Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanées du gypse et de ses produits de déshydratation

Autor(en): **Pièce, Robert**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **41 (1961)**

Heft 2

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-31904

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanées du gypse et de ses produits de déshydratation[1])

Par *Robert Pièce* (Bex)[2])

Avec 1 figure dans le texte

Introduction

Le but du présent travail a été d'appliquer au gypse ainsi qu'aux produits de sa déshydratation les méthodes de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie en vue de leur utilisation comme moyens complémentaires d'analyse et de contrôle dans l'industrie du plâtre. Cette étude nous a paru d'autant plus intéressante à faire que l'une et l'autre de ces méthodes d'investigation ont actuellement atteint un degré de précision élevé grâce aux progrès réalisés dans la construction des appareils de mesure, de régulation et d'enregistrement continu.

Il est bien connu que la déshydratation du gypse naturel telle qu'elle est pratiquée dans la fabrication des plâtres de construction livre des mélanges assez complexes formés principalement de semihydrate — dont deux formes ont été identifiées —, de sulfate de calcium anhydre formé à basse température dit anhydrite soluble ou anhydrite III, et de sulfate de calcium anhydre dit „surcuit" ou anhydrite II; enfin il peut souvent subsister dans ces produits industriels des restes de gypse non transformé ainsi que de l'anhydrite naturelle. A vrai dire l'établissement de la composition minéralogique exacte de tels mélanges présente des difficultés et les méthodes d'analyse actuellement en usage n'apportent

---

[1]) Résumé de l'exposé présenté à Berne à la séance d'automne du 25. 11. 60 du Groupement Suisse pour l'Etude des Roches et des Argiles (SASTE) sur le thème: „Analyse thermique différentielle."

[2]) Dr sc. techn., Laboratoire de la Gips-Union S.A., Bex.

à ce problème qu'une solution approximative. Par exemple, dans l'analyse „chimique" des plâtres industriels la détermination du gypse résiduel résulte d'un calcul par différence et se trouve ainsi entachée d'erreurs particulièrement importantes dans le cas, assez fréquent, où l'on se trouve en présence d'eau liée mécaniquement. L'élimination de cette humidité n'est, en effet, pas complète à des températures auxquelles la tension de vapeur du semihydrate devient elle-même appréciable.

L'étude du gypse et de ses dérivés par l'analyse thermique différentielle ou par la méthode thermopondérale a déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications, particulièrement dans le courant de ces quinze dernières années. Mais notre intention n'étant pas de nous livrer, dans le cadre de cet exposé, à un examen de ces travaux, nous nous bornerons à décrire sommairement les caractéristiques de l'appareillage que nous avons réalisé au Laboratoire de la Gips-Union S. A. et à présenter quelques-uns des résultats obtenus depuis 1957.

Appareillage

Analyse thermique différentielle. — Le porte-échantillon, en inconel, du type multiple, équipé d'un couvercle, est fixé, par l'intermédiaire d'un support en céramique (pyrostea), dans la zone isotherme d'un four vertical à enroulements amagnétiques de Kanthal-A rayonnant directement vers l'axe du four et permettant d'atteindre 1200° C. La température de référence, mesurée dans l'alumine calcinée par un thermocouple chromel-alumel de 0.3 mm de diamètre disposé dans l'axe vertical de l'une des six cavités cylindriques de 8 mm de diamètre et de 18 mm de hauteur que comprend le porte-échantillon, est enregistrée en continu par un potentiomètre électronique Leeds & Northrup Co., type G, mod. S, à compensation automatique de soudure froide. Ce potentiomètre fonctionne simultanément comme régulateur de la vitesse de chauffage du four par l'intermédiaire d'un générateur de programme à came Meci et d'un relais PAT 60 à action proportionnelle. Ce relais commande le moteur d'entraînement d'un autotransformateur Variac type V2OHM de 2.4 kVA fournissant au four la puissance voulue. La vitesse d'échauffement est toujours linéaire et peut être choisie à volonté entre 0.8 et 13 deg. $\cdot$ min^{-1}. Les branches positives (chromel) des thermocouples différentiels fixés dans l'axe de chacune des cinq autres cavités du porte-échantillon sont reliées directement à la terre pour éliminer d'éventuelles forces électromotrices perturbatrices induites par le courant de chauffage.

Les branches négatives des couples différentiels sont reliées à un enregistreur potentiométrique Speedomax, type G, mod. S-13 à six points. La sensibilité peut être choisie à volonté entre 1 et 25 mV pour toute l'étendue de l'enregistrement qui est de 250 mm et un système de décalage à tensions variables permet de séparer les différents points les uns des autres. Nous utilisons aussi, et particulièrement pour la détermination de faibles quantités de gypse, des thermocouples chromel-constantan dont le pouvoir thermoélectrique est plus grand que celui du couple chromel-alumel (60 resp. 40 $\mu V \cdot deg^{-1}$). Le thermocouple de référence est également noyé dans de l'alumine calcinée, thermiquement inerte, et les cavités restantes, au nombre de quatre, sont occupées par environ un gramme de la substance à examiner, soit seule, soit diluée avec de l'alumine selon l'importance des effets thermiques qu'elle manifeste. Cette construction a l'avantage de permettre l'enregistrement simultané de quatre thermogrammes, ce qui est intéressant notamment pour la comparaison de substances dont le comportement sous l'effet de la chaleur est semblable. Tous les échantillons sont ainsi soumis aux mêmes conditions expérimentales, de chauffage en particulier, ce qui est très important pour la reproductibilité des mesures et par conséquent pour l'interprétation des résultats. Un interrupteur à came permet d'inscrire sur les courbes différentielles des repères limitant des intervalles de 100°. On peut aussi enregistrer directement et de façon continue la température de la substance inerte en utilisant l'une des deux voies encore disponibles de l'enregistreur à points, ce qui a l'avantage de donner sur le même diagramme les deux courbes $T = f(t)$ et $\Delta T = F(t)$, fonctions du temps.

Thermogravimétrie. — La thermobalance que nous avons réalisée est constituée par une balance analytique Mettler type H15GD sensible au 0.1 mg et d'une capacité de 160 grammes. Une capsule de platine suspendue au-dessous de la balance est disposée au voisinage immédiat du porte-échantillon, c'est-à-dire dans la zone isotherme du four d'analyse thermique différentielle. La transformation en grandeur électrique des variations de poids subies par l'échantillon en cours de chauffage est réalisée par un transformateur différentiel linéairement variable (type Atcotran 6208-M) alimenté par une source de tension stabilisée. Le noyau magnétique du transformateur différentiel est solidaire du fil de suspension de la capsule de platine. La force électromotrice alternative engendrée aux bornes des enroulements secondaires du transformateur différentiel, rigoureusement proportionnelle aux variations de poids, est redressée par un circuit à diodes au germanium, filtrée, puis appliquée

à l'enregistreur potentiométrique S-13. La sensibilité maximum qu'il est possible d'atteindre avec ce dispositif est de l'ordre du dixième de milligramme par millimètre d'enregistrement, ce qui suppose évidemment une excellente stabilité du signal à enregistrer, notamment par l'élimination des effets perturbateurs causés par les courants de convection. L'étalonnage de la thermobalance peut être contrôlé en tout temps par l'addition d'un poids calibré.

On obtient donc simultanément sur le même diagramme les quatre courbes d'analyse thermique différentielle, relatives à quatre échantillons différents ou identiques, la courbe thermopondérale de l'un de ces échantillons et, éventuellement, la courbe d'échauffement de la substance inerte qui donne à chaque instant la valeur de la température de référence.

Résultats

Notre but n'étant pas d'exposer ici en détail l'influence des nombreux facteurs expérimentaux qui interviennent tant en analyse thermique différentielle qu'en thermogravimétrie, nous nous limiterons à la présentation et à l'interprétation de quelques exemples caractéristiques qui feront ressortir l'intérêt et l'utilité de ces méthodes pour l'étude de certains problèmes posés par l'industrie du plâtre.

Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle du gypse (fig. 1, A) indique l'existence d'un premier phénomène endothermique débutant vers 130° C et correspondant à la transformation du dihydrate du sulfate de calcium en semihydrate selon le processus: $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O = CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O + \frac{3}{2}\,H_2O$. La température continuant à croître linéairement, le semihydrate formé est décomposé à son tour à partir d'environ 170° C en anhydrite soluble selon la réaction: $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O = CaSO_4 + \frac{1}{2}\,H_2O$. On enregistre ensuite entre 300 et 400° C un effet exothermique reflétant la transition cristallographique de l'anhydrite soluble, ou anhydrite III, en anhydrite II. Dans le cas d'un gypse pur on n'enregistre pas d'autre effet thermique jusque vers 1300° C, température à laquelle a lieu la transformation endothermique de l'anhydrite II en anhydrite I, ou anhydrite de haute température. La figure 1, B est un thermogramme obtenu avec un gypse naturel contenant de la dolomie dont la décomposition s'opère en deux étapes entre 700 et 980° C.

La comparaison des figures 1, A et 1, B fait ressortir l'influence de la vitesse de chauffage sur la forme des thermogrammes. A la vitesse de chauf-

fage de 5 deg · min^{-1} (fig. 1, A), les deux effets thermiques sont mieux séparés qu'à la vitesse de 10 deg · min^{-1} (fig. 1, B), qui donne un thermogramme moins sélectif. L'amplitude des crochets et la température des maxima augmentent avec la vitesse de chauffage mais, ainsi que le prévoit la théorie de l'analyse thermique différentielle, les surfaces sont équivalentes. Le crochet exothermique tend à s'effacer aux faibles vitesses de chauffage tandis que la température du maximum n'est pratiquement pas influencée par ce facteur, comme c'est d'ailleurs le cas pour d'autres transitions

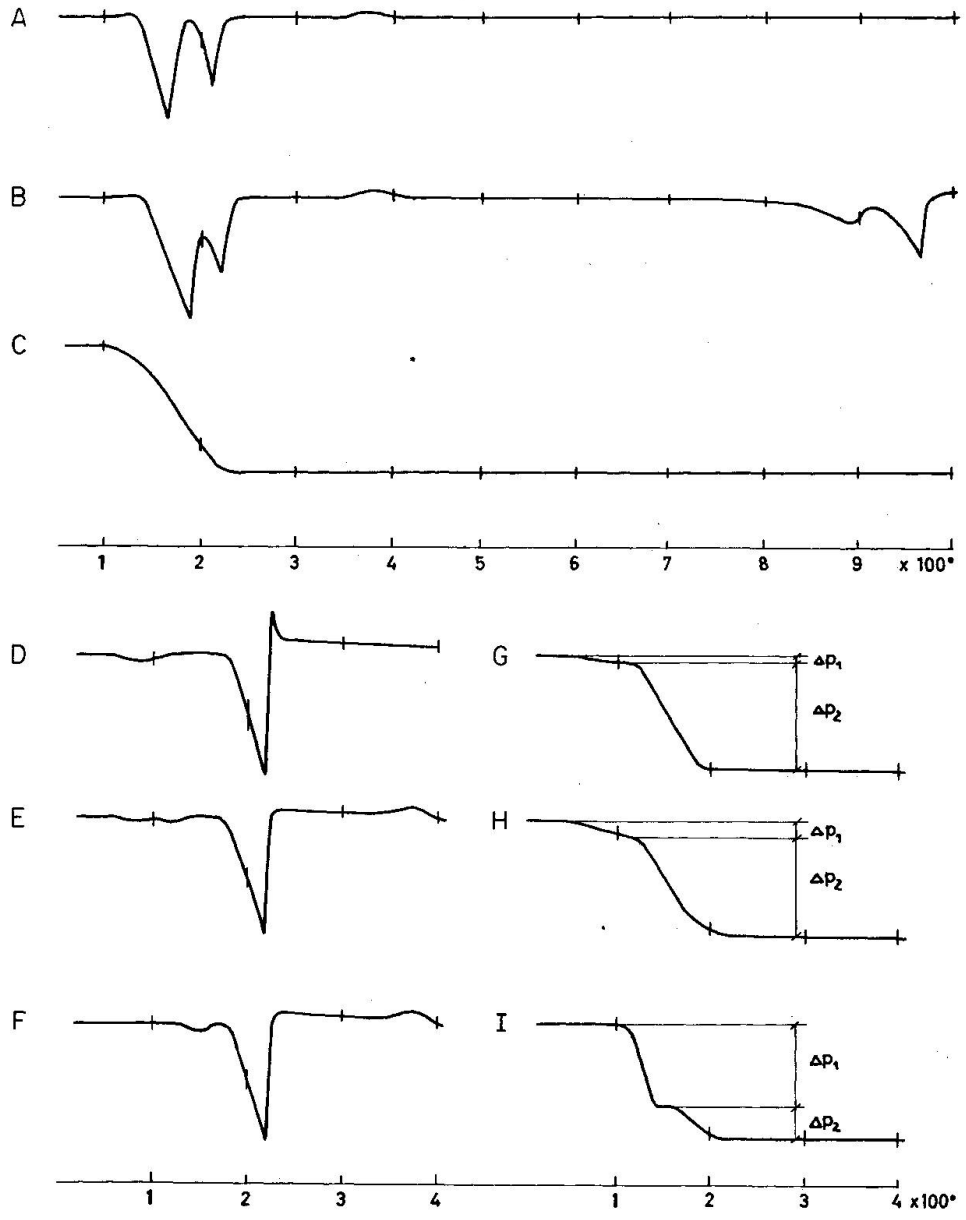


Fig. 1

cristallographiques (inversion du quartz à 575° C, transformation exothermique du kaolin à 980° C). La température de début de réaction, c'est-à-dire la température à partir de laquelle le thermogramme commence à s'éloigner de la ligne de base (environ 130° C pour le gypse) ne semble pas être influencée par la vitesse de chauffage ni par la dilution de l'échantillon. C'est d'ailleurs pour cette raison que certains auteurs la considèrent comme étant plus caractéristique que la température relevée au sommet des crochets.

Des essais comparatifs, exécutés avec un porte-échantillon en céramique (pyrostéa) de mêmes dimensions que le bloc en inconel utilisé habituellement, n'ont pas montré de différences essentielles dans l'aspect des thermogrammes. Il y a cependant lieu de remarquer que la stabilité de la ligne de base est meilleure avec le porte-échantillon métallique, toutes les autres conditions restant égales.

La courbe thermopondérale du gypse pur chauffé dans l'air à une vitesse de 10 $\mathrm{deg \cdot min^{-1}}$ (fig. 1, C) montre que la décomposition débute vers 120° C pour se terminer vers 190° C (températures relevées au voisinage immédiat de la capsule de platine). Ces températures de début et de fin de réaction varient d'ailleurs avec la vitesse de chauffage, avec la nature et la finesse du gypse utilisé. Elles dépendent aussi de la forme et des dimensions de la capsule contenant l'échantillon en voie de décomposition. Ces facteurs sont importants à considérer en cinétique. En pratique, lorsqu'il s'agit seulement d'effectuer des déterminations d'eau (humidité, eau de cristallisation), il suffira d'opérer dans des conditions définies une fois pour toutes pour obtenir des résultats parfaitement reproductibles. La courbe de déshydratation du gypse chauffé dans l'air ne présente qu'un seul palier correspondant au stade $CaSO_4$ anhydre.

Les semihydrates α-$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ et β-$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ présentent certaines différences caractéristiques dans leur comportement sous l'effet de la chaleur. Le semihydrate α, obtenu par cuisson du gypse en autoclave sous pression de vapeur d'eau commence à perdre son eau de cristallisation vers 170° C pour se transformer aussitôt après en anhydrite insoluble (fig. 1, D). Cette transition cristallographique est très bien marquée par l'effet exothermique avec maximum vers 230° C qui suit immédiatement l'endotherme de déshydratation (perte d'une demi-molécule d'eau).

Avec le semihydrate β, préparé par chauffage du gypse à l'air, la transition anhydrite III $\rightarrow$ anhydrite II a lieu à plus haute température. L'effet exothermique ne se manifeste qu'entre 300 et 400° C, le maximum se situant au voisinage de 380° C (fig. 1, E). La forme des crochets

exothermiques confirme bien les constatations de POWELL[3]) selon lesquelles la vitesse initiale de transition de la forme soluble (anhydrite III) en anhydrite II est beaucoup plus grande pour le semihydrate α (crochet exothermique très pointu), tandis que la vitesse de déshydratation en anhydrite soluble est pratiquement la même pour les deux formes.

La surface du pic exothermique du semihydrate β est proportionnelle à sa teneur dans un mélange avec du semihydrate α. Ce pic étant bien défini, il est possible de déterminer la proportion relative des deux formes par comparaison des aires obtenues avec des mélanges connus. La relation entre la teneur en semihydrate β et la surface S du crochet exothermique est, dans les conditions expérimentales indiquées: teneur (%) = $1.14 \cdot S$. Nous disposons donc d'une méthode quantitative, rapide et suffisamment précise pour le dosage des deux formes du semihydrate du sulfate de chaux dans un mélange, ce que ne permet évidemment pas l'analyse chimique.

Remarquons aussi que le départ de l'eau liée mécaniquement (humidité) que peuvent contenir les échantillons s'opère différemment dans les deux cas. Pour le semihydrate α l'humidité s'élimine en une seule étape alors que le thermogramme correspondant du semihydrate β présente deux crochets successifs et nettement caractérisés, ce qui indique que l'humidité est plus fortement retenue par la structure microcristalline du semihydrate β qu'elle ne l'est à la surface des cristaux relativement gros et compacts du semihydrate α.

Lorsqu'un plâtre contient du gypse naturel son analyse thermique différentielle révèle un effet endothermique supplémentaire situé vers 140° C et traduisant la décomposition des restes de gypse en semihydrate (fig. 1, F). La méthode telle que nous l'avons mise au point permet actuellement de doser avec certitude une proportion aussi faible que un à deux pour mille de gypse par comparaison des aires obtenues simultanément avec le même plâtre additionné de quantités connues de $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Les courbes thermopondérales des formes α et β du sulfate de calcium semihydraté présentent également quelques différences caractéristiques. C'est ainsi que le départ d'eau d'humidité conduit à un palier moins bien défini avec le semihydrate β (eau fortement liée; fig. 1, H), tandis que le terme final de la décomposition est atteint plus rapidement avec la forme α (fig. 1, G). Il est cependant facile de déterminer dans les deux

---

[3]) POWELL, D. A. (1958): Transformation of the α- and β-forms of calcium sulphate hemihydrates to insoluble anhydrite. Nature, *182*, 792.

cas avec précision et exactitude à la fois la teneur en humidité et le pourcent d'eau de cristallisation par la seule mesure de la hauteur des paliers correspondants (Δp_1 et Δp_2).

Les nombreux facteurs qui influencent la forme des courbes thermopondérales sont, comme nous l'avons vu, les mêmes que ceux qui interviennent en analyse thermique différentielle. La nature de l'atmosphère joue en particulier un rôle important en thermogravimétrie et nos travaux portent actuellement sur l'étude de ce facteur. Il est en effet évident que le processus de décomposition d'un hydrate sera fortement influencé par la valeur de la pression partielle de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère du four. La fig. 1, I, donne, comparativement à la fig. 1, C, la forme de la courbe thermopondérale d'un même échantillon de gypse chauffé en atmosphère saturée de vapeur d'eau. On voit nettement apparaître dans ces conditions un second palier correspondant rigoureusement à la transformation du gypse en semihydrate avec perte de $^3/_2$ molécules d'eau, le rapport des hauteurs étant $\Delta p_1/\Delta p_2 = 3$.

De même, en atmosphère d'anhydride carbonique, il est possible de doser en une seule opération, donc sans séparation préliminaire, les quantités relatives de chaux et de magnésie contenues dans une dolomie, impureté fréquente du gypse naturel. La thermogravimétrie, réalisée soit en condition isotherme soit à vitesse de chauffage linéairement croissante, se prête particulièrement bien à l'étude de la cinétique des phénomènes de dissociation thermique et peut ainsi servir à la détermination des quantités d'énergie mises en œuvre dans les diverses phases de la décomposition du gypse et de ses dérivés.

En résumé, les méthodes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie, utilisées séparément ou simultanément, apportent à la méthode chimique classique d'analyse du gypse et de ses dérivés un complément d'information à la fois quantitatif et rapide et sont ainsi appelées à rendre de bons services dans l'industrie du plâtre.

Manuscrit reçu le 6 juin 1961.