



HAL
open science

Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté

Michel Triollier

► **To cite this version:**

Michel Triollier. Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1979. Français. NNT: . tel-00880154

HAL Id: tel-00880154

<https://theses.hal.science/tel-00880154>

Submitted on 5 Nov 2013

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.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

DE GRENOBLE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel TRIOLLIER

Ingénieur E.S.C.I.L.

==

HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ

==

Soutenue le 31 janvier 1979, devant la Commission d'Examen

JURY

Madame

G. WATELLE

Président

Messieurs

J. BESSON

P. FIERENS

B. GUILHOT

B. LELONG

R. MAGNAN

M. SOUSTELLE

Examineurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

DE GRENOBLE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel TRIOLLIER

Ingénieur E.S.C.I.L.

==

HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ

==

Soutenue le 31 janvier 1979, devant la Commission d'Examen

JURY

Madame G. WATELLE *Président*

Messieurs J. BESSON
P. FIERENS
B. GUILHOT
B. LELONG
R. MAGNAN
M. SOUSTELLE } *Examineurs*

7

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD
Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD
M. René PAUTHENET

Année Universitaire
1978-1979

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - Cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
--POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
*en congé pour études.	
--ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electronique - Automatique
ZADWORNÝ François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
Mme CHERUY Arlette	Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique nucléaire - corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

.../...

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N.Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET Jean-Louis	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
COULON Michel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS Georges	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD Guy	Centre National Recherche Scientifique
DAVID René	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX Pierre	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques	Université des Sciences Sociales
LATOMBE Jean-Claude	Institut National Polytechnique GRENOBLE
LUCAS Michel	Université Scientifique et Médicale GRENOBLE

*
* *
*

Ce travail a été effectué au Centre de Chimie-Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Que son animateur, Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, veuille bien trouver ici le témoignage de ma vive reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Je remercie Monsieur B. GUILHOT, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, des conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Tous mes remerciements s'adressent également à Madame le Professeur G. WATELLE de l'Université de Dijon, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. FIERENS, Doyen de l'Université de Mons, ainsi qu'à Monsieur le Professeur J. BESSON, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de participer au jury.

A Messieurs R. MAGNAN et B. LELONG, de la Société Lafarge, qui se sont constamment intéressés à mon travail, j'adresse mes remerciements sincères.

Que mes camarades du laboratoire et les membres du personnel trouvent ici l'expression de ma cordiale sympathie.

7

A mes parents,

A ma femme,

A Florent et Denis,

7

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

A. LES DIFFERENTES PHASES DU SYSTEME $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- 1) *Nomenclature*
- 2) *Le sulfate de calcium dihydraté*
- 3) *Le sulfate de calcium hémihydraté*
- 4) *Le sulfate de calcium anhydre*

B. ÉTUDE DE L'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE PAR LA VAPEUR D'EAU

C. ÉTUDE DE L'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE PAR L'EAU LIQUIDE

CHAPITRE II : MÉTHODES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

A. ANALYSE THERMIQUE. CALORIMÉTRIE

- 1) *Analyse thermogravimétrique*
- 2) *Analyse thermique différentielle*
- 3) *Calorimétrie*

B. ANALYSE STRUCTURALE. THERMOLUMINESCENCE

- 1) *Analyse radiocristallographique*
- 2) *Spectrométrie infra-rouge*
- 3) *Thermoluminescence*

C. AUTRES TECHNIQUES

- 1) *Microscopie électronique à balayage*
- 2) *Mesure des surfaces spécifiques*
- 3) *Conductimétrie*

CHAPITRE III : INFLUENCE DU MODE D'OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ SUR SON HYDRATATION

A. HYDRATATION PAR LA VAPEUR D'EAU

- 1) *Etude thermogravimétrique*

- 2) *Etude calorimétrique*
- 3) *Etude par spectrométrie infra-rouge*
- 4) *Examen par microscopie électronique à balayage*
- 5) *Discussion*

B. HYDRATATION PAR L'EAU LIQUIDE

- 1) *Etude calorimétrique*
- 2) *Examen par microscopie électronique à balayage*
- 3) *Conclusion*

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU MODE D'OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ SUR SES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET TEXTURALES

- 1) *Mesure des surfaces spécifiques*
- 2) *Etude par microscopie électronique à balayage*
- 3) *Etude par spectrométrie infra-rouge*
- 4) *Etude radiocristallographique*
- 5) *Etude par thermoluminescence*
- 6) *Discussion*

CHAPITRE V : MÉCANISMES D'HYDRATATION

A. PROCESSUS CINÉTIQUES D'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATE PAR LA VAPEUR D'EAU

- 1) *Modèle général*
- 2) *Etude de la germination*
- 3) *Etude de la croissance*
- 4) *Conclusion*

B. PROCESSUS CINÉTIQUES D'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATE PAR L'EAU LIQUIDE

- 1) *Théories existantes*
- 2) *Modèle proposé*

CHAPITRE VI : POSSIBILITÉS D'APPLICATION DES RÉSULTATS OBTENUS

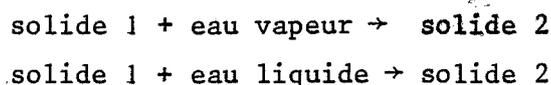
- A. PROCÉDE DE FABRICATION DE PLÂTRE A PRISE RAPIDE**
- B. APPLICATION DE CE PLÂTRE : EFFET D'ACCELERATEUR**
- C. DETERMINATION A PRIORI DE LA REACTIVITE D'UN PLÂTRE**

CONCLUSION.

- INTRODUCTION -

L'étude des systèmes polyphasés du type solide-gaz et solide-liquide occupe une place importante en cinétique hétérogène. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été entrepris pour tenter de résoudre les problèmes posés par ces systèmes.

A la suite des recherches effectuées au laboratoire, consacrées à la thermodynamique des hydrates non stoechiométriques et à la cinétique de déshydratation des sels, il nous a paru intéressant de suivre les réactions d'hydratation telles que :



Pour illustrer ce travail, nous avons choisi d'examiner le comportement vis-à-vis de l'eau du sulfate de calcium hémihydraté, constituant essentiel du plâtre. En 1975, la France a produit 3,3 millions de tonnes de plâtre et s'est classée premier producteur européen et troisième producteur mondial derrière les Etats-Unis et l'U.R.S.S. Etant donné l'importance industrielle du produit, des moyens d'investigation de plus en plus perfectionnés ont été mis en oeuvre. Néanmoins, les conclusions demeurent fragmentaires et peu cohérentes.

Afin de progresser dans la compréhension des mécanismes réactionnels, il est nécessaire d'entreprendre l'étude du phénomène d'hydratation selon une démarche originale : elle consiste à suivre la réaction avec l'eau vapeur. Cette méthode très intéressante sur un plan fondamental permet :

- d'une part, de séparer les différentes étapes
- d'autre part, de stopper l'hydratation à tout moment sans séchage préalable du solide.

Notre mémoire comporte six chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les résultats expérimentaux connus et nous présentons les deux théories proposées pour l'hydratation par l'eau liquide :

- théorie dite de "LE CHATELIER"
- théorie dite colloïdale

Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'appareillage utilisé et des techniques mises en oeuvre.

Nous nous sommes intéressés dans le troisième chapitre à l'influence du mode d'obtention du sulfate de calcium hémihydraté sur sa réhydratation.

Nous sommes amenés, dans le quatrième chapitre, à caractériser le solide initial et à mettre en évidence la présence de défauts de structure.

Dans le cinquième chapitre, nous proposons des modèles d'hydratation conformes à nos résultats expérimentaux. En particulier, la connaissance de la loi de pression donne des renseignements intéressants sur le mécanisme d'hydratation par la vapeur d'eau.

Enfin, nous proposons des applications des phénomènes observés, susceptibles d'intéresser l'industrie plâtrière.

2

7

- CHAPITRE I -

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

La détermination des différentes formes hydratées du sulfate de calcium, l'étude des mécanismes de leur déshydratation ou réhydratation ont fait l'objet de nombreuses recherches.

L'importance industrielle de ces matériaux a conduit une multitude de chercheurs à s'intéresser à l'étude du gypse et de ses dérivés. La recherche d'une meilleure compréhension de la prise du plâtre a nécessité la mise en oeuvre des méthodes d'analyses les plus variées : analyse thermique différentielle, microcalorimétrie, thermogravimétrie, rayons X, microscopie à balayage, spectrométrie infra-rouge etc...

Malgré des moyens d'investigation de plus en plus précis, des contradictions et des lacunes ou imprécisions persistent encore au sujet de l'identification de certaines phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Il existe dans la littérature plusieurs courants de pensée en ce qui concerne les mécanismes et cinétiques des transformations observées.

Cette situation nous a incité à entreprendre une étude bibliographique. Il est désormais possible de proposer un schéma complet de la décomposition du gypse et de la nature des produits obtenus.

A. LES DIFFERENTES PHASES DU SYSTEME $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

1) Nomenclature

Les différents travaux expérimentaux montrent la complexité de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté. L'absence d'étude systématique sous atmosphère gazeuse contrôlée rend l'identification des phases en présence extrêmement délicate car la reproductibilité des mesures n'est pas satisfaisante.

Néanmoins, il nous a été possible d'élaborer un schéma (Tableau 1) rassemblant les noms et formes cristallographiques les plus souvent mentionnés

<u>TRANSFORMATION</u>	<u>NOM</u>	<u>FORME CRISTALLOGRAPHIQUE</u>
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gypse Sulfate de calcium dihydraté	monoclinique
↓ 110°		
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Basanite Plâtre de Paris Sulfate de calcium hémihydraté α et β Sulfate de calcium semihydraté α et β	hexagonal ?
↓ 200°		
CaSO_4	Sulfate de calcium γ anhydrite III anhydrite soluble	hexagonal ?
↓ 350°		
CaSO_4	Sulfate de calcium β anhydrite II anhydrite insoluble anhydrite naturelle surcuit	orthorhombique
↓ 1200°		
CaSO_4	Sulfate de calcium α anhydrite I	cubiques à faces centrées
↓ 1450°		
Décomposition		

TABEAU 1. PRODUITS DE DESHYDRATATION DU GYPSE

pour les composés obtenus lors de la décomposition du gypse sous air et à la pression atmosphérique.

Pour la clarté de notre mémoire, il semble utile de préciser la nomenclature utilisée. Elle se présente ainsi :

$\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: sulfate de calcium dihydraté ou gypse

$\text{CaSO}_4, \epsilon\text{H}_2\text{O}$ avec $0 < \epsilon < 0,66$: sulfate de calcium hémihydraté ou hémihydrate.

2) *Le sulfate de calcium dihydraté*

a) *Le gypse naturel*

Il s'agit d'une roche sédimentaire, la plupart du temps associée à des marnes. Elle était à l'origine dissoute dans l'eau de mer. La solubilité du gypse est sensiblement plus forte dans l'eau salée. Le gypse s'est déposé lors de l'évaporation des lagunes marines sursalées sous l'influence d'un climat chaud et sec.

Les gisements français les plus importants sont situés comme suit :

- gisements secondaires : Pyrénées, Alpes, Jura, Lorraine
- gisements tertiaires : Bassin Parisien, Vallée du Rhône, Bassin Méditerranéen.

La France se situe au troisième rang des pays producteurs de gypse dans le monde derrière les Etats-Unis et l'U.R.S.S.

b) *Le gypse de synthèse*

Le sulfate de calcium dihydraté de synthèse est issu principalement de l'industrie de fabrication des acides minéraux et organiques. La source la plus importante est constituée par le "phosphogypse", sous produit de la fabrication de l'acide phosphorique.

Au laboratoire, la préparation du sulfate de calcium dihydraté s'opère en faisant agir des ions sulfates provenant de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble sur une solution concentrée chaude d'un sel de calcium (1). La structure cristalline a été étudiée notamment par FEITKNECHT (2), ONORATO (3), FLÖRKE (4) GOTO et RIDGE (5). Tous pensent que les cristaux possèdent la symétrie monoclinique. Le gypse présente une structure feuilletée en couches parallèles dans laquelle alternent une couche d'eau et deux couches de sulfate CaSO_4 .

3) L'hémihydrate $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$

L'existence de ce produit a été constatée dans le milieu du dix neuvième siècle (6) (7) (8) (9). Ce produit est inconnu à l'état naturel. Son importance réside dans le fait qu'il est le constituant principal du plâtre. Utilisé surtout comme matériau de construction, il occupe cependant une grande place dans la décoration et la protection contre le feu.

Le sulfate de calcium hémihydraté est préparé par déshydratation du gypse. Le produit obtenu a pour formule brute $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$. La valeur de ϵ est fixée par la température et la pression de vapeur d'eau régnant au-dessus de l'échantillon. La phase reste identique si ϵ varie entre 0 et 0,66. (10) (11). Elle est désignée par hémihydrate, car dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, la valeur de ϵ est égale à 0,5.

Les recherches récentes ont conduit à distinguer deux variétés d'hémihydrate. Les méthodes de préparation suivantes sont préconisées :

Variété α : chauffage du dihydrate dans l'eau liquide ou la vapeur d'eau saturante au-dessus de 97°C .

Variété β : déshydratation sous faible pression de vapeur d'eau.

Longtemps controversée, l'existence de ces formes α et β est désormais admise. Elle est confirmée par analyse thermique différentielle (12) et peut l'être également par diffraction des rayons X (13). Selon RIDGE (14), les différences entre les propriétés des deux hémihydrates sont dues à la taille des cristaux et à l'aire spécifique. Ainsi le broyage de l'hémihydrate α conduit à la variété β .

Les chercheurs admettent aujourd'hui que les deux formes diffèrent essentiellement par la forme de leurs cristaux. Signalons que la variété β constitue le composé principal des plâtres d'utilisation courante à faible résistance et nécessitant un taux de gachage élevé (rapport eau/plâtre = 0,8). La variété α est présente dans les plâtres dits <<durs>>, ayant de bonnes propriétés mécaniques et gâchés avec peu d'eau.

Différentes mailles et systèmes cristallins sont proposés pour décrire la structure des hémihydrates.

Des symétries rhomboédriques (15), (16), (17), (18), orthorombique (19), (20), monoclinique (8), (21), hexagonale (4) (22) (23) ont été observées. Les auteurs notent une évolution des diagrammes de diffraction X des hémihydrates en fonction du mode de conservation, de l'atmosphère gazeuse, du mode de préparation de ces solides.

Ces différences rendent donc la détermination de la structure très délicate. Seule une reproductibilité parfaite des conditions de préparation et une étude radiocristallographique sous pression de vapeur d'eau contrôlée peuvent permettre une identification du réseau cristallin de l'hémihydrate.

L'aire spécifique est une propriété fondamentale pour caractériser l'hémihydrate. Des méthodes pour la déterminer ont été proposées par adsorption de gaz, en particulier de vapeur d'eau (24). Les mesures ont donné lieu à des résultats très différents selon les auteurs. Néanmoins, tous constatent que la valeur obtenue dans le cas de l'oxygène est plus importante que pour l'azote. Cela semble dû à la présence de canaux assez grands pour permettre le passage de la molécule d'oxygène mais trop petits pour la molécule d'azote.

4) *Le sulfate de calcium anhydre*

Il existe sous trois formes, dites anhydrites I, II, III. Le sulfate anhydre insoluble correspond à l'anhydrite naturelle.

L'anhydrite soluble ($\epsilon \approx 0$) existe également sous deux variétés α et β selon qu'elle dérive de l'hémihydrate α ou β .

B. ETUDE DE L'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE
PAR L'EAU LIQUIDE

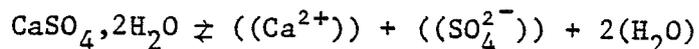
LAVOISIER au 18^{ème} siècle et LE CHATELIER (7) à la fin du 19^{ème} siècle ont étudié l'hydratation du plâtre. C'est en 1887 que Le Chatelier proposa un mécanisme simple. L'hémihydrate, plus soluble que le gypse à basse température (25) se dissout (FIGURE 1). Le sulfate de calcium dihydraté précipite alors sous forme de cristaux aciculaires et une nouvelle quantité d'hémihydrate peut alors se dissoudre. La résistance du plâtre serait due à l'enchevêtrement d'aiguilles du dihydrate précipité.

Cette théorie dite de la cristallisation, repose donc sur la différence de "solubilité" entre les constituants du plâtre et du gypse. En effet, il est possible de "dissoudre" 9,08 g d'hémihydrate dans un litre d'eau à 20°C et seulement 2,56 g de sulfate de calcium dihydraté.

Au bout de quelques années, la théorie de LE CHATELIER commença à être discutée. De nos jours, aucun modèle rendant parfaitement compte de l'hydratation par l'eau liquide n'a pu être établi. Deux écoles se sont manifestées : l'une défend la théorie de la cristallisation, l'autre préconise une théorie dite "colloïdale". Selon cette dernière, dont MICHAELIS (26) fut le précurseur, la période d'induction correspond à la formation d'un gel qui cristallise ensuite pour donner le dihydrate (27). RIDGE et coll. (28) (29) et JEANDOT (30) présentent les résultats et arguments de chaque école.

(*) Sur un plan fondamental, il est impossible d'évaluer la solubilité du sulfate de calcium hémihydraté. Cette notion est liée à la définition d'équilibre thermodynamique. Elle ne peut être envisagée dans le cas d'un composé qui réagit avec l'eau.

Par contre, la solubilité du gypse peut se définir à partir de l'équilibre :



Il est donc plus exact de dire que le phénomène de prise du plâtre correspond à la précipitation d'une solution sursaturée du gypse.

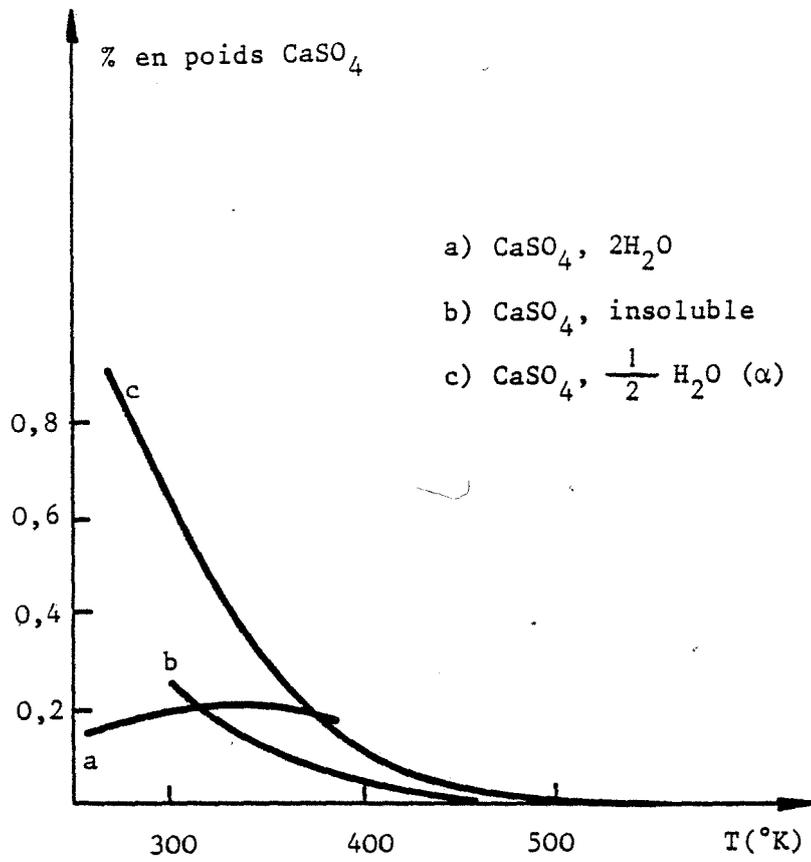


Figure 1
Diagramme de solubilité d'après (25)

C. ETUDE DE L'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE
PAR LA VAPEUR D'EAU

Peu d'auteurs ont étudié l'hydratation de l'hémihydrate par la vapeur d'eau. Les résultats obtenus sont contradictoires.

Ainsi RAZOUK et coll. (31) concluent que la transformation de l'hémihydrate en dihydrate n'a lieu qu'en présence de vapeur d'eau saturante. Pour eux, l'hydratation directe sans que le solide passe en solution est improbable.

Par contre, HOLDRIDGE et WALKER (32) préconisent le modèle suivant :

1) Adsorption de vapeur d'eau transformant le sulfate anhydre $\text{CaSO}_4 \gamma$ en hémihydrate.

2) Chimisorption d'une couche monomoléculaire d'eau à la surface des particules. Ensuite, la quantité d'eau captée dépend de l'humidité de l'atmosphère de travail. Dans les atmosphères très humides, tout le produit peut être converti en gypse.

FELDMAN et SEREDA (33) (34) tentent d'expliquer les anomalies constatées lors de l'adsorption isotherme de la vapeur d'eau sur différents types de gypse déshydratés. Ils concluent qu'il y a à la surface des plâtres des sites nécessitant une énergie d'activation pour intervenir.

Le nombre de ces sites dépend de la méthode de préparation du sulfate anhydre. L'eau attachée à ces sites est appelée eau chimisorbée.

En conclusion, les différents auteurs interprètent leurs résultats expérimentaux soit à l'aide de la théorie de LE CHATELIER, soit à l'aide de la théorie colloïdale. Aucun d'entre eux n'entrevoit la possibilité d'une coexistence des deux mécanismes.

7

- CHAPITRE II -

MÉTHODES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Ce travail a nécessité la mise en oeuvre des techniques couramment utilisées lors de l'étude des réactions de décomposition ou des réactions du type :



L'analyse thermogravimétrique a fourni l'essentiel des résultats cinétiques de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau.

La calorimétrie nous renseigne sur les effets thermiques associés aux réactions et nous permet de comparer les mécanismes d'hydratation par la vapeur d'eau et par l'eau liquide.

Les différents modes de fixation de l'eau par le solide sont caractérisés par analyse thermique différentielle.

L'observation de la thermoluminescence est très utile pour étudier les centres excités des solides et notamment les défauts de structure (cristallographiques ou chimiques).

Les phases en **présence** au cours de la réaction sont identifiées par radiocristallographie et par spectrométrie infra-rouge.

L'examen de la texture des produits est réalisé au moyen de méthodes classiques : mesures de surfaces spécifiques et microscopie électronique à balayage.

La conductimétrie permet de suivre la mise en solution des ions au cours de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté.

Cette étude met en évidence l'importance primordiale des moyens d'investigation modernes : analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle sous atmosphère contrôlée de vapeur d'eau, thermoluminescence qui complètent désormais les techniques classiques de mesure de chaleur d'hydratation.

A. ANALYSE THERMIQUE. CALORIMETRIE

L'appareillage destiné aux mesures cinétiques est adapté à l'établissement de différentes atmosphères contrôlées de gaz facilement condensable (vapeur d'eau).

Ainsi, aux pressions supérieures à la pression de vapeur d'eau saturante à la température ordinaire, il convient d'éviter tout point froid susceptible de modifier la pression fixée par le ballon. L'ensemble de l'appareillage (A.T.G., A.T.D. ou calorimétrie) est placé dans une enceinte thermostatée à une température légèrement supérieure à celle du ballon (2 à 3°C).

1) Analyse thermogravimétrique

Il s'agit de la technique d'analyse la mieux adaptée à l'étude des mécanismes mettant en jeu un transfert de masse entre un solide et une phase gazeuse.

a) Description de l'appareillage

L'analyse thermogravimétrique est choisie pour l'étude de la cinétique d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau. L'étude est réalisée au moyen d'une thermobalance MTB 10-8 "SETARAM" associée à un potentiomètre "SEFRAM" pour l'enregistrement de la masse d'échantillon en fonction du temps.

Le four est remplacé par une jaquette à double paroi dans laquelle circule de l'eau dont la température est régulée au 1/20°C par une pompe thermostatrice équipée d'une sonde thermométrique (Figure 2)

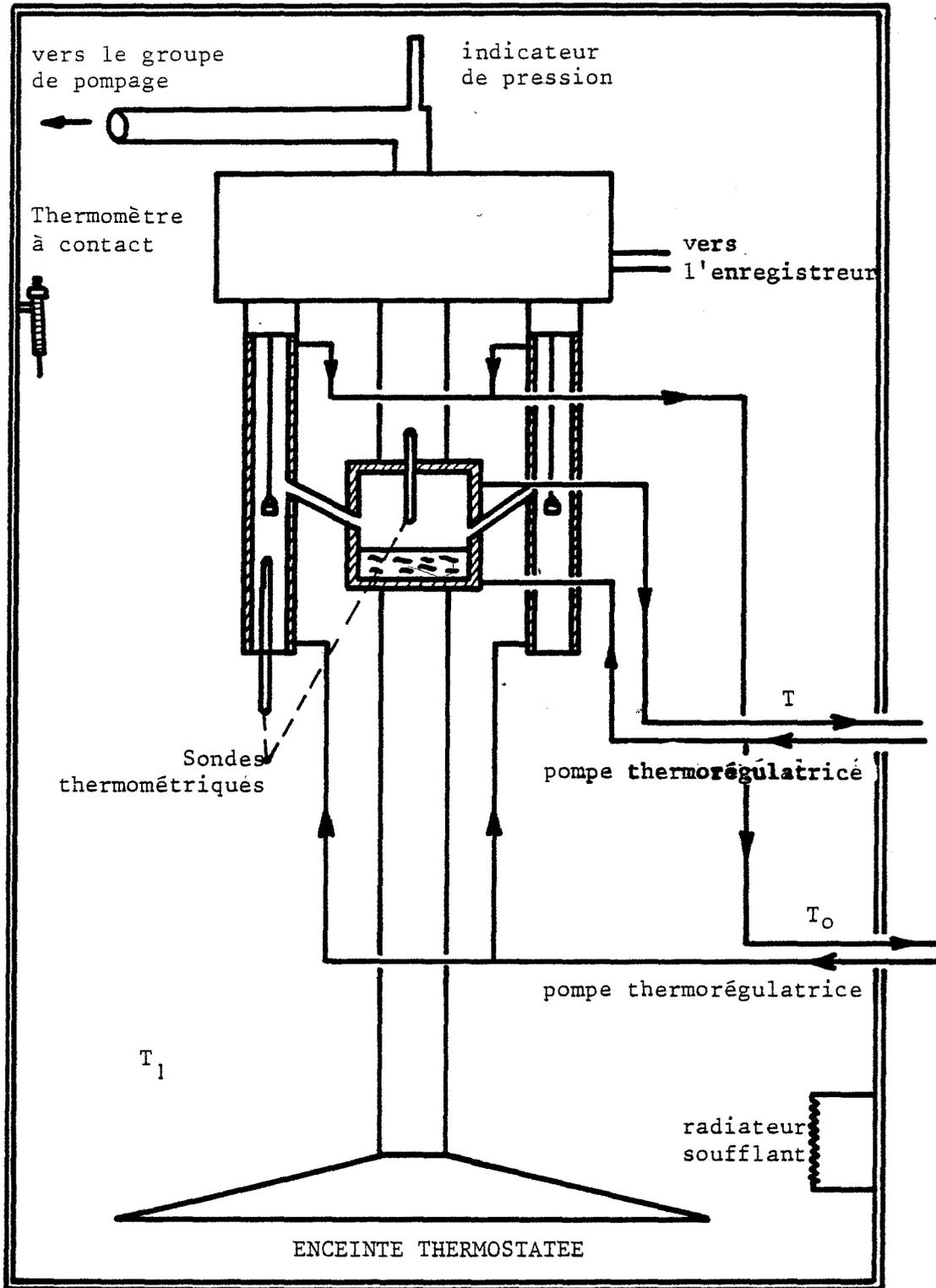


Figure 2

Thermobalance symétrique permettant de travailler sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

Un groupe de pompage comportant une pompe à palettes, une pompe à diffusion de vapeur d'huile et un ballon renfermant de l'eau bidistillée permettent d'instaurer respectivement le vide et la pression de vapeur d'eau au niveau de l'échantillon. Celle-ci est maintenue constante dans le réacteur par la méthode classique du "point froid" (35). Le ballon de vapeur d'eau est placé à proximité immédiate de l'échantillon afin de réduire les gradients de pression résultant de la réaction d'hydratation. Ceux-ci peuvent en effet être à l'origine d'anomalies constatées dans l'évolution des vitesses de réaction en fonction de la pression de l'atmosphère gazeuse.

b) Mode opératoire

Le sulfate de calcium hémihydraté est préparé par déshydratation du dihydrate MERCK, produit commercial pour analyses. Les principaux paramètres pouvant modifier cette décomposition sont :

- la température
- la pression de vapeur d'eau
- la granulométrie

La granulométrie du gypse utilisé est voisine de 20 microns. En vue de l'étude de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau, 10 mg de sulfate de calcium dihydraté sont décomposés. La poudre est déposée en une pellicule très fine dans le fond d'une nacelle en pyrex. Pour connaître l'influence de la température, le gypse est déshydraté sous vide secondaire dynamique à 90°C, 110°C et 130°C. Pour déterminer l'influence de la pression, la décomposition est effectuée à 130°C sous une pression de vapeur d'eau de 10^{-7} torr (pression résiduelle sous vide secondaire), 0,5 torr, 2 torrs, 5 torrs et 10 torrs.

Dans tous les cas, le produit obtenu a pour formule brute $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$ avec $\epsilon \approx 0,15$. La masse de sulfate de calcium hémihydraté est donc d'environ 8 mg.

La température du solide et la pression de vapeur d'eau sont alors fixées de façon à suivre la réaction d'hydratation par la vapeur d'eau. La variation de masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps dans des conditions isothermes et isobares.

2) Analyse thermique différentielle

Nous disposons d'un ensemble d'analyse thermique différentielle DUPONT 990. Il est équipé du dispositif classique permettant d'instaurer des pressions contrôlées de vapeur d'eau.

3) Calorimétrie

L'étude isotherme de l'effet thermique accompagnant la réaction d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau est réalisée à l'aide d'un microcalorimètre CALVET. Cet appareillage est relié à un groupe de pompage et à un ballon de vapeur d'eau. Le mode opératoire est identique à celui utilisé en analyse thermogravimétrique.

L'hydratation de l'hémihydrate par l'eau liquide est suivie au moyen d'un calorimètre B.C.P. ARION.

Les expériences d'hydratation par l'eau liquide sont effectuées à la température de 25°C et avec un rapport eau/plâtre égal à l'unité. La masse de sulfate de calcium hémihydraté est fixé à 250 mg.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des phénomènes et de pouvoir comparer les observations issues de diverses techniques, il nous a paru nécessaire d'utiliser des nacelles de dimensions identiques en thermogravimétrie, calorimétrie et analyse thermique différentielle. Le diamètre de 6 mm, la hauteur de 2 mm font que l'échantillon est déposé en fine couche. Le produit de masse toujours constante (10 mg de gypse ou 8 mg de sulfate de calcium hémihydraté) n'est pas comprimé. Son épaisseur est donc sensiblement constante d'une manipulation à l'autre, il s'agit là d'un paramètre primordial de l'étude cinétique des réactions solide-gaz.

B. ANALYSE STRUCTURALE - THERMOLUMINESCENCE

Les techniques d'analyse thermique révèlent la présence de plusieurs étapes lors de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté. L'emploi de méthodes d'analyse structurale s'avère nécessaire afin de préciser et de compléter les renseignements acquis à partir des thermogrammes.

1) Analyse radiocristallographique

L'étude radiocristallographique est effectuée à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. Theta 60 équipé d'un compteur proportionnel. La raie

$K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

Les échantillons sont constitués de poudres fines pastillées. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un potentiomètre MECI.

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas cherché à indexer avec précision les raies obtenues afin de calculer les paramètres cristallins mais à déterminer la nature des phases en présence au cours de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté.

2) Spectrométrie infra-rouge

La spectrométrie infra-rouge permet la caractérisation des solides et précise la nature de certaines liaisons chimiques. Les spectres sont obtenus à partir d'un spectrophotomètre "PERKIN ELMER 451" qui permet de balayer les nombres d'onde compris entre 250 et 4000 cm^{-1} .

Les échantillons à analyser sont broyés et dispersés dans une pastille de bromure de potassium.

Cette étude permet d'obtenir de précieux renseignements sur la nature de l'eau contenue dans le sulfate de calcium hémihydraté.

3) Thermoluminescence

3.a) *Eléments de luminescence cristalline*

Les luminescences cristallines se classent en deux groupes :

- la fluorescence
- la phosphorescence

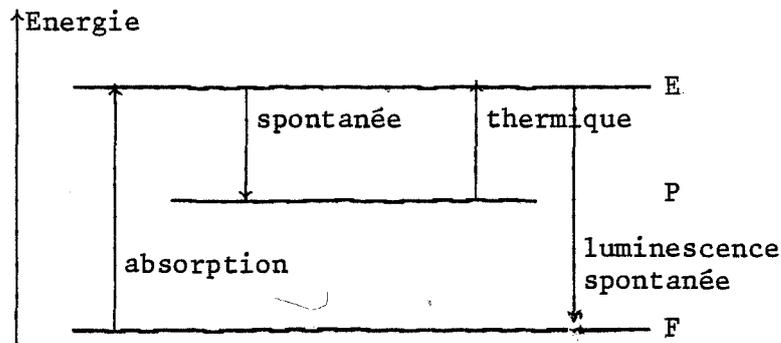
La fluorescence fait intervenir des niveaux ordinaires d'énergie alors que la phosphorescence implique la présence d'un niveau métastable. Toutes deux sont liées à l'existence du réseau cristallin et disparaissent avec lui (fusion ou mise en solution).

Un grand nombre de cristaux chimiquement purs, sont luminescents à cause des imperfections de leur réseau cristallin en donnant au mot un sens très large. (lacune, dislocation, etc...)

3.b) La thermoluminescence

Dans les cristaux, la présence d'ions étrangers ou de défauts introduit des niveaux énergétiques dans la bande interdite susceptibles de piéger les électrons excités (36).

Le système comporte alors trois niveaux énergétiques :



- un niveau fondamental F
- un niveau excité E
- un niveau piège P

La transition directe PF est interdite.

A basse température, le niveau F est occupé.

Par apport d'énergie sous forme de photons (rayons U.V., X, γ), il est possible de peupler le niveau E donc le niveau P.

Sur le niveau E, la durée de vie de l'électron est très courte alors qu'en P, l'électron est piégé.

Sous l'effet d'un réchauffement, le niveau P se dépeuple au profit du niveau E et les électrons retombent en F avec émission de photons : c'est la thermoluminescence. Cette émission de lumière, recueillie par un photomultiplicateur puis transformée en signal électrique, est enregistrée en fonction de la température. On obtient ainsi un pic pour chaque transition du type P.E.F.

La thermoluminescence est donc une phosphorescence (les fluorescences en sont nécessairement exclues) retardée et stimulée par voie thermique.

A un type de défaut correspond une température de thermoluminescence. L'intensité du pic est, bien entendu, reliée à la concentration en défauts.

La température T_m du maximum caractérise la profondeur E des pièges, c'est-à-dire l'énergie correspondant à la transition PE.

Les phénomènes observés en thermoluminescence dépendent :

- du mode d'excitation
- du temps d'excitation
- de la durée de séjour des électrons dans les pièges
- de l'interaction entre les niveaux.

- Mode d'excitation

FIERENS, TIRLOCQ, VERHAEGEN (37) ont étudié quelques processus d'excitation du silicate tricalcique ; plasmas, rayons X, U.V. Ils n'ont pas constaté de différence notable dans la thermoluminescence quel que soit le procédé utilisé.

- Temps d'excitation

Il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales telles que pratiquement tous les pièges du cristal soient remplis. Il faut donc tracer la courbe de saturation des pièges, c'est-à-dire déterminer le temps au-delà duquel la thermoluminescence reste inchangée.

- Durée de séjour des électrons dans les pièges

La plupart des auteurs admettent que la distribution des énergies d'activation thermique des électrons capturés par les divers pièges de profondeur E est la distribution de Maxwell-Boltzmann. La probabilité p de sortie de l'électron vaut par unité de temps :

$$p = s \exp \left(- \frac{E}{kT} \right)$$

$\tau = \frac{1}{p}$ est la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège. Le facteur s est un facteur de fréquence à caractère entropique.

- Interaction entre les niveaux

Deux possibilités s'offrent à l'électron libéré. Il peut, soit retourner au centre d'où il est parti par excitation, soit diffuser par l'intermédiaire de la bande de conduction et se recombiner avec un autre centre (phosphors photoconducteurs).

- Détermination des paramètres de pièges

En admettant une cinétique du premier ordre et que la diminution du nombre d'électrons dans les pièges se traduit seulement par une émission de lumière, l'intensité de l'émission est :

$$I = - C \frac{dn}{dt}$$

n est le nombre d'électrons piégés par unité de volume à l'instant t .
 C est une constante.

Le nombre de pièges qui se vide dans l'unité de temps à l'instant t , est proportionnel au nombre d'électrons piégés et la constante de proportionnalité est la probabilité de sortie d'où :

$$\frac{dn}{dt} = - n p = - n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

En désignant par β la vitesse de réchauffement, il vient :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \frac{dn}{n} = - \frac{1}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

Par intégration, on obtient :

$$n = n_0 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]$$

en posant n_0 , concentration initiale en électrons piégés et T_0 température initiale ($t=0 \Rightarrow T'=T_0$ et $n = n_0$)

L'intensité de la thermoluminescence s'écrit pour la température T ,

$$I = C n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]$$

Les paramètres caractéristiques des pièges peuvent être déterminés à partir de nombreuses méthodes (38), (39), (40). Le formalisme de RANDALL et WILKINS (41) semble néanmoins le plus utilisé.

Il nous paraît nécessaire de l'explicitier.

Le sommet du pic de thermoluminescence se produit à la température T_m pour laquelle $\frac{dI}{dT} = 0$.

En supposant la vitesse de réchauffement β constante et le facteur de fréquence s indépendant de T et de E pour pouvoir sortir le rapport $\frac{s}{\beta}$ de l'expression ci-dessus, on a alors :

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{ks}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{\beta}{T_m^2} = \text{Log} \frac{ks}{E} - \frac{E}{kT_m}$$

On peut donc connaître E , s , τ si l'on trace la courbe

$$\text{Log} \frac{\beta}{T_m^2} \quad \text{en fonction de} \quad \frac{1}{T_m}.$$

La pente de la droite donne E et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer s .

Expérimentalement, il suffit de chauffer l'échantillon avec des programmations de températures différentes (β) et de noter dans chaque cas, la température T_m du maximum d'émission lumineuse.

3.c) Applications pratiques de la thermoluminescence

Les domaines d'application de la thermoluminescence sont nombreux et variés :

- dosimétrie des rayonnements
- étude de cristaux dopés
- examen des mécanismes réactionnels

- Dosimétrie des rayonnements

La thermoluminescence est très intéressante pour obtenir une information sur la dose radioactive reçue par un échantillon. Ainsi, les spécialistes en histoire de l'art ont souvent recours à cette technique pour déterminer l'âge d'un objet. En effet, la plupart des poteries contiennent une certaine proportion de quartz ou feldspath. Bien que faible, l'énergie produite à partir de la radiation naturelle due aux isotopes de l'uranium, du thorium, ou du potassium permet d'exciter des électrons, lesquels sont susceptibles d'être piégés sur des niveaux à vie longue. Si le matériau est ensuite chauffé, il y aura émission de lumière. L'énergie détectée fournira une mesure de l'énergie reçue par le fragment de poterie depuis sa fabrication

et il sera possible d'en déduire son âge. Par contre, l'énergie d'un pot fabriqué récemment sera négligeable car la cuisson nécessaire à son élaboration se traduit par l'absence d'électrons piégés dans le matériau de départ.

De nos jours, la thermoluminescence est, en recherche dosimétrique, le plus souvent associée à l'émission électronique stimulée(42).

- Etude des cristaux dopés

La thermoluminescence est aussi utilisée pour l'étude des niveaux pièges dans les solides dopés (43). Elle permet d'obtenir de précieux renseignements sur les transitions permises entre l'état fondamental et les différents niveaux excités, sur la nature des niveaux métastables.

- Examen des mécanismes réactionnels

La thermoluminescence est depuis peu de temps une technique de choix en cinétique hétérogène.

La présence de défauts dans les solides conduit à l'apparition de niveaux énergétiques supplémentaires, pouvant être des pièges à électrons. La thermoluminescence permet de déceler de telles imperfections. Or, ces dernières ont souvent une grande influence sur le déroulement d'une réaction.

Si les spectres de thermoluminescence peuvent être reliés à la réactivité d'un solide vis-à-vis d'un gaz, d'un liquide ou d'un autre solide, il sera possible d'améliorer la connaissance des mécanismes réactionnels.

L'exposé ci-dessus met donc en évidence les différentes possibilités offertes par la thermoluminescence et l'intérêt de chacune d'elles.

3.d) Appareil de thermoluminescence

L'appareil de thermoluminescence doit donc fournir une mesure de l'énergie lumineuse émise par un solide soumis à l'action de la chaleur. Deux cas peuvent alors se présenter selon que l'échantillon à étudier présente une thermoluminescence naturelle ou artificielle. Examinons chacun d'eux.

L'observation de la thermoluminescence naturelle se pratique grâce à un équipement comportant essentiellement un porte échantillon, un photomultiplicateur associé à un amplificateur, un programmateur de température et un enregistreur à deux voies. La thermoluminescence naturelle ne peut se présenter que pour des températures supérieures à l'ambiante. C'est principalement le cas des matériaux géologiques soumis aux rayons cosmiques et aux effets des éléments radioactifs se trouvant dans les roches.

Par contre, s'il est nécessaire d'exciter le solide, il faut compléter l'appareillage à l'aide d'une source d'excitation telle que la lumière U.V., les rayons X ou le plasma.

Parfois, il s'avère indispensable de refroidir l'échantillon. En effet, des pics de thermoluminescence sont observés à des températures très basses. Un vide poussé doit alors être réalisé pour éviter les phénomènes de givrage.

a) Description de l'appareillage

L'appareil de thermoluminescence est représenté sur la figure 3. Examinons ses différents éléments.

- Le porte échantillon (Figure 4)

Réalisé avec l'aide de l'équipe de FIERENS, il est conçu pour effectuer des mesures de thermoluminescence depuis la température de l'azote liquide ($- 196^{\circ}\text{C}$) jusqu'à $+ 400^{\circ}\text{C}$. Il présente une faible inertie thermique pour permettre un échauffement ou un refroidissement rapide. Le corps en laiton contient une sonde en platine, le circuit de refroidissement et une résistance de chauffage et comporte à sa partie supérieure, un logement pour la poudre à étudier. Le porte échantillon est clos par une fenêtre en quartz dont la face extérieure est maintenue à température constante (30°C environ) et est relié à un groupe de pompage composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de vapeur d'huile. Ces deux précautions sont nécessaires pour éviter la condensation sur la plaque de quartz, sur l'échantillon et à l'intérieur du porte échantillon lors de mesures à basse température. Le chauffage de la plaque est réalisé à l'aide d'un anneau d'argent déposé sur celle-ci et alimenté par une basse tension alternative.

- Le dispositif de détection

Le dispositif de détection comporte un photomultiplicateur E M I. Pour améliorer le rapport signal/bruit, il est nécessaire de le placer dans une chambre refroidie à environ $- 15^{\circ}\text{C}$ par effet PELTIER. La tension appliquée au photomultiplicateur est de 1,2 kV. Elle est fournie par un appareil "EMI type PM 25 A". Le signal du photomultiplicateur est amplifié à l'aide d'un amplificateur "KEITHLEY INSTRUMENTS 414 S".

- Le dispositif de refroidissement ou de chauffage

Le refroidissement du porte échantillon est réalisé par une circulation d'azote sec préalablement refroidi par passage dans un serpentin plongeant dans de l'azote liquide.

Un programmeur de température "THERMANALYSE" permet des montées linéaires variables en température à partir de $- 180^{\circ}\text{C}$.

- L'excitation

Elle est effectuée à l'aide d'une lampe à décharge de mercure alimentée par une source de haute tension. La raie la plus intense est à 2537 Å. Il s'agit d'une lampe du type SCT.1 de la firme "Ultra Violet Products".

- L'enregistrement

L'obtention d'une courbe de thermoluminescence nécessite la mesure de l'intensité lumineuse émise en fonction de la température de l'échantillon. L'emploi d'un enregistreur à deux voies est indispensable.

Nous l'avons relié d'une part à la sonde de platine pour la mesure de température du solide et d'autre part à l'amplificateur pour connaître la valeur de l'énergie lumineuse libérée.

b) Mode opératoire

Notre appareillage permet la mise en oeuvre de faibles masses d'échantillon. Comme en A.T.G., A.T.D., calorimétrie, 8 mg de solide suffisent. Il est alors possible de le déposer en fine couche et de diminuer ainsi les gradients thermiques. Un vide de 10^{-5} torr est alors réalisé dans

l'enceinte. Le maintien du vide pendant une dizaine d'heures est indispensable pour assurer une bonne reproductibilité des mesures. L'échantillon est ensuite refroidi à la température de l'azote liquide puis excité. Lorsque le remplissage des pièges est terminé, c'est-à-dire au bout de dix minutes dans notre cas, l'excitation est interrompue. Il suffit alors de réchauffer selon une loi linéaire en enregistrant, en fonction du temps, l'énergie lumineuse et la température.

c) Autres techniques

1) Microscopie à balayage

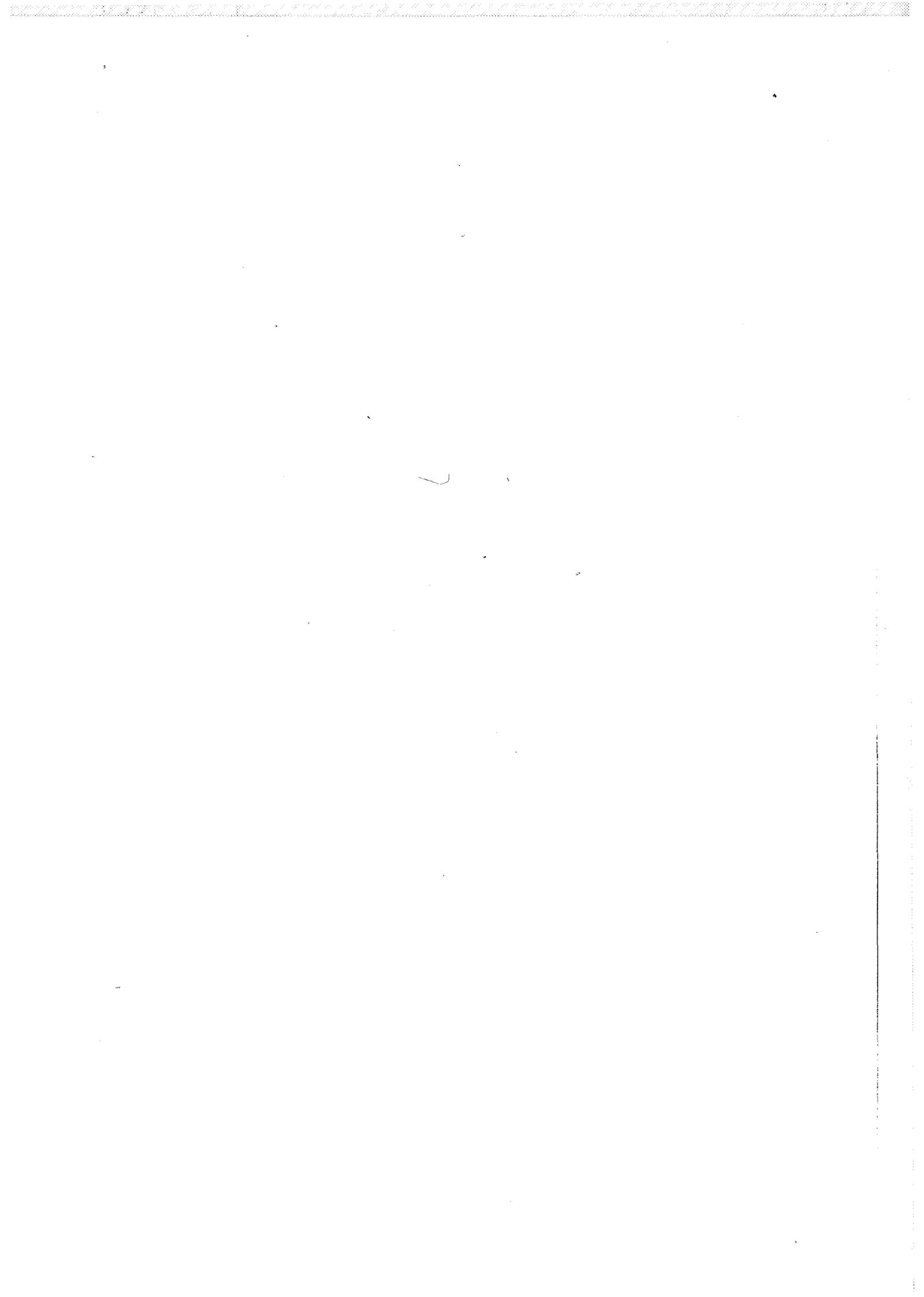
Les états de surface, la morphologie des échantillons sont examinés au moyen d'un appareil "CAMECA MEB 07".

2) Mesures des surfaces spécifiques

La méthode B.E.T. est utilisée avec de l'azote comme gaz adsorbant. Les mesures sont faites par un appareil automatique.

3) Conductimétrie

L'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par l'eau liquide est suivie, par mesure de la conductivité de la solution, à l'aide d'un conductimètre "TACUSSEL Type CD 75". Le rapport eau/solide est fixé à 100 et la température à 25°C.



- CHAPITRE III -

INFLUENCE DU MODE D'OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ SUR SON HYDRATATION

De nombreux travaux ont montré l'importance de la température (11) (31) et de la vapeur d'eau (44)(45)(46) lors de la déshydratation du gypse. Les conditions d'obtention de l'hémihydrate sont susceptibles de modifier son aptitude à l'hydratation par l'eau vapeur et par l'eau liquide (47).

A. HYDRATATION PAR LA VAPEUR D'EAU

1) Etude thermogravimétrique

Le sulfate de calcium dihydraté (10 mg) de granulométrie 20 μ est déshydraté à température et à pression de vapeur d'eau constantes. Puis la température du produit obtenu $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ ($\varepsilon \approx 0,15$) est abaissée à 22°C. La vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 18,5$ torrs) est introduite dans le réacteur. La variation de masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps (48).

Dans toutes les expériences, le rapport P/P_0 est toujours maintenu inférieur à 1, afin d'opérer en phase vapeur. P représente la pression dans le réacteur, P_0 la pression correspondant à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température de l'échantillon.

Ainsi, à une température de 22°C et une pression de vapeur d'eau de 18,5 torrs correspond un rapport P/P_0 de 0,93.

1.a) *Influence de la température de deshydratation*

Le sulfate de calcium dihydraté est décomposé sous vide dynamique à 90°C, 110°C et 130°C.

Dans les trois essais, les conditions de réhydratation sont identiques ($P/P_0 = 0,93$, $T = 22^\circ\text{C}$).

Une augmentation de la température de déshydratation a trois conséquences (Figure 5) :

- un gain initial d'eau moins important
- une augmentation de la durée du pseudo palier intermédiaire
- un ralentissement de la cinétique d'hydratation (2ème période de gain de masse).

La même évolution est observée lors de la déshydratation sous faibles pressions de **vapeur** d'eau.

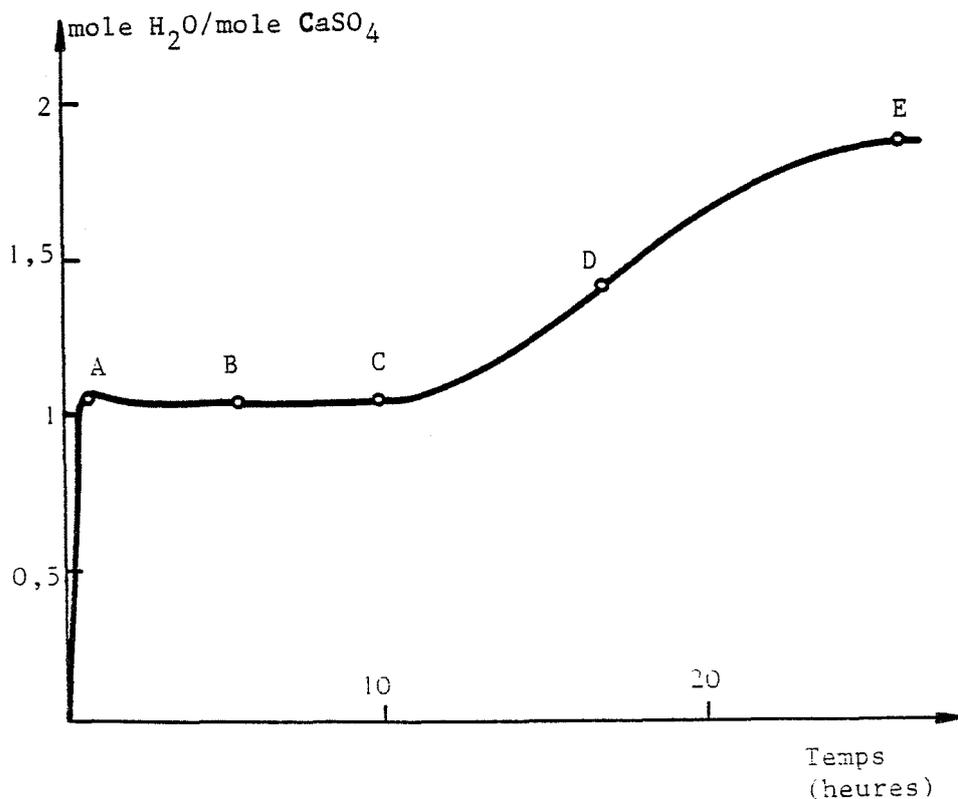
1.b) Influence de la pression de vapeur d'eau

La décomposition est effectuée sous pression de vapeur d'eau à température constante (130°C). Les courbes thermogravimétriques obtenues sont rassemblées sur la figure 6.

Il est possible d'inhiber l'hydratation de l'hémihydrate en phase vapeur. Pour cela, il suffit par exemple d'effectuer la déshydratation à 130°C sous une pression de vapeur d'eau de 5 torrs (courbe 4 de la figure 6). Ce résultat est important. Nous y ferons fréquemment allusion par la suite.

1.c) Traitement thermique en cours d'hydratation

Lorsque la réaction d'hydratation en phase vapeur est possible, la courbe d'avancement de la réaction présente toujours un palier intermédiaire (Figure 7).



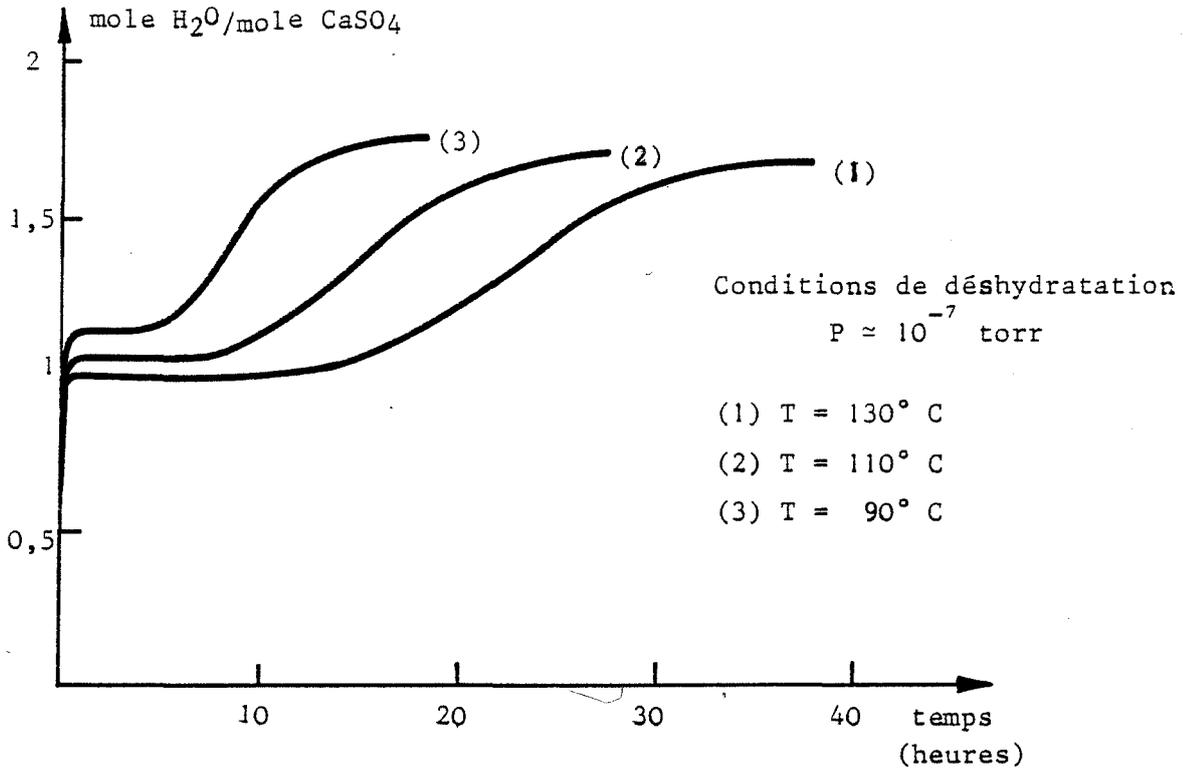


Figure 5

Hydratation de l'hémihydrate
Influence de la température de déshydratation

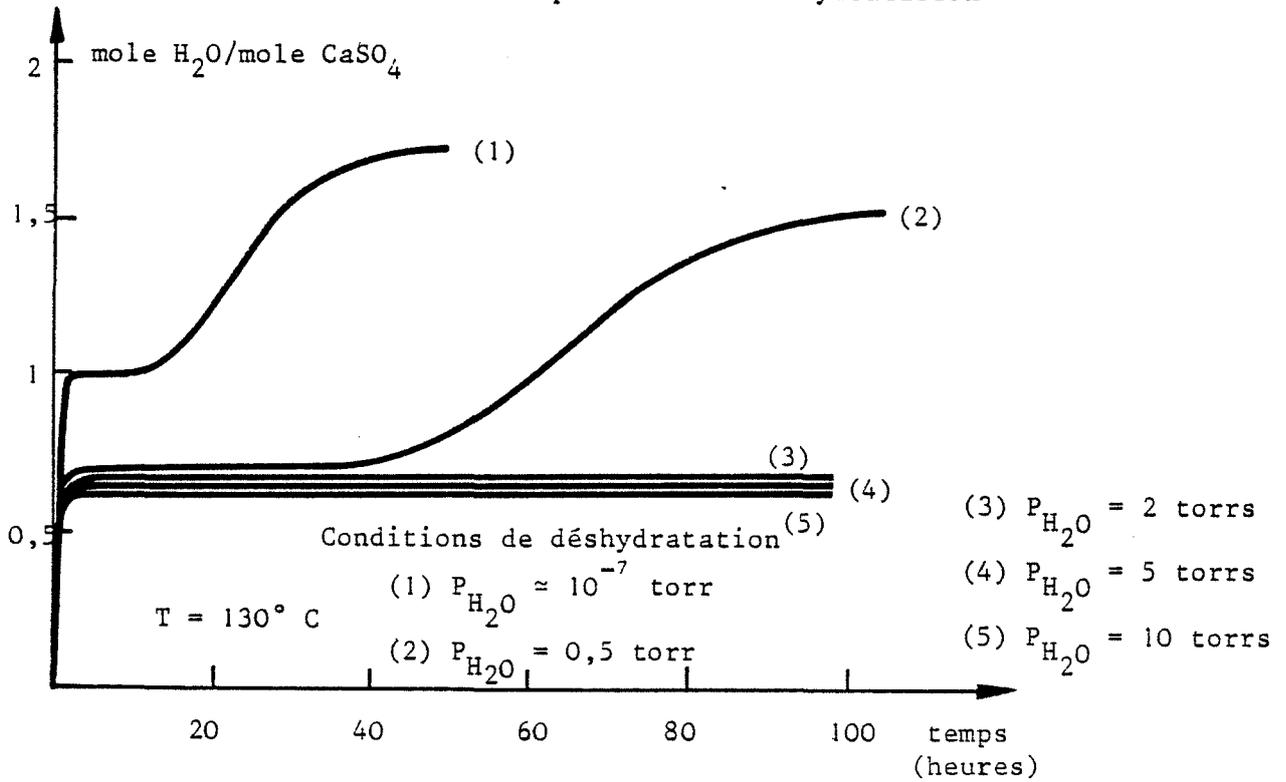


Figure 6

Influence de la pression de déshydratation

Un phénomène analogue a été constaté lors de la déshydratation de sels par M. LALLEMANT (49). Selon ce dernier, de tels phénomènes pourraient être dus à l'existence de transfert de masse ou de chaleur (pression de la phase gazeuse et température du solide évolutives).

La présence d'un système intermédiaire ne peut s'expliquer par des phénomènes physiques dans le cas de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté.

Examinons le diagramme de pression de vapeur d'eau-température représenté sur la figure 8 : la courbe (1) correspond à l'équilibre eau liquide \rightleftharpoons eau vapeur ; la courbe (2) donne la température d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté en fonction de la pression de vapeur d'eau, mais n'est pas une ligne d'équilibre (sa position dépend des conditions d'obtention de l'hémihydrate). Plaçons-nous par exemple au point A. Le gain de masse initial et rapide mis en évidence en thermogravimétrie a pour effet d'augmenter la température de l'échantillon (Réaction exothermique) et d'affaiblir localement la pression de vapeur d'eau. Globalement, les variables d'état P et T varient jusqu'au point A' situé dans le domaine de stabilité de l'hémihydrate. La réaction sera temporairement bloquée. Cela se traduira par la présence d'un palier jusqu'à rétablissement dans le temps des conditions initiales, c'est-à-dire jusqu'à annulation des gradients de température et de pression. La réaction, plus lente ensuite, se fera sans retour au point A'.

Une telle interprétation ne peut rendre compte de l'expérience suivante :

Un traitement thermique, à 90°C sous vide, du produit formé en C, suivi d'une nouvelle introduction de vapeur d'eau dans les mêmes conditions ($P_{\text{v}} = 0,93$, $T = 22^\circ\text{C}$) bloque la réaction d'hydratation (Fig. 9a). Par contre, une ^P expérience analogue réalisée en maintenant la température de l'échantillon constante (sous vide à 22°C) ne modifie pas la cinétique d'hydratation (Fig. 9b)

S'il s'établissait des gradients de pression de vapeur d'eau et de température lors de l'hydratation de l'échantillon initial, ceux-ci devraient aussi intervenir lors de l'hydratation de l'échantillon après traitement au point C.

Une déshydratation au point C ne devrait pas modifier l'allure classique de la courbe de réhydratation, et surtout pas provoquer la disparition du

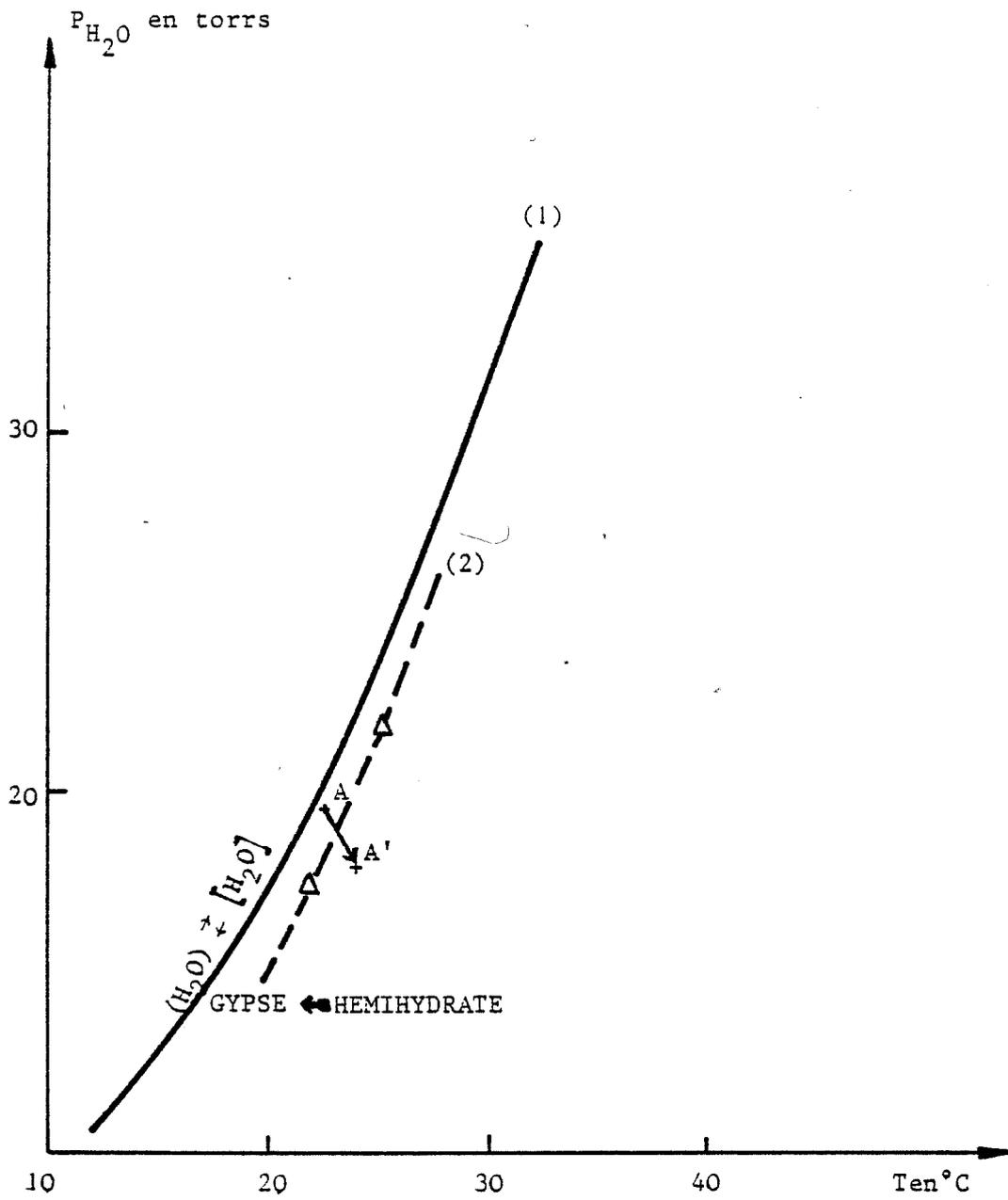


Figure 8 - Diagramme Pression-Température.

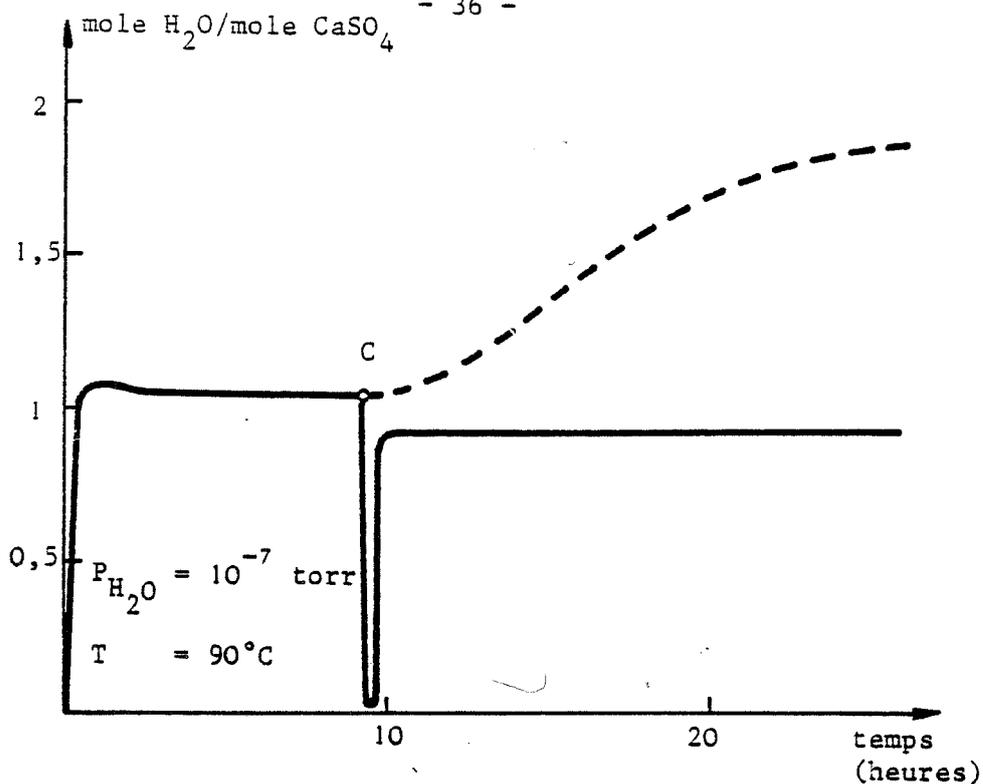


Fig. 9a.

Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté
Influence du traitement thermique (10^{-7} torr, 90°C)

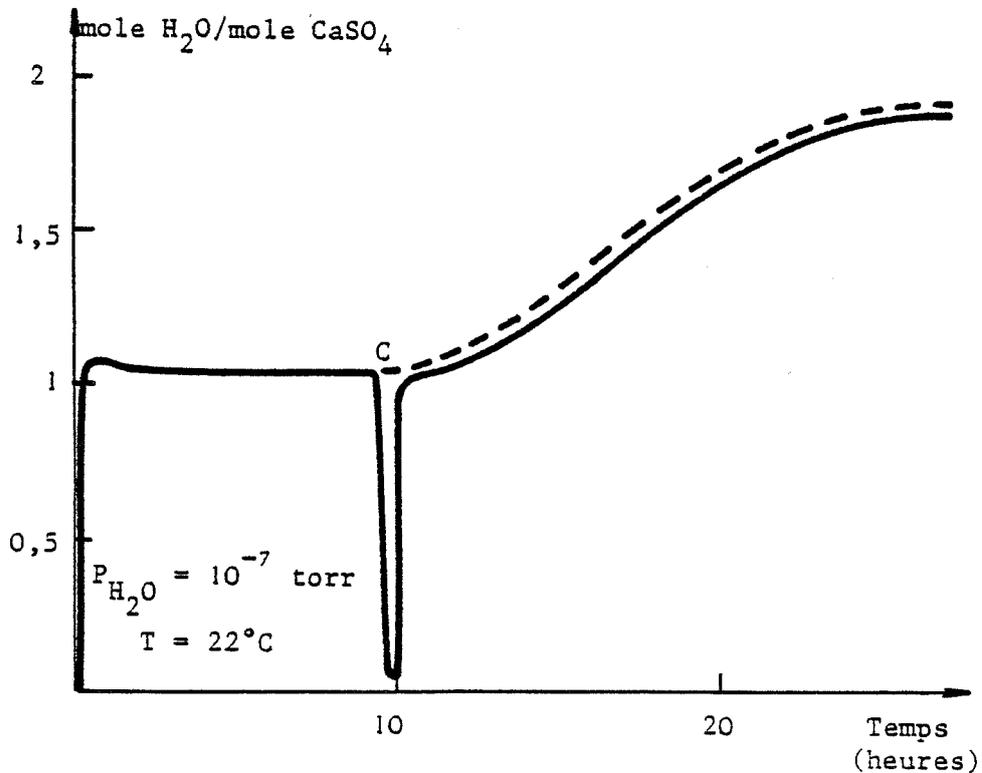


Fig. 9b.

Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté
Influence du traitement thermique (10^{-7} torr, 22°C)

palier intermédiaire.

Il y a donc bien évolution du système solide-gaz au cours du palier (47)

Remarque :

Le palier intermédiaire n'est pas rigoureusement horizontal.
Pour certaines valeurs du rapport $\frac{P}{P_0}$, nous observons une légère perte de masse de l'échantillon (Fig. 9a et 9b)

1.d) Degré d'avancement de la réaction

Lors de l'étude cinétique de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau, nous constatons que le degré d'avancement de la réaction n'atteint jamais l'unité et que la vitesse de la réaction dépend des conditions de préparation.

Les courbes thermogravimétriques montrent que l'hydratation de l'échantillon initial est incomplète même pour des valeurs élevées du rapport $\frac{P}{P_0}$.

Ce phénomène, assez fréquent, peut avoir deux origines :

- les cristaux d'hémihydrate s'entourent d'une couche protectrice de dihydrate bloquant l'hydratation.
- certains cristaux ne peuvent pas s'hydrater.

Cette seconde hypothèse nous apparaît comme la plus raisonnable. En effet, l'hémihydrate obtenu sous faible pression de vapeur d'eau ne peut pas s'hydrater en phase vapeur.

Lors d'une déshydratation rapide du sulfate de calcium dihydraté, il peut s'établir un gradient de pression de vapeur d'eau à l'intérieur de la couche d'échantillon, dû à la diffusion intergranulaire. On peut donc envisager que les cristaux d'hémihydrate n'ont pas été tous obtenus dans les mêmes conditions de pression d'où une répartition dans l'aptitude des cristaux à la réhydratation.

Certains résultats expérimentaux confirment notre hypothèse :

- une déshydratation lente conduit à un taux de réhydratation plus important (le gradient de pression à l'intérieur de la couche est alors plus faible). L'augmentation de la masse d'échantillon ou de l'épaisseur de la

couche provoque le même effet (50).

- une déshydratation en présence d'une atmosphère inerte (argon) bloque l'hydratation ultérieure de l'échantillon (la diffusion est gênée d'où une augmentation de gradient de pression de vapeur d'eau).

- plusieurs cycles de déshydratation-réhydratation diminuent le taux d'hydratation. A chaque déshydratation, la présence d'un gradient de pression de vapeur d'eau se traduit par une augmentation du nombre de cristaux inaptes à la réhydratation en phase vapeur.

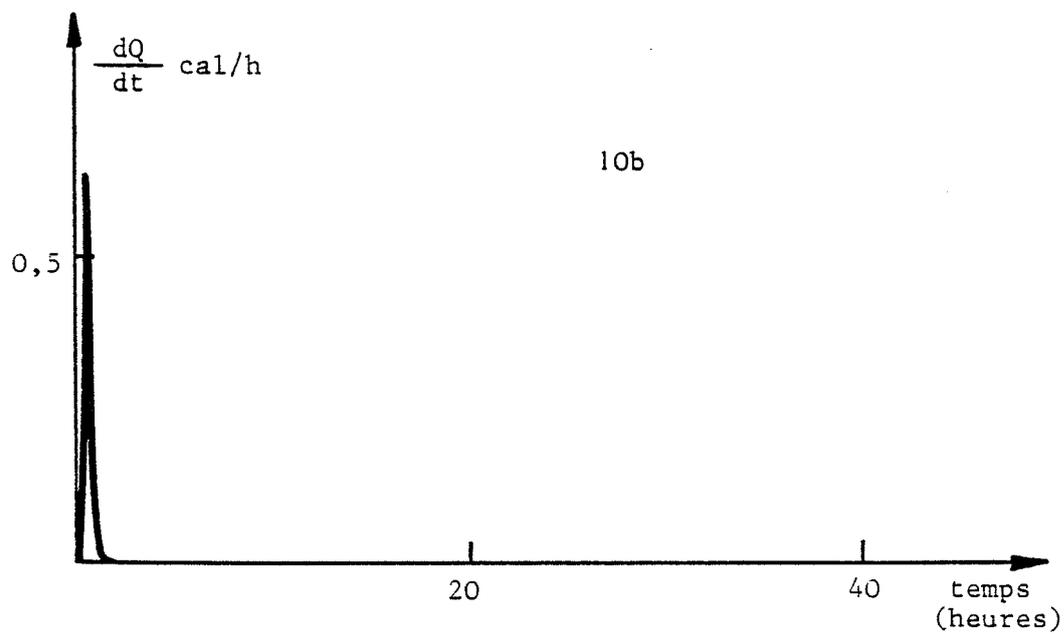
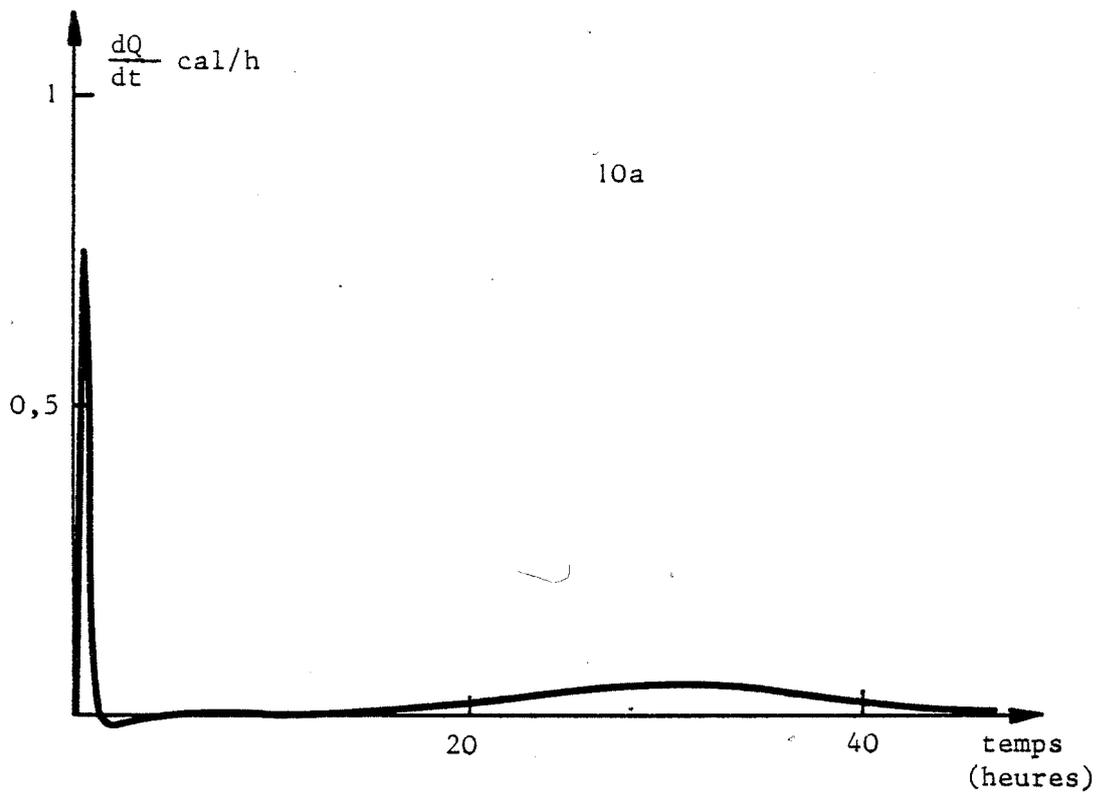
2) Etude calorimétrique

Les expériences effectuées en microcalorimétrie dans des conditions identiques corroborent les résultats obtenus en thermogravimétrie (Fig. 10).

En particulier l'examen de la courbe d'hydratation de l'hémihydrate obtenu sous vide montre que la légère perte de masse le long du palier, observée en analyse thermogravimétrique, s'accompagne d'un effet endothermique. Il pourrait s'agir d'une désorption d'eau.

3) Etude par spectrométrie infra-rouge

Les spectres infra-rouge obtenus sont représentés sur la figure 11. Le composé résultant du premier stade de l'hydratation (point A, Fig. 7) est caractéristique de l'hémihydrate. L'intensité de la bande à 3400 cm^{-1} , caractéristique de l'eau polymérisée, augmente.



HYDRATATION DE L'HEMIHYDRATE
MICROCALORIMETRIE

Conditions de déshydratation

Fig. 10a 130°C $P_{H_2O} = 10^{-7}$ torr
10b 130°C $P_{H_2O} = 5$ torrs

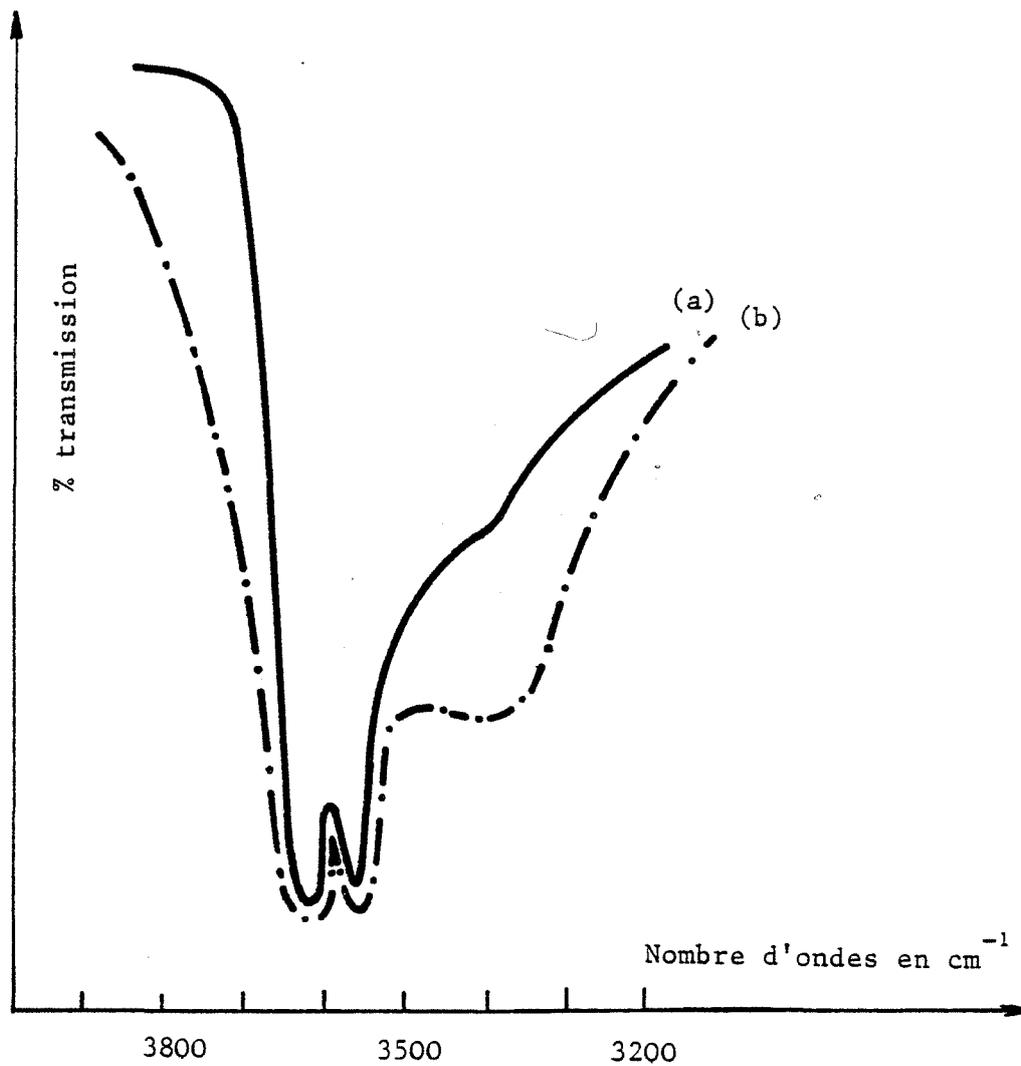


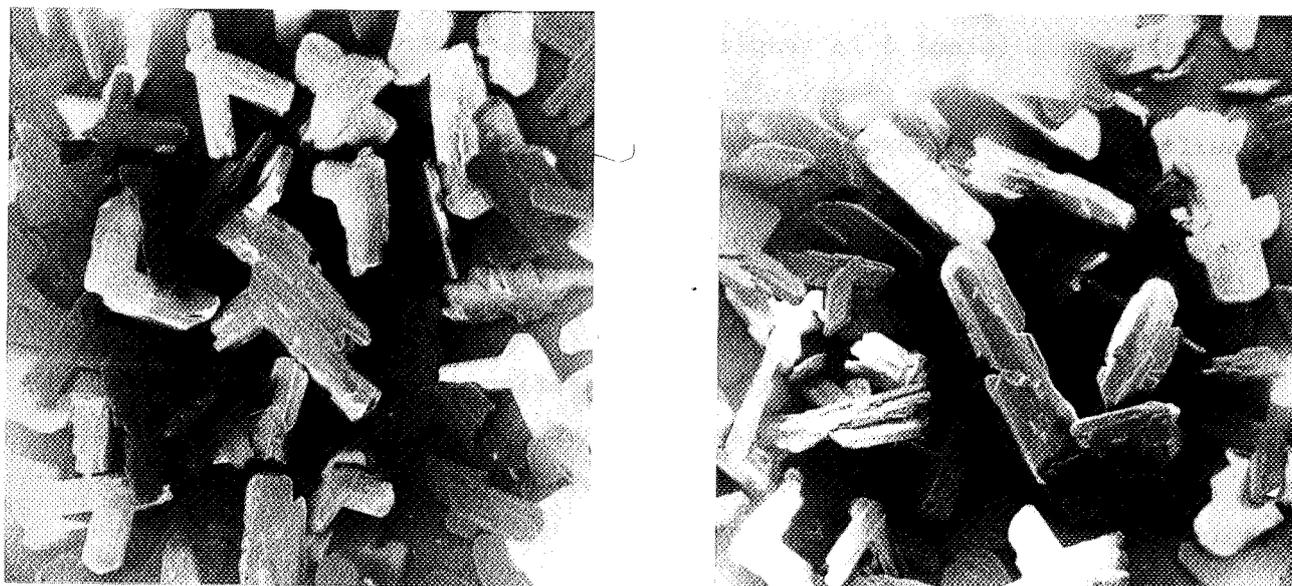
Figure 11 - Spectres infra-rouge

(a) $\text{CaSO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

(b) $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{ H}_2\text{O}$ ($\epsilon > 0,5$; point A)

4) Examen par microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope à balayage des échantillons hydratés par la vapeur d'eau montre que la taille des cristaux n'est pas modifiée après hydratation (Fig. 12). De plus, les particules restent isolées. Elles réagissent donc indépendamment les unes des autres.



(a)

300μ

Fig. 12

(b)

300 μ

Sulfate de calcium hémihydraté préparé sous vide
(granulométrie supérieure à 100 μ)

a) avant hydratation

b) après hydratation par la vapeur d'eau.

DISCUSSION

Nous venons de montrer qu'il est possible d'hydrater le sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau et de suivre l'avancement de la réaction au moyen de l'analyse thermogravimétrique. Toutefois, à une température donnée, la formation du dihydrate n'a lieu que si la pression de vapeur d'eau est supérieure à une certaine valeur P_{eq} (Fig. 13a). P_{eq} désigne donc la pression à laquelle l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté n'est plus thermodynamiquement possible. Ainsi, expérimentalement, nous déterminons qu'à 22°C, cette pression d'équilibre est de 17,7 torrs.

Ce comportement présente certaines analogies avec l'action de l'hydrogène sur les métaux (51), en particulier sur le palladium (52). Le palladium est capable de dissoudre de fortes quantités d'hydrogène. Il se forme tout d'abord une solution solide d'insertion, laquelle répond à la formule brute $\text{Pd}, \epsilon\text{H}$ avec $\epsilon = 0,025$ sous une pression d'hydrogène de 27 torrs à 50°C . Au-delà de cette teneur, il se forme une nouvelle phase, lacunaire en hydrogène, qui tend vers la composition $\text{Pd}/\text{H} = 1$ (Fig. 13b).

Une autre similitude peut être établie, en examinant l'hydratation du sulfate de cuivre anhydre (blanc). Ce composé se transforme en sulfate de cuivre pentahydraté (bleu) à la température ordinaire avec la vapeur d'eau contenue dans l'air. Cette réaction avec la vapeur d'eau est extrêmement sensible et le sulfate de cuivre anhydre est un réactif qui permet de déceler des traces d'eau. Il ne peut y avoir dissolution puis recristallisation, en effet, le sulfate de cuivre anhydre est moins soluble que le sulfate de cuivre pentahydraté (53).

Lors de l'étude cinétique de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté nous constatons que le degré d'avancement de la réaction n'atteint jamais l'unité et que la vitesse de la réaction dépend des conditions de préparation.

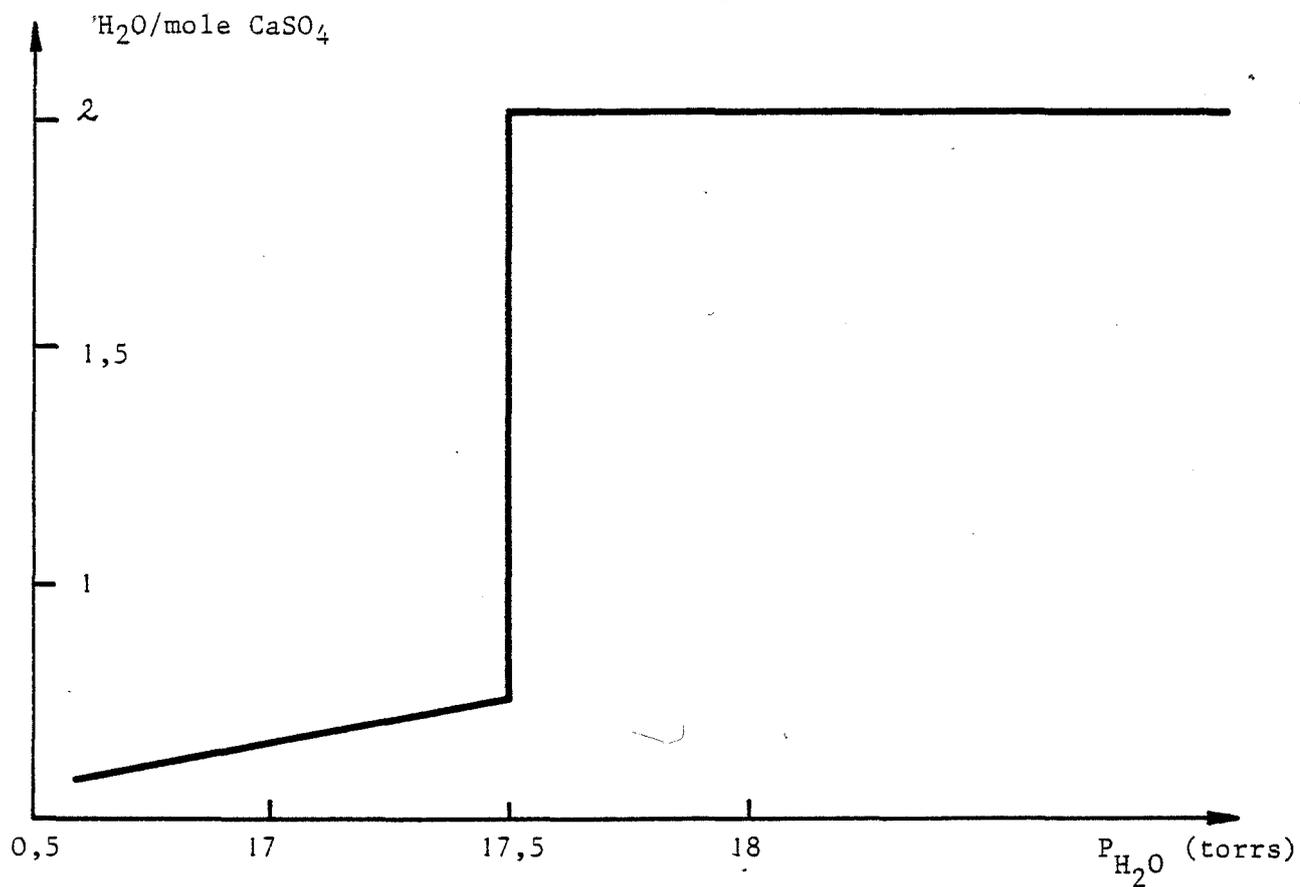


Fig. 13 a - Isotherme $CaSO_4 - H_2O$ vapeur - $22^\circ C$

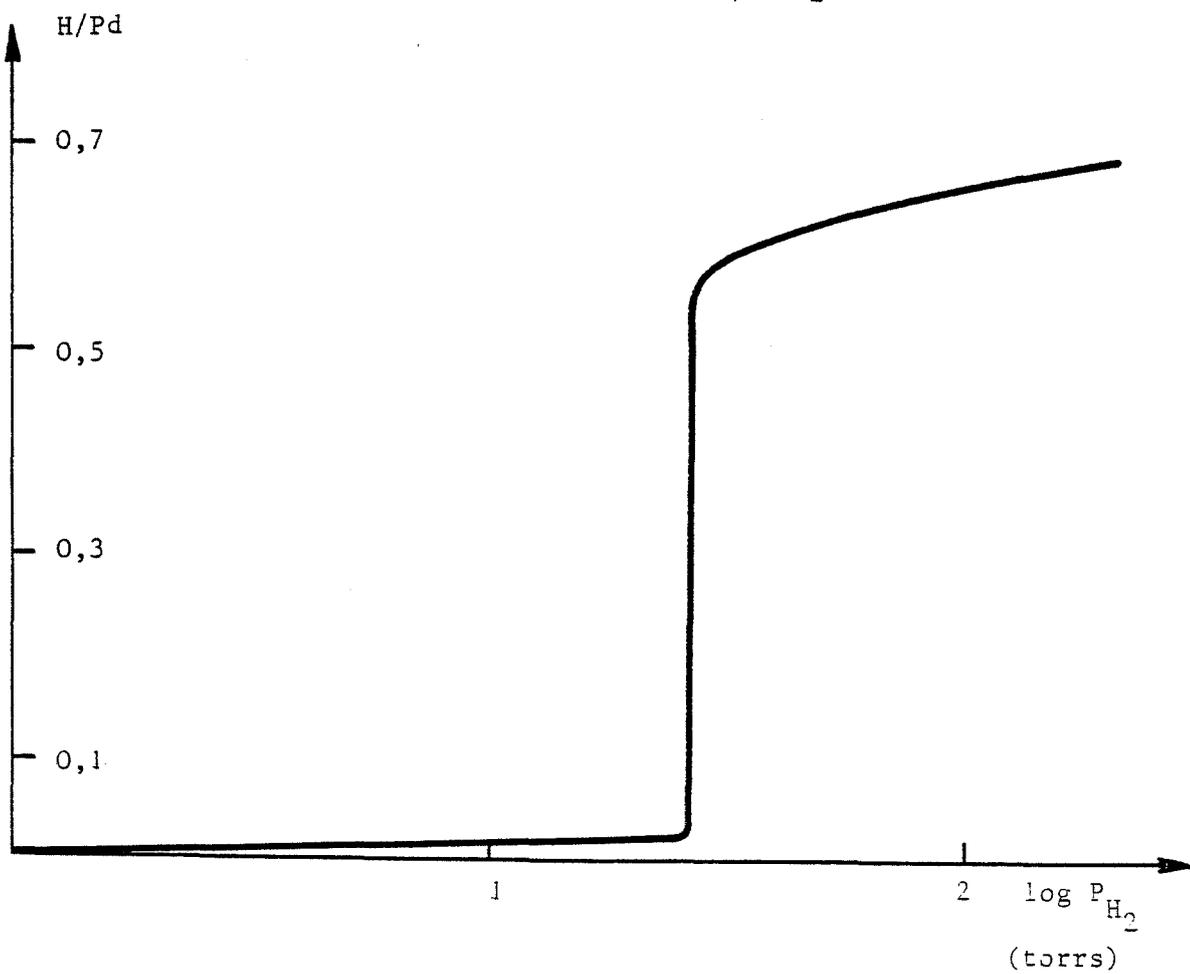


Fig. 13 b - Isotherme $Pd - H_2$ d'après (52) $50^\circ C$

B. HYDRATATION PAR L'EAU LIQUIDE

La microscopie à balayage (30), la calorimétrie isotherme (54)(55) ou adiabatique (56)(57), les dosages chimiques (58) sont les techniques les plus utilisées pour étudier le mécanisme d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par l'eau liquide. En particulier, les thermogrammes obtenus en calorimétrie permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur la cinétique globale de la réaction (59). La plupart des auteurs présentent des courbes identiques à celles représentées sur les figures 14a et 14b.

Ainsi, en calorimétrie isotherme (Figure 14a), il est possible de distinguer deux étapes. Le premier pic, appelé "pic de mouillage" apparaît dès que la poudre est mise au contact de l'eau. Il est suivi d'une période d'induction ou "période dormante" au cours de laquelle aucun dégagement de chaleur n'est décelé. L'hydratation commence ensuite. Le flux thermique qui l'accompagne se traduit par la présence d'un second pic sur le thermogramme.

En calorimétrie adiabatique, la prise du plâtre fait apparaître l'élévation de température correspondant à la chaleur de mouillage, suivie d'une période d'induction pendant laquelle la température reste constante. La seconde montée en température correspond à la cristallisation du gypse.

Afin de progresser dans la compréhension du mécanisme d'hydratation en phase liquide, il convient d'exploiter les résultats originaux obtenus lors de l'étude de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau. La calorimétrie isotherme nous permet de déterminer l'influence du mode de préparation de l'hémihydrate sur son hydratation par l'eau liquide.

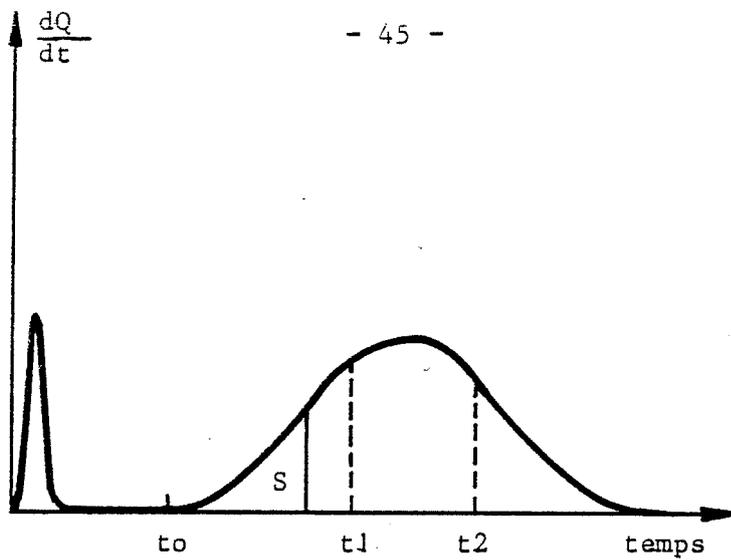


Figure 14a. Courbe d'hydratation d'un plâtre enregistré au microcalorimètre CALVET (d'après MAGNAN (54))

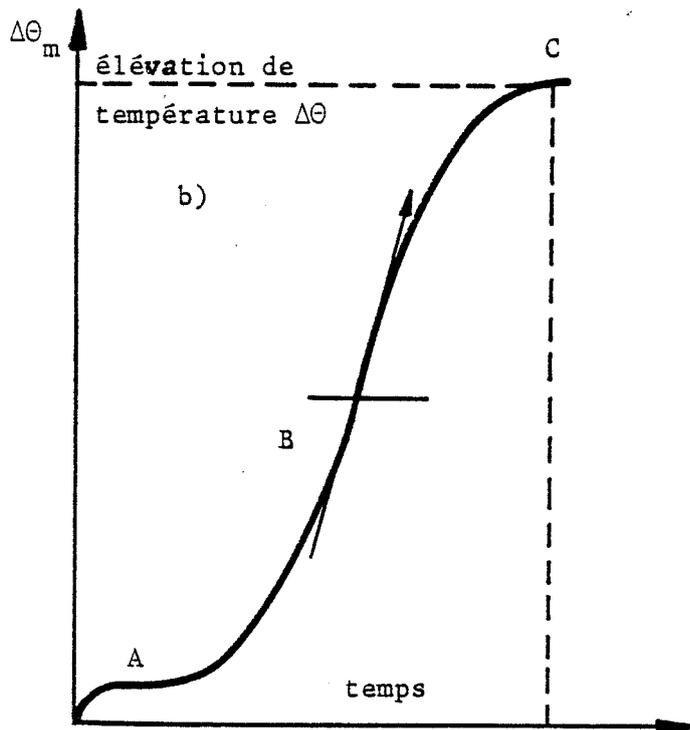


Figure 14b. Courbe d'élévation de température enregistrée au cours de l'hydratation d'un plâtre en calorimétrie adiabatique (d'après JEANDOT (30))

1) Etude calorimétrique

1.a) Influence de la température de déshydratation

Une augmentation de la température de cuisson du gypse, à pression de vapeur d'eau constante a pour conséquence (Figure 15) :

- une augmentation de la durée de la période d'induction
- un ralentissement de la vitesse d'hydratation.

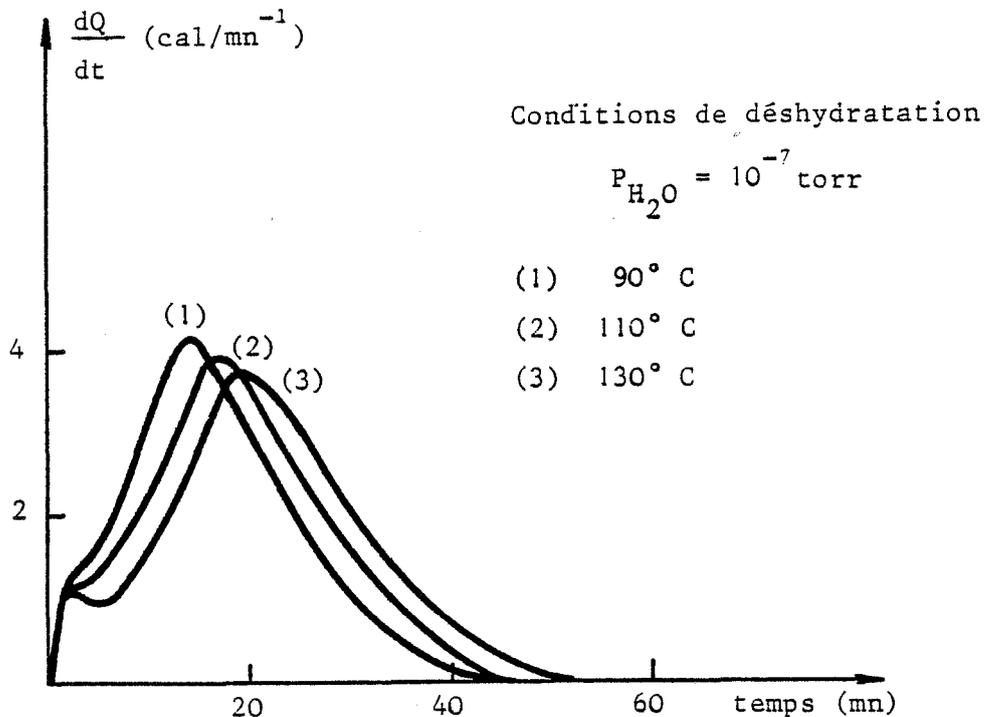


Figure 15 - Hydratation par l'eau liquide

(E/P = 1 ; T = 25°C)

Influence de la température de deshydratation

1.b) Influence de la pression de vapeur d'eau

Les thermogrammes obtenus sont rassemblés sur la figure 16. La durée de la période d'induction, la vitesse d'hydratation évoluent de façon monotone en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une décomposition effectuée à 130°C.

Remarque :

Dans tous les cas, la chaleur d'hydratation est voisine de 4000 cal/mole de sulfate. Elle est donc conforme à la valeur adoptée pour les calculs thermodynamiques (25) (27).

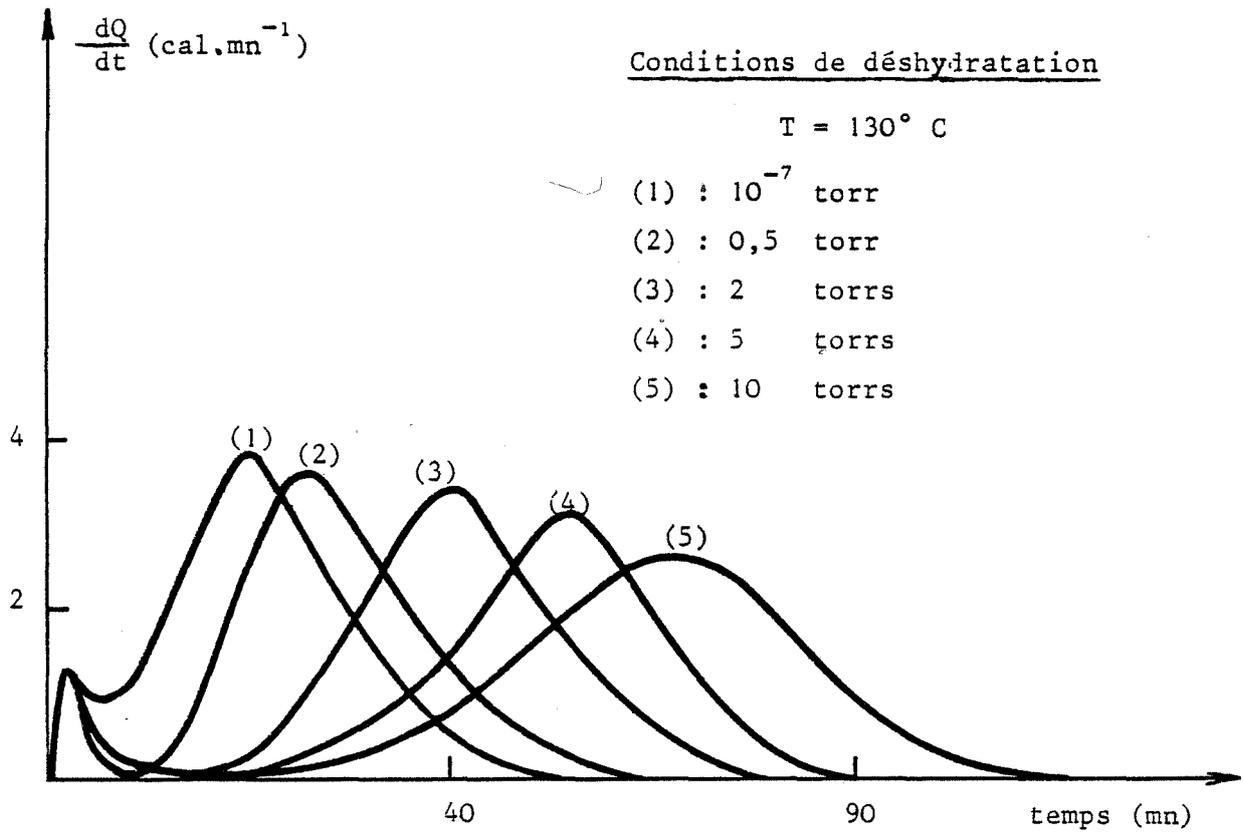
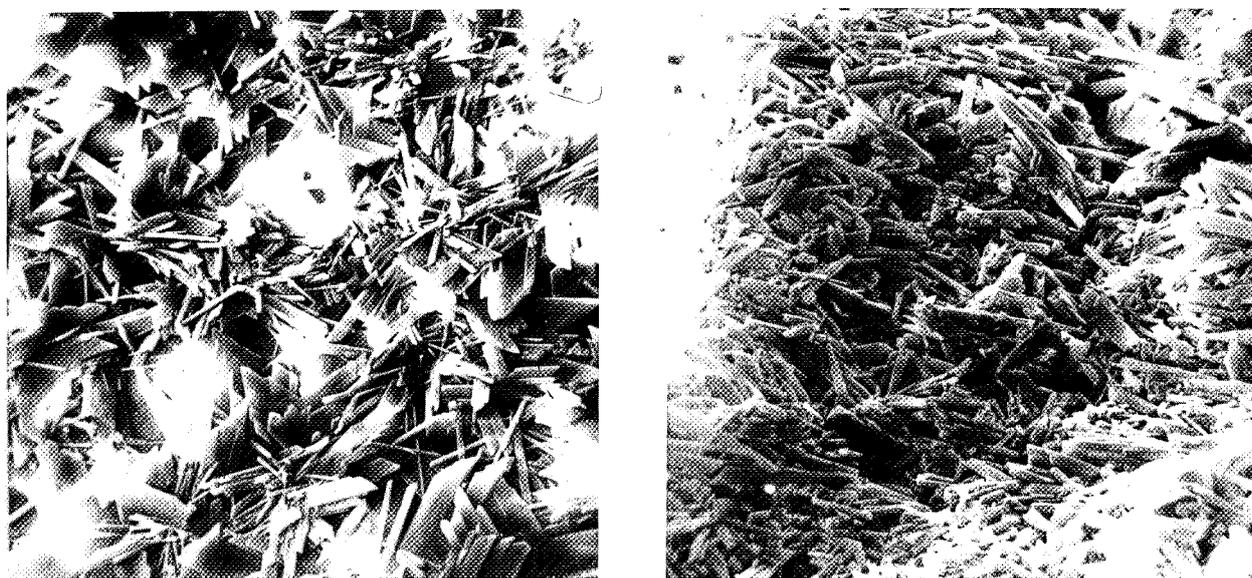


Fig. 16 - Hydratation par l'eau liquide (E/P = 1 ; T = 25°C)
Influence de la pression de vapeur d'eau.

2) Examen par microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent une nette modification de la morphologie des cristaux selon qu'ils aient été obtenus par hydratation du sulfate de calcium hémihydraté préparé sous vide ou sous pression de vapeur d'eau. De plus, contrairement à l'hydratation par la vapeur d'eau, nous notons que les cristaux sont enchevêtrés et que leur taille est sensiblement différente de celle des cristaux du produit initial (Fig. 17)



(a)

30 μ

Fig. 17

(b)

30 μ

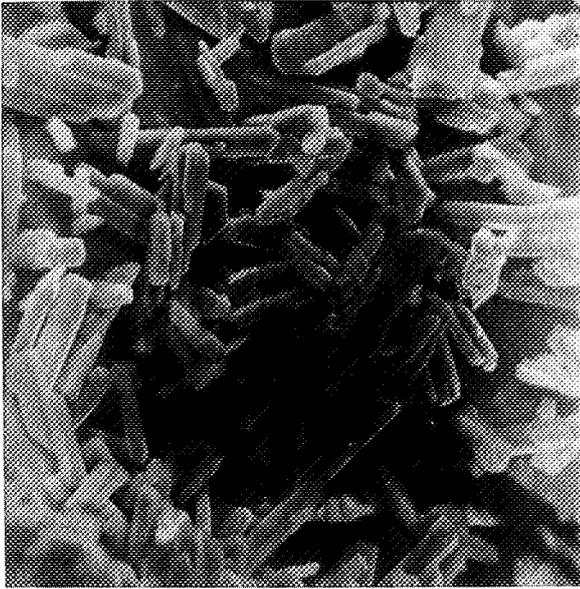
Gypse obtenu après hydratation par l'eau liquide

a) du sulfate de calcium hémihydraté préparé sous vide

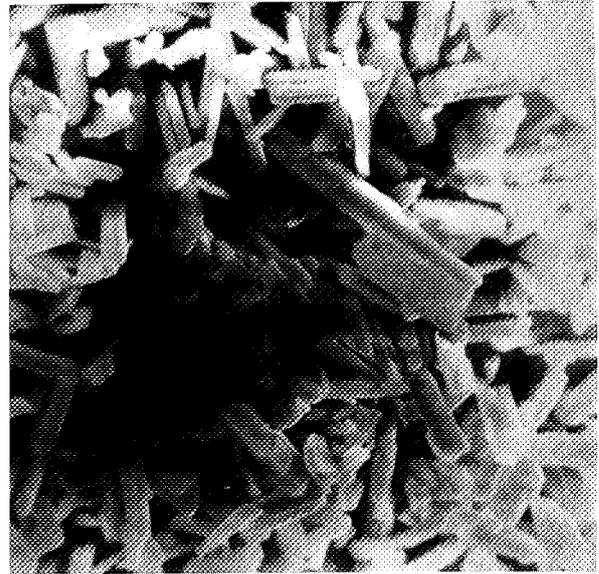
b) du sulfate de calcium hémihydraté préparé sous pression de vapeur d'eau (10 torrs).

3) Conclusion

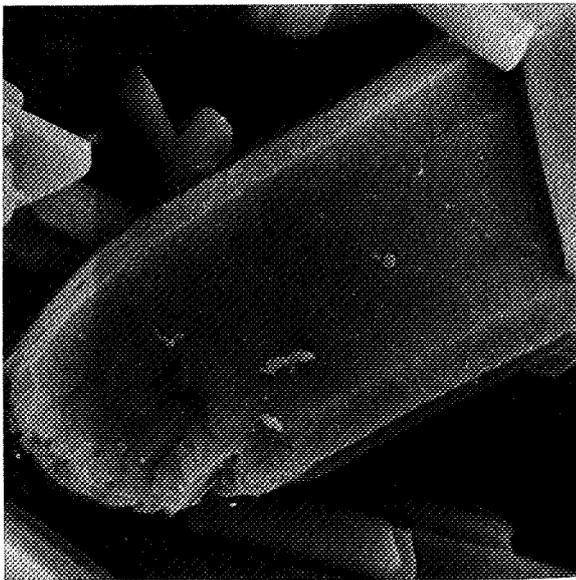
Les courbes cinétiques isothermes de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté sont obtenues soit par thermogravimétrie pour l'hydratation par la vapeur d'eau, soit par microcalorimétrie pour l'hydratation par l'eau liquide. Les conditions de cuisson du gypse modifient la réactivité du produit obtenu. Ainsi, seul le gypse déshydraté sous vide ou sous de très faibles pressions de vapeur d'eau est susceptible de se réhydrater en phase vapeur. L'influence du mode d'obtention du sulfate de calcium hémihydraté sur sa réhydratation est désormais bien précisée.



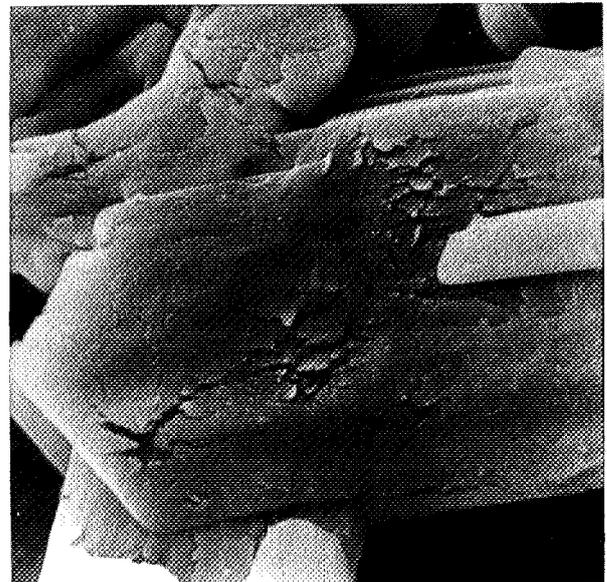
(a) 30μ



(b) 30μ



(c) 10μ



(d) 10μ

Figure 18

- a) Gypse
- b) Sulfate de calcium
- c) Gypse déshydraté sous vide
- d) Gypse déshydraté sous pression de vapeur d'eau.



- CHAPITRE IV -

INFLUENCE DU MODE D'OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM HÉMIHYDRATÉ SUR SES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET TEXTURALES

L'emploi de méthodes thermiques d'analyse nous permet de déterminer la réactivité du sulfate de calcium hémihydraté vis-à-vis de l'eau. Il est désormais indispensable d'aborder une étude structurale et texturale pour préciser les caractéristiques du solide initial.

1) Mesure des surfaces spécifiques

Les aires spécifiques des échantillons sont mesurées par la méthode B.E.T. par adsorption d'azote. Quel que soit son mode d'obtention, le sulfate de calcium hémihydraté a une surface spécifique voisine de $14 \text{ m}^2/\text{g}$.

2) Etude par microscopie électronique à balayage

L'examen au microscope électronique à balayage (44) montre qu'il n'y a pas de différence appréciable entre la dimension des cristaux de sulfate de calcium dihydraté et celle des cristaux de son produit de décomposition. Par contre, la surface de l'hémihydrate est craquelée lorsqu'il a été obtenu sous pression de vapeur d'eau (Figure 18). H.G. WIEDE MANN et G.BAYER (60) ont observé un phénomène analogue.

3) Etude par spectrométrie infra-rouge

Lorsque la déshydratation du gypse est réalisée sous une pression de vapeur d'eau inférieure ou égale à 10 torrs et à une température de 130°C , les spectres d'adsorption infra-rouge des composés obtenus sont identiques.

4) *Etude radiocristallographique*

Les clichés de poudre sont effectués sous air à 25°C ($\epsilon = 0,5$). Adoptons l'indexation utilisée par GUILHOT (61). La comparaison des diagrammes du composé déshydraté sous vide et de celui déshydraté sous pression de vapeur d'eau montre une évolution qui se manifeste de deux manières (Figure 19)

- 1) Une augmentation de l'intensité des raies 102, 212, 302
- 2) Une diminution de la raie 110.

Ce résultat peut s'expliquer soit par une orientation préférentielle des cristaux lors du pastillage de la poudre, soit par un déplacement de certains atomes. Si la première hypothèse est correcte, toutes les raies correspondant à des plans cristallographiques parallèles à la direction de l'orientation préférentielle doivent s'intensifier. Inversement, les raies provenant de plans inclinés sur cette direction doivent s'atténuer. Ce sont les raies d'indice $l = 2$ qui présentent des intensités renforcées sur le diagramme du composé déshydraté sous pression. Par contre, une raie telle que 110 (l faible = 0) est fortement atténuée.

En ce qui concerne la seconde hypothèse, le calcul des facteurs de structure doit permettre de déceler les éventuels déplacements atomiques et de préciser la nature des défauts. Or, l'étude bibliographique fait apparaître de nombreux courants de pensée au sujet de la structure du sulfate de calcium hémihydraté (62). Cette suggestion ne peut être réalisée dans le cadre de ce travail, car elle nécessite préalablement une détermination délicate de structure.

Devant l'incertitude de ce résultat expérimental, nous avons dû faire appel à d'autres techniques pour caractériser le solide initial.

5) *Etude par thermoluminescence*

L'analyse chimique classique ne permet pas de différencier les composés obtenus à partir d'un même gypse sous différentes conditions. Leur réactivité peut être liée à leur teneur en défauts structuraux. La thermoluminescence étant un moyen efficace de détection des défauts dans le silicate tricalcique (63) (64) il nous paraît intéressant d'utiliser cette technique.

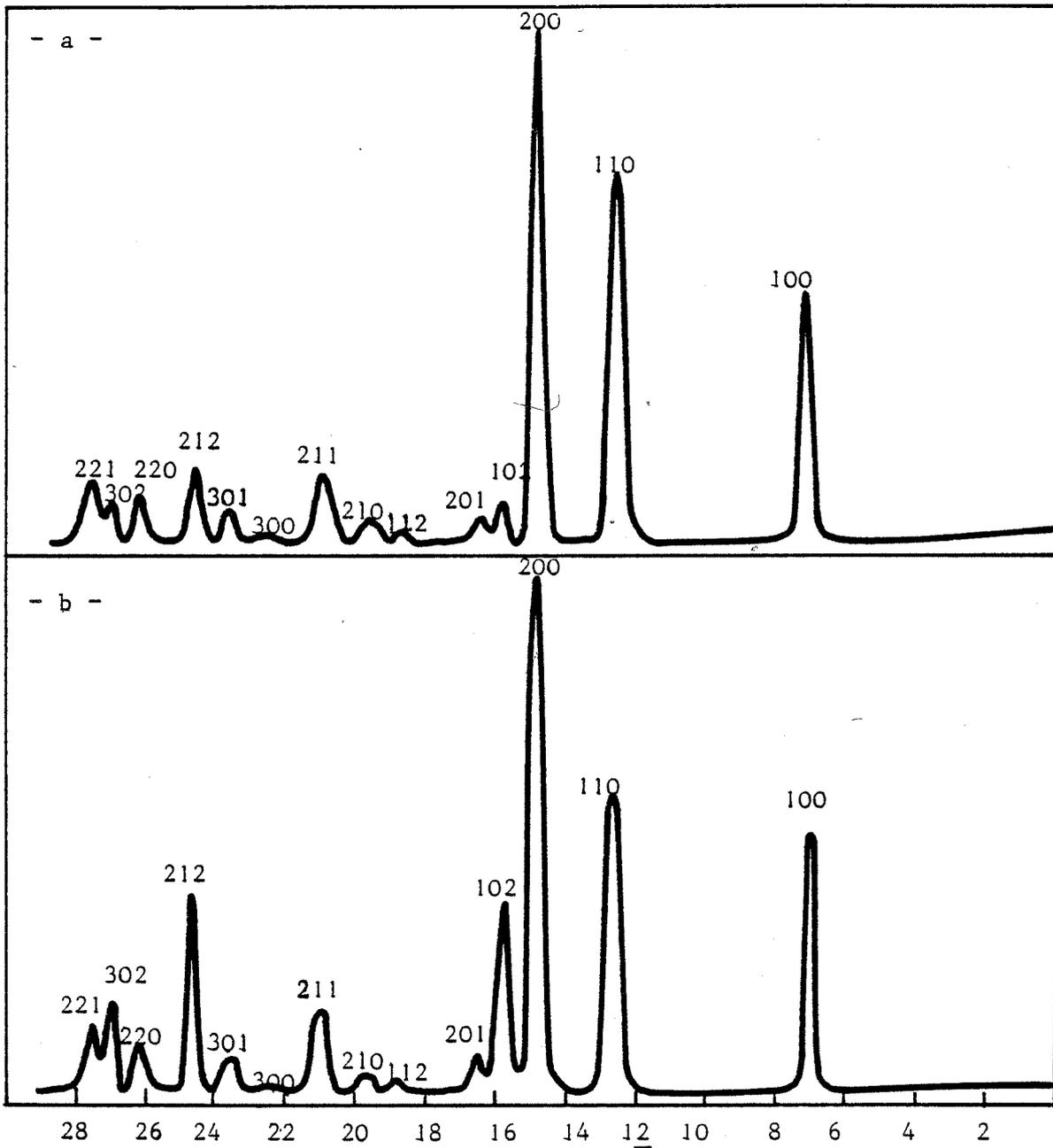


Figure 19

- a) Diffractogramme du composé déshydraté sous vide
- b) Diffractogramme du composé déshydraté sous $P_{H_2O} = 10$ torrs.

Les échantillons sont irradiés par un rayonnement ultra-violet pendant 10 minutes à environ -180°C puis soumis à une montée de température linéaire jusqu'à 400°C sous vide dynamique ($P \approx 10^{-5}$ torr).

L'observation de la lumière émise en fonction de la température montre l'existence d'un pic aux environs de -100°C . Le sulfate de calcium hémihydraté présente donc une thermoluminescence artificielle. Soumis au même traitement, le gypse n'émet aucun rayonnement lumineux.

La température et la pression de vapeur d'eau lors de la cuisson du gypse, influent sur la surface du pic de thermoluminescence (figures 20 et 21). Ces paramètres fixent donc la concentration en défauts de l'hémihydrate .

Ainsi, une diminution de la température ou de la pression de vapeur d'eau entraîne une augmentation du nombre de pièges.

Détermination des paramètres des pièges

Les paramètres caractéristiques des pièges peuvent être calculés à partir de nombreuses méthodes (38)(39)(40). Le formalisme de RANDALL et WILKINS (41) est cependant le plus utilisé. Expérimentalement, l'échantillon est chauffé selon une loi linéaire de montée en température (β). La température T_m du maximum d'émission lumineuse est repérée dans chaque cas.

Ce modèle implique que la courbe $\text{Log } \frac{\beta}{T_m^2} = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$ soit une droite.

Afin d'obtenir le maximum de précision, l'hémihydrate préparé sous vide est choisi en raison de la forte intensité de son pic de thermoluminescence.

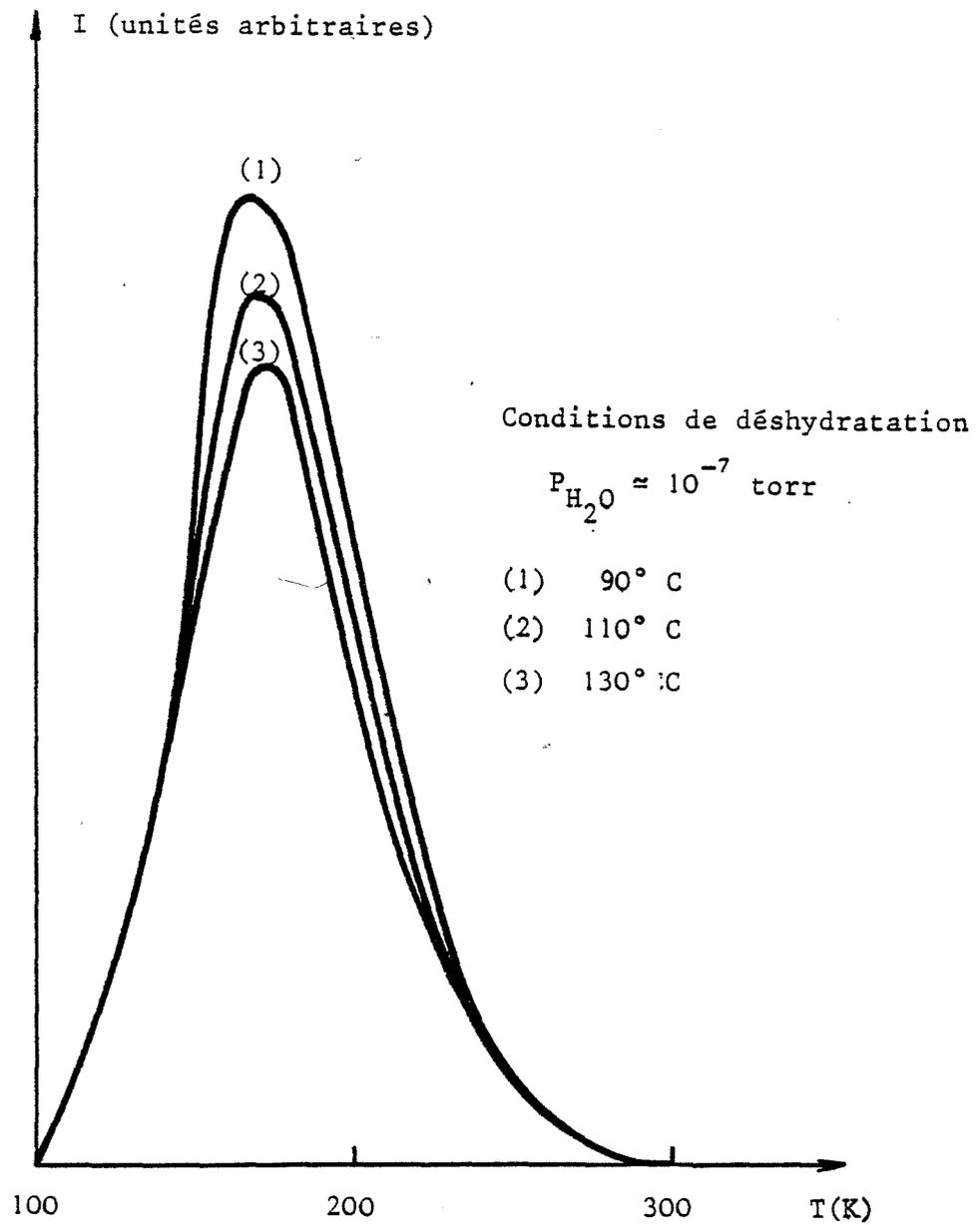


Figure 20 - Thermoluminescence

- Influence de la température
- Longueur d'onde d'excitation : 2537 Å
- Programmation de température : 2,8°C/s

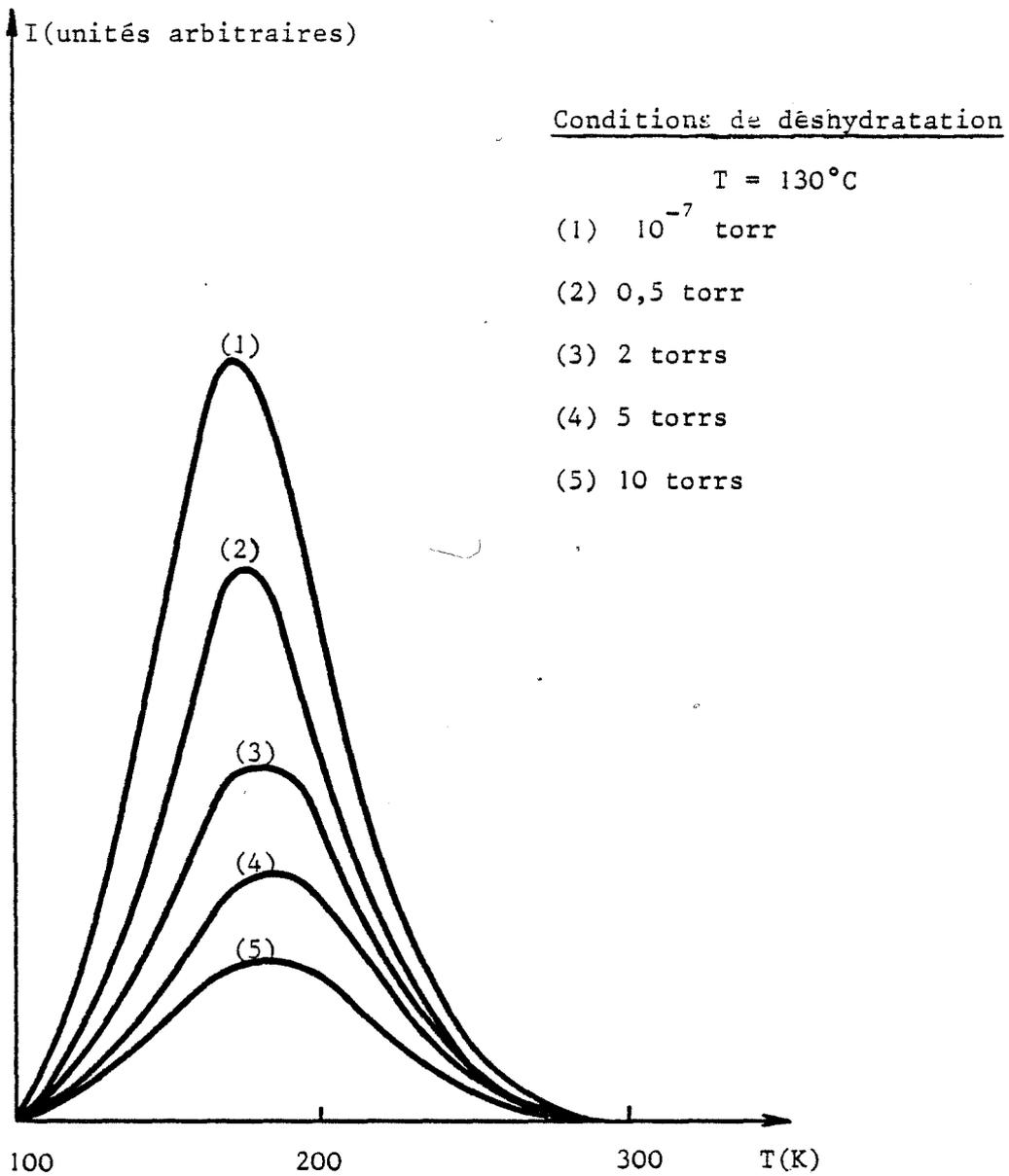


Figure 21 - Thermoluminescence

- Influence de la pression de vapeur d'eau
- Longueur d'onde d'excitation : 2537 Å
- Programmation de température : $2,8^{\circ}\text{C/s}$

Le tableau 2 rassemble les valeurs numériques obtenues.

T (°K)	$\frac{1}{T}(10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1})$	$\beta(^\circ\text{K}/\text{sec})$	$\text{Ln } \beta/T^2$
159	6,289	0,7	- 10,494
162	6,173	0,9	- 10,280
164	6,097	1,2	- 10,017
169	5,917	2,2	- 9,417
172	5,813	2,8	- 9,254

TABLEAU 2

La droite obtenue en coordonnée de RANDALL et WILKINS (Figure 22) permet de calculer E (profondeur de piège), s (facteur de fréquence) et p (probabilité de sortie à 20°C).

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$E = 0,22 \text{ eV}$$

$$s = 9,12 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

$$p(20^\circ\text{C}) = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Nous n'avons pas décelé de modification sensible des caractéristiques du piège selon le mode de préparation du sulfate de calcium hémihydraté. Les différents traitements thermiques du gypse ont donc principalement pour effet de faire varier le nombre d'électrons piégés.

DISCUSSION

L'étude thermogravimétrique met en évidence l'évolution monotone des paramètres cinétiques de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau en fonction des variables température d'une part et pression de vapeur d'eau d'autre part, caractéristiques de son mode d'obtention.

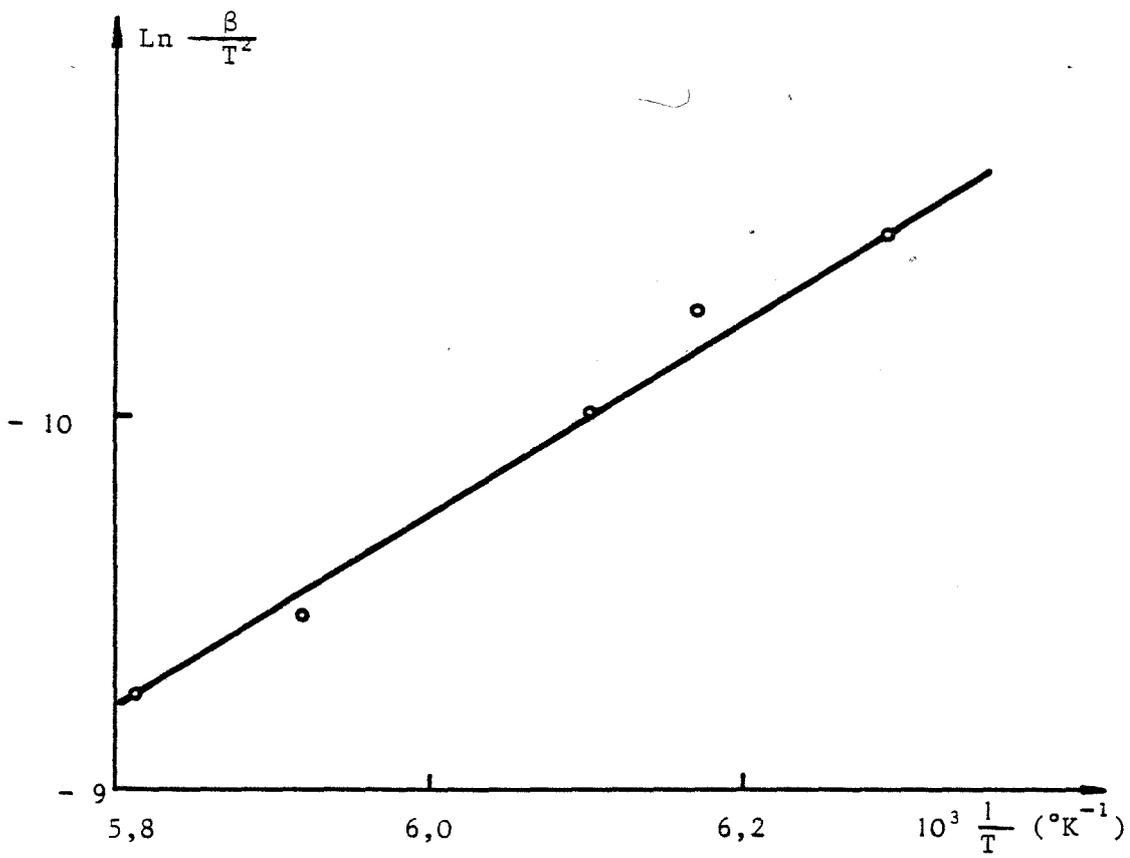


Figure 22 - Droite de RANDALL et WILKINS

L'hydratation par l'eau liquide conduit à des résultats analogues. La thermoluminescence permet de déceler des défauts dans l'hémihydrate qui peuvent être considérés comme étant des "germes potentiels". En effet, l'intensité du pic de thermoluminescence est liée aux paramètres cinétiques de l'hydratation, notamment à la position du maximum du deuxième pic de calorimétrie correspondant à la vitesse maximale.

En désignant par S , la surface du pic de thermoluminescence et par t_{\max} , le temps correspondant à la vitesse maximale, la courbe $S = f(t_{\max})$ (Figure 23) peut être assimilée à une droite dans les conditions expérimentales choisies.

Une augmentation de la thermoluminescence, traduisant une modification du nombre de pièges, correspond à une augmentation de la vitesse d'hydratation.

Une élévation de température ou une chimisorption d'un gaz polaire sur un solide favorise la mobilité des défauts. Ceux-ci se regroupent et disparaissent en surface, ce qui expliquerait l'état de surface observé dans le cas de déshydratation sous pression de vapeur d'eau (44) et la diminution de la thermoluminescence.

Les germes se forment préférentiellement en des points où l'énergie d'activation est minimale. Le nombre de germes apparaissant en un temps donné dépend à la fois du nombre de germes potentiels et de la valeur moyenne de l'énergie d'activation de germination.

Les expériences de thermoluminescence montrent que les conditions de décomposition du gypse modifient le nombre de germes potentiels dans l'hémihydrate obtenu, sans changer notablement les caractéristiques des pièges.

La surface spécifique n'est donc pas le paramètre prépondérant de la réaction d'hydratation. En effet, le mode de préparation de l'hémihydrate n'influe pas sur la surface spécifique, mais par contre modifie considérablement la cinétique d'hydratation.

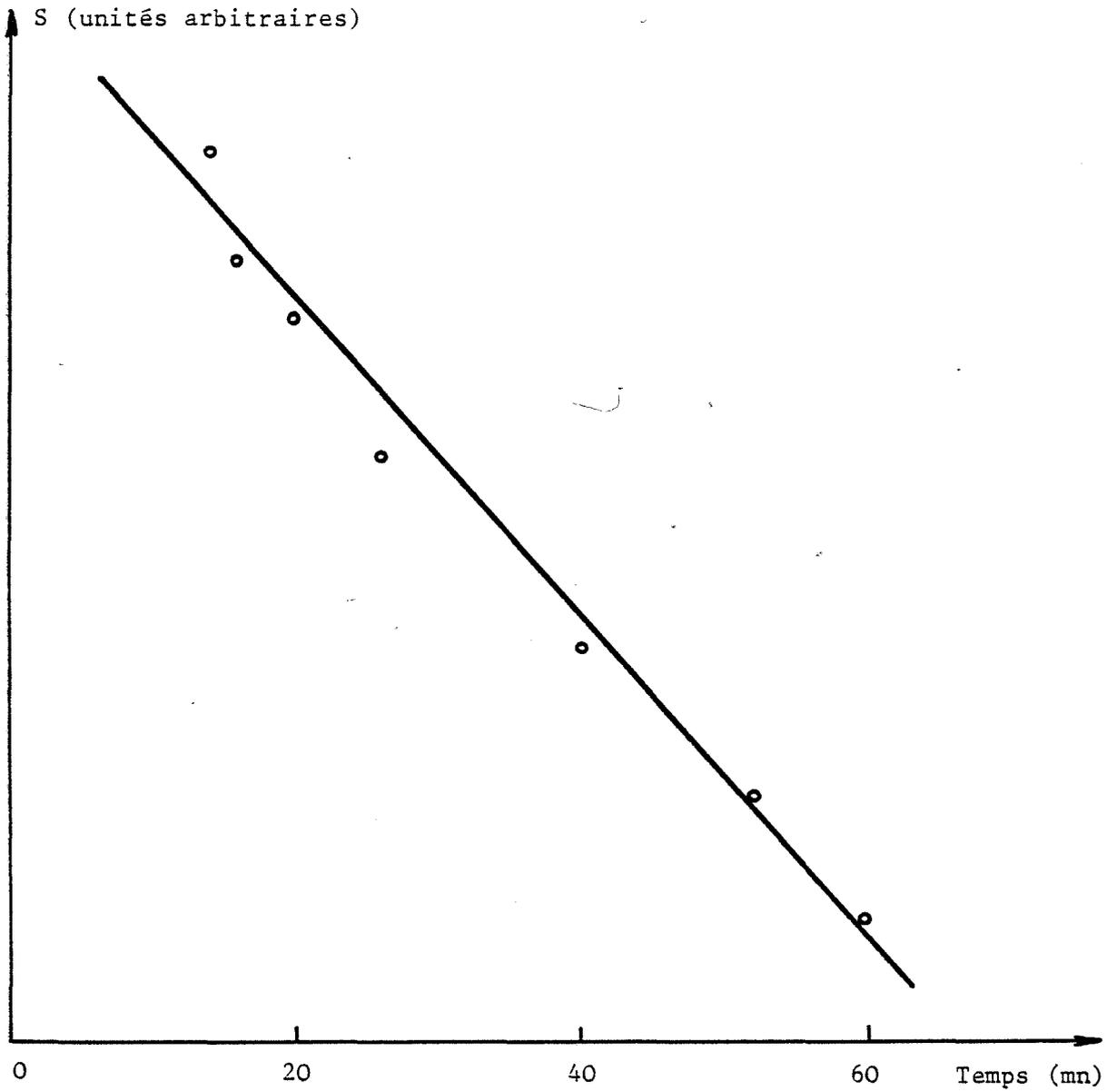


Figure 23 - Relation entre la thermoluminescence et la vitesse maximale d'hydratation.

$$S = f(t_{\max})$$

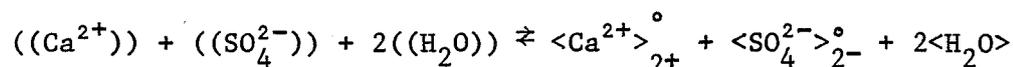
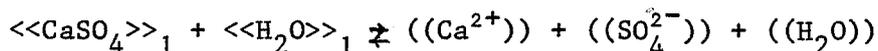
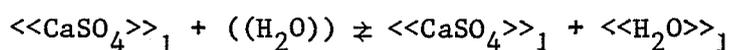
7

MÉCANISMES D'HYDRATATION

A. PROCESSUS CINÉTIQUES DE L'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE PAR LA VAPEUR D'EAU.

1) Modèle général

Le sulfate de calcium hémihydraté préparé dans certaines conditions de température et de pression peut se réhydrater en présence de vapeur d'eau. Le mécanisme de LE CHATELIER nécessitant la présence d'eau liquide peut s'écrire en utilisant les éléments de structure :



La signification du symbolisme est la suivante :

$\ll\text{CaSO}_4\gg_1$: groupement CaSO_4 dans la phase hémihydrate

$((\text{Ca}^{2+}))$; $((\text{SO}_4^{2-}))$: ions en solution

$\langle\text{Ca}^{2+}\rangle_{2+}^{\circ}$; $\langle\text{SO}_4^{2-}\rangle_{2-}^{\circ}$: ions placés respectivement dans les sites cationiques et anioniques normaux du gypse

$((\text{H}_2\text{O}))$: molécule d'eau en phase liquide

$\ll\text{H}_2\text{O}\gg$: Molécule d'eau dans la phase hémihydrate.

Les deux premières étapes correspondent au processus de dissolution tandis que la troisième étape décrit la cristallisation du gypse à partir d'ions en solution.

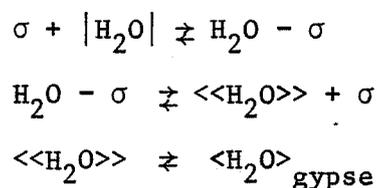
Cette théorie ne peut rendre compte des phénomènes intervenant lors de l'hydratation en phase vapeur. En effet, contrairement à ce que l'on observe en phase liquide (65) l'introduction de cristaux de sulfate de calcium dihydraté ou de sulfate de calcium hémihydraté ayant une grande densité de "germes potentiels"

intimement mélangé à l'hémihydrate, ne modifie pas la cinétique d'hydratation par la vapeur d'eau.

Dans ce dernier cas, nous proposons un modèle d'hydratation en trois étapes :

- 1°) Adsorption de l'eau sur l'hémihydrate
- 2°) Dissolution dans la matrice de l'hémihydrate de l'eau adsorbée
- 3°) Précipitation d'une nouvelle phase : le sulfate de calcium dihydraté lorsque son produit de solubilité en phase solide est atteint.

En désignant par $|H_2O|$, une molécule d'eau en phase gazeuse et par σ , un site superficiel d'adsorption, ce modèle peut s'écrire :



Les deux premières étapes ont pour effet d'affaiblir les liaisons dans le cristal de sulfate de calcium hémihydraté sans toutefois les rompre complètement ce qui peut être le cas si l'on hydrate le solide avec de l'eau liquide.

Cet affaiblissement des liaisons rend le solide instable et entraîne le changement de phase.

Habituellement, les difficultés d'interprétation des courbes cinétiques résultent de la superposition des processus de germination et de croissance (61). Or, il semble que dans notre cas, nous puissions séparer ces deux processus.

En effet, nos expériences ont montré l'absence en C (fin du palier intermédiaire, figure 7) du sulfate de calcium dihydraté ce qui permet d'envisager entre A et C une période de germination suivie d'une période de croissance de C à E.

Les essais présentés précédemment vérifient cette hypothèse : ainsi les germes formés ne sont pas détruits sous vide à 20° C, ce qui n'est pas le cas à 90° C (Figure 9a et 9b).

Ces observations sont rassemblées sur le schéma 1.

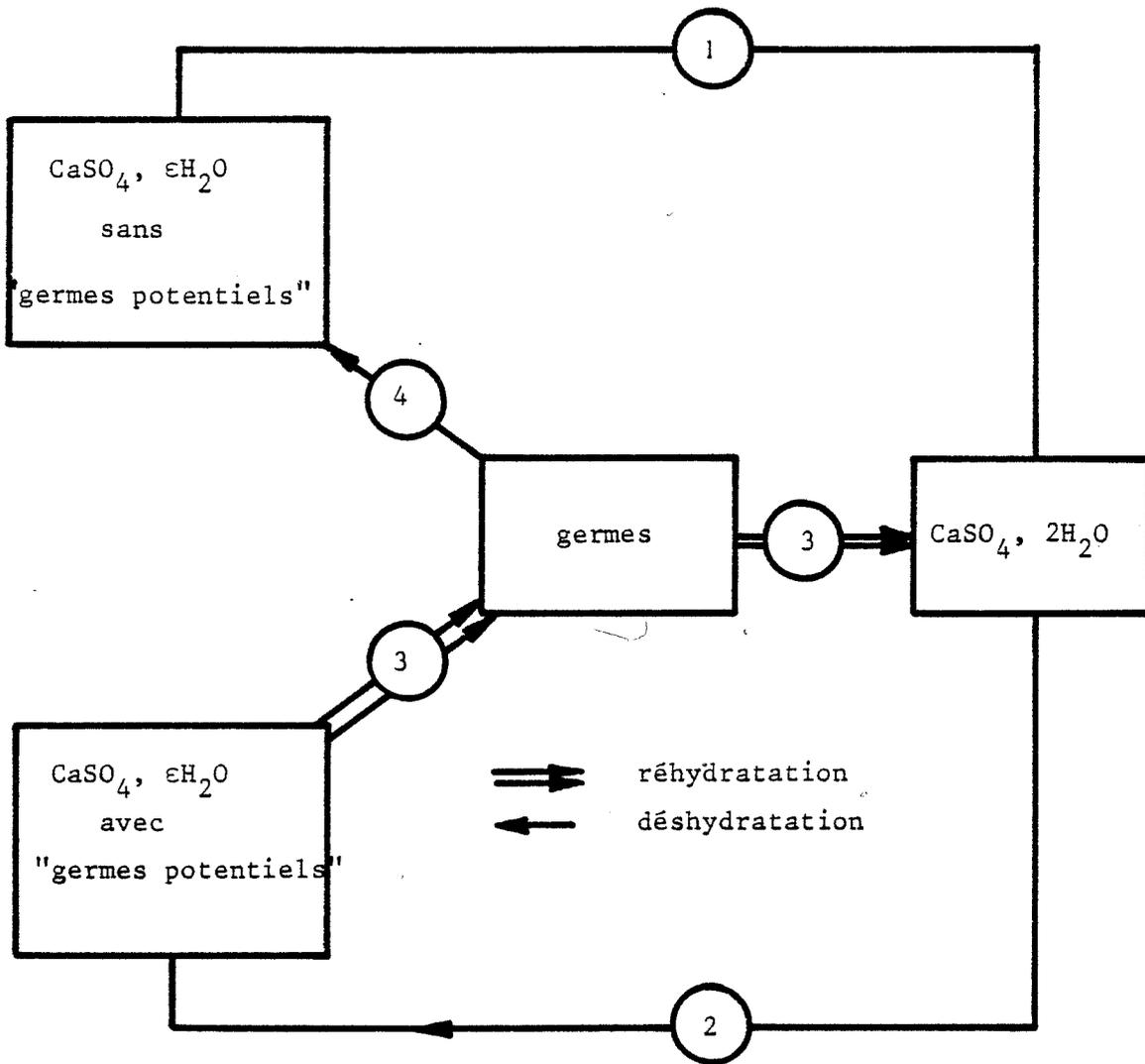


Schéma 1 - Conditions expérimentales

- (1) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ torrs}$ $T = 130^\circ \text{ C}$
- (2) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \text{ torr}$ $T = 90^\circ \text{ C}$
- (3) $P/P_o = 0,93$ $T = 22^\circ \text{ C}$
- (4) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \text{ torr}$ $T = 90^\circ \text{ C}$

La dissolution d'un gaz dans un solide, avec ou sans changement de phase est un phénomène fréquent.

Pour réorganiser un réseau cristallin, il n'est pas indispensable de rompre totalement les liaisons d'autant plus que cela fait appel à une quantité d'énergie plus importante.

L'hydratation en phase vapeur du sulfate de calcium hémihydraté en sulfate de calcium dihydraté peut s'effectuer suivant un mécanisme analogue.

2) *Etude de la germination*

L'analyse thermique différentielle permet de réaliser l'hydratation de l'hémihydrate dans des conditions identiques à celles de thermogravimétrie et de suivre l'enthalpie d'adsorption des molécules d'eau aux échéances de temps correspondant aux points A, B, C, D, E (Figure 7).

Afin d'effectuer une analyse fine de ces phénomènes, une programmation lente de température est nécessaire (2°C/mn).

Les courbes A.T.D. obtenues sont rassemblées sur la figure 24. Les thermogrammes présentent plusieurs pics qui correspondent aux différents modes de fixation de l'eau par le solide.

Le pic à 100°C est lié à la réaction dihydrate → hémihydrate et celui à 110°C à la déshydratation de l'hémihydrate .

Respectivement, à 25 et 35°C, les pics, que nous désignons par I et II, sont vraisemblablement dûs à une désorption d'eau fixée sur des sites différents.

Le pic I, diminue avec la durée d'hydratation et disparaît en C. En ce point, la présence de sulfate de calcium dihydraté n'est pas décelable (fig. 24 a). Cette phase apparaît en D.

Le pic II a presque disparu lorsque la transformation hémihydrate → dihydrate est achevée (Fig. 24 c).

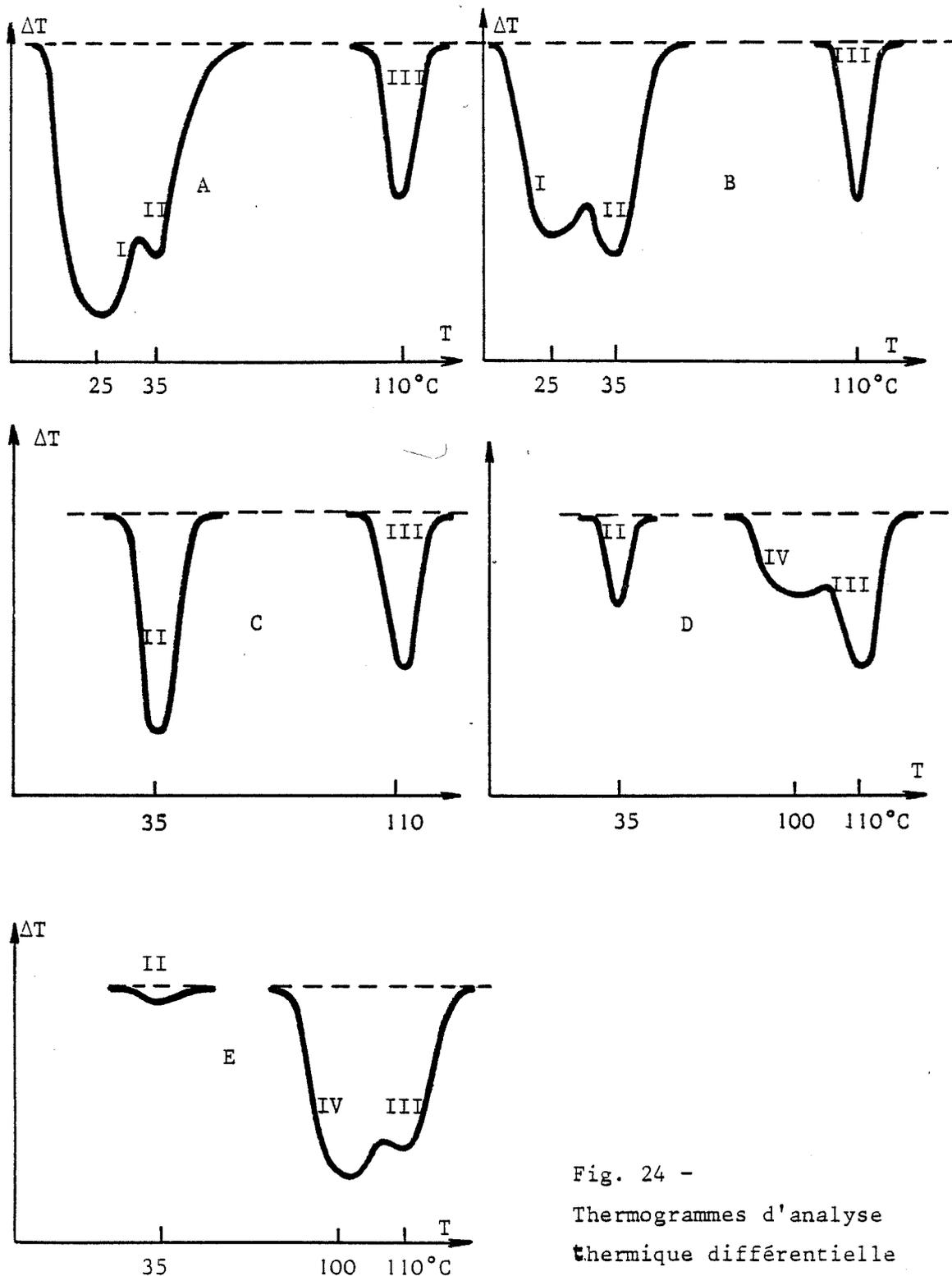


Fig. 24 -
Thermogrammes d'analyse
thermique différentielle

Remarque : les pics I et II sont obtenus avec une sensibilité vingt fois supérieure à celle utilisée pour les pics III et IV.

Des résultats analogues ont été obtenus par MAGNAN et coll (66) pour l'hydratation de liants calciques par l'eau liquide. Ils constatent la présence de pics discrets et bien définis sur les thermogrammes d'A.T.D. des solides obtenus après séchage au moyen du mélange acétone-éther.

Les résultats A.T.D. montrent donc une diminution progressive du pic I le long du palier, celle-ci est caractéristique de la disparition de l'eau adsorbée par la réaction de germination. Les expériences de thermogravimétrie et de microcalorimétrie montrent que cette réaction s'accompagne d'une désorption d'eau.

La vapeur d'eau n'altérant pas la surface du pic II, il semble que la réaction de l'eau sur le sulfate de calcium hémihydraté soit limitée pendant la période d'induction à des sites privilégiés et ne s'étende pas à toute la surface.

Le changement de phase a lieu lorsqu'il existe localement à la surface de l'hémihydrate une accumulation de défauts. Le nombre de défauts doit être supérieur à un nombre critique ou plus généralement satisfaire à une inégalité du type "produit de solubilité". Les courbes thermogravimétriques et les observations de thermoluminescence montrent que pour une valeur constante du rapport $\frac{P}{P_0}$, la quantité d'eau adsorbée au niveau du palier est fonction du nombre de germes potentiels, lesquels dépendent du mode d'obtention de l'hémihydrate. Ces défauts sont donc en concentration locale insuffisante pour former un germe dans les conditions expérimentales des essais représentés par les courbes 3, 4 et 5 de la figure 6.

Remarque : La surface du pic de thermoluminescence reste sensiblement constante aux échéances de temps A, B, C. Elle diminue ensuite progressivement à partir du point C pour s'annuler en E. La sensibilité de l'appareil n'est donc pas suffisante pour déceler les variations des caractéristiques des pièges accompagnant la réaction de germination.

3) Etude de la croissance

3.a) Résultats expérimentaux

- Obtention des courbes cinétiques

Les courbes isothermes et isobares, représentant les variations du degré d'avancement en fonction du temps de la réaction, permettent l'étude cinétique de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté.

Avant chaque expérience, tous les échantillons sont soumis jusqu'au point C (Fig.7) aux mêmes conditions de température et de pression afin de créer un nombre constant de germes.

Au-delà du point C, la réaction est poursuivie dans des conditions expérimentales variables d'un essai à l'autre (67). L'évolution de l'interface est fixée définitivement par le nombre et la position des germes créés d'une part, et par les valeurs des variables intensives externes Pression et Température d'autre part. Les variations de vitesse observées ne reflètent que les variations de la vitesse interfaciale.

L'origine des courbes cinétiques ($\lambda = 0$) est fixé au point B dont l'ordonnée varie légèrement avec les conditions expérimentales, modifiées d'un essai à l'autre. En fin d'expérience, le degré d'avancement apparent de la réaction étant parfois inférieur à l'unité, il est nécessaire de doser le sulfate de calcium dihydraté formé (Fig. 7 point E).

Au point D, deux phases sont en présence : le sulfate de calcium dihydraté et l'hémihydrate de calcium saturé : $\text{CaSO}_4, 0,66 \text{ H}_2\text{O}$. L'échantillon obtenu en ce point, traité sous vide en balance à la température de l'expérience, voisine de 22°C , subit une perte de masse due au départ de molécules d'eau et proportionnelle à la quantité d'hémihydrate présente ($0,66 \text{ mole H}_2\text{O/mole CaSO}_4$), la phase gypse étant stable dans ces conditions, la perte de masse observée nous permet de calculer la quantité d'hémihydrate. Connaissant la masse initiale de l'échantillon, donc le nombre total de moles de CaSO_4 , il est facile d'en déduire la masse de gypse au point E. Cette méthode donne donc la valeur du degré d'avancement en fin de réaction.

- Influence de la température et de la pression

Les évolutions du degré d'avancement en fonction du temps, à différentes températures et à différentes pressions sont rassemblées respectivement sur les figures 25 et 26.

Les courbes obtenues, isothermes et isobares, sont affines par rapport au temps.

Il est donc possible de séparer les variables, température et pression d'une part, et temps (donc degré d'avancement) d'autre part (68) (69).

$$\frac{d\Delta m}{dt} = V (T, P_{\text{H}_2\text{O}}, \lambda \dots) = K (T, P_{\text{H}_2\text{O}}) f(\lambda)$$

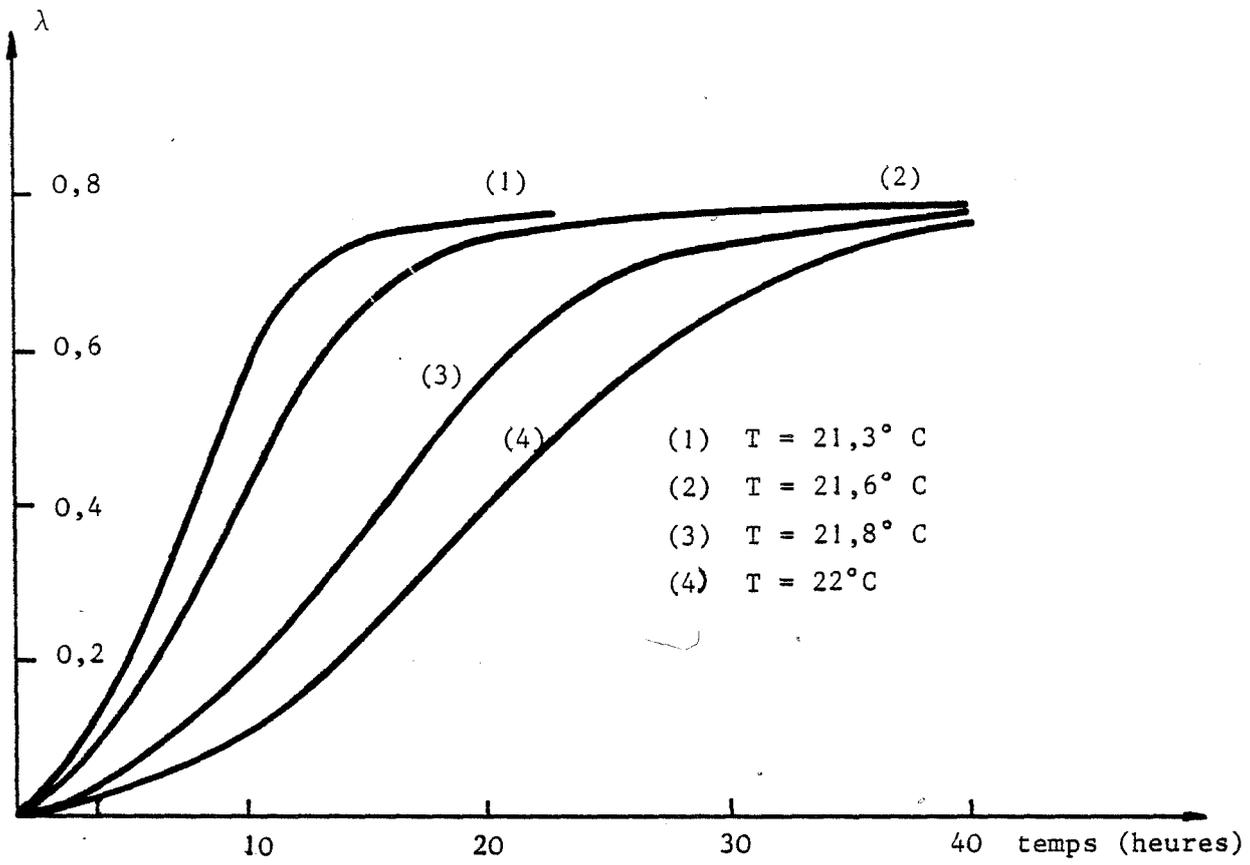


Figure 25 - Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté
 $P_{H_2O} = 18$ torrs
Influence de la température

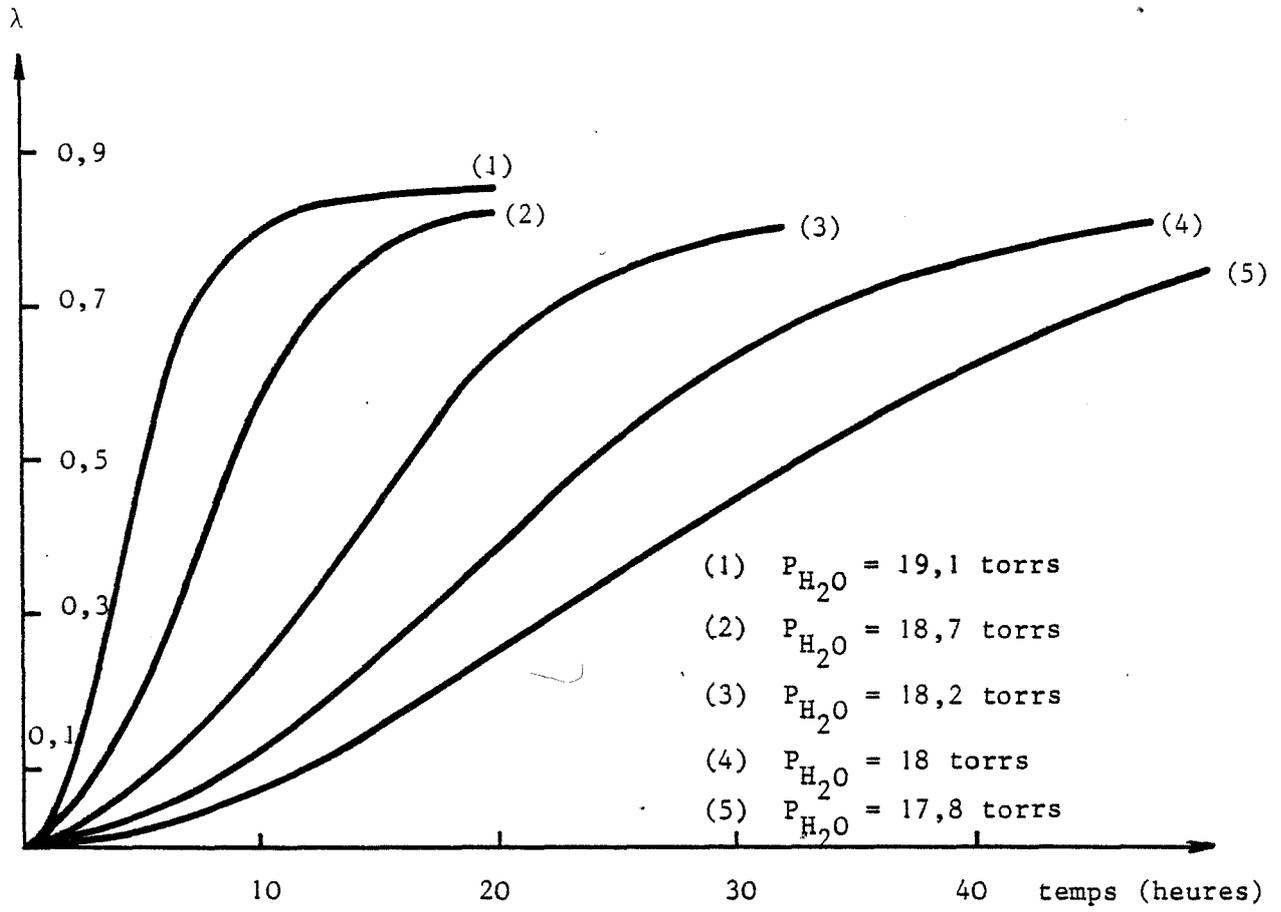


Figure 26 - Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté - $T = 22^\circ C$
Influence de la pression de vapeur d'eau.

- Etude calorimétrique

Des travaux récents (70)(71) ont montré l'intérêt de suivre la cinétique d'une réaction par deux méthodes expérimentales différentes, en particulier la thermogravimétrie et la calorimétrie.

Nous avons reporté sur la figure 27 l'évolution de la vitesse d'hydratation, en fonction du temps, obtenue d'une part par dérivation de la courbe de thermogravimétrie et d'autre part par calorimétrie.

La superposition de ces deux courbes indique que nous sommes en présence d'un phénomène quasi-stationnaire sans accumulation d'espèces intermédiaires (70)(71).

En première approximation, nous pouvons traduire ce régime quasi-stationnaire en supposant que la réaction présente une seule étape limitante (régime pur selon BESSON (72)).

- Loi de pression

Désignons par P_{eq} la pression à laquelle l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté n'est plus thermodynamiquement possible. Pour une température (22° C) et un degré d'avancement ($\lambda = 0,4$) donnés, la vitesse de la réaction varie linéairement avec le rapport $\frac{P-P_{eq}}{P}$ comme le montre la figure 28.

3.b) Mécanismes de la réaction et interprétation des résultats

En nous inspirant des résultats obtenus pour des réactions de même type, examinons les mécanismes susceptibles d'interpréter nos résultats expérimentaux.

- Notation

L'écriture des mécanismes fait intervenir le symbolisme suivant pour les éléments de structure :

$|H_2O|$: Molécule d'eau en phase gazeuse

σ : Site d'adsorption superficiel de la phase $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

$\langle \rangle$: Lacune d'eau dans $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

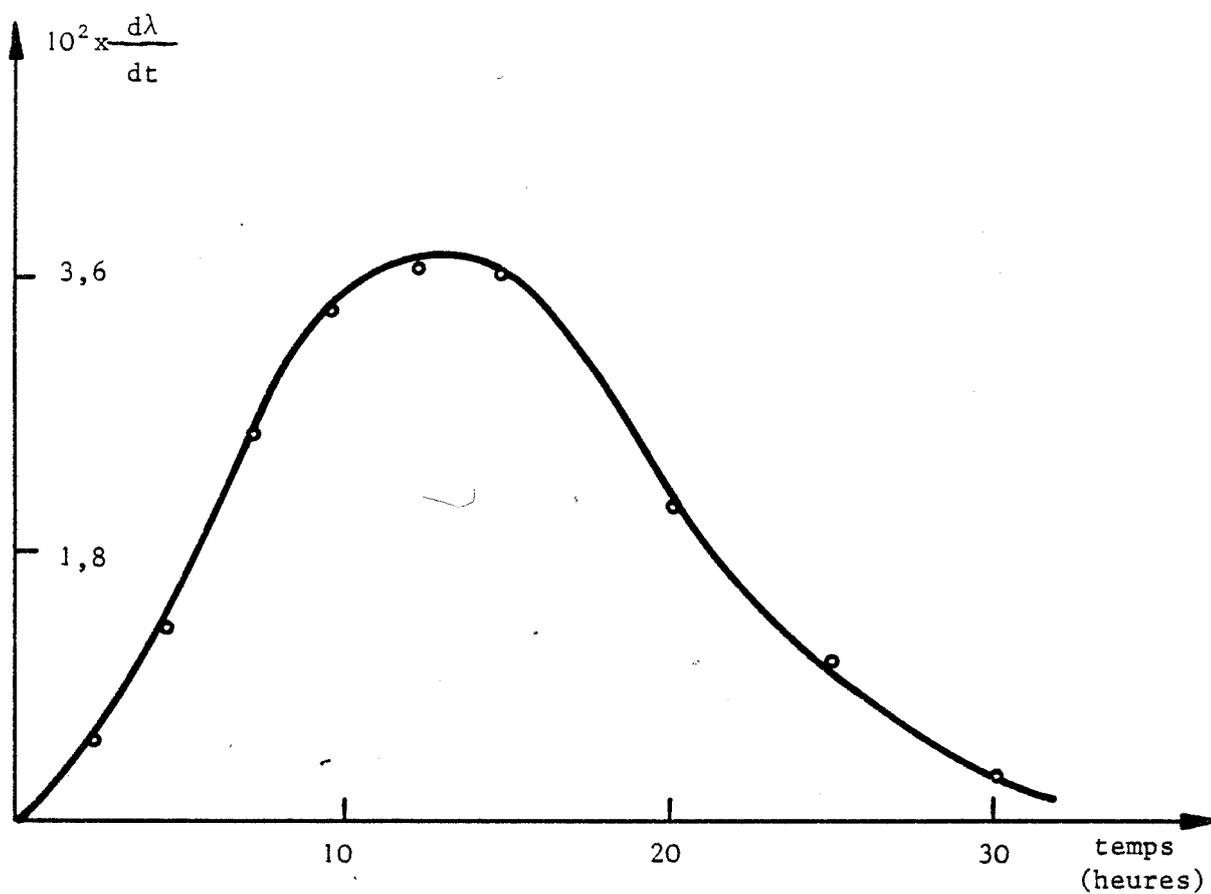


Figure 27 - Confrontation des analyses microcalorimétriques
et thermogravimétriques

$T = 22^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18,2$ torrs

————— Courbe obtenue en microcalorimétrie

o o o Points expérimentaux obtenus à partir de la thermogravimétrie

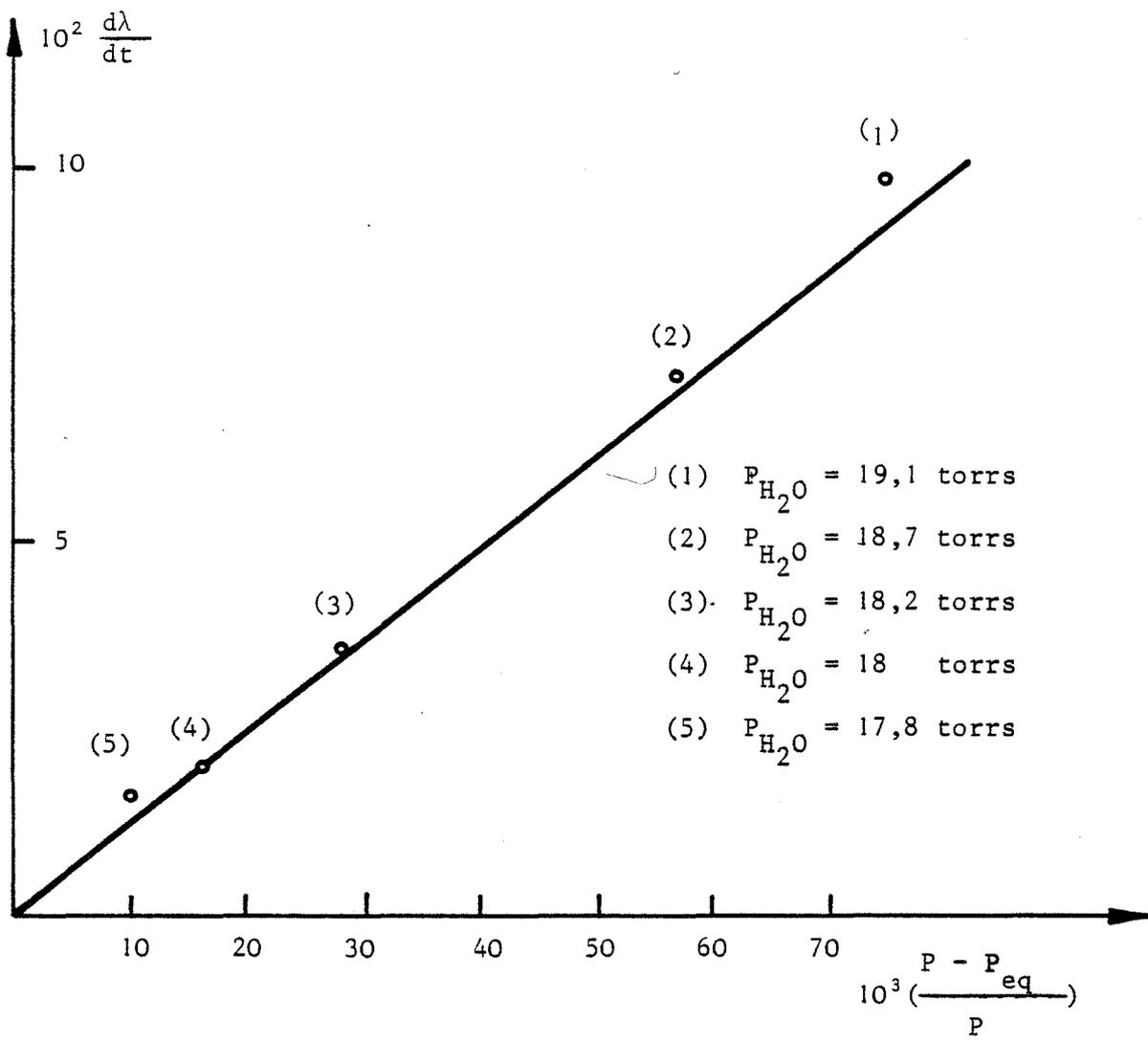


Figure 28 - Courbes $\frac{d\lambda}{dt}$ en fonction de t pour $\lambda = 0,4$

———— droite théorique
o o o points expérimentaux obtenus à partir de la thermogravimétrie

- $\langle H_2O \rangle$: Molécule d'eau en position normale dans $CaSO_4, 2H_2O$
- (()) : Position d'eau vacante dans la phase sulfate de calcium hémihydratée
- $((H_2O))$: Molécule d'eau dans la phase sulfate de calcium hémihydratée
- () : position interstitielle vacante dans $CaSO_4, 2H_2O$
- (H_2O) : Molécule d'eau en position interstitielle dans $CaSO_4, 2H_2O$
- $\langle CaSO_4 \rangle_1$: Groupement $CaSO_4$ dans la phase hémihydratée
- $\langle CaSO_4 \rangle_2$: Groupement $CaSO_4$ dans la phase dihydrate
- K_i : Constante relative à l'équilibre i , rapport des constantes de vitesses $\frac{k'_i}{k''_i}$ des deux réactions opposées supposées élémentaires.

- Hypothèses

Les mécanismes que nous proposons sont fondés sur les hypothèses suivantes :

- 1) La couche de sulfate de calcium dihydraté formée est couvrante par rapport à la phase hémihydratée , conformément au rapport des volumes équivalents égal à 1,4.
- 2) L'adsorption de la vapeur d'eau sur le produit formé obéit aux lois cinétiques simples qui conduisent à l'équilibre à l'isotherme de Langmuir (73). Il s'agit en fait d'une hypothèse permettant d'utiliser des expressions simples, couramment admises en cinétique hétérogène.
- 3) La vitesse de la réaction isotherme peut s'exprimer par une relation dans laquelle les variables pression de vapeur d'eau et degré d'avancement sont séparées. Ceci implique l'affinité des courbes mentionnées précédemment.
- 4) La diffusion de la vapeur d'eau entre les grains et dans la phase gazeuse est supposée très rapide. Cette hypothèse est vraisemblable compte tenu du fait que la vitesse de la réaction est faible, de même que l'épaisseur du lit de solide utilisé (1 mm).
- 5) Le contact entre la vapeur d'eau et le sulfate de calcium dihydraté est direct et permanent. C'est la conséquence des hypothèses 1 et 4.
- 6) Nous supposons un régime de cinétique pure, rendu plausible par

l'affinité entre les courbes de calorimétrie et de thermogravimétrie.

- Mécanismes

Compte tenu des hypothèses (1) et (4), pour que la réaction progresse, il est nécessaire que l'eau diffuse à travers la couche de sulfate dihydraté formé. Nous devons envisager deux mécanismes selon le type de défaut mis en jeu. La croissance de la couche de sulfate de calcium dihydraté s'effectue par diffusion de lacunes d'eau dans celui-ci (mécanisme A) ou par diffusion de molécules d'eau en position interstitielle en sens inverse, c'est-à-dire depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase hémihydratée (Mécanisme B).

Dans les deux cas, il faut prévoir des réactions interfaciales de production et de consommation du défaut. (74)

Examinons successivement les deux mécanismes.

Mécanisme A : diffusion de lacunes d'eau.

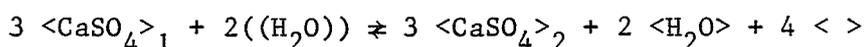
Dans les conditions de température et de pression choisies, le sulfate de calcium hémihydraté a pour formule brute $\text{CaSO}_4 \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ que nous écrirons $3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La formation de lacunes d'eau résulte du fait qu'à l'interface dihydrate- hémihydrate, désignée interface interne, le changement de phase entraîne un déficit en eau, soit :

- 1) de la phase : sulfate de calcium dihydraté.
- 2) de la phase : sulfate de calcium hémihydraté saturé.
- 3) des deux phases simultanément.

Il convient donc de distinguer trois cas :

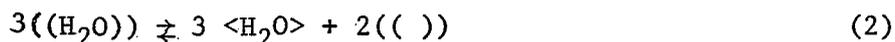
1er cas : seul le sulfate de calcium dihydraté est sous-stoechiométrique en eau. On peut écrire :



ou en ne tenant compte que des espèces en concentration variable :



2ème cas : seul le sulfate de calcium hémihydraté est déficitaire en eau (il n'est donc plus saturé en eau)



3ème cas : Le déficit en eau se partage entre les deux phases :



Dans les deux derniers cas, l'hémihydrate s'appauvrit en eau. Il est donc nécessaire d'envisager une réaction parallèle de changement de phase qui s'écrit :



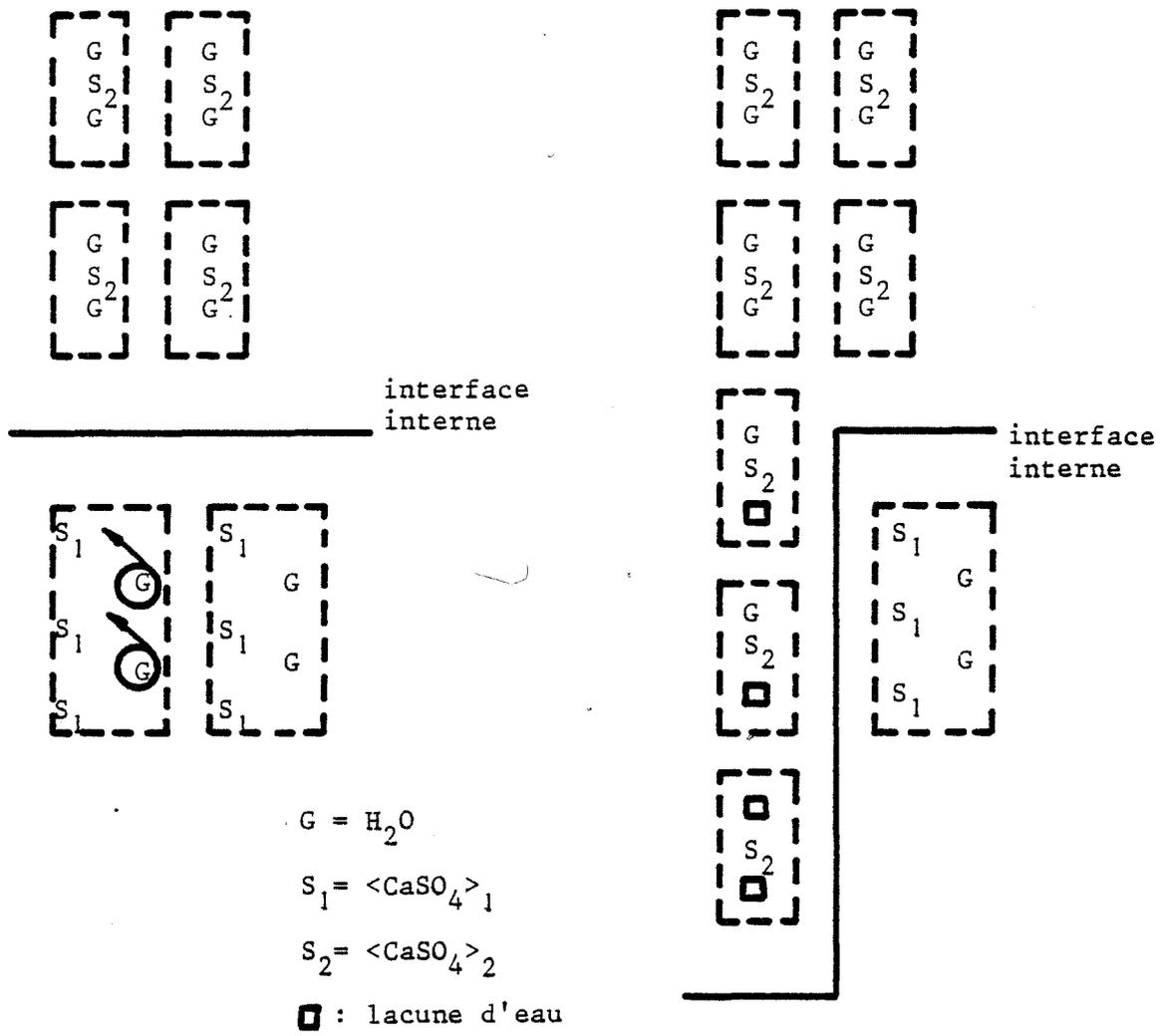
La création de lacunes d'eau à l'interface interne s'effectue, soit par la réaction (1), soit par les réactions (2) et (4) ou (3) et (4).

Remarque : il est toujours possible de trouver le premier cas, en ajoutant les relations (2) et (4), (3) et (4) avec des pondérations différentes.

Pour le calcul des lois cinétiques, nous ne prendrons en considération que la réaction (1).

Cette réaction est-elle élémentaire ?

Pour qu'il en soit ainsi, elle doit résulter du saut d'une seule espèce de particule (75) (76). La figure 29 montre qu'il en est bien ainsi. La figure 29a montre l'interface interne à un instant donné et les espèces G de la phase initiale qui vont sauter suivant la flèche. La nouvelle configuration avec déplacement de l'interface interne est représentée sur la figure 29b.



29a

29b

Figure 29

Les lacunes d'eau créées dans le sulfate de calcium dihydraté diffusent à travers cette phase et sont consommées suivant un mécanisme classique dans les réactions gaz-solide : adsorption de molécules d'eau à la surface du dihydrate et remplissage des lacunes par l'eau adsorbée.

En définitive, le schéma réactionnel que nous proposons s'écrit :

- Adsorption de la vapeur d'eau :



- Demi réaction d'interface externe : consommation des lacunes



- Diffusion de lacunes d'eau à travers le sulfate de calcium dihydraté



- Demi-réaction d'interface interne : création de lacunes



Pour l'étape de diffusion l'approximation de Wagner (77) conduit à l'expression suivante de la vitesse :

$$v_{\text{diff}} = \frac{D}{X} (C_i - C_e) = v_{III}$$

C_i et C_e désignent les concentrations en lacunes aux interfaces interne et externe.

Les vitesses des autres réactions supposées élémentaires sont de la forme :

$$v_I = k'_I P(1-\theta) - k''_I \theta$$

$$v_{II} = k'_{II} \theta C_e - k''_{II} (1-\theta)$$

$$v_{IV} = k'_{IV} - k''_{IV} C_i^2$$

En désignant par P_{eq} , la pression d'équilibre, il vient :

$$P_{eq} = \frac{1}{K_I K_{II} \sqrt{K_{IV}}}$$

Le tableau 3 rassemble les lois de pression obtenues pour chaque cas de cinétique pure. M_G désigne la masse molaire de l'eau.

PROCESSUS LIMITANT	LOI D'EVOLUTION	LOI DE PRESSION ($\lambda=Cte$)	REGIME CINETIQUE (Surface constante)
Adsorption Etape I	$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k'_I \frac{P - P_{eq}}{1 + K_I P_{eq}} f(\lambda)$	Linéaire	Linéaire
1/2 externe Etape II	$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k'_{II} K_I \sqrt{K_{IV}} \frac{P - P_{eq}}{1 + K_I P} f(\lambda)$	homographique	Linéaire
Diffusion Etape III	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{M_G D}{\Delta m} \sqrt{K_{IV}} \frac{P - P_{eq}}{P} f(\lambda)$	homographique	Parabolique
1/2 Interne Etape IV	$\frac{d\Delta m}{dt} = k'_{IV} M_G \frac{P^2 - P_{eq}^2}{P^2} f(\lambda)$	homographique en P^2	Linéaire

TABLEAU 3

L'expérience montre que la vitesse varie linéairement avec le rapport $\frac{P - P_{eq}}{P}$ pour un degré d'avancement donné ($f(\lambda) = C^{te}$). Il semble donc que seule la cinétique limitée par la diffusion soit acceptable. Mais l'eau étant fortement adsorbée sur le sulfate de calcium dihydraté (le rapport $\frac{P}{P_0}$ est élevé), l'approximation $K_I P \gg 1$ est concevable. Le cas d'une cinétique pure limitée par la demi-réaction d'interface externe est donc également à retenir. L'expression simplifiée de la vitesse s'écrit :

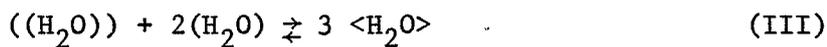
$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k'_{II} \sqrt{K_{IV}} \left(\frac{P-P_{eq}}{P} \right)$$

Mécanisme B : diffusion de molécules d'eau interstitielles.

Les molécules d'eau interstitielles dans le dihydrate sont formées à partir de la phase gazeuse par l'intermédiaire de l'adsorption :



L'eau interstitielle diffuse de l'interface externe à l'interface interne (étape III). Avec le concours des molécules d'eau incluses dans la phase hémihydratée, elle provoque le changement de phase qui peut s'écrire :



Cette réaction ne peut être élémentaire car elle nécessite au moins, deux types de sauts. En examinant la demi-réaction d'interface interne du mécanisme A, nous pouvons décomposer la réaction précédente en deux étapes élémentaires successives. L'une est identique à celle du mécanisme A :



et l'autre traduit la disparition des lacunes qui ne sont pas stables dans l'hypothèse d'un dihydrate surstoechiométrique.



Les vitesses des étapes successives sont de la forme :

$$v_I = k'_I P (1-\theta) - k''_I \theta$$

$$v_{II} = k'_{II} \theta - k''_{II} (1-\theta) C_e$$

$$v_{IV} = k'_{IV} - k''_{IV} C_L^2$$

$$v_V = k'_V C_L C_i - k''_V$$

C_i et C_e désignent les concentrations des molécules d'eau en position interstitielle aux interfaces interne et externe, C_L la concentration en lacunes d'eau à l'interface interne.

La succession de réactions (I), (II), (IV), (V), auxquelles il faut ajouter l'étape de diffusion de l'eau en position interstitielle, représente bien un mécanisme d'hydratation.

Les lois cinétiques pures sont rassemblées sur le tableau 4, avec :

$$P_{eq} = \frac{1}{K_I K_{II} \sqrt{K_{IV}} K_V}$$

PROCESSUS LIMITANT	LOI D'EVOLUTION	LOI DE PRESSION ($\lambda = Cte$)	REGIME CINETIQUE (SURFACE CONSTANTE)
Adsorption Etape I	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{M_G k'_I}{1 + K_I P_{eq}} (P - P_{eq}) f(\lambda)$	Linéaire	Linéaire
1/2 externe Etape II	$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k'_{II} K_I \left(\frac{P - P_{eq}}{1 + K_I P} \right) f(\lambda)$	homographique	linéaire
Diffusion Etape III	$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{M_G D}{\Delta m} K_I K_{II} (P - P_{eq}) f(\lambda)$	Linéaire	parabolique
1/2 interne Etape IV	$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k'_{IV} \left(\frac{P^2 - P_{eq}^2}{P^2} \right) f(\lambda)$	homographique en P^2	Linéaire
1/2 interne Etape V	$\frac{d m}{dt} = \frac{M_G k''_V}{P_{eq}} (P - P_{eq}) f(\lambda)$	Linéaire	Linéaire

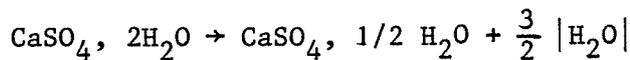
TABLEAU 4

Compte tenu de l'approximation $K_p P \gg 1$, seul le processus limitant de demi-réaction d'interface externe, conduit à une loi de pression conforme au résultat expérimental :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_G k''_{II} \left(\frac{P - P_{eq}}{P} \right)$$

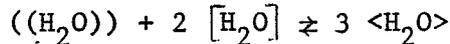
Influence de la température :

La variation d'enthalpie accompagnant la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté :



est égale à 20,35 Kcal/mole (26) (78).

Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies, le sulfate de calcium hémihydraté est saturé. Nos notations permettent d'écrire la réaction globale d'hydratation :



La phase hémihydratée étant saturée, l'activité de l'eau est constante et la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_p = \frac{1}{P_{eq}^2} \quad \text{avec} \quad \frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Expérimentalement, nous déterminons qu'à 22°C, la pression d'équilibre est de 17,7 torrs et que $\Delta H = -18$ kcal/mole d'où la variation de la pression d'équilibre avec la température :

$$P_{eq}(T) = 1,93 \cdot 10^{11} e^{-\frac{6818}{T}} \text{ torrs.}$$

Pour un degré d'avancement donné ($\lambda = 0,4$), nous montrons à partir des courbes représentées sur la figure 25 que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{d\lambda}{dt} \right) = 1,16 \cdot 10^{-6} e^{+\frac{8100}{RT}} \left(1 - \frac{P_{eq}}{P} \right)$$

Les vitesses d'hydratation calculées au moyen de cette expression sont comparées avec les vitesses obtenues à partir de nos expériences (Figure 26).

La concordance est acceptable entre la courbe expérimentale et celle calculée à l'aide des valeurs précédentes (Figure 28).

Examinons les trois cas de cinétique pure qui satisfont à la loi de pression. Nous pouvons toujours écrire :

$$\frac{d\lambda}{dt} = A \left(1 - \frac{P_e}{P}\right) \text{ avec } A = A_0 \exp - \frac{B}{RT}$$

Expérimentalement, nous obtenons :

$$A = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad B = - 8,1 \text{ Kcal/mole pour } \lambda=0,4$$

Calculons les expressions théoriques de B :

1) Pour la demi-réaction d'interface externe (mécanisme A)

$$B = E_{II} + \frac{\Delta H_{IV}}{2}$$

2) Pour une cinétique pure de diffusion (mécanisme A)

$$B = E_D + \frac{\Delta H_{IV}}{2}$$

3) Pour la demi-réaction d'interface externe (mécanisme B)

$$B = E_{II}$$

avec E_D : énergie d'activation de diffusion.

E_{II} : énergie d'activation vraie de 1/2 réaction d'interface interne.

ΔH_{IV} : variation d'enthalpie de 1/2 réaction d'interface interne.

La valeur de B n'est pas incompatible avec son expression théorique dans les cas (1) et (2) du mécanisme A. En effet, celle-ci peut être positive ou négative selon les valeurs respectives des variations d'enthalpies et des énergies d'activation.

Le cas (3), issu du mécanisme B, conduit à une énergie d'activation vraie négative ($B = E_{II} = - 8,1 \text{ Kcal/mole}$). Il doit être rejeté.

En conclusion, un mécanisme de diffusion de molécules d'eau en position interstitielle dans le sulfate de calcium dihydraté est incompatible avec nos résultats expérimentaux. Par contre, un modèle d'hydratation par diffusion de lacunes d'eau est acceptable ; l'étape déterminante est alors soit la demi-réaction d'interface externe, soit la diffusion.

Essai de la loi diffusionnelle et de la loi de propagation interfaciale

Afin de préciser davantage la nature du processus limitant, envisageons l'essai de la loi diffusionnelle et de la loi de propagation interfaciale.

Le rapport de Pilling et Bedworth étant supérieur à 1, l'expression de VALENSI (79) valable pour l'oxydation des grains sphériques réagissant simultanément peut s'appliquer. Un régime pur de diffusion conduit à la loi cinétique suivante :

$$f(\lambda) = \frac{1}{1-\Delta} (1-(1-\Delta)\lambda)^{2/3} - \frac{\Delta}{1-\Delta} - (1-\lambda)^{2/3} = 2 \frac{V_0 k_D t}{r_0^2}$$

$\Delta = \frac{V}{V_0}$ désigne le rapport des volumes équivalents respectifs du produit final et du composé de départ.

r_0 est le rayon d'un grain sphérique ou l'arête d'un cube s'attaquant de façon identique suivant ses trois directions principales.

k_D représente la constante de diffusion moyenne.

Quelles que soient la température et la pression, la loi diffusionnelle (figures 30a et 30b) et la loi de propagation interfaciale (figures 31a et 31b) semblent convenir pour des degrés d'avancement compris entre 0,1 et 0,8.

Le calcul de la fonction $f(\lambda)$ ne permet pas de préciser si le processus limitant est la demi-réaction d'interface interne (relation linéaire entre la quantité $\sqrt[3]{1-\lambda}$ et le temps) ou la diffusion des lacunes d'eau (expression de VALENSI vérifiée).

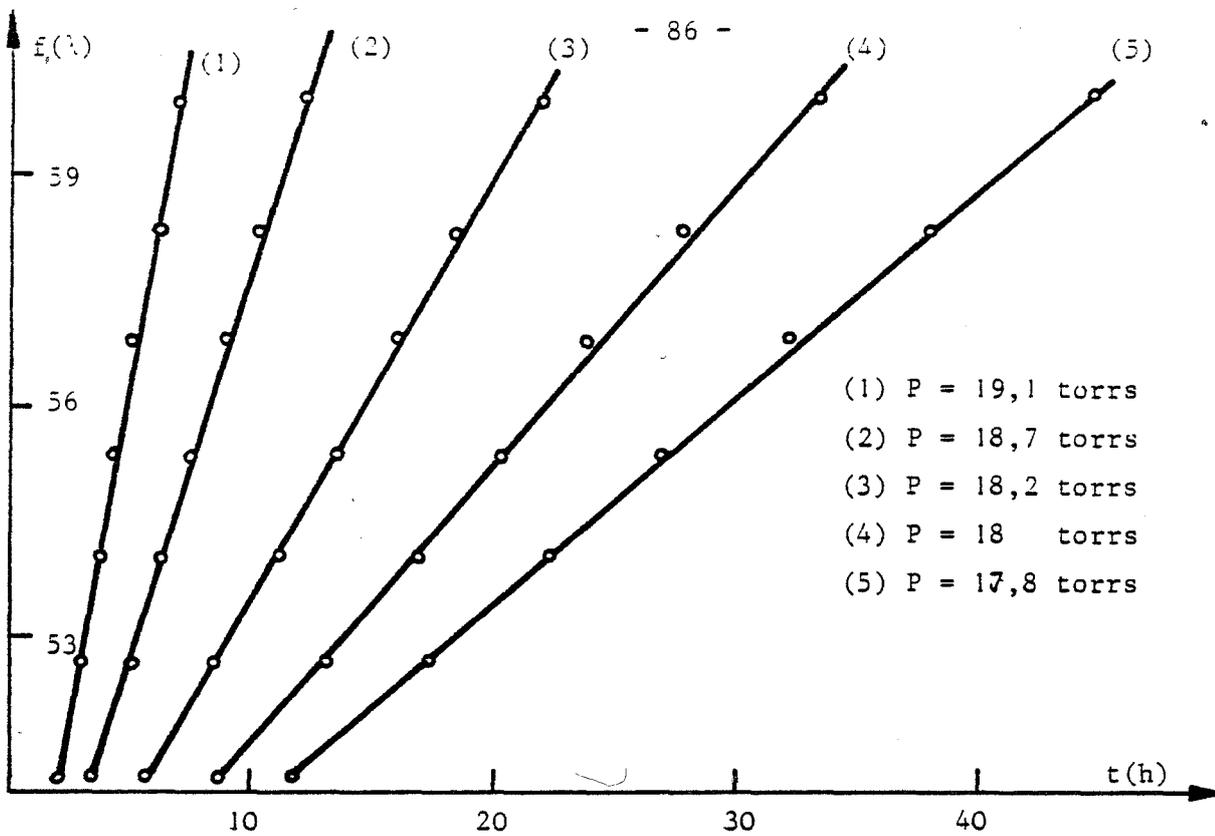


Figure 30a
 Loi diffusionnelle
 Influence de la pression de vapeur d'eau ($T = 22^{\circ} \text{C}$)

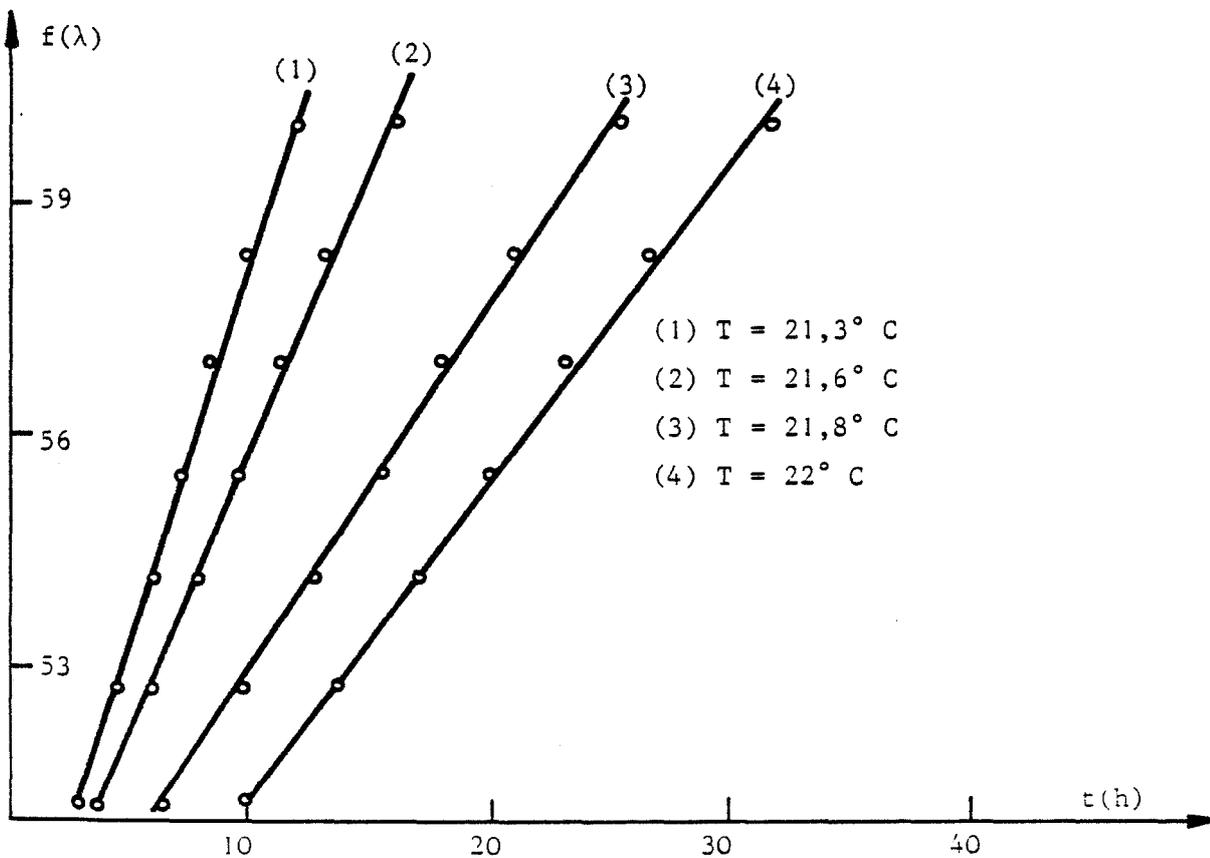


Figure 30b
 Loi diffusionnelle
 Influence de la température ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ torrs)

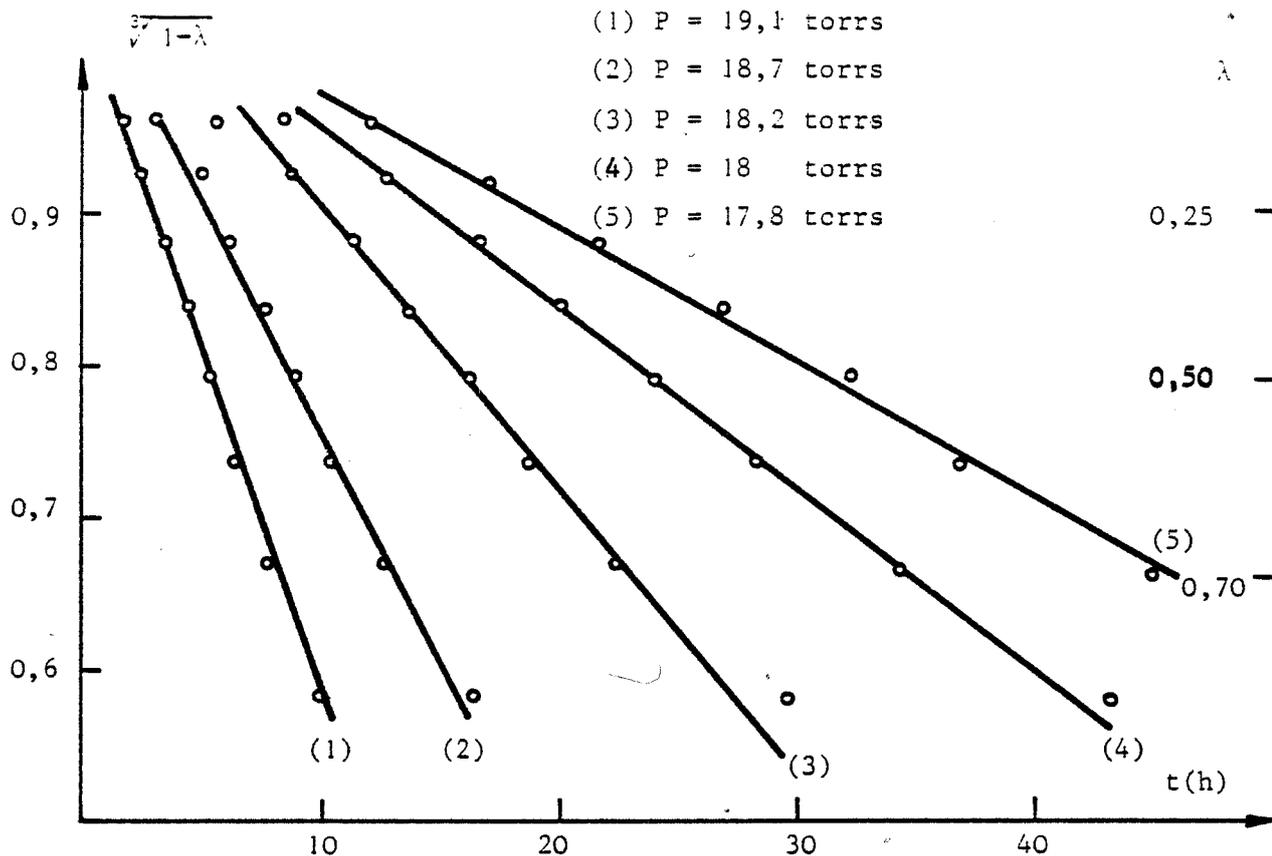


Figure 31a

Loi de propagation interfaciale

Influence de la pression de vapeur d'eau ($T = 22^\circ \text{C}$)

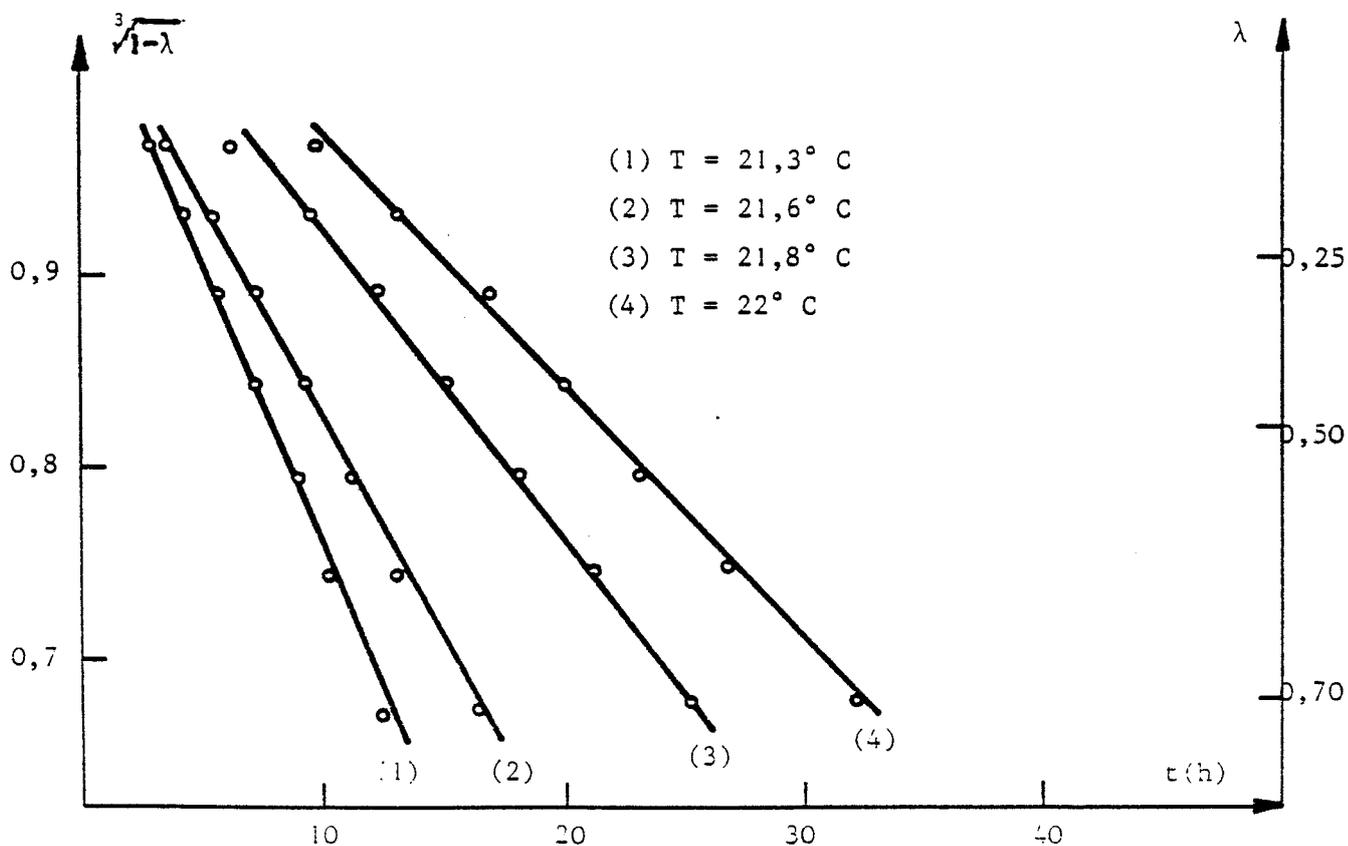


Figure 31b

Loi de propagation interfaciale

Influence de la température ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ torrs)

4. CONCLUSION

L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie ont permis d'étudier la cinétique d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par la vapeur d'eau.

La réaction s'effectue par diffusion de lacunes d'eau dans le sulfate de calcium dihydraté. Seul ce mécanisme permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Cependant, il ne nous a pas été possible de déterminer si l'étape limitante est la demi-réaction d'interface externe ou la diffusion.

B. PROCESSUS D'HYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HEMIHYDRATE
PAR L'EAU LIQUIDE

1) Théories existantes

En 1887, dans son mémoire intitulé "Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques" LE CHATELIER propose le mécanisme suivant pour décrire la prise du plâtre (80) :

"Le mécanisme de la cristallisation du plâtre, pendant sa prise, serait alors le suivant : le plâtre cuit s'hydrate au contact de l'eau qui a servi à le gâcher et donne une dissolution qui laisse bientôt cristalliser du sulfate hydraté et devient alors capable de dissoudre de nouvelles quantités de sulfate déshydraté. Le phénomène continue ainsi jusqu'à hydratation et cristallisation complète du plâtre. En réalité, ces deux actions contraires se produisent simultanément en des points voisins ; la dissolution continue de nouvelles quantités de plâtre compense l'appauvrissement de la liqueur résultant du dépôt également continu des cristaux hydratés. Le degré de saturation auquel se maintient la liqueur dépend de la vitesse relative de ces deux phénomènes contraires. Quand l'hydratation est très lente, la sursaturation, au contraire, devient considérable.

Si cette explication est la vraie, il doit en résulter que les points où se déposent les cristaux hydratés ne sont pas nécessairement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre ; c'est bien ce que l'on constate en suivant l'hydratation sous le microscope. On voit se former de grandes aiguilles au milieu de vides remplis d'eau".

Selon cette théorie, la cristallisation du gypse se fait à partir d'une solution sursaturée. Les courbes obtenues en conductimétrie lors de l'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté confirment son explication (Figure 32). Nous pouvons distinguer une étape de dissolution du plâtre (mise en solution des ions), une étape de germination (palier) et une étape de précipitation du gypse avec abaissement de conductivité par suite de la consommation des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

D'après LE CHATELIER, la nucléation ne se fait pas nécessairement sur les grains de plâtre, mais peut être homogène. Par la suite, les défenseurs de cette théorie, en particulier RIDGE et coll. (81) (82) envisagent toujours

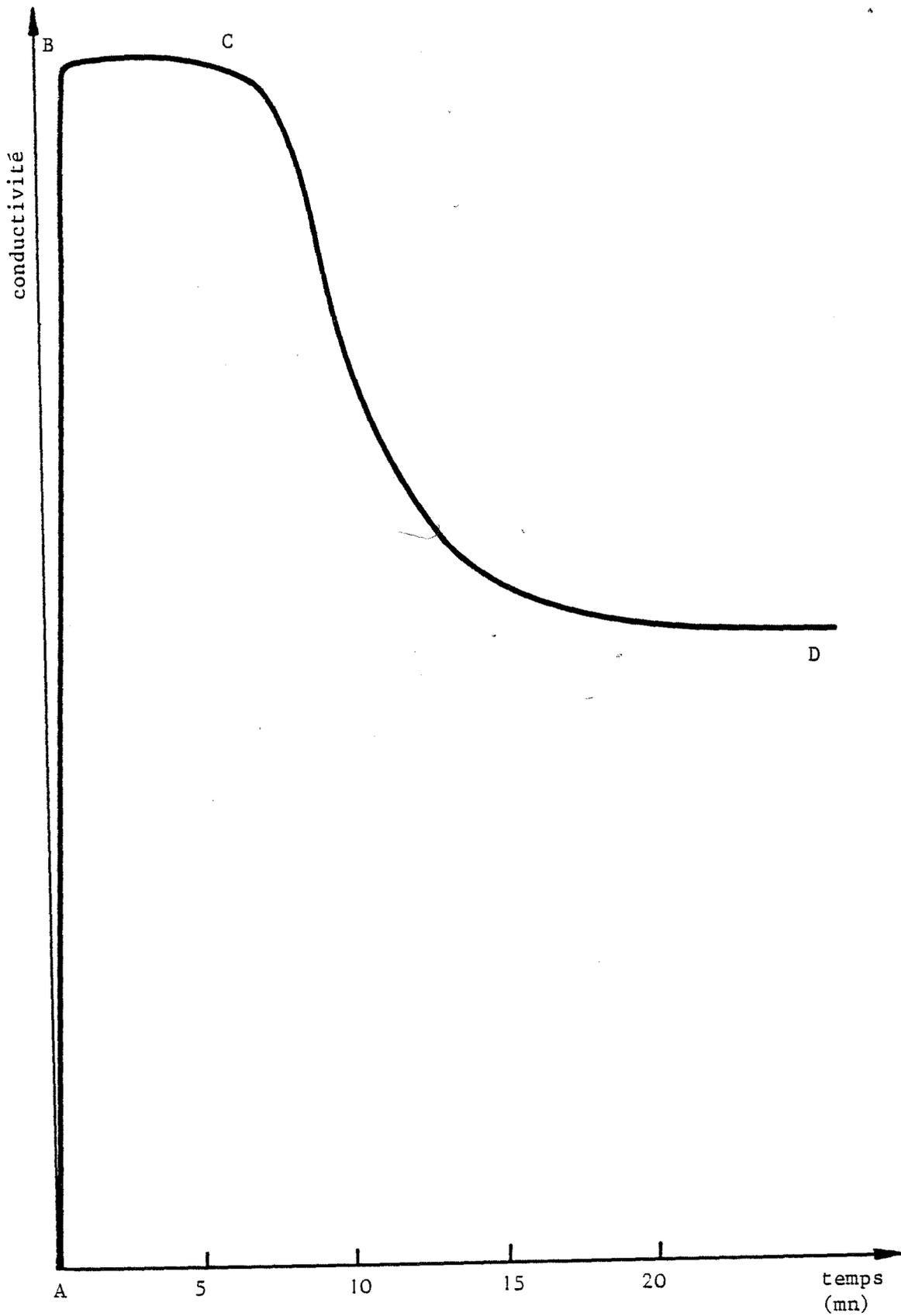


Figure 32
Hydratation du sulfate de calcium hémihydraté suivie
par conductimétrie

une nucléation hétérogène sur des sites présents dans le solide initial. Ils s'interrogent sur la façon de caractériser ces sites, d'en connaître le nombre et la dimension.

La théorie colloïdale est à ses débuts très imprécise. La cristallisation du gypse est consécutive à la formation d'un gel. En 1927, BUDNIKOV (83) envisage la formation d'un gel à la surface des particules d'hémihydrate par adsorption d'eau. La période d'induction se termine par la cristallisation de ce gel. HANSEN (84) en 1963 reprend la théorie émise par BUDNIKOV. Selon lui, les particules très fines se transforment très rapidement en gypse (sans passage en solution). Par contre, les grosses particules se recouvrent d'une couche protectrice responsable de la période d'induction. Quand elle atteint une épaisseur critique, cette couche se rompt et fournit des germes de cristallisation. RIDGE conteste la théorie de HANSEN. Plus précisément, il pense que l'hydratation des plâtres rapides est analogue à la gélation (germes potentiels nombreux), plus que pour les plâtres lents (germes potentiels isolés).

Il semble que la différence essentielle entre ces deux théories soit de savoir si la nucléation hétérogène affecte toute la surface du solide ou non.

2) Modèle proposé

Examinons les principaux résultats expérimentaux et la contribution de chacun d'eux à l'élaboration d'un mécanisme d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté par l'eau liquide.

a) L'hémihydrate, préparé par décomposition du dihydrate dans certaines conditions, peut se réhydrater sous l'action de la vapeur d'eau. Cette méthode originale permet de séparer dans le temps les processus composant le mécanisme d'hydratation, en particulier germination et croissance.

b) Les observations de thermoluminescence montrent la présence de défauts dans les échantillons. Ces derniers peuvent être considérés comme étant des "germes potentiels" car l'intensité du pic est liée à des paramètres cinétiques de l'hydratation.

c) Les mesures d'analyse thermique différentielle prouvent que la réaction de germination n'affecte pas toute la surface du solide mais est limitée à des sites préférentiels lors de l'hydratation par la vapeur d'eau.

d) L'hydratation par l'eau liquide du sulfate de calcium hémihydraté obtenu sous vide, soumis préalablement à l'action de la vapeur d'eau dans des conditions telles que la réaction germes potentiels \rightarrow germes ait eu lieu, est plus rapide. Par contre, si la pression de vapeur d'eau n'est pas suffisante (conservation de l'échantillon à l'air par exemple), les germes potentiels instables disparaissent et la vitesse d'hydratation est considérablement réduite. Il s'agit d'une explication possible du phénomène de vieillissement.

e) Lorsque du sulfate de calcium hémihydraté présentant une forte densité de germes potentiels est mélangé, même en faible proportion à un autre hémihydrate, la vitesse d'hydratation est plus rapide. Il est donc vraisemblable que les molécules d'eau, quel que soit leur mode d'association (gaz ou liquide), réagissent de manière identique sur les centres excités de surface.

Nous constatons en phase vapeur comme en phase liquide que la vitesse maximale (sommet du 2ème pic de calorimétrie) est d'autant plus grande que la densité de "germes potentiels" est élevée, de même que plus courte est la période d'induction. Ainsi, le sulfate de calcium hémihydraté préparé sous vide s'hydrate très rapidement en phase liquide.

Ces observations nous permettent de proposer un modèle d'hydratation

Le mécanisme que nous proposons comporte trois étapes :

- adsorption d'eau sur le solide et dissolution d'une certaine quantité d'hémihydrate.
- germination
- croissance.

Au moment du mélange, l'eau s'adsorbe sur les sites du sulfate de calcium hémihydraté. Il y a simultanément dissolution d'une certaine quantité de solide. La réaction de germination s'effectue alors conformément au mécanisme élaboré à partir de l'étude de l'hydratation par la vapeur d'eau, c'est-à-dire sans passage des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution. Il s'agit donc d'une germination hétérogène. Lorsque les germes ont atteint leur taille critique, la croissance se fait à partir d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution, ces derniers étant issus de la dissolution du sulfate.

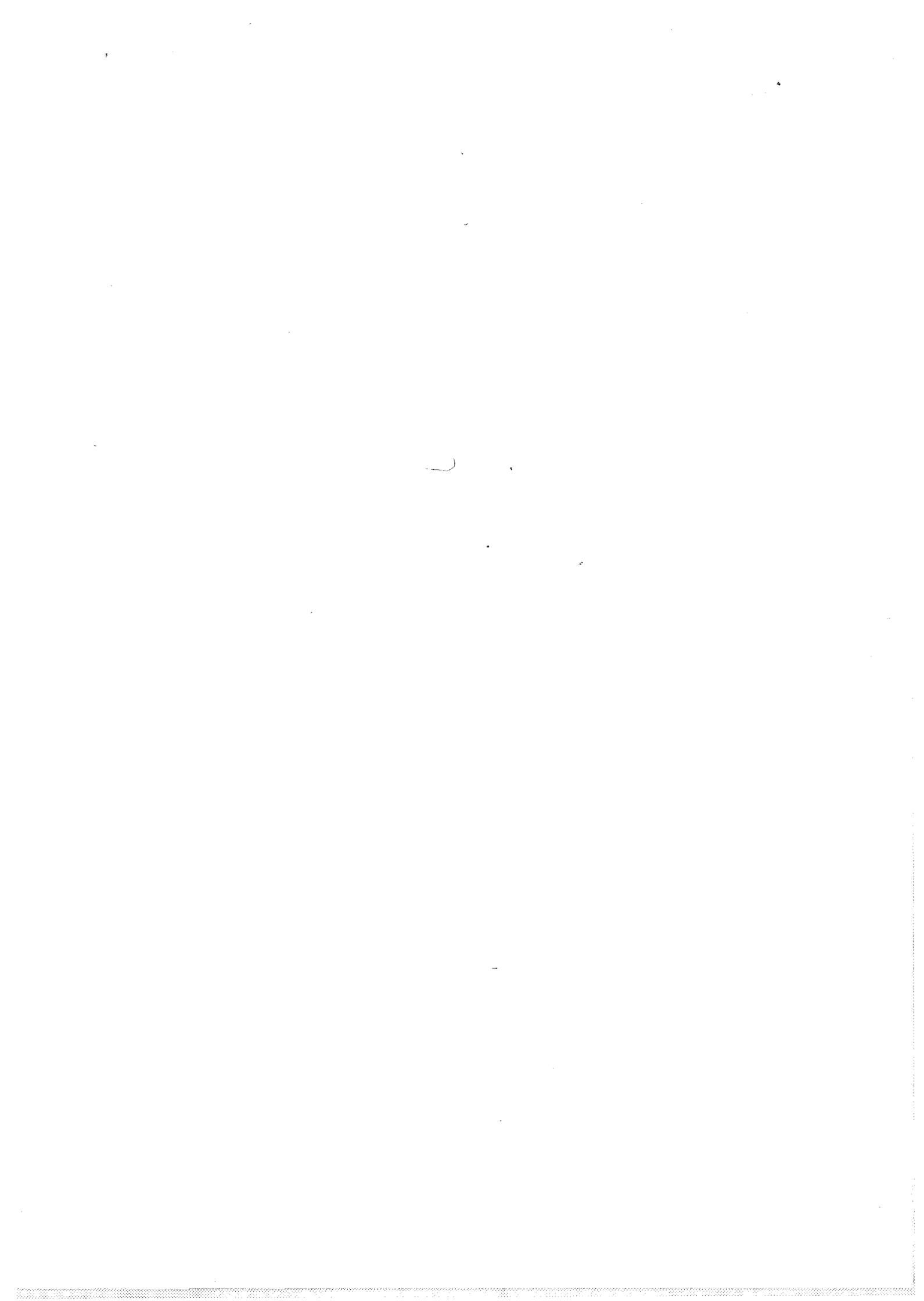
Ce mécanisme présente des analogies avec celui proposé par FIERENS et coll. pour l'hydratation du C_3S . (85)(86)

Les observations de MURAT et coll. (87) sont à comparer aux nôtres. Ils constatent que la réactivité du sulfate de calcium hémihydraté β vis à vis de l'eau liquide est totalement modifiée lorsque l'échantillon est conservé en atmosphère saturée de vapeur d'eau alors qu'elle est inchangée si le solide est mis en présence d'une atmosphère à 80 % d'humidité relative. Les auteurs ne précisent pas le mode d'obtention de leur composé. Néanmoins, nous avons observé que le sulfate de calcium hémihydraté préparé sous une pression de vapeur de 10 torrs ou sous air, ne peut se réhydrater en phase vapeur. La germination ne peut avoir lieu qu'en présence d'eau liquide ou vapeur saturante (condensations locales). Dans ce cas, leurs résultats expérimentaux sont en excellent accord avec notre interprétation.

Situons notre modèle par rapport aux théories existantes. Lors de la réaction avec la vapeur d'eau, la période d'induction correspond à la réaction de germination, limitée à des sites particuliers.

Ces mêmes phénomènes peuvent intervenir lors de l'hydratation par l'eau liquide. Le nombre des "germes potentiels" varient en fonction du mode de préparation. Lorsque ces défauts sont très nombreux, la quantité d'eau adsorbée est très importante et l'on peut envisager une structure type gel à la surface des grains. Cette structure n'est pas une couche protectrice bloquant l'hydratation, comme le pensent les partisans de la théorie colloïdale, mais résulte de la présence d'une concentration élevée de "germes potentiels". La période d'induction est liée à la cristallisation de ce gel, laquelle est à assimiler à une réaction de germination. Les deux théories sont donc en fait très voisines. Selon le mode de préparation du sulfate de calcium hémihydraté, il est possible d'envisager une germination sur une plus ou moins grande surface et ainsi passer de façon continue de la théorie colloïdale à la théorie de Le Chatelier.

Les deux mécanismes peuvent coexister mais leur proportion relative dépend du mode de préparation. Il semble donc exister une imprécision dans la littérature, à savoir que les auteurs formulent une théorie d'hydratation en faisant totalement abstraction de l'histoire de l'échantillon.



- CHAPITRE VI -

POSSIBILITÉS D'APPLICATION DES RÉSULTATS OBTENUS

A la suite des résultats exposés précédemment, nous proposons quelques applications possibles des phénomènes observés.

A. PROCÉDE DE FABRICATION DE PLÂTRE A PRISE RAPIDE

Les qualités d'un plâtre intéressant l'industrie plâtrière sont la résistance mécanique en flexion et en compression et le temps de prise. De nombreux paramètres influent sur la prise du plâtre, notamment :

- la teneur en incuit (gypse résiduel)
- la teneur en surcuit (anhydrite insoluble)
- la granulométrie
- le vieillissement du plâtre
- la température de l'hydratation
- le taux de gâchage
- la durée du gâchage

Pour certaines applications, par exemple lors de la préfabrication d'éléments tels que carreaux, plaques, cloisons, il est souhaitable que le temps de prise soit très court.

Or, le plâtre obtenu sous vide ou en l'absence de vapeur d'eau présente l'avantage de s'hydrater beaucoup plus rapidement que celui obtenu par cuisson sous une pression de vapeur d'eau de 10 torrs ou sous air. Il en résulte que ce plâtre a un temps de prise beaucoup plus court. Nos résultats expérimentaux nous permettent donc de décrire un procédé de fabrication d'un plâtre à prise rapide (88).

1) Application du plâtre à prise rapide : effet d'accélérateur

Le temps de prise peut également être modifié par l'addition de modulateurs de prise : selon leur mode d'action, ils sont classés en retardateurs ou accélérateurs.

Les retardateurs sont soit des substances diminuant la solubilité du plâtre (alcool, glycérine, acides boriques), soit des composés organiques de masses élevées (matières protéiques, dextrine). Les accélérateurs sont principalement des sels à ions communs avec le sulfate de calcium, c'est-à-dire les sulfates de potassium, de sodium, de magnésium ou la chaux.

Nos observations mettent en évidence le fait que le plâtre à prise rapide agit comme accélérateur. En effet, lorsque du plâtre obtenu par cuisson du gypse sous vide ou en l'absence de vapeur d'eau est mélangé à un plâtre d'utilisation courante, la cinétique d'hydratation est voisine de celle du premier plâtre. Le pourcentage d'ajout permet de contrôler le temps de prise. De plus, et il s'agit là d'une caractéristique originale, il améliore les résistances mécaniques contrairement aux autres accélérateurs de prise qui eux provoquent une chute des résistances mécaniques.

Les exemples suivants illustrent les avantages du plâtre obtenu par le procédé précédemment décrit.

Désignons par A, le composé obtenu par décomposition du gypse sous vide ou en l'absence de vapeur d'eau et par B, le produit résultant d'une déshydratation du gypse sous air.

Exemple I

Le plâtre utilisé contient plus de 99 % de sulfate de calcium hémihydraté.

L'examen du tableau 5 et de la figure 33 montrent que le produit A constitue un accélérateur de prise du plâtre même lorsqu'il est mélangé en faibles proportions à un plâtre obtenu de manière traditionnelle (Décomposition à 130° C).

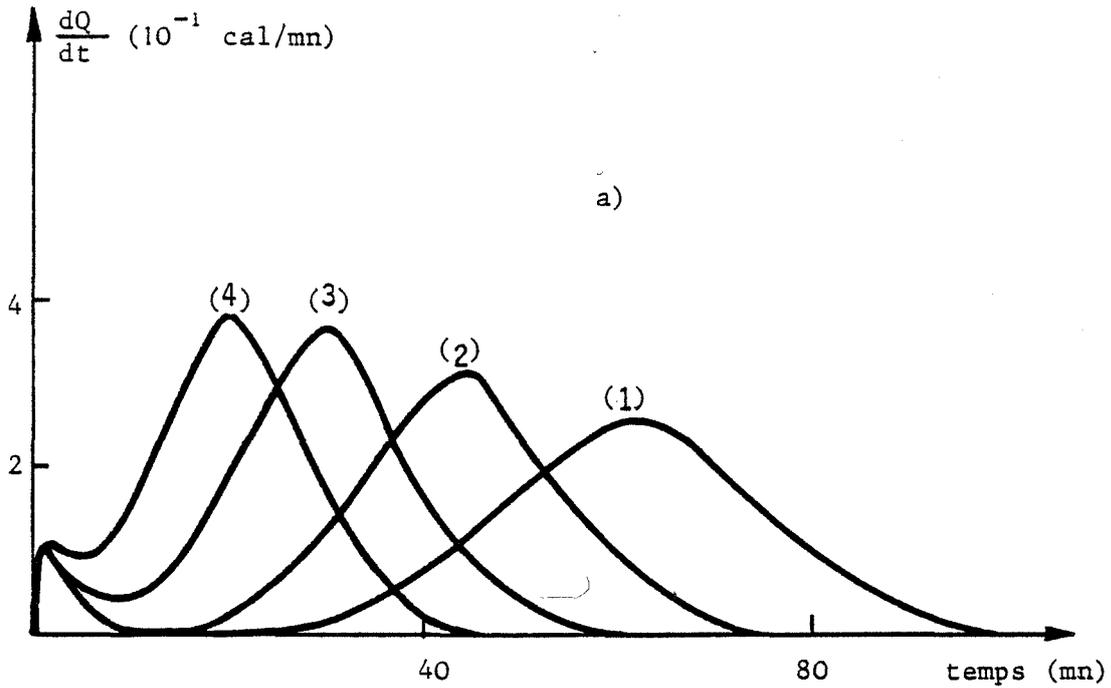


Figure 33.

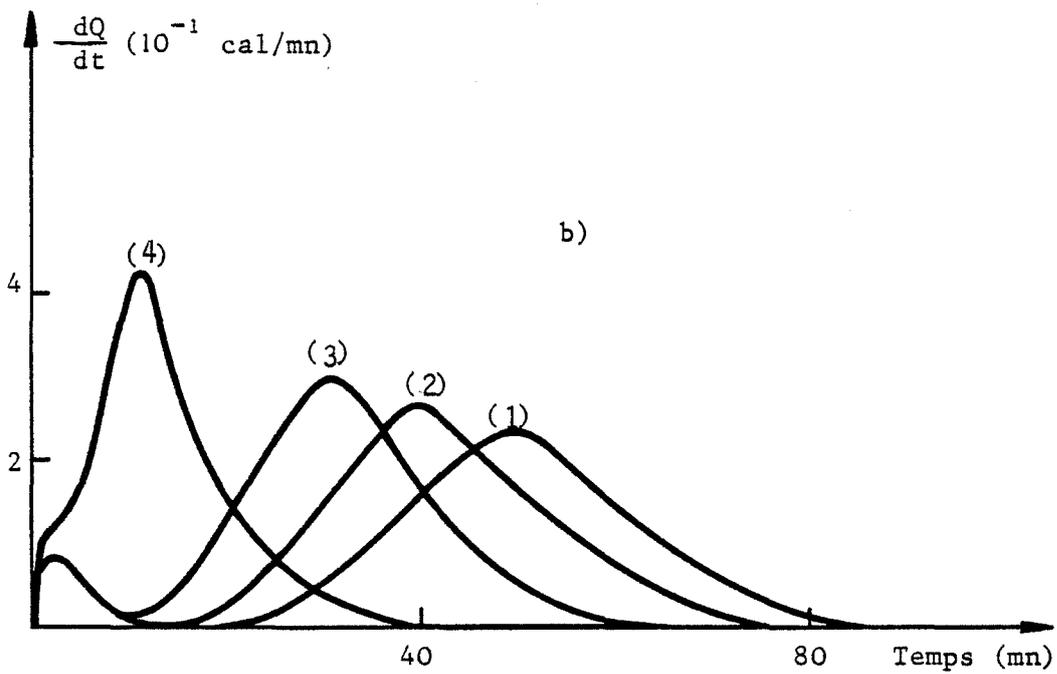


Figure 34.

Influence du pourcentage d'ajout
sur la cinétique d'hydratation

a) gypse Merck

b) gypse de Carpentras

COURBE	% AJOUT (COMPOSE A)	POSITION DU 2è PIC	FIN D'HYDRATATION
1	0	60	100
2	0,4	45	70
3	0,8	30	60
4	100	20	50

TABLEAU 5

Influence du pourcentage d'ajout sur la cinétique d'hydratation
(gypse Merck)

Exemple II

Le plâtre employé contient environ 85 % de sulfate de calcium hémihydraté (plâtre de Carpentras). Nous constatons les mêmes phénomènes (figure 34 et tableau 6).

Ainsi le plâtre obtenu par cuisson sous vide ou en l'absence de vapeur d'eau d'un gypse quelconque constitue un accélérateur de prise du plâtre. La proportion d'ajout peut varier en fonction du temps de prise désiré.

COURBE	% AJOUT (A)	POSITION DU 2è PIC	FIN D'HYDRATATION
1	0	50	90
2	0,4	40	75
3	0,8	30	60
4	100	11	40

TABLEAU 6

Influence du pourcentage d'ajout sur la cinétique d'hydratation
(gypse de Carpentras)

C. DETERMINATION A PRIORI DE LA REACTIVITE D'UN PLATRE

Dans le présent travail, nous avons montré qu'il existait une relation entre la quantité d'un défaut dans le sulfate de calcium hémihydraté, mis en évidence par thermoluminescence et les paramètres cinétiques de l'hydratation de celui-ci.

Chaque produit préparé sous différentes pressions de vapeur d'eau peut être caractérisé par un signal de thermoluminescence. La valeur de l'intensité du pic permet d'envisager une détermination à priori de la réactivité de l'hémihydrate vis-à-vis de l'eau liquide ou de l'eau vapeur.

Une relation quantitative entre la surface du pic de thermoluminescence et la vitesse d'hydratation peut également être établie dans le cas d'un plâtre naturel (plâtre de Carpentras : 15 % d'impuretés) (Figures 34 et 35).

Remarque

La thermoluminescence permet aussi de suivre le vieillissement du sulfate de calcium hémihydraté. En effet, la modification du pic en fonction du temps renseigne sur l'évolution de la réactivité.

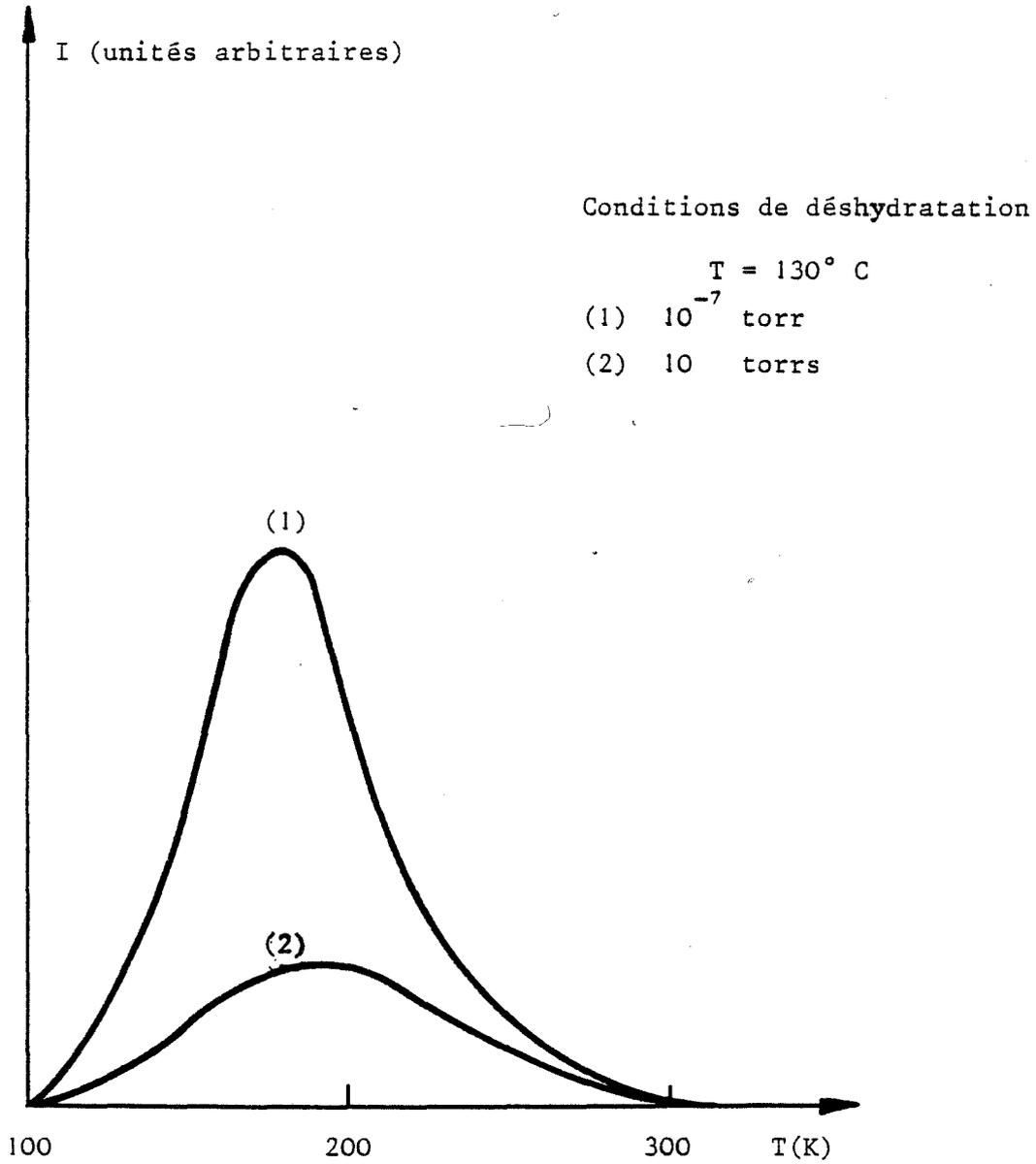


Figure 35

Thermoluminescence

- Longueur d'onde d'excitation 2537 Å
- Programmation de température : 2,8°C/s.

CONCLUSION

Sous le vocable de liants calciques, on désigne différents sels de calcium (sulfate de chaux hémihydraté, aluminates de chaux, silicates de chaux...) qui ont la propriété commune de donner au terme de leur réaction d'hydratation des corps, dont les résistances mécaniques sont suffisamment élevées, pour être utilisés comme matériaux de construction. Cette réaction d'hydratation, au cours de laquelle les corps formés se durcissent progressivement, constitue la prise.

Le but de ce travail est de parvenir à une meilleure compréhension du phénomène d'hydratation des liants calciques, en vue d'améliorer les performances de ces matériaux.

Pour cela, nous avons choisi d'examiner la réaction du sulfate de calcium hémihydraté, constituant essentiel du plâtre, avec l'eau vapeur et l'eau liquide.

Ce composé est préparé à partir du sulfate de calcium dihydraté ou gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les paramètres de cette décomposition sont la température, la pression de vapeur d'eau, la granulométrie. Le mode de préparation de l'hémihydrate joue un rôle important sur sa réhydratation par l'eau vapeur ou liquide.

La mise en oeuvre de techniques variées telles que la calorimétrie, la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle, la radiocristallographie, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie infra-rouge, la mesure des surfaces spécifiques (B.E.T.), la thermoluminescence, permet d'analyser le comportement de ces produits.

Les différences de réactivité obtenues ne proviennent pas de la variation d'aire spécifique, mais sont liées à la quantité d'un défaut mis en évidence par thermoluminescence ; la valeur de l'intensité du pic permet d'envisager une détermination à priori de la réactivité de l'échantillon vis-à-vis de l'eau vapeur ou liquide et de suivre son vieillissement.

Sur la base de résultats thermogravimétriques et calorimétriques, un mécanisme d'hydratation par la vapeur d'eau mettant en jeu des processus connus : réactions d'interface, adsorption, diffusion, est formulé. Un traitement quasi-chimique rend plus aisée l'écriture des réactions. L'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique d'hydratation conduit à l'élimination d'un certain nombre de mécanismes réactionnels possibles et à l'identification du processus limitant.

La confrontation des observations effectuées lors de l'hydratation par l'eau vapeur et l'eau liquide permet d'évaluer la contribution du processus d'hydratation sans passage des ions en solution lors de la réaction solide-liquide. Ainsi les mécanismes présentés dans les théories de "LE CHATELIER" et "colloïdale" peuvent coexister mais leur proportion relative dépend des conditions d'obtention du solide.

A l'issue de ce travail, il est possible de proposer quelques applications :

- fabrication de plâtre à prise rapide
- diminution du temps de prise
- détermination à priori de la réactivité
- effet du vieillissement

L'étude d'autres composés solides d'intérêt fondamental :

- oxalate de manganèse (89)
- sulfate de cuivre

ou d'intérêt industriel :

- silicate tricalcique (Ca_3SiO_5), constituant du ciment Portland.
- aluminat monocalcique ($\text{Ca Al}_2 \text{O}_4$), constituant des ciments alumineux.
- alumine
- chaux (90)
- silice

permet d'envisager une généralisation des phénomènes observés, et en particulier de relier leur réactivité vis-à-vis d'un liquide, d'un gaz ou d'un autre solide, à la quantité d'un défaut susceptible d'être décelé par des méthodes physiques.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. PASCAL : Nouveau traité de chimie minérale. 2ème édition.
Masson, Paris, 1956, IV, 421.
- (2) W. FEITKNECHT; Helv. Chim. Acta, 1931, 14, 35.
- (3) E. ONORATO : Z. Kristallogr., 1929, 71, 277
- (4) O.W. FLÖRKE : Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1952, 84, 189
- (5) M. GOTO et M.J. RIDGE : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 4, 1967, 13, 349
- (6) A. LAVOISIER : Mém. Math. Phys., 1768, 5, 341
- (7) H. LE CHATELIER : Compt. Rend., 1883, 96, 1668
- (8) M.P. BERTHIER : Ann. Mines, 1841, 19 (3), 655
- (9) M. LANDRIN : Ann. Chim. et Phys., 1874, 3 (5), 433
- (10) B. GUILHOT : Thèse, Lyon 1972
- (11) P.P. BUDNIKOV : Zh. R.F. Kh. O., Sect. Khim., 1929, 9, 1713
- (12) P. BARRIAC : Thèse, Lyon 1968
- (13) R.J. MORRIS : Nature, 1963, 198, 1298
- (14) M. GOTO, M.J. RIDGE, B. MOLONY, G.W. WEST : Aust. J. Chem., 1966, 19, 313
- (15) M.A. LACROIX : C.R. Acad. Sci., 1898, 126, 360
- (16) C. GAUDEFROY : C.R. Acad. Sci., 1914, 158, 2006

- (17) K. FILL : Inaug. Diss. Frankft./M., Février 1931
- (18) W.A. CASPARI : Proc. Roy. Soc., London, 1936, A 155, 41
- (19) H. LE CHATELIER : Ann. Mines, 1887, 11(8), 345
- (20) R. GRENG : Z. Krist, 1915, 55, 1
- (21) E. ONORATO : Per. Min., 1932, 3, 135
- (22) R. LACHAUD : Rev. Mat. Constr., 1965, 595, 3
- (23) X Ray Power Data, Fiche A.S.T.M., 2. 0675
- (24) S.J. GREGG et E.G.J. WILLING : J. Chem. Soc., 1951, 2373
- (25) K.K. KELLEY, J.C. SOUTHARD et C.J. ANDERSON : Tech. Pap. Bur. Min. Wash. 1941, N° 625
- (26) W. MICHAELIS : Kolloïd Z., 1913, 13, 61
- (27) E. EIPeltauer : Zem. Kalk. Gyps, 1963, 16, 9
- (28) M.J. RIDGE et J. BERETKA : Revs. Pure Appl. Chem., 1969, 19, 17
- (29) M.J. RIDGE : Revs. Pure Appl. Chem., 1960, 10, 243
- (30) G. JEANDOT : Thèse, Lyon 1972
- (31) R.I. RAZOUK, A.SH. SALEM et R.SH. MIKHAIL : J. Phys. Chem. 1960, 64, 1350
- (32) D.A. HOLDRIDGE et E.G. WALKER : Trans. Brit. Ceram. Soc. 1967, 66(10), 485
- (33) R.F. FELDMAN et J.P. SEREDA : J. Appl. Chem., 1963, 13, 151
- (34) R.F. FELDMAN et J.P. SEREDA : J. Appl. Chem., 1963, 13, 158
- (35) A. LAVANANT : Thèse Ingénieur Docteur, Dijon 1963

- (36) D. CURIE : Luminescence cristalline, DUNOD, 1960
- (37) P. FIERENS, J. TIRLOCQ, J.P. VERHAEGEN : Cement and Concrete Research, 1973, 3, 227
- (38) G.F.J. GARLICK et A.F. GIBSON : Proc. Roy. Soc., 1948, A60, 574
- (39) C.B. LUSCHIK, Dokl. Acad. Nauk. SSR, 1955, 101, 641
- (40) R. CHEN : J. Appl. Phys., 1969, 40, 570
- (41) J.T. RANDALL et M.H.F. WILKINS : Phosphorescence and electron traps, Proc. Roy. Soc., 1945, A184, 347, 366, 390
- (42) M. PETEL : Thèse, Toulouse 1976
- (43) C. PEDRINI : Thèse Lyon 1971
- (44) M. TRIOLLIER et B. GUILHOT : Cement and Concrete Research, 1973, 3, 227
- (45) E.M. BORISENKO : Khim. Akad. Nauk. Belorussk SSR, 1965, 171
- (46) B. LELONG : Rev. Mat. Constr., 1976, 698, 17
- (47) M. TRIOLLIER et B. GUILHOT : Bull. Soc. Chim., 1977, 1-2, 1
- (48) M. TRIOLLIER et B. GUILHOT : C.R. Acad. Sci., 1975, 281, 27
- (49) M. LALLEMANT : Thèse, Dijon 1974
- (50) H. GAGNAIRE : Thèse Saint-Etienne 1976
- (51) A. MICHEL et J. BENARD : Chimie Minérale, Ed. Masson, 1964
- (52) A. SIEVERT et H. BRÜNING : Z. Phys. Chem., 1932, A163, 409
- (53) Hand ook of chemistry and physics, 37ème édition, 1955-1956.
- (54) R. MAGNAN : Amer. Ceram. Soc. Bull., 1970, 49, 314

- (55) M. MURAT et E. KARMAZSIN : Thermal Anal., 1975, 3, 87
- (56) E. KARMAZSIN et M. MURAT : Bull. Soc. Chim., 1974, 1, 17
- (57) G. NEUHAUSER : Zement. Kalk. Gyps., 1976, 29(5), 227
- (58) F.W. BIRSS et T. THORVALDSON : Can. J. Chem., 1955, 6(7), 292
- (59) M. MURAT et G. JEANDOT : Rev. Mat. Constr., 1973, 680, 14
- (60) H.G. WIEDEMANN et G. BAYER : Z. Anal. Chem. 1975, 276, 21
- (61) B. GUILHOT : Thèse, Grenoble 1970
- (62) M. MURAT et M. FOUCAULT : Colloques internationaux de la R.I.L.E.M. Saint-Rémy-Les-Chevreuse, France, Mai 1977
- (63) P. FIERENS : L'actualité chimique, 1976, 9, 10
- (64) P. FIERENS et J.P. VERHAEGEN ; Séminaires de chimie de l'état solide, MASSON, 1974, 8, 59
- (65) M. GOTO et M.J. RIDGE : Aust. J. Chem., 1965, 18, 769
- (66) R. MAGNAN, B. COTTIN et J.J. GARDET ; Symposium physicochimie du ciment, Moscou 1974
- (67) B. DELMON : Introduction à la cinétique hétérogène, Editions Technip Paris, 1969, 55.
- (68) A. PACAULT : C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268C, 383
- (69) P. BARRET : Cinétique hétérogène, Gauthier Villars Edit., Paris, 1973, 248
- (70) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE, A. SOUCHON : Oxidation of metals, 1976, 10(2), 10
- (71) M. SOUSTELLE : L'actualité chimique, 1976, 10, 12
- (72) J. BESSON, H. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN et M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1966, 63, 1049

- (73) J. LANGMUIR : J. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 2221
- (74) J. BESSON : J. Chim. Phys., 1965, 62, 937
- (75) M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci., 1970, 270C, 2032
- (76) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING : Theory of rate process, New York, Mac Graco-Hill, Book Company, 1941, 190
- (77) C. WAGNER : Z. Phys, Chem., 1933, B 22, 181
- (78) P. BARRIAC : Thèse, Lyon 1978
- (79) G. VALENSI : D'après J. BENARD : 1'oxydation des métaux, Gauthier Villars, Paris, 1962, 240
- (80) H. LE CHATELIER : Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Dunod Ed., 1887
- (81) M.J. RIDGE et R.D. HILL : Austral. J. App. Sci., 1960, 11, 243
- (82) M.J. RIDGE : Proc. Roy. Aust. Chem. Inst., 1972, 39(2), 55.
- (83) P. BUDNIKOV : Kolloïdzeitochrift, 1927, 42, 148
- (84) W.C. HANSEN : Bull. Am. Soc. Test. Mater., 1963, 3, 359
- (85) P. FIERENS, J.P. VERHAEGEN : Silicates Industriels, 1974, 39, 125
- (86) P. FIERENS, J.P. VERHAEGEN : Cement and Concrete Research, 1976, 6, 103
- (87) M. MURAT, E. KARMAZSIN et M. CHARBONNIER : C.R. Acad. Sci., 1974, 278, 167
- (88) M. TRIOLLIER et B. GUILHOT : Brevet déposé le 18 mars 1977, n° 77.08.892 au nom de l'ANVAR.
- (89) P. GALTIER : D.E.A. Saint-Etienne 1977
- (90) M. SCHWARTZ : Thèse, Lyon 1969



AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974

VU les rapports de Mme. WATELLE, Professeur à l'Université de DIJON

M. FIERENS, Professeur à l'Université de MONS

-BELGIQUE-

M. GUILHOT, Docteur d'Etat -E.N.S. des Mines de SAINT-ETIENNE-

M.

M. TRIOLLIER Michel est autorisé

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le 29 novembre 1978

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

Handwritten signature



D1 G. CAS

Ph. TRAYNARD
Président
de l'Institut National Polytechnique

Handwritten signature of Ph. Traynard

