



**HAL**  
open science

## La Résonance Magnétique Nucléaire: une technique pour l'étude des ciments

Hélène Zanni, Racha Rassem-Bertolo, Lorenzo Fernandez, Sylvie Masse,  
Pedro Nieto

► **To cite this version:**

Hélène Zanni, Racha Rassem-Bertolo, Lorenzo Fernandez, Sylvie Masse, Pedro Nieto. La Résonance Magnétique Nucléaire: une technique pour l'étude des ciments. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 1995, 195, pp.61-72. hal-02319359

**HAL Id: hal-02319359**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02319359>**

Submitted on 4 Mar 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# La Résonance Magnétique Nucléaire : une technique pour l'étude des ciments

**Hélène ZANNI**

Professeur

Université de Paris VI

Laboratoire de physique et mécanique  
des milieux hétérogènes  
URA CNRS 857, ESPCI

**Racha RASSEM-BERTOLO**

Docteur

Société IRIDIUM

**Lorenzo FERNANDEZ**

Docteur

**Sylvie MASSE**

Docteur

**Pedro NIETO**

Docteur

Université Paris VI

*L'objectif de cet article est de montrer comment les techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) haute résolution en phase solide peuvent conduire à des informations structurales sur les espèces chimiques présentes ou se développant au sein des matériaux de construction, dans le but de mieux cerner des phénomènes tels que la prise du ciment et l'origine des résistances mécaniques.*

## RÉSUMÉ

La résonance magnétique nucléaire à haute résolution en phase solide du silicium  $^{29}\text{Si}$  est utilisée pour étudier la prise du ciment. Le principe de la méthode est rappelé. Elle permet d'accéder à la connectivité des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans les silicates et, ainsi, de distinguer les monomères, les dimères, les chaînes linéaires et les polymères tridimensionnels. L'hydratation du ciment Portland peut être suivie dès les premiers instants du gâchage. Les effets de la température, d'adjuvants, d'ajouts de fumées de silice peuvent être observés. Il en est de même de la carbonatation. Il a été ainsi montré que du silicate tricalcique anhydre subsiste deux mois après la mise en contact avec l'eau. Les hydrates sont majoritairement à chaînes courtes. Des perspectives ouvertes par cette méthode de recherche non perturbative sont explicitées.

**MOTS CLÉS** : 32 - Ciment - Prise - Hydratation  
Carbonate Structure (physicochim.)  
Température - Adjuvant - Silicium - Résonance  
Magnétisme - Nucléaire - RMN - Résonance  
magnétique nucléaire.

## Introduction

Au cours des quinze dernières années, la RMN haute résolution à l'état solide s'est révélée particulièrement utile pour l'étude des corps amorphes, des gels ou des solides mal cristallisés. Dans ces matériaux en effet, l'ordre cristallin tridimensionnel à longue portée disparaît et les techniques classiques de détermination des structures telles que la diffraction des Rayons X deviennent inopérantes. La RMN, par contre, est une technique sensible à l'arrangement atomique local, capable de donner des informations sur la structure à l'échelle nanométrique.

Dans les ciments et les bétons, qui sont composés de granulats plus ou moins calcaires ou siliceux, de sulfates, de silicates et d'aluminates de calcium en interaction avec l'eau, des réactions chimiques se produisent qui peuvent conduire à des phases solides mal cristallisées dont la microstructure par la RMN des noyaux constitutifs,

devrait permettre de mieux comprendre l'origine des propriétés mécaniques et d'aider ainsi à l'élaboration de formulations spécifiques.

Ces noyaux, véritables sondes locales de la structure, sont le silicium ( $^{29}\text{Si}$ ), l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ), l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), l'oxygène ( $^{17}\text{O}$ ), le calcium ( $^{43}\text{Ca}$ ), le soufre ( $^{33}\text{S}$ ), le carbone ( $^{13}\text{C}$ ), voire les alcalins, sodium ( $^{23}\text{Na}$ ) et potassium ( $^{39}\text{K}$  ou  $^{41}\text{K}$ ). À ce jour, les noyaux les plus étudiés pour remonter à la structure des composés de silicates et d'aluminates ont été  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  [1] à [9], pour des raisons de sensibilité et de commodité d'interprétation. En effet, bien que le proton  $^1\text{H}$  soit le noyau le plus sensible en RMN, peu d'études structurales [10] et [11] ont été menées par son intermédiaire, du fait du très grand élargissement dipolaire de son signal et de sa faible gamme de déplacement chimique. Nous indiquons cependant un certain nombre de travaux menés dans les matériaux de construction par la mesure des temps de relaxation du proton [12] à [19], mesure qui ne donne pas un accès direct aux paramètres structuraux des matériaux.

Ce sont donc les noyaux de  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$  qui ont été observés par Lippmaa et *al.* [20], Muller et *al.* [21] et Rodger et *al.* [22] pour initier l'étude de l'hydratation du ciment par RMN. Actuellement une quinzaine d'équipes de RMN travaillent sur ces thèmes en relation avec les centres techniques de la profession dans la communauté internationale [23] à [41]. Pour notre part, nous avons essentiellement menés, ces dernières années, une recherche sur la formation des hydrosilicates de calcium conditionnant la prise du ciment [42] à [46] et sur l'apparition d'un gel au cours de l'alcali-réaction des bétons [47] à [49].

Parmi tous les résultats de ces études, nous n'en présenterons que certains obtenus par la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ . Nous ferons, au préalable, une présentation rapide du principe de la méthode d'investigation, la RMN, et de son intérêt dans le cas d'un noyau tel que le silicium 29. Pour une étude plus complète nous renvoyons le lecteur aux livres de base de la RMN [50] à [53].

## Résonance Magnétique Nucléaire

### Généralités sur la RMN

#### Le paramagnétisme nucléaire

La RMN est une technique d'étude assez élaborée du paramagnétisme nucléaire. Lorsqu'on place un matériau dans un champ magnétique, tous les systèmes de spins (moments magnétiques) nucléaires et électroniques qu'il contient, acquièrent une

aimantation, mais l'aimantation acquise par les spins nucléaires est très petite devant celle acquise par les spins électroniques. La technique de détection de l'aimantation d'un système particulier de spins nucléaires (tels que les siliciums  $^{29}\text{Si}$ , par exemple) doit être éminemment sélective et amplificatrice : elle est donc résonnante.

Dans un atome, le noyau, tout comme les électrons, peut être porteur d'un moment magnétique. Le moment magnétique atomique est la somme vectorielle du moment magnétique du noyau et des différents moments magnétiques des électrons. La contribution du moment magnétique nucléaire au moment atomique total est négligeable, et une mesure de magnétisme « ordinaire » (d'aimantation ou de susceptibilité) ne détectera que la contribution magnétique électronique. Lorsqu'on parle de paramagnétisme ou de ferromagnétisme, au sens large des termes, on ne parle que du magnétisme dû aux électrons.

Pour être « sensible en RMN » un noyau doit être doté d'un moment magnétique non nul. Parmi les éléments stables du tableau de Mendéléev, il n'y en a que quatre à ne pas posséder au moins un isotope doté d'un spin non nul (c'est le cas entre autres du cérium). Dans le cas du silicium, le seul isotope doté d'un spin non nul est le silicium 29,  $^{29}\text{Si}$ , de spin  $I = 1/2$ , de faible abondance isotopique naturelle (4,7 %) et de rapport gyromagnétique,  $\gamma$ , cinq fois plus faible que celui du « meilleur » des noyaux RMN, le proton  $^1\text{H}$ . L'aimantation acquise est donc beaucoup plus faible, dans le même champ  $H_0$ , que celle qu'aurait un système de protons. Ceci a fait que la détection des siliciums a été relativement difficile, voire impossible dans les premiers temps de la RMN.

Afin de mettre en évidence ce paramagnétisme nucléaire et mesurer cette aimantation, les physiciens d'il y a une quarantaine d'années, ont mis au point les premières techniques de détection résonnantes qui ont permis de « visualiser » quelques noyaux du tableau de Mendeleev parmi les plus sensibles (forte abondance isotopique naturelle et grand  $\gamma$ , conduisant pour un champ  $H_0$  donné à une fréquence de résonance élevée) ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ).

Dans les années soixante-dix, une amélioration considérable des techniques a donné accès quasiment à tous les noyaux du tableau (et en particulier au silicium  $^{29}\text{Si}$ ). Cette amélioration a été due :

- à la mise en œuvre des aimants supraconducteurs capables de développer de forts champs  $H_0$ , homogènes et stables ;

- au perfectionnement de l'électronique de radiofréquence avec en particulier la réalisation d'impulsions de radiofréquence courtes et intenses ;

## ENCADRÉ 1

### Interactions dans le système de spins

L'Hamiltonien traduisant l'ensemble des interactions du système de spins peut s'écrire :

$$H = H_z + H_{RF} + H_{int}$$

où  $H_z$  est l'énergie Zeeman et  $H_{RF}$  traduit l'interaction avec le champ  $H_1$ .

Ces deux premiers termes de l'Hamiltonien sont imposés de l'extérieur par l'expérimentateur. Ils sont beaucoup plus grands que le terme  $H_{int}$  qui traduit les interactions intrinsèques au système de spins.

Typiquement en équivalent fréquence

$H_z = 60$  MHz,  $H_{RF} = 50$  kHz,  $H_{int} = 1$  kHz à quelques Hz.

Pour un système de spins  $I = 1/2$ , les seules interactions à prendre en compte sont :

- l'interaction dipolaire magnétique,
- l'interaction d'écran, conduisant au déplacement chimique,
- l'interaction scalaire spin-spin,

en négligeant les interactions avec les spins électroniques d'impuretés paramagnétiques.

L'interaction dipolaire traduit l'interaction directe de deux porteurs de moment. Comme elle dépend de l'angle entre les deux moments, elle est moyennée à zéro dans les liquides, du fait de la réorientation rapide et isotrope des molécules, mais peut être considérable dans les solides, (plusieurs kHz) et masquer ainsi l'effet des autres interactions. Compte tenu de l'expression de cette interaction en fonction de l'angle entre les moments, on sait la réduire ou la supprimer [50] en orientant l'échantillon suivant un axe faisant l'angle dit « magique » par rapport au champ  $H_0$  ( $54^\circ$ ), et en faisant tourner l'échantillon très rapidement autour de cet axe (vitesse du même ordre de grandeur que l'interaction dipolaire, soit quelques milliers de tours par seconde). Ces expériences sont alors dites de Rotation à l'Angle Magique (en anglais : « Magic Angle Spinning » ou MAS).

Dans une première approche, on négligera l'effet de l'interaction de couplage scalaire dans les silicates. C'est l'interaction d'écran qui donnera dans la suite les renseignements les plus riches. Le champ local,  $H_{loc}$ , réellement vu par un noyau, résulte du champ Zeeman,  $H_0$ , et d'un champ d'écran,  $\sigma H_0$ , induit par le mouvement des électrons autour du noyau.

$$H_{loc} = (1 + \sigma) H_0$$

La fréquence de résonance d'un noyau dans son environnement ne sera donc plus la simple fréquence de Larmor du noyau « nu »,  $2\pi\omega_0 = 2\pi\gamma H_0$ , mais la fréquence  $2\pi\omega = 2\pi\gamma(1 + \sigma) H_0$ , légèrement différente de  $2\pi\omega_0$ . Remarquons que l'effet est proportionnel au champ  $H_0$ .

Par définition, le déplacement chimique  $\delta$  est donné par :

$$\delta = \sigma - \sigma_{ref} = \frac{H_{ref} - H_{loc}}{H_0} = \frac{\omega_{ref} - \omega_{loc}}{\omega_0} \sim 10^{-6}$$

On mesure  $\delta$  en ppm, c'est-à-dire en partie par million.  $\delta$  est indépendant de  $H_0$ . La référence courante utilisée (que ce soit pour le proton, le carbone  $^{13}\text{C}$  et le silicium  $^{29}\text{Si}$ ) est le tétraméthylsilane (TMS),  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

Notons que comme l'interaction dipolaire, l'interaction d'écran est tensorielle et que dans les solides la rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique a pour effet de supprimer la partie anisotrope du tenseur qui élargit les raies. La grandeur pertinente mesurée est alors la partie isotrope du tenseur qui détermine la position des raies. C'est donc du déplacement chimique « isotrope » dont il sera question par la suite dans les expériences de « MAS ».

La position de la raie de résonance d'un système de spins donné dépend donc de la distribution électronique des liaisons chimiques voisines et donc, de la structure moléculaire.

— au développement de la transformée de Fourier rapide des signaux temporels ;

— à l'utilisation généralisée de l'ordinateur pour, d'une part, piloter systématiquement l'excitation des systèmes et la détection des signaux et d'autre part, accumuler les signaux de très nombreuses fois et simuler les spectres.

### **La détection résonnante**

Lorsqu'on place l'échantillon dans un champ magnétique statique extérieur,  $H_0$ , appelé champ Zeeman, le système de spins nucléaires d'intérêt (en l'occurrence le système des spins  $^{29}\text{Si}$ ) se met à précesser autour de ce champ avec une vitesse angulaire parfaitement déterminée, proportionnelle au champ et au rapport gyromagnétique du noyau considéré : c'est la précession de Larmor, de pulsation  $\omega_0 = \gamma H_0$ . Il en est de même des autres systèmes de spins nucléaires contenus dans l'échantillon, tels que les protons par exemple, mais qui eux précessent à leur propre fréquence (typiquement cinq fois plus élevée que celle des protons).

Les électrons de l'échantillon, quant à eux, précessent à des fréquences beaucoup plus élevées, qui tombent dans la gamme des hyperfréquences quand les fréquences des noyaux tombent dans les radiofréquences.

Le principe de la détection résonnante est d'exciter le système par un petit champ alternatif de radiofréquence,  $H_1$ . Quand la fréquence du champ est égale à la fréquence propre de précession du système de spins d'intérêt, soit  $2\pi\omega_0$ , il y a phénomène de résonance pour ce seul système. Ainsi, dans un champ de sept Tesla, la fréquence de Larmor des siliciums  $^{29}\text{Si}$  est de 59 MHz, alors que celle des protons est de 300 MHz. On a donc là une façon sélective de détecter la seule aimantation (très faible) du système de spins siliciums.

Dans l'expérience de RMN, l'échantillon, placé dans le champ Zeeman  $H_0$ , est à l'équilibre thermodynamique. L'application d'un champ de radiofréquence  $H_1$  à la fréquence  $2\pi\omega_0$  a pour effet de placer le système hors d'équilibre thermodynamique. Après coupure du champ  $H_1$  le système revient à son état d'équilibre par relaxation du fait de ses interactions avec le réseau. Pratiquement, le champ oscillant est appliqué sous forme d'impulsions intenses et de courte durée par l'intermédiaire d'une bobine entourant l'échantillon. Après coupure de l'excitation, l'aimantation induite est détectée par la même bobine, qui sert de réceptrice, sous la forme d'un signal de retour à l'équilibre, dit de précession libre (en anglais FID pour Free Induction Decay). Ce signal renferme toute l'information sur les interactions du système de spins (encadré 1).

L'ensemble des opérations conduisant à l'observation du spectre de résonance est schématisé sur la figure 1. L'équilibre thermodynamique est représenté (fig. 1a). Si on applique l'impulsion de radiofréquence pendant le temps  $t$ , l'angle de rotation de l'aimantation macroscopique initiale,  $M_0$ , est  $\omega_1 t = \gamma H_1 t$ . Si cet angle vaut  $\pi/2$  et qu'on place l'axe de détection du signal suivant  $oy'$ , le signal détecté est maximum, la durée de l'impulsion correspondante dite « impulsion à  $90^\circ$  » étant telle que  $\gamma H_1 t = \pi/2$  (fig. 1b). Les durées d'impulsions sont typiquement de quelques microsecondes. Les impulsions peuvent donc être considérées comme des Dirac. Après coupure de  $H_1$ , les spins perdent leur cohérence de phase dans le plan transversal  $x'y'$  (fig. 1c) et on détecte le signal de précession libre (fig. 1d). On effectue alors la transformée de Fourier du signal temporel et on obtient le spectre de résonance (fig. 1e).

Dans le cas des spins  $I=1/2$ , tels que les protons ou les siliciums  $^{29}\text{Si}$ , l'aire du spectre donne la population du système de spins considéré, sa position et sa largeur reflètent les interactions entre les spins.

### **Intérêt de la RMN de $^{29}\text{Si}$ dans l'étude des matériaux siliceux et les silicates<sup>8</sup>**

La structure des matériaux siliceux et des silicates est toujours réalisée à partir d'une « brique » de base : le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Ce tétraèdre peut se connecter à un, deux, trois ou quatre autres tétraèdres par les oxygènes de ses sommets, qui sont alors dits « pontants ». On assiste ainsi à une véritable polymérisation inorganique et la classification actuelle des silicates repose sur le degré de connectivité des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans ces matériaux (fig. 2). Un tétraèdre donné est noté  $Q^n$  où  $n$ , le degré de connectivité, indique le nombre d'autres tétraèdres  $Q$  liés au tétraèdre étudié. Par conséquent,  $Q^0$  représente les orthosilicates monomères,  $Q^1$ , les groupements finaux des chaînes,  $Q^2$ , les groupements médiaux des chaînes ou des cycles,  $Q^3$ , les sites de branchement entre les chaînes et  $Q^4$ , les groupes reliés tridimensionnellement. Notons que le degré de protonation est ignoré dans cette description. Cette connectivité peut même exister en solution, la forme et la taille des entités moléculaires présentes en solution dépendant de la nature du silicate (nature du contre-cation de l'ion  $\text{SiO}_4^-$ ), des concentrations atomiques des différents éléments (rapport  $\text{SiO}_4 / \text{Na}_2\text{O}$  dans les solutions alcalines de silice, par exemple), du pH, (plus ou moins grande basicité de la solution), de la température.

La vertu de la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  est d'être sensible au degré de connectivité des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

En effet, lors de la polymérisation, toute création d'une liaison chimique par pont oxygène entraîne une modification du champ magnétique vu par le noyau de silicium au centre de son tétraèdre et, donc, de la position de sa raie dans le spectre.

Dans l'expérience de RMN, le noyau n'est pas seulement soumis au champ magnétique directeur fixe,  $H_0$ , de l'aimant supraconducteur dans lequel est placé l'échantillon, mais aussi au champ magnétique (typiquement un million de fois plus petit), créé par les électrons entourant le noyau, et eux-mêmes soumis au champ directeur  $H_0$ . La valeur du champ magnétique résultant au site du noyau, détermine la position de la raie de résonance du noyau dans le spectre. Le déplacement de la raie observée par rapport à la position de la raie que donnerait un atome « nu » s'appelle le déplacement chimique. Il se mesure en ppm (partie par million).

La création d'une liaison oxygène pontante modifie l'environnement électronique du silicium (les orbitales électroniques du silicium et de l'oxygène dépendent en particulier des facteurs structuraux tels que la valeur de l'angle de connexion Si -  $\hat{O}$  - Si des tétraèdres et de celle de la distance Si - O. Elles dépendent aussi de la nature des atomes voisins, Na, Ca, etc.).

Par conséquent, la position de la raie de résonance du silicium n'est pas la même, suivant qu'il est inséré dans une entité - monomère (un seul tétraèdre), - dimère (deux tétraèdres liés par un pont oxygène), - linéaire ou cyclique (tétraèdres liés par trois ponts oxygène), - à structure tridimensionnelle (tétraèdres liés par leurs quatre oxygènes pontants) [8]. L'ensemble des valeurs des déplacements chimiques des silicates, s'étend sur 60 ppm (- 60 ppm, - 120 ppm). Ces valeurs sont repérées par rapport au TMS (encadré 2). À l'intérieur de cet intervalle, on distingue cinq domaines correspondant aux cinq espèces  $Q^n$  (fig. 3).

Les concentrations relatives des entités  $Q^n$  peuvent être obtenues directement par intégration des pics et peuvent être utilisées pour obtenir un degré moyen de condensation ou de polymérisation des tétraèdres  $SiO_4$ , défini par  $\bar{n} = \sum nQ^n / \sum Q^n$ .

### La RMN de $^{29}Si$ dans les silicates solides

Se basant sur des espèces chimiques parfaitement cristallisées, dont la structure a pu être déterminée par diffraction des Rayons X, des auteurs tels que R.K. Harris et G. Engelhardt ont pu établir une classification des déplacements chimiques isotropes de  $^{29}Si$  en phase solide en fonction des entités  $Q^n$ . Le tableau représentatif des plages est

reporté figure 3. L'étalement des plages correspondant aux différentes entités  $Q^n$  provient de la nature du contre-cation des tétraèdres  $SiO_4^{4-}$ , par exemple : Na, K ou Ca.

### Quelques résultats de la RMN de $^{29}Si$ concernant le ciment

Nous adopterons maintenant la notation cimentière pour les oxydes constitutifs des matériaux :  $CaO = C$ ,  $SiO_2 = S$ ,  $Al_2O_3 = A$  et  $H_2O = H$ .

De nombreuses équipes ont étudié l'hydratation du ciment Portland et de son composant majoritaire, le silicate tricalcique,  $C_3S$ , par RMN de  $^{29}Si$  [20], [22], [28], [31], [33], [34], [36], [39] et [41]. Pour notre part, nous nous sommes attachés à suivre la formation des hydrosilicates de calcium, les CSH, dès les premiers instants du gâchage, puis aux jeunes âges (quelques heures) et enfin sur des périodes assez longues (de l'ordre de l'année). Les questions que nous nous posions étaient les suivantes : À quelle époque, durant la période d'ouvrabilité, pendant laquelle la pâte de ciment reste molle, apparaissent les CSH ? Quelle est leur structure et celle-ci évolue-t-elle au cours du temps ? De quels paramètres dépend cette structure et pourquoi faut-il utiliser des ciments adjuvés pour chemiser les puits de pétrole ? Y-a-t-il une relation entre la précipitation de la portlandite,  $Ca(OH)_2$ , et celle des CSH ? Les observations sont-elles en accord avec les mécanismes réactionnels proposés ?

### Caractérisation des hydrosilicates de calcium

Nous commenterons d'abord les résultats concernant l'hydratation du silicate tricalcique  $C_3S$  en pâte à température ambiante.

Des échantillons de pâte ont été préparés au rapport eau/ciment = 0.5. Après différents temps d'hydratation allant de 5 min à deux mois, la réaction a été stoppée par élimination de l'eau résiduelle à l'acétone - éther<sup>43</sup>.

La figure 4a montre le spectre de  $^{29}Si$  (MAS - impulsion unique, encadré 2), particulièrement bien résolu du  $C_3S$  anhydre [43]. Il consiste en un massif de neuf raies, comprises entre -69 et -75 ppm, gamme qui correspond aux déplacements chimiques des espèces  $Q^0$  monomères. Ces neuf raies reflètent l'existence dans le matériau de neuf sites cristallographiques légèrement différents. On peut suivre ensuite l'évolution des spectres (MAS impulsion unique et CP-MAS, encadré 2) d'échantillons hydratés de 5 min à deux mois.

## ENCADRÉ 2

### Conditions d'observation de la RMN de $^{29}\text{Si}$

Deux techniques de haute résolution sont utilisées en phase solide : excitation en impulsion unique en présence de rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS - impulsion unique), découplage des protons et polarisation croisée entre le système des protons et celui des siliciums (Cross Polarization - CP MAS).

On parle d'excitation en impulsion unique, lorsque on excite l'échantillon par une seule impulsion de champ  $H_1$  à la fréquence du silicium  $^{29}\text{Si}$ . Cette technique « MAS-impulsion unique » est quantitative, c'est-à-dire que l'aire du spectre obtenu est représentative de la population de spins concernée, à condition d'avoir attendu entre chaque répétition de l'excitation le retour à l'équilibre du système de spins (il faut qu'entre chaque excitation la relaxation ait le temps de se faire... ce qui peut être fort long, typiquement une à deux heures !).

L'autre technique combine la rotation à l'angle magique et une double excitation du système siliciums, d'une part et du système protons, d'autre part. On arrive par cette technique à transférer l'aimantation des protons (noyaux abondants et « forts ») aux siliciums (noyaux rares et moins sensibles). C'est ce qu'on appelle la Polarisation Croisée (« Cross-Polarization », en anglais, soit CP-MAS). Cette technique a deux avantages : elle amplifie l'aimantation des siliciums mais surtout, pour notre problème, elle permet de ne visualiser que les siliciums « en contact » avec des protons, ces derniers pouvant être de très proches voisins (cas des silanols  $\text{Si-OH}$ ), ou des voisins plus éloignés contribuant cependant à polariser une partie des siloxanes de « cœur » du matériau. Cette technique est, malheureusement, difficilement quantitative.

Enfin, dans certains cas, on parle de « découplage des protons ». Cette opération consiste à supprimer, par une excitation appropriée du système des protons, la forte interaction dipolaire pouvant exister entre les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$  et susceptible de considérablement élargir le signal du  $^{29}\text{Si}$ .

Les principales constatations que nous pouvons en dégager sont les suivantes :

— il subsiste du  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre en grande quantité au bout de deux mois d'hydratation ;

— en plus du signal dû au  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre, il apparaît au cours du temps, dans les spectres MAS - impulsion unique, deux massifs centrés à  $-79$  et  $-84$  ppm, relativement larges mais distincts, correspondant à des entités  $Q^1$  et  $Q^2$ , constitutives des hydrosilicates de calcium CSH. Les CSH sont donc des objets nanocristallins beaucoup moins bien cristallisés que le  $\text{C}_3\text{S}$  ;

— jamais l'aire des entités  $Q^2$  n'est supérieure à celle des entités  $Q^1$ , même au bout de deux mois d'hydratation. Ceci implique que les hydrosilicates CSH formés par hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  à température ambiante ont une charpente de courtes chaînes silicatées (rapport  $Q^2/Q^1$  petit, de l'ordre de 0.5) ;

— la technique de polarisation croisée (fig. 4b) gomme le signal du  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre et ne dévoile que les phases hydratées. Elle révèle ainsi l'existence d'entités  $Q^0\text{H}$ , correspondant à des  $\text{SiO}_4$  monomères liés à des protons dès les premières minutes d'hydratation (entités dont le signal est totalement masqué en MAS - impulsion unique par le signal de l'anhydre beaucoup plus intense). Elle montre aussi l'apparition des entités  $Q^1$  puis  $Q^2$  des CSH dès 3 h d'hydratation, en pleine période d'ouvrabilité de la pâte, bien avant la précipitation de la portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , qui n'intervient qu'après 6 h

dans cet échantillon. Des expériences réalisées par ailleurs, sur des CHS de synthèse (sans partir de  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre), n'ont pas montré la présence d'entités  $Q^0\text{H}$ . Ces entités correspondent en fait à l'hydroxylation de la surface des grains de  $\text{C}_3\text{S}$ .

La RMN de  $^{29}\text{Si}$  a donc permis de clairement établir qu'il existait deux types de systèmes contenant des protons dans les échantillons de  $\text{C}_3\text{S}$  hydratés : des entités monomères hydratées  $Q^0\text{H}$ , qui apparaissent dès les premiers instants de l'hydratation et qui persistent tant qu'il subsiste du  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre, ainsi que des hydrosilicates de calcium, les CSH, de type  $Q^1$ - $Q^2$  qui apparaissent durant la période d'ouvrabilité et continuent de croître ensuite. Ces entités  $Q^0\text{H}$ ,  $Q^1$ - $Q^2$  apparaissent bien avant la sur-saturation en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et donc bien avant la précipitation de la portlandite. L'ensemble de ces observations sont en accord avec les propositions faites par P. Barret et al. [54] sur les mécanismes réactionnels.

### Effet de paramètres physico-chimiques sur la structure des hydrosilicates de calcium

En fait la structure des hydrates CSH est hautement influencée par les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la synthèse de ces matériaux. Nous venons de voir que dans le cas classique de la prise du  $\text{C}_3\text{S}$  ou du ciment Portland à température ambiante, la structure des CSH est basée sur une charpente de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  plutôt courte (sta-

tistiquement « trimère »). Des paramètres tels que l'élévation de température, la carbonatation, l'ajout de fumées de silice, la variation du pH pour une synthèse à partir de solutions, sont susceptibles de modifier la longueur des chaînes (rapport  $Q^1/Q^2$ ). C'est ce que révèle la RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Une étude de l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  et du ciment Portland de classe G, menée à température variable a non seulement montré une accélération de la cinétique d'hydratation [45] et [46] mais aussi un allongement des chaînes. On présente dans la figure 5 les spectres (MAS impulsion unique) d'échantillons tous âgés de 14 j mais hydratés à température croissante de 60 à 120 °C. Sur le spectre à 60 °C on remarque que le taux de  $\text{C}_3\text{S}$  n'ayant pas réagi (en position  $Q^0$ ) est encore notable et que l'hydrosilicate CSH présente un spectre où le massif  $Q^1$  des bouts de chaînes l'emporte sur celui des  $Q^2$  de cœur de chaînes. Les chaînes de la charpente sont donc encore relativement courtes comme à température ambiante. Par contre, à 120 °C le massif  $Q^2$  est nettement plus grand que le  $Q^1$ , traduisant l'allongement des chaînes de silicates. De plus, le massif  $Q^0$  correspondant au  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre a disparu, montrant qu'à cette température tout le  $\text{C}_3\text{S}$  a été consommé en deux semaines. Notons que la comparaison des aires des massifs  $Q^1$ - $Q^2$  (fig. 6) et du massif  $Q^0$  conduit directement au taux d'hydrosilicates de calcium formés par rapport au  $\text{C}_3\text{S}$  résiduel.

Les résultats de la littérature nous montrent qu'un tel allongement des chaînes se produit lors de la carbonatation des échantillons [27], l'ajout de fumées de silice [32] et [33] la modification du pH des solutions lors de l'élaboration de CSH de synthèse de rapport Ca/Si variables [38].

### Conclusions sur l'hydratation du ciment

Les expériences de RMN de  $^{29}\text{Si}$  ne permettent pas de répondre à toutes les questions que nous nous posons concernant la prise du ciment et sa relation avec la microstructure des hydrates. Cependant, elles ont révélé que la croissance des hydrosilicates de calcium démarrait dès les premières minutes de gâchage et n'était pas « conditionné » par la précipitation de la portlandite ; que ces hydrates avaient une structure définie dans des conditions déterminées d'hydratation (température, rapport eau/ciment, granulométrie...) ; qu'il apparaissait une couche d'hydroxylation de la surface des grains de CSH, persistant tant que tout le  $\text{C}_3\text{S}$  n'est pas consommé et que ces observations étaient en accord avec les mécanismes réactionnels proposés.

La RMN de  $^{29}\text{Si}$  permet par ailleurs de suivre la cinétique d'hydratation et d'obtenir le taux d'hydratation.

L'évolution des spectres révélant la variation de la structure avec les paramètres physico-chimiques (en particulier le rapport eau/ciment) a contribué à montrer que le paramètre déterminant la microstructure des CSH était le rapport calcium/silicium (Ca/Si) dans les solutions aqueuses mères préexistantes à la formation des hydrates [55]. Il reste à expliquer dans chaque situation (à haute température, en présence de fumée de silice...) comment l'évolution des paramètres physico-chimiques joue sur ce rapport et pourquoi le changement de microstructure des hydrates modifie les résistances mécaniques des matériaux (dans le cas du chemisage des puits de pétrole par exemple).

### Conclusion générale et perspectives

Nous avons essayé de montrer que la RMN, méthode d'investigation de la structure de la matière mal ou peu organisée, pouvait être utile dans l'étude des matériaux de construction tel que le ciment.

C'est une méthode non perturbatrice dans la mesure où elle ne réclame aucune préparation particulière des échantillons et qu'elle ne les détériore pas. C'est une méthode sélective puisque par le jeu des différents noyaux sondes constitutifs d'un matériau, elle peut donner accès à telle ou telle espèce chimique sans dévoiler sa voisine : la visualisation des siliciums  $^{29}\text{Si}$  ne révèle par exemple que les composés silicatés au sein du matériau. De plus, l'utilisation d'une technique telle que la polarisation croisée des protons avec les siliciums permet de n'observer que les composés silicatés hydratés en effaçant en quelque sorte le signal des composés anhydres.

L'investigation du milieu par la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  a conduit à une meilleure connaissance de la charpente silicatée des hydrosilicates de calcium,



responsables de la prise du ciment. Une étude similaire a été menée sur les « gels » d'alcali-réaction du béton [47] à [49].

Il convient maintenant d'étudier les autres noyaux constitutifs de ces matériaux pour achever le puzzle structural. L'étude du proton, qui nécessite des techniques d'excitation plus élaborées et des rotations extrêmement rapides de l'échantillon sont en cours de réalisation. L'étude des noyaux rares tels que l'oxygène  $^{17}\text{O}$  ou le calcium  $^{43}\text{Ca}$  commence à être abordée [56] à [60] mais nécessite un enrichissement coûteux des échantillons. Leur observation est améliorée par l'utilisation de nouveaux spectromètres très haut champ pour la phase solide (typiquement douze Tesla). Enfin des techniques encore plus élaborées devraient permettre d'augmenter la résolution des spectres de ces matériaux solides inorganiques - double rotation « DOR » pour l'étude des spins quadripolaires tels que  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$  ou  $^{43}\text{Ca}$  ou spectres à deux dimensions [61].

L'étude des matériaux de construction par RMN reste donc un vaste et passionnant chantier.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LIPPMAN E., MÄGI M., SAMOSON A., ENGELHARDT G., GRIMMER A.R. (1980), Structural studies of silicates by solid-state high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, pp. 4889-4893.
- [2] GRIMMER A.R., PETER R., FECHNER E., MOLGEDEY G. (1981), High-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR in solid silicates. Correlations between shielding tensor and Si-O bond length, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 2, pp. 331-335.
- [3] MÜLLER D., GESSNER W., BEHRENS H.J., SCHELLER G. (1981), Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 1, pp. 59-62.
- [4] SMITH K.A., KIRKPATRICK R.J., OLDFIELD E., HENDERSON D.M. (1983), High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates, *Am. Mineral.*, **68**, pp. 1206-1215.
- [5] MÄGI M., LIPPMAN E., SAMOSON A., ENGELHARDT G., GRIMMER A.R. (1984), Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, **88**, pp. 1518-1522.
- [6] GRIMMER A.R., MÄGI M., HÄHNERT M., STADE H., SAMOSON A., WIEKER W., LIPPMAN E. (1984), High-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance studies of binary alkali silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **25**, 4, p. 105.
- [7] MÜLLER D., GESSNER W., SAMOSON A., LIPPMAN E., SCHELLER G. (1986), Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR studies on polycrystalline aluminates of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , *Polyhedron*, **5**, 3, pp. 779-785.
- [8] ENGELHARDT G., MICHEL D. (1987), *High resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR of silicates and zeolites*, John Wiley, Chichester.
- [9] ROCHA J., WELCH M.D., KLINOWSKI J. (1991),  $^{29}\text{Si}$  magic-angle-spinning NMR spectroscopy quantitatively monitors the double-chain/triple-chain intergrowths in hydrous silicates, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, pp. 7100-7103.
- [10] HEIDEMANN D. (1987),  *$^{29}\text{Si}$  und  $^1\text{H}$  Festkörper-NMR-Untersuchungen an kristallinen Hydrosilicaten*, Thesis, Berlin.
- [11] RASSEMER, ZANNI-THEVENEAU H., HEIDEMANN D., GRIMMER A.R. (1993), Proton high resolution solid state NMR study of  $\text{C}_3\text{S}$  hydration, *Cem. Concr. Res.*, **23**, pp. 169-176.
- [12] KAWACHI K., MURAKAMI M., HIRAHARA E. (1955), The hydration and hardening of cement. The nuclear magnetic absorption of water molecules in cement, *Bull., Fac. Eng. Hiroshima Univ.*, **4**, pp. 95-101.
- [13] BLAINE R.L. (1960), *Proton magnetic resonance in hydrated Portland cement*, in Chemistry of Cement, Proc. of 4th Int. Symp., Washington, D.C., Nat. Bureau of Standards, Monograph **43**, 1, N-55, pp. 501-511.

- [14] BLINC R., BURGAR M., LAHAJNAR G., ROZMARIN M., RUTAR V., KOCUVAN I., URSIC J. (1978), NMR relaxation study of adsorbed water in cement and  $C_3S$  pastes, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1-2, p. 35.
- [15] SCHREINER L.J., MACTAVISH J.C., MILJKOVIC L., PINTAR M.-M., BLINC R., LAHAJNAR G., LASIC D., REEVES L.W. (1985), NMR line shape-spin-lattice relaxation correlation study of Portland cement hydration, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, pp. 10-16.
- [16] MACTAVISH J.C., MILJKOVIC L., PINTAR M.-M., BLINC R., LAHAJNAR G. (1985), Hydration of white cement by spin grouping NMR, *Cem. Concr. Res.*, **15**, pp. 367-377.
- [17] LETELLIER M., VAN DAMME H., MORTUREUX B., REGOURD M. (1986), *Mécanismes d'action des fluidifiants étudiés par RMN du proton*, Proceedings of the 8th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, **2**, pp. 93.
- [18] MILJKOVIC L., LASIC D., MACTAVISH J.C., PINTAR M.-M., BLINC R., LAHAJNAR G. (1988), NMR Studies of hydrating cement: a spin-spin relaxation study of the early hydration stage, *Cem. Concr. Res.*, **18**, pp. 951-956.
- [19] RUMM R., HARANCZYK H., PEEMOELLER H., PINTAR M.-M. (1991), Proton free induction decay evolution during hydration of white synthetic cement, *Cem. Concr. Res.*, **21**, pp. 391-393.
- [20] LIPPMAA E., MÄGI M., TARMAK M., WIEKER W., GRIMMER A.R. (1982), A high resolution  $^{29}Si$  NMR study of the hydration of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.*, **12**, pp. 597-602.
- [21] MÜLLER D., RETTEL A., GESSNER W., SCHELER G. (1984), An application of solid-state MAS  $^{27}Al$  NMR to the study of cement hydration, *J. Mag. Res.*, **57**, pp. 152-156.
- [22] RODGER S.A., GROVES G.W., CLAYDEN N.J., DOBSON C.M. (1988), Hydration of tricalcium silicate followed by  $^{29}Si$  high-resolution NMR with cross-polarization, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, pp. 91-96.
- [23] GRIMMER A.R., VON LAMPE F., MÄGI M., LIPPMAA E. (1985), High-resolution solid-state  $^{29}Si$  NMR of polymorphs of  $Ca_2SiO_4$ , *Cem. Concr. Res.*, **15**, pp. 467-473.
- [24] DOBSON C.M., GOVERDHAN D.G.C., RAMSAY J.D.F., RODGER S.A. (1988),  $^{29}Si$  MAS NMR study of the hydration of tricalcium silicate in the presence of finely divided silica, *J. Mat. Sc.*, **23**, pp. 4108-4114.
- [25] BEEDLE S.S., GROVES G.W., RODGER S.A. (1989), The effect of fine pozzolanic and other particles on the hydration of  $C_3S$ , *Adv. Cem. Res.*, **2**, 5, pp. 3-8.
- [26] GROVES G.W., RODGER S.A. (1989), The hydration of  $C_3S$  and ordinary Portland cement with relatively large additions of microsilica, *Adv. Cem. Res.*, **2**, 8, pp. 135-140.
- [27] GROVES G.W., BROUGH A., RICHARDSON I.G., DOBSON C.M. (1991), Progressive changes in the structure of hardened  $C_3S$  cement pastes due to carbonation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 11, pp. 2891-2896.
- [28] MACPHEE D.E., LACHOWSKI E.E., GLASSER F.P. (1988), Polymerization effects in C-S-H: implications for Portland cement hydration, *Adv. Cem. Res.*, **1**, 3, pp. 131-137.
- [29] BELL G.M.M., BENSTED J., GLASSER F.P., LACHOWSKI E.E., ROBERTS D.R., TAYLOR M.J. (1990), Study of calcium silicate hydrates by solid state high resolution  $^{29}Si$  nuclear magnetic resonance, *Adv. Cem. Res.*, **3**, 9, pp. 23-27.
- [30] GREENSLADE D.J., WILLIAMSON D.J. (1990), *The use of nuclear magnetic resonance (NMR) in the study of high alumina cement hydration*, Int. Symp. on calcium aluminate cements, Londres juillet 1990, ed. Chapman and Hall, pp. 81-95.
- [31] JUSTNES H., MELAND I., BJOERGUM J.O., KRANE J., SKJETNE T. (1990), Nuclear magnetic resonance (NMR) a powerful tool in cement and concrete research, *Adv. Cem. Res.*, **3**, 11, pp. 105-110.
- [32] JUSTNES H., MELAND I., BJOERGUM J.O., KRANE J. (1990), A  $^{29}Si$  MAS NMR study of the pozzolanic activity of condensed silica fume and the hydration of di- and tricalcium silicates, *Adv. Cem. Res.*, **3**, 11, pp. 111-116.
- [33] HJORTH J., SKIBSTEDAND J., JAKOBSEN H.J. (1988),  $^{29}Si$  MAS NMR studies of Portland cement and effects of microsilica on the hydration reaction, *Cem. Concr. Res.*, **18**, pp. 789-798.
- [34] PARRY-JONES G., AL-TAYYIB A.J., AL-DULAIJAN S.U., AL-MANA A.I. (1989),  $^{29}Si$  MAS-NMR hydration and compressive strength study in cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **19**, pp. 228-234.
- [35] AL-DULAIJAN S.U., PARRY-JONES G., AL-TAYYIB A.H.J., AL-MANA A.I. (1990),  $^{29}Si$  magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study of hydrated cement paste and mortar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3, pp. 736-739.
- [36] TONG Y., DU H., FEI L. (1991), Hydration process of beta-dicalcium silicate followed by MAS and CP/MAS nuclear magnetic resonance, *Cem. Concr. Res.*, **21**, pp. 355-358.
- [37] TONG Y., DU H., FEI L. (1991), Comparison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate, *Cem. Concr. Res.*, **21**, pp. 509-514.
- [38] GRUTZECK M., BENESI A., FANNING B. (1989), Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance study of calcium silicate hydrates., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, pp. 665-668.
- [39] YOUNG J.F. (1988), Investigations of calcium silicate hydrate structure using silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 3, pp. C 118-C 120.
- [40] LUONG T., MAYER H., ECKERT H., NOVINSON T.I. (1989), In situ  $^{27}Al$  studies of cement hydration: the effect of lithium-containing setting accelerators, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 11, pp. 2136-2141.

- [41] CONG X.D., KIRKPATRICK R.J., DIAMOND S. (1993),  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopic investigation of alkali silica reaction product gels, *Cem. Concr. Res.*, **23**, 4, pp. 811-823.
- [42] RASSEM R., ZANNI-THEVENEAU H., SCHNEID I., REGOURD M. (1989),  $^{29}\text{Si}$  high-resolution NMR study of tricalcium silicate hydration., *J. Chim. Phys.*, **86**, pp. 1253-64.
- [43] RASSEM R. (1990), *Apport de la RMN à l'étude du mécanisme d'hydratation du silicate tricalcique, composant majoritaire du ciment Portland*, Thèse, Paris.
- [44] RASSEM R., ZANNI-THEVENEAU H., VERNET C., HEIDEMANN D., GRIMMER A.R., BARRET P., NONAT A., BERTRANDIE D., DAMIDOT D. (1991), *An NMR investigation of  $\text{C}_3\text{S}$  hydration in pastes and in stirred diluted suspensions*, Hydration and Setting of Cements, RILEM Workshop, Dijon, 3-5 juil., ed.A. Nonat et J. C. Mutin, publ. Spon, Londres.
- [45] MASSE S., ZANNI H., LECOURTIER J., ROUSSEL J.-C., RIVEREAU A. (1993),  $^{29}\text{Si}$  solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature, *Cem. Concr. Res.*, **24**, pp. 1169-1177.
- [46] MASSE S. (1993), *Synthèse hydrothermale d'hydrates de silicate tricalcique. Analyse structurale en phase solide. Etude comparative avec les ciments utilisés pour chemiser les puits de pétrole*, Thèse, Paris.
- [47] FERNANDEZ L. (1992), *Caractérisation de solutions alcalines de silice et de leurs précipités en présence de calcium au moyen de la résonance magnétique nucléaire*, Thèse, Paris.
- [48] FERNANDEZ L., ZANNI H., COUTY R., BARRET P., BERTRANDIE D. (1992), Contribution of  $^{29}\text{Si}$  high-resolution NMR to the study of concrete alkali-aggregates reaction, *J. Chim. Phys.*, **89**, pp. 453-460.
- [49] ZANNI H., NIETO P., COUTY R. (1992), *Contribution de la RMN haute résolution à l'étude de l'alcali-réaction des bétons*, Séminaire AFREM- MRT, Paris, 5-14, juil., pp. 1-2.
- [50] HARRIS R.K. (1983), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pitman, Londres.
- [51] CANET D. (1991), *LA RMN, Concepts et Méthodes*, InterEditions, Paris.
- [52] ABRAGAM A. (1961), *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, PUF, Paris.
- [53] SLICHTER C.P. (1978), *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin.
- [54] BARRET P., BERTRANDIE D. (1986), Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: tricalcium silicate ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) and béta-dicalcium silicate ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ), *J. Chim. Phys.*, **83**, pp. 765-775.
- [55] DAMIDOT D., NONAT A., BARRET P., BERTRANDIE D., ZANNI H., RASSEM R.,  *$\text{C}_3\text{S}$  hydration in diluted and stirred suspensions: (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps*, Adv. Cem. Res., à paraître.
- [56] TIMKEN H.K.C., SCHRAMM S.E., KIRKPATRICK R.J., OLDFIELD E. (1987), Solid-state Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of alkaline earth metasilicates, *J. Phys. Chem.*, **91**, pp. 1054-1058.
- [57] WALTER T.H., TURNER G.L., OLDFIELD E. (1988), Oxygen-17 cross-polarization NMR spectroscopy of inorganic solids, *J. Mag. Res.*, **76**, pp. 106-120.
- [58] CHMELKA B.F., MUELLER K.T., PINES A., STEBBINS J., WU Y., ZWANZIGER J.W. (1989), Oxygen-17 NMR in solids by dynamic-angle spinning and double rotation, *Nature*, **339**, pp. 42-43.
- [59] MUELLER K.T., WU Y., CHEMLKA B.F., STEBBINS J., PINES A. (1991), High-resolution oxygen-17 NMR of solid silicates, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, pp. 32-38.
- [60] TROKINER A., LE NOC L., YAKUBOVSKII A., MYKHALYOV K.N., VERKHOVSKII S.V. (1994),  $^{43}\text{Ca}$  NMR study of Bismuth-based high Tc superconductors, *Z. Naturforsch.*, **49 a**.
- [61] FYFE C.A., GRONDEY H., FENG Y., KOKOTAILO G.T., ERNST S., WEITKAMP J. (1992), Two-dimensional solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR investigation of the three-dimensional bonding connectivities and structure of zeolite ZSM-23, *Zeolite*, **12**, pp. 50-53.

### Remerciements

Nous tenons à remercier les collègues avec lesquels nous sommes en constante et fructueuse collaboration : P. Barret, A. Nonat, D. Bertrandie (Dijon URA CNRS 23), R. Thouvenot (Université Paris VI), R. Couty (ESPCI), A.R. Grimmer, D. Heidemann (Berlin), ainsi que le MESR et le PIRMAT et les partenaires industriels : J. Baron, B. Bollote (ATILH), C. Vernet, P. Colombet (Technode, Ciments Français), J. Lecourtier, J.-C. Roussel, A. Rivereau (IFP), D. Gouvenot (Solétanche), pour l'intérêt qu'ils portent à notre travail.

Fig. 1 - Une expérience de RMN (d'après [8]).

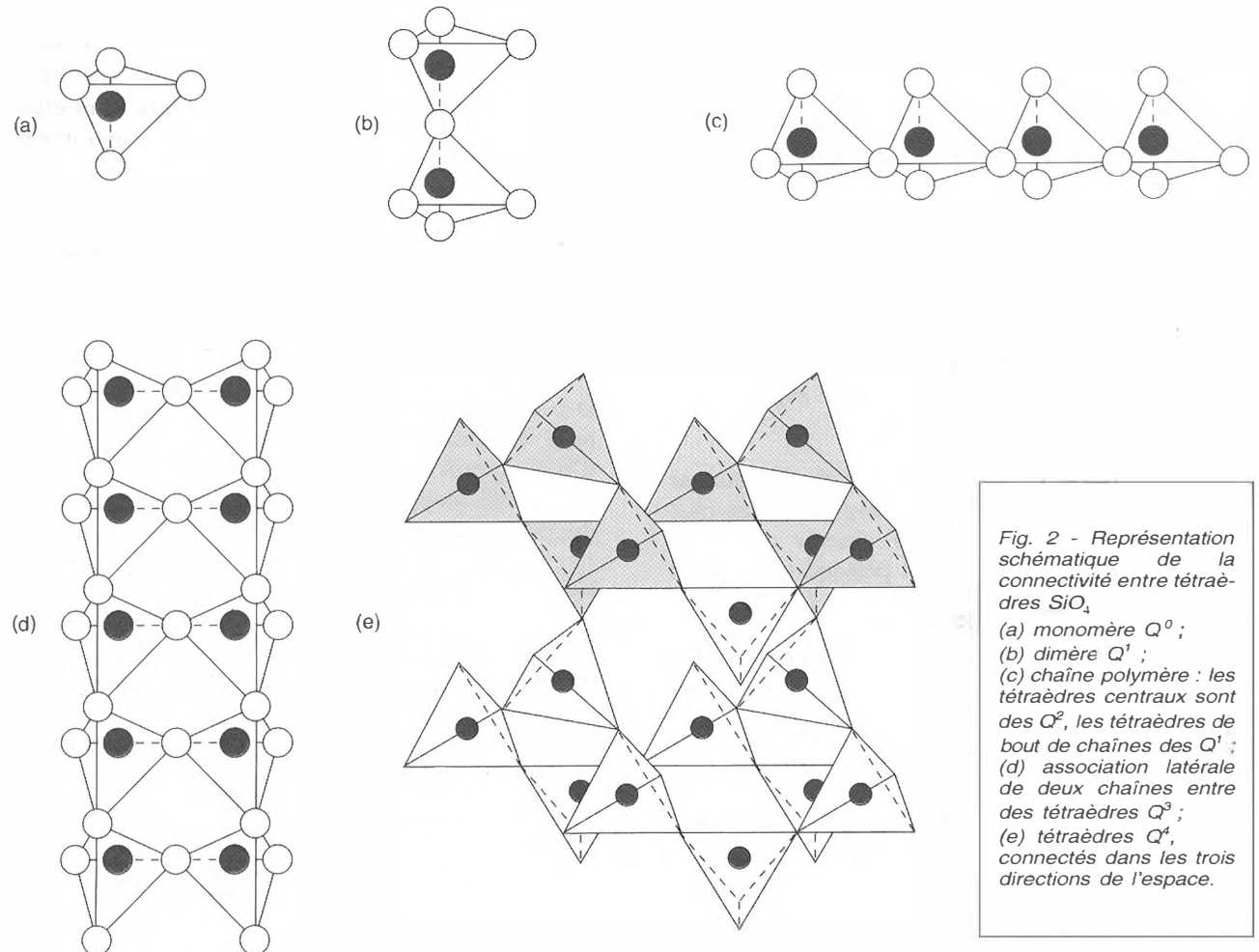
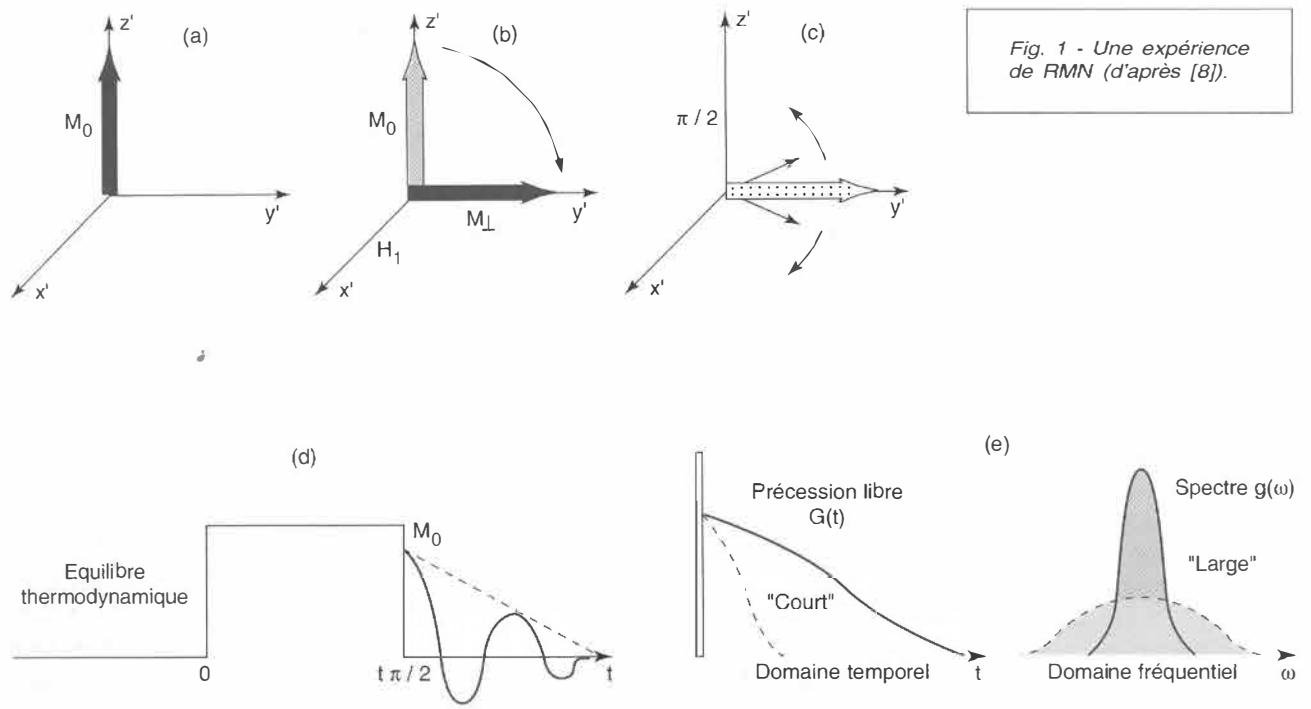


Fig. 2 - Représentation schématique de la connectivité entre tétraèdres  $\text{SiO}_4$   
 (a) monomère  $Q^0$  ;  
 (b) dimère  $Q^1$  ;  
 (c) chaîne polymère : les tétraèdres centraux sont des  $Q^2$ , les tétraèdres de bout de chaînes des  $Q^1$  ;  
 (d) association latérale de deux chaînes entre des tétraèdres  $Q^3$  ;  
 (e) tétraèdres  $Q^4$ , connectés dans les trois directions de l'espace.

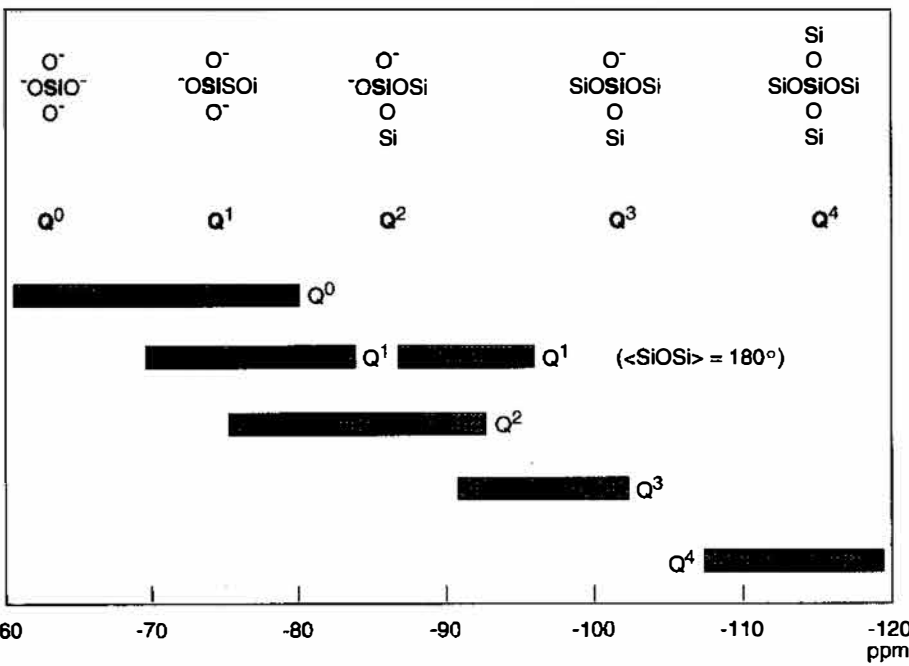


Fig. 3 - Plages des déplacements chimiques de  $^{29}\text{Si}$  en phase solide d'après [8].

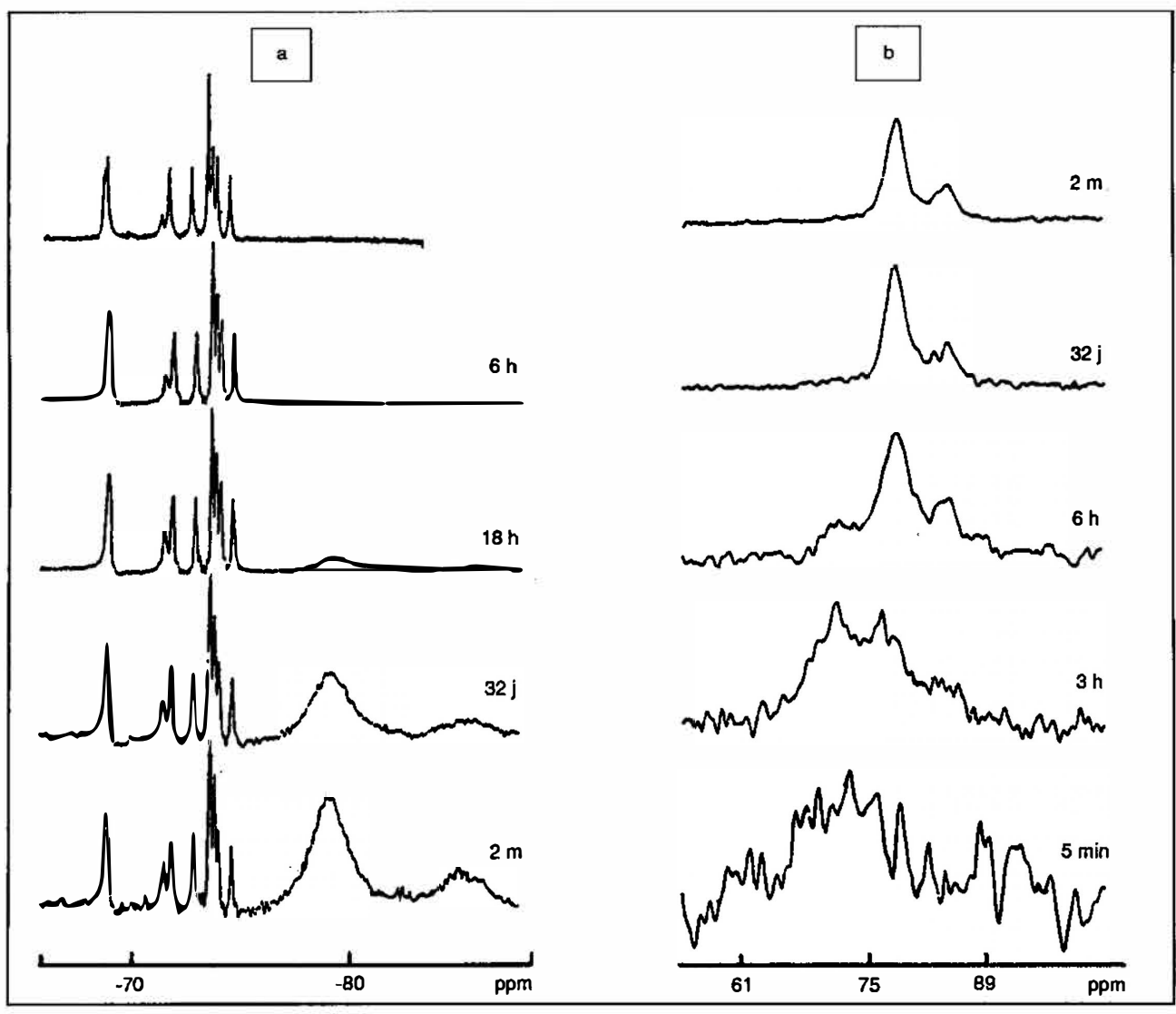


Fig. 4 - Spectres de RMN de  $^{29}\text{Si}$  d'échantillons de  $\text{C}_3\text{S}$  hydraté (a) spectres MAS impulsion unique avec découplage des protons ; (b) spectres CP-MAS avec découplage des protons. Le spectre du haut en (a) est celui du  $\text{C}_3\text{S}$  anhydre.

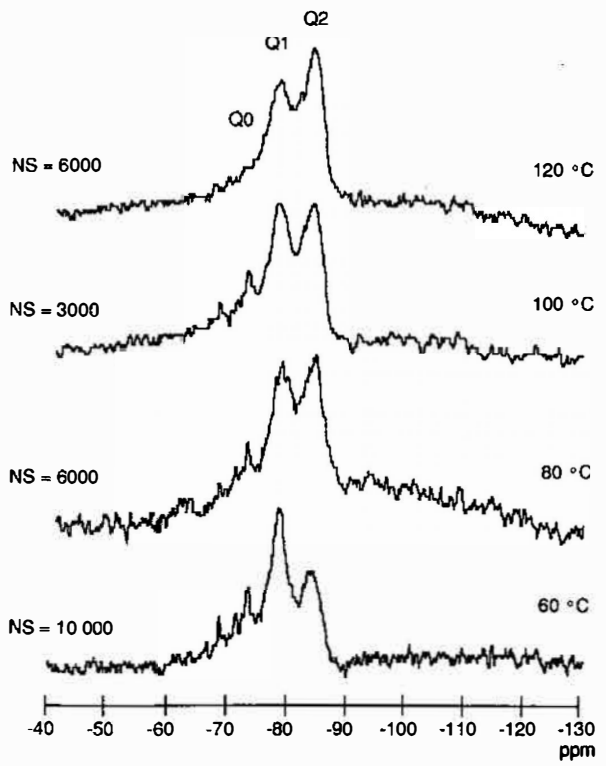


Fig. 5 - Spectres de RMN (MAS impulsion unique) de  $^{29}\text{Si}$  d'échantillons de  $\text{C}_3\text{S}$  hydraté durant 14 jours à haute température.

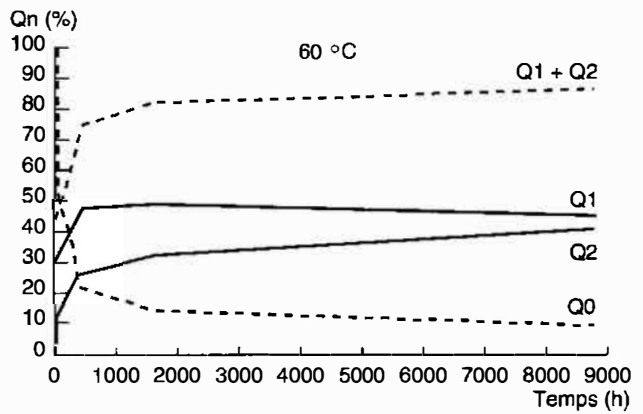


Fig. 6 - Évolution des pourcentages d'espèces  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  en fonction du temps d'hydratation à la température de 60 °C.