

Mécanique des matériaux nanogranulaires

T. Honorio¹

¹LMT/ENS-Cachan/CNRS/Université Paris-Saclay, Cachan, France, tulio.honorio-de-faria@ens-paris-saclay.fr

Résumé — Les matériaux cimentaires (ainsi que d'autres matériaux nanoporeux comme les argiles et l'os) présentent une échelle mésoscopique qui peut bien être représentée par des grains interagissant via des forces colloïdales. Dans ce papier, je discute comment des phénomènes comme l'asymétrie tension/compression, l'expansion thermique et l'hystérésis associée à des chargements thermomécaniques émergent des systèmes qui interagissent par le biais des potentiels de force moyenne anharmoniques. Dans ce papier, je me concentre sur l'étude des silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui sont le principal produit issu des processus d'hydratation des ciments Portland. L'objectif est d'identifier l'origine physique des phénomènes mentionnés ci-dessus afin de mieux comprendre le comportement des C-S-H.

Mots clefs — Nanomécanique ; Interactions colloïdales ; Hystérésis.

1. Introduction

Les matériaux cimentaires, les argiles et l'os sont des matériaux qui présentent une échelle mésoscopique dans laquelle des particules ou des grains peuvent être identifiés. L'échelle mésoscopique est souvent associée à l'origine des comportements mécaniques particuliers de ces matériaux comme l'hystérésis et le fluage. La modélisation de l'échelle mésoscopique peut être un challenge puisque d'un côté, cette échelle est souvent trop grande pour être simulée par des approches atomistiques (où une représentation explicite de tous les atomes du système est employée). De l'autre côté, cette échelle est souvent trop petite pour être étudiée par la mécanique des milieux continus dû aux discontinuités du système est les forces (colloïdales) de longue portée. Ces forces colloïdales comprennent des interactions électrostatiques, des forces de van der Waals et des forces issues des corrélations eau-ions et ions-ions. Le Potentiel de Force Moyenne (PFM) est la somme de toutes ces interactions et peut être estimé par des simulations à l'échelle moléculaire (e.g. dynamique moléculaire et grand canonique Monte Carlo).

La stratégie multi-échelle consiste à utiliser le PFM peut être comme donnée d'entrée pour effectuer des simulations à l'échelle mésoscopique [1,2]. Telles simulations permettent la prise en compte des informations critiques sur la répercussion de la chimie physique des matériaux à l'échelle moléculaire sur le comportement thermomécanique de ces matériaux à des échelles plus grandes. De plus, ces simulations mésoscopiques représentent un énorme avantage en calcul par rapport aux simulations atomistiques.

L'objectif de cette étude est d'investiguer le comportement mécanique des matériaux nanogranulaires afin d'identifier l'origine physique des phénomènes comme l'asymétrie tension/compression, l'expansion thermique et l'hystérésis. Dans ce papier, je me concentre sur l'étude des silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui sont le principal produit issu des processus d'hydratation des ciments Portland. Cette phase est la principale responsable par la cohésion, la résistance et la durabilité des matériaux à base de ciments. Le PFM pour un polymorphe cristallin des C-S-H, la

tobermorite, a été identifié dans une étude précédente [3] (Figure 1). Ce PMF a été calculé à partir de l'intégration de la pression de confinement P obtenue dans une simulation Monte Carlo (utilisant la expression du viriel : la façon usuel de calculer la pression dans une simulation Monte Carlo [4]) en fonction de la distance basale (coordonnée de réaction) et en tenant compte d'une distance basale de référence d_0 pour une température T et potentiel chimique de l'eau μ imposé : $\Lambda = \Lambda_0(d_0, T, \mu) - \int_{d_0}^d P d(d)$ [5]. Le PMF, présenté dans la Fig. 1, est anharmonique avec l'énergie libre $(\Lambda - \Lambda_0)$ tendant à l'infini avec $d \rightarrow 0$, ce qui correspond à la répulsion stérique entre les particules ; et $(\Lambda - \Lambda_0)$ tendant à zéro pour des distances basales $d > 5$ nm, ce qui correspond à la distance à partir de laquelle les forces colloïdales peuvent être négligées.

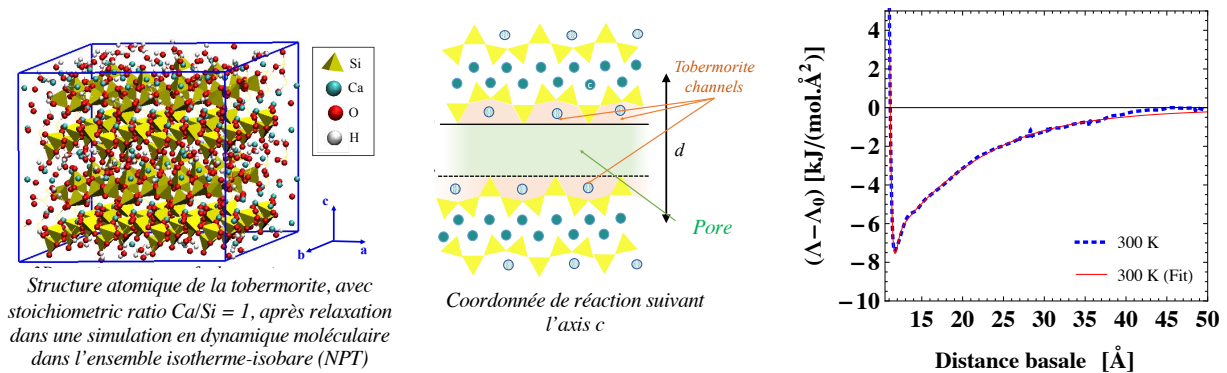


Figure 1 –A gauche, structure de la tobermorite selon Hamid [6] relaxée avec CSHFF [7]. Au centre, coordonnée de réaction définie pour le calcul du PFM : des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ont été effectués pour chaque distance basale d . A droite, Potentiel de Force Moyenne (PFM) obtenue en [3] et utilisé dans la séquence comme donné d'entrée des simulation granulaires .

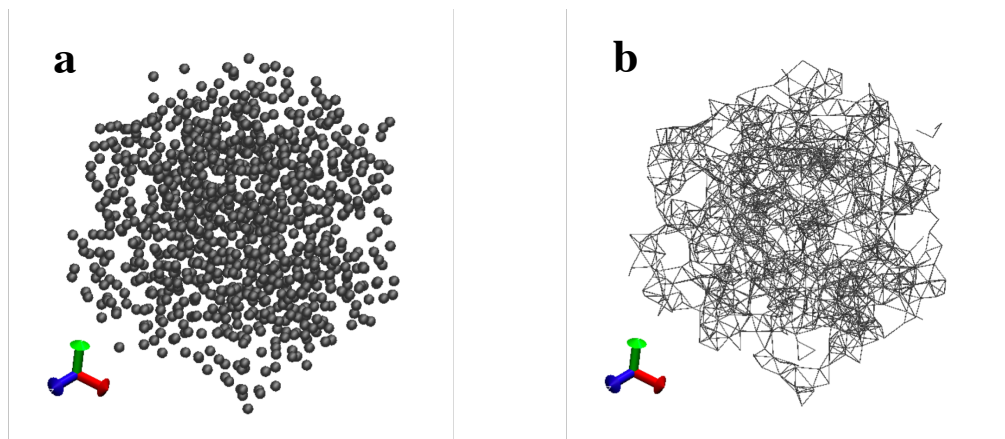


Figure 2 – Comportement à l'échelle mésoscopique: (a) instantané du système granulaire interagissant via le PFM et (b) le réseau de particules correspondant met en valeur les meso-pores de cette mesostructure. La valeur moyenne des côtés de la boîte de simulation cubique après équilibration est de 10,5 nm.

2. Simulation granulaires

Des simulations granulaires ont été effectuées à l'échelle mésoscopique. Les interactions entre les grains sont décrites par le PFM de la Figure 1. Les système est composé de 2000 grains, générés

aléatoirement dans une boîte de simulation cubique avec une compacité de 0,64 (i.e la porosité du système est de 0,36), ce qui correspond à une densité de C-S-H de basse densité [8]. Des conditions limites périodiques ont été adoptées. En utilisant LAMMPS [9], le système a été équilibré pendant 1 ns dans une simulation dans l'ensemble canonique (NVT). La Figure 2 montre un instantané du système granulaire après l'équilibration. Comme observé dans des études précédentes à la méso échelle [1], le système tend à former un réseau (Figure 2(b)) avec des domaines plus denses et une porosité mésoscopique.

Pour valider les résultats de simulation, les constantes élastiques sont calculées via une méthode de différences finies dans laquelle la boîte de simulation est légèrement déformée dans chacune des trois directions axiales et des trois plans de cisaillement. Les valeurs obtenues, en notation de Voigt, de C_{11} , C_{22} et C_{33} donnent une moyenne de $19,8 \pm 7,7$ GPa ; les termes C_{12} , C_{13} et C_{23} donnent une moyenne de $13,9 \pm 3,93$ GPa. Les termes non diagonaux C_{ij} pour lesquels $i, j > 3$ devraient être nuls pour les matériaux isotropes ; ici, ces termes étaient d'environ un ordre de grandeur plus petit que les autres composants. Les modules de compressibilité et de cisaillement correspondants sont respectivement 13,9 et 8,8 GPa, ce qui est consistant avec les valeurs mesurées expérimentalement pour des différents types de C-S-H [9].

3. Résultats et discussion

Comme montré dans la Figure 3, une asymétrie tension/compression est observée dans la réponse contrainte-déformation uniaxiale du système granulaire. Cette asymétrie est observée pour différentes valeurs de taux de déformation $\dot{\epsilon} = \ln[L(t)/L(0)]/dt$. Le tenseur de déformation est calculée à partir de la matrice des paramètres de la super-cellule $h = [a, b, c]$, en utilisant $\epsilon = \frac{1}{2} [(h_0^{-1})^T \cdot h(t)^T \cdot h(t) \cdot h_0^{-1} - I]$, où I est la matrice identité et h_0 est le paramètre de super cellule de référence (système équilibré à contrainte zéro [10]). La déformation volumétrique est définie comme la trace du tenseur de déformation. Les modules d'élasticité calculés à partir des pentes des régimes des parties élastiques des courbes sont similaires pour toutes les vitesses de déformation testées et pour les tensions et les compressions. Le domaine élastique du système a été déterminé à partir de l'analyse de l'allure des courbes : à partir des déformations et contraintes nulles, le régime élastique est associé à la portion où la contrainte évolue linéairement avec la déformations. La contrainte seuil (limite du comportement élastique) du système croit avec le module du taux de déformation et dépend beaucoup plus de ce taux sous compression que sous tension. Comme attendue, l'aspect de la courbe devient plus bruité avec la diminution de $\dot{\epsilon}$ puisque la probabilité que l'énergie introduite dans le système par la déformation ne soit pas suffisante pour sortir un grain d'un puit de potentiels augmente.

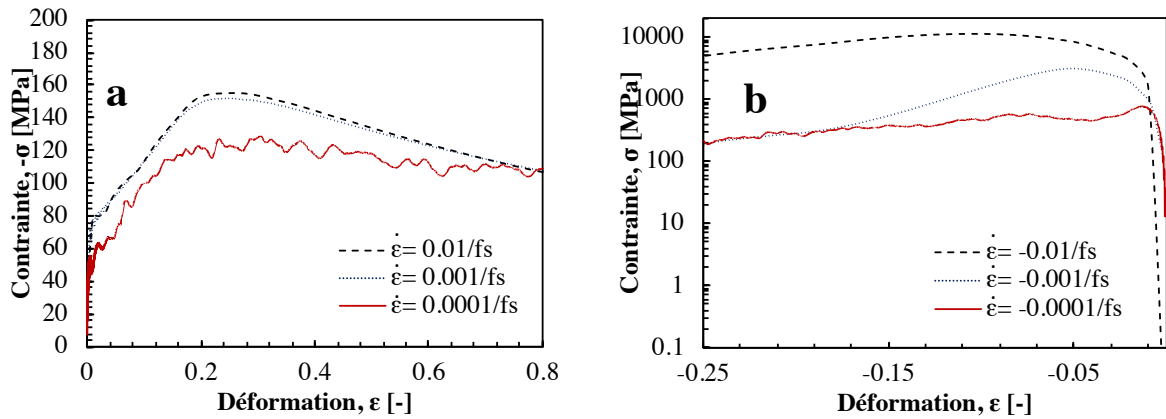


Figure 3 – Réponse contrainte-déformation uniaxiale du système sous compression uniaxiale : (a) traction et (b) compression selon trois taux de déformations $\dot{\epsilon}$

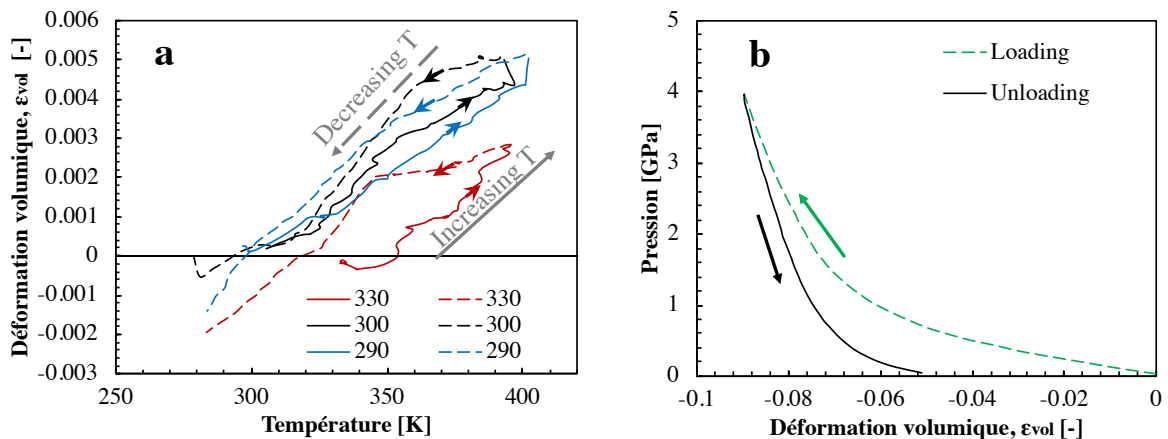


Figure 4 – Hystérésis (a) sous variation de température, (b) sous compression isotrope.

L'hystérésis apparaît à l'échelle mésoscopique pour les chargements thermiques et mécaniques, comme le montrent la Figure 4 (a) et (b). Pour étudier les effets de la dépendance à la température, des simulations utilisant le PMF aux cinq températures considérées en [3] ont été effectuées. La Figure 4(a) montre la déformation volumétrique résultant d'un chargement thermique dû à la température associée au PMF jusqu'à 400 K puis une diminution de la température à 270 K. Les coefficients de dilatation thermique correspondants à température croissante α_{T+} (en 10^{-5} K^{-1}) = 53,96 (290 K), 53,61 (300 K), 55,47 (310 K), 56,56 (320 K) et 43,43 (330 K) et à température décroissante α_{T-} (en 10^{-5} K^{-1}) = 40,61 (290 K), 48,40 (300 K), 39,34 (310 K), 50,50 (320 K) et 41,28 (330 K)) présentent des différences de l'ordre de dizaines de 10^{-5} K^{-1} . À titre de comparaison, Qomi et al. [11] ont obtenu un coefficient de dilatation thermique de $45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour C-S-H haute et basse densité à l'échelle moléculaire. Les différences entre α_{T+} et α_{T-} indiquent une hystérésis relative aux chargements thermiques.

En ce qui concerne les contraintes mécaniques, sous compression isotrope, une partie de la déformation est irréversible. Des résultats similaires ont été obtenus lors d'études précédentes sur des systèmes monodispersés de grains de C-S-H [12].

4. Conclusion

On conclut que des phénomènes comme l'asymétrie tension/compression, l'expansion thermique et l'hystérésis associée à des chargements thermomécaniques émergent des systèmes qui interagissent par le biais des potentiels de force moyenne anharmoniques. Une hystérésis due à des charges thermiques et mécaniques a été observée à l'échelle méso.

Les perspectives de ce travail incluent l'étude des effets de la pression du fluide et de la température sur le fluage, tant à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle moyenne, en utilisant, par exemple, le protocole de simulation récemment proposé dans la littérature [13].

Une autre perspective consiste dans l'application de la stratégie de modélisation multi-échelle présentée ici à l'étude d'autres matériaux nanogranulaires.

Références

- [1] K. Ioannidou, K.J. Krakowiak, M. Bauchy, C.G. Hoover, E. Masoero, S. Yip, F.-J. Ulm, P. Levitz, R.J.-M. Pellenq, E.D. Gado, Mesoscale texture of cement hydrates, *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2016) 201520487. doi:10.1073/pnas.1520487113.
- [2] K. Ioannidou, B. Carrier, M. Vandamme, R. Pellenq, The Potential of Mean Force concept for bridging (length and time) scales in the modeling of complex porous materials, *EPJ Web Conf.* 140 (2017) 01009. doi:10.1051/epjconf/201714001009.
- [3] T. Honorio, Monte Carlo Molecular Modeling of Temperature and Pressure Effects on the Interactions between Crystalline Calcium Silicate Hydrate Layers, *Langmuir.* 35 (2019) 3907–3916. doi:10.1021/acs.langmuir.8b04156.
- [4] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [5] L. Brochard, T. Honorio, M. Vandamme, M. Bornert, M. Peigney, Nanoscale origin of the thermo-mechanical behavior of clays, *Acta Geotech.* 12 (2017) 1261–1279. doi:10.1007/s11440-017-0596-3.
- [6] S.A. Hamid, The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_2.25[\text{Si}_3\text{O}_7.5(\text{OH})_{1.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 154 (1981) 189–198. doi:10.1524/zkri.1981.154.14.189.
- [7] R. Shahsavari, R.J.-M. Pellenq, F.-J. Ulm, Empirical force fields for complex hydrated calcium-silicate layered materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2010) 1002–1011. doi:10.1039/C0CP00516A.
- [8] G. Constantinides, F.-J. Ulm, The nanogranular nature of C–S–H, *J. Mech. Phys. Solids.* 55 (2007) 64–90. doi:10.1016/j.jmps.2006.06.003.
- [9] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19. doi:10.1006/jcph.1995.1039.
- [10] J.R. Ray, Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics, *Comput. Phys. Rep.* 8 (1988) 109–151. doi:10.1016/0167-7977(88)90009-3.
- [11] M.J.A. Qomi, F.-J. Ulm, R.J.-M. Pellenq, Physical Origins of Thermal Properties of Cement Paste, *Phys. Rev. Appl.* 3 (2015) 064010. doi:10.1103/PhysRevApplied.3.064010.
- [12] E. Masoero, E. Del Gado, R.J.-M. Pellenq, F.-J. Ulm, S. Yip, Nanostructure and Nanomechanics of Cement: Polydisperse Colloidal Packing, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012). doi:10.1103/PhysRevLett.109.155503.
- [13] A. Morshedifard, S. Masoumi, M.J.A. Qomi, Nanoscale origins of creep in calcium silicate hydrates, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1785. doi:10.1038/s41467-018-04174-z.