

Chapitre 3 : ETUDE DE LA REACTIVITE DU SULFATE DE CALCIUM
---

Outre l'intérêt pratique de cette question, l'étude de la réactivité du Sulfate de Calcium, qui comprend en particulier l'influence des différents agents d'accélération, est susceptible d'apporter une compréhension supplémentaire des mécanismes d'hydratation.

Les limites et les insuffisances des théories de l'hydratation des liants calciques apparaissent justement lors de l'étude de la réactivité de ces corps. La validité et la cohérence d'un système d'interprétation de ces phénomènes résident précisément dans sa capacité à rendre compte de l'ensemble des facteurs qui modifient la vitesse de la réaction.

A l'aide des techniques expérimentales décrites au chapitre 2, nous reprendrons ici l'étude des cas classiques où l'on observe une accélération de l'hydratation du plâtre. Nous n'envisagerons pas cependant l'action de substances étrangères au système  $\text{Ca SO}_4 - \text{H}_2 \text{O}$  dont on s'accorde d'ailleurs (25) à reconnaître qu'elle dépend fortement de l'origine du plâtre étudié.

### 1°) POSITION du PROBLEME

Au chapitre premier, nous avons pu classer, non sans d'inévitables recoupements, les différentes théories de l'hydratation des liants calciques, en deux grandes familles.

On peut poursuivre ce distinguo lors de l'étude de la réactivité de ces corps, et plus particulièrement du Sulfate de Calcium.

- Un premier groupe d'auteurs insiste sur le rôle prépondérant de la compétition entre la dissolution et la précipitation à partir de la solution. Leur intérêt se portant plus volontiers sur l'étude de la solution, les différences de réactivité sont naturellement attribuées à des variations de la "solubilité" de l'hémihydrate (31), de sa vitesse de dissolution (32-46) ou de la vitesse de cristallisation (47).

- Un deuxième groupe s'intéresse plus particulièrement au rôle joué par la surface de l'hémihydrate initial dans l'apparition des premières traces de Gypse. Les partisans de cette conception, tout en reconnaissant dans certains cas l'influence des premiers paramètres, voient dans le phénomène de

germination hétérogène le facteur principal de la réactivité, d'où l'intérêt qu'ils portent aux états de surface, aux défauts de structure et aux modes de préparation de ces solides (48 à 51)

Dans ce premier paragraphe, nous ferons, au préalable, la description du cas de l'accélération par le Gypse. Ce mode d'accélération de la prise a certainement été le premier observé et sert aujourd'hui encore de référence à la plupart des explications. Il nous amènera à présenter les différents types de germination.

a) Accélération par le Gypse.

CHASSEVENT (39) serait le premier à avoir noté l'accélération de la prise provoquée par l'introduction de Gypse pulvérisé. WEISER et MORELAND (31), par des essais de calorimétrie adiabatique, montrent que le phénomène d'accélération est fonction de la quantité de Gypse introduite. Pour RIDGE (51), ces ajouts diminuent la durée de la Période de Latence sans pour autant provoquer une modification de la vitesse de réaction.

Le même effet accélérateur provoqué par l'ensemencement en Gypse du système est observé dans le cas de la précipitation à partir de solutions sursaturées (ne faisant pas intervenir ici de phase solide initiale) (10 à 15). La réduction de la Période d'induction est là aussi fonction de la quantité ajoutée.

Ces phénomènes d'accélération sont attribués à l'augmentation de la surface de produit final hydraté disponible pour la croissance. En effet, cette vitesse de croissance  $v_c$  (cf. paragraphe 2e) est, toutes choses égales par ailleurs, proportionnelle au nombre de grains d'hydrate présents  $N_H$ , et à leur surface extérieure  $S_H$  :  $v_c = k N_H S_H (C - C_E)^n$ , traduisant ainsi le caractère *autocatalytique* de la réaction d'hydratation. C'est précisément cette caractéristique qui est utilisée dans ce type d'accélération. La Période de Latence apparaît comme un préalable nécessaire à la formation d'une quantité significative de Gypse pouvant alors entraîner une précipitation massive. Des ajouts extérieurs en produit final hydraté se substituent à la fonction d'"induction" jouée par cette Période et la raccourcissent en proportion.\*

---

\* A propos de ce caractère autocatalytique de la précipitation, la ressemblance avec des réactions autocatalytiques homogènes, par exemple d'hydrolyse des esters (52), (dont l'expression de vitesse est analogue  $dx/dt = k x(a-x)$ ) est assez frappante pour être notée. Les courbes de degré d'avancement ( $x$ ) ont la même forme sigmoïdale que les thermogrammes relatifs à l'hydratation du plâtre dans un calorimètre adiabatique (51), ou les courbes de précipitation à partir de solutions sursaturées seules (cf chapitre 1 - figure 2).

Nous avons ainsi pu observer expérimentalement qu'un ajout de 5% de Gypse ayant une surface spécifique de  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Ca SO}_4, 2 \text{ H}_2 \text{ O}$  R.P. MERCK) ne provoque pas de modification significative du temps d'hydratation. Par contre une fois broyé à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ , il accélère notablement cette réaction (cf Figure 6).

Ce type d'accélération par du Gypse broyé est utilisé dans les fabrications industrielles et présente d'ailleurs l'inconvénient d'apporter une diminution des résistances mécaniques après prise. Avec les conditions de broyage et de stockage industrielles, on observe un vieillissement de ce Gypse broyé qui oblige à l'ajouter fraîchement préparé. Au laboratoire, le broyage de 1 mm au vibrobroyeur AUREC porte, dans tous les cas, la surface spécifique à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bien que très efficace, il n'est pas suffisant par ailleurs pour provoquer une "amorphisation" de ce Gypse vis à vis de la diffraction des rayons X (cf. paragraphe 2°)-3). Après conservation en petites quantités au laboratoire (une partie à l'air libre, l'autre en récipient hermétiquement fermé), nous n'avons pas noté de modification du pouvoir accélérateur du Gypse ainsi broyé, pendant les 6 mois où nous avons suivi son vieillissement (Dans ces essais de calorimétrie avec  $E/S=1$ , le gypse broyé en cours de vieillissement était ajouté en proportion de 5% en poids à l'hémihydrate).

Comme son nom l'indique, l'ensemencement en Gypse apporte une modification du nombre et de la taille des germes. Ce cas est l'exemple type d'accélération par modification de la capacité de germination et par elle seule. En effet, comme nous avons pu le vérifier en conductimétrie (cf Figure 6), il n'y a aucun changement du degré de sursaturation de la solution.

*Sur la base de cet exemple type, bon nombre de cas d'accélération ont été expliqués par une modification de la capacité de germination du système, due en particulier à la germination hétérogène.*

On distingue, nous le rappelons, deux types de germination : "homogène" et "hétérogène". Le premier dépend fortement de la concentration en ions, de la solution, le second dépend plutôt de l'état du solide. On peut les voir comme des mécanismes concurrents pour l'apparition du Gypse dans le système, dont les importances relatives pourraient varier suivant les conditions d'hydratation et suivant les solides étudiés.

.../...

b) La germination "homogène".

La théorie de la germination est due à VOLMER (53-54). Elle est applicable à la formation de germes cristallins à partir des ions d'une solution dont on considère que la concentration n'est pas affectée par l'apparition des germes de la nouvelle phase. A l'issue d'un raisonnement thermodynamique, où interviennent les termes d'énergie de surface, elle prévoit l'existence d'un germe critique instable, susceptible de croître indéfiniment si le système n'est pas fermé (55-56). Dans ces conditions, la taille du germe critique, supposé sphérique, est donnée par :

$$n_c = 36 \pi v_m^2 \cdot \left( \frac{2 \gamma}{3 |\Delta G|} \right)^3$$

où  $n_c$  est le nombre de moles constituant le germe critique

$v_m$  est le volume molaire du solide <S>

$\gamma$  est la tension superficielle du solide <S> vis à vis de l'eau exprimée en dynes/cm (ou encore g/sec<sup>2</sup>) en système C.G.S.

La variation d'enthalpie libre molaire de la réaction de précipitation ((S)) → <S>, est ici, la solution liquide étant supposée parfaite :

$$\Delta G = \mu_{<S>} - \mu_{(S)} = \mu_{<S>}^* - \mu_{(S)}^* - RT \ln C$$

$\mu_{<S>}^*$  et  $\mu_{(S)}^*$  étant les potentiels chimiques de référence corps pur solide <S> et liquide (S). Soit  $C_E$ , la concentration de saturation de la solution, en équilibre avec un grain de rayon infini, la loi d'action de masse donne

$$\mu_{<S>}^* - \mu_{(S)}^* - RT \ln C_E = 0$$

et

$$n_c = n_c^* \left| \frac{\ln C}{\ln C_E} - 1 \right|^{-3}$$

avec

$$n_c^* = \text{cst} = 36 \pi v_m^2 \left( \frac{2 \gamma}{3 RT \ln C_E} \right)^3$$

La taille du germe critique est donc une fonction fortement décroissante de la concentration de la solution. On conçoit qualitativement que le taux de formation de ces germes sera d'autant plus élevé que la sursaturation  $C/C_E$  sera plus forte, et qu'un tel phénomène sera très sensible à de petits écarts de la concentration.

S'il paraît très difficile (57 à 59) d'établir une expression de la vitesse de germination, les quelques données dont on dispose dans ce domaine vont dans le sens de l'appréciation précédente.

.../...

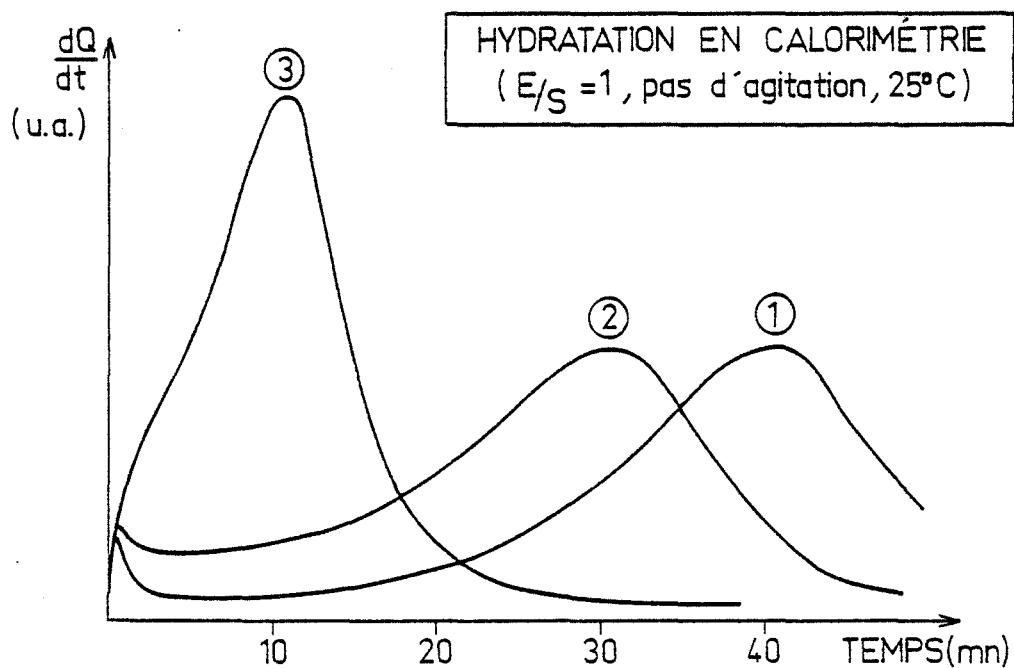
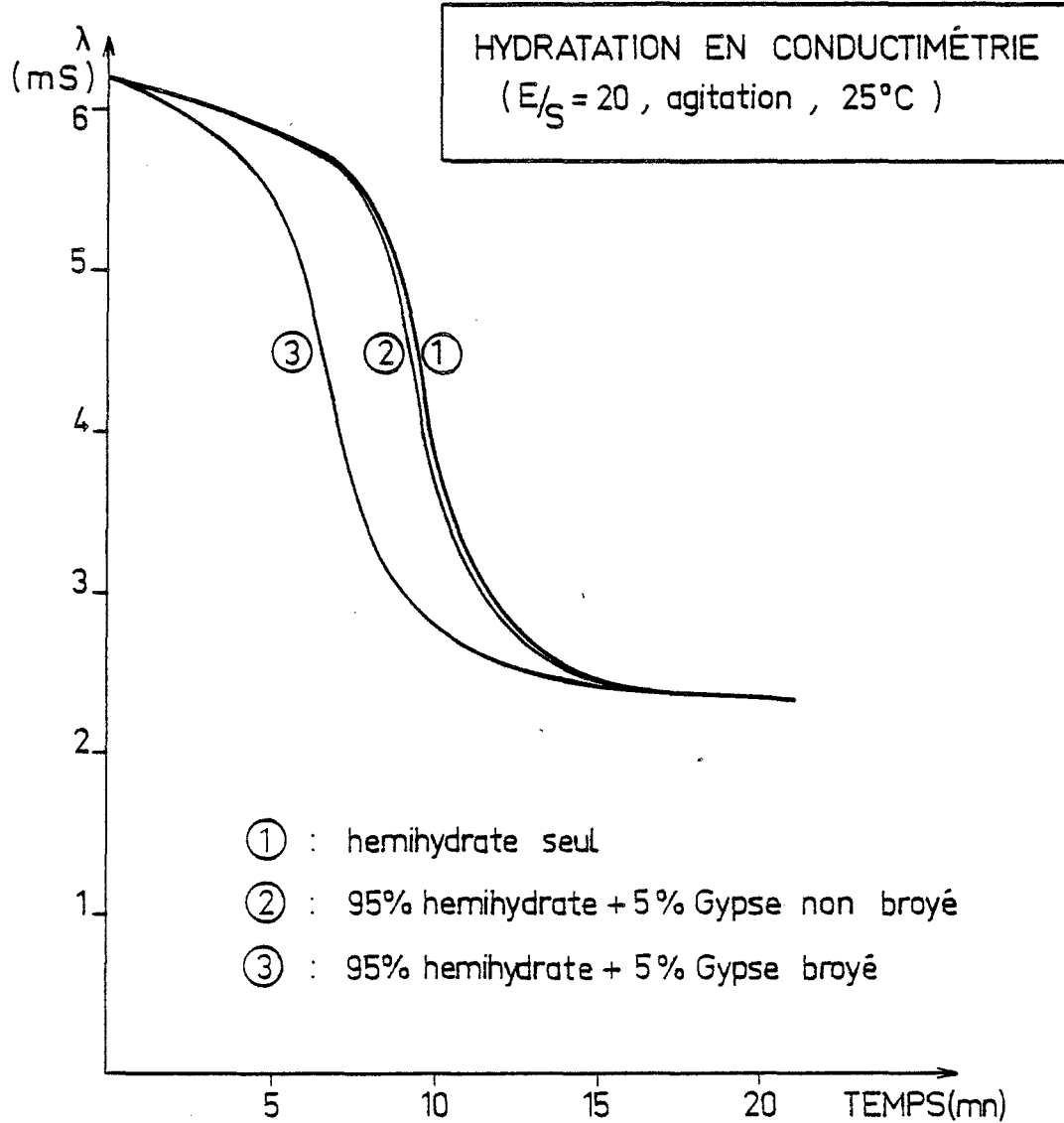


Figure 6: ACCELERATION PAR LE GYPSE

La détermination expérimentale des valeurs de tension superficielle Solide/Liquide est fortement entachée d'erreur. Pour le Sulfate de Calcium dihydraté ( $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2 \text{O}$ ) vis à vis de l'eau, la valeur de  $\gamma = 370$  dynes/cm a cependant été avancée (60). Avec cette valeur et pour une sursaturation relative  $C/C_E=2$ , on calcule pour le germe critique de Gypse, un poids de  $10^{-10}$  g environ, correspondant à  $5 \times 10^{-13}$  moles. Les germes se forment bien avant de pouvoir être observés.

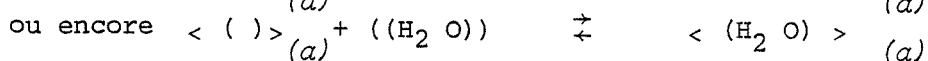
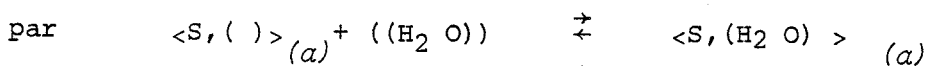
La présence de parois ou de poussières favorise ce type de germination. La forme du germe cristallin et la fluctuation locale d'énergie nécessaire à son apparition sont modifiées par la présence de l'interface Solution/Paroi préexistant. La paroi ne joue qu'un rôle physique de "support" et n'échange pas de matière avec le reste du système. Si la présence de cette troisième phase modifie les conditions locales, elle ne change pas fondamentalement pour autant le mécanisme de la germination. Il s'agit toujours de l'apparition d'une nouvelle phase solide à partir des ions d'une solution liquide sursaturée comme pour la germination "homogène" classique.

Dans la littérature, cette variante de la germination homogène est souvent appelée, sans autres précisions, germination "hétérogène". Il semble préférable de réserver ce terme à un autre mécanisme de germination, spécifique des systèmes réactionnels hétérogènes, que nous décrivons ci-après.

### c) La germination hétérogène.

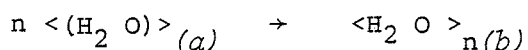
Dans ce cas, deux phases, formant un système réactionnel hétérogène (Solide-Liquide par exemple) préexistent, et une nouvelle phase solide apparaît au sein même de la première. Ce mécanisme de germination hétérogène peut être vu comme une précipitation à l'état solide. Il faut envisager un mécanisme "topochimique" (cf chapitre 1) en deux étapes au moins (56) :

- La première sera une dissolution de l'eau en position interstitielle dans le réseau cristallin de l'anhydre (a), que l'on pourra représenter



avec  $K_1$  pour constante d'équilibre,

- La deuxième étape sera la précipitation de la nouvelle phase (b) sans changement de composition qui s'écrit en éléments de structure



La première étape, équilibrée, relie la fraction molaire  $x$  des défauts interstitiels de la phase solide à la concentration en eau  $[\text{H}_2\text{O}]$  de la solution :  $k_1 = x/[\text{H}_2\text{O}]$ . La variation d'enthalpie libre de la réaction de précipi-

../...

tation de n molécules d'eau en position interstitielle dans le réseau de l'anhydre peut s'écrire (56) :

$$\Delta G_{a,b} = \Delta G_{a,b}^{\circ} - RT \cdot \ln (K_1 \times [H_2 O])$$

L'apparition de ces germes à partir du solide fait intervenir

- la concentration en eau de la solution  $[H_2 O]$ , qui pour des solutions diluées peut être considérée comme constante et indépendante de la concentration en ions de la solution (ce qui n'est déjà plus vrai dans les conditions d'hydratation en pâte où les rapports Eau/Solide sont faibles).

- elle fait également intervenir les caractéristiques du solide, par l'intermédiaire de la constante  $K_1$ .

*Certes une fois créé, le germe cherchera à se mettre en équilibre à la fois avec le solide dont il est issu, et avec la solution au contact de laquelle il se trouve. Sa taille et sa croissance dépendront alors de la concentration en ions de la solution. Mais en ce qui concerne son apparition, dans le cas où la concentration en eau peut être considérée comme constante, seules les caractéristiques du solide interviennent. Ainsi deux préparations d'hémihydrate, suivant leurs états de cristallisation, peuvent effectivement différer par leur aptitude à donner des germes de manière hétérogène et donc par le nombre de germes qui seront créés de cette façon. Il est toutefois quasiment impossible d'arriver à une expression de la vitesse de germination.*

#### d) L'interprétation de RIDGE.

Sur la base d'observations au microscope du nombre de grains formés après la prise, RIDGE (51) explique nombre de cas d'accélération de l'hydratation par des modifications importantes de la capacité de germination du système. Estimant que la germination homogène est dans tous les cas négligeable, il attribue ces variations à la seule germination hétérogène (30) et donc au rôle du solide. De ce fait, il fait peu de cas de l'étude de la solution.

Pour un système nonensemencé artificiellement (48-62), les germes se forment spontanément, dès le contact du plâtre avec l'eau, en des sites énergétiquement favorables de la surface des grains d'hémihydrate. La quantité d'hydrate initial, formé ou ajouté, est pour lui le facteur principal de la réactivité, sur lequel est élaboré son modèle cinétique.

../...

Etudiant les importantes différences de réactivité présentées par diverses productions de plâtre à usage commercial (48), il conclut (30) :

"Considérée en général, la réactivité du Sulfate de Calcium vis à vis de l'eau dépend de sa solubilité (elle-même affectée par les tensions du réseau cristallin et la taille des particules), de sa surface spécifique, de la taille et de la forme des cristaux, du type et de la densité des germes de dihydrate. Il a été montré que le plus important facteur de variation de la réactivité est la densité et la nature de la population de germes d'ensemencement, bien que l'effet de surfaces spécifiques particulièrement élevées puisse être mis en évidence dans quelques cas."

Ainsi, selon RIDGE, les conditions de préparation du Sulfate de Calcium hémihydraté agissent sur sa réactivité. Parmi ces conditions, la pression de vapeur d'eau  $P_{H_2O}$  de déshydratation est un paramètre prépondérant (30).

TRIOILLIER a entrepris une étude systématique de son influence (63-64). Le produit préparé par une déshydratation sous très faible pression de vapeur d'eau présente une très forte réactivité vis à vis de l'eau liquide. Mélangé en de très faibles proportions (1%) à un plâtre cuit sous air ou sous pression de vapeur d'eau, il se révèle être un très puissant accélérateur solide, dans les conditions usuelles d'hydratation en pâte ( $E/S = 1$ ). C'est ce même produit qui peut être réhydraté par la vapeur d'eau (27). TRIOILLIER attribue les différences de réactivité observées en fonction de la pression de vapeur d'eau de déshydratation, à une plus ou moins grande aptitude des solides ainsi préparés, à donner, de par leurs défauts de structure, des germes de manière hétérogène. La corrélation établie avec les signaux de thermoluminescence (64) de ces produits, est interprétée comme une mise en évidence des sites potentiels de germination annoncés dans la théorie de RIDGE.

#### a) La conception de SCHILLER.

A l'opposé de RIDGE, estimant que ce dernier fait une trop large place aux seules variations de la germination hétérogène, indépendamment de la concentration de la solution, SCHILLER (65) insiste sur l'interdépendance qui, d'une manière générale, lie tous les facteurs de l'hydratation entre eux :

" Quand une variation de la cinétique d'hydratation est due, par exemple, au changement de solubilité de l'une ou l'autre des phases du Sulfate de Calcium, il est rarement pris en considération que dans le même temps la vitesse de dissolution en est certainement affectée ; et qui peut dire a priori



qu'un adjuvant qui apporte la modification de ces propriétés, ne change pas le nombre de germes ou tout aussi bien la géométrie de la face cristalline en croissance ? Tous ces facteurs modifient ensemble les caractéristiques de l'hydratation".

C'est pourquoi, tout en se situant dans la même conception générale de la théorie de la cristallisation, SCHILLER (65 à 70) puis TAPLIN (71 à 73) et récemment KARMAZSIN (9) proposent des modèles cinétiques plus élaborés. Si ces derniers peuvent être ramenés formellement aux équations de RIDGE, ils font intervenir des paramètres dont les variations englobent les modifications concomitantes d'un ensemble de facteurs physiques et morphologiques aussi vaste que possible.

C'est sur ce point de vue plus global que nous terminons notre étude bibliographique qui nous a orientés plus spécialement sur le rôle de la germination. Dans notre propre étude expérimentale de la réactivité du Sulfate de Calcium, et en particulier de l'influence des conditions de préparation, nous avons associé à l'étude du solide celle des phénomènes en solution, grâce à l'utilisation de la technique de conductimétrie.

2°) INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION DE L'HEMIHYDRATE.2 - 1. Influence de la pression de vapeur d'eau de déshydratation.Etude de l'hydratation des préparations par Calorimétrie Isotherme.

La préparation de l'hémihydrate sous différentes pressions de vapeur d'eau entraîne une évolution de sa réactivité en calorimétrie isotherme, ainsi que l'a montré TRIOLLIER (1-64).

En élevant très progressivement la température, et en maintenant un vide secondaire dynamique, on peut déshydrater de petites quantités de Gypse (500 mg maximum) étalé en couche mince, sans que la pression de vapeur d'eau au moment de la déshydratation ne dépasse  $10^{-3}$  torrs dans le réacteur. Dans ces conditions extrêmes de déshydratation sous très faible pression de vapeur

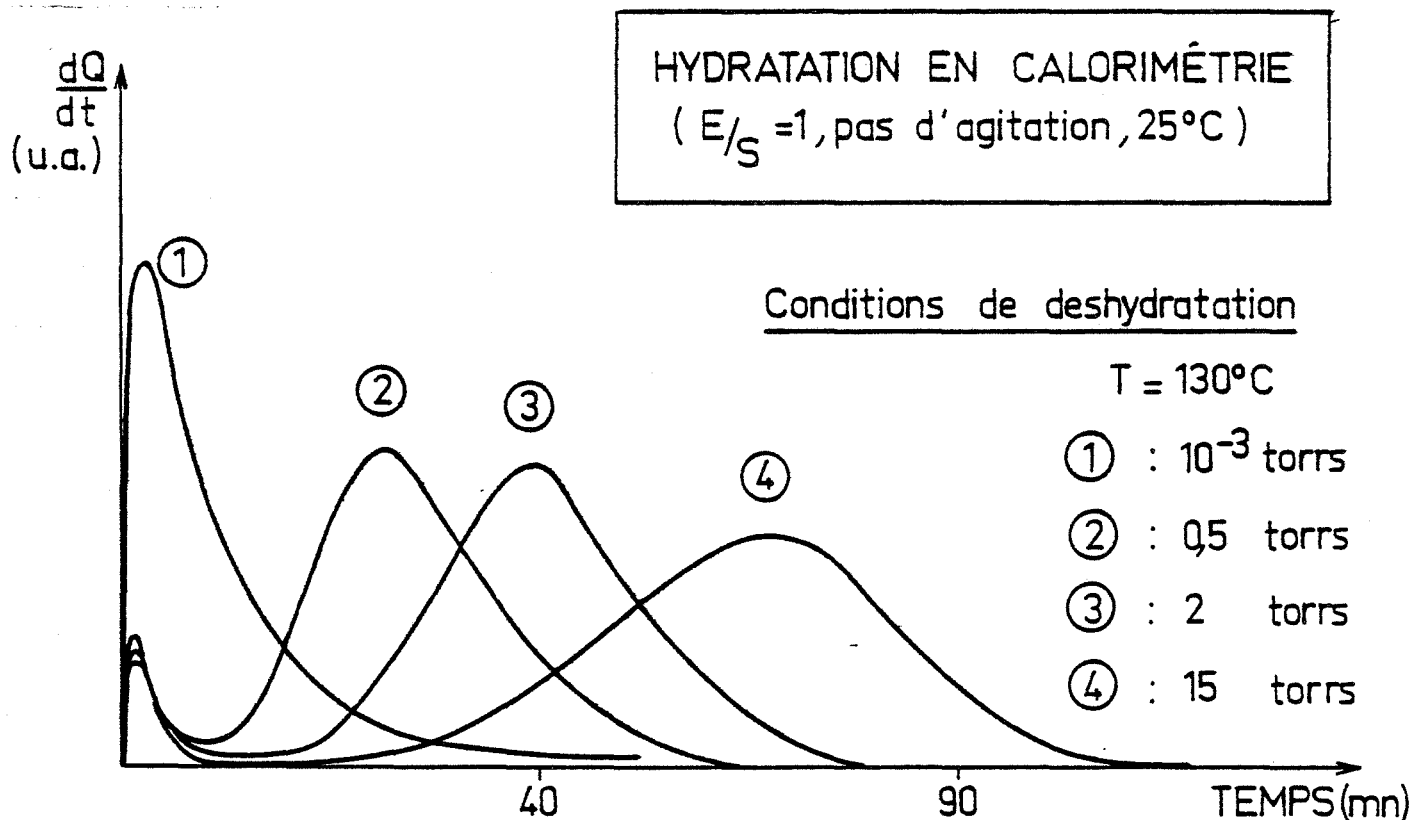


Figure 7 : INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU DE DESHYDRATATION.

d'eau, l'hémihydrate obtenu est tellement réactif qu'il ne donne plus qu'un seul pic d'hydratation en calorimétrie isotherme (cf fig.7). (Le gypse utilisé pour ces préparations est le produit de laboratoire "MERCK R.P.").

### Etude de l'hydratation des préparations par Conductimétrie Electrique.

Dans les essais de calorimétrie, une mesure usuelle de la réactivité de la préparation est donnée par la position du maximum de l'effet thermique principal. Le couplage des techniques de conductimétrie réalisé par KARMAZSIN et MURAT (9) a permis d'établir la simultanéité de l'effet exothermique et de la chute de concentration, sur des systèmes non agités, pour des rapports d'hydratation E/S de 0,5 à 20. Le maximum de l'effet thermique correspond au point d'inflexion de la courbe de conductivité.

Pour évaluer la réactivité des préparations dans les conditions d'hydratation de nos mesures de conductimétrie (système agité), nous nous basons, de la même façon, sur la position du point d'inflexion de la courbe de conductivité, au cours de la chute de la concentration.

Dans ces conditions d'hydratation (E/S=20, système agité, 25°C), comme dans les essais précédents de calorimétrie, on observe une diminution de la réactivité pour des pressions de vapeur d'eau de déshydratation croissantes (cf. Figure 8). Les écarts, en valeurs absolues, sont beaucoup plus faibles, mais vont dans le même sens.

Cette technique expérimentale de conductimétrie montre, de plus, que ces variations de réactivité sont associées à des changements de concentration. Comme dans le cas de la précipitation à partir de solutions sursaturées ne comportant pas de phase solide initiale (cf Chapitre 1), plus le degré de sursaturation atteint est élevé, plus la cinétique d'hydratation est rapide (cf. Figure 8).

Bien que les écarts de concentration mesurés soient assez faibles (10% au maximum), la reproductibilité de ces essais est telle que, pour des conditions opératoires identiques, nous n'avons jamais observé d'inversion dans l'ordre de ces courbes.

Il semble que l'amplitude de ces écarts va croissant quand on diminue le rapport d'hydratation (jusqu'à E/S = 5). Mais dans ces conditions proches de l'hydratation en pâte, du fait de la plus grande densité de particules solides, cette méthode d'évaluation de la concentration de la solution par la mesure de la conductivité électrique de la suspension dans son ensemble, tend à perdre de sa rigueur. ..//..

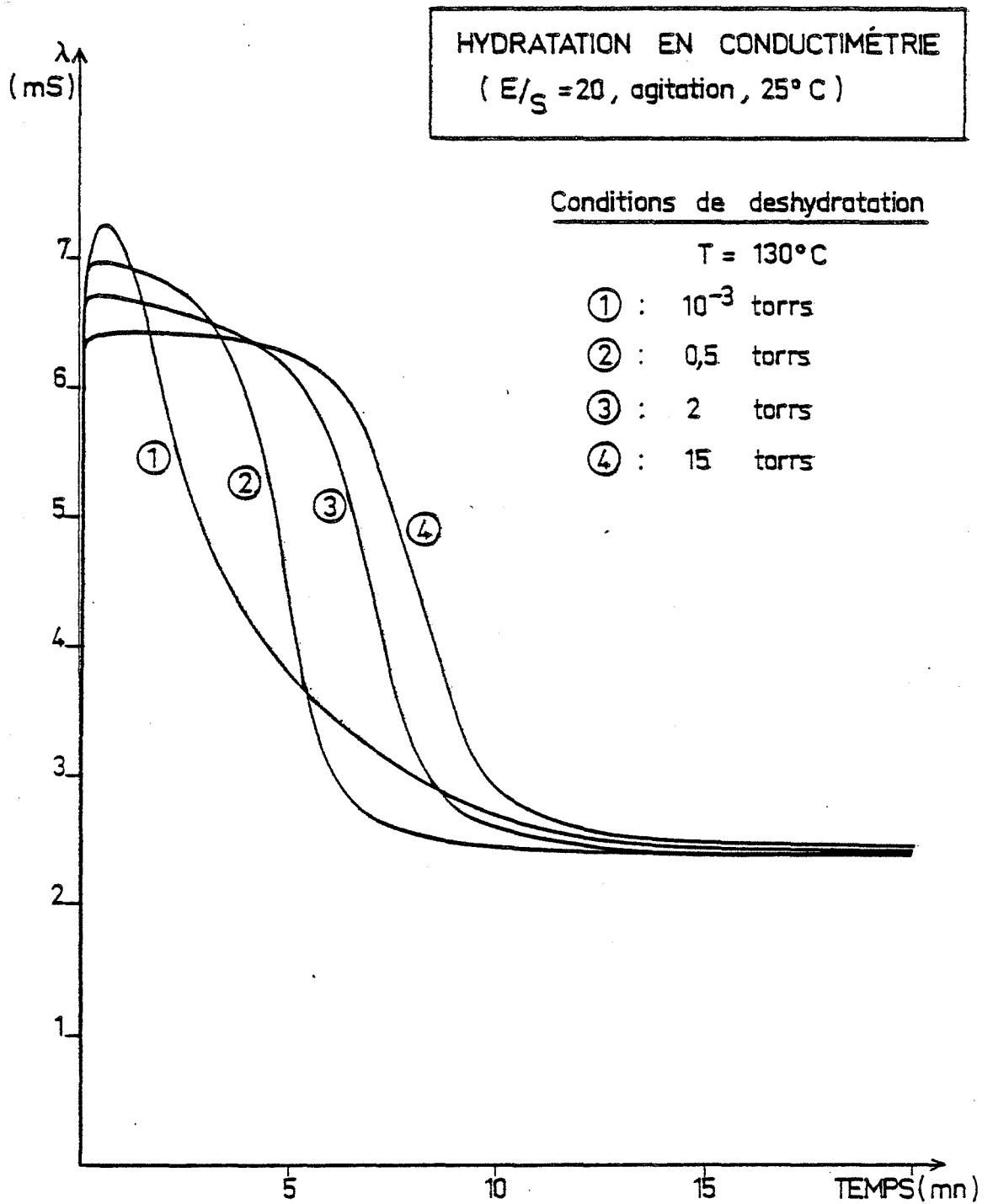


Figure 8 : INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR  
D'EAU DE DESHYDRATATION

La vérification de cette observation serait de la plus haute importance par la confirmation qu'elle apporterait à la conception du mécanisme d'hydratation développée plus loin (*cf* paragraphe 7°). Dans ce but, il faudrait trouver une méthode expérimentale fiable de mesure de la concentration de la (seule) solution quand elle constitue avec le solide une pâte de faible rapport Eau/Solide.

2 - 2. Effet accélérateur de hémihydrate préparé sous faible pression de vapeur d'eau en mélange à du plâtre cuit sous air.

- en calorimétrie isotherme. (E/S=1, système non agité)

Mélangé en de très faibles proportions (moins de 1% en poids) à un plâtre cuit sous air ou sous pression de vapeur d'eau, l'hémihydrate cuit sous vide est un très puissant accélérateur solide, dans les conditions usuelles d'hydratation de la calorimétrie isotherme (1-74).

- en conductimétrie. (E/S=20, agitation).

Dans ces conditions d'hydratation, il faut atteindre un pourcentage de 25% pour obtenir une accélération. Mais en même temps apparaît un écart de sursaturation. Le profil de concentration obtenu est alors semblable à celui d'un produit préparé à une pression de vapeur d'eau intermédiaire (2 torrs) (*cf. Figure 9*).

Comment expliquer que cet effet d'accélération n'ait lieu ici que pour une valeur 25 fois plus grande de la proportion d'hémihydrate cuit sous vide, dans le mélange solide ?.

Dans les essais de calorimétrie, cet hémihydrate ajouté à 1% en poids de solide est dans un pourcentage égal vis à vis de l'eau puisque le rapport Eau/Solide vaut 1.

Dans les essais de conductimétrie où ce rapport d'hydratation est de E/S=20, l'hémihydrate cuit sous vide, accélérateur à partir de 25% en poids de solide, reste sensiblement dans le même pourcentage de 1% vis à vis de l'eau.

Il semble donc que ce soit la proportion vis à vis de l'eau qui importe, celle relative au poids total de solide n'ayant pas de signification. Si l'on admet que c'est l'écart de sursaturation qui provoque l'effet d'accélération, il faut en effet considérer, dans les différentes conditions d'hydratation, la proportion de l'accélérateur solide par rapport à la quantité de liquide.

A ce stade, faisons l'hypothèse que ce produit préparé sous très faible pression de vapeur d'eau, du fait de sa plus grande solubilité apparente

.../...

HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE  
( $E/S = 20$ , agitation,  $25^{\circ}\text{C}$ )

produit A : hémihydrate préparé sous air  
produit B : hémihydrate préparé sous vide

Courbes en trait plein

mélanges avant toute hydratation

- ① : 100% produit A
- ② : 95% A + 5% B
- ③ : 75% A + 25% B
- ④ : 100% produit B

Courbe en pointillé

- ③' les 25% de B sont ajoutés après le début de l'hydratation des 75% de A.

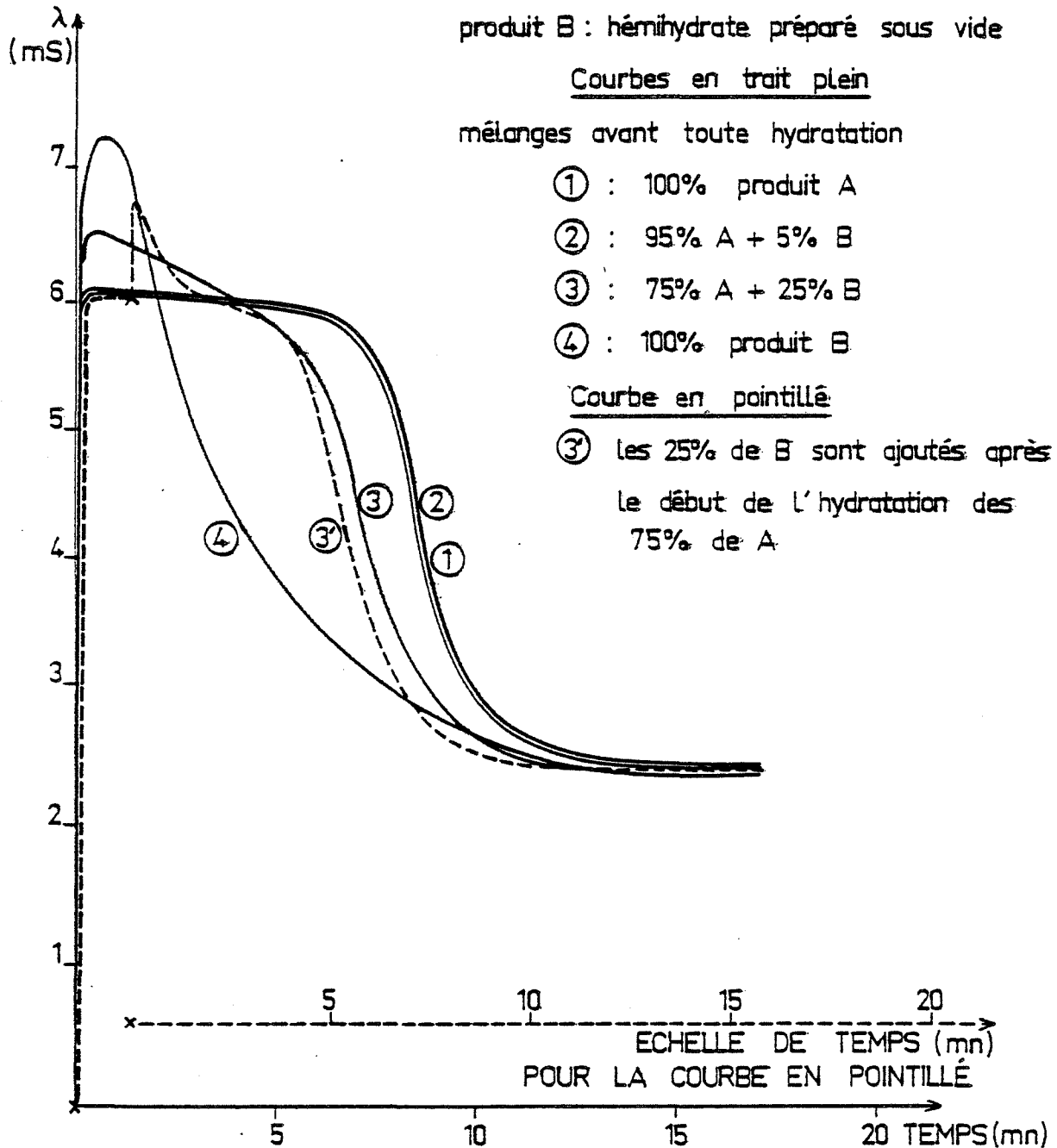


Figure 9 : EFFET ACCÉLÉRATEUR DE L'HÉMIHYDRATE PRÉPARÉ SOUS TRÈS FAIBLE PRESSION DE VAPEUR D'EAU

(cf figure 9) se dissout préférentiellement par rapport au produit cuit sous air. Alors ce seuil de 1% en poids vis à vis de l'eau, correspondant à une solubilité de 10g/l, est précisément le seuil d'existence à l'état solide, au dessous duquel une dissolution préférentielle peut le faire disparaître complètement.

Au dessus, nous pouvons être certains de sa présence dans le système en tant que solide : elle se traduit par une accélération de l'hydratation associée à une augmentation du degré de sursaturation atteint. L'effet d'accélération est donc lié, lui aussi, à des modifications de la concentration de la solution.

Remarquons encore que, si les 25% de la préparation sous vide sont rajoutés après l'établissement du palier de sursaturation relatif à l'hémi-hydrate préparé en présence de vapeur d'eau seule, on obtient un second profil intermédiaire plus proche de celui relatif à la seule préparation sous vide (Courbe en pointillé-Figure 9). Ce point sera repris et développé plus loin au paragraphe 5°.

#### PREMIERS RESULTATS.

Les variations de réactivité en fonction de la pression de vapeur d'eau de préparation, et l'effet d'accélération provoqué par l'addition du produit préparé sous très faible pression, sont associés à des changements de la concentration de la solution, non négligeables (quoique relativement faibles 10%) dans les conditions d'hydratation (E/S=20) où ils peuvent être mesurés facilement.

Il n'est plus possible alors d'attribuer ces différences de réactivité à la seule influence de la germination hétérogène ; elles pourraient être dues, tout aussi bien, à des variations de la germination homogène, ou, de la même façon, à des variations de la vitesse de cristallisation.

Les différences de solubilité apparente que nous observons en fonction des conditions de préparation, montrent ainsi que le problème de la réactivité ne doit pas être envisagé uniquement en termes de germination. (cf. paragraphe 1°).

Quoi qu'il en soit, il reste à déterminer les caractéristiques de ces préparations dont les variations peuvent rendre compte des différences de solubilité que nous venons d'observer. Dans ce but, nous allons,

.../...

maintenant, étudier ces produits en tant que solides.

## 2 - 3. Caractérisation de ces préparations en tant que solides.

### Etude des préparations par Radiocristallographie.

Nos clichés de poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D 500 de conception récente, couplé à un ordinateur SIEMENS PDP 8 A qui assure à la fois l'avance automatique du goniomètre vertical et un éventuel traitement des données de comptage mises en mémoire. Avec cet appareil, l'échantillon à analyser est en position horizontale. Ici, les prises d'essai, à l'état de poudres, sont étalées à sec et leur surface aplaniée dans des porte-échantillons creux. Des travaux antérieurs ont été réalisés au laboratoire sur une autre installation de diffraction X CGR THETA 60 à goniomètre horizontal. Pour maintenir en position verticale l'échantillon, il était alors nécessaire de le comprimer sous forme de pastille, ce qui pouvait provoquer de fortes orientations préférentielles des cristaux.

Les diffractogrammes des produits préparés sous différentes pressions de vapeur d'eau, correspondent tous au cliché standard de l'hémihydrate et rien n'indique la présence d'une autre phase.

Il n'y a pas de différences significatives entre les préparations sous des pressions supérieures ou égales à 0,1 torr.

Des variations dans l'intensité relative de certains pics peuvent être observées pour une même pression de déshydratation et semblent plutôt tenir à d'autres modifications des conditions de cuisson.

Par contre, le produit préparé sous vide poussé dans les conditions extrêmes que nous avons signalées (la pression de vapeur d'eau ne dépasse pas  $10^{-3}$  torrs au cours de la déshydratation) donne un cliché de diffraction X dont tous les pics sont trois fois moins intenses et la plupart fortement élargis. Par ordre décroissant d'élargissement, la plus affectée est la raie 110 (suivant l'indexation de GUILHOT (76)), plus faiblement les raies 212, 102, 211, 200 ; par contre la raie 100 bien qu'affaiblie n'est pas élargie (cf. Figure 10).

Le terme d'"amorphisation" est couramment utilisé pour décrire l'état d'une préparation d'un composé donné, présentant un élargissement de ses raies de diffraction X, associé à une diminution de leur intensité par rapport au diffractogramme standard du corps considéré. Ce phénomène traduit à la fois une certaine réduction de la taille des particules et l'existence de nombreux défauts de structure. L'analyse des largeurs de pics permet quelquefois de



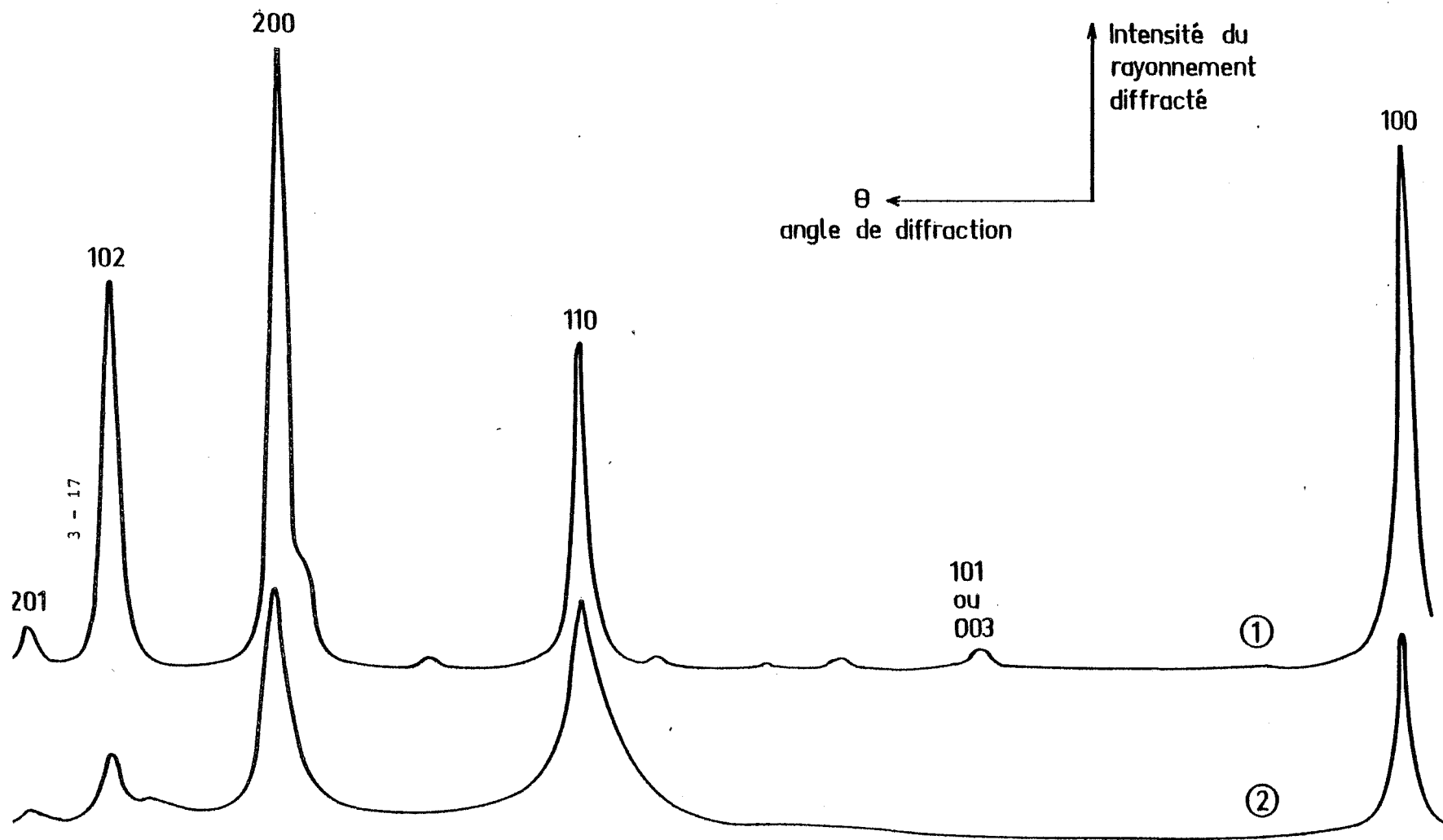


Figure 10 :   
 { -Diffractogramme ① - hemihydrate préparé sous une pression de vapeur d'eau supérieure à 0,1 torrs  
 -Diffractogramme ② - hemihydrate préparé sous une pression de vapeur d'eau de  $10^{-3}$  torrs

séparer ces deux facteurs (75), quand l'élargissement  $\epsilon$  de ces raies en fonction de leur angle  $\theta$  de diffraction donne lieu à une relation du type

$$\epsilon \cdot \frac{\cos\theta}{\lambda} = a \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} + b \quad (\lambda \text{ est la longueur d'onde du rayonnement.})$$

Dans le cas d'"amorphisation" de la préparation d'hémihydrate sous très faible pression de vapeur d'eau, il n'a pas été possible d'obtenir une corrélation à caractère linéaire entre ces grandeurs.

#### Etude des préparations par microscopie électronique à balayage.

Les états de surface, la morphologie des différentes préparations sont examinés au moyen d'un appareil "CAMECA MEB 07" (cf. planche 3-47).

Le produit préparé sous vide présente un grand nombre de crevasses longitudinales, parallèles entre elles et à une même direction cristallographique.

Les grains du produit préparé sous 2 torrs laissent encore apparaître de telles lignes de fracture.

Avec un produit préparé sous air, il y a changement d'aspect, l'éclatement des grains au cours de la déshydratation se faisant ici dans toutes les directions cristallographiques.

Ces différents aspects sont observés quelle que soit la taille des grains considérés dans chacune des prises d'essai.

#### Etude de la surface spécifique des préparations.

Elles ont été déterminées par la méthode B.E.T. à l'aide d'un appareil automatique MICROMERITIC 2100 D. Etant calculée à partir de la pente d'une droite d'adsorption, la caractéristique mesurée a uniquement une signification géométrique. L'azote et le Krypton ont été successivement employés en tant que gaz adsorbés et ont donné des résultats concordants. La reproductibilité peut être évaluée à  $\pm 10\%$ . Une précaution essentielle au niveau de ces mesures concerne le dégazage préalable des prises d'essai. Il est préférable de le prolonger 24 ou 48 h plutôt que de vouloir l'accélérer en réchauffant les échantillons. En effet, un recuit peut provoquer un vieillissement accéléré et une modification de ces préparations. Il est connu, par exemple, que les surfaces catalytiques perdent plus ou moins leur activité par chauffage. Celui-ci a pour effet de faire disparaître les centres actifs, et de diminuer la surface du catalyseur dans le même temps (60).

Une fois ces précautions respectées, nos mesures ont montré que la surface spécifique de ces produits varie régulièrement suivant les conditions de pression dans lesquelles ils ont été préparés.

PH <sub>2</sub> O de déshydratation T= 130°C	10 <sup>-3</sup> torr	0,5 torr	2 torrs	15 torrs
Surface spécifique B.E.T.	15 m <sup>2</sup> /g	10 m <sup>2</sup> /g	7 m <sup>2</sup> /g	4 m <sup>2</sup> /g

Conclusion après le paragraphe 2-3.

La microscopie électronique à balayage montre que le produit préparé sous très faible pression de vapeur d'eau est très fragmenté. Son "amorphisation" vis à vis de la diffraction des rayons X indique elle aussi, outre une éventuelle désorganisation cristalline, une réduction de la taille de ses cristallites. Toutes ces observations vont dans le sens des mesures d'adsorption de gaz qui attribuent à ce produit une plus grande surface spécifique par rapport à une préparation sous air ou sous une pression de vapeur d'eau de quelques torrs. Ce dernier paramètre est le seul qui soit mesurable.

*Les différences de solubilité apparente et de réactivité que nous avons observées en fonction de la pression de vapeur d'eau de déshydratation, sont donc associées à des variations de la surface spécifique et de paramètres non mesurables (taille des cristallites, défauts de structure, ...) qui peuvent éventuellement accompagner les variations de surface des produits ainsi préparés.*

Si cette conclusion est exacte, nous devons provoquer des variations similaires de la solubilité apparente de l'hémihydrate, et de sa réactivité, en le broyant.

### 3°) INFLUENCE DU BROYAGE DE L'HEMIHYDRATE.

Le broyage, au moyen d'un vibrobroyeur AUREC, d'un hémihydrate cuit sous air, fait passer, au bout d'une minute, sa surface spécifique de 4 à 8 m<sup>2</sup>/g. Le diagramme de diffraction X de produit broyé ne révèle aucun affaiblissement ni élargissement de pics par rapport à l'hémihydrate de départ.

En calorimétrie, on vérifie aussi que cet hémihydrate broyé, ajouté en de faibles proportions au produit non broyé, a le même effet d'accélération qu'une préparation sous très faible pression de vapeur d'eau (cf figure 11).

Son hydratation suivie en conductimétrie présente les mêmes caractéristiques (accélération et écart de sursaturation) que celle d'un produit préparé sous vide et nous apporte la confirmation attendue (cf. figure 12).

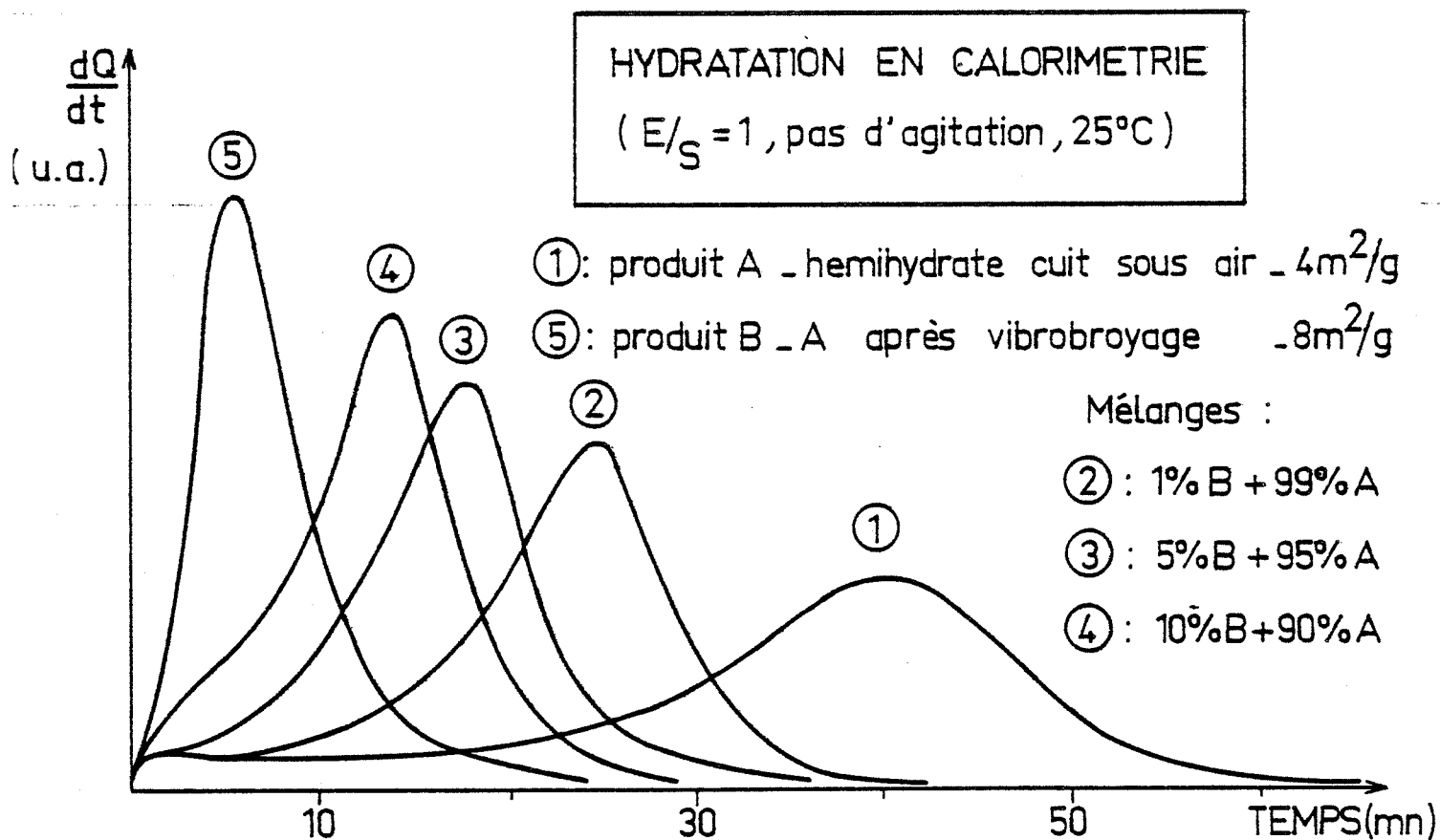


Figure 11 : ACCÉLÉRATION PAR L'HEMIHYDRATE BROYÉ

## HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE

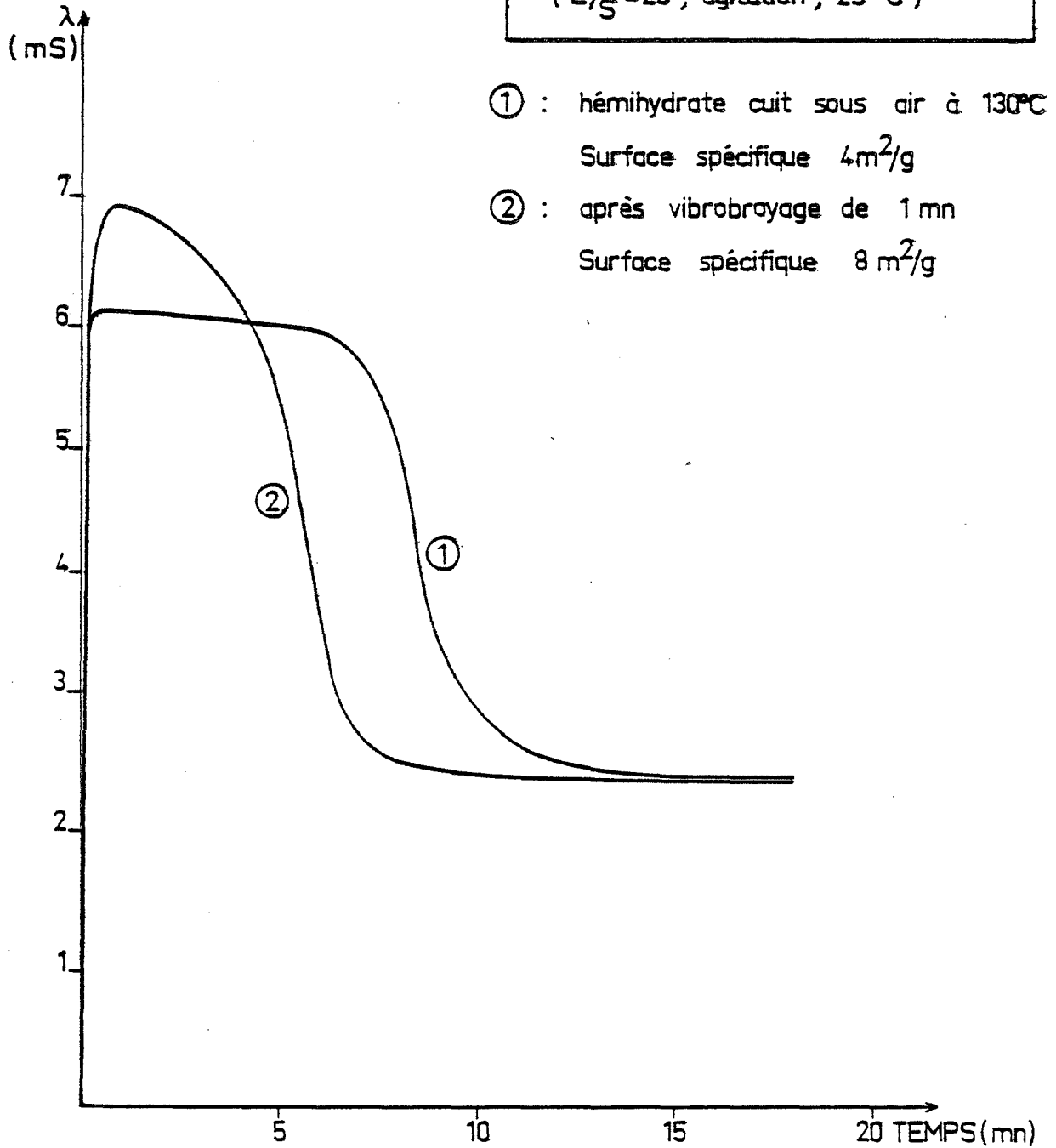
(  $E/S = 20$  , agitation ,  $25^{\circ}\text{C}$  )

Figure 12 : INFLUENCE DU BROYAGE DE L' HÉMIHYDRATE

*{ Hémihydrate préparé sous très faible pression de vapeur d'eau et  
hémihydrate broyé ont donc les mêmes effets d'accélération associés  
à des écarts de sursaturation similaires.*

### Intérêt industriel de ce type d'accélérateur.

Le premier avantage de ce type d'accélérateur est qu'il agit à de très faibles proportions.

L'intérêt majeur, mis en évidence avec l'hémihydrate préparé sous vide (1-74), est qu'à la différence des autres accélérateurs (Gypse, sels en solution, ...), il procure en même temps un accroissement des résistances mécaniques. Ce fait bénéfique peut trouver une explication dans l'écart de sursaturation associé que nous avons mis en évidence. Compte-tenu de la sensibilité des phénomènes de germination à une petite variation de ce paramètre, on peut penser que dans ce type d'accélération, les centres de croissance sont plus nombreux et l'enchevêtrement des cristaux qui en résulte plus important. En toute logique, on peut prévoir (et cela pourra être facilement vérifié) que la sursaturation provoquée par l'addition d'hémihydrate broyé produira un effet similaire d'accroissement des résistances mécaniques.

Pour obtenir ce type d'accélérateur solide dans l'industrie, on trouvera certainement plus simple de mettre en oeuvre des moyens de broyage efficaces (portant sur un faible pourcentage des quantités d'hémihydrate produit), plutôt que de réaliser des déshydratations sous vide poussé.

Il faut noter encore qu'un hémihydrate obtenu par déshydratation sous air d'un Gypse broyé à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  (1 mn au vibrobroyeur "AUREC") présente lui aussi un écart de sursaturation avec un hémihydrate préparé dans les mêmes conditions à partir du même Gypse de départ non broyé ( $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il paraît probable qu'une même déshydratation sous air conserve dans un rapport voisin les surfaces spécifiques des produits de départ et d'arrivée. Le même effet accélérateur (avec accroissements similaires de la sursaturation et des résistances mécaniques) doit donc pouvoir être obtenu par des ajouts d'hémihydrate préparé à partir d'un Gypse efficacement broyé au préalable.

### L'interprétation de RIDGE.

Tout ceci est confirmé indirectement par RIDGE (51) lorsqu'il étudie l'influence du temps de broyage de l'hémihydrate sur sa réactivité. Pour un hémihydrate broyé manuellement durant 30 mn dans un mortier, il trouve une augmentation de 3% de la concentration de la solution. L'observation au micros-

cope après la prise montre que ce traitement a aussi fortement accru le nombre de centres de croissance du Gypse. RIDGE admet que, "dans ce cas, l'accélération est due en partie à un accroissement de la vitesse de dissolution en rapport avec l'accroissement de surface spécifique et la réduction de la taille des particules". Ayant exclu a priori la possibilité de la germination homogène, il n'envisage pas d'attribuer aussi l'augmentation du nombre de germes qu'il observe aux écarts de concentration qu'il détecte pourtant par ailleurs. Il y voit par contre l'influence des défauts de structure résultant du broyage de l'hémihydrate.

Certes l'action mécanique du broyage ne provoque pas seulement une augmentation de la surface du solide; il est certain qu'elle crée en même temps des défauts de cristallisation. En ce qui concerne la solubilité apparente, il paraît toutefois difficile de dissocier l'action de chacun de ces facteurs, sinon en comparant de ce point de vue des produits ayant des surfaces spécifiques égales. Ceci pourrait être étudié de deux façons :

- Si le vieillissement d'un hémihydrate broyé correspond à un réarrangement cristallin sans variation de la surface spécifique, son étude pourrait permettre de déterminer l'influence des (seuls) défauts produits par le broyage sur la solubilité apparente de l'hémihydrate.

- On peut aussi penser à comparer la solubilité apparente de préparation d'hémihydrate (ayant des surfaces spécifiques égales), dont les défauts auraient diverses origines suivant différents modes de broyage utilisés, ou encore suivant qu'ils ont été obtenus par une déshydratation sous faible pression de vapeur d'eau.

Pour notre part, nous avons commencé par montrer que les variations de réactivité de l'hémihydrate en fonction du broyage étaient associées à des écarts de la solubilité apparente des produits ainsi obtenus. Nous retrouvons ainsi une observation de RIDGE (30) (citée in extenso au paragraphe 1°) qui signale l'effet de surfaces spécifiques particulièrement élevées sur la réactivité. Il faut ajouter à cela que les variations de ce facteur sont très probablement accompagnées de la formation de défauts de structure qui peuvent aussi avoir un certain rôle dans les phénomènes observés.

Après avoir montré l'intérêt de ces questions pour l'industrie du plâtre, et afin d'aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, nous avons poursuivi l'étude de l'effet du broyage, à propos de la dissolution du Gypse.