

Ce chapitre s'attache à dresser l'état des connaissances concernant l'ensemble des phénomènes physico-chimiques caractéristiques du mécanisme d'hydratation des liants calciques en général, mais qui ont été plus particulièrement établis à propos du Sulfate de Calcium. La bibliographie sur ce sujet est abondante. Elle laisse cependant une impression de confusion. Il manque en effet, dans ce domaine, une synthèse de l'état des connaissances (2). Sans prétendre à cela, notre présentation des différentes théories du mécanisme d'hydratation cherche surtout à dégager les grandes écoles de pensée et les idées maitresses sur lesquelles elles reposent. Cette étude critique constitue une introduction à notre propre explication des phénomènes et permettra de situer le cadre général des travaux dans lequel elle s'inscrit.

### 1°) - LA THEORIE DE LE CHATELIER

Ce fut certainement LAVOISIER, dans son mémoire "L'analyse du Gypse" en 1768 (3, 4), qui, le premier, décrit la prise comme un processus de cristallisation.

*" Si, après avoir enlevé au gypse son eau par le feu, on la lui rend (ce qui s'appelle communément gâcher le plâtre), il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière et, les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure."*

Dans une note de 1883 (5), LE CHATELIER reprend à son compte cette théorie de la cristallisation et estime improbable un mécanisme d'hydratation que l'on dénomme aujourd'hui "topochimique".

Il remarque toutefois que la cristallisation à elle seule ne suffit pas à expliquer l'apparition de résistances mécaniques, et cherche "à serrer de plus près le phénomène, en montrant par quel mécanisme les cristaux de sulfate de "chaux" hydraté se forment pendant la prise du plâtre et arrivent à se confondre en une masse compacte".

Rappelant une observation de MARIIGNAC (6) d'après laquelle le plâtre donne "une dissolution renfermant jusqu'à 9 g de sulfate de chaux par litre, c'est à dire quatre fois plus que la quantité qui peut exister normalement en dissolution" ; il fait de la sursaturation de la solution à partir de laquelle se produit la précipitation, la caractéristique essentielle des phénomènes de prise.

*" Ce mode de production de dissolutions sursaturées est tout à fait*

*.../...*

général ; je l'ai vérifié pour un grand nombre de sels susceptibles de s'unir directement à l'eau pour donner des hydrates solides : sulfate de soude, carbonate de soude, phosphate de soude, etc., sels qui ont tous aussi, comme on le sait, la propriété de faire prise quand ils sont mêlés à une petite quantité d'eau. On sait que les hydrates au contraire ne donnent jamais directement de dissolutions sursaturées."

Il avance alors la théorie suivante :

"Cette prise est le résultat de deux phénomènes bien distincts, quoique simultanés. D'une part, les parcelles de sulfate de chaux anhydre, gâchées avec de l'eau, se dissolvent en s'hydratant et produisent une dissolution sursaturée ; d'autre part, cette même dissolution sursaturée laisse en même temps déposer de différents côtés des cristaux de sulfate hydraté. Ceux-ci vont en augmentant peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres, comme le font tous les cristaux qui se déposent lentement d'une dissolution saline. Cette cristallisation progressive continue aussi longtemps qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et entretenir la sursaturation de la liqueur."

et encore, par ailleurs (7) :

"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".

Cette sursaturation résulte donc de deux actions contraires qui :

"se produisent simultanément en des points voisins ; la dissolution continuelle 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."

Àfin de mieux comprendre cette dernière affirmation de LE CHATELIER(7) il faut imaginer avec lui que, pour une même vitesse de dissolution et indépendamment de celle-ci, on peut faire varier celle du processus de cristallisation. Ceci n'est réalisable que par un ensemencement important du système en produit final hydraté, moyen permettant de faire varier la vitesse de cristallisation indépendamment de la concentration de la solution.

../...

Pour LE CHATELIER donc, la sursaturation de la solution est un phénomène cinétique résultant des vitesses relatives de deux actions contraires. Le degré de cette sursaturation est susceptible de varier dans certaines limites suivant le rapport de ces vitesses et, dans cette conception première, aucun autre phénomène ne vient le limiter.

Des travaux postérieurs ont mis en évidence l'existence, peu de temps après le mouillage, d'une "Période dormante" pendant laquelle la sursaturation se stabilise, le système paraît ne plus évoluer. Compte-tenu des moyens expérimentaux dont il disposait à son époque (1887) LE CHATELIER ne pouvait connaître cette "Période de Latence" qui est aujourd'hui considérée comme le caractère spécifique de l'hydratation des liants calciques. Sa théorie semble a priori peu apte à rendre compte de ce qui paraît être une mise en sommeil temporaire du système. Comme nous allons le voir, les auteurs qui par la suite se sont réclamés de lui, ont été amenés à modifier la théorie première pour y inclure cette caractéristique.

## 2°) - LA PERIODE DE LATENCE

La figure 1 ci-contre rassemble l'essentiel des connaissances acquises sur ce point depuis cette époque. (8)

- en calorimétrie isotherme, le thermogramme montre l'existence de deux pics exothermiques bien séparés par une zone où le dégagement de chaleur est pratiquement nul (*période pratiquement athermique*).

- l'analyse chimique de la solution au cours de l'hydratation révèle un palier de concentration correspondant, où la solution reste sursaturée par rapport à la solubilité de l'hydrate.

- la quantité de produits d'hydratation se formant dans cette période reste très faible.

Il faut signaler que ces différentes courbes ont été obtenues avec des rapports d'hydratation Eau/Solide (E/S) variables et dans des conditions d'agitation du système différentes. Le couplage des techniques de conductimétrie et de calorimétrie réalisé par KARMAZSIN et MURAT (9) a cependant permis d'établir la simultanéité de l'effet exothermique et de la chute de la concentration de la solution, sur des systèmes non agités, depuis de faibles valeurs (E/S = 0,5) correspondant à une hydratation en pâte, jusqu'à des rapports de E/S = 20.

../...

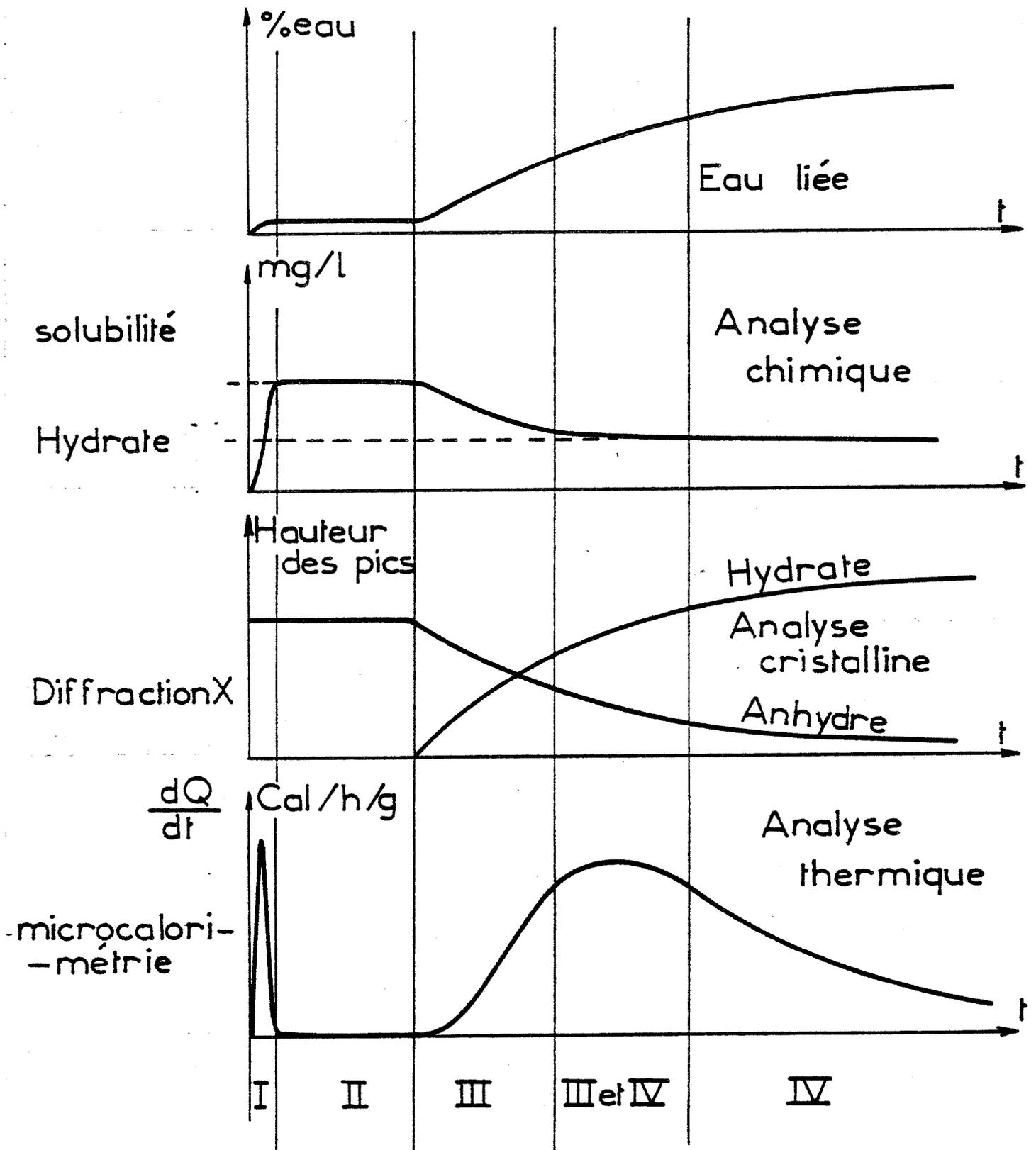


Fig1: HYDRATATION DES LIANTS CALCIQUES

Il est connu aussi que de telles variations du rapport d'hydratation E/S sont pratiquement sans influence sur les temps d'hydratation et de latence. Nos propres essais sur des systèmes non agités (E/S variant de 0,5 à 10) et agités (E/S variant de 5 à 50) nous ont permis de vérifier que les écarts restaient inférieurs à 5% dans le cas de l'hydratation du plâtre.

Comme nous allons le voir maintenant, les différentes théories se sont attachées à fournir une explication de cette Période de Latence, qui apparaît comme étant la caractéristique essentielle et spécifique de l'hydratation des liants calciques, et qui permet leur utilisation en tant que matériaux de construction.

### 3°) - THEORIE DE LA CRISTALLISATION.

Les auteurs qui se sont réclamés de cette théorie (31 à 34) considèrent, à la suite de LE CHATELIER, que la précipitation du gypse a lieu à partir de solutions sursaturées, dont la concentration est maintenue par la dissolution de nouvelles quantités d'hémihydrate.

Pour interpréter la Période de Latence, ils introduisent la notion de *retards à la cristallisation*. De tels retards peuvent être facilement observés lors de la précipitation de nombreux sels peu solubles à partir de solutions sursaturées seules, c'est à dire ne comportant aucun renouvellement par une phase solide (10).

#### La précipitation du Gypse à partir de solutions sursaturées seules.

Dans le cas du Sulfate de Calcium, ces solutions sursaturées sont souvent obtenues (11) en mélangeant doucement des solutions diluées de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ou  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), ce qui présente cependant l'inconvénient d'introduire des ions étrangers au système  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

D'autres auteurs arrivent à des résultats semblables à partir de solutions de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12) ou en séparant par filtration, juste après gâchage du plâtre, la solution de la phase solide (13-14).

../...

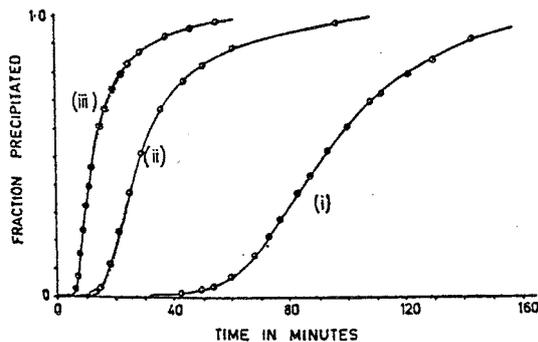


FIG. 2. Kinetics of crystallization of calcium sulfate dihydrate at 30°C without added seeds. Each curve corresponds to a different initial supersaturation: (i) 0.86, (ii) 1.35, and (iii) 1.81.

La figure 2 ci-dessus, tirée de l'un de ces travaux (15) montre que la précipitation commence après un temps-mort, pouvant durer plusieurs dizaines de minutes, durant lequel le changement de concentration reste négligeable. Son appellation de "Période d'induction" rend compte de ce qu'elle apparaît comme un préalable nécessaire à l'apparition d'une quantité significative de Gypse dans le système. Elle s'explique par le caractère autocatalytique de la précipitation (cf chapitre III - paragraphe 1°)).

. Il est généralement admis (11) qu'elle est à la fois, et de manière indissociable une période de formation des germes de sel solide hydraté, et de croissance réduite de ces derniers, compte-tenu de leur faible surface extérieure.

. Les mécanismes mis en jeu ici, ont lieu entièrement en solution : la germination est homogène et les germes croissent à partir des ions de la solution.

. La durée de cette période en tant que fonction décroissante du degré de sursaturation de la solution, met ici clairement en évidence que celui-ci est la cause et le moteur de cette précipitation.

### Hydratation du plâtre.

Pour la précipitation du Gypse à partir de la phase solide hémihydratée initiale, les trois propositions ci-dessus sont intégralement reprises dans la théorie dite de la cristallisation, qui précisément tire son nom de l'analogie avec l'exemple précédent. La Période de Latence apparaît comme une période d'induction de ce type qui traduirait un retard à la cristallisation.

La théorie de la cristallisation distingue ainsi (cf figure 1) dans l'hydratation des liants calciques, différentes phases qui s'enchaînent :

. La Période I correspondrait à la dissolution jusqu'à l'établissement d'un "équilibre", généralement considéré comme fixant la "solubilité" de l'anhydre. Cette période, très rapide puisque dans le cas du plâtre elle n'exède pas la minute pour une hydratation qui dure plus d'une heure, est considérée comme sans influence sur les processus ultérieurs au point que certains travaux ne la mentionnent même pas.

. La Période de Latence (Période II) serait une phase de gestation, préalable nécessaire à l'apparition d'une quantité significative d'hydrate, et, à ce titre, paraissant dominée par des processus de germination. La durée totale de l'hydratation dépendrait en grande partie de la cinétique de ces processus.

. La compétition entre la croissance cristalline de l'hydrate et la dissolution de l'anhydre interviendrait seulement au niveau des étapes III et IV, la réaction s'arrêtant avec l'épuisement de ce dernier réactif.

Il est généralement admis que c'est la cristallisation du gypse qui contrôle la vitesse pendant la première partie de l'hydratation (Périodes II + III), la dissolution du semihydrate contrôlant la dernière (Période IV).

Cette conception est assez souvent résumée dans les termes suivants : *"Le Plâtre, 4 fois plus soluble que le gypse, donne une solution sursaturée, à partir de laquelle les cristaux d'hydrate se forment et se déposent en s'enchevêtrant. L'appauvrissement de la solution est compensé par la dissolution de nouvelles quantités de plâtre"*.

En apparence formulé dans des termes que LE CHATELIER ne pourrait désavouer, ce résumé recouvre en fait des conceptions très différentes.

Là où LE CHATELIER imaginait que ce qui limitait l'augmentation de concentration de la solution était l'action contraire de la dissolution et de la précipitation, on considère que le degré de sursaturation s'établit à une valeur fixée par un équilibre de "solubilité". Là où LE CHATELIER pensait que ce degré de sursaturation pouvait être variable suivant le rapport des vitesses, on cherche d'autres facteurs de la réactivité.

Là où LE CHATELIER imaginait que cette sursaturation résultait d'une dynamique entre la dissolution et la précipitation, on envisage un arrêt momentané de la dissolution, une fois l'équilibre atteint.

Là où LE CHATELIER imaginait un mécanisme unique et continu, pour l'ensemble de l'hydratation, on fait intervenir la compétition entre la dissolution et la précipitation uniquement dans la phase terminale et on distingue différentes étapes, séparant germination et croissance.

Cette théorie de la cristallisation, adoptée dès le début des années 1900 (16), est assez souvent appelée "*théorie de LE CHÂTELIER*" du nom de son initiateur. Pourant comme nous le voyons, elle s'écarte notablement de ses conceptions.

L'équilibre de "Solubilité" de l'anhydre.

La théorie de la cristallisation repose sur l'idée, souvent implicitement admise, que la stabilisation de la sursaturation durant la Période de Latence est due à l'établissement de l'équilibre de solubilité de l'anhydre. Elle suppose aussi l'arrêt momentané de la dissolution dans cette période.

SCHILLER, par exemple, déclare à ce sujet (17) :

*"Une pâte peut être vue comme un milieu dense de sources de production et de consommation du Sulfate de Calcium. Si les vitesses de dissolution et de diffusion sont suffisamment élevées, le liquide interstitiel d'une pâte venant d'être gâchée atteint rapidement la concentration d'équilibre avec l'hémihydrate. Les germes de la nouvelle phase ont tendance à diminuer cette concentration, dans leur voisinage immédiat, jusqu'au niveau correspondant à leur propre solubilité, en utilisant les ions en solution pour leur propre croissance. La zone d'influence dans laquelle la concentration est contrôlée par la solubilité d'une particule est du même ordre de grandeur que la taille de cette dernière. Les germes étant très petits, la concentration de la solution est pratiquement uniforme et en équilibre avec l'hémihydrate à l'exception de petites zones localisées autour de germes en train de croître".*

Le diagramme représentatif du système  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  fait ainsi apparaître des courbes de "solubilité" de l'hémihydrate (sous sa forme  $\beta$  ou  $\alpha$ ), décroissantes en fonction de la température, dans une zone de température ( $<95^\circ\text{C}$ ) où la phase stable est en fait le gypse (18-19).

Quand les auteurs parlent de la "solubilité" de l'hémihydrate, ils considèrent certainement qu'il s'agit en fait de l'établissement d'états métastables. KARMAZSIN (9) fait explicitement remarquer que les branches b) et c) au-dessus de la courbe a) (figure 3) ne peuvent être considérées comme des courbes d'équilibre thermodynamiquement stable, puisque le système ne se maintient pas indéfiniment dans cet état mais évolue ensuite vers des points de la courbe a). Pour le palier de concentration correspondant il parle de "pseudo-équilibre".

.../...

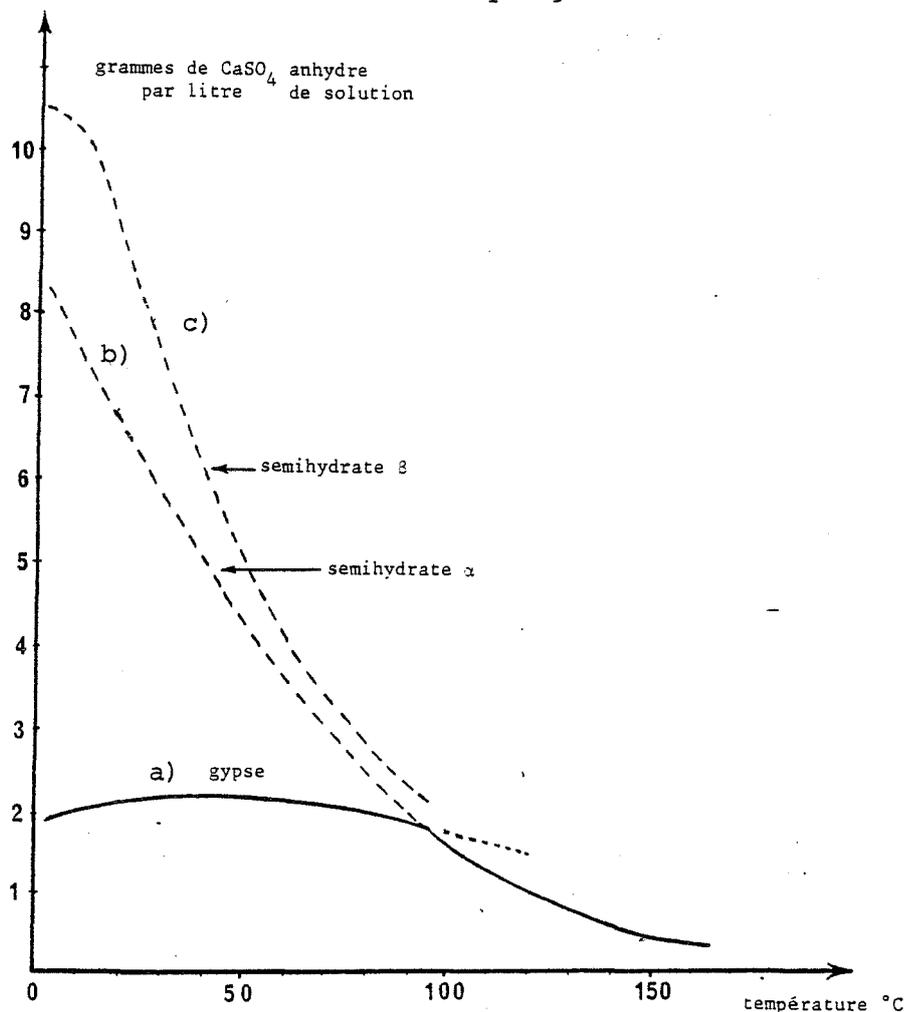


Figure 3 : Solubilité dans l'eau de quelques formes de Sulfate de Calcium.

### Théorie de la cristallisation et mécanismes en solution.

Cette théorie de la cristallisation a débuté par une observation de MARIIGNAC suivant laquelle le plâtre donnait une solution sursaturée par rapport à la solubilité du gypse. Elle repose essentiellement sur l'étude de la solution au cours de la prise du Sulfate de Calcium. Les auteurs en sont venus naturellement à la conclusion que les écarts de concentration qu'ils mesurent en cours d'hydratation sont la cause et jouent un rôle moteur dans l'apparition et la croissance de la nouvelle phase hydratée. Ce rôle de la sursaturation de la solution dans la précipitation fait que cette théorie a longtemps été associée à l'idée de phénomènes ayant lieu *entièrement* en solution, la germination étant homogène et la croissance se faisant à partir des ions de la solution.

LE CHÂTELIER à son époque n'allait pas jusque là, même s'il observait que le gypse apparaissait non seulement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre mais encore au sein même du liquide entre les grains (7).

Les récents développements de la théorie de la cristallisation, dûs en particulier à RIDGE, attribuent précisément un rôle important à la surface du solide initial.

#### 4°) - THEORIES FAISANT INTERVENIR LA SURFACE DU SOLIDE INITIAL.

##### a) La Théorie Colloïdale.

A ses débuts assez imprécise, cette théorie a longtemps été considérée comme contradictoire avec la théorie de la cristallisation.

Les partisans de la théorie colloïdale (21-22) pensent qu'il n'y a pas encore de gypse dans la Période de Latence mais que les grains d'hémihydrate se recouvrent d'une espèce hydratée intermédiaire, très mal cristallisée qui forme un gel. La Période de Latence correspondrait au temps nécessaire à la recristallisation en gypse de ces produits d'hydratation intermédiaires. Dès lors le gypse ainsi formé en assez grande quantité, pourrait croître à partir des ions de la solution comme dans la phase terminale de la théorie de la cristallisation. Gypse Amorphe (G.A.) pour HANSEN (20) ou "Premiers Hydrates" de composition mal définie et variable, peu stables physiquement et chimiquement, ces corps seraient cependant identifiables par Analyse Thermique Différentielle (23).

La Période de Latence apparaît dans cette conception, comme une longue période de germination hétérogène. La sursaturation de la solution, due ici à la plus grande solubilité de ces produits intermédiaires, ne serait qu'un simple reflet des modifications qui se poursuivent à la surface du solide initial. Dans cette conception, la sursaturation ne joue pas un rôle moteur durant la période de latence. A la limite, le phénomène se produirait de la même façon, avec une simple couche d'adsorption d'eau que l'on maintiendrait à la surface du solide initial.

##### b) La germination hétérogène dans la théorie de la cristallisation.

RIDGE arrive, de son côté, à observer par microscopie en lumière réfléchie (24), la présence de Gypse dès le début de l'hydratation. Pour lui, le dihydrate apparaîtrait aussi par un mécanisme de germination hétérogène, mais qui aurait lieu de manière brutale et immédiate dès le contact avec l'eau, en des sites énergétiquement favorables de la surface de l'hémihydrate. Sa quantité serait cependant insuffisante pour entraîner aussitôt une précipitation significative. La période de latence serait alors une phase de croissance de ces germes à partir des ions de la solution, très lente compte tenu de leur faible surface extérieure. RIDGE maintient ainsi, comme dans la théorie de la cristallisation, le rôle moteur de la sursaturation pendant la période de latence pour produire une quantité significative de gypse dans le système. Il accorde cependant un rôle non négligeable à la surface du solide initial dans l'apparition des premières traces de gypse.

.../...

Les résultats et arguments des deux écoles sont présentés et discutés par JEANDOT (25) et RIDGE (26). Ce dernier estime qu'il n'y a pas de preuve sérieuse de la formation d'un gel. Ces deux théories ne paraissent pas cependant si éloignées, si l'on considère avec lui (26) que nombre de propriétés colloïdales observées peuvent s'expliquer par la très petite taille des particules de gypse formées aux premiers instants. Les microcristallites donnent en effet en diffraction des rayons X des raies très élargies et leur très petit rayon de courbure les rend aptes à fixer de l'eau autour d'eux, adsorption qui donne lieu à des pics en A.T.D. On sait par ailleurs, que les fines particules sont plus solubles que les grosses. Au bout du compte, il n'y a plus beaucoup de différences entre les germes hétérogènes de la théorie de la cristallisation et les produits d'hydratation intermédiaires mal cristallisés de la théorie colloïdale, le terme de gel pouvant s'appliquer aux systèmes formés de particules ultramicroscopiques. Il ne reste que des différences d'appréciation quant aux rôles relatifs joués, pendant la période de latence, par la précipitation à partir de la solution, et l'hydratation directe de l'hémihydrate, pour arriver à la formation d'une quantité appréciable de gypse dans le système.

La formation d'un gel dans la théorie colloïdale ou de germes à la surface de l'hémihydrate initial selon RIDGE peut être expliquée par des phénomènes locaux de sursaturation particulièrement élevée au voisinage immédiat du solide.

Des travaux récents ont rendu possible une autre interprétation de ces phénomènes, en introduisant la possibilité d'une action directe de l'eau sur l'hémihydrate.

#### 5°) - REACTION "TOPOCHIMIQUE" D'HYDRATATION.

##### Définition.

Dans cette conception, ce n'est plus le solide initial qui se dissout dans l'eau et qui reprécipite sous forme hydratée à partir de la solution, mais au contraire l'eau qui se dissout dans le réseau cristallin de l'anhydre, provoque, à l'intérieur même de la structure, une précipitation de germes de la nouvelle phase dont la croissance est alimentée par la diffusion à l'état solide des molécules d'eau et une réaction à travers l'interface ainsi créé. On retrouve un processus classique admis, par exemple, pour l'oxydation des métaux pulvérulents. A l'image de ces réactions hétérogènes SOLIDE/GAZ, la structure cristalline du solide anhydre initial est ainsi transformée de l'intérieur et la combinaison progressive avec l'eau a lieu in situ, pour donner, grain à grain, la nouvelle phase hydratée.

Dans ce type d'hydratation, les molécules constituant le solide ne transitent pas par la solution et n'ont pas la "mobilité" que LE CHATELIER jugeait indispensable à la formation d'une nouvelle structure. Le terme "topochimique" rend seulement compte de cette "unité de lieu", mais on conçoit mal qu'une réaction ainsi localisée puisse se produire suivant un autre mécanisme que celui imaginé dans le cas des réactions SOLIDE/GAZ classiques.

#### Hydratation par la vapeur d'eau.

C'est précisément en montrant expérimentalement que le sulfate de calcium pouvait être entièrement hydraté par la vapeur d'eau, que TRIOLLIER (27-28) en a déduit, pour ce composé, la possibilité de s'hydrater par une réaction de ce type. Cette hydratation par la vapeur d'eau ne se produit, toutefois, que lorsque le plâtre a été préparé par une déshydratation sous très faible pression de vapeur d'eau ( $P_{H_2O} \leq 0,5$  torrs). Dans ces conditions, elle a lieu sans destruction des grains d'anhydre par dissolution et sans formation de grains d'hydrate distincts des premiers. On n'a donc pas l'enchevêtrement des cristaux qui augmente la cohésion de l'ensemble et crée l'apparition de résistances mécaniques. La courbe de degré d'avancement sépare, nettement ici, une étape de germination d'une étape de croissance, suivant des mécanismes nécessairement hétérogènes.

#### Hydratation par l'eau liquide.

α) - Dans ce cas, il paraît difficile de concevoir un mécanisme "topochimique" de ce type pour la totalité de l'hydratation. On comprendrait mal, en effet, que la solution reste sursaturée pendant que le solide se transforme en gypse en des proportions notables. On envisage par contre aisément que l'hydratation puisse s'amorcer de cette manière. L'hypothèse d'une germination hétérogène est fortement étayée par la mise en évidence expérimentale de ce mécanisme.

β) - Si ce processus n'est pas instantané et si sa première phase (dissolution de l'eau dans le réseau cristallin de l'hémihydrate) doit durer un certain temps, elle peut correspondre à la formation topochimique du gel de la théorie colloïdale avant sa recristallisation en gypse. C'est ainsi que EIPeltauer (29) interprète un certain nombre d'observations au microscope. RIDGE (30) objecte que le phénomène observé est lié à la porosité des grains d'hémihydrate et qu'il peut être dû à la lente pénétration de l'eau dans les pores.