situ* sur du  $C_3S - a$  (résultats non représentés) : les espèces solides et de surface sont détectées dès le début de l'expérience alors qu'il faut attendre 7 heures à une température de 20°C (voir paragraphe 4.1).

Les résultats du calcul des avancements de réaction et de fraction de portlandite en fonction de la température de cure (voir le détail des calculs en annexe C) sont présentés sur la figure 5.5.

Ces résultats montrent que, quelle que soit la température de cure, les courbes d'avancement sont équivalentes après 7 jours de cure. Les courbes de teneur en portlandite sont également similaires pour des températures de cure supérieures à 20°C. Cette teneur est supérieure à la teneur en portlandite d'un échantillon curé à 6°C.

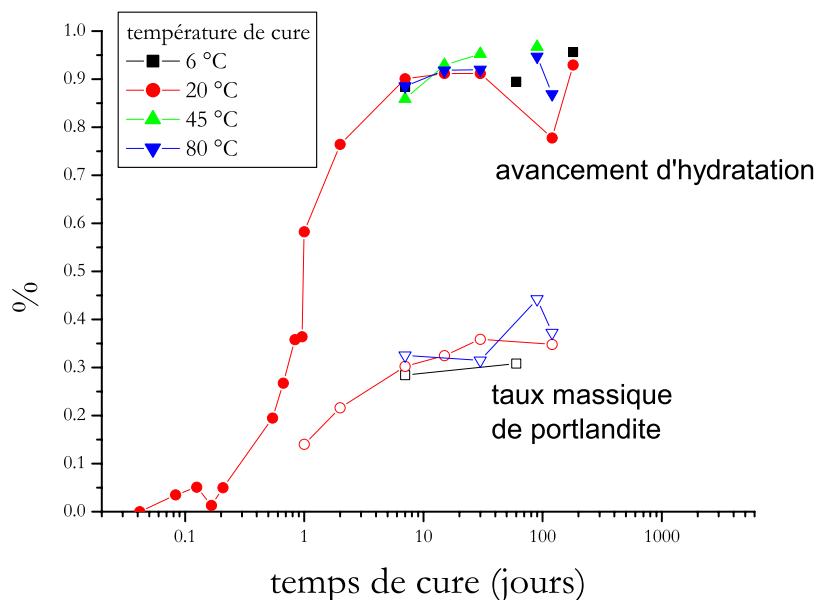


FIG. 5.5 – Superposition des avancements et des teneurs en portlandite calculés sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté à 6, 20, et 80 °C à e/c 0,4 pour des temps de cure supérieurs à 7 jours.

Sur la figure 5.6 est représentée la succession de distributions des temps de relaxation pour des pâtes de  $C_3S$ -b hydraté à a) 6 °C, b) 45 °C et c) 80 °C.

La tendance générale est la même que pour une pâte hydratée à 20 °C (paragraphe 4.3). On part d'une configuration à trois temps de porosité, le temps medium ayant le poids relatif le plus élevé. Ensuite, ce temps voit sa proportion diminuer au profit du temps de porosité le plus petit, ce qui conduit à l'alignement des trois temps de porosité suivant une loi de puissance.

Cependant,

- pour une pâte curée à 45 °C, l'alignement apparaît plus tôt que pour une cure à 20 °C (entre 10 et 15 jours de cure contre 1 à 3 mois) ;
- pour une pâte curée à 80 °C, l'alignement apparaît plus tard que pour une cure à 20 °C (entre 3 à 4 mois de cure).

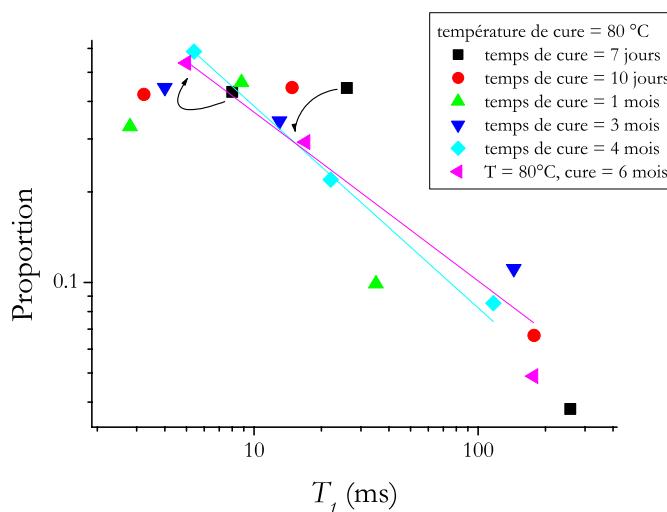
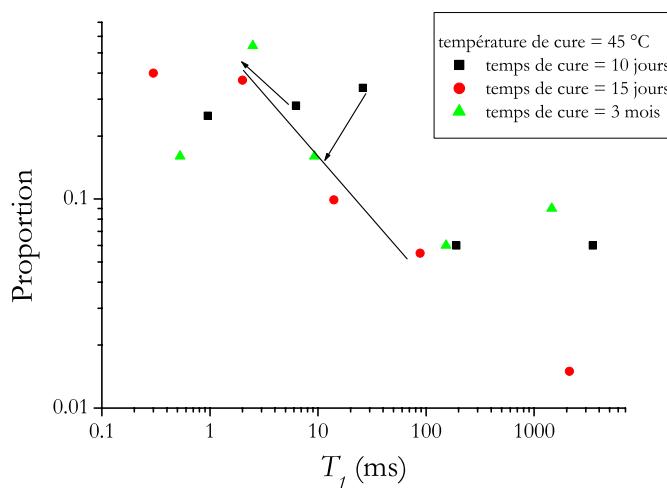
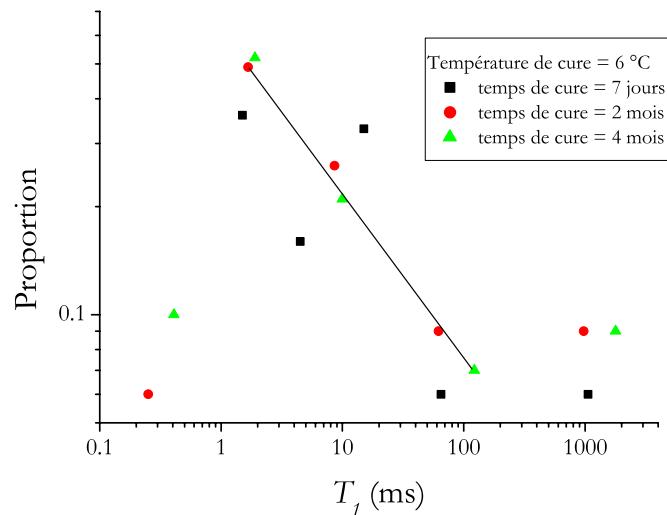


FIG. 5.6 – Évolution de la distribution de temps de relaxation pour des temps de cure supérieurs à 7 jours, déterminée sur des pâtes de  $C_3S\text{-}b$  hydraté à a)  $6^\circ\text{C}$ , b)  $45^\circ\text{C}$  et c)  $80^\circ\text{C}$ ;  $e/c = 0,4$ .

Sur la figure 5.7 sont superposées les distributions de temps de relaxation de pâtes de  $C_3S\text{-}b$  hydratées entre 3 et 6 mois à  $e/c = 0,4$  en fonction de la température de cure.

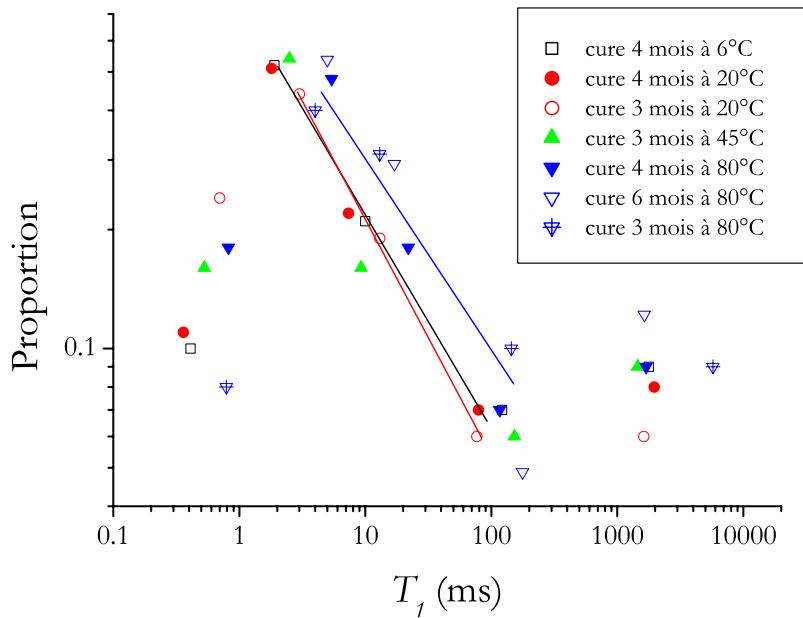


FIG. 5.7 – Distribution de temps de relaxation de pâtes de  $C_3S\text{-}b$  hydratées entre 3 et 6 mois à  $e/c = 0,4$ . Les températures de cure sont de 6, 20, 45 et 80 °C.

Les distributions sont similaires pour les températures inférieures à 45 °C : les temps de porosité sont alignés suivant une loi de puissance qui correspond à une dimension fractale d'environ 2,6. Pour une cure à 80 °C, les résultats sont plus dispersés : la pente de la loi de puissance est du même ordre de grandeur. On peut toutefois relever une tendance à un décalage des temps et/ou des proportions caractéristiques de la porosité sur les grandes valeurs.

### 5.2.2 Interprétation et discussion

Pour des temps de cure courts, les résultats d'acoustique et les mesures de  $T_1$  *in situ* confirment l'effet de la température sur la cinétique d'hydratation : l'élévation de la température accélère la réaction d'hydratation. Par conséquent, lorsque la température augmente,

- le seuil de percolation apparaît plus rapidement et la vitesse de durcissement augmente : en favorisant la formation des C-S-H, le matériau devient plus cohésif plus rapidement ;
- les  $T_1$  relatifs aux surfaces et aux solides apparaissent plus tôt.

En outre, pour une température de 60 °C cette accélération s'accompagne d'une diminution des propriétés mécaniques du matériau durci.

Un effet cinétique de la cure en température apparaît également, aux temps de cure longs, sur les distributions de temps de relaxation décrivant la texturation des pâtes : la distribution de temps

de relaxation d'une pâte curée à 45 °C dévoile une loi de puissance plus tôt qu'à 20 °C. Cependant, là encore il y a une limite à cet effet : à 80 °C, l'effet s'inverse et la texturation est plus lente.

Les distributions de nanoporosité finale ne varient pratiquement pas : nous retrouvons des distributions de temps de relaxation similaires à temps longs. Le léger décalage des distributions à haute température peut être interprété soit par une diminution du coefficient de la loi de puissance, soit par le décalage de la distribution de temps vers les grandes valeurs.

L'ensemble de ces résultats confirme l'existence d'une **température seuil** au environ de 50 °C. Au delà de cette température, l'arrangement des hydrates est perturbé et les propriétés mécaniques diminuent.

La faible variation moyenne de la texture finale de part et d'autre de cette température est en contradiction avec les observations de la microstructure des pâtes curées à hautes températures décrites dans la littérature. Alors que la littérature décrit la formation rapide de zone de C-S-H très denses, les faibles variations des distributions moyennes de temps de relaxation indiquent plutôt une augmentation de la porosité.

Le parallèle entre les distributions de temps de relaxation et les modules d'élasticité n'indique pas de corrélation très marquée : les variations de ces derniers sont nettement plus marquées que les variations des premières. Deux explications sont possibles à cela :

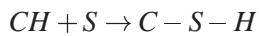
1. il existe une modification de la nanoporosité, mais la relaxation ne la met pas en évidence. Ce manque de sensibilité peut être dû soit à un effet de moyenne : la mesure faite sur un échantillon macroscopique ne dévoile pas les hétérogénéités du matériau, soit à la formation de pores vides : l'absence de protons ne permet pas leur observation ;
2. les modifications de structure à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques se produisent à des échelles supérieures : ce sont par exemple, des fractures.

## 5.3 Influence de la fumée de silice et du superplastifiant

Parmi les composés que l'on peut ajouter pour améliorer la résistance mécanique d'une pâte de ciment, les plus communs sont des matériaux finement divisés, composés essentiellement de silice (cendres volantes, laitiers, ...). Nous présenterons cette famille par la **fumée de silice**. La fumée de silice est composée de grains de silice amorphes. Ces grains sont de petite taille ( $\leq 1 \mu m$ ). Taylor [5, p.349] et Shiyuan [84, p.12] confirment l'amélioration des propriétés mécaniques induite par la présence de fumée de silice dans des proportions inférieures à 20 % et ils attribuent cette amélioration à la combinaison de deux effets :

1. le remplissage des espaces entre les grains de ciment ce qui, associé à l'action d'un superplastifiant, forme un matériau plus compact ;
2. la réaction pouzzolanique, qui forme de nouveaux C-S-H, tout en réduisant la quantité de portlandite et crée par ce biais des ponts entre la pâte et les agrégats.

La réaction pouzzolanique est la suivante :



L'activité pouzzolanique est surtout présente dans les 14 premiers jours d'hydratation [5, p.284]. La présence de fumée de silice accélère l'hydratation aux jeunes âges [91, 92]. Shiyuan [84, p.12] explique ce phénomène par l'augmentation des sites de précipitation des hydrates et par l'augmentation de la vitesse de dissolution du  $C_3S$  due à la diminution de la concentration ionique en  $Ca^{2+}$ . Les C-S-H formés ont alors un rapport C/S bas ( $\leq 1$ ), un degré de polycondensation des silicates (longueur de chaîne) accru [93] et les nanocrystallites sont plus ordonnés. Ceci induit des modifications de microstructure notamment au niveau de la morphologie des C-S-H et de la distribution de porosité [5, p.290].

Lorsque l'on ajoute de la fumée de silice, il est nécessaire de fluidifier la poudre pour permettre le gâchage. Dans le cas contraire, la grande surface spécifique développée par la fumée de silice provoque "l'assèchement" de la pâte et la formation d'agrégats puisque toute l'eau de gâchage est adsorbée à la surface des grains de silice. Les superplastifiants vont disperser les grains d'anhydre et ainsi éviter la formation de ces agrégats.

Cependant, outre leur effet fluidifiant, les superplastifiants ont des effets secondaires. En effet, de nombreuses études [94, 95, 96, 97] montrent que l'ajout de superplastifiant retarde l'apparition du pic d'hydratation du  $C_3S$ . Cet effet est expliqué par l'adsorption du superplastifiant sur la surface des grains d'anhydre ainsi que sur les premiers cristaux d'hydrates, ce qui ralentit les processus de dissolution.

Lorsque le ciment est gâché en présence d'un additif on ne parle plus du rapport e/c mais du rapport eau sur solide (e/s), où s est la masse de solide (ciment et silice) et e, la masse d'eau (tenant compte de l'eau ajoutée avec le superplastifiant). Le fluidifiant utilisé est du sulfonate naphtalène. Les caractéristiques de la fumée de silice utilisée sont données en annexe A.

La quantité de superplastifiant est toujours de 1 % de la masse de solide. En présence de superplastifiant, le rapport e/s est de 0,3.

### 5.3.1 Résultats

On a réalisé une pâte de ciment ( $e/s = 0,25$ ), avec 10 % de fumée de silice et 1 % de superplastifiant, pour déflouler les grains anhydres et obtenir ainsi un matériau homogène malgré le faible rapport e/s.

On représente alors l'évolution du module de cisaillement pour cette pâte de ciment (Figure 5.8) et on la compare aux pâtes gâchées avec des rapports e/c égaux à 0,4 et à 0,3 (sans fumée de silice).

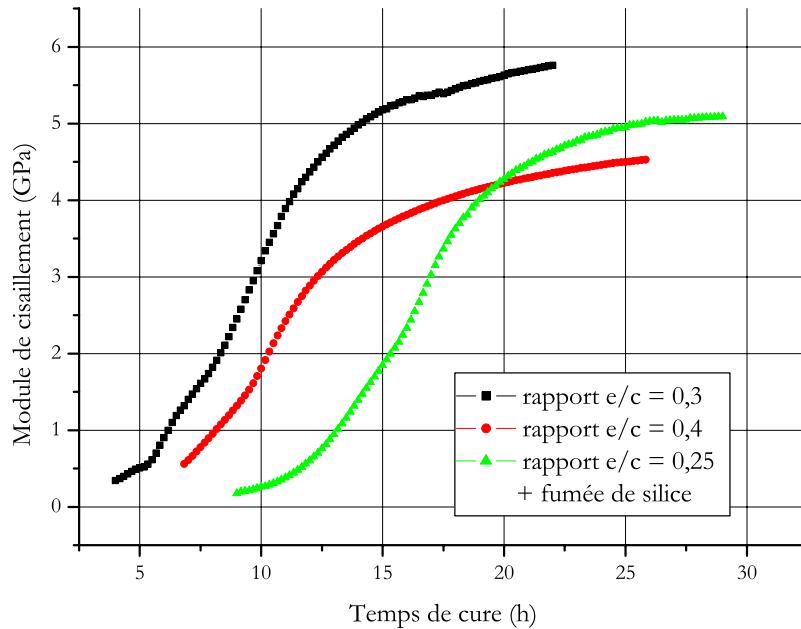


FIG. 5.8 – Évolution du module de cisaillement pour différents rapports  $e/c$ , avec ou sans ajout de fumée de silice pour des temps de cure inférieurs à 30 heures.

Conformément à ce que nous avons vu dans le paragraphe 5.1, l'apparition du signal est retardée lorsque le rapport  $e/c$  augmente : le signal est détecté après quatre heures pour un rapport  $e/c$  de 0,3 contre sept heures pour un rapport de 0,4. L'apparition du signal est plus retardée pour la pâte gâchée en présence d'eau et de superplastifiant : le signal est alors détecté au bout de neuf heures environ. À partir de ce moment, le module de la pâte avec fumée de silice augmente plus rapidement que pour les autres pâtes. Après 20 heures de cure le module de cet échantillon a atteint et dépasse ensuite celui de la pâte gâchée avec un rapport  $e/c$  de 0,4, mais reste inférieure à celle de la pâte gâchée avec un rapport  $e/c$  de 0,3.

Le détail du calcul du degré d'avancement d'hydratation en présence de fumée de silice est donné en annexe C. Dans le cas présent, le degré d'avancement ne peut être déterminé par la seule mesure d'ATD/ATG. En effet, la quantité de portlandite présente dans un échantillon donné ne peut plus être, *a priori*, directement corrélée à la quantité de  $C_3S$  consommé. L'avancement, ainsi que la quantité de portlandite, relatifs aux pâtes gâchées avec de la fumée de silice sont reportés sur la figure 5.9.

À 10 jours de cure :

- L'avancement de la réaction de consommation du  $C_3S$  a déjà atteint son maximum ( $\sim 95\%$ ) ;
- la teneur en portlandite est inférieure à sa valeur dans une pâte sans fumée de silice, ensuite elle diminue pour atteindre pratiquement zéro après 4 mois.

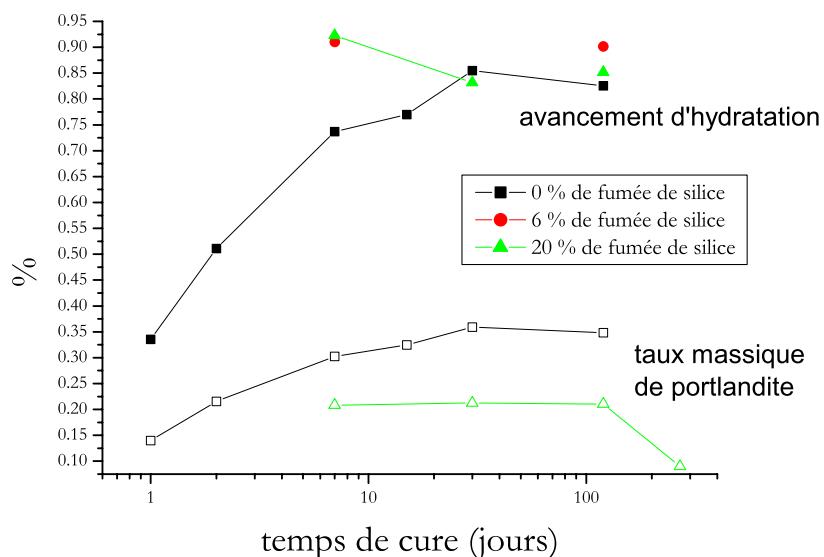


FIG. 5.9 – Degré d’hydratation et teneur en portlandite d’une pâte de  $C_3S$  hydraté en présence de 20 % de fumée de silice, à 20 °C, e/s = 0,3 , en fonction du temps de cure.

La figure 5.10 représente la distribution de temps de relaxation d’une pâte de ciment gâché avec ajout de superplastifiant. Pour comparaison, nous avons superposé les distributions de pâtes de ciment hydraté avec des rapport e/c de 0,4 et de 0,3, sans ajout de superplastifiant.

Aux temps intermédiaires, les temps de relaxation sont identiques pour les trois échantillons. Les distributions de temps de relaxation des pâtes de  $C_3S$  sans superplastifiant ne correspondent pas encore à une loi puissance : l’organisation structurale n’est pas terminée (voir chapitre 4). Toutefois elle semble plus avancée pour un rapport e/c bas. *A contrario*, la pâte gâchée avec superplastifiant suit pratiquement une loi de puissance dès 10 jours de cure.

Aux temps longs, la distribution de temps de porosité pour une pâte avec superplastifiant hydratée 1 mois est similaire à celle d’une pâte hydratée 3 mois sans superplastifiant : les temps de relaxation et les pentes (0,58 et 0,63) sont similaires.

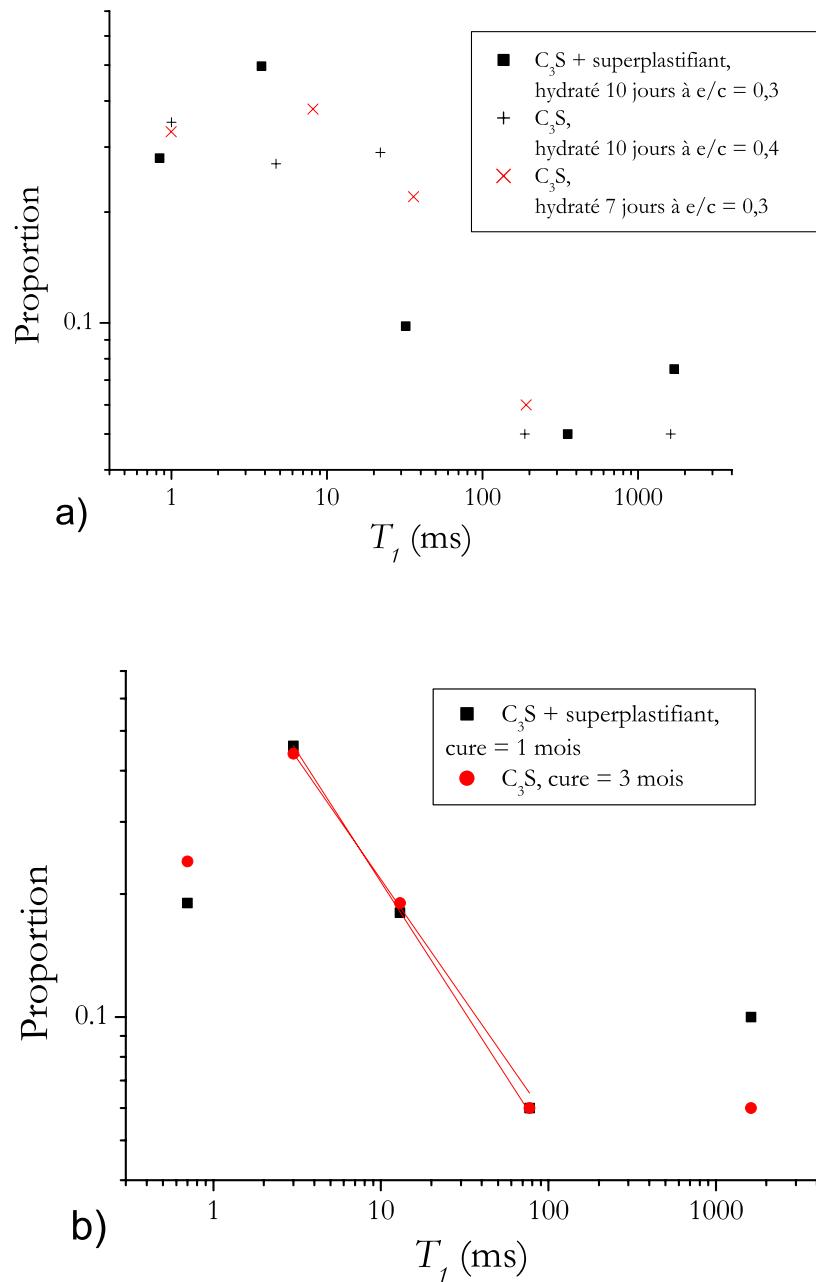


FIG. 5.10 – Superposition des distributions de temps de relaxation de pâtes de C<sub>3</sub>S-b hydraté avec et sans superplastifiant pour une pâte curée a) moins de 10 jours et b) plus d'un mois. Les rapports e/s sont indiqués.

Les figures 5.11 représentent les distributions de temps de relaxation pour des pâtes gâchées avec différentes teneurs en fumée de silice, pour des temps de cure allant de 7 jours à 9 mois.

À 7 jours de cure (voir figure 5.11-a), les distributions sont constituées de cinq temps de relaxation quelle que soit la teneur en fumée de silice. Cependant, lorsque la fumée de silice est présente, les temps relatifs à la porosité sont presque alignés, ce qui n'est pas le cas pour la pâte gâchée sans fumée de silice. Les distributions obtenues après 10 jours de cure en présence de fumée de silice sont similaires à celles obtenues sur une pâte de  $C_3S$ -b hydraté 1 mois.

Aux temps plus longs et pour une teneur en fumée de silice inférieure à 10 % (voir Figure 5.11-b)):

1. un temps de relaxation supplémentaire apparaît dans la distribution vers 300 ms (encadré sur la figure) ;
2. la proportion du temps de relaxation le plus grand diminue par rapport à une pâte ne contenant pas de fumée de silice, au bénéfice de la proportion du plus petit temps de relaxation ;
3. quelle que soit la teneur en fumée de silice, les trois temps alignés suivant une loi de puissances sont toujours présents ;
4. le coefficient de cette loi de puissance reste le même.

Aux temps plus longs et pour une teneur en fumée de silice de 20 %, on observe les mêmes phénomènes que précédemment : la proportion du dernier temps de relaxation diminue (elle passe de 5 % à 10 jours de cure, à 3 % après trois mois) et un sixième temps de relaxation apparaît vers 300 ms. Mais dans ce cas, les  $T_1$  sont légèrement décalés vers les grandes valeurs et la loi de puissance est suivie par le temps supplémentaire. Le coefficient de la loi de puissance est réduit (0,2) par rapport aux pâtes dont la teneur en fumée de silice est moindre.

### 5.3.2 Interprétations et conclusion

La présence de superplastifiant a deux effets :

1. aux temps courts, il retarde l'apparition du pic d'hydratation ;
2. après le pic d'hydratation, le comportement de la pâte se rapproche de celui d'une pâte à rapport e/c bas, il favorise et accélère l'organisation structurale des hydrates.

L'action aux temps courts est conforme aux descriptions de la littérature : l'adsorption des molécules organiques à la surface des grains d'anhydre ralentit la dissolution des ions. L'influence à plus long terme peut être expliquée par une meilleure homogénéisation de la matière : la meilleure répartition des grains d'anhydre dans la matrice permet l'arrangement optimal des hydrates dès le début de la précipitation.

L'amélioration des propriétés mécaniques observées après vingt heures de cure peut être associée à un meilleur compactage de la pâte. Ce compactage est dû à la fois au superplastifiant qui homogénéise la suspension initiale et à la présence des grains de silice qui comblent une partie les espaces entre les grains de  $C_3S$ .

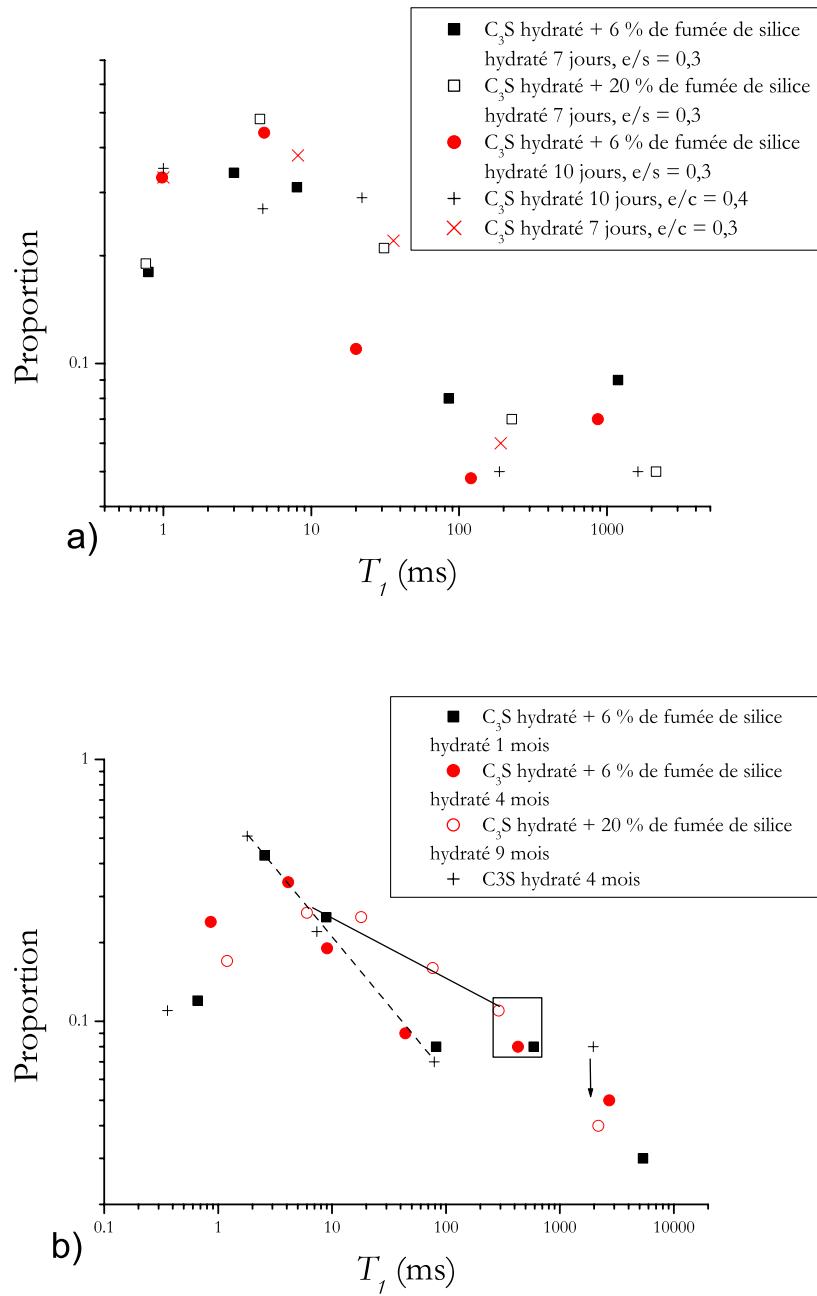


FIG. 5.11 – Distributions de temps de relaxation de pâtes de  $C_3S$ -b hydraté en fonction de la teneur en fumée de silice et du temps de cure. Les teneurs sont de 0, 6 et 20 %. Les temps de cure sont a) inférieures à 10 jours et b) supérieures à 1 mois. Les rapports  $e/s$  sont égaux à 0,3 ou 0,4.

Aux temps courts, l'ajout de fumée de silice et de superplastifiant provoque le ralentissement de l'hydratation, comme nous le voyons en acoustique. L'effet retardateur du superplastifiant domine donc par rapport à l'effet accélérateur de la fumée de silice décrit par la littérature : le superplastifiant retarde la dissolution à la surface des grains d'anhydres dans l'eau de gâchage, et donc le déclenchement des réactions d'hydratation.

Aux temps intermédiaires, au contraire, la consommation de  $C_3S$  est accélérée en présence de fumée de silice. La portlandite est également consommée pour former de nouveaux C-S-H.

Une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques est alors probable à partir de ce moment. En effet, la réaction pouzzolanique, détectée après 10 jours de cure (Shiyuan [84, p.26] détecte une diminution du taux de portlandite dès 3 jours) consomme la portlandite tout en formant de nouveaux C-S-H. La consommation de la portlandite explique la diminution de la proportion du temps de relaxation le plus long observé sur des pâtes curées plus d'un mois.

Les mesures de relaxation mettent en évidence un temps supplémentaire. La valeur et la tendance à l'alignement de ce temps avec les temps de porosité dans certains cas suggèrent que ce temps caractérise une famille de pore. L'introduction de cette nouvelle famille de pores peut être interprétée par le comblement de pores de grande taille ( $\leq 1 \mu m$ ). Cet empilement débouche sur la dissociation d'une nouvelle classe de pores.

Pour des teneurs inférieures à 10 %, la nanoporosité est inchangée et sa distribution est décorisée de la nouvelle famille de pores.

À 20 % de fumée de silice, le léger décalage des  $T_1$  vers les grandes valeurs peut être interprété comme un effet de dilution des impuretés paramagnétiques, sources de relaxation. L'alignement des quatre temps suivant une loi de puissance correspond à l'organisation de la porosité sur trois décades. Cependant, les bénéfices de cette meilleure hiérarchisation de la porosité s'accompagne de la diminution de la dimension fractale.

On peut donc envisager qu'il existe une teneur optimale qui associerait la hiérarchisation de la porosité sur une large gamme de taille de pores avec une dimension fractale importante. Les structures de ces pâtes se rapprocheraient de celles trouvées pour les BPR [49, 76] : des distributions de dimension fractale de 2,6 comprenant quatre tailles de pore y ont été mises en évidence.

L'influence de la fumée de silice et du superplastifiant peut être résumé par les trois étapes suivantes :

1. aux temps courts ( $\leq 20$  h), la présence de superplastifiant ralentit la réaction d'hydratation ;
2. aux temps intermédiaires, la structuration du matériau ainsi que la consommation du  $C_3S$  est accélérée, ce qui provoque l'accélération du durcissement et l'apparition de la loi d'échelle entre les familles de pores ;
3. aux temps longs ( $\geq 10$  jours), la portlandite et la fumée de silice sont consommées pour former de nouveaux C-S-H, ce qui s'accompagne d'une hiérarchisation plus importante de la porosité.

*Remarque :* il reste difficile de comparer ces pâtes avec d'autres formulations. L'ajout de silice implique des modifications sur d'autres paramètres de cure comme le rapport e/s.

## 5.4 Couplage température/fumée de silice

### 5.4.1 Résultats

La figure 5.12 représente les distributions de temps de relaxation pour une pâte de  $\text{G}_3\text{S}\text{-b}$  gâché avec 20 % de fumée de silice pour des temps de cure de 10 jours et 1 mois. Ces distributions sont comparées aux distributions obtenues sur des pâtes gâchées avec ou sans fumée de silice.

Pour un temps de cure de 10 jours, la distribution en présence de fumée de silice reste similaire, que la cure soit conduite à 20 °C ou à 90 °C. Elle se différencie des distributions de pâtes sans fumée de silice par la présence de d'une loi puissance pour les temps de porosité. La dimension fractale de la pâte curée à 90 °C ( $D_f = 2,4$ ) est cependant inférieure à la dimension fractale de la pâte curée à 20 °C ( $D_f = 2,6$ ).

Après un mois de cure, la distribution possède les caractéristiques suivantes :

1. elle est composée de six temps de relaxation ;
2. le premier temps relatif à la porosité est décalé par rapport à l'alignement des trois temps suivants ;
3. la proportion du dernier temps de la distribution diminue fortement.

De plus, la distribution est similaire à la distribution obtenue pour une pâte contenant de la fumée de silice, curée à 20 °C, mais après trois mois de cure.

### 5.4.2 Interprétation

La combinaison de l'ajout de fumée de silice avec une cure en température donne la même microstructure que pour un ajout de silice et une cure à 20 °C. La différence est que cette texture apparaît plus vite. L'amélioration du niveau de compactage induit par la présence de fumée de silice évite la formation de grosse porosité lors de la cure en température.

## 5.5 Conclusion

L'augmentation du **rapport e/c**, en diluant les grains d'anhydre, défavorise la cohésion du matériau aussi bien à court qu'à long terme. La porosité du matériau final s'en trouve accrue, ce qui diminue la résistance mécanique.

Une cure en **température** a une influence sur la cinétique d'hydratation aux jeunes âges : la formation des hydrates est accélérée avec l'augmentation de la température. Cette accélération influence la texturation et la vitesse de durcissement du matériau.

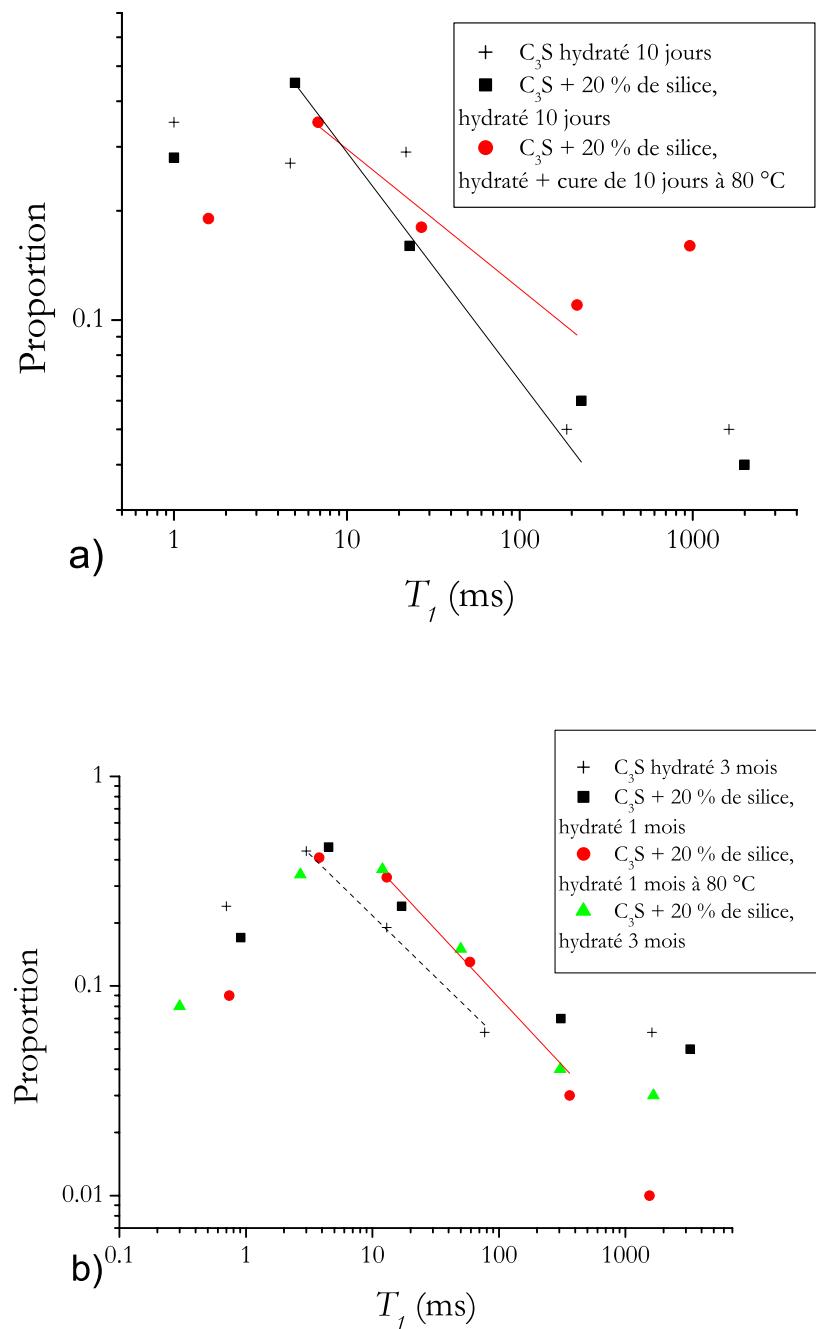


FIG. 5.12 – Distribution des temps de relaxation d'une pâte de  $\text{C}_3\text{S}$ -b hydraté, gâché avec 20 % de fumée de silice, curé à 90 °C. a) Pour un temps de cure de 10 jours et b) pour un temps de cure de 1 mois. Pour comparaison, on a superposé les distributions de pâtes de  $\text{C}_3\text{S}$ -b pures curées à 20 °C à e/c de 0,4.

Si la température de cure dépasse une température seuil (autour de 50°C), les propriétés mécaniques sont diminuées. Sans que cela puisse entièrement expliquer le comportement mécanique du matériau, la distribution de la nanoporosité est légèrement modifiée : la grosse porosité a tendance à augmenter.

À la différence de l'augmentation du rapport e/c, l'ajout de **superplastifiant** permet une meilleure dispersion du matériau sans augmentation de la porosité résiduelle. De plus, la présence de superplastifiant modifie à la fois la cinétique d'hydratation aux jeunes âges et la cinétique de texturation aux temps intermédiaires : la dissolution des ions est retardée, mais la texturation accélérée.

En ce qui concerne la présence de **fumée de silice**, deux effets se succèdent au cours de la cure :

- le compactage de la pâte : les grains de silice d'une dizaine de micromètres comblient la porosité capillaire ;
- l'augmentation de la quantité de C-S-H et la réduction en parallèle de la quantité de portlandite ;
- la hiérarchisation de quatre familles de porosité.

Il semble que les effets observés sont en accord avec la littérature : une cure à température trop élevée ou avec un rapport e/c trop grand augmente la porosité et diminue les propriétés mécaniques ; l'ajout de fumée de silice densifie le matériau. Nous pouvons désormais voir à quelles échelles apparaissent ces modifications.

Quels que soient les paramètres de cure, les valeurs des temps de relaxation sont similaires, mise à part les effets de dilution des impuretés paramagnétiques. Ce sont les distributions qui changent. Le matériau résulte donc de l'arrangement des mêmes "briques" élémentaires, les paramètres jouant essentiellement sur le niveau de compactage de ces entités et sur l'homogénéité du matériau.

Il apparaît également que les causes des modifications structurales sont à chercher moins dans la cinétique à court terme que dans l'étude du "chemin d'hydratation", c'est à dire la capacité qu'ont les hydrates à s'organiser après leur formation.

La corrélation, ou du moins le parallèle, entre les propriétés mécaniques (macroscopiques) et les caractéristiques microstructurales est possible. En général, les effets délétères au point de vue macroscopique sont accompagnés de l'augmentation de la fraction de la porosité, augmentation d'autant plus importante que les pores considérés sont gros. Ceci se traduit par l'augmentation (respectivement la diminution) du coefficient de la loi de puissance (respectivement de la dimension fractale).

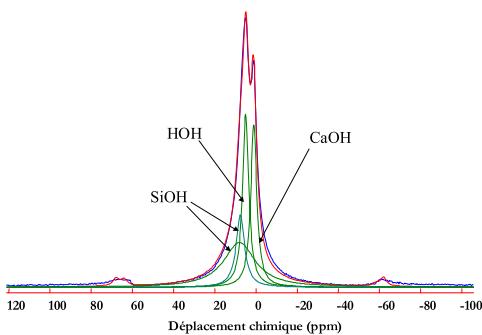
Cependant, il convient dans ce genre de parallèle de ne pas oublier l'influence des échelles de porosité supérieures à celles décrites par la mesure de relaxation.

# Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la problématique générale d'amélioration et de maîtrise des propriétés des matériaux cimentaires. Par l'importance économique de ces matériaux et par l'aspect fondamental qu'implique leur étude, les recherches se situent à la croisée des intérêts industriels et scientifiques. Notre étude visait à la fois à décrire la nanoporosité des pâtes de ciment et à dégager certaines des modifications microscopiques et macroscopiques qu'impliquent les variations de porosité. Les réponses à ces questions passent le choix des techniques à utiliser, l'interprétation des données obtenues, mais aussi par une connaissance générale améliorée du matériau.

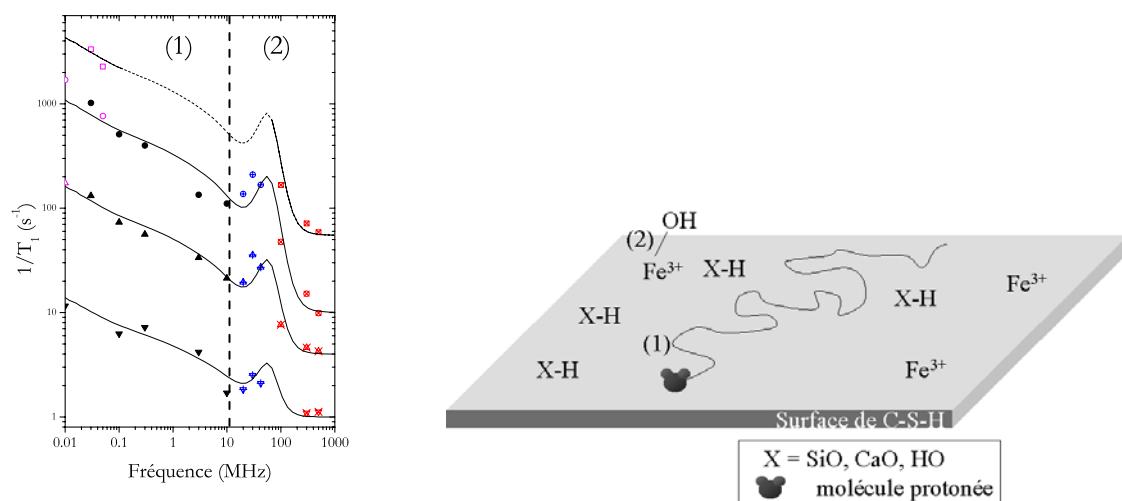
Après une présentation d'ensemble des matériaux cimentaires, nous avons réalisé un bilan des connaissances sur la microstructure des pâtes de ciment. Il est apparu notamment que la porosité s'étend sur des échelles allant du nanomètre au micromètre. Ce survol a également permis de voir que les pâtes de  $C_3S$  sont de bons modèles de pâtes de ciment. De plus, la RMN et spécialement la RMN du proton, sont apparues comme des techniques pertinentes pour répondre à notre problématique : la méthode proposée est une caractérisation de la porosité grâce aux protons constituant le liquide qui la sature. Des questions subsistaient cependant sur l'application de telles techniques et les informations accessibles.

Le chapitre expérimental a permis de répondre en partie à ces interrogations et notamment de statuer sur la mode opératoire d'acquisition et de dépouillement des données RMN du proton. La première étape a été une étude comparée des spectres RMN du proton de pâtes de  $C_3S$  hydraté et de C-S-H de synthèse dans différentes conditions de préparation. Elle a permis de caractériser quatre espèces protonées constitutives de la structure des C-S-H. La deuxième étape a montré la validité d'une décomposition multiexponentielle des courbes de relaxation. Cette décomposition nous fournit une distribution de temps de relaxation des protons inclus dans une pâte de ciment.



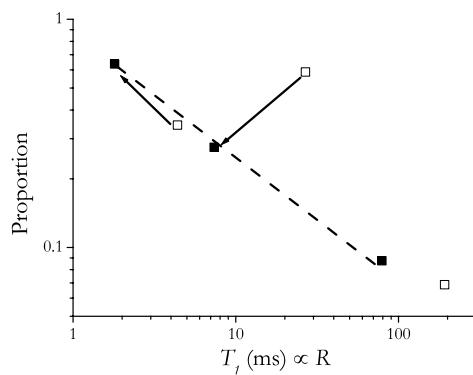
Spectre RMN proton à 500 MHz avec rotation à l'angle magique à 30 kHz d'une pâte de C<sub>3</sub>S et ajustement par quatre raies.

La mise en évidence des informations nanostructurales accessibles par RMN nous a poussés à répondre à certaines questions sur les origines des processus de relaxation, d'où l'étude fréquentielle des temps de relaxation. Les courbes de dispersion obtenues, ainsi que le modèle que nous en avons déduit, ont démontré que les temps de relaxation mesurés sont liés à des protons à la surface du C-S-H. Nous avons pu alors évaluer trois à quatre échelles de porosité impliquées dans le signal de relaxation (en incluant la porosité intrinsèque des nanocristallites de C-S-H), allant du nanomètre à quelques dizaines de micromètres. Une corrélation avec des résultats de spectroscopie RMN du proton nous a en outre permis de montrer que les surfaces considérées comportent trois types de liaisons protonées : *HOH*, *SiOH* et *CaOH*. Nous avons pu à partir de ces résultats interpréter les distributions de temps de relaxation comme des distributions d'échelle de porosité.



Courbes de dispersion  $1/T_1 = f(\omega)$  combinaison des deux mécanismes de relaxation (1) et (2) et schéma d'une surface de C-S-H théâtre de ces mécanismes.

Pour avancer dans la suite du problème, relatif aux modifications de la nanostructure et à leurs effets, nous avons eu recours, en plus de la RMN, à des techniques macroscopiques. Le couplage de ces techniques permet dans un premier temps de suivre l'évolution de la nanoporosité à la fois aux temps courts ( $\geq 24$  heures après le gâchage) et aux temps longs (de 1 jour à plusieurs mois après le gâchage). L'étude aux temps courts a confirmé que l'évolution de la pâte, pour ses caractéristiques nanostructurales et pour son durcissement, est entièrement contrôlée par l'avancement de la réaction d'hydratation. L'étude aux temps longs a montré que la porosité évoluait et que cette évolution tendait vers la formation d'une distribution de porosité en loi d'échelle.



*Évolution aux temps longs de la distribution de la porosité d'une pâte de C<sub>3</sub>S entre la dissociation et l'établissement d'une loi de puissance.*

Cette étude en fonction du temps de cure a ensuite servi de référence pour évaluer l'effet de quelques paramètres de cure usuels. Nous avons ainsi mis en évidence une modification du chemin d'hydratation et une perturbation de la texture finale pour des pâtes gâchées avec un rapport eau sur ciment élevé ( $\geq 0,7$ ).

Nous avons également mis en évidence une température de cure critique au delà de laquelle, en outre de l'accélération de la réaction d'hydratation, la microstructure est modifiée : la proportion de la porosité grossière tend à augmenter et la texture à être moins homogène ( $D_f$  diminué). L'évaluation de l'influence de la fumée de silice et du superplastifiant est rendu plus délicat du fait que les comparaisons sont plus difficiles. Toutefois, nous avons mis en évidence une influence sur la cinétique de formation de la texture : la réaction d'hydratation à moyen et long terme est accrue et la vitesse d'apparition d'une distribution de porosité en loi d'échelle est augmentée. Nous avons également noté l'apparition d'une porosité supplémentaire, ce qui étend le domaine de hiérarchisation de la porosité.

La caractérisation des propriétés mécaniques des pâtes de ciment a permis de corrélérer ces effets sur la microstructure aux effets macroscopiques de ces paramètres : la perturbation de la loi d'échelle ou la diminution de son coefficient se sont accompagnées d'une diminution des modules d'élasticité.

Ce travail ouvre différentes perspectives, sur l'étude de la structure des pâtes de ciment, mais aussi sur l'étude de tous les systèmes nanoporeux.

Pour ce qui concerne le ciment les perspectives sont :

- l'utilisation de pâtes formée à partir d'un  $C_3S$  dont la teneur en impuretés paramagnétiques est intermédiaire entre celle du  $C_3S$ -a et celle du  $C_3S$ -b, pour affiner les pics spectroscopiques.
- en acoustique, un suivi de l'évolution des modules d'élasticité après la fin de l'hydratation pour dégager l'effet de l'arrangement sur les propriétés mécaniques.
- la mise en évidence plus précise des effets cinétiques à moyen et long terme pour les paramètres de cure, ce qui permettrait une caractérisation plus fine des chemins de texturation. Ceci pourrait notamment être facilité par l'utilisation d'un retardateur de prise.
- le couplage des paramètres afin d'étudier la combinaison des effets : cure à plusieurs températures, cure en température avec ajout de superplastifiant pour éviter une densification trop rapide.
- l'ajout de particules de taille correspondant à celle de l'une des familles de porosité afin de diminuer sa proportion. Cet ajout est notamment envisageable pour réduire la proportion de la famille de porosité intermédiaire dans le cas d'un rapport e/c élevé<sup>1</sup>.
- l'étude de la structure de la portlandite : taille des cristaux et leur évolution au cours du vieillissement de la pâte.

Pour ce qui concerne la méthode, les résultats de relaxation montrent sa richesse en tant que telle et pour ses adaptations futures (T1 MAS, …) :

- généralisation de l'utilisation de la relaxométrie, notamment pour caractériser la dynamique des protons qui correspondent au temps supplémentaire mis en évidence pour l'ajout de fumée de silice ;
- application de la méthode Strange qui consiste en l'observation du décalage des points de fusion de l'eau en fonction de la taille des pores qui la contiennent ; cette observation peut être effectuée par RMN et IRM.

---

1. Cette perspectives fait suite à une discussion avec J. C. Castaing (CRA Rhodia)

# **Annexes**

- Annexe A : Caractérisation physicochimiques
- Annexe B : Rappels de RMN
- Annexe C : Avancement d'hydratation
- Annexe D : Liste de publications et communications



## Annexe A

# Caractéristiques physicochimiques

### A.1 Les anhydres

Au cours des travaux exposés dans cette thèse, deux ciments sont utilisés, le  $C_3S$ -a et le  $C_3S$ -b. Leurs principales propriétés et leur composition (mesure par fluorescence X) sont les suivantes :

Caractéristique	$C_3S$ -a	$C_3S$ -b
granulométrie centrée sur	$10\mu m$	$10\mu m$
surface Blaine	$\approx 4000 cm^2.g^{-1}$	$3650 cm^2.g^{-1}$
composition chimique (%)		
$SiO_2$	26,3	25,3
$Al_2O_3$	0,07	0,49
$Fe_2O_3$	0,03	0,74
$CaO$	73,5	72,8
$MgO$	0,1	0,15
$SO_3$	0,06	0
$Na_2O$	0,02	0,05

La fumée de silice utilisée est un produit de la société Elkem. Nous en vérifions la granulométrie par BET. On introduit une quantité connue (quelques centaines de mg) de fumée de silice dans la cellule de mesure. Après dégazage pendant trois heures à  $300^\circ C$ , on mesure la quantité de gaz adsorbé (mélange hélium/azote) ce qui permet l'évaluation de la surface développée par la quantité de matériau  $S_p$ , sa surface spécifique. La théorie BET permet alors de calculer la taille moyenne des agrégats sphériques de rayon  $r$  développant la même surface spécifique :

$$S_p = \frac{3}{\rho r}$$

où  $\rho = 2,2 \cdot 10^6 g.m^{-3}$  est la masse volumique du matériau dense.  $S_p$  est exprimée en  $m^2.g^{-1}$  et  $r$  en  $\mu m$ . On obtient  $r = 0,15 \mu m$ , ce qui correspond à la taille moyenne des grains indiqué par Elkem.

Le superplastifiant utilisé est du naphtalène sulphonate de sodium de formule brute :



La formule développée est représentée sur la figure A.1

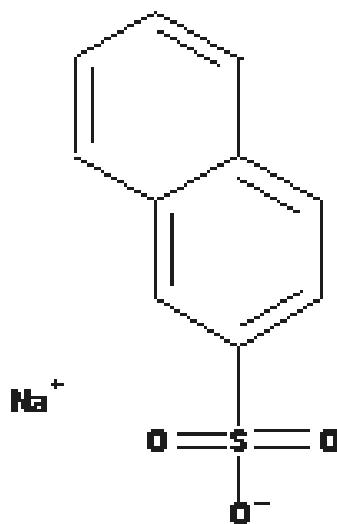


FIG. A.1 – Formule développée de superplastifiant utilisé

## A.2 Calcul de la densité volumique d’ions $Fe^{3+}$

Par définition de la densité :

$$d_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{V^h}$$

où  $N_{Fe}$  est le nombre de  $Fe^{3+}$  contenu dans le volume d’hydrate  $V^h$ .

Pour une mole, on a alors :

$$d_{Fe} = \frac{n_{Fe} N_{av}}{V_{mol}^h}$$

Par définition de la teneur massique en oxyde de fer  $\%w$  :

$$\%w = \frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{anh}}$$

où  $m_{Fe_2O_3}$  est la masse de  $Fe_2O_3$  contenue dans la masse d’anhydre  $m_{anh}$ . Pour une mole d’anhydre, on a alors :

$$\%w = \frac{n_{Fe_2O_3} M_{Fe_2O_3}}{M_{anh}}$$

En considérant que tout l’oxyde de fer contenu dans l’anhydre devient du  $Fe^{3+}$  dans l’hydrate, et sachant qu’une mole d’anhydre donne une mole de C-S-H et qu’une mole de  $Fe_2O_3$  donne deux

moles de  $Fe^{3+}$ , alors :

$$d_{Fe} = \frac{\aleph_{av} 2 M_{anh} \% w}{V_{mol}^h M_{Fe_2O_3}}$$

Application numérique

paramètres	valeur
$\aleph_{av}$	$6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
$M_{anh}$	$228 g.mol^{-1}$
$\% w$	$0,03\%$
$V_{mol}^h$	$113 cm^3.mol^{-1}$
$M_{Fe_2O_3}$	$159,7 g.mol^{-1}$

$$d_{Fe} = 4,5 \cdot 10^{18} Fe^{3+}.cm^{-3} = 2,25 \cdot 10^{21} Fe^{3+}.kg$$



# Annexe B

## Rappels de RMN

### B.1 Base de la RMN

#### B.1.1 Description classique

Certains noyaux possèdent un moment cinétique intrinsèque appelé **spin**,  $\vec{I}$ ; ils possèdent alors un moment magnétique,  $\vec{\mu}$ , tel que

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

où  $\gamma$  est le **rapport gyromagnétique** du noyau. Le modèle classique traite ces grandeurs comme des vecteurs. Pour un système de  $i$  spins, l'aimantation totale,  $\vec{M}_0$ , est

$$\vec{M}_0 = \sum_i \vec{\mu}$$

Lorsque le système est soumis à un champ magnétique,  $\vec{B}_0$ :

- le système acquiert une énergie

$$U = -\vec{M}_0 \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{B.1})$$

- $\vec{M}_0$  effectue une précession autour de l'axe de  $B_0$  à la fréquence  $\omega_0$ , **fréquence de Larmor**,  
 $\omega_0 = -\gamma B_0$

#### B.1.2 Équations de Bloch et temps de relaxation

Le cas précédent concerne un ensemble de spins isolés ; dans le cas d'un système réel, il existe des couplages avec les degrés de liberté du milieu, appelé **réseau**, c'est le couplage spin-réseau. Si on part d'un système hors équilibre, ce couplage tend à faire évoluer le système vers son équilibre thermique :

- la composante  $M_z$  croît vers la valeur  $M_0$  avec échange d'énergie entre le système de spin et le reste du système;
- la composante transverse tend vers zéro sans échange d'énergie.

Il est généralement admis que ce retour à l'équilibre suit la loi phénoménologique de Bloch :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M}_0 \wedge \vec{B}_0 - \frac{1}{T_1} (\vec{M}_z - \vec{M}_0) \vec{k} - \frac{1}{T_2} (\vec{M}_x \vec{i} + \vec{M}_y \vec{j}) \quad (\text{B.2})$$

Cette dernière différencie deux modes de relaxation :

1. une relaxation **spin-réseau**, relaxation longitudinale de temps caractéristique  $T_1$  qui correspond au retour à l'équilibre des spins après la perturbation ;
2. une relaxation **spin-spin** qui agit sur la composante transversale de  $\vec{M}$ . Son temps caractéristique est  $T_2$ .

## B.2 Spectroscopie RMN

### B.2.1 Description quantique

L'interaction entre le champ magnétique appliqué sur l'échantillon,  $\vec{B}_0$ , et le moment magnétique d'un noyau, donne lieu à l'**effet Zeeman** qui correspond à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.

L'équivalent quantique de l'énergie (équation B.1) est un opérateur Hamiltonien appelé Hamiltonien Zeeman :

$$\hbar H = -\gamma \hbar B_0 m$$

où  $m$  est la projection du spin suivant Oz.  $m$  est quantifié, il peut prendre les  $2I + 1$  valeurs entières comprises entre  $-I$  et  $+I$ .

Pour un ensemble de spins identiques, l'équilibre thermique avec le réseau à la température  $T$  correspond à la distribution de Boltzmann :

$$P_m \propto \exp(E_m/kT)$$

où  $E_m$  est l'énergie associée au niveau  $m$ .

En conséquence, il existe une différence de population entre les deux niveaux, ce qui fait apparaître à la position d'équilibre, une **aimantation nucléaire macroscopique**,  $\vec{M}_0$ , alignée avec  $\vec{B}_0$

$$M_z = M_0 = \sum_m \gamma \hbar m P_m$$

Pour un spin  $1/2$  (cas du  $^1H$ ), il existe donc 2 niveaux d'énergie :  $E_{\pm} = \mp \gamma \hbar B_0 / 2$ . La différence d'énergie entre les deux niveaux (voir figure B.1) est donc proportionnelle au champ magnétique :

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

Soit  $N_{\pm}$  le nombre de spins dans l'état  $E_{\pm}$ ,

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp\left(-\frac{E_- - E_+}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$$

Donc  $N_+ \geq N_-$ , ce qui explique que l'aimantation  $\vec{M}_0$  soit alignée suivant  $\vec{B}_0$ .

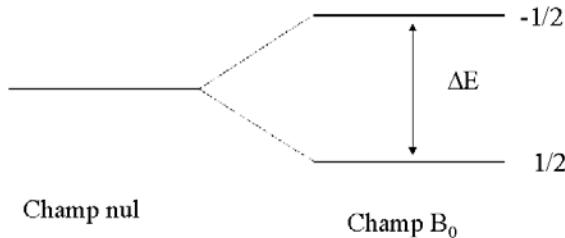


FIG. B.1 – Diagramme de niveaux d'énergie pour un noyau de spin 1/2.

## B.2.2 Spectroscopie

Pour réaliser une étude spectroscopique par RMN, on induit une transition en appliquant, en plus du champ  $B_0$ , un petit champ radio fréquence (r.f.),  $\vec{B}_1$ , perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ , de fréquence  $\omega_0$  (ce qui correspond à un apport d'énergie  $\hbar\omega$ ).

Pour induire la transition entre les niveaux Zeeman, plusieurs conditions doivent être vérifiées :

1. l'interaction doit induire une transition telle que  $\Delta m = \pm 1$  ;
2. la fréquence r.f. doit vérifier,  $\omega_{rf} = \omega_0$  (loi de conservation de l'énergie) ;
3. les photons doivent avoir la bonne polarisation, même sens de rotation entre  $\omega$  et  $\omega_0$ .

Par rapprochement avec la description classique, l'application de  $\vec{B}_1$  induit la précession de l'aimantation autour de ce champ, dans le repère tournant.

## B.2.3 Déplacement chimique et MAS

Le champ  $\vec{B}_0$  appliqué extérieurement ne présente pas nécessairement la même valeur au niveau des différents noyaux - et de leur spin - du système d'étude. Le nuage électronique local et la précession des moments magnétiques induisent des perturbations :  $\vec{B}_0$  est alors écranté et la fréquence de résonance en est modifiée. Cet effet induit une variation de fréquence de résonance  $\Delta\omega$  et est connu sous le nom de **déplacement chimique**. On définit ce déplacement  $\delta$  par rapport à une référence :

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \cdot 10^6$$

En solution, l'agitation moléculaire rapide assure une orientation équiprobable dans toutes les directions de l'espace au cours du temps, ce qui annule les termes anisotropes du déplacement chi-

mique. Seule reste la partie scalaire qui modifie la fréquence de résonance et permet de distinguer les différents sites d'une molécule. On obtient également des raies avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 0,1 ppm.

Une telle agitation n'est pas présente dans les solides où les molécules sont incluses dans un milieu rigide. Les termes d'anisotropie du déplacement chimique sont à prendre en compte. Dans un monocristal, ceci provoque un déplacement de la raie en fonction de l'orientation du cristal par rapport à  $\vec{B}_0$ . Dans un polycrystal, la distribution d'orientation moléculaire résulte en une distribution de fréquences de résonance. La raie correspondant au noyau observé s'en trouve élargie.

Il existe un autre type d'interaction à prendre en compte pour la RMN du solide, l'**interaction dipolaire**. Cette interaction est proportionnelle à :

$$(1 - 3\cos^2\theta)\gamma_I\gamma_S/r^3$$

où  $r$  est la distance entre les spins I et S en interaction et où  $\theta$  est l'angle entre le champ et l'axe de l'interaction.

On parle d'interaction dipolaire homo et hétéronucléaire suivant que les spins sont identiques ou différents. Cette interaction existe aussi entre un spin nucléaire et un spin électronique comme c'est le cas lorsqu'il existe une **entité paramagnétique**.

Cette interaction conduit à un élargissement supplémentaire de la raie observée. On montre que cette interaction est moyennée si l'on fait tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de 54,7° par rapport à  $\vec{B}_0$ . Cette technique, appelée **MAS** (Magic Angle Spinning), permet d'annuler les interactions (exprimées en unité de fréquence) inférieures à la vitesse de rotation. Les interactions restantes donnent alors naissance à des **bandes de rotation** de part et d'autre de la fréquence de résonance.

## B.3 Mesure et séquences

### B.3.1 RMN pulsée

Dans la spectroscopie RMN moderne, l'utilisation de séquences impulsionales s'est généralisée. Chaque impulsion consiste en l'application du champ r.f., pendant un temps  $\tau$ , durée de pulse, très inférieur à  $T_1$  et  $T_2$ .

Si nous nous plaçons dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire du champ radiofréquence,  $\omega_{rf}$ . À la résonance,  $\omega_{rf} = \omega_0$ , dans ce référentiel, le système n'est soumis qu'à  $\vec{B}_1$ . L'aimantation pivote à la fréquence  $\omega_1$  autour de l'axe de  $\vec{B}_1$  d'un angle  $\theta$  :

$$\theta = -\gamma B_1 \tau$$

Après impulsion, l'aimantation retourne vers son état d'équilibre.

Dans une bobine d'axe parallèle à Oy, la composante transverse induit une tension :

$$V = M_0 \sin \theta \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2)$$

Après divers processus d'amplification, on détecte un signal de la forme

$$F(t) = M_0 \sin \theta \exp(-t/T_2) \exp(i\delta t)$$

où  $\delta$  est une "fréquence porteuse" du signal. Ce signal est appelé **FID** (Free Induction Decay), sa transformée de Fourier donne le spectre RMN.

Les deux angles les plus employés sont les angles  $\pi/2$  et  $\pi$ . Ils permettent respectivement de basculer toute l'aimantation dans le plan perpendiculaire à  $B_0$  et d'inverser l'aimantation.

En général, après une impulsion, le rapport signal/bruit n'est pas suffisant. Pour l'augmenter, on accumule les signaux FID. Pour  $N$  accumulations, le gain est proportionnel à  $\sqrt{N}$ .

### B.3.2 Séquences de base

#### Impulsion unique

C'est la mesure la plus simple en spectroscopie. Suite à une impulsion  $\pi/2$ , l'aimantation est couchée dans le plan transverse. On mesure la FID dont la transformée de Fourier donne le spectre en fréquence.

#### Séquence d'inversion-récupération

Cette séquence est schématisée sur la figure B.2. On bascule l'aimantation par une impulsion  $\pi$ , les spins sont alors opposés au champ  $\vec{B}_0$ . On laisse relaxer pendant un temps  $t$ , puis on procède à la mesure de l'aimantation en basculant l'aimantation dans le plan de la bobine de mesure par une impulsion  $\pi/2$ . On observe l'évolution du signal en fonction du temps  $t$ .

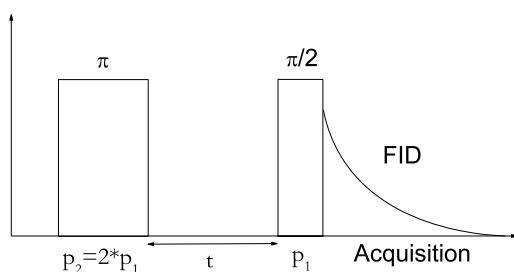


FIG. B.2 – Schéma de la séquence d'inversion-récupération.

Le retour à l'équilibre de  $-\vec{M}_0$  à  $+\vec{M}_0$  prévu par les équations de Bloch est le suivant :

$$M(t) = M_0 \left[ 1 - 2 * \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right] \quad (\text{B.3})$$

### Séquence spin-lock

Le principe est de faire relaxer le système dans un champ  $\vec{B}_1$ , dont l'intensité est inférieure à  $B_0$ . Les mesures se font donc sur une forte aimantation (proportionnelle à  $B_0$ ) alors que le système évolue dans un champ faible. Cette séquence permet de faire varier la fréquence d'observation sans changer d'appareil et en conservant la résolution d'un spectromètre à haut champ.

Cette séquence est schématisée sur la figure B.3. On bascule l'aimantation par un pulse  $\pi/2$ . Puis on applique un champ tournant à la fréquence de Larmor,  $B_1$ , orthogonal à  $\vec{B}_0$ . On mesure l'évolution des FID en fonction du temps d'application de  $B_1$ .

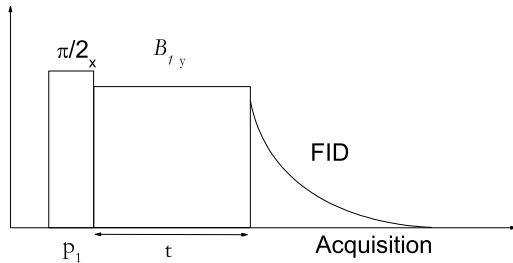


FIG. B.3 – Schéma de la séquence d'acquisition du  $T_{1\rho}$ .

Cette séquence donne accès à  $T_{1\rho}$ , temps de relaxation dans le repère tournant.

### Séquence saturation

Cette mesure de  $T_1$  est préférable dans le cas où  $T_2 \ll T_1$ . La séquence est schématisée sur la figure B.4. On applique une série de  $n$  impulsions  $\pi/2$  séparées d'un court intervalle de temps  $d$ , qui a pour effet d'annuler l'aimantation macroscopique.  $d$  est petit devant  $T_1$ . On laisse relaxer le système pendant une durée  $t$ , avant de mesurer la fraction retournée suivant l'axe Oz par une impulsion  $\pi/2$ .

D'après les équations de Bloch le retour à l'équilibre suit la loi

$$M(t) = M_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{T_1} \right) \right] \quad (\text{B.4})$$

### B.3.3 Relaxométrie par cyclage de champ

Le signal d'induction magnétique varie approximativement comme le carré du champ magnétique externe  $B_0$ . Ceci explique que l'on cherche en général les plus hauts champs. Cependant,

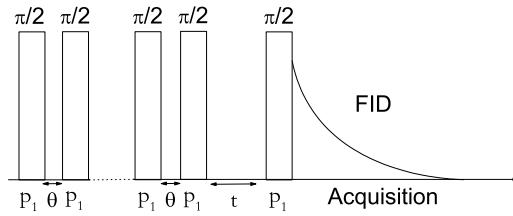


FIG. B.4 – Schéma de la séquence d’acquisition du  $T_1$  par saturation.

dans le cadre notamment d’études sur les dynamiques moléculaires, il est préférable d’utiliser des basses fréquences (donc des bas champs).

La relaxométrie RMN par cyclage de champ est une technique qui permet de répondre aux deux critères précédents : au lieu de travailler à champ fixe  $B_0$  à la fois pour la polarisation et la détection, on insère une période d’évolution dans un champ  $B_{0E}$  variable sur une large gamme de valeurs. Le problème technologique n’est plus sur la sensibilité mais sur la rapidité de commutation entre les différents champs.

Dans les systèmes que nous étudions où les  $T_1$  sont courts le cyclage électronique est plus adapté que le cyclage mécanique : le champ magnétique variable est contrôlé par le courant qui passe dans une bobine.

La figure B.5 représente l’application du cyclage de champ  $B_0$  à la mesure des temps de relaxation longitudinale dans le champ  $B_{0E}$ . Les schémas de la séquence et leur description sont tirés de [98].

Le cyclage débute par un champ de polarisation  $B_{0P}$  appliqué pendant la durée  $t_P$ . Ce champ est suffisamment élevé pour polariser le système de spins et rendre maximum le signal détecté. La valeur de  $t_P$  doit être supérieure à  $5 \times T_1$  pour assurer que l’aimantation atteigne sa valeur d’équilibre.

Le champ est alors diminué jusqu’à la valeur  $B_{0E}$ , champ d’étude. Cette valeur est appliquée pendant une durée variable  $t_E$  pendant laquelle l’aimantation  $M_z(t)$  décroît jusqu’à l’aimantation d’équilibre  $M_{eqE}$ .

$B_0$  est alors augmenté à la valeur du champ de détection  $B_{0D}$ . Pendant l’application de  $B_{0D}$ , et après l’impulsion radiofréquence  $B_1(t)$  dans le plan transverse à  $B_0$  correspondant à une rotation  $\pi/2$ , on fait l’acquisition du signal  $U_{sig}(t)$ .

Pendant la phase d’évolution, la variation de l’aimantation est décrite par :

$$M_z(t) = M_{eqE} + (M_z(t_E = 0) - M_{eqE}) \exp\left(-\frac{t}{T_{1E}}\right) \quad (\text{B.5})$$

L’amplitude du signal à l’équilibre  $U_{sig}(t_D = 0) = M_z(t_E = 0)$  dépend de la valeur de  $t_E$ . La variation de  $U_{sig}(t_D = 0)$  en fonction de  $t_E$  permet donc de mesurer  $1/T_{1E}$ .

Les courbes de dispersion de  $1/T_{1E}$  sont obtenues en répétant la mesure à différentes valeurs de

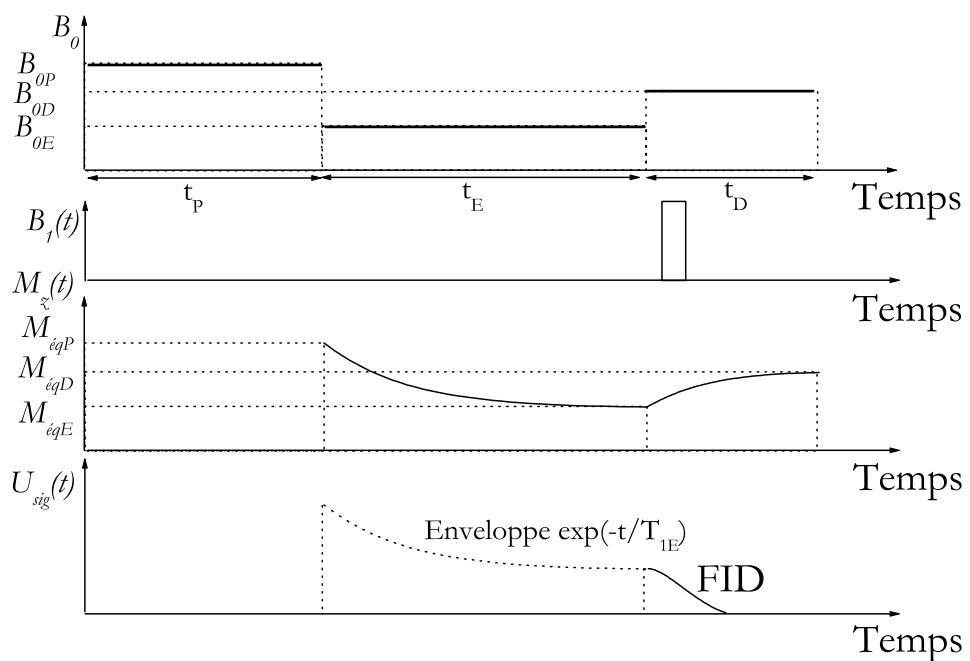


FIG. B.5 – Séquence de champ cyclé avec prépolarisation, pour mesurer la dépendance en champ magnétique (donc en fréquence) des temps de relaxation longitudinale. De haut en bas : cyclage de champ  $B_0$ , impulsion du champ radiofréquence  $B_1(t)$ , aimantation longitudinale  $M_z(t)$ , signal d'induction nucléaire  $U_{sig}(t)$ .

$B_{0E}$  (correspondant à  $\omega_0$  variant de 0,01 à 10 MHz). Pour les fréquences supérieures à 4 MHz, le signal d'induction est suffisant pour ne pas avoir besoin de prépolariser le système de spins en début de séquence. La séquence appliquée est alors identique à celle de la figure B.5, mais sans prépolarisation.



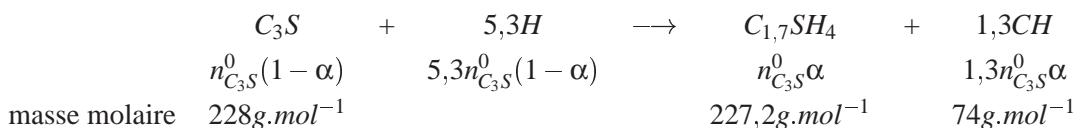
## Annexe C

### Avancement de l'hydratation

Cette annexe donne les détails de calcul et les raisonnements qui permettent d'obtenir le degré d'avancement et la proportion en masse de portlandite d'une pâte de  $C_3S$  hydraté dans différentes conditions de cure.

#### C.1 Calcul d'avancement par diffraction des rayons X

Nous considérons la réaction d'hydratation :



où  $\alpha$  est le degré d'avancement de la réaction. Soit  $p = \frac{m_{Al}}{m_{Al} + m_{cim}}$  la fraction massique d'alumine. Les grandeurs relatives à l'échantillon étalon sont marquées  $*$ .

Soit  $f_{C_3S}(t)$  la fraction massique de  $C_3S$  présente dans la pâte de ciment à l'instant t.

Alors,

$$f_{C_3S}(t) = \frac{(1-\alpha)M_{C_3S}}{(1-\alpha)M_{C_3S} + \alpha M_{CSH} + 1,3\alpha M_{CH}} * (1-p) \quad (C.1)$$

Où  $M_x$  est la masse molaire de l'espèce x.

Soit  $R^{i,j}$  le rapport des intensités des pic i et j du  $C_3S$  et l'alumine. Alors,

$$R^{i,j}(t) = \frac{m_{C_3S}(t)}{m_{Al}} \cdot \frac{m_{Al}^*}{m_{C_3S}^*} \cdot R^{i,j*}$$

d'où

$$R = \frac{f_{C_3S}(t)}{p} \cdot \frac{p^*}{1-p^*} \cdot R^* \quad (C.2)$$

En combinant les équations C.1 et C.2, on obtient :

$$\alpha = 1 - \frac{M_{C_3S}[R^*(1-p)p^* - R(1-p^*)p]}{R(1-p^*)p * (M_{CSH} + 1,3M_{CH} - M_{C_3S}) + R^*(1-p)p^*M_{C_3S}}$$

qui se réduit après remplacement des valeurs numériques des masses molaires en

$$\alpha = 1 - \frac{228[R^*(1-p)p^* - R(1-p^*)p]}{R(1-p^*)p \cdot 95.4 + R^*(1-p)p^*228} \quad (\text{C.3})$$

## C.2 Mesure d'avancement par ATD/ATG

Les mesures de pertes de masses donnent accès aux valeurs de  $\%H$  et  $\%pf$ , perte de masse due à la décomposition de la portlandite et perte de masse totale.

Soit  $m_{CH}$  et  $\%CH$  la masse de portlandite dans l'échantillon et sa teneur en portlandite par rapport à la masse de  $C_3S$  initiale.

Soit  $m_{cim}$  la masse de pâte sur laquelle s'effectue la mesure.

Soit  $m_{C_3S}^0$  et  $n_{C_3S}^0$  les masses et quantité de matière de  $C_3S$  initiale contenue dans cette pâte.

Par définition :

$$\%CH = \frac{m_{CH}}{m_{C_3S}^0}$$

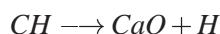
D'après l'équation d'hydratation, on a :

$$n_{CH} = 1,3\alpha n_{C_3S}^0$$

d'où

$$m_{CH} = 1,3\alpha m_{C_3S}^0 \frac{M_{CH}}{M_{C_3S}} \quad (\text{C.4})$$

La réaction de deshydratation de la portlandite est



Elle implique que

$$\frac{m_H}{M_H} = \frac{m_{CH}}{M_{CH}} \quad (\text{C.5})$$

où  $m_H$  la masse d'eau formée pendant cette transformation.

Or, par définition,  $\%H$  s'écrit :

$$\%H = \frac{m_H}{m_{cim}}$$

de plus,

$$\%pf = 1 - \frac{m_{C_3S}^0}{m_{cim}}$$

où  $\%pf$  est la perte de masse de l'échantillon au cours de la mesure.

d'où

$$\frac{m_H}{m_{C_3S}^0} = \frac{\%H}{1 - \%pf} \quad (\text{C.6})$$

En combinant les équations C.4, C.5 et C.6 on obtient :

$$\alpha = \frac{\%H \cdot M_H}{1,3(1 - \%pf) \cdot M_{C_3S}} \quad (\text{C.7})$$

ainsi que le taux massique de portlandite,  $\%CH$  :

$$\%CH = \frac{\%H}{(1 - \%pf)} \frac{M_{CH}}{M_H} \quad (\text{C.8})$$

Dans le cas d'une pâte contenant de la fumée de silice, les calculs précédents ne sont plus valables. Le calcul du taux d'avancement n'est plus en rapport avec la consommation de  $C_3S$  et le calcul de la teneur en portlandite doit tenir compte d'un facteur de dilution afin de rapporter cette valeur à la masse de  $C_3S$  initiale.

Soit  $m_S^0$ , la masse sèche initiale de fumée de silice. La définition de la perte au feu devient alors :

$$\%pf(t) = 1 - \frac{(m_{C_3S}^0 + m_S^0)}{m_{cim}(t)}$$

Or, pour un mélange contenant une fraction massique  $n$  de fumée de silice :

$$m_S^0 = m_{C_3S}^0 \frac{n}{(1 - n)}$$

d'où,

$$1 - \%pf(t) = \frac{m_{C_3S}^0}{m_{cim}(t)} \frac{1}{(1 - n)}$$

Le taux massique de portlandite  $\%CH^S$  est donc calculable en modifiant l'expression C.8 :

$$\%CH^S = \frac{\%CH}{(1 - n)}$$

### C.3 Calcul d'avancement par mesure croisée

Considérons le cas général pour lequel l'anhydre est un mélange de  $C_3S$  et de fumée de silice. Les symboles gardent la même signification que précédemment.

La composition initiale implique :

$$n = \frac{m_S^0}{m_{C_3S}^0 + m_S^0}$$

On a toujours par définition :

$$\alpha = 1 - \frac{m_{C_3S}(t)}{m_{C_3S}^0} \quad (\text{C.9})$$

La mesure par ATD/ATG donne la perte au feu :

$$\%pf(t) = 1 - \frac{m_{C_3S}^0 + m_S^0}{m_{cim}(t) + m_S(t)} \quad (\text{C.10})$$

d'où

$$\%pf(t) = 1 - \frac{m_{C_3S}^0}{(1-n)(m_{cim} + m_S)} \quad (\text{C.11})$$

D'autre part, les données fournies par la diffraction des rayons X sont liées par l'expression :

$$R^{i,j}(t) = \frac{m_{C_3S}(t)}{(m_{cim} + m_S)} * \frac{(1-p)p^*}{p(1-p^*)} * R^{i,j*} \quad (\text{C.12})$$

En combinant les équations C.9, C.11 et C.12, on obtient :

$$\alpha = 1 - \frac{R(1-p^*)p}{R^*(1-p)p^*(1-\%pf)*(1-n)} \quad (\text{C.13})$$

L'expression correspondant à une pâte ne contenant pas de fumée de silice correspond au cas  $n = 0$ . Alors,

$$\alpha = 1 - \frac{R(1-p^*)p}{R^*(1-p)p^*(1-\%pf)} \quad (\text{C.14})$$

## Annexe D

# Publications et communications

### D.1 Publications dans des revues à comités de lectures

1. A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb et D. Petit, *Micropore size analysis in hydrated cement paste by NMR*. Magnetic Resonance Imaging, 2000. 19(3/4): p. 493-495.
2. A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb et D. Petit, *Micropore size analysis in hydrated cement paste by NMR*. Compte Rendu de l'Académie des Sciences, 2001. 4(1-5).
3. A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb, D. Petit et F. Barberon, *Micropore size analysis by NMR in hydrated cement*. Magnetic Resonance Imaging, 2002. accepté.

### D.2 Communications

- Communication orale et présentation d'un poster au 5<sup>h</sup> congrès *Recent Advances in Magnetic Resonance on Porous Media-2000*, Bologne (Italie)
- Présentation d'un poster au *congrès international du GERM*-Mai 2001, Angers (France)
- Présentation d'un poster à la conférence *Gordon on physical chemistry on cement-based materials*-Mai 2002, Ventura (USA)
- Communication orale et présentation d'un poster au 6<sup>h</sup> congrès *Magnetic Resonance on Porous Media* -septembre 2002, Ulm (Allemagne)



# Liste des tableaux

2.1	Valeurs des paramètres de cure . . . . .	31
2.2	Déplacements chimiques du proton dans les différents environnements présents dans les ciments (tirés des travaux de Heidemann [55]). . . . .	35
2.3	Récapitulatif des paramètres de décomposition des différents spectres $^1H$ . . . . .	39
3.1	Paramètres fixes du modèle de mécanisme de relaxation et valeurs utilisées pour ajuster les courbes de dispersion des vitesses de relaxation des pâtes de $\text{G}_3\text{S}$ hydraté.	80
4.1	Puissances et dimensions fractales correspondant aux distributions de surfaces poreuses des échantillons de la figure 4.6 . . . . .	101



# Table des figures

1.1	Modèle de feuillet de C-S-H d'après Ramachandran et al. [17]. Les bandes noires figurent les doubles plans d'octaèdres de calcium. Les triangles figurent les tétraèdres de silicium. On remarque les différentes liaisons protonées. . . . .	17
1.2	Image par microscope électronique à transmission de cristallites de C-S-H de synthèse (croissance en milieu dilué à 60°C). Cliché dû au CRMD-Orléans. On remarque la forme lamellaire des cristallites, association d'une dizaine de feuillets. . . . .	17
1.3	Schémas de microstructure d'après Jennings [13]. L'aggrégation des particules de C-S-H de quelques nanomètres et de surface spécifique élevée s'effectue de deux façons et forme a) un <i>LD C-S-H</i> et b) un <i>HD C-S-H</i> . L'accessibilité vis-à-vis de l'adsorption de $N_2$ n'est pas la même. . . . .	19
1.4	Modèle simplifié de porosité du gel de C-S-H d'après Daimon [25]. . . . .	20
1.5	Schémas illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale et la microstructure du C-S-H d'après Sierra [27] (en haut) et le modèle Feldman et Sereda [28]. . . . .	21
1.6	Éponge de Menger. Le cube d'arête 1 est coupé en chacune de ses faces par une section carrée de côté 1/3. La construction, répétée de façon auto invariante, conduit à la formation d'un fractal de dimension 2,77. . . . .	23
2.1	Superposition d'un spectre $^1H$ statique obtenu par impulsion unique à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ hydraté 3 mois et du signal de sonde mesuré dans les mêmes conditions sur le rotor vide. . . . .	34
2.2	Spectres $^1H$ a) statique et MAS, à b) 10 et c) 30 kHz, d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté, réalisés sur spectromètre 500 MHz. La rotation permet l'affinement des pics. Les pics marqués par * sont des bandes de rotation. . . . .	36
2.3	Décomposition en quatre raies du spectre $^1H$ MAS d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté, réalisé sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation. . . . .	37
2.4	Décomposition en quatre raies du spectre $^1H$ MAS haute vitesse d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté, réalisé sur spectromètre 500 MHz à 30 kHz de rotation. . . . .	37
2.5	Spectres $^1H$ MAS d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté 3 mois ayant subi différents mode de séchage. Réalisés sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation. Les pics marqués par * sont des bandes de rotation. . . . .	38

2.6 Spectres $^1H$ MAS de deux pâtes de $C_3S$ -b hydraté : a) curée 3 mois, b) contenant 20 % de fumée de silice curée 5 mois et séchée. Spectres $^1H$ MAS c) de la portlandite séchée et d) d'un C-S-H de synthèse (C/S=0,88). Réalisés sur spectromètre 500 MHz à 10 kHz de rotation. Les pics marqués par * sont des bandes de rotation. On remarque notamment que le pic à 1 ppm est dû aux espèces "CaOH" présentes dans la portlandite et dans les C-S-H. . . . .	40
2.7 Série de spectres obtenus à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté 1 mois à 20 °C, e/c = 0,4, par inversion-récupération . . . . .	45
2.8 Courbes de relaxation mesurées sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté ; e/c=0,4 ; temps de cure 1 mois. $M$ provient de la mesure directe, $I$ est la transposée. . . . .	47
2.9 Décomposition d'une courbe de relaxation en une somme d'exponentielles par la méthode d'approximations successives. Le graphique de gauche correspond à l'ajustement des deux premiers temps de relaxation, celui de droite, aux trois derniers. Mesure effectuée à 500 MHz sur $C_3S$ -b hydraté 1 mois à 20°C ; e/c=0,4. . .	47
2.10 Distribution des proportions relatives de chaque famille de temps de relaxation en fonction de la valeur de ce temps ainsi que le résidu de l'ajustement de la courbe expérimentale par la somme d'exponentielle correspondant à cette distribution. La courbe de relaxation est mesurée à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté 1 mois à 20 °C ; e/c=0,4. . . . .	48
2.11 Influence des paramètres d'acquisition RMN sur la distribution de temps de relaxation pour une pâte de $C_3S$ -b hydraté : a) influence du rapport signal sur bruit, b) influence du $D_1$ , c) influence du nombre de points de mesure. . . . .	49
2.12 Distribution des proportions de temps de relaxation obtenue obtenues par CONTIN. Décomposition d'une courbe de relaxation $T_{1\rho}$ mesurée sur une pâte de $C_3S$ -a hydraté 4 mois à 20 °C en fonction a) du nombre de points de mesure et b) de la valeur du paramètre de parcimonie. La forme des pics est modifiée, mais leur aire et leur position sont pratiquement inchangées. . . . .	52
2.13 Superposition des distributions des proportions de temps de relaxation obtenues par ajustements progressifs et par CONTIN. Dans le cas de la décomposition par CONTIN, les temps de la distribution discrète sont les centres des pics de la figure précédente, leurs proportions sont les aires des pics. Les deux méthodes donnent des décompositions similaires. . . . .	53
2.14 Superposition des distributions de temps de relaxation obtenues par mesures successives de la courbe de relaxation longitudinale de quatre échantillons extraits du même monolithe et de la distribution moyenne. Les mesures sont effectuées à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -b à e/c = 0,4 curée pendant 4 mois à 20°C. . . . .	54
2.15 Superposition des distributions de temps de relaxation obtenues par deux mesures successives de la courbe de relaxation longitudinale d'un même échantillons et de la distribution moyenne. Les mesures sont effectuées à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -b à e/c = 0,4 curée pendant 3 mois à 20°C. . . . .	55

2.16 Superposition des distributions de temps de relaxation calculées pour des pâtes de $C_3S$ -b hydraté plus de 1 mois à 20 °C ; e/c = 0,4. . . . .	56
2.17 Exemple de courbes en ATD/ATG obtenues sur un $C_3S$ hydraté. Pâte de $C_3S$ -b hydraté 7 jours à 20°C. . . . .	59
2.18 Superposition des diffractogrammes du $C_3S$ -b anhydre et hydraté 7 jours et 1 mois à 20 °C. Le premier et le dernier contiennent 10 % d'alumine, le deuxième en contient 20 %. Une partie des attributions de pics est donnée pour la portlandite (+), le $C_3S$ (*) et l'alumine (o). . . . .	60
2.19 Schéma de la propagation d'ondes acoustiques : a) ondes longitudinales et b) ondes transverses. . . . .	62
2.20 Schéma des deux modes d'examen des ondes : a) mode transmission et b) mode échographie. . . . .	63
2.21 Photographie de la cellule de mesure avec les deux plaques de plexiglas et les quatre transducteurs piézo-électriques (deux pour les ondes longitudinales et deux pour les transverses). Le ciment est contenu dans le cylindre métallique pris entre les deux plaques. . . . .	64
 3.1 Schéma d'un pore vu en coupe dans lequel coexistent les phases "surface" (d'épaisseur $\epsilon$ ) et "bulk". Si on suppose que ces deux phases vérifient la condition d'échange biphasique rapide, la relaxation n'est caractérisée que par un seul temps de relaxation. . . . .	69
3.2 "Cyclage" du champ $B_0$ . . . . .	71
3.3 Évolution en fonction de la fréquence d'observation des quatre vitesses de relaxation mesurées sur une pâte de $C_3S$ -a hydraté à e/c = 0,4 pendant un an. Les symboles choisis pour les points correspondent à une famille de temps de relaxation donnée et leur remplissage correspond à l'appareil utilisé. Les courbes de dispersion ainsi obtenues peuvent être modélisée par l'expression 3.17. Les courbes en trait continu correspondent au meilleur ajustement. . . . .	72
3.4 Superposition des courbes de dispersion des temps de relaxation après renormalisation des données de la figure 3.3. La courbe en trait continu correspond au meilleur ajustement. Cette renormalisation démontre que les mécanismes de relaxation des quatre courbes de dispersion de la figure 3.3 sont identiques. Seul le rapport $S_i/V_i \propto 1/R_i$ change. . . . .	74
3.5 Représentations a) semilogarithmique et b) log-log des courbes de dispersion théoriques pour trois modes extrêmes de relaxation : 1) le cas classique de la relaxation via la diffusion Brownienne de protons dans un volume, 2) via interaction avec des ions paramagnétiques de molécules diffusant sur une surface et 3) via interaction avec des ions paramagnétiques de molécules fixées sur ces derniers. La courbe en pointillés est la somme des courbes 2) et 3). . . . .	75

3.6 Représentation schématique des modulations des interactions dipolaires entre les spins I (porté par des molécules protonées) et S (spin électronique porté par un ion paramagnétique). Les modulations sont pour partie dues à la diffusion translationnelle des spins I par rapport aux spins S et pour partie dues à la relaxation du spin S. . . . .	78
3.7 Spectres de RPE effectués sur a) du $C_3S$ -a et b) du ciment portland. Le pic situé autour de 1500 Gauss correspond à la présence d'ions $Fe^{3+}$ . . . . .	79
3.8 Évolution en fonction de la fréquence d'observation des vitesses de relaxation mesurées sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté à e/c = 0,4 pendant trois mois. Les courbes de dispersion ainsi obtenues peuvent être ajustées par l'expression 3.17. Les courbes en trait continu correspondent au meilleur ajustement. . . . .	81
3.9 Spectres $^1H$ MAS d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté 3 mois à 20 °C, à e/c = 0,4 au cours d'une inversion-récupération. Spectromètre 500 MHz, vitesse de rotation de 30 kHz. . . . .	84
3.10 Superposition des distributions de temps de relaxation calculées sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté 3 mois à 20 °C, e/c = 0,4, à partir de spectres $^1H$ statiques et MAS (30 kHz). . . . .	85
3.11 Courbes de relaxation correspondant à l'inversion-récupération des 4 pics qui composent les spectres $^1H$ MAS d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté 3 mois à 20 °C, e/c=0,4. Le graphique sur fond gris est un agrandissement pour les faibles taux de relaxation. . . . .	85
3.12 Superposition des distributions de temps de relaxation d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté 3 mois à 20 °C et des temps de relaxation relatifs aux différents sites spectroscopiques (mesures par passage à zéro et par décomposition des courbes de relaxation).a) espèce correspondant au pic 1 et au pic 2, b) espèce correspondant au pic 3 et au pic 4. . . . .	86
3.13 Schéma de la surface d'un C-S-H compatible avec les résultats de spectroscopie et de relaxation RMN. . . . .	88
4.1 Évolution de la décomposition en $T_1$ mesuré à 500 MHz et du degré d'avancement en fonction du temps de cure pour du $C_3S$ -a hydraté à e/c = 0,4. La taille des points est fonction de la proportion relative de chaque famille. Les disques correspondent aux mesures effectuées sur une pâte coulée dans le rotor, les pentagones correspondent aux mesures effectuées sur des échantillons de monolithes. Les bifurcations successives indiquent la texturation progressive des interfaces solide-liquide. . . . .	93
4.2 Évolution avec le temps de cure du spectre $^1H$ MAS d'une pâte de $C_3S$ -a hydratée (e/c=0,4). la vitesse de rotation est indiquée sur la figure. Les bandes de rotation sont marquées *. . . . .	95

4.3 Évolution des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et du flux de chaleur en fonction du temps de cure mesuré sur une pâte de CEM I hydraté à e/c = 0,4. L'évolution des modules d'élasticité est également représenté en fonction du degré d'avancement : ces grandeurs varient pratiquement linéairement avec la quantité d'hydrate formés. . . . .	96
4.4 Évolution en fonction du temps de cure des décompositions en $T_l$ mesurées a) à 100 MHz sur $C_3S$ -a hydraté et b) à 500 MHz sur $C_3S$ -b hydraté ; e/c = 0,4. La taille des points est fonction de la proportion relative de chaque famille. On retrouve les trois phases d'évolution observées précédemment mais la différenciation des échelles de porosité est plus efficace. . . . .	98
4.5 Superposition des distributions de $T_{lp}$ mesurées à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -a hydraté avec un rapport e/c=0,4 à 20 °C pour des temps de cure supérieures à sept jours. Il y a dissociation des échelles de porosité jusqu'à la formation d'une loi de puissance. . . . .	99
4.6 Superposition des distributions de $T_l$ mesurées à 500 MHz sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté à e/c = 0,4 et à 20 °C pour des temps de cure supérieurs à sept jours. Le $T_l$ solide n'est pas représenté, les proportions sont renormalisées par rapport au trois temps représentés. . . . .	100
5.1 Superposition des avancements et de la teneur en portlandite calculés sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté à 20 °C pour des rapport e/c de 0,4 et 0,7. . . . .	107
5.2 Distribution des temps de relaxation mesurée à 500 MHz sur des pâtes de $C_3S$ -b hydraté en fonction de leur rapport e/c. a) Pour un temps de cure de 7 jours, b) pour un temps de cure de 3 mois. . . . .	108
5.3 Évolution du module de cisaillement pour deux rapports e/c différents. . . . .	109
5.4 Évolution sur les 24 premières heures du module de cisaillement pour du CEM I hydraté à différentes températures. . . . .	112
5.5 Superposition des avancements et des teneurs en portlandite calculés sur une pâte de $C_3S$ -b hydraté à 6, 20, et 80 °C à e/c 0,4 pour des temps de cure supérieurs à 7 jours. . . . .	113
5.6 Évolution de la distribution de temps de relaxation pour des temps de cure supérieurs à 7 jours, déterminée sur des pâtes de $C_3S$ -b hydraté à a) 6 °C, b) 45 °C et c) 80 °C; e/c = 0,4. . . . .	114
5.7 Distribution de temps de relaxation de pâtes de $C_3S$ -b hydratées entre 3 et 6 mois à e/c = 0,4. Les températures de cure sont de 6, 20, 45 et 80 °C. . . . .	115
5.8 Évolution du module de cisaillement pour différents rapports e/c, avec ou sans ajout de fumée de silice pour des temps de cure inférieurs à 30 heures. . . . .	118
5.9 Degré d'hydratation et teneur en portlandite d'une pâte de $C_3S$ hydraté en présence de 20 % de fumée de silice, à 20 °C, e/s = 0,3 , en fonction du temps de cure. . . . .	119

5.10 Superposition des distributions de temps de relaxation de pâtes de $C_3S$ -b hydraté avec et sans superplastifiant pour une pâte curée a) moins de 10 jours et b) plus d'un mois. Les rapports e/s sont indiqués. . . . .	120
5.11 Distributions de temps de relaxation de pâtes de $C_3S$ -b hydraté en fonction de la teneur en fumée de silice et du temps de cure. Les teneurs sont de 0, 6 et 20 %. Les temps de cure sont a) inférieures à 10 jours et b) supérieures à 1 mois. Les rapports e/s sont égaux à 0,3 ou 0,4. . . . .	122
5.12 Distribution des temps de relaxation d'une pâte de $C_3S$ -b hydraté, gâché avec 20 % de fumée de silice, curé à 90 °C. a) Pour un temps de cure de 10 jours et b) pour un temps de cure de 1 mois. Pour comparaison, on a superposé les distributions de pâtes de $C_3S$ -b pures curées à 20 °C à e/c de 0,4. . . . .	125
A.1 Formule développée de superplastifiant utilisé . . . . .	134
B.1 Diagramme de niveaux d'énergie pour un noyau de spin 1/2. . . . .	139
B.2 Schéma de la séquence d'inversion-récupération. . . . .	141
B.3 Schéma de la séquence d'acquisition du $T_{1\rho}$ . . . . .	142
B.4 Schéma de la séquence d'acquisition du $T_1$ par saturation. . . . .	143
B.5 Séquence de champ cyclé avec prépolarisation, pour mesurer la dépendance en champ magnétique (donc en fréquence) des temps de relaxation longitudinale. De haut en bas : cyclage de champ $B_0$ , impulsion du champ radiofréquence $B_1(t)$ , aimantation longitudinale $M_z(t)$ , signal d'induction nucléaire $U_{sig}(t)$ . . . . .	144

# Références bibliographiques

- [1] D. Moore. *The Roman Pantheon : The Triumph of Concrete*. 1995.
- [2] CIMbéton. Fiche technique : le ciment et ses applications. Technical report, 2001.
- [3] [http://www.enpc.fr/de/trav\\_elev/beton/Pages/histoirebetonarme.htm](http://www.enpc.fr/de/trav_elev/beton/Pages/histoirebetonarme.htm). Historique.
- [4] Véronique Baroghel-Bouny. *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons; Méthodes, analyse, interprétations*. LCPC, 1994.
- [5] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 1990.
- [6] C. Vernet. Introduction to Portland cement chemistry. In P. Colombet and A. R. Grimmer, editors, *Application of NMR spectroscopy to cement science*, pages 29–53. Gordon and Breach, London, 1994.
- [7] A. Boumiz. *Étude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortier à très jeune âge*. Thèse de doctorat, Paris 7, 1995.
- [8] A. Boumiz, C. Vernet, and F. Cohen-Tenoudji. Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages ; Evolution with time and degree of hydration. *Advancement in Cement Based Materials*, 3:94–106, 1996.
- [9] S. Diamond. Aspect of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research*, 29:1181–1188, 1999.
- [10] H. M. Jennings. The physical and mechanical development of calcium silicate hydrate during the setting and hardening of portland cement. In A. Nonat and J. C. Mutin, editors, *RILEM-Hydration and setting of cement*, pages 341–351, Dijon, 1991. Spon.
- [11] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, D. Bertrandie, H. Zanni, and R. Rassem.  $C_3S$  hydration in diluted and stirred suspensions. 3. NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps. *Advances in cement research*, 7(25):1–8, 1995.
- [12] S. A. Hamid. The crystal structure of the 11 angström natural tobermorite  $ca2,25[si3o7,5(oh)1,5].1h2o$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 154:189, 1981.
- [13] H. M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30:101–116, 2000.
- [14] S. Gauffinet, E. Finot, R. Lesniewska, and A. Nonat. Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy. *COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE DES SCIENCES SERIE II-A*, 327(4):231–236, 1998.

- [15] R. James Kirkpatrick and Xian Dong Cong. An introduction to  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of cements and concretes. In P. Colombet and A.-R. Grimmer, editors, *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*, pages 55–75. Gordon and Breach Science Publishers, 1995.
- [16] A. R. Brough, I.G. Richardson, G.W. Groves, and C. M. Dobson.  $^{29}\text{Si}$  enrichment and selective enrichment for study of the hydration of model cements and blended cement. In P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, and P. Sozzani, editors, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials*, pages 269–275. Springer, 1998.
- [17] V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, and J. J. Beaudouin. *Concrete Science. Treatise on current research*. Heyden and son, 1981.
- [18] C. Le Callonnec, P. Faucon, P. Bonville, N. Genand-Riondet, and J.-F. Jacquinot. Superparamagnetic properties of a cement-derived synthetic fe-substituted calcium silicate hydrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 171:119–128, 1997.
- [19] J.-Y. Jehng. *Microstructure of Wet Cement Paste: A Nuclear Magnetic Resonance Study*. Thèse de doctorat, Northwestern University, 1995.
- [20] D. W. Hadley. *The nature of the paste-aggregate interface*. Thèse de doctorat, Purdue University, 1972.
- [21] K. O. Kjellsen, H. M. Jennings, and B. Lagerblad. Evidence of hollow-shell in the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 26(4):593–598, 1996.
- [22] K. O. Kjellsen and E. H. Atlassi. Pore structure of cement silica fume system presence of hollow-shell pores. *Cement and concrete research*, 29:133–142, 1999.
- [23] E.M. Gartner, K.E. Kurtis, and P. J. M. Monteiro. Proposed mechanism of c-s-h growth tested by soft x-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, 30:817–822, 2000.
- [24] P. D. Tennis and H. M. Jennings. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30:855–863, 2000.
- [25] M. Daimon, S.A. Abo-El-Enien, G. Hosaka, S. Goto, and R. Kondo. Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(3-4):110–114, 1977.
- [26] H. M. Jennings, B. J. Dalgleish, and P. L. Pratt. Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. *Journal of American Ceramic Society*, 64(10):567–572, 1981.
- [27] R. Sierra. Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques. Rapport de recherche, Laboratoire des Ponts et Chaussées, 1974.
- [28] R. F. Feldman and P. J. Sereda. Un modèle pour pâte de ciment Portland hydraté d'après les modifications de l'épaisseur de la couche adsorbée et les propriétés mécaniques. *Matériaux et constructions*, 6:509–520, 1968.
- [29] C. Barton and P. R. Lapointe, editors. *Fractals in earth sciences*. Plenum Press, New York, 1995.

- [30] C. E. Krohn. Sandstone fractal and euclidean pore volume distribution. *Journal of geophysical research*, 93(B4):3286–3296, 1988.
- [31] W. I. Friesen and R. J. Mikula. Fractal dimension of coal particules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 120(1):263–271, 1987.
- [32] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
- [33] Yuting Wang and Sidney Diamond. A fractal study of the fracture surfaces of cement pastes and mortars using a stereoscopic SEM method. *Cement and Concrete Research*, 31:1385–1392, 2001.
- [34] D. Avnir, editor. *Fractal approach to heterogeneous chemistry*. John Wiley and Sons, 1989.
- [35] D. L. Turcotte and J. Huang. Fractal distribution in geology, scale invariance and deterministic chaos. In C. C. Barton and P. R. Lapointe, editors, *Fractals in the earth sciences*. Plenum Press, New York, 1995.
- [36] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
- [37] R. Maggion. *Étude de l'évolution microtexturale de pâtes de silicate tricalcique hydraté*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [38] Douglas Winslow, John M. Bukowski, and J. Francis Young. The fractal arrangement of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(1):147–156, 1995.
- [39] Sidney Diamond. Mercury prosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30:1517–1525, 2000.
- [40] M. C. Garcí Juenger and H. M. Jennings. The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 31:883–892, 2001.
- [41] H. M. Jennings and P. D. Tennis. Model for the developing microstructure in Portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12):3161–3172, 1994.
- [42] D. Pearson and A. J. Allen. A study of ultrafine porosity in hydrated cements using small angle neutron scattering. *Journal of Materials Science*, 20:303–315, 1985.
- [43] F. Häussler, F. Eichhorn, and H. Baumbach. Description of the structural evolution of a hydrating Portland cement paste by SANS. *Physica Scripta*, 50:210–214, 1994.
- [44] Douglas Winslow, John M. Bukowski, and J. Francis Young. The early evolution of the surface of hydrating cement. *Cement and Concrete Research*, 24(6):1025–1032, 1994.
- [45] J.-P. Korb, A. Delville, S. Xu, G. Demeulenaere, P. Costa, and J. Jonas. Relative role of surface interactions and topological effects in nuclear magnetic resonance of confined liquids. *Journal of Chemical Physics*, 101(8):7074–7081, 1994.
- [46] D. P. Gallegos, D. M. Smith, and C. J. Brinker. An NMR technique for the analysis of pore structure: Application to mesopores and micropores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124(1):186–198, 1988.
- [47] W. P. Halperin, J.-Y. Jehng, and Y.-Q. Song. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distribution in a hydrating cement paste. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2):169–173, 1994.

- [48] J. C. MacTavish, L. Miljkovic, H. Peemoeller, J. M. Corbett, Jin Jian, D. D. Lasic, R. Blinc, G. Lahajnar, F. Milia, and M. M. Pintar. Nuclear magnetic resonance study of hydration of synthetic white cement: continuous quantitative monitoring of water and  $Ca(OH)_2$  during hydration. *Advances in Cement Research*, 8(32):155–161, 1996.
- [49] J.-P. Korb, D. Petit, S. Philippot, H. Zanni, V. Maret, and M. Cheyrez. Nuclear relaxation of water confined in reactive powder concrete. In P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, and P. Sozzani, editors, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement based materials*, pages 333–343. Springer, Berlin, 1998.
- [50] S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury, and R. G. Bryant. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E*, 64, 2001.
- [51] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, and E. Bermejo. Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion. *Soumis à Physical Review Letters*, 2002.
- [52] R. K. Harris. *Nuclear Resonance Spectroscopy: A chemical approach*. Paperback Addison Wesley Longman Higher Education, August 1986.
- [53] Daniel Canet. *La RMN, Concepts et méthodes*. InterEditions, Paris, 1991.
- [54] Maurice Goldman. *Quantum Description of high-resolution NMR in liquids*. Oxford science publications, 1991.
- [55] Detlef Heidemann. Proton high-resolution solid-state NMR spectroscopy using CRAMPS techniques for studies in silicate and cement science. In P. Colombet and A. R. Grimmer, editors, *Application of NMR spectroscopy to cement science*, pages 77–102. Gordon and Breach, London, 1994.
- [56] I. Solomon. Relaxation processes in a system of two spins. *Physical Review*, 99(2):559–565, 1955.
- [57] N. Bloembergen and L. O. Morgan. Proton relaxation times in paramagnetic solution. Effects of electron spin relaxation. *Journal of Chemical Physics*, 34(3):842–850, 1961.
- [58] T. R. Bryar, C. J. Daughney, and R. J. Knight. Paramagnetic effect of iron(III) species on nuclear magnetic relaxation of fluid protons in porous media. *Journal of Magnetic Resonance*, 142:74–85, 2000.
- [59] Lahcen Ouguerram. *Nouvelle approche pour l'exploitation du signal F.I.D obtenu en R.M.N. du domaine du temps : application à la mise en évidence et à la quantification de phases intermédiaires dans la matière grasse laitière*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1997.
- [60] David P. Gallegos and Douglas M. Smith. An NMR technique for the analysis of pore structure: Determination of continuous pore size distributions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(1):143–153, 1988.
- [61] G. C. Borgia, V. Bortollotti, R. J. S. Brown, P. Castaldi, P. Fantazzini, and U. Soverini. A comparison among different inversion methods for multi-exponential NMR relaxation data. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2):209–212, 1994.

- [62] R. J. S. Brown, G. C. Borgia, P. Fantazzini, and E. Mesini. Problems in identifying multimodal distribution of relaxation times for NMR in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, 9:687–693, 1991.
- [63] N. J. Clayden. Padé-Laplace analysis in the fitting of multi-exponential nuclear magnetic resonance relaxation decay curves. *Journal of Chemical society*, 88(17):2481–2486, 1992.
- [64] Stephen W. Provencher. *CONTIN Users Manual*. 1984.
- [65] R. J. S. Brown. Information available and unavailable from multiexponantial relaxation data. *Journal of Magnetic Resonance*, 82:539–561, 1989.
- [66] Vincent Morin. *Étude de la transition de solidification de matériaux par méthodes ultraso- noires*. Thèse de doctorat, Paris 7, 1999.
- [67] J. Korringa, D. O. Seevers, and H. C. Torrey. Theory of spin pumping and relaxation in systems with a low concentration of electron spin resonance centers. *Physical Review*, 127(4):1143–1150, 1962.
- [68] K. R. Brownstein and C.E. Tarr. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A*, 19(6):2446–2453, 1979.
- [69] J.P. Korb, M. Whaley Hodges, and R. G. Bryant. Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements. *Physical Review E*, 56(2):1934–1945, 1997.
- [70] J. Reuben, G. H. reed, and M. Cohn. Note on the distinction between transverse and longitudinal electron relaxation times obtained from nuclear relaxation studies. *Journal of Chemical Physics*, 52:1617, 1970.
- [71] S. Koenig. Note on the distinction between transverse and longitudinal relaxation times obtained from nuclear relaxation studies. *Journal of Chemical Physics*, 56(6):3188–3189, 1972.
- [72] L. Banci, I. Bertini, F. Briganti, and C. Luchinat. The electron-nucleus dipolar coupling in slow rotating systems. *Journal of Magnetic Resonance*, 66:58–65, 1986.
- [73] G. Best, A. Cross, H. Peemoeller, M.M. Pintar, and R. Blinc. Distribution of pore sizes in white cement paste from nmr spin-lattice relaxation. *Advances in Cement Research*, 8(32):163–166, 1996.
- [74] V Garnier, G. Corneloup, J. M. Sprauel, and J. C. Perfumo. Setting time study of roller compacted concrete by spectral analysis of transmitted ultrasonic signals. *NDT and E International*, 28(1):15–22, 1995.
- [75] C. M. Sayers and A. Dahlin. Propagation of ultrasound through hydrating cement pastes at early times. *Advancement in Cement Based Materials*, 1:12–21, 1993.
- [76] Porteneuve. *Étude par RMN de la lixiviation dans les BPR*. Thèse de doctorat, UPMC-Paris 6, 2001.
- [77] C. Porteneuve, J. P. Korb, D. Petit, and H. Zanni. Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete. A nuclear magnetic resonance study. *Cement and Concrete Research*, 32:97–101, 2001.

- [78] R. Maggion, D. Tinet, P. Levitz, H. Van Damme, and A. M. Faugere. Hydration and setting of cements. In A. Nonat and J. C. Mutin, editors, *RILEM-Hydration and setting of cement*, pages 369–379, Dijon, 1991. Spon.
- [79] Richard A. Livingston. Fractal nucleation and growth model for the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 30:1853–1860, 2000.
- [80] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science-The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [81] D. E. Giammar and J. G. Hering. Equilibrium and kinetic aspects of soddyite dissolution and secondary phase precipitation in aqueous suspension. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18):3235–3245, 2002.
- [82] N. J. Clayden and B. D. Hesler. Multiexponential analysis of relaxation decays. *Journal of Magnetic Resonance*, 98:271–282, 1992.
- [83] Knut O. Kjellsen, Rachel J. Detwiler, and Odd E. Gjorv. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 21:179–189, 1991.
- [84] Huang Shiyuan. *Hydration of fly ash cement and microstructure of fly ash cement pastes*. Swedish cement and concrete research institute, Stockholm, 1981.
- [85] Arnon Bentur, R. L. Berger, J. H. Kung, N. B. Milestone, and J. F. Young. Structural properties of calcium silicate pastes : II. Effect of curing temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 62(7-8):362–366, 1979.
- [86] Knut O. Kjellsen, Rachel J. Detwiler, and Odd E. Gjorv. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 20:308–311, 1990.
- [87] Jan Skalny and Ivan Odler. Pore strucure of hydrated calcium silicates, III. Influence of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40(2):199–205, 1972.
- [88] K. L. Scrivener and W. Wieker. Advances in hydration at low, ambient and elevated temperature. In *9th International Congress on the chemistry of Cement*, pages 449–482, 1992.
- [89] R. James Kirkpatrick and Xian Dong Cong. Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel. *Cement and Concrete Research*, 25(6):1237–1245, 1995.
- [90] George J. Verbeck and Richard H. Helmuth. Structure and physical properties of cement pastes. In *5<sup>th</sup> International Symposium of the chemistry of cement*, pages 1–32, Tokyo, 1968.
- [91] H. Justnes, I. Meland, J. O. Bjoergum, and J. Krane. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of the pozolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di- and tricalcium silicates. *Advances in Cement Research*, 3(11):111–116, 1990.
- [92] Maria Georgescu and alina Badanoiu. Hydration process in  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -silica fume mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 19:295–300, 1997.
- [93] G. W. Groves and S. A. Rodger. The hydration of  $\text{C}_3\text{S}$  and ordinary Portland cement with relatively large addition of microsilica. *Advances in Cement Research*, 2(8):135–140, 1989.

- [94] V. S. Ramachandra. Influence of superplasticizers on the hydration of cement. In *3<sup>d</sup> International Congress on Polymers in Concrete*, pages 1071–1081, Koriyama, Japan, 1981.
- [95] S. Monosi, G. Moriconi, and M. Collepardi. Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. III. Tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 12:425–435, 1982.
- [96] I. Odler and TH. Becker. Effect of some liquefying agents on properties and hydration of portlandcement and tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 10:321–331, 1980.
- [97] V. M. Lukyanovich and T.P. Nesporovitaya. Problem relative to the influence of superplasticizer on cement hydration. In *6th National scinetific technical meeting on cement chemistry and technology*, pages 59–64, Moscou, 1983.
- [98] Sophie Godefroy. *Étude RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide : des matériaux poreux aux roches pétrolifères*. Thèse de doctorat, École Polytechnique, 2001.

## RÉSUMÉ

Des silicates de calcium hydratés (C-S-H) forment le liant des matériaux cimentaires et sont responsables de sa cohésion. Mais la structure du C-S-H est encore mal décrite. Nous proposons une description de la porosité basée sur une caractérisation par la relaxation RMN des protons contenus dans les pâtes de  $C_3S$ . Des courbes de relaxation longitudinale sont extraites des distributions de cinq temps de relaxation ( $T_1$ ). La spectroscopie RMN puis la relaxométrie permettent l'interprétation de ces  $T_1$  : le dernier correspond à la portlandite, chacun des quatre premiers correspond à une taille de pore, allant de l'interfeuillet à la plus grande dimension de l'empilement. Dans chacun de ces cas, la relaxation est due à l'association de deux mécanismes impliquant des interactions avec des impuretés paramagnétiques à la surface des C-S-H, ces surfaces comportant des groupements  $SiOH$ ,  $CaOH$  et  $HOH$ . La texturation d'une pâte comporte trois étapes. Après une période de latence, l'hydratation s'accélère. La formation des C-S-H implique le développement de la surface associée : ce phénomène est lié à la décroissance progressive de la valeur du  $T_1$ . Ensuite se disloquent quatre grandes familles de porosité dont trois sont extra-lamellaires. Alors que la réaction d'hydratation est terminée, ces trois familles évoluent vers la formation d'une distribution en loi de puissance. La modification des paramètres de cure influence essentiellement les proportions des deux plus grandes échelles de porosité. La perte de l'organisation en loi d'échelle ou du moins la diminution de son coefficient sont associées à une diminution des modules d'élasticité. C'est le cas lorsque le rapport e/c est supérieur à 0,4 ou quand la température de cure dépasse 50°C. L'ajout de fumée de silice ou l'augmentation de la température de cure, entre 20 et 50°C, accélère la cinétique de texturation. La présence de fumée de silice fait également apparaître une famille de pores supplémentaire aux échelles supérieures.

MOTS CLEFS : pâte de silicate tricalcique, nanostructure, texturation, spectroscopie et relaxation par résonance magnétique nucléaire du proton, mécanismes de relaxation, rapport e/c, température de cure, fumée de silice.

## ABSTRACT

The C-S-H, the main cement hydration product, is the binding phase of the cementitious materials. Its structure is still poorly described. A description of the porosity based on proton NMR relaxation of  $C_3S$  pastes has been attempted. The proton longitudinal relaxation curves are splitted up into distributions of five relaxation times ( $T_1$ ). NMR spectroscopy and relaxometry allow indexation of these  $T_1$ . The longest one corresponds to portlandite, each of the four others corresponds to a specific porosity scale, ranging from the interfoil dimension to the largest dimension of the framework. In these four cases, the relaxation is due to the association of two mechanisms through paramagnetic impurity interactions at the C-S-H surface, which includes  $SiOH$ ,  $CaOH$  and  $HOH$  species. The texture of a paste cured at 20 °C with a w/c ratio equal to 0,4 develops according to three successive stages: after the latency period, the hydration accelerates. The C-S-H production involves the increase in the correlated surface, which is linked to the progressive decrease of the  $T_1$  value. During the third stage, four pore families are identified. Three of them are extra-lamellar porosities. Even though the hydration reaction is completed, the three porosities evolve until the appearance of a power-law distribution. The changes in the cure parameters essentially influences the proportions of the two largest porosities. The loss of the power-law distribution or at least the decrease of the coefficient is associated with the decrease of elastic modulus. It is the case when the w/c ratio is superior to 0,4 or when the temperature is higher than 50°C. Silica fume addition or increase in the cure temperature below 50 °C accelerate the kinetics of texturation. Moreover, the silica fume leads to appearance of a new porosity at large scales.

KEY WORDS : tricalcium silicate paste, nanostructure, texturation, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and relaxation, relaxation mechanisms, w/c ratio, cure temperature, silica fume.