

Comportement de l'eau sur une surface de silicate tricalcique pour différents niveaux de protonation

Jérôme Claverie^{1,2}, Fabrice Bernard¹, Siham Kamali-Bernard¹, João Manuel Marques Cordeiro²

¹ Laboratory of Civil Engineering and Mechanical Engineering (LGCGM), INSA Rennes, Rennes, France

² Department of Physics and Chemistry, School of Natural Sciences and Engineering, São Paulo State University [UNESP], 15385-000 Ilha Solteira, São Paulo, Brazil

RÉSUMÉ. L'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) est un sujet d'une grande importance pour une meilleure compréhension du ciment Portland. La dynamique moléculaire (DM) permet de fournir des informations pertinentes sur le comportement de l'eau à l'interface avec les surfaces minérales. Pour la première fois, l'influence de la protonation du C_3S sur la structure et la dynamique de l'eau est évaluée en simulant la surface riche en Ca (040) en contact avec l'eau. Le champ de force INTERFACE récemment étendu pour C_3S , comprenant des paramètres pour les groupes hydroxyles et silanols, a été utilisé pour effectuer des calculs de DM classique. La structure en couches des molécules d'eau résultant d'une forte liaison hydrogène avec la surface minérale se décompose lors de l'hydratation croissante de la première couche atomique. Nous avons constaté que la présence de groupes hydroxyles et silanols, ainsi que la désorption des cations de calcium, influent fortement sur les propriétés structurales et dynamiques de l'eau.

ABSTRACT. Tricalcium silicate (C_3S) hydration is a highly relevant topic towards a better understanding of ordinary Portland cement. Molecular Dynamics (MD) simulations can provide relevant information about water behaviour at interface with mineral surfaces. For the first time, the influence of C_3S protonation on water structure and dynamics is assessed by simulating the Ca-rich (040) surface in contact with water. The recently extended INTERFACE force field for C_3S , including parameters for hydroxyl and silanol groups, was used to perform classical MD calculations. The water layered structure arising from strong hydrogen bonding with the mineral surface decays with increasing hydration of the first atomic layer. We found that the presence of hydroxyl and silanol groups, as well as desorption of calcium cations strongly influence the structural and dynamical properties of water.

MOTS-CLÉS : Hydratation, Silicate tricalcique C_3S , Dynamique moléculaire (DM), Liaison hydrogène

KEY WORDS: Hydration, Tricalcium silicate C_3S , Molecular dynamics (MD), Hydrogen bonding

1. Introduction

La stœchiométrie et la structure des phases minérales du ciment peuvent varier considérablement en fonction des proportions de matières premières et du traitement thermique. Chaque minéral a plusieurs polymorphes possédant des réactivités différentes. Une meilleure compréhension de la structure et de la réactivité de ces polymorphes s'avère cruciale dans le but d'une conception durable. Le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 , ou C_3S en chimie du ciment) est le constituant majeur du ciment Portland. Il est le principal responsable du développement de la cohésion dans les premiers âges de l'hydratation. En fait, même avant mélange, les premières couches exposées de C_3S subissent une hydratation en fonction de l'humidité relative de l'environnement, responsable d'une diminution de l'énergie de surface [JUI 10, SCR 15]. Ces dernières années, de nombreuses contributions scientifiques à la simulation atomistique des silicates de calcium hydratés (C-S-H), de la tobermorite, de la Portlandite ($Ca(OH)_2$) et des constituants du clinker ont donné naissance à une base de données de paramètres de champs de forces, permettant de décrire les interactions atomiques de ces matériaux [MIS 17]. À l'interface avec des solides, la structure et la dynamique de l'eau sont affectées par l'effet de paroi et par la charge de la surface. De plus, les liaisons hydrogène eau-surface et eau-eau, conduisent à une structure en couches rappelant celle de la glace, mais néanmoins plus désordonnée [ALE 17, KAL 07]. Le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans ces couches est abaissé, ce qui affecte la densité et la viscosité locale. Pour prendre en compte un tel comportement hétérogène, la dynamique moléculaire permet de s'affranchir des limitations des méthodes continues en définissant le fluide comme des molécules discrètes. Dans cette étude, les propriétés structurales et dynamiques de l'eau à l'interface avec la surface (040) du C_3S monoclinique sont simulées à l'aide d'un champ de

force classique. Le champ de force INTERFACE (IFF) est choisi pour sa capacité à reproduire les propriétés de surface et interfaciales. Les paramètres récemment développés pour le C_3S hydraté sont utilisés [PUS 17]. Dans notre plan de calcul, différents degrés d'hydratation de la première couche atomique sont considérés, couvrant la plage de pH à laquelle l'hydratation du ciment se produit habituellement. Pour chaque degré d'hydratation, les énergies de clivages et d'interface, ainsi que les propriétés structurales et dynamiques ont été analysées.

2. Méthodes

Dans le clinker industriel, le C_3S cristallise préférentiellement en polymorphes monocliniques M_1 et M_3 . Les surfaces simulées dans cette étude ont été construites à partir de la structure cristalline M_3 [MUM 95] de paramètres de maille : $a = 12.235 \text{ \AA}$, $b = 7.073 \text{ \AA}$, $c = 9.298 \text{ \AA}$ et $\beta = 116.31^\circ$. La méthodologie utilisée dans cette étude est illustrée en **Figure 1**. Pour chaque plan, cinq surfaces avec une distribution aléatoire des ions superficiels ont été générées. Pour chaque système clivé et unifié, une série de 5 gradients de température abrupts (10 ps) de 10000 K à 298 K a été appliquée sur les atomes superficiels dans l'ensemble NVT (avec un thermostat de Berendsen), tandis que les autres atomes sont restés fixes. Une telle méthode a déjà été utilisée pour atteindre des configurations de surface énergétiquement plus stables [FU 10, MIS 13].

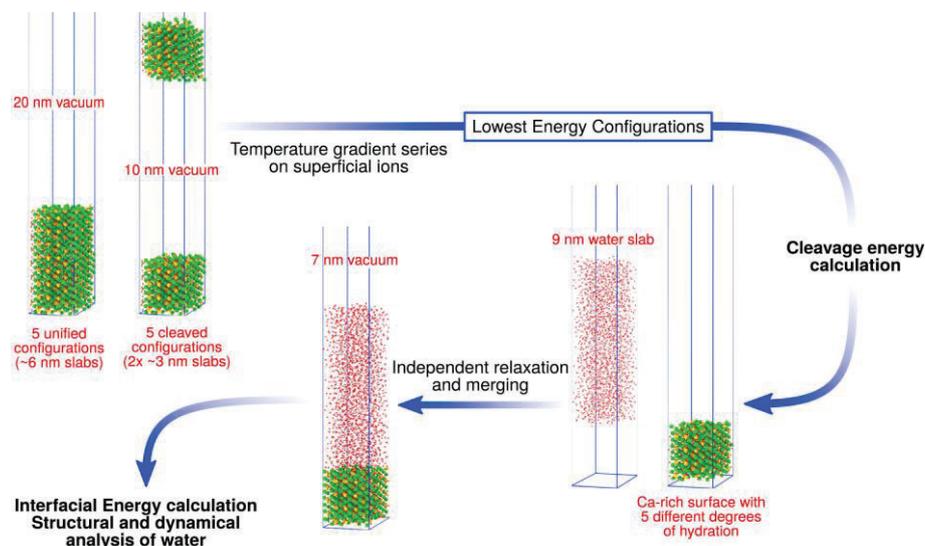
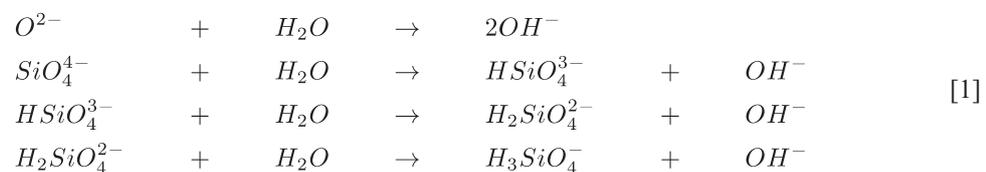


Figure 1. Méthodologie des simulations de clivage et d'interface [CLA 19]

Le plan (040), riche en ions calcium, a été choisi pour l'étude de l'interface C_3S /eau. Quatre degrés d'hydratation ont été étudiés, depuis un pH largement supérieur à 15 pour l'interface sèche C_3S /eau, à 11.5 pour le système le plus hydraté [PUS 17]. Les anions superficiels silicate et oxygène de la sous-couche inférieure du système clivé ont été protonés et la neutralité de la charge du système a été respectée, conformément aux réactions chimiques suivantes:



L'équilibre du système a été effectué pendant 0.5 à 1 ns dans l'ensemble NVT à 298 K avant de commencer la phase de production de 2 ns. Pour l'ensemble des simulations, les équations de mouvement ont été intégrées à un intervalle de temps de 1 fs en utilisant l'algorithme de Verlet et un thermostat de Nose-Hoover, avec un facteur d'amortissement de 0.1 ps. La trajectoire a été enregistrée pour analyse toutes les 0.1 ps. Toutes les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel LAMMPS.

3. Résultats et discussion

Les valeurs d'énergies de clivage pour différents plans des directions principales sont données dans le Tableau 1. Elles sont en bon accord avec des études réalisées antérieurement [DUR 14, MAN 15, MIS 13]. La forme de Wulff, minimisant l'énergie de surface totale, a été construite (voir Figure 2). Les énergies d'interface sont données dans le Tableau 2. L'énergie d'interface est un indicateur du comportement hydrophile/hydrophobe de la surface.

Indices de Miller	Energie de clivage (J/m ²)
(100)	1.39 ± 0.03
(300)	1.14 ± 0.03
(010)	1.55 ± 0.04
(040)	1.31 ± 0.04
(001)	1.38 ± 0.04

Tableau 1. Énergies de clivage [CLA 19]

Système	pH	Energie d'interface (J/m ²)
Anhydre	>>15	-1.42 ± 0.16
1ère hyd.	> 15	-1.03 ± 0.17
2ème hyd.	~ 15	-0.64 ± 0.16
3ème hyd.	~ 13.5	-0.60 ± 0,16
4ème hyd.	~ 11.5	-0.50 ± 0,16

Tableau 2. Énergies d'interface [CLA 19]

La perte d'énergie en valeur absolue traduit un comportement plus hydrophobe de la surface lorsque le degré d'hydratation augmente. Ce comportement est directement lié à la redistribution de charges survenant au cours des réactions, affaiblissant les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les ions de surface. La surface devient plus hydrophobe et donc moins réactive lors de l'hydratation.

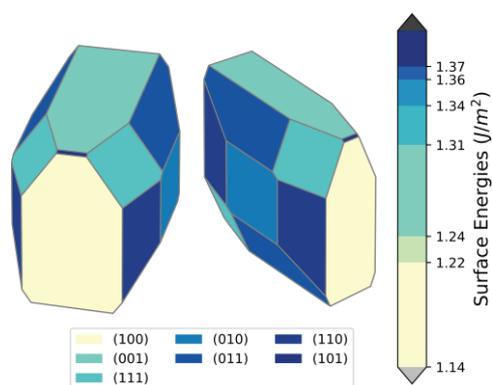


Figure 2. Forme de Wulff obtenue pour le C_3S monoclinique M_3 à partir des valeurs d'énergies de clivage les plus faibles dans chaque direction. Les plans d'indices supérieurs à 1 ont donc été réduits à l'unité.

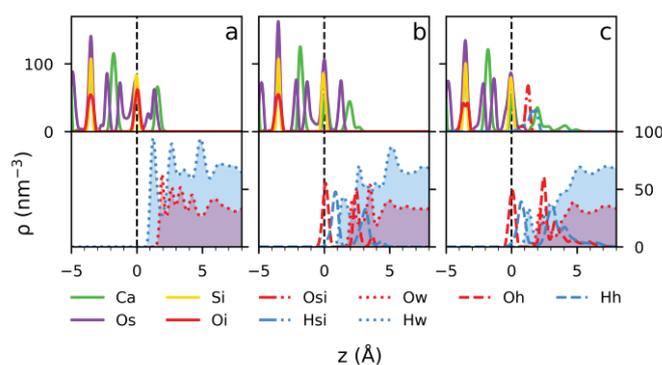


Figure 3. Profils de densité atomique des interfaces : a) C_3S anhydre ($pH \gg 15$), b) 1ère hyd. ($pH > 15$), c) 2ème hyd. ($pH \sim 15$). Code de désignation des atomes: Os pour l'oxygène de chaque direction. Les plans d'indices supérieurs à 1 ont donc été réduits à l'hydrogène des groupes hydroxyles, Osi et Hsi pour l'oxygène et l'hydrogène des groupes silanols, Ow et Hw pour l'oxygène et l'hydrogène de l'eau. [CLA 19]

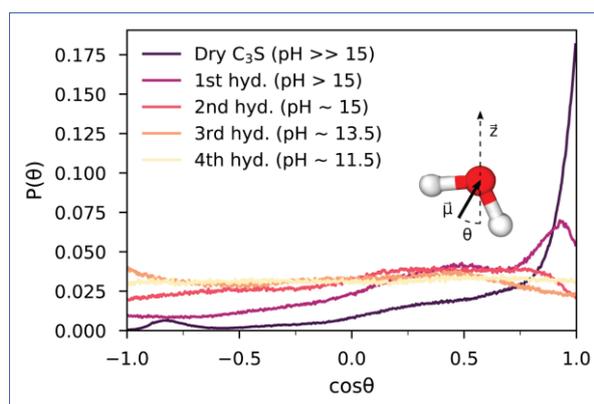


Figure 4. Distribution de la probabilité d'orientation des molécules d'eau à moins de 2.5 Å de la surface, pour différents niveaux d'hydratation [CLA 19]

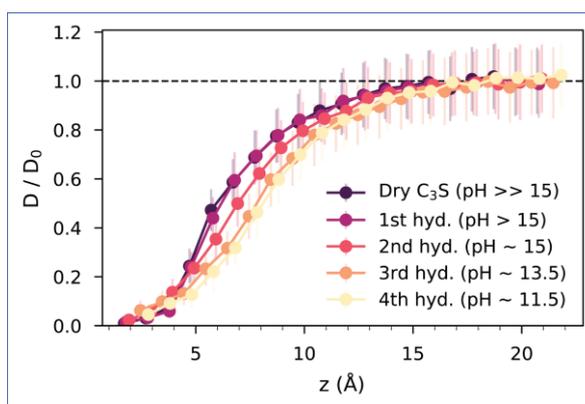


Figure 5. Evolution du coefficient de diffusion de l'eau en fonction de la distance à la surface, pour différents niveaux d'hydratation [CLA 19]

Le profil de densité atomique ρ perpendiculairement à la surface rend compte du changement structurel survenant lors de l'hydratation de la première couche de C_3S . La structure fortement stratifiée, formée par les molécules d'eau, se décompose avec la protonation des oxydes (O^{2-} en OH^-). A partir de la première protonation des silicates (SiO_4^{4-} en $HSiO_4^{3-}$), l'eau d'interface perd complètement sa structure et la diffusion des cations Ca^{2+} augmente fortement (voir Figure 3). La distribution de la probabilité d'orientation (DPO) des molécules d'eau en

contact avec la surface est calculée en fonction de l'angle θ entre l'axe z et le moment dipolaire pour différents degrés d'hydratation (voir Figure 4). Les molécules d'eau interagissent fortement avec les ions oxydes et les oxygènes des silicates de la surface de C₃S déshydratée, ce qui correspond à un pic net à $\cos\theta = 1.0$. Après la première réaction de protonation ($\text{pH} > 15$), une légère préférence d'orientation existe toujours, mais $P(\theta)$ peut être considérée comme uniforme à partir de la première protonation des silicates, traduisant un mouvement de rotation plus important des molécules d'eau en raison d'une perte d'interaction avec la surface. Le coefficient de diffusion des molécules d'eau a été calculé en fonction du déplacement carré moyen (MSD), à l'aide de la relation d'Einstein (voir Figure 5). Jusqu'à 4 Å de l'interface, aucune variation significative est notée entre les systèmes simulés. Pour une distance plus grande, le coefficient de diffusion D des molécules d'eau d'interface diminue avec le degré d'hydratation de la surface en raison de la perturbation introduite par la diffusion des ions Ca²⁺ et OH⁻.

4. Conclusions

Le modèle utilisé ici a permis d'évaluer pour la première fois le comportement des molécules d'eau sur le plan de clivage (040), riche en ions calcium, avec variation du degré d'hydratation de la première couche atomique superficielle. Cette étude apporte de nouvelles informations sur le comportement aux interfaces lié aux réactions d'hydratation. Les présentes simulations traitent les étapes de protonation de manière incrémentielle et permettent de décrire le comportement de l'eau pour plusieurs niveaux d'hydratation de la première couche atomique. La dynamique moléculaire réactive et *ab initio* sont des méthodes appropriées pour étudier les réactions de dissociation de l'eau et de protonation en vue de mieux comprendre les mécanismes responsables de la dissolution du C₃S et de la formation de C-S-H. Cette étude est en cours.

Références

- [ALE 17] ALEX, A., NAGESH, A. K., GHOSH, P., "Surface dissimilarity affects critical distance of influence for confined water", *RSC Adv.*, vol. 7, n° 6, 2017, p. 3573-3584.
- [CLA 19] CLAVERIE, J., BERNARD, F., CORDEIRO, J. M. M. ET AL., "Water's behaviour on Ca-rich tricalcium silicate surfaces for various degrees of hydration: A molecular dynamics investigation", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, doi : 10.1016/j.jpics.2019.03.020 (In press).
- [DUR 14] DURGUN, E., MANZANO, H., KUMAR, P. V. ET AL., "The Characterization, Stability, and Reactivity of Synthetic Calcium Silicate Surfaces from First Principles", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 28, 2014, p. 15214-15219.
- [FU 10] FU, Y.-T., HEINZ, H., "Cleavage Energy of Alkylammonium-Modified Montmorillonite and Relation to Exfoliation in Nanocomposites: Influence of Cation Density, Head Group Structure, and Chain Length", *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 4, 2010, p. 1595-1605.
- [JUI 10] JUILLAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R. ET AL., "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 6, 2010, p. 831-844.
- [KAL 07] KALINICHEV, A. G., WANG, J., KIRKPATRICK, R. J., "Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral-water interfaces: Application to cement materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 3, 2007, p. 337-347.
- [MAN 15] MANZANO, H., DURGUN, E., LOPEZ-ARBELOA, I. ET AL., "Insight on Tricalcium Silicate Hydration and Dissolution Mechanism from Molecular Simulations", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, n° 27, 2015, p. 14726-14733.
- [MIS 13] MISHRA, R. K., FLATT, R. J., HEINZ, H., "Force Field for Tricalcium Silicate and Insight into Nanoscale Properties: Cleavage, Initial Hydration, and Adsorption of Organic Molecules", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 20, 2013, p. 10417-10432.
- [MIS 17] MISHRA, R. K., MOHAMED, A. K., GEISSBÜHLER, D. ET AL., "cemff : A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities", *Cement and Concrete Research*, vol. 102, n° , 2017, p. 68-89.
- [MUM 95] MUMME, W., "Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis", *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie: Monatshefte*, vol. 4, n° , 1995, p. 145-160.
- [PUS 17] PUSTOVGAR, E., MISHRA, R. K., PALACIOS, M. ET AL., "Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, vol. 100, n° , 2017, p. 245-262.
- [SCR 15] SCRIVENER, K. L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P. J., "Advances in understanding hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 78, n° , 2015, p. 38-56.