



HAL
open science

Caractérisation structurale multi-échelles de la calcination et de l'hydratation du gypse

Florian Beaugnon

► **To cite this version:**

Florian Beaugnon. Caractérisation structurale multi-échelles de la calcination et de l'hydratation du gypse. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS027 . tel-02935875

HAL Id: tel-02935875

<https://theses.hal.science/tel-02935875v1>

Submitted on 10 Sep 2020

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.



SORBONNE UNIVERSITÉ
École Doctorale 397 - Physique et Chimie des Matériaux

Institut de Recherche de Chimie ParisTech - UMR 8247
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France
Surface du Verre et Interfaces - UMR 125

Caractérisation structurale multi-échelles de la calcination et de l'hydratation du gypse

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par **Florian Beaugnon**

Thèse dirigée par :

Pr. Gilles Wallez Professeur, Sorbonne Université

Rapporteurs :

Pr. Sylvain Meille Professeur, INSA Lyon

Dr. Murielle Rivenet Maître de Conférences, ENSCL

Jury :

Pr. Sophie Cassaignon Professeur, Sorbonne Université

Dr. Pauline Martinetto Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes

Dr. Emmanuelle Gouillart Directrice d'unité, SVI (CNRS / Saint-Gobain Recherche)

Dr. Sara Quiligotti Chef de groupe et chercheur associé,
Saint-Gobain Recherche

La devise Shadok de la semaine



AVEC UNE EXPÉRIENCE PRÉVUE
POUR LA MONTÉE ON REUSSIT
SOUVENT À MONTER PLUS BAS
QU'ON NE SERAIT DESCENDU AVEC UNE
EXPÉRIENCE PRÉVUE POUR LA DESCENTE.

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été dirigée par Gilles Wallez, professeur de Sorbonne Université, que je souhaite remercier tout d'abord pour son encadrement, ses conseils toujours utiles et son enthousiasme en toutes circonstances. Je remercie également Sara Quiligotti, Chef de Groupe et Chercheur associé de Saint-Gobain Recherche, Anne Bouquillon, Ingénieur de Recherche du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, et Emmanuelle Gouillart, Directrice de l'unité mixte Surface du Verre et Interfaces, qui m'ont accompagné pendant ces trois ans ; peu de doctorants ont une telle équipe d'encadrement.

Le LabEx MATISSE et Saint-Gobain Recherche, qui ont soutenu financièrement mes travaux, et le C2RMF, l'IRCP et SVI, qui m'ont accueilli en thèse, ont toute ma gratitude.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté d'examiner mon travail : Sophie Cassaignon, Professeur de Sorbonne Université, Pauline Martinetto, Maître de Conférences de l'Université de Grenoble, et les rapporteurs Sylvain Meille, Professeur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et Murielle Rivenet, Maître de conférences de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

J'aimerais aussi remercier tout ceux qui m'ont aidé au cours de ces trois années de thèse, en premier lieu les équipes des lignes de lumières BM02 de l'APS et ID19 de l'ESRF, et plus particulièrement Elodie Boller qui nous a soutenu pendant les deux campagnes de mesure au synchrotron, ainsi que Florence Porcher du Laboratoire Léon Brillouin pour son aide au cours des mesures de diffusion de neutrons et pour ses conseils cristallographiques. Merci aussi à Florian Fusseis de l'Université d'Édimbourg pour son aide concernant la microtomographie, et pour nous avoir permis de réaliser les premiers essais à l'APS.

Merci à Loïc Favergeon, Lætitia Vieille et Joao Preturlan de l'École des Mines de Saint-Étienne pour leur aide avec les expériences de calcination du gypse et pour les images de microscopie, et merci encore à Loïc d'avoir accepté de faire partie de mon jury, même si les contraintes d'emploi du temps en ont décidé autrement.

Merci à Yvan Coquinot, du C2RMF, pour ses conseils sur la minéralogie, à Patrice Lehuédé pour m'avoir aidé avec la microscopie électronique à balayage, et à Gianluca Gariani avec qui j'ai travaillé sur l'aspect patrimonial des stucs de la Renaissance. Merci à Hervé Montigaud, de SVI, pour les essais de microscopie à transmission. Merci de même à Jean-François Engrand de l'IRCP pour son soutien technique indéfectible, ainsi qu'à Patrick Gredin, qui m'a appris le fonctionnement d'une salle de chimie.

Merci aussi à tous les autres collègues et camarades que j'ai fréquenté tout au long de ma thèse, et particulièrement les doctorants et post-doctorants du C2RMF, de l'IRCP et de Saint-Gobain, trop nombreux pour tous les citer ici.

J'aimerais enfin remercier mes amis, ma famille, et Marine qui m'ont accompagné et soutenu au cours de ces trois ans.

Table des matières

Introduction	1
Intérêt industriel et patrimonial	1
Objectifs	3
Annonce du plan	3
Lexique	3
I Analyse bibliographique	5
Introduction	7
Contexte de l'étude	7
Objectifs	7
1 Identification des phases du système $CaSO_4 \cdot H_2O$	9
1.1 Introduction	9
1.2 Phases cristallines du système	9
1.2.1 Gypse	9
1.2.2 Hémihydrate	10
1.2.3 $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$	12
1.2.4 Anhydrite III	12
1.2.5 Anhydrite II	13
1.2.6 Anhydrite I	14
1.3 Autres phases proposées	15
1.3.1 Sulfates de calcium hydratés	15
1.3.2 Quatrième polymorphe de l'anhydrite	15
2 Transitions de phases et transformations microstructurales	17
2.1 Introduction	17
2.2 Transitions de phases	17
2.2.1 Chemins réactionnels	17
2.2.2 Mécanismes des transitions de phases	18
2.3 Influence de la vapeur d'eau	20
2.3.1 Températures des transitions	20
2.3.2 Plâtres α et β	21
Conclusions et pistes de recherche	27
Principaux résultats	27
Pistes de recherche	27

II	Déshydratation du gypse	29
3	Étude tomographique de la calcination du gypse	31
3.1	Introduction	31
3.1.1	Collaborations	31
3.1.2	Rappels bibliographiques	32
3.1.3	Choix de la méthodologie	34
3.1.4	Objectifs	34
3.2	Méthodes	34
3.2.1	Expérimental	34
3.2.2	Traitement des images	38
3.3	Résultats	44
3.3.1	Microstructures	44
3.3.2	Cinétique	47
3.3.3	Front de réaction	50
3.4	Discussion	51
3.4.1	Microstructures	51
3.4.2	Cinétique	53
3.4.3	Peut-on jouer sur les microstructures ?	55
3.4.4	Front de réaction	55
3.5	Conclusions	59
3.5.1	Principaux résultats	59
3.5.2	Perspectives	59
III	Transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II	61
4	Étude cristallographique de la transition anhydrite III - anhydrite II	63
4.1	Introduction	63
4.1.1	Rappels bibliographiques	63
4.1.2	Problématique	64
4.1.3	Objectifs	65
4.2	Méthodes	65
4.2.1	Observations préliminaires	65
4.2.2	Préparation des échantillons	66
4.2.3	Microscopie Électronique à Balayage	67
4.2.4	Diffraction	67
4.3	Résultats	68
4.3.1	Analyse des échantillons recuits	68
4.3.2	Caractérisation des défauts	70
4.3.3	Conditions de formation	73
4.4	Discussion	77
4.4.1	Structure de l'anhydrite II	77
4.4.2	Nature des défauts d'empilement	77
4.4.3	Transitions martensitiques et microstructures	78
4.4.4	Proposition d'un modèle de la transition anhydrite III - anhydrite II	79
4.4.5	Différence entre plâtres α et β	83
4.4.6	Une définition des plâtres α et β ?	83
4.5	Conclusion	84

4.5.1	Principaux résultats	84
4.5.2	Perspectives	84
IV	Étude de bas-reliefs florentins du XV^e siècle	87
	Motivations et projet ESPRIT	89
	Contexte historique et artistique	89
	Axes de recherche du projet ESPRIT	91
	Pistes d'études des microstructures	92
5	Étude des archives de l'Œuvre de Santa Maria del Fiore	95
5.1	Introduction	95
5.1.1	Problématique	95
5.1.2	Sources étudiées	95
5.1.3	Objectifs	96
5.2	Méthodes	96
5.2.1	Gypse et stuc	96
5.3	Résultats	97
5.3.1	Notes de dépenses retenues	97
5.3.2	Bilan des additifs employés dans les chantiers de l'Œuvre	98
5.4	Discussion	98
5.5	Conclusion	99
6	Développement d'une méthodologie d'analyse de la porosité	101
6.1	Introduction	101
6.1.1	Étude bibliographique	101
6.1.2	Objectifs	103
6.2	Matériaux	104
6.2.1	Échantillons de recreation	104
6.2.2	Prélèvement et montage des échantillons	104
6.3	Méthodes	105
6.3.1	Acquisition des images	105
6.3.2	Mesure du taux de gâchage	106
6.3.3	Mesure de la morphologie des grains	109
6.4	Conclusion	112
7	Application aux reliefs florentins	115
7.1	Introduction	115
7.1.1	Reliefs échantillonnés	115
7.1.2	Vérification des conditions d'application et choix des mesures	116
7.2	Résultats	117
7.2.1	Taux de gâchage	117
7.2.2	Morphologie des pores	118
7.3	Discussion	118
7.3.1	Nativités	119
7.3.2	Vierges et l'Enfant, type de Saint Pétersbourg	120
7.4	Conclusion	122
7.4.1	Principaux résultats	122
7.4.2	Perspectives	122

Conclusion	123
Rappel des principaux résultats	123
Perspectives scientifiques	124
Perspectives industrielles	124
Conclusions sur l'approche multi-échelles	125
Bibliographie	127
Annexes	135
Annexe A : Catalogue des échantillons calcinés	135
Annexe B : Catalogue des œuvres étudiées	157

Liste des figures

1.1	Structure du gypse	10
1.2	Structures de l'hémihydrate et du $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$	11
1.3	Structure de l'anhydrite III	12
1.4	Description de l'anhydrite II	13
1.5	Structure de l'anhydrite II	14
2.1	Bilan des chemins réactionnels	18
2.2	Germination de l'hémihydrate	19
2.3	Courbes d'avancement de la calcination AIII - AII	20
2.4	Températures des transitions	21
2.5	Stabilité du gypse, de l'hémihydrate et de l'anhydrite III	22
2.6	Stabilité du l'hémihydrate et du $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$	23
3.1	Chaînes de sulfate de calcium	32
3.2	Morphologies des cristaux d'hémihydrate / anhydrite III	33
3.3	Schéma du four	35
3.4	Schéma du dispositif de génération de vapeur d'eau	36
3.5	Orientation des bâtonnets de gypse	37
3.6	Conditions des calcinations	38
3.7	Échantillons imparfaits	39
3.8	Calcination d'un échantillon	40
3.9	Segmentation des zones calcinées	41
3.10	Image binaire après pré-traitement	42
3.11	Histogramme des distances	43
3.12	Régression linéaire	43
3.13	Histogramme des niveaux de gris	44
3.14	Morphologie des fractures	45
3.15	Microstructures fines	46
3.16	Morphologie des fractures en atmosphère sèche	46
3.17	Étalement des niveaux de gris	47
3.18	Courbes d'avancée du front	48
3.19	Ratio des vitesses	48
3.20	Temps d'activation initial et final	49
3.21	Temps d'activation moyen et écart	49
3.22	Vitesses d'avancée du front en fonction de T et p_{H_2O}	50
3.23	Front de réaction en atmosphère sèche	50
3.24	Front de réaction en atmosphère humide	51

3.25	Cristaux d'hémihydrate	52
3.26	"Sabliers" d'hémihydrate	52
3.27	Calcination de l'albâtre	54
3.28	Formation du front en atmosphère sèche	56
3.29	Formation du front en atmosphère humide	56
3.30	"Rustiques figulines" de B. Palissy	58
3.31	Inclusion dans un plâtre de B. Palissy	58
4.1	Structure de l'anhydrite III	64
4.2	Structure de l'anhydrite II	64
4.3	Macles ternaires et défauts planaires	65
4.4	Diffraction de rayons X	66
4.5	Analyse de Williamson & Hall	69
4.6	Longueurs de cohérence	70
4.7	Modes de maclage envisagés	71
4.8	Simulation des macles (1)	72
4.9	Simulation des macles (2)	73
4.10	Diffraction de neutrons	74
4.11	Températures de recuit	74
4.12	Durée de recuit	75
4.13	Rampes de température	75
4.14	Plâtres α et β	76
4.15	Modes de maclages envisagés	78
4.16	Orientations relatives	79
4.17	Modèle de la transformation	80
4.18	Tailles de grains	82
4.19	Variantes et déformation	82
4.20	Vierge et l'enfant, type Pazzi	90
4.21	Nativité	91
4.22	Morphologie des cristaux de gypse	92
6.1	Prise du plâtre	102
6.2	Coupes tomographiques	105
6.3	Segmentation de l'échantillon	107
6.4	Validation expérimentale : taux de gâchage	109
6.5	Validation expérimentale : tailles des pores	112
6.6	Validation expérimentale : rapports d'aspect moyens	113
7.1	Vérification des conditions d'application	116
7.2	Taux de gâchage	117
7.3	Rapports d'aspect	118
7.4	Vierge et l'enfant, type de S ^t -Pétersourg	121

Liste des tableaux

4.1	Paramètres de maille	69
4.2	Positions atomiques	70
4.3	Forces de liaison	77
7.1	Reliefs échantillonnés	115
7.2	Proposition de classification des reliefs	119

Introduction

Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) est une roche évaporitique courante dans la nature et utilisée pour la fabrication du plâtre. Ce matériau, connu depuis le néolithique, est employé en construction ou en décoration dans le bâtiment et pour réaliser des moulages et des œuvres d'art. C'est aujourd'hui un matériau très commun qui est l'objet d'intérêts économiques majeurs.

La transformation du gypse en plâtre a lieu en deux étapes : la calcination et le gâchage. Au cours de la première étape, le gypse est chauffé entre 100 et 200 °C pour le déshydrater et former de l'hémihydrate de sulfate de calcium ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$), une phase hautement réactive qui est le principal composant de la poudre de plâtre. Lors de la seconde étape, cette poudre réactive est mélangée à de l'eau : elle se dissout alors et des cristaux de gypse précipitent. Ce gypse secondaire forme une matrice poreuse mais résistante qui rend possible les multiples applications du plâtre.

Ce cycle, simple d'apparence, est compliqué par l'existence d'autres phases dans le système. La plus notable est l'anhydrite ($CaSO_4$) dont deux formes peuvent être observées à température ambiante : l'anhydrite III et l'anhydrite II. L'anhydrite III est structuralement et chimiquement très proche de l'hémihydrate à partir duquel elle est formée sous l'effet de la chaleur et d'une atmosphère sèche lors d'une transition réversible. L'anhydrite II est obtenue si l'anhydrite III est chauffée à plus de 150 - 200 °C lors d'une transition irréversible ; elle est insoluble dans l'eau et sa formation est rarement désirée.

Les microstructures constituent un second aspect à prendre en compte. Les morphologies, les macles et les défauts des cristaux, ainsi que les fractures et la porosité, ont été en partie décrits dans la littérature, de l'échelle du nanomètre à celle du millimètre. Ils affectent la cinétique de la déshydratation, la réactivité de la poudre de plâtre et les propriétés mécaniques du produit fini.

Le gypse, au vu de son importance industrielle, a suscité très tôt une attention considérable de la part de la communauté scientifique. Les phases du système sont connues et les mécanismes généraux des différentes transitions de phases sont relativement bien établis. Cependant, les microstructures et surtout les mécanismes de leur formation selon les conditions d'élaboration, ainsi que leur effet sur les températures, la cinétique et les mécanismes de la calcination restent méconnus.

Intérêt industriel et patrimonial

Outre son abondance, le gypse présente l'intérêt de s'extraire facilement. C'est aussi un sous-produit de certains procédés de traitement des effluents industriels soufrés, et le plâtre lui-même est recyclable. De plus, le coût énergétique de la transformation du gypse en plâtre est faible puisque les températures de calcination typiques sont basses par rapport aux autres liants inorganiques (chaux, ciment portland). Ces qualités, alliées à sa légèreté et à la facilité de sa

mise en œuvre font que le plâtre constitue un matériau de construction, de décor et de moulage de premier ordre.

Il est principalement utilisé sous la forme de plaques de plâtre, qui sont préparées par la coulée en continu de pâte de plâtre entre deux feuilles de papier, suivie d'un séchage à l'air chaud. Les deux principaux postes de dépense sont la calcination du gypse et le séchage des plaques de plâtres. Ces deux étapes ne sont pas indépendantes puisque les conditions de la calcination affectent les microstructures de la poudre de plâtre qui déterminent la quantité d'eau ajoutée lors du gâchage et, in fine, l'énergie demandée par le séchage.

La recherche sur les microstructures du plâtre est nécessaire pour améliorer les propriétés des produits comme leur résistance mécanique, leur tenue à l'eau ou leur masse volumique (en jouant sur les microstructures du gypse après la prise), mais surtout pour réduire l'empreinte énergétique de leur production (en jouant sur les microstructures de la poudre de plâtre).

Ces travaux de doctorat ont été menés en partenariat avec Saint-Gobain Recherche via le laboratoire Surface du Verre et Interfaces (UMR 125, CNRS / Saint-Gobain). Saint-Gobain, à travers son activité Gyproc, est un des principaux producteurs mondiaux de plaques de plâtres sur plus de 135 sites de production et bénéficiera de la recherche présentée dans ce manuscrit.

Du point de vue patrimonial, le plâtre a été utilisé dans une large variété d'applications, principalement en architecture mais aussi en moulage et en sculpture. Son étude a pourtant été négligée par rapport aux matériaux plus nobles comme les métaux, les céramiques ou les verres. Ce manque d'attention peut aussi s'expliquer par la simplicité du système $CaSO_4 \cdot H_2O$: le produit fini peut ne contenir que du gypse, et l'étude de la composition (en éléments chimiques et en phases cristallines) n'apporte pas d'information, au contraire des alliages et des céramiques par exemple.

La recherche présentée ici s'inscrit dans le cadre du projet ESPRIT (*Étude des Stucs Polychromés de la Renaissance Italienne*), porté par Marc Bormand (Musée du Louvre) et Anne Bouquillon (C2RMF). Elle se concentre sur une production de bas-reliefs de plâtre, moulés sur des modèles de sculpteurs florentins du XV^e siècle, tels que Donatello, Antonio Rossellino et Luca della Robbia.

Les détails des procédés de fabrication de ces reliefs sont inconnus. Les méthodes de calcination n'ont pas été documentées par leurs contemporains et l'archéologie n'apporte aucun éclairage sur la construction des fours dans lesquels le gypse était calciné. Quelques recettes décrivent les additifs qui étaient ajoutés au liant des stucs architecturaux mais ne s'appliquent pas nécessairement aux bas-reliefs moulés ; le taux de gâchage et les techniques de moulage ne nous sont pas parvenus.

L'étude des microstructures des plâtres anciens pourrait nous informer sur les pratiques d'ateliers et la matière première des reliefs. Les enjeux dépassent la seule histoire des techniques : ces œuvres ont très probablement été imitées pour alimenter le marché de l'art au XIX^e siècle mais il n'existe pas de méthode de datation pour le plâtre. Une meilleure connaissance des reliefs est nécessaire pour différencier les sculptures originales des éventuelles imitations postérieures.

L'aspect patrimonial de ce doctorat s'intègre dans les thématiques de recherche de l'équipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire, rattachée au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et à l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech (UMR 8247, CNRS / ENSCP).

Deux thématiques très différentes sont donc associées dans cette thèse et peuvent paraître incompatibles au premier abord, mais un même questionnement sur les microstructures du système $CaSO_4 \cdot H_2O$ réunit les applications dans l'industrie et l'étude du patrimoine. Un projet de recherche commun a donc été créé, cofinancé par le LabEx MATISSE et Saint-Gobain Recherche.

Objectifs

Cette thèse de doctorat, intitulée *Caractérisation structurale multi-échelles de la calcination et de l'hydratation du gypse*, a pour objectif d'étudier les microstructures à toutes les échelles et à toutes les étapes de la fabrication du plâtre, afin de parvenir à une vision globale du système là où les analyses publiées jusqu'ici s'étaient concentrées sur une réaction, une échelle ou une technique.

Pour cela, les microstructures ont été caractérisées afin de comprendre comment elles se forment, en quoi elles dépendent des conditions d'élaboration (en particulier la température et la pression partielle de vapeur d'eau lors de la calcination) et quel est leur lien avec la cinétique des transitions et la stabilité des phases du système.

Ces objectifs sont ambitieux et pour y répondre, nous avons travaillé sur des systèmes simples. Les procédés d'élaboration industriels du plâtre sont en effet bien plus complexes et hétérogènes que les dispositifs employés en laboratoire, tandis que les objets anciens en plâtre ont été produits avec des méthodes artisanales et des matériaux souvent impurs. Au contraire, nous avons autant que possible étudié des monocristaux, en contrôlant les conditions expérimentales, afin de réduire le nombre de variables à prendre en compte.

Nous nous sommes principalement consacrés à l'étude des aspects fondamentaux du matériau et des processus impliqués dans sa transformation. Nous avons aussi cherché des pistes d'application à l'amélioration des procédés industriels et à l'analyse des plâtres anciens. Leur exploration approfondie n'était pas permise dans la durée d'une thèse mais nous avons pu prouver l'intérêt de la démarche et proposer une base pour des recherches futures.

Annnonce du plan

Le présent manuscrit est composé de quatre parties.

- La première est une analyse bibliographique portant sur les phases cristallines et les transformations structurales et microstructurales du système, qui a permis de déterminer les pistes de recherche explorées dans les deux parties suivantes.

- La deuxième partie présente les résultats d'une étude de la déshydratation du gypse menée par microtomographie de rayons X in-situ, au cours de laquelle la cinétique de la réaction et la morphologie de la porosité créée dans les produits de déshydratation ont été observées.

- La troisième partie est consacrée à l'analyse de la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II, et plus particulièrement à la caractérisation des défauts planaires qui peuvent se former selon les conditions d'élaboration. Une étude radiocristallographique approfondie a permis de comprendre les aspects structuraux et microstructuraux de cette transition de phase.

- Enfin, la quatrième partie porte sur le développement d'une méthodologie d'analyse des échantillons prélevés sur des œuvres d'art anciennes, et son application à un corpus de 13 bas-reliefs florentins du 15^e siècle.

Ces quatre parties, indépendantes, sont suivies d'une brève conclusion générale.

Lexique

Quelques termes spécifiques au plâtre sont ambigus ou inhabituels et méritent d'être définis ici :

Le **plâtre** désigne un liant inorganique obtenu à partir du gypse, mais aussi les états intermédiaires de sa transformation. On parle ainsi de poudre de plâtre ou de pâte de plâtre pour désigner les produits de la calcination et du gâchage.

Le **stuc** désigne un enduit ou un liant, moulé ou modelé, utilisé en architecture et dans les bas-reliefs. Il peut être à base de plâtre ou de chaux, auxquels des charges inertes et des liants organiques sont parfois ajoutés.

La **calcination** désigne le plus souvent la déshydratation du gypse en hémihydrate, mais le terme recouvre aussi les autres réactions du système qui ont lieu sous l'effet de la chaleur (déshydratation de l'hémihydrate ou transitions entre anhydrites). Les produits de calcination, broyés, forment la poudre de plâtre.

Le **gâchage** est le mélange de la poudre de plâtre avec l'eau pour former la pâte de plâtre qui peut ensuite être moulée, modelée ou appliquée. Le **taux de gâchage** est le rapport massique entre l'eau et la poudre de plâtre.

La **prise** du plâtre est la précipitation d'une matrice de cristaux de gypse solide à partir de la pâte de plâtre. Une fois les réactifs épuisés et la prise achevée, l'eau en excès nécessite un **séchage**, qui ne doit pas être confondu avec les réactions de déshydratation : seule l'eau liquide est retirée du plâtre.

Le **gypse primaire** désigne la matière première avant la calcination, par opposition au **gypse secondaire**, ou **néoformé** qui désigne la matrice de gypse obtenue par précipitation lors de la prise du plâtre. Un **incuit** est une inclusion de gypse primaire dans la matrice de gypse secondaire.

Partie I

Analyse bibliographique

Introduction

Contexte de l'étude

Le plâtre n'est pas un matériau récent, loin s'en faut : omniprésent en construction, connu bien avant l'établissement des sciences physiques, il a très vite fait l'objet d'études de la part de la communauté scientifique. Les premières publications modernes sur la fabrication du plâtre remontent au XIX^e siècle — et même à la fin du XVIII^e si l'on considère les travaux de minéralogistes comme R.J. Haüy.

Les recherches accumulées sur plus d'un siècle ont produit une littérature considérable, souvent confuse et contradictoire. Nous avons donc choisi de consacrer la première partie de ce travail de doctorat à une analyse bibliographique pour clarifier nos connaissances du système $CaSO_4 \cdot H_2O$, établir l'état de l'art et identifier les pistes de recherche les plus prometteuses.

Nous nous concentrerons ici sur les réactions des phases minérales en atmosphère gazeuse et sous l'effet de la température. Une brève étude bibliographique de la prise du plâtre est présentée en introduction de la partie IV.

Même dans ce champ d'étude restreint les zones d'ombres ne manquent pas : le nombre des phases cristallines du système et leur composition chimique sont largement discutés dans la littérature. Les mécanismes des transformations et leurs effets sur les microstructures ne sont pas aussi contestés mais les multiples publications sont peu reliées entre elles et un travail de synthèse était nécessaire.

Objectifs

Notre analyse bibliographique est divisée en deux chapitres, qui tentent de répondre à deux questions particulièrement importantes.

– Quelles sont les phases du système $CaSO_4 \cdot H_2O$: quels sont les degrés d'hydratation permis pour le sulfate de calcium, combien de formes admettent-ils et quelles sont leurs structures cristallines ?

– Quels sont les mécanismes des transformations entre les phases du système à l'échelle cristallographique, comment s'articulent-elles avec les microstructures du plâtre, et en quoi ces transformations sont-elles affectées par les conditions d'élaboration ? Quel est, en particulier, le rôle de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'obtention des plâtres α et β ?

Chapitre 1

Identification des phases du système $CaSO_4 \cdot H_2O$

1.1 Introduction

Six phases sont attestées à pression ambiante dans le système $CaSO_4 \cdot H_2O$. Le gypse, l'hémihydrate et les trois anhydrites étaient connues au tournant du XX^e siècle et sont ainsi bien attestées dans la littérature. Le sous-hydrate $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$, découvert dans les années 1980 est souvent omis des ouvrages mais son existence ne fait plus l'ombre d'un doute.

L'anhydrite III et l'hémihydrate, de structures cristallines très proches, ont été interprétées par le passé comme une phase unique, dans laquelle de l'eau serait piégée comme dans une zéolithe dans des proportions variables et continues entre 0 et 0,5 molécule d'eau par $CaSO_4$. Cette théorie n'est plus défendable ainsi que l'a montré C. Bezou dans son travail bibliographique, les compositions intermédiaires observées étant en réalité des mélanges des deux composés extrêmes et non des solutions solides [69].

Les variétés microstructurales α et β de l'hémihydrate sont encore souvent décrites comme deux phases de taux d'hydratation égaux ou légèrement différents [47, 48] et de structures proches mais distinctes. C'est pourtant la première hypothèse qui doit être retenue ; plus de détails sont donnés dans le chapitre suivant, en 2.3.2.

Enfin, plusieurs autres degrés d'hydratation, ainsi qu'un quatrième polymorphe de l'anhydrite, ont été avancés dans différentes études au cours du XX^e siècle mais ne résistent pas à l'analyse moderne.

Toutes ces phases, attestées ou seulement proposées, sont présentées dans ce chapitre. Leurs stœchiométries, leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés sont développées ci-dessous, accompagnées d'un bref historique de leur étude scientifique.

1.2 Phases cristallines du système

1.2.1 Gypse

Le gypse, de formule $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, occasionnellement appelé dihydrate de sulfate de calcium ou simplement dihydrate dans la littérature spécialisée, est la forme naturelle la plus commune du sulfate de calcium. Abondant dans la nature, le gypse est connu de tous les minéralogistes depuis Théophraste, auteur d'un traité sur les pierres au IV^e siècle avant notre ère [79].

Il s'agit d'une roche évaporitique qui peut présenter divers faciès cristallins dont certains portent leurs propres désignations. Le gypse en cristaux macroscopiques transparents est ainsi appelé sélénite tandis que le terme d'albâtre désigne le gypse microcristallin au grain fin, apprécié des sculpteurs. Dans la fabrication du plâtre, le gypse est remarquable en ce qu'il constitue à la fois le minéral de départ et celui d'arrivée.

Fig. 1 Crystal structure of gypsum as seen along [001]

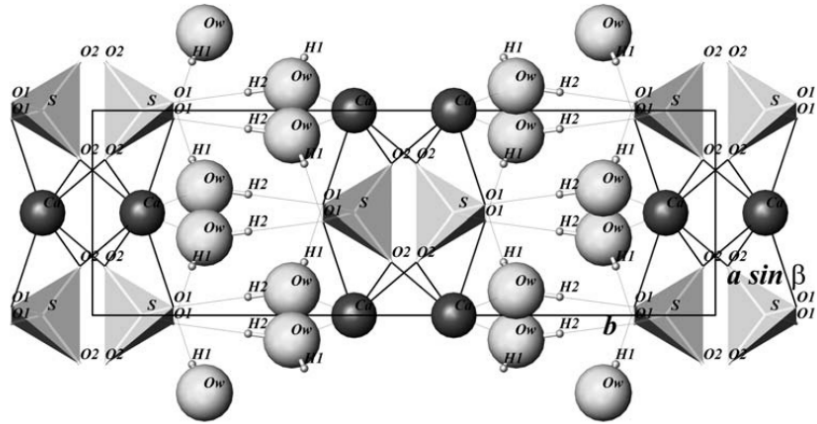


Figure 1.1 : Structure du gypse, projetée selon [001].

La structure monoclinique du gypse, de groupe d'espace I_a^2 est formée de plans de sulfate de calcium et d'eau empilés selon l'axe [010], horizontal sur l'image.

Reproduit d'après P. Ballirano & E. Melis [10].

La structure du gypse, connue dès 1929 par les travaux d'E. Onorato [50] est formée de plans de sulfate de calcium et d'eau, empilés selon [010] (figure 1.1) ; chaque plan de sulfate de calcium étant lui-même formé de chaînes orientées selon [001] [59]. Cette organisation atomique est observable à l'échelle macroscopique dans le clivage du gypse : très parfait selon (010), vitreux selon (100) et fibreux selon (001) [77].

1.2.2 Hémihydrate

L'hémihydrate de sulfate de calcium, de formule $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, est aussi appelé Bassanite ou plus simplement hémihydrate. Cette phase extrêmement soluble est rare dans la nature où elle a été observée pour la première fois en 1910 au mont Somma près du Vésuve [81].

C'est surtout en tant que produit de déshydratation du gypse que l'hémihydrate est important : il s'agit en effet du principal composant de la poudre de plâtre réactive. Il est ainsi produit depuis l'Antiquité et son étude académique remonte au moins à 1883 avec les travaux de déshydratation du gypse de H. le Chatelier [40].

La nature de l'hémihydrate a fait couler bien de l'encre : eau piégée structurale ou zéolithique, degré d'hydratation et symétrie de la structure ont fait l'objet d'après disputes académiques. C. Bezou, par le travail bibliographique publié dans sa thèse [69] a éliminé l'hypothèse d'une structure zéolithique. Plus récemment, deux publications, présentant les résultats d'études par diffraction de rayons X sur monocristaux ont définitivement réglé les deux questions de la symétrie et de la stœchiométrie du composé [60, 64].

La structure de l'hémihydrate (figure 1.2) est notable : les chaînes parallèles de sulfate de calcium forment des canaux alignés selon l'axe [001] du cristal, dans lesquels les molécules d'eau sont piégées. L'hémihydrate cristallise dans le groupe monoclinique C2 (déjà identifié par P.

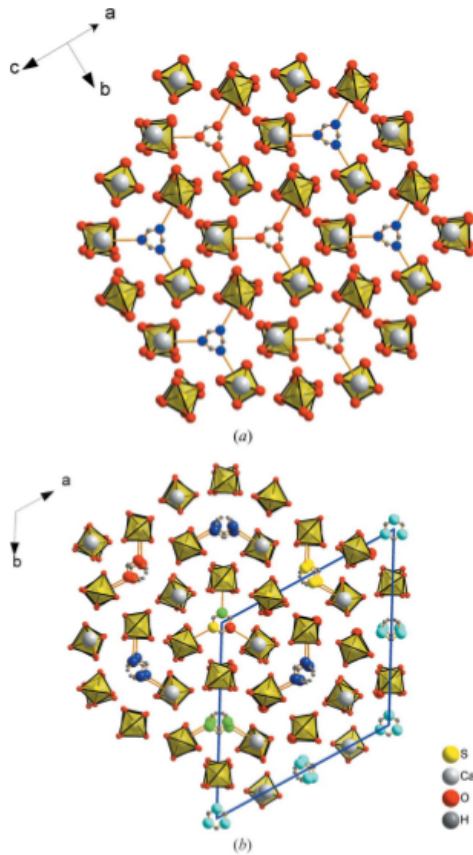


Figure 6
Crystal structures of (a) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, viewing direction (100), and (b) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.625\text{H}_2\text{O}$, viewing direction (001). Water O atoms are red, blue, green and yellow in order to indicate different relative height positions of the water molecules. Crystal structure pictures were created with *DIAMOND* (Brandenburg, 2006).

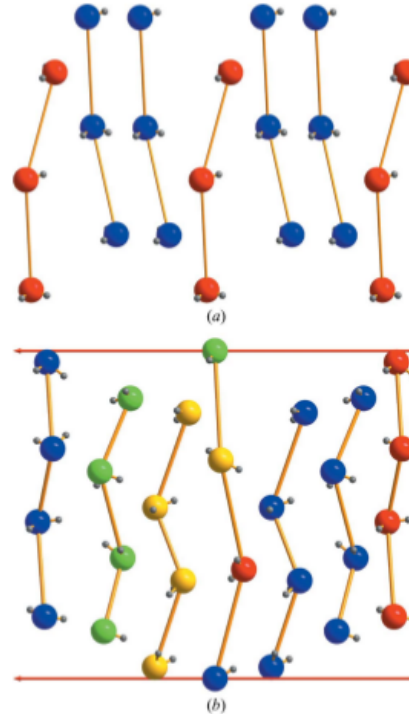


Figure 7
Water channel structures of (a) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, viewing direction (10,1,10), and (b) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.625\text{H}_2\text{O}$, viewing direction (310). Ca ions and SO_4 groups are omitted. Different colors of O atoms indicate the different relative positions of the water molecules. In (b) these water molecules are systematically shifted compared with the water positions of the unchanged channel in the middle of the picture.

Figure 1.2 : Structures de l'hémihydrate et du $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{5}{8}\text{H}_2\text{O}$.

Les chaînes de sulfate de calcium (perpendiculaires à la page, à gauche) forment des structures en canaux similaires dans les deux phases. Les molécules d'eau piégées dans les canaux sont plus nombreuses dans le $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{5}{8}\text{H}_2\text{O}$ (à droite), d'où la légère réorganisation de la structure.

Reproduit d'après H. Schmidt et al. [60].

Gallitelli en 1933 [28]), mais l'évidente pseudo-symétrie hexagonale explique la multitude de groupes hexagonaux ou trigonaux proposés dans la littérature jusqu'en 2010 [48].

Deux variétés de l'hémihydrate, appelées α et β se distinguent par leurs propriétés et les procédés utilisés pour leur fabrication. Certains ont défendu l'idée qu'il s'agissait de phases cristallines différentes. Nous savons maintenant qu'il ne s'agit que de variations microstructurales, qui existent aussi pour l'anhydrite III et le $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{5}{8}\text{H}_2\text{O}$. Ces variétés font l'objet d'une étude approfondie en 2.3.2.

1.2.3 $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$

Un autre sous-hydrate au degré d'hydratation légèrement supérieur à celui de l'hémihydrate existe. Il est connu depuis les travaux de H.J. Kuzel et M. Hauner [37] (1987) et C. Bezou [69, 17] (1991/1995) qui ont montré par thermogravimétrie et par diffraction des rayons X que son degré d'hydratation et sa structure cristalline constituent une phase propre du système. Ce sous-hydrate ne se forme qu'à partir de l'hémihydrate et dans des conditions particulières ($p_{H_2O} > 10$ hPa à température ambiante [69]), tandis que son comportement au gâchage ne le distingue pas de ce dernier, ce qui explique sa découverte récente.

Comme pour l'hémihydrate, sa composition et sa structure précise ont fait l'objet de débats, avant d'être réglés par l'étude en diffraction des rayons X sur monocristal de H. Schmidt et al. en 2011 [60] : sa formule est $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$. Sa structure (figure 1.2), de groupe d'espace $P3_221$ est constituée, comme celle de l'hémihydrate, de canaux de $CaSO_4$ dans lesquels sont piégées les molécules d'eau : les similarités des structures des deux phases explique leurs comportements très proches.

1.2.4 Anhydrite III

L'anhydrite III, aussi connue sous le nom d'anhydrite γ n'existe pas dans la nature mais peut facilement être obtenue par déshydratation du gypse ou de l'hémihydrate. L'anhydrite III n'est pas stable en conditions ambiantes, ce qui explique sa non-existence en tant que minéral. Lors du gâchage d'un plâtre, elle se dissout de la même manière que l'hémihydrate, d'où le nom d'anhydrite soluble qui lui est souvent donné.

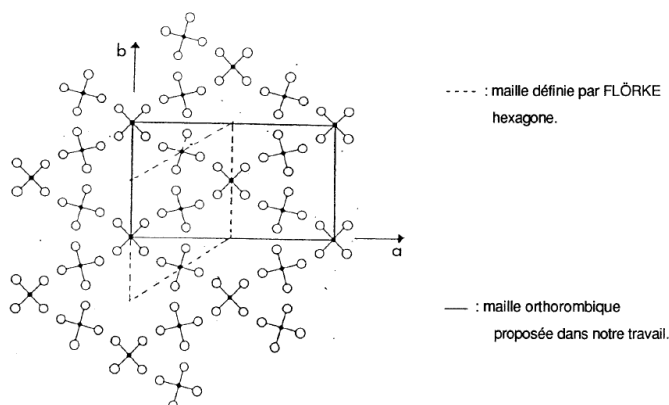


Figure 1.3 : Structure de l'anhydrite III, projetée selon [001]

Les chaînes de sulfate de calcium, perpendiculaires à la page, forment une structure en canaux comme dans l'hémihydrate et le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$. Les deux indexations possibles (maille hexagonale ou orthorhombique) sont illustrées.

Reproduit d'après C. Bezou [69].

Elle a été isolée dès 1898 par A. Lacroix [38] par microscopie optique in-situ (même si l'auteur a cru voir deux polymorphes solubles du sulfate de calcium à cause de la variété des morphologies). La structure de l'anhydrite III a été déterminée pour la première fois en 1952 par O.W. Flörke [23]. Plusieurs publications récentes proposent des structures déterminées par diffraction sur poudre ;

l'enjeu est la symétrie ou pseudo-symétrie de la maille, plus que l'organisation générale des atomes dans la structure qui est admise par tous.

La structure cristalline en canaux de l'anhydrite III (figure 1.3) est très proche de celle de la matrice de sulfate de calcium dans l'hémihydrate et le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$, d'où son comportement quasi-identique. D'après Bezou, sa symétrie est orthorhombique (groupe d'espace $P222$) avec une forte pseudo-symétrie ternaire. Pour d'autres, il s'agit d'une vraie symétrie trigonale, à l'instar de A. Norlund Christensen et al. [47] ($P3_1$) ou P. Ballirano et al. [9] ($P3_221$).

1.2.5 Anhydrite II

L'anhydrite II, aussi appelée anhydrite β , anhydrite insoluble ou simplement anhydrite dans les publications anciennes est, après le gypse, la phase du système la plus commune dans la nature. Comme le gypse, l'anhydrite est une roche blanche ou blanchâtre translucide qui existe dans les dépôts d'évaporites : le type provient ainsi des mines de sel d'Innsbruck. Polymorphe stable du sulfate de calcium à température ambiante, elle est bien moins soluble dans l'eau que l'anhydrite III ou les sous-hydrates.

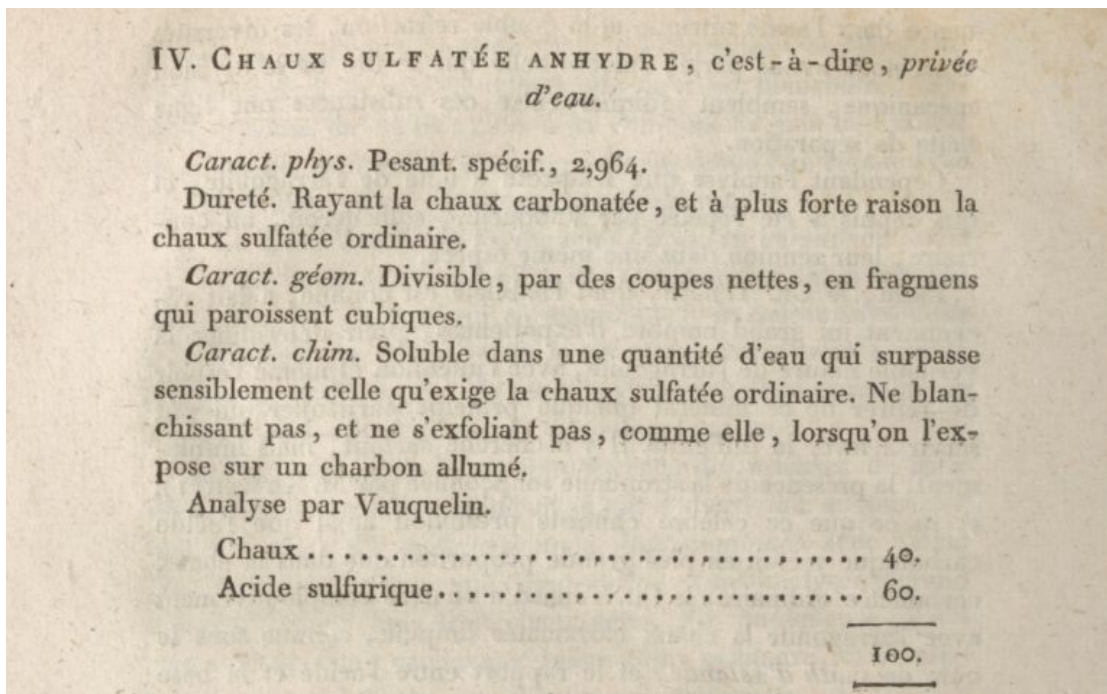


Figure 1.4 : Première description scientifique de l'anhydrite II.

On remarquera que R.J. Hauÿ avait déjà noté la plus grande stabilité chimique, mécanique et thermique de l'anhydrite par rapport au gypse.

Reproduit d'après R.J. Hauÿ [76].

Les premières études minéralogiques remontent à la fin du XVIII^e siècle. Une description fut publiée par R.J. Hauÿ (figure 1.4) qui connaissait sa composition grâce aux analyses de L.-N. Vauquelin, mais lui donnait le nom provisoire de "chaux sulfatée anhydre" en attendant une étude plus approfondie du composé ; le terme actuel d'anhydrite ne fut donné que deux ans plus

tard par A.G. Werner. En 1898, A. Lacroix découvre qu'on peut l'obtenir par calcination du gypse via l'anhydrite III [39].

Sa structure cristalline orthorhombique a globalement été établie par de nombreuses déterminations de structure au XX^e siècle (la première en 1925 par J.A. Wasastjerna [62]). Les groupes équivalents *Amma* et *Bmmb* (*Cmcm* dans l'indexation standard) sont alternativement employés dans la littérature. Le désaccord porte en fait sur les longueurs relatives, proches, des paramètres de maille *a* et *b* — d'où les deux indexations. L'auteur du travail le plus récent, S.M. Antao [6], préfère l'indexation *Amma*.

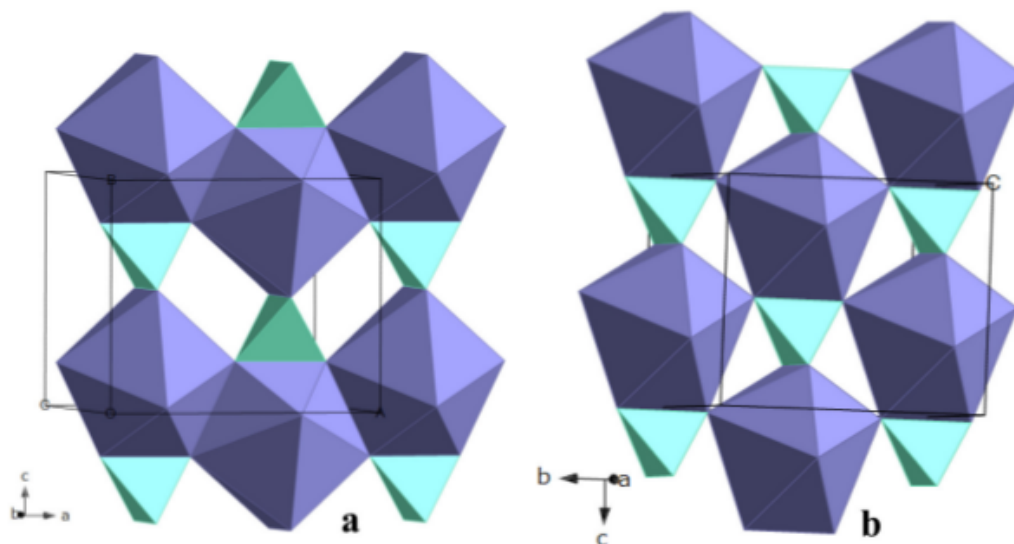


Figure 2. (Color online) Projection of the structure of anhydrite down: (a) close to the *b* axis showing edge-sharing between CaO_6 dodecahedra and SO_4 tetrahedra, and (b) close to the *a* axis showing the Ca dodecahedra and S tetrahedra sharing corners.

Figure 1.5 : Structure de l'anhydrite II.

Les chaînes de sulfate de calcium alignées selon [010] sont liées par les arêtes des polyèdres dans le plan [010] (à gauche) mais seulement par les sommets dans le plan [100] (à droite).

Reproduit d'après S.M. Antao [6].

La structure de l'anhydrite II (figure 1.5) est formée par un empilement pseudo-tétragonal de chaînes de sulfate de calcium parallèles à [001]. Les distances entre les chaînes sont presque égales entre les directions (100) (3,500 Å) et (010) (3,496 Å), mais les liaisons sont nettement plus fortes selon (100).

1.2.6 Anhydrite I

L'anhydrite I, anhydrite α ou anhydrite à haute température, n'est stable que dans un intervalle réduit entre 1200°C (transition depuis l'anhydrite II) et 1250°C (décomposition de l'anhydrite) environ ; elle ne peut pas être trempée [13].

N'existant qu'à des températures élevées et sans intérêt pour la fabrication du plâtre, l'anhydrite I n'est que rarement évoquée dans la littérature. Elle a néanmoins été découverte par W. Grammann dès 1913 [33]. Sa structure a été étudiée par O.W. Flörke par diffraction de rayons X sur poudre à haute température en 1952 [24].

L'anhydrite I aurait d'après ce dernier une symétrie cubique à faces centrées alternant tétraèdres de sulfate et atomes de calcium dans une structure type *NaCl*, sans que l'on connaisse l'orientation des sulfates, peut-être désordonnée.

1.3 Autres phases proposées

1.3.1 Sulfates de calcium hydratés

D'autres compositions $CaSO_4 \cdot 0.67H_2O$ [19], $CaSO_4 \cdot 0.74H_2O$ [2], $CaSO_4 \cdot 0.8H_2O$ [1] ont été proposées dans les années 1980. Ces sous-hydrates aux taux d'hydratation $> \frac{5}{8}$ ne peuvent pas être admis. En effet, nous savons grâce à des travaux plus récents [10, 49] que seuls l'hémihydrate et l'anhydrite III peuvent être directement obtenus à partir du gypse. Par réhydratation en atmosphère humide le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ peut certes être formé, mais il reste stable jusqu'à saturation en vapeur d'eau de l'atmosphère.

A l'opposé, C.A. Strydom et al. [61] ont proposé un composé de formule $CaSO_4 \cdot 0.15H_2O$ à partir de diffractogrammes de rayons X acquis sur des échantillons de gypse calciné. Ce degré d'hydratation attesté nulle part ailleurs pourrait venir d'une mauvaise interprétation du diffractogramme, par exemple si des effets de texturation affectent les intensités des pics ou si de l'hémihydrate et de l'anhydrite III coexistent dans l'échantillon.

L'existence d'aucun de ces composés n'a donc été confirmée. Il nous paraît raisonnable de les exclure de nos discussions.

1.3.2 Quatrième polymorphe de l'anhydrite

L'existence d'une quatrième anhydrite, formée par calcination de l'anhydrite III a été avancée dans deux publications notables : celle de P. Gaubert en 1934 et celle de J. Bensted et S.P. Varna en 1971.

Dans la première étude [30], P. Gaubert a montré sur la base des propriétés optiques qu'une phase proche, mais néanmoins distincte de l'anhydrite II se formait lors de la calcination de l'anhydrite III dans un échantillon de plâtre préparé par voie hydrothermale. Cette phase se transforme en anhydrite II "usuelle" lorsque l'on chauffe l'échantillon, transition marquée par un pic endotherme à 520 °C dans la courbe d'analyse thermique différentielle présentée dans l'article. Ces résultats sont corroborés par J. Bensted et S.P. Varna [13] qui notent une différence entre cette nouvelle forme et l'anhydrite II dans les niveaux d'énergie vibrationnels des sulfates, sondés par spectroscopie infrarouge.

Deux points invitent néanmoins à douter de l'existence de cette anhydrite surnuméraire. L'absence de confirmation dans la littérature récente tout d'abord, mais qui pourrait s'expliquer par des conditions de formation particulières. En effet P. Gaubert a utilisé l'hémihydrate α (hydrothermal) pour ses expériences d'analyse thermique là où la plupart des travaux postérieurs utilisent un hémihydrate β ou du gypse calciné dans des conditions produisant un plâtre β . De même, selon la quantité de matière introduite et l'aération du four utilisé par MM. Bensted et Varna, il est possible que l'eau de déshydratation du gypse ait créé une atmosphère humide propice à la formation d'un plâtre α .

Le second argument, plus convaincant, est que les diffractogrammes collectés par MM. Bensted et Varna sur l'anhydrite inconnue et l'anhydrite II ne montrent pas de différence dans l'indexation en angle des pics de diffraction, qui sont en revanche étalés. A moins qu'un faible changement de symétrie ne soit masqué par les largeurs des pics, il faut conclure qu'il ne s'agit que d'une seule et unique phase cristallographique, dans deux variétés microstructurales.

Chapitre 2

Transitions de phases et transformations microstructurales

2.1 Introduction

Les microstructures jouent un rôle prépondérant dans les propriétés du plâtre. Il est donc nécessaire de se pencher sur les transformations microstructurales qui accompagnent les transitions de phase dans le système $CaSO_4 \cdot H_2O$ pour comprendre leur formation. Ces transformations microstructurales dépendent bien sûr des mécanismes des transitions de phase à l'échelle cristallographique, qui sont donc présentés dans ce chapitre.

Un principe général recoupe toutes les transitions du système : les chaînes de sulfate de calcium sont préservées lors des réorganisations structurales associées aux transitions d'une phase à l'autre. Les réactions ne sont donc que partiellement reconstructives et les cristaux et les fractures dans les phases filles suivent des orientations discrètes, déterminées par les orientations des phases mères, comme l'ont montré E.-M. Sipple et al. par microdiffraction et microscopie électronique [58, 59].

Les différentes réactions sont néanmoins présentées individuellement dans ce chapitre, puisqu'elles mettent en jeu des mécanismes drastiquement différents qui affectent diversement les microstructures. L'accent a été mis sur l'effet de la pression partielle de vapeur d'eau lors de la calcination du gypse et sur les variétés α et β du plâtre qui en découlent.

2.2 Transitions de phases

2.2.1 Chemins réactionnels

Les transformations permises entre les phases du système, à pression ambiante, sont peu nombreuses. Elles se font sous l'effet de la température (calcination) ou de la pression partielle de vapeur d'eau (transitions entre sous-hydrates).

Deux chemins réactionnels sont possibles lors d'une calcination. En atmosphère sèche, la déshydratation du gypse produit directement de l'anhydrite III, comme l'ont montré M. Oetzel et al. [49] et M. Carbone et al. [20] par diffraction des rayons X in-situ, ou E. Badens et al. [8] par analyse thermique. En dehors de cette situation inhabituelle, la déshydratation du gypse produit de l'hémihydrate, qui lui-même est déshydraté en anhydrite III à une température légèrement supérieure. C'est le cas le plus courant et le mieux attesté dans la littérature [10].

A des températures plus élevées encore, l'anhydrite III se transforme en anhydrite II [34, 38]. L'anhydrite II elle-même subit une transition vers l'anhydrite I aux alentours de 1200°C ; au-delà de 1250°C le sulfate de calcium se décompose en SO_3 gazeux et CaO .

Les transitions entre hémihydrate et anhydrite III d'une part, et entre anhydrite II et anhydrite I d'autre part sont réversibles ; la déshydratation du gypse et la transition entre anhydrite III et anhydrite II ne le sont pas.

Les températures auxquelles ont lieu les transitions sont extrêmement variables, selon la pression partielle de vapeur d'eau, les microstructures et les impuretés dans le gypse, comme l'ont montré S.D.M. Jacques et al. dans une étude par diffraction de rayons X in-situ sur différents gypses dans différentes conditions [34].

Outre la température, la pression partielle de vapeur d'eau peut susciter des transformations entre l'anhydrite III, l'hémihydrate et le $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{5}{8}\text{H}_2\text{O}$ (par $P_{\text{H}_2\text{O}}$ croissante) ; ces transformations sont entièrement réversibles.

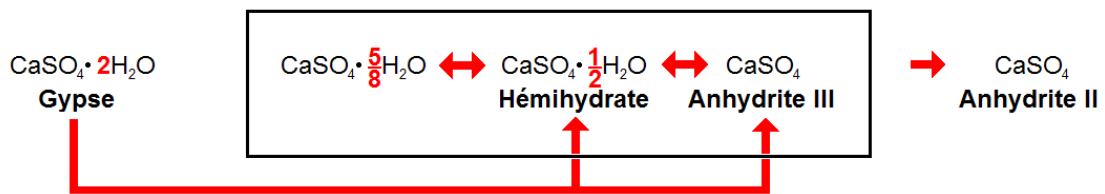


Figure 2.1 : Bilan des chemins réactionnels du système $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les flèches en rouge indiquent les transformations admises ; les transitions réversibles sont marquées par des doubles flèches. En bleu, les sous-hydrates et l'anhydrite III entre lesquels les transitions de phase sont possibles même à température ambiante.

2.2.2 Mécanismes des transitions de phases

Calcination du gypse

La calcination du gypse en hémihydrate ou en anhydrite III sous l'effet de la chaleur est une transition endothermique irréversible. Elle s'accompagne d'une transformation des microstructures puisque les cristaux d'hémihydrate ou d'anhydrite (figure 2.2) croissent dans la masse du gypse [26]. La croissance des produits de déshydratation à partir du gypse s'accompagne de plus d'une diminution de volume. Le retrait occasionné entraîne la formation d'un réseau de pores entre les grains d'hémihydrate ou d'anhydrite III.

Les orientations des cristaux d'hémihydrate ou d'anhydrite comme celles des fractures de retrait sont bien connues [58, 59] mais seules les morphologies des cristaux ont été étudiées. Les morphologies et la hiérarchisation des fractures de retrait et des grains à une échelle supérieure au cristal sont inconnues, alors même qu'elles peuvent jouer un rôle dans la réactivité de la poudre de plâtre au gâchage.

La cinétique de la calcination du plâtre est caractérisée par des courbes d'avancement qui décrivent des sigmoïdes après un temps d'activation de quelques minutes. Ce résultat a été expliqué par une réaction en deux étapes de nucléation puis croissance, déjà montrée par A. Fowler et al. [26] ; le même comportement est observé que le gypse se transforme en hémihydrate [10] ou en anhydrite III [20].

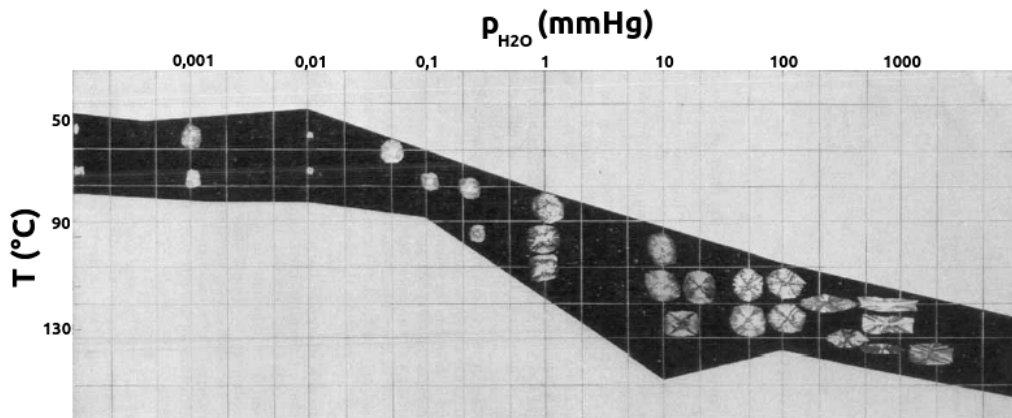


Figure 2.2 : Micrographie de germes d'hémihydrate dans une lame de gypse. *Microstructures formées par calcination à température et pression partielle de vapeur d'eau contrôlée, montrant la présence de cristaux d'hémihydrate qui germent et croissent dans le gypse. Deux régimes sont visibles, à basse p_{H_2O} (à gauche) et à haute p_{H_2O} (cristaux allongés, à droite), correspondant aux plâtres α et β . Reproduit d'après A. Fowler et al. [26].*

Transitions entre sous-hydrates et anhydrite III

Au contraire, l'hémihydrate, l'anhydrite III et le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ forment un système de trois phases entre lesquelles les transformations se font par échange d'eau avec l'atmosphère. Ces échanges peuvent avoir lieu même à température ambiante selon l'humidité de l'environnement [69]. Ils se font sans recristallisation des sous-hydrates grâce à leurs structures en canaux dans lesquels l'eau peut facilement circuler [9, 60].

L'évolution des microstructures lors de la transition entre hémihydrate et anhydrite III a aussi été étudiée par M. Ballirano et E. Melis [11]. Si les tailles des cristallites sont conservées, le taux de microcontraintes est plus important après calcination, ce qui est attribué par les auteurs à une augmentation du volume de la maille par rapport à celle de l'hémihydrate.

La cinétique de la réaction, étudiée par diffraction des rayons X lors de calcinations isothermes par M. Carbone et al. [20] montre un comportement cohérent avec une diffusion unidimensionnelle (sans nucléation), en accord avec la structure en canaux des sous-hydrates.

Transitions entre anhydrites

La transition de l'anhydrite III en anhydrite II est exothermique, irréversible et continue sur une large plage de température [34]. Ce comportement ne s'explique pas que par une cinétique plus lente que les autres calcinations mais par le déplacement de l'équilibre AIII/AII avec la température (figure 2.3) [45].

L'évolution microstructurale lors de la transition entre anhydrite III et anhydrite II n'a à notre connaissance jamais été étudiée, tandis que la cinétique de la réaction, malgré son importance économique et ses particularités, n'a pas suscité d'attention depuis les travaux de C. Mitsuki et M. Kita cités plus haut. L'influence des microstructures de l'anhydrite III sur l'équilibre AIII/AII et la cinétique de la transition est capitale et fait l'objet d'une discussion plus détaillée en 2.3.2.

La transition entre l'anhydrite II et l'anhydrite I enfin est une réaction endothermique [67]

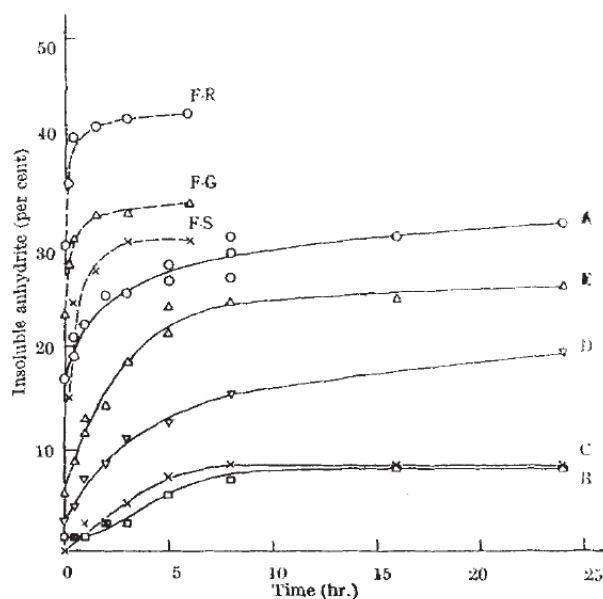


Figure 2.3 : Courbes d'avancement de la calcination de l'anhydrite III vers l'anhydrite II à 180 °C.

Les courbes asymptotiques montrent que le système atteint un équilibre. Les différents échantillons montrent une grande variété, mais la réaction est plus rapide et plus complète pour les plâtres α (courbes F.R, F.G, F.S) que pour les plâtres β (courbes A, B, C, D, E).

Reproduit d'après C. Mitsuki et M. Kita [45].

parfaitement réversible puisque l'anhydrite I, stable à haute température, ne peut pas être trempée [13]. L'évolution des microstructures de l'anhydrite à aussi haute température n'a jamais été étudiée.

Températures

Les températures auxquelles ont lieu ces transitions sont extrêmement variables. L'effet de la pression partielle de vapeur d'eau sur les réactions de déshydratation / réhydratation est développé plus bas en 2.3.1, tout comme celui des microstructures sur la transition AIII-AII. Les impuretés, même en faibles proportions, peuvent affecter toutes les températures de transitions qui sont déplacées de plusieurs dizaines de degrés d'un gypse à l'autre.

S.D.M. Jacques et al. [34] rapporte des températures de transition mesurées lors de calcinations in-situ suivies par diffraction des rayons X, dans différents environnements (plus ou moins humides) et à partir de différents gypses qui donnent une idée du domaine de variation (figure 2.4).

2.3 Influence de la vapeur d'eau

2.3.1 Températures des transitions

La pression partielle de vapeur d'eau affecte la stabilité relative des différentes phases du système. La déshydratation du gypse fait en effet intervenir des échanges d'eau entre le solide et

STRUCTURAL EVOLUTION DURING THE DEHYDRATION OF GYPSUM MATERIALS

TABLE 2. Temperatures (°C) at which key events occur during the dehydration of pure gypsum; shown for four different environments.

Event/ Capillary environment	Open+N ₂	Open	Sealed	Sealed + H ₂ O
50% gypsum 50% hemihydrate	149	151.5	162.5	166
Inception of major structural change in hemihydrate	180	177	208	242
Formation of γ -anhydrite	200	184	216	251
50% γ -anhydrite 50% anhydrite	360	375	330	291

TABLE 4. Temperatures at which key events occur during the dehydration of pure and waste product gypsums contained in a sealed capillary with excess of water. *RGYP contains 69% hemihydrate as a starting phase and begins to transform rapidly to hemihydrate at 144°C.

Event/System	Temperature (°C)				
	Pure	RGYP	LWPBW	KPBW	KFGD02
50% gypsum 50% hemihydrate	166	144*	134	160	161.5
Inception of major structural change in hemihydrate	242	217	183	197.5	192
Formation of γ -anhydrite	251	226	198	206	197
50% γ -anhydrite 50% anhydrite	291	290	>450	370	405

Figure 2.4 : Températures des transitions.

Températures enregistrées pour les différentes transitions lors de la calcination du gypse, illustrant la variabilité selon l'humidité de l'environnement (en haut) et les impuretés dans le gypse (en bas).

Reproduit d'après S.D.M. Jacques et al. [34].

l'atmosphère, tout comme les transitions entre $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$, hémihydrate et anhydrite III.

Le travail de M. Oetzel, le plus récent en la matière, nous donne les courbes de stabilité gypse/hémihydrate et hémihydrate/anhydrite III en fonction de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau (figure 2.5). On voit que ces deux courbes se croisent à basse p_{H_2O} : on retrouve bien la formation directe d'anhydrite III par calcination du gypse évoquée en 2.2.1.

Une courbe de stabilité entre hémihydrate et $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ a été produite par C. Bezou ([69]). Cette courbe évolue dans le même sens que celle qui sépare l'anhydrite III et l'hémihydrate : les degrés d'hydratation plus élevés sont stables à des pressions de vapeur plus élevées et des températures plus basses (figure 2.6).

2.3.2 Plâtres α et β

Généralités

Il existe deux variétés microstructurales du plâtre. On obtient des plâtres appelés β en calcinant du gypse en atmosphère sèche, tandis que les plâtres appelés α sont produits par voie hydrothermale ou calcination sous atmosphère humide. On trouve généralement dans la littérature des références aux seuls hémihydrates α ou β , mais ces variétés existent aussi pour

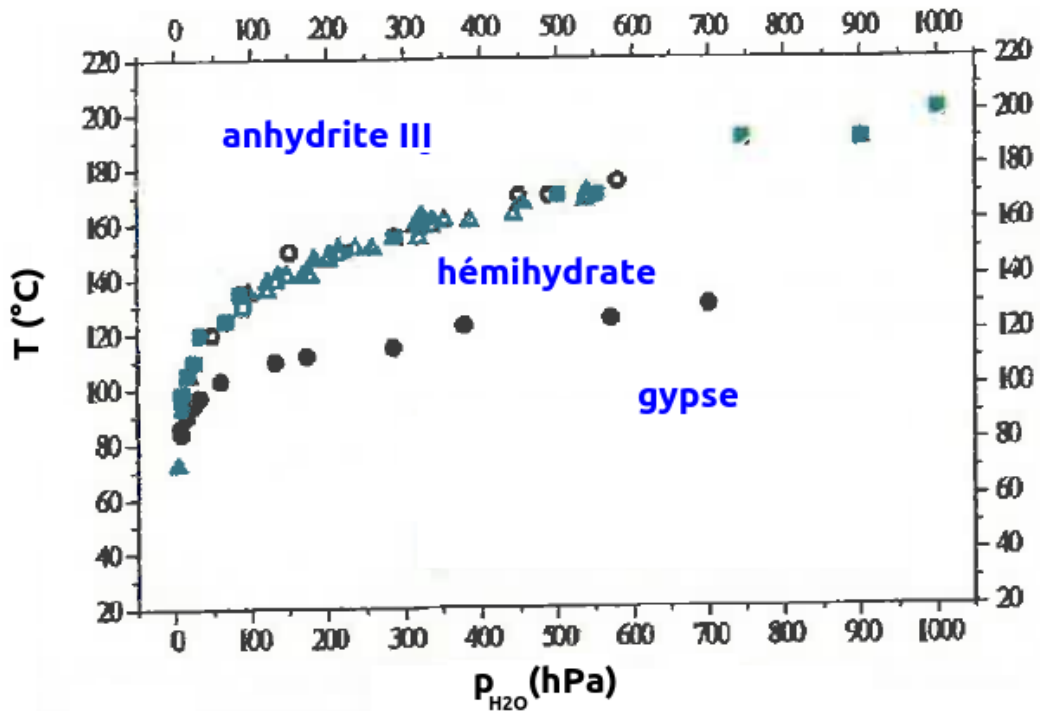


Figure 2.5 : Courbes de stabilité gypse/hémihydrate et hémihydrate/anhydrite III.

Les courbes séparant les domaines de stabilité du gypse, de l'hémihydrate et de l'anhydrite III, tracées en fonction de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau montrent bien la jonction à basse p_{H_2O} entre la courbe gypse/hémihydrate et la courbe hémihydrate/anhydrite III. Reproduit d'après M. Oetzel et al. [49].

l'anhydrite III et le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$: puisque l'on passe de l'une de ces phases à l'autre en conservant la matrice de sulfate de calcium et sans recristallisation, les microstructures sont évidemment préservées. L'hémihydrate est néanmoins le composé stable en conditions ambiantes de température et d'humidité et le plus important économiquement. L'abus de langage s'explique facilement.

À l'usage, les plâtres β sont plus réactifs et demandent un important taux de gâchage relativement aux plâtres α . Cette différence est facilement expliquée par les microstructures de ces plâtres : dans la variété β , les cristaux qui présentent de nombreux défauts sont de petite taille, ce qui donne une surface spécifique importante. Les plâtres α présentent des microstructures différentes selon qu'ils sont préparés par voie hydrothermale ou par calcination en atmosphère humide mais ont en commun des cristaux bien formés et de grande taille et donc une faible surface spécifique.

Ces microstructures peuvent être identifiées par diffraction des rayons X [69], par microscopie [26], ou par mesure de la surface spécifique.

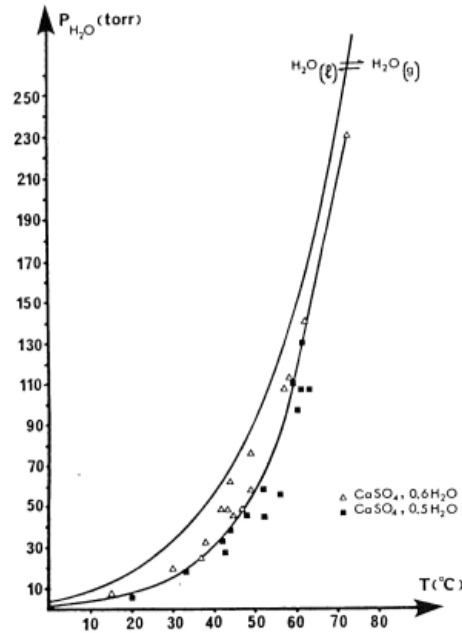


Figure 10 : Localisation du domaine de stabilité P(T) du sous-hydrate $CaSO_4 \cdot 0,6 H_2O$ telle qu'elle a pu être établie à partir d'analyses thermodiffractionnelles.

Figure 2.6 : Courbe de stabilité hémihydrate/ $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8} H_2O$.

La courbe de stabilité hémihydrate/ $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8} H_2O$ (à droite), tracée en fonction de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau, montre une allure similaire à celles de la figure 2.5. La courbe de pression saturante en vapeur (à gauche) limite le domaine de stabilité du composé. Reproduit d'après C. Bezou [69].

Structures cristallines

Certains auteurs ont interprété les différences de propriétés entre les plâtres α et β comme une différence entre deux phases de structures cristallines distinctes. Cette théorie a été invalidée par les études cristallographiques modernes [69]. Les seules études récentes qui la soutiennent encore [47, 48] reposent sur les différences marquées entre les diffractogrammes, mais les interprètent de façon peu convaincante.

En effet, les légères différences observables par diffraction X ou neutrons (intensités relatives des pics, présence ou absence de pics peu intenses) peuvent être raisonnablement imputées aux effets de texturation de la surface de l'échantillon comme l'a montré S. Follner et al. [25].

Même si l'explication structurale des différences entre plâtre α et β est ainsi écartée, il n'est pas rare de voir dans la littérature des références aux structures des hémihydrates α et β . Ces survivances, courantes dans les publications traitant d'autres aspects du matériau doivent être ignorées.

Microstructures

Puisque les plâtres α et β ne se différencient que par leur microstructure, il convient de détailler les différents phénotypes connus.

Les cristaux de plâtre α sont de grande taille et sans défauts visibles. Si le plâtre a été préparé par voie hydrothermale, ces cristaux se présentent sous forme de prismes à base hexagonale ($> 10 \mu\text{m}$), maclés sous l'effet de la pseudo-symétrie ternaire de l'hémihydrate [64]. Si le plâtre α a été obtenu par calcination en atmosphère humide, les cristaux de gypse se fragmentent pour former des grains polycristallins. Les cristaux d'hémihydrate qui les composent sont alors allongés en aiguilles qui peuvent atteindre plusieurs centaines de microns, comme l'ont montré A. Fowler et al. [26].

Dans les plâtres β , préparés par calcination en atmosphère sèche, la calcination fragmente le gypse en cristaux aplatis de quelques microns seulement (illustrés sur la figure 2.2 plus haut). Outre leur taille et leur forme, ces cristaux se différencient des plâtres α par leur taux de microdistortions réticulaires plus élevé, comme l'a montré C. Bezou par analyse de Williamson et Hall [69].

Cas intermédiaires

Si les archétypes des plâtres α et β sont bien étudiés, il n'en va pas de même pour les éventuelles formes intermédiaires. Quelques études ont été consacrées aux microstructures de plâtres dans des conditions d'humidité et température variant d'un pôle à l'autre et deux modèles ressortent.

Dans le premier, que l'on peut qualifier de discret, les morphologies de plâtres α et β sont distinctes et les plâtres calcinés dans des conditions intermédiaires de pression de température et de pression de vapeur d'eau sont constitués d'un mélange des deux variétés. C'est le modèle défendu par D.A. Powell [55], dont les analyses thermiques mettent en évidence deux pics endothermes au lieu d'un seul pour la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II (voir en 2.3.2 pour la relation entre microstructures et température de formation de l'anhydrite II) et par A. Fowler et al. [26], qui a montré par microscopie optique la formation conjointe des deux morphologies différentes.

Dans le second modèle, que l'on qualifiera de continu, les microstructures varient régulièrement entre les deux extrêmes que sont les plâtres α et β . C'est le modèle défendu par C. Bezou [69] qui a étudié par diffraction des rayons X des échantillons préparés dans différentes conditions de température et de p_{H_2O} .

Le modèle discret semble plus vraisemblable. En effet, les arguments avancés par C. Bezou ont une faiblesse (signalée par l'auteur lui-même) en ce qu'il peut être difficile d'identifier des contributions de deux populations de la même phase dans un diffractogramme. Il est ainsi possible que l'élargissement continu des pics de diffraction interprété par l'auteur comme étant dû à un rétrécissement continu des domaines cristallins soit en fait expliqué par la variation des proportions des formes α et β .

Quoi qu'il en soit, notre connaissance des plâtres calcinés dans des conditions intermédiaires est très lacunaire : D.A. Powell ne présente qu'un seul échantillon, C. Bezou guère plus et l'étude de A. Fowler est purement qualitative.

Anhydrite II

Le second point qui reste obscur dans la littérature est l'influence des microstructures sur la transition entre anhydrite III et anhydrite II.

Dans les années 50 déjà, D.A. Powell [55] et C. Mitsuki et M. Kita [45] ont mis en évidence des différences de comportement entre plâtres α et β . Le premier a montré que les pics exothermiques correspondant à la transition sont différents par leur allure, leur aire totale et leur température. Le second, dans des travaux présentés plus haut (figure 2.3), a confirmé que l'équilibre AIII/AII, mais aussi la cinétique de calcination, dépendent des microstructures.

La différence de température observée par D.A. Powell se retrouve indirectement dans les travaux de S.D.M. Jacques et al. [34] qui montrent que la transition est affectée par l'humidité de l'environnement de l'échantillon. Puisqu'il ne s'agit que d'une réorganisation de structure sans échange d'eau avec l'atmosphère, il semble que le phénomène dépend en fait de la microstructure de l'anhydrite III, elle-même affectée par l'humidité.

Mentionnons enfin les possibles variétés microstructurales dans l'anhydrite II que suggèrent les travaux de P. Gaubert et de J. Bensted et S.P. Varna [13, 30] (déjà évoqués en 1.2.5), mais leur nature est inconnue et leur existence même n'a jamais été vérifiée.

Conclusions et pistes de recherche

Principaux résultats

Phases du système

Les différentes phases du système $CaSO_4 \cdot H_2O$ sont connues. Les degrés d'hydratation accessibles et les différentes variétés structurales de l'anhydrite font consensus ; les diverses phases proposées avec $n_{H_2O} > \frac{5}{8}$ ou $0 < n_{H_2O} < 0,5$ n'ont pas été retrouvées dans les études récentes.

Seule la nature des plâtres α et β est encore discutée : certains soutiennent encore qu'il s'agit de deux polymorphes de l'hémihydrate mais ce modèle n'est plus défendable dans l'état actuel des connaissances.

Les structures cristallines de ces phases semblent bien établies. Le seul débat concerne les symétries des sous-hydrates et de l'anhydrite III mais l'organisation générale des atomes dans leurs mailles est acceptée par tous les auteurs.

Transformations et microstructures

Les chemins réactionnels sont connus, tout comme les mécanismes de la déshydratation du gypse et des transitions entre sous-hydrates et anhydrite III. La transition entre anhydrite III et anhydrite II présente au contraire des particularités qui n'ont jamais été expliquées et qui font intervenir les microstructures.

Les particularités microstructurales des plâtres α et β constituent la différence la plus vraisemblable dans l'état actuel des connaissances. Ces deux variétés se distinguent par les formes, les tailles et les défauts dans les cristaux, et affectent les propriétés du plâtre lors de la prise mais aussi lors de la calcination en anhydrite II.

Les plâtres préparés dans des conditions extrêmes de température et de pression partielle de vapeur d'eau ont été suffisamment caractérisés, mais les cas intermédiaires sont méconnus. Il serait donc pertinent de quantifier le lien entre les conditions d'élaboration et les microstructures obtenues lors de la déshydratation du gypse, en faisant varier la température et la pression partielle. Au delà de l'aspect fondamental, contrôler les propriétés du plâtre via ses microstructures pourrait permettre de fabriquer de meilleurs matériaux et de limiter les besoins en eau et en énergie lors de leur fabrication.

Pistes de recherche

Deux principales pistes de recherche émergent :

– Relier quantitativement les microstructures du plâtre aux conditions d'élaboration lors de la calcination du gypse, pour mieux comprendre les états intermédiaires entre les archétypes des plâtres α et β en balayant en température et pression partielle de vapeur d'eau ; si possible,

déterminer une coupure entre ces deux formes qui fournirait une définition rigoureuse de ces termes encore assez flous.

– Comprendre les mécanismes de la transition de phase entre anhydrite III et anhydrite II. L'équilibre solide-solide (dans une transition pourtant irréversible) qui dépend de la température est inhabituel, tout comme sa dépendance avec les microstructures α et β de l'anhydrite III de départ. Les possibles variétés microstructurales de l'anhydrite II doivent aussi être expliquées, ainsi que les mécanismes et les conditions de leur formation.

Le premier axe de recherche est développé dans la partie II de cette thèse, où la calcination du gypse a été étudiée par microtomographie de rayons X in-situ pour suivre la formation des microstructures en temps réel, dans un four où la température et la pression partielle de vapeur d'eau sont contrôlées.

La partie III est consacrée au second axe de recherche. La transition entre anhydrite III et anhydrite II a été étudiée par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X ; les mécanismes de la transition ont été déterminés indirectement par l'étude des défauts cristallins dans l'anhydrite II.

Partie II

Déshydratation du gypse

Chapitre 3

Étude tomographique de la calcination du gypse

3.1 Introduction

3.1.1 Collaborations

Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit d'une collaboration avec João Preturlan, de l'École des Mines de Saint-Étienne et Florian Füsseis, de l'université d'Édimbourg.

João Preturlan

João Preturlan est doctorant à Saint Gobain Recherche et à l'École des Mines de Saint Étienne, sous la direction de Loïc Favergeon. Sa thèse, intitulée *Approfondissement des aspects cinétiques et mécanistiques des transformations chimiques dans le système $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* porte sur la modélisation physico-chimique de la cinétique de la réaction de déshydratation du gypse.

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec J. Preturlan puisque nous avons étudié conjointement la cinétique et les transformations microstructurales lors de la déshydratation du gypse. Le dispositif de contrôle de vapeur d'eau que nous avons utilisé a été développé à l'École des Mines.

F. Füsseis

Florian Füsseis est géologue à l'université d'Édimbourg et étudie le comportement thermomécanique de roches à haute pression et température; il s'intéresse en particulier à la déshydratation du gypse [12, 27]. Afin de suivre par microtomographie la calcination de L'albâtre, F. Füsseis et son équipe ont développé un dispositif qui permet de chauffer des échantillons par balayage de gaz à pression ambiante, dans un environnement transparent aux rayons X. Nous avons réutilisé ce dispositif après l'avoir adapté pour effectuer des calcinations en atmosphère humide.

F. Füsseis nous a aussi permis d'effectuer des essais préliminaires en nous fournissant un accès à la ligne de lumière BM02 de l'Advanced Photon Source d'Argonne (États-unis).

3.1.2 Rappels bibliographiques

Microstructures

Les microstructures formées lors de la calcination du gypse ont été étudiées par différentes méthodes. Deux études sont particulièrement importantes.

E.M. Sipple et al. ont montré que l'orientation des cristaux d'hémihydrate, d'anhydrite III et d'anhydrite II suit les axes du cristal de gypse [59]. Les structures du gypse, de l'hémihydrate et de l'anhydrite III comportent des chaînes de sulfate de calcium. La réorganisation de la structure lors de la déshydratation du gypse ne détruit pas ces chaînes, qui régulent donc l'orientation des produits de déshydratation (figure 3.1). Les fractures causées par le retrait des produits de déshydratation par rapport au gypse suivent de même des orientations discrètes [58].

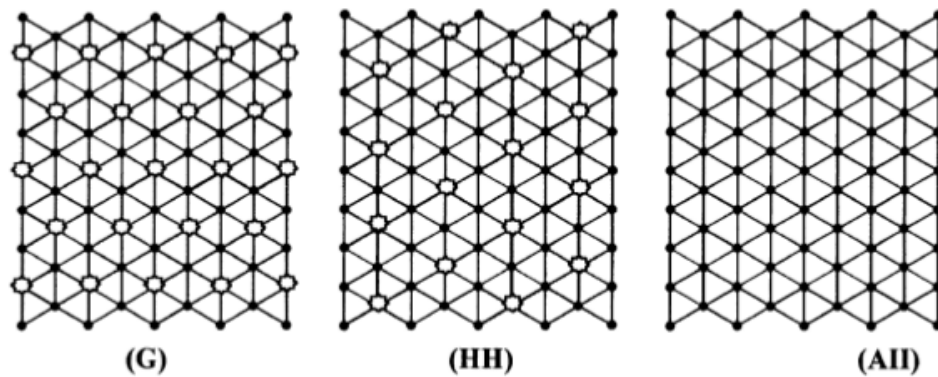


Figure 3.1 : Chaînes de sulfate de calcium dans la structure du gypse, de l'hémihydrate et de l'anhydrite II.

Structures approximées dans un réseau trigonal. La projection est selon $[001]$ et l'axe vertical est $[010]$. Les points noirs représentent les chaînes de sulfate de calcium parallèles à $[001]$ et les étoiles les molécules d'eau. La structure de l'anhydrite III est similaire à celle de l'hémihydrate privée de son eau, malgré un changement de la symétrie (monoclinique $C2$ de l'hémihydrate contre orthorhombique $C222$ pour l'anhydrite).

Reproduit d'après E.M. Sipple et al. [59].

A. Fowler et al. [26] ont caractérisé par microscopie optique la morphologie des cristaux d'anhydrite III ou d'hémihydrate formés par déshydratation du gypse dans une large plage de température (50 - 150 °C) et de pression partielle de vapeur d'eau (10^{-5} - 2500 mmHg, soit environ 10^{-5} - 3300 hPa).

Leur étude qualitative montre trois régimes. Au-dessous de 0,07 hPa de vapeur d'eau, les cristaux formés sont des paillettes microniques. Entre 0,07 et 400 hPa, les cristaux (de l'ordre de 10 μm) sont aplatis et présentent un faciès en "sablier". Au delà de 400 hPa, ces cristaux en "sablier" sont progressivement remplacés par des aiguilles pouvant dépasser la centaine de microns en longueur. Pour un même type de morphologie, la taille des cristaux augmente avec la pression partielle de vapeur d'eau mais la variation reste faible. La température de calcination — dans le domaine étudié — n'affecte pas les microstructures.

L'augmentation des tailles de cristaux avec la p_{H_2O} a été confirmée par C. Bezou, qui a étudié par diffraction des rayons X et analyse de Williamson & Hall quelques échantillons de plâtre calcinés dans des conditions variées. Ses résultats montrent bien une augmentation de

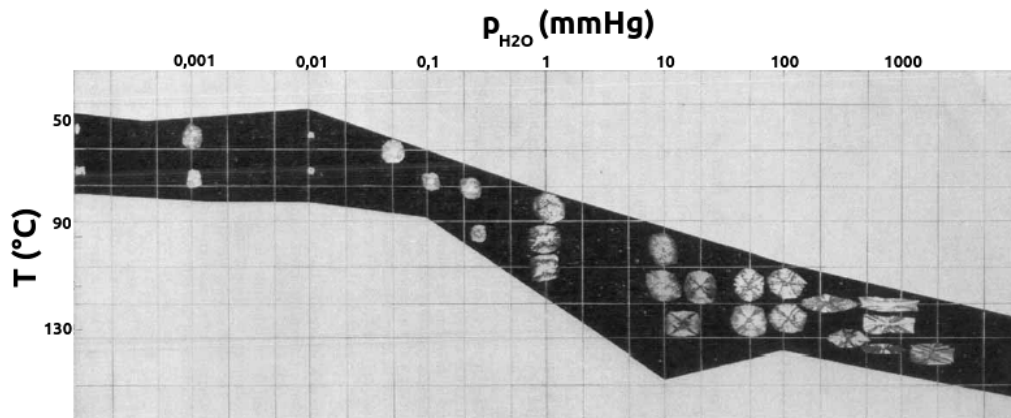


Figure 3.2 : Morphologies des cristaux d'hémihydrate / anhydrite III en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et de la température.

Photographies en microscopie optique de cristaux formés par calcination dans une lame de gypse transparente. Les images ne sont pas à l'échelle : les cristaux allongés à $p_{H_2O} > 400$ hPa dépassent les 100 microns alors que les plus petits sont inférieurs à 10 microns.

Reproduit d'après A. Fowler et al. [26].

la taille des particules, mais aussi une diminution du taux de défauts réticulaires lorsque l'on augmente la pression partielle de vapeur [69].

Ces études, si elles ne sont pas quantitatives, apportent déjà une connaissance des morphologies cristallines formées selon les conditions de calcination. Mais si les morphologies sont importantes d'un point de vue fondamental, elles ne sont pas directement reliées aux propriétés de la poudre de plâtre. Les cristaux ne sont pas isolés. Ils peuvent être regroupés en amas polycristallins, séparés les uns des autres par des fractures ou pores au sein d'un grain de plâtre calciné.

C'est à la surface des amas polycristallins qu'aura lieu la dissolution lors du gâchage du plâtre. Il est donc plus pertinent de chercher à quantifier la morphologie de ces amas (forme et taille) et des fractures qui permettent d'acheminer l'eau vers l'intérieur du grain (en terme de largeur et d'orientation, mais aussi de hiérarchisation et de percolation vers l'extérieur), que celle des cristaux eux-même.

Cinétique

La cinétique de la calcination du plâtre a jusqu'ici principalement été étudiée sur des poudres de gypse, par exemple par P. Ballirano et al. [10, 20], qui ont montré que les courbes d'avancement, après un temps d'activation de quelques minutes, décrivent des sigmoïdes. Ce résultat a été expliqué par un processus en deux étapes (nucléation puis croissance), déjà avancé par A. Fowler et al. [26] ; le même comportement est observé, que le gypse se transforme en hémihydrate [10] ou en anhydrite III [20].

Suivant une approche différente, F. Fusses et al. [27] ont calciné un cylindre millimétrique d'albâtre (gypse monolithique microcristallin) et montré que la cinétique suit une loi en racine du temps, signe que la calcination y est limitée par un processus diffusif : l'évacuation de la vapeur d'eau à travers la porosité formée par les fractures de retrait dans la partie calcinée de l'échantillon.

Les études publiées jusqu'ici sont principalement des descriptions empiriques qui décrivent le comportement d'ensemble de poudres ou d'échantillons polycristallins : les mécanismes fondamentaux de la calcination, à l'échelle du cristal et de sa surface, nous échappent. Or, l'interaction entre microstructures, diffusion de la vapeur d'eau et cinétique semble être particulièrement importante.

D'autres zones d'ombre existent : les courbes d'avancement très lisses obtenues en diffraction X peuvent cacher des comportements irréguliers ou variables dans la cinétique à l'échelle du grain. Enfin, l'impact des conditions de calcination sur la cinétique, au contraire des microstructures, n'a été jusqu'ici étudié que pour la température [11], tandis que l'effet de la vapeur d'eau est méconnu.

3.1.3 Choix de la méthodologie

Nous avons choisi de reprendre l'expérience de suivi in-situ de la calcination par microtomographie de rayons X développée par F. Fuisseis et al. [27]. Cette technique permet en effet de suivre directement, en trois dimensions, l'évolution microstructurale du plâtre. La résolution spatiale et la largeur du champ de vue de cette technique permettent d'observer des microstructures allant du micromètre au millimètre et donc d'étudier à la fois au cours d'une même expérience les morphologies, des amas polycristallins jusqu'aux fractures macroscopiques.

Nous avons calciné des monocristaux de gypse, afin de pouvoir étudier les phénomènes de la calcination à l'échelle du cristal et de s'affranchir de l'effet des microstructures inhérentes à l'albâtre ou aux poudres de gypse.

Nous avons enfin travaillé en atmosphère humide pour pouvoir étudier l'effet des conditions de calcination sur les mécanismes de la réaction, la cinétique et les microstructures.

3.1.4 Objectifs

Le but de cette partie est de répondre, grâce au suivi in-situ de la calcination de monocristaux de gypse en atmosphère contrôlée par microtomographie de rayons X, aux questions soulevées dans l'introduction. Nous avons en particulier tenté de :

- caractériser les microstructures formées lors de la déshydratation du gypse, de l'échelle du micromètre au millimètre : forme, taille et orientation des grains et des fractures ;
- étudier le lien entre les conditions d'élaboration, les mécanismes de la calcination et les microstructures, particulièrement en ce qui concerne la diffusion de la vapeur d'eau à travers le réseau de pores formé par les fractures de retrait et l'impact sur l'avancement de la réaction ;
- mesurer la dépendance en température et en pression de vapeur d'eau du temps d'activation et de la vitesse d'avancement de la réaction, si la variabilité d'un échantillon à l'autre le permet ;
- chercher d'éventuels marqueurs de la calcination sur les microstructures qui pourraient servir de témoin des conditions d'élaboration, dans l'optique d'une application à l'étude des plâtres anciens.

3.2 Méthodes

3.2.1 Expérimental

Four et porte-échantillon

Le dispositif utilisé pour chauffer l'échantillon a été développé par Florian Fuisseis de l'Université d'Édimbourg. Il répond aux contraintes d'une expérience de calcination du gypse tout en permettant un suivi par rayonnement synchrotron : il faut en effet chauffer un échantillon millimétrique à

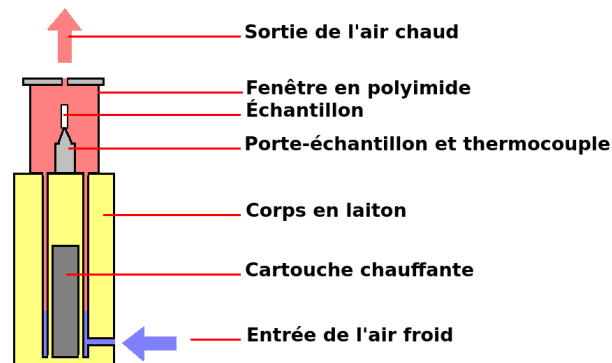


Figure 3.3 : Schéma du four à balayage d'air chaud.

Ce dispositif de dimensions réduites (environ 8 cm de hauteur) permet de chauffer l'échantillon dans un environnement en polyimide, transparent aux rayons X.

une température de 100 - 150 °C dans un environnement faiblement absorbant. L'encombrement doit de plus être minimal puisque la qualité de l'image est affectée par le contraste de phases si l'on éloigne la caméra de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement est simple : un gaz chauffé balaye l'échantillon qui est placé dans une lanterne de polyimide transparent aux rayons X. La résistance chauffante peut donc être déportée sous l'échantillon et en dehors du faisceau.

Le contrôle de la température est réalisé à travers deux thermocouples. Le premier est en contact avec la résistance chauffante et relié à l'alimentation électrique pour le contrôle de la température. Le second est placé directement sous l'échantillon et permet le suivi de la température de ce dernier. Deux thermocouples sont nécessaires car le four est mal isolé et un écart de température significatif sépare la résistance chauffante et l'échantillon. La lanterne en particulier est fermée par une paroi très fine mais une enveloppe plus isolante absorberait trop les rayons X.

Ce dispositif, jusqu'ici utilisé pour les expériences en atmosphère sèche évoquées plus haut, a pu facilement être adapté à une atmosphère humide. Il suffit en effet d'injecter comme gaz de balayage de l'air humide, la température du four permettant d'écarter tout risque de condensation.

Contrôle de la pression de vapeur d'eau

Le dispositif de génération et contrôle de la vapeur d'eau a lui été développé à l'École des Mines de Saint-Étienne.

Il est formé de deux éléments : un ballon d'eau chaude dans lequel plonge un tube d'air comprimé. L'air injecté bulle dans l'eau et s'élève dans un réfrigérant à boules dont la température est contrôlée par circulation d'eau. L'air injecté est ainsi saturé de vapeur d'eau ; le refroidissement condense ensuite une partie de cette vapeur. La pression partielle de vapeur d'eau obtenue est égale à la pression saturante à la température fixée du réfrigérant.

Le tuyau guidant l'air humide jusqu'au four est enroulé dans des cordons chauffants. Ceux-ci réchauffent l'air qui y circule afin d'éviter la condensation intempestive qui aurait lieu en cas de perte de chaleur dans le circuit.

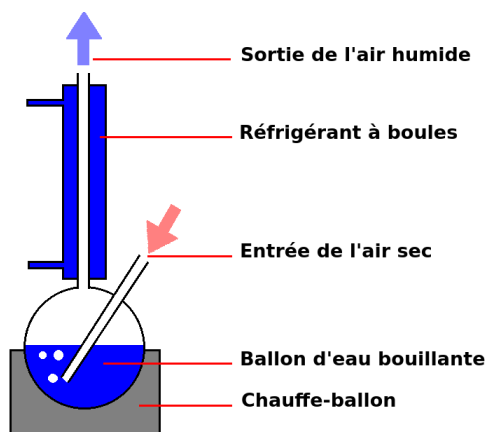


Figure 3.4 : Schéma du dispositif de génération de vapeur d'eau.

Ce montage permet de générer un flux d'air humide. La pression partielle de vapeur d'eau est limitée par la condensation dans le réfrigérant à boules dont la température est contrôlée.

Préparation et montage des échantillons

Les échantillons devaient répondre à plusieurs critères :

- être parfaitement monocristallins, pour pouvoir étudier la calcination à l'échelle du cristal ;
- présenter une surface régulière, pour que la réaction et les microstructures ne soient pas dominées par des irrégularités ou défauts locaux (un premier essai de calcination, effectué sur la ligne BM02 de l'Advanced Photon Source a en effet montré que les aspérités de surfaces servent d'amorces aux fractures de retrait et peuvent affecter les microstructures) ;
- présenter dans la mesure du possible des faces orthogonales aux axes cristallographiques, pour pouvoir mesurer les vitesses d'avancement selon des directions régulières d'un échantillon à l'autre ;
- présenter des dimensions compatibles avec la taille de faisceau et le four utilisé, soit environ un millimètre de diamètre et quelques millimètres de hauteur.

Plutôt que d'essayer de faire croître des cristaux de gypse — et de faire face au défi des dimensions — de la forme et du maillage des cristaux, nous avons préféré les obtenir par découpage.

Une lame de gypse provenant de l'Oxfordshire en Angleterre a été choisi pour ses dimensions centimétriques et sa pureté. Ce monocristal est transparent et ne contient pas d'inclusions visibles d'autres minéraux qui viendraient perturber les mesures. Il est en outre aisé d'orienter les domaines découpés par l'identification des principaux plans de clivage, très parfait selon (100) et vitreux selon (010).

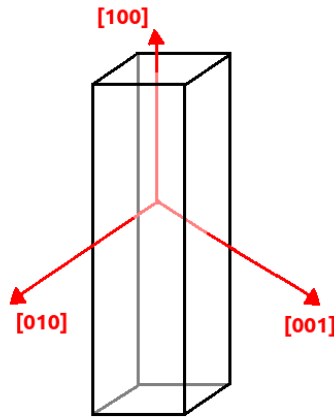


Figure 3.5 : Orientation cristallographique des bâtonnets de gypse.
Le montage des bâtonnets de gypse dans le four respecte l'orientation des cristaux, identifiée grâce aux plans de clivage.

Des plaquettes ont été clivées selon (010) puis découpées en bâtonnets à l'aide d'un scalpel, en respectant toujours la même orientation cristallographique. Les bâtonnets ont ensuite été plongés dans de l'eau chaude agitée pour les polir par dissolution partielle du gypse, puis séchés à l'air sur une coupelle.

Acquisition des images

Toutes les images ont été prises sur la ligne de lumière ID19 [65, 66] de l'ESRF dans le cadre de l'expérience MA3737 du 25 au 28 janvier 2018. Le choix d'une telle source était motivé par la rapidité de l'imagerie par rayonnement synchrotron.

S'il est en effet important de disposer d'une haute résolution afin de suivre la croissance de fissures microniques, il est aussi nécessaire de limiter le temps d'acquisition des prises de vues afin de pouvoir mesurer des processus rapides. Les vitesses d'avancement et donc les temps caractéristiques de la calcination dépendent en effet des conditions d'élaboration et la gamme de température et de pression de vapeur d'eau accessible aurait été sérieusement limitée avec une imagerie plus lente.

Les appareils de laboratoire modernes peuvent rivaliser avec la résolution des lignes de tomographie à source synchrotron. Les temps d'acquisition des volumes sont en revanche plus élevés, de l'ordre de la dizaine de minutes [43], ce qui n'était pas acceptable ici ; nous avons donc préféré effectuer nos expériences à l'ESRF.

Le faisceau fourni par l'onduleur est quasi-monochromatique (spectre rose) centré à 19,6 keV. Pour chaque image en trois dimensions, 2000 radiographies ont été prises sur 180 degrés (temps total d'acquisition de 70 à 90 secondes) à l'aide à une caméra sCMOS PCO Edge 5.5 mesurant le rayonnement visible obtenu à partir des rayons X grâce à un scintillateur GGG de 10 μm placé à 33 mm de l'axe de rotation pour limiter le contraste de phase. Les cartes d'absorption de rayons X ont ensuite été reconstruites à l'aide de l'algorithme PyHST [44].

La résolution spatiale des images est de 0,65 μm , pour une largeur de champ de 2000 pixels soit 1300 μm . La hauteur du champ enregistré par la caméra a été variée de 2160 à 800 pixels. La restriction du champ de vue permet un taux d'acquisition de données compatible avec le transfert de ces données (plusieurs gigaoctets) de la caméra vers le disque entre deux acquisitions lors des

expériences plus rapides.

Conduite des expériences

Les échantillons ont été collés, à froid, grâce à une goutte de vernis de blocage (colle mécaniquement faible mais stable dans la plage de températures concernée). Cette colle sèche en quelques minutes, pendant lesquelles l'échantillon est positionné dans le faisceau avant d'allumer le four.

La vitesse de montée en température n'est pas contrôlée mais le four atteint le palier en cinq minutes environ, ce qui est rapide par rapport à la durée des calcinations. Les fluctuations de température enregistrées au palier sont restées inférieures à 1 °C.

L'acquisition des images a été lancée dès l'arrivée au palier de température. Elle s'effectue à intervalles réguliers mais a parfois été interrompue pour recentrer un échantillon sortant du champ de vue (généralement au début de la calcination, à cause des déformations dues à la dilatation thermique).

Les températures et les pressions partielles imposées lors de la calcination vont de 105 à 130 °C et de 0 à 40 hPa. Ce domaine n'a pas été entièrement quadrillé : les zones où la réaction serait trop rapide (haute T , basse p_{H_2O}) ou trop lente (basse T , haute p_{H_2O}) ont été ignorées (figure 3.6).

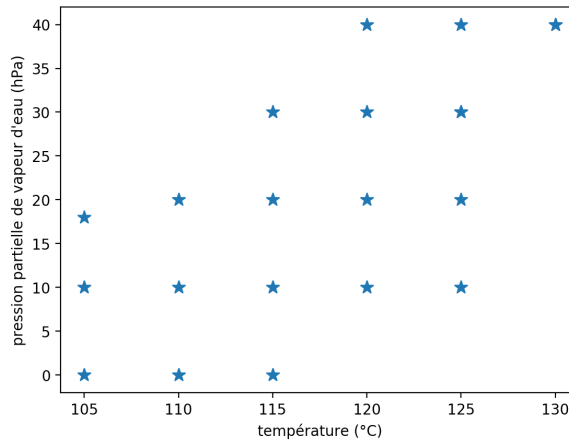


Figure 3.6 : Conditions des calcinations.

Les conditions de température et de calcination ont été choisies de manière à ce que les expériences ne soient ni trop lentes (basse température et haute pression partielle), ni trop rapides (haute température et basse pression partielle).

3.2.2 Traitement des images

Observations préliminaires

Une observation rapide des images montre que nos échantillons sont loin d'être parfaits. Leurs sections sont parfois irrégulières ou trop arrondies, et des fractures importantes ont été observées sur certains d'entre eux (figure 3.7).

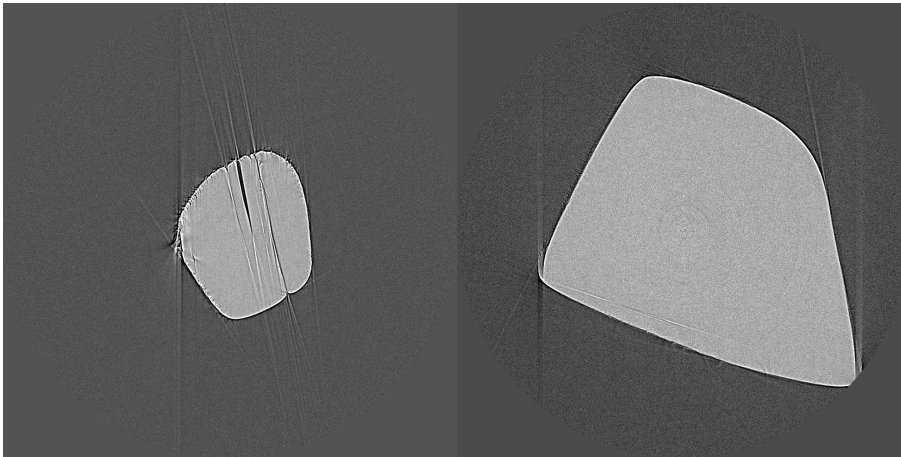


Figure 3.7 : Échantillons irrégulier et régulier.

À gauche, le cristal de gypse est médiocre car trop petit, arrondi et fracturé. À droite, le cristal de bonne dimensions n'a pas de fractures préexistantes et ses faces sont planes et presque parallélépipédiques ; il permet une observation plus fiable des microstructures et de la vitesse de calcination.

Les irrégularités de section et les fractures compliquent l'analyse des microstructures puisqu'elles ont pu affecter la croissance des fissures apparues lors de la calcination. Elles n'empêchent pourtant pas a priori l'interprétation des microstructures, tant que l'état initial est bien pris en compte.

L'irrégularité de l'extrémité des bâtonnets est plus problématique puisqu'elle empêche toute comparaison des vitesses d'avancement entre les trois axes cristallographiques du gypse. Cependant, la structure du gypse est formée de plans alternés de sulfate de calcium et d'eau, perpendiculaires à l'axe $[010]$. On attend donc un comportement isotrope dans le plans (010) . Aucune différence notable n'a été observée sur les images entre les axes $[100]$ et $[001]$ et nous nous sommes donc contentés d'étudier les vitesses de calcination en deux dimensions, dans le plan horizontal.

La réaction de calcination est bien visible : les fractures de retrait créent une porosité dont on peut suivre la progression dans les cristaux (figure 3.8).

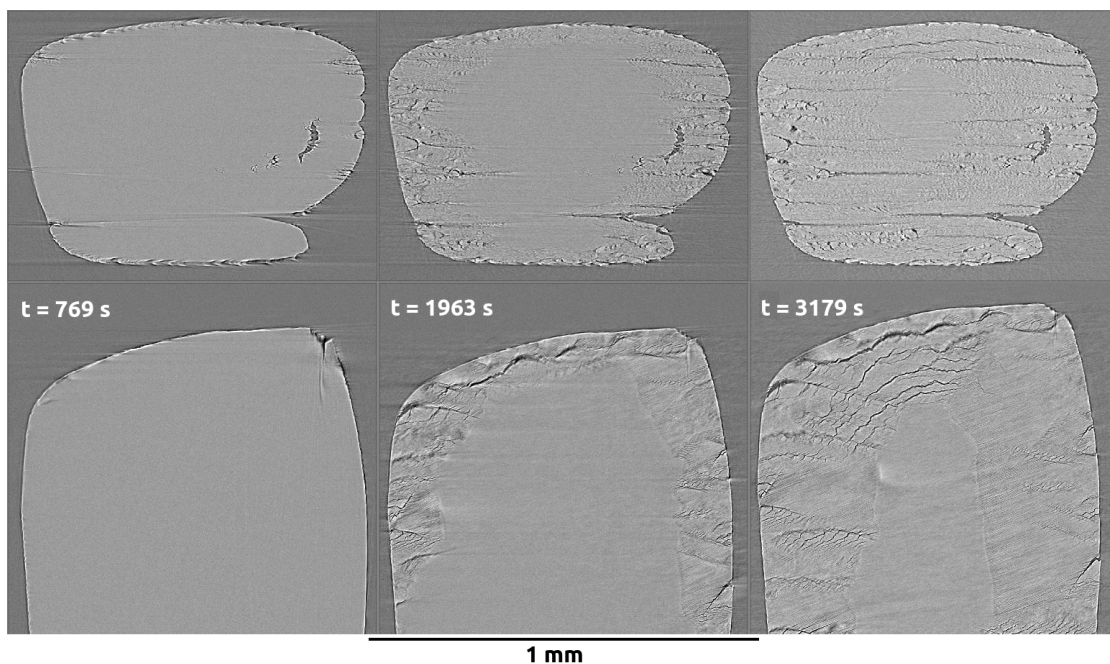


Figure 3.8 : Calcination d'un échantillon.

Coupes horizontales et verticales (plan (010)) d'images prises au cours de la calcination d'un cristal de gypse à 105 °C / 10 hPa.

Principe

L'observation et la comparaison des microstructures a été effectuée directement sur les images reconstruites et sans traitement particulier des images. En revanche, l'étude de la cinétique nécessite de mesurer quantitativement les vitesses d'avancée du front de réaction.

La méthodologie retenue pour mesurer l'avancée du front de réaction comporte plusieurs étapes. Les images des régions correspondant à l'air, au gypse et à la partie calciné de l'échantillon sont segmentées grâce à un algorithme d'apprentissage statistique, puis un pré-traitement est effectué sur les images obtenues pour limiter l'effet des artefacts de segmentation.

Les distances entre extérieur de l'échantillon et front de réaction sont ensuite mesurées selon deux directions. Ces distances, présentant une forte dispersion, sont étudiées à l'aide d'un algorithme de clustering qui permet d'extraire une valeur significative de l'avancée du front de réaction. Les vitesses sont enfin calculées par régression linéaire.

Toutes les étapes du traitement d'image ont été effectuées en Python, en utilisant les packages `Scikit Image` [32, 63] et `Scikit Learn` [53].

Segmentation du gypse et de l'anhydrite III

La différence d'absorption X entre le gypse calciné (ici en anhydrite III) et le gypse intact est très faible puisque seule l'eau (faiblement absorbante puisque composée d'éléments légers) est extraite par la calcination. La segmentation ne peut donc pas reposer sur la valeur absolue de l'absorption mais doit prendre en compte la morphologie.

Chaque voxel se voit attribuer des descripteurs nommés Daisy features, basés sur l'histogramme des niveaux de gris dans le voisinage du voxel et inclus dans le sous-module `feature` de `Scikit`

Image. Ces nombreux descripteurs (une cinquantaine au total) sont représentés sous la forme d'un vecteur et utilisés pour classifier les pixels en deux catégories (gypse intact et gypse calciné).

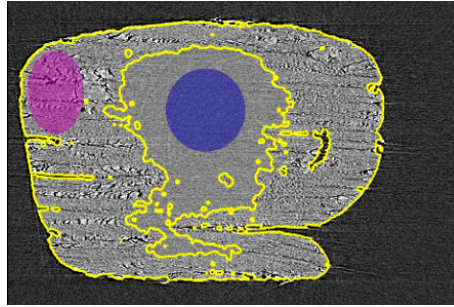


Figure 3.9 : Segmentation des zones calcinées.

Coupe d'une image. En jaune les contours de l'image segmentée par la méthode de la forêt d'arbres décisionnels aléatoires en utilisant les régions en violet et en bleu pour l'apprentissage.

La classification a été effectuée à l'aide d'une méthode d'apprentissage automatique, qui permet de trier en classes discrètes une population de points dont les coordonnées (ici les descripteurs de Daisy) sont continues : la méthode de la forêt d'arbres décisionnels aléatoires, particulièrement adaptée lorsque les descripteurs sont nombreux et que la forme de la séparation dans l'espace des descripteurs n'est pas connue. De nombreux arbres décisionnels aléatoires sont générés (100 ici) puis une moyenne est calculée.

L'apprentissage est effectué sur des régions sélectionnées manuellement sur une image où sont visibles des parties intactes et calcinées d'un échantillon qui servent de références pour la segmentation (figure 3.9).

Pré-traitement des images

Avant de pouvoir mesurer l'avancée du front un pré-traitement est appliqué. L'image est tournée pour que les orientations du cristal coïncident avec les axes du repère. Cette opération est effectuée grâce au sous-module `transform` de `Scikit Image` qui inclus un outil de rotation.

Les zones de l'image segmentée correspondant à la partie calcinée de l'échantillon sont ensuite sélectionnées dans une image binaire. Les éléments de petite taille ($< 10^5$ voxels) sont ignorés et un filtre gaussien est appliqué pour lisser l'image (figure 3.10).

Mesure de l'avancée du front

Les vitesses sont mesurées selon deux axes. Les explications et les illustrations ci-dessous ne représentent qu'une seule direction par souci de clarté mais les deux mesures ont été réalisées avec la même méthodologie.

Pour mesurer la distance parcourue par le front selon un axe (\vec{e}_y dans la figure 3.10), l'image binaire est intégrée dans les deux directions correspondant aux deux faces opposées de l'échantillon. Puisque les voxels correspondant à la partie calcinée de l'échantillon sont égaux à un (et tous les autres à zéro), la somme des valeurs des voxels donne directement la longueur de la partie calcinée.

L'intégration n'est pas menée sur une seule ligne mais sur une large bande pour limiter le bruit du aux artefacts. On choisit les bornes X_{min} et X_{max} de la bande pour ne considérer que les faces perpendiculaires à l'axe de mesure, ainsi qu'une troisième borne de coupure Y_c qui coupe en deux l'échantillon (afin de mesurer la distance parcourue depuis chacune des deux faces).

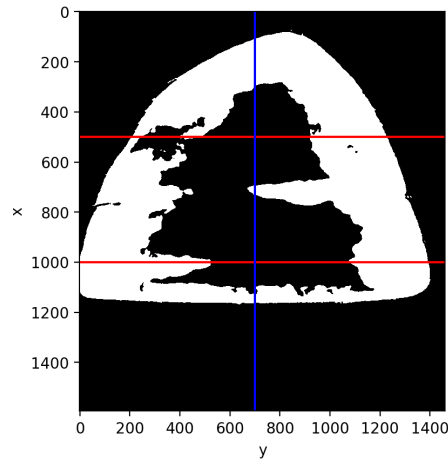


Figure 3.10 : Image binaire obtenue après pré-traitement.

Les zones correspondant à la partie calcinée de l'échantillon (=1) sont ici représentés en blanc, le gypse et l'extérieur de l'échantillon (=0) en noir. Les bornes d'intégration de la mesure de l'avancée du front selon \vec{e}_y sont superposées en bleu (Y_c) et en rouge (X_{min} / X_{max})

Histogramme des distances

Le résultat de l'intégration selon l'axe \vec{e}_y est une image en deux dimensions (la largeur de la bande et l'épaisseur de la coupe étudiée). Celle-ci représente la projection dans le plan (\vec{e}_x, \vec{e}_z) de l'avancement du front, soit la distance qui sépare la surface de l'échantillon et le front de réaction.

Afin de comparer l'avancement du front de réaction à des temps différents, il est nécessaire d'extraire une — ou des — valeurs représentatives de cette image à deux dimensions, où à chaque pixel correspond une distance qui présente une forte dispersion à cause du bruit, des artefacts de la segmentation et des irrégularités de l'échantillon.

Une première approche est de mesurer la distance moyenne et de s'affranchir ainsi du bruit statistique. Mais la moyenne peut être affectée par des événements locaux (les fractures pénétrant en profondeur dans l'échantillon par exemple) et les artefacts de reconstruction. Elle ne rend pas non plus compte des cas où la réaction commence puis progresse avec un décalage entre différentes régions de l'échantillon.

Une seconde approche, plus complexe mais plus pertinente, est de tracer l'histogramme des distances et d'identifier un ou des pics dont l'abscisse est mesurée. La forme des pics est quelconque et ils ne peuvent pas être modélisés par des fonctions mathématiques simples. L'algorithme de clustering Kmeans, inclus dans le sous-module `Cluster` de `Scikit Learn` permet d'identifier des ensembles (correspondants aux pics de l'histogramme).

Cet algorithme prend en entrée le nombre d'ensembles à identifier. Sans connaître à l'avance le nombre de pics de l'histogramme, nous avons utilisé une méthode itérative. L'algorithme cherche des solutions à 1, 2, ..., n ensembles jusqu'à ce que deux d'entre eux soient plus proches qu'une distance minimale, calculée à partir de l'écart type des ensembles. La solution à $n - 1$ ensembles est alors retenue.

Cette méthode évite à la fois de calculer une moyenne globale alors que plusieurs ensembles existent, et l'excès inverse qui est de décrire un massif unique mais large par une forêt de pics (figure 3.11).

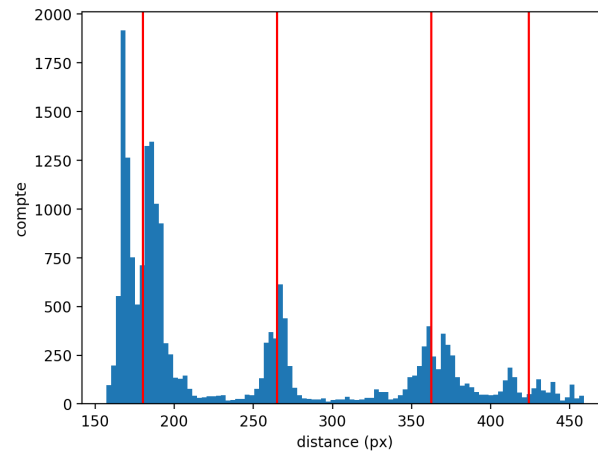


Figure 3.11 : Histogrammes des distances entre l'extérieur de l'échantillon et front de réaction. *Histogramme des distances entre l'extérieur de l'échantillon et front de réaction dans le sens des y croissants. Les traits verticaux correspondent aux centres des ensembles identifiés par l'algorithme KMeans. Les pics trop proches, entre 150 et 200 par exemple, sont considérés comme faisant partie du même ensemble.*

Courbes d'avancement

Les distances entre front et extérieur, mesurées en 3.2.2, sont tracées en fonction du temps pour obtenir la courbe d'avancée du front. La vitesse de progression est alors calculée grâce à une régression linéaire.

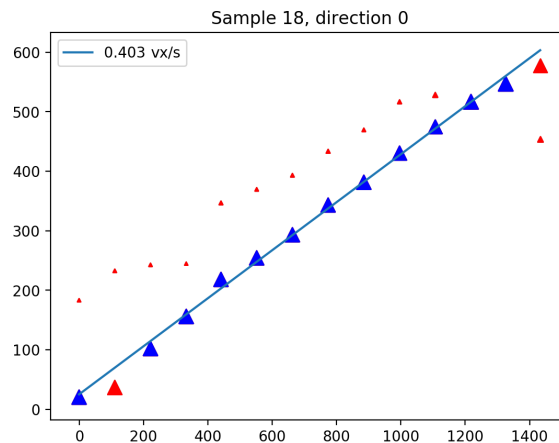


Figure 3.12 : Régression linéaire effectuée à l'aide de l'algorithme RANSAC. *Les points en rouge ne sont pas retenus par l'algorithme RANSAC lors de la régression linéaire (en bleu). La surface de chaque point est égal au poids relatif du pic dans l'histogramme. Les pics qui sont trop loin de la droite de régression (pics mineurs ou statistiquement déviants) sont ignorés dans le calcul.*

Plusieurs pics peuvent être mesurés dans l'histogramme, qui correspondent à différentes popu-

lations de points. L'algorithme RANSAC, inclus dans le sous-module `linear_model` de `Scikit Learn` a été utilisé : il permet d'effectuer des régression linéaires en ignorant les points trop éloignés. Les vitesses ont donc été mesurées sans perturbation par les pics secondaire des histogrammes (figure 3.12).

Histogramme des niveaux de gris

La dispersion des niveaux de gris dans les cartographies d'absorption X fournit une indication indirecte des tailles caractéristiques des microstructures. Si les voxels sont plus petits que la taille caractéristique des microstructures, les valeurs d'absorption mesurées dans les régions calcinées varient entre le coefficient d'absorption de l'air (négligeable) et celui de l'anydrite III. Si au contraire les voxels sont grands par rapport aux microstructures, les valeurs d'absorption mesurées sont toujours proches de la moyenne.

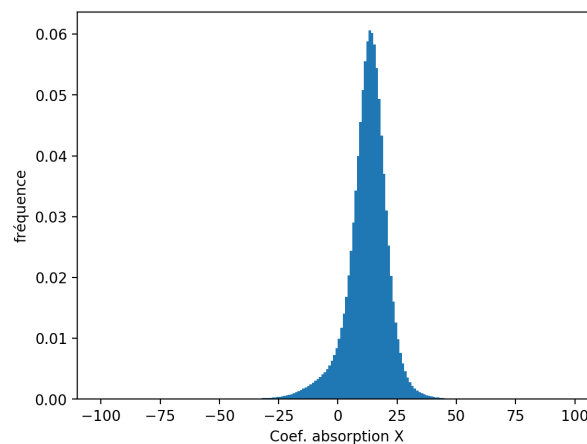


Figure 3.13 : Histogramme des niveaux de gris.

Les niveaux de gris sont mesurés sur l'échantillon, y compris les fractures. La largeur du pic est mesurée à mi-hauteur pour éviter d'être affecté par le pic mineur centré en zéro et correspondant aux voxels ne contenant que de l'air dans les fractures les plus larges.

L'histogramme des niveaux de gris comporte deux pics confondus : un pic majeur centré sur l'absorption X moyenne de l'échantillon et un second, plus petit et centré en zéro (l'absorption X de l'air extérieur parfois mesuré à cause d'erreurs de segmentation) qui n'apparaît que comme un épaulement à la base du premier. La dispersion des niveaux de gris a donc été étudiée en mesurant la largeur à mi-hauteur pour ne mesurer que le pic principal (figure 3.13).

3.3 Résultats

3.3.1 Microstructures

Fractures macroscopiques

Les fractures de retrait les plus grosses sont directement visibles sur les coupes horizontales des images d'absorption X et se répartissent en deux types.

Le premier type est celui des fractures planaires, parallèles à (010) et étendues jusqu'aux limites de la zone calcinée de l'échantillon (figure 3.14). Elles peuvent se confondre avec les

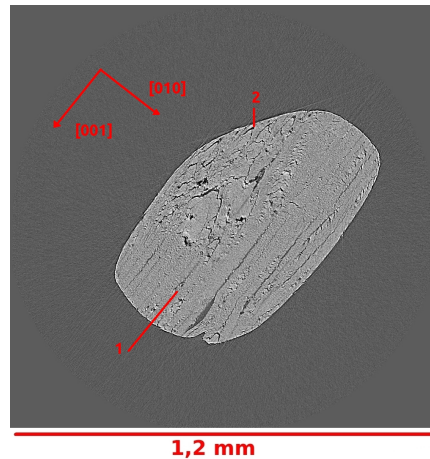


Figure 3.14 : Morphologie des fractures identifiées dans les échantillons de gypse calciné. Deux morphologies de fractures ont été identifiées : les fractures (1) dans le plan (010) sont présentes dans tous les échantillons. Les fractures en V (2) semblent se former préférentiellement lorsque la surface extérieure de l'échantillon n'est pas dans les plans cristallographiques (010) ou (001).

fractures pré-existantes du gypse qui partagent cette orientation. Ces fractures planaires sont observées indépendamment de la forme du cristal de gypse et des conditions dans lesquelles il est calciné.

Le second type, moins courant, est celui des fractures irrégulières, structurées en V et se propageant sur quelques dizaines de microns. Ce type semble plus courant lorsque les faces de l'échantillon sont en biais par rapport aux axes cristallographiques et n'est pas observé lorsque l'échantillon a été bien préparé avec des faces orthogonales. La formation de fractures planaires ou irrégulières ne semble pas affecter la cinétique de la déshydratation.

Entre les fractures planaires, les coupes dans le plan (010) ne montrent que des fractures peu étendues et irrégulières (figure 3.8 plus haut).

Microstructures fines

Les microstructures fines sont difficiles à distinguer sur les images. Une structuration à une échelle proche de celle de la résolution instrumentale est visible, et des longueurs typiques peuvent être estimées à défaut de mesures plus précises.

La structuration, visible dans tous les échantillons calcinés, correspond à des domaines d'anhydrite III aciculaires, dont les longueurs typiques vont de quelques dizaines à centaines de microns sur l'axe [001] mais sont plus courtes dans le plan (001) (figure 3.15).

Selon [100], les domaines de taille régulière (environ 3 μm) sont clairement séparés par des fractures de retrait bien visibles. Selon [010] au contraire, les domaines de taille plus variable (environ 5-10 μm) ne sont pas nettement divisés si ce n'est par les fractures macroscopiques décrites en 3.3.1. Selon [001] enfin, les domaines sont très étendus sans coupures visibles.

Dépendance des microstructures en T / p_{H_2O}

Les fractures macroscopiques présentent des faciès similaires quelles que soient les conditions de calcination. Seuls les trois échantillons calcinés en atmosphère sèche montrent des frac-

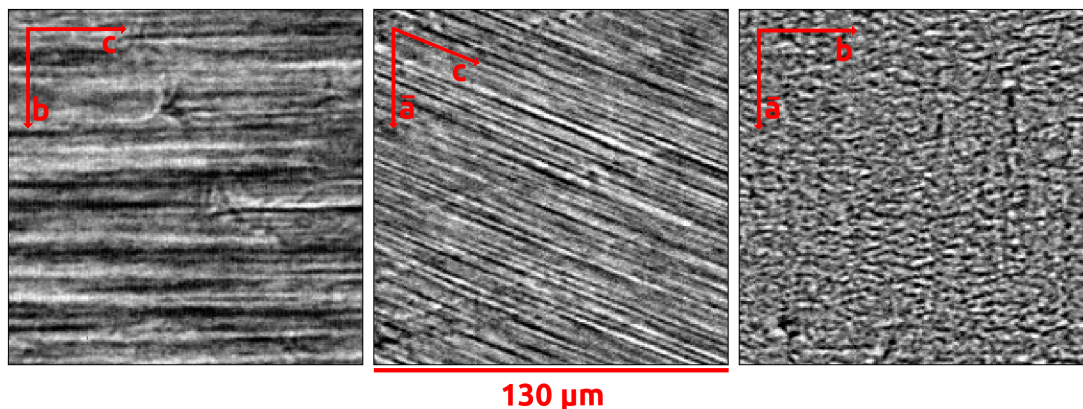


Figure 3.15 : Microstructures fines, vues en coupe selon (100), (010) et (001).

Les coupes mettent en évidence l'anisotropie des microstructures fines : les domaines sont étendus selon l'axe [001] mais pas dans le plan (001). On remarque aussi que les fractures de retrait ne sont marquées que selon (100).

tures planaires plus ouvertes que celles observées lors des autres expériences. Il serait toutefois hasardeux de conclure sur une population aussi faible, d'autant que l'élargissement n'est vraiment marqué que dans deux échantillons sur trois (échantillons 14 et 16, calcinés à 105 et 115 °C).

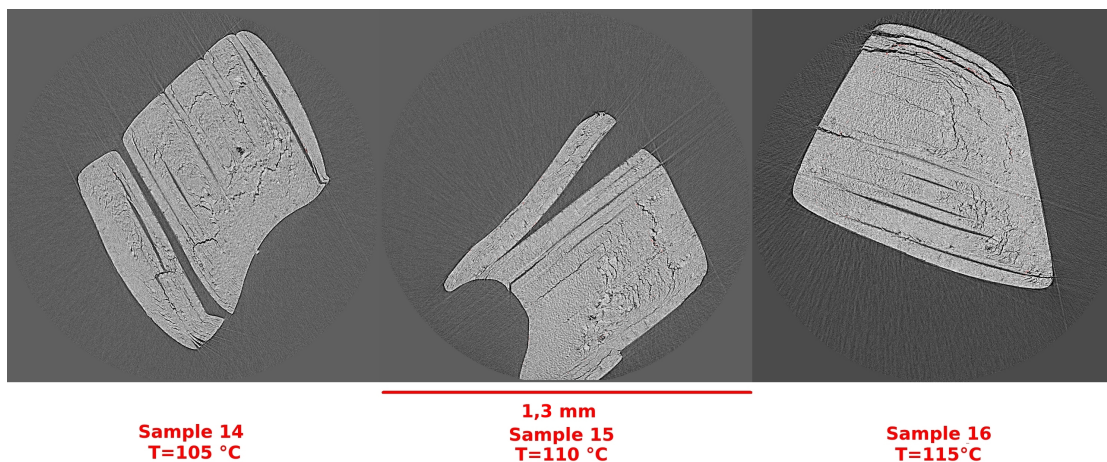


Figure 3.16 : Morphologie des fractures dans les échantillons calcinés en atmosphère sèche.

On observe dans les trois échantillons calcinés en atmosphère sèche que les fractures parallèles à (010) s'ouvrent légèrement au cours de la réaction. Ce comportement n'est pas visible dans les échantillons calcinés en atmosphère humide.

Les domaines d'anhydrite III identifiés en 3.3.1 ne semblent pas non plus évoluer avec les conditions de calcination, mais leurs dimensions selon [100] et [010] sont proches de la résolution instrumentale : il se peut donc qu'une faible dépendance en T ou p_{H_2O} existe mais ne soit pas mesurable.

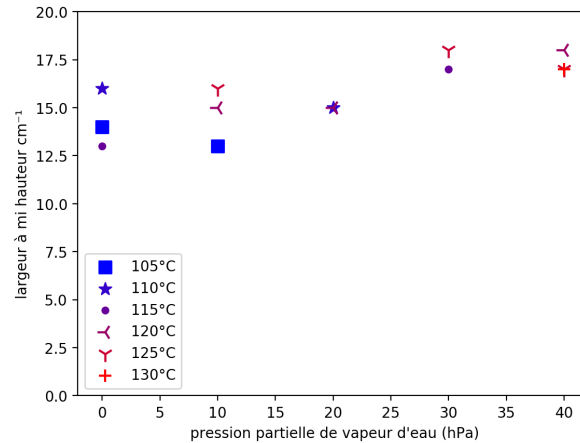


Figure 3.17 : Largeur à mi-hauteur de l’histogramme des niveaux de gris, en fonction des conditions de calcination.

La largeur à mi-hauteur de l’histogramme des niveaux de gris, indicateur indirect des microstructures, augmente avec H_2O , indiquant des domaines d’anhydrite III plus grands dans les échantillons calcinés en atmosphère humide.

La largeur à mi-hauteur du pic de l’histogramme des niveaux de gris fournit une mesure indirecte de l’évolution des tailles de domaines d’anhydrite III et des pores. Une nette corrélation existe entre largeur à mi-hauteur et pression partielle de vapeur d’eau. La corrélation entre largeur à mi-hauteur et température est moins évidente ; cette dépendance apparente vient du fait que les expériences à haute pression partielle de vapeur d’eau ont été réalisées à de plus hautes températures. Aucune tendance n’est en effet visible dans les séries d’expériences à pression partielle de vapeur d’eau égale.

3.3.2 Cinétique

Courbes d’avancée du front de réaction

Les courbes d’avancée du front, tracées pour les quatre faces des échantillons en fonction du temps présentent toutes sensiblement la même allure. Après un temps d’activation (qui n’est pas observable pour tous nos échantillons) de quelques minutes, la réaction commence et le front avance jusqu’à calcination totale du gypse.

Les courbes présentent parfois des discontinuités, le plus souvent dans les vitesses selon [010] et en fin de réaction. Ces discontinuités coïncident avec la formation de fractures qui décalent brutalement le front de réaction. Entre les discontinuités, les courbes d’avancée du front sont toujours linéaires, ce qui indique que le front progresse à une vitesse constante (figure 3.18).

Les vitesses selon l’axe [010] et dans le plan (010) présentent une forte anisotropie : les ratios $\frac{V_{(010)}}{V_{[010]}}$, estimés pour quelques calcinations, varient entre 1 et 12. La forte dispersion peut très certainement s’expliquer par la géométrie imparfaite des échantillons.

En effet, deux vitesses ont été mesurées selon [010] et deux dans (010) pour chacun d’eux (une vitesse par face). Si les vitesses $V_{(010),1}$ et $V_{(010),2}$ sont toujours proches, les vitesses $V_{[010],1}$ et $V_{[010],2}$ peuvent être très différentes, avec un rapport variant parfois du simple au double, sans corrélation avec les conditions de calcination.

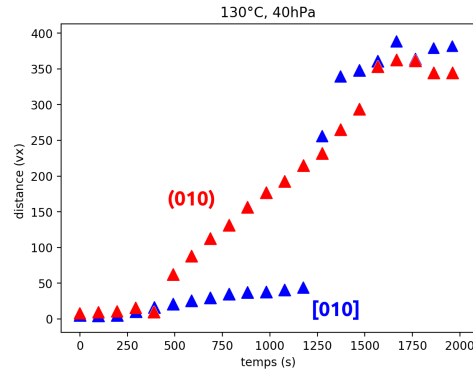


Figure 3.18 : Courbes d'avancées du front de réaction selon (010) et [010].

Les courbes d'avancée montrent trois étapes : le temps d'activation ($t < 300$ s), la progression à vitesse constante du front ($300 < t < 1600$ s) et l'arrêt une fois le gypse entièrement calciné ($t > 1600$ s). Des discontinuités sont parfois observées (courbe selon [010], vers $t = 1250$ s).

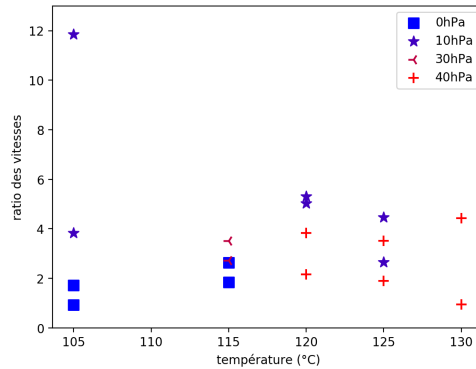


Figure 3.19 : Ratio des vitesses $\frac{V_{(010)}}{V_{[010]}}$, en fonction des conditions de calcination.

Le ratio entre les vitesses $V_{(010)}$ et $V_{[010]}$ montre une forte dispersion mais pas de dépendance avec les conditions de calcination.

Le ratio entre les vitesses $V_{(010)}$ et $V_{[010]}$ est en outre plus élevé dans les échantillons dont les faces sont orthogonales et plus bas dans les échantillons mal formés. La valeur réelle du ratio des vitesses $V_{(010)}/V_{[010]}$ doit donc être en haut de cette fourchette.

Dépendance du temps d'activation en T et p_{H_2O}

Le début de la réaction a lieu à des temps différents en différents points de la surface du cristal de gypse calciné. Deux temps ont donc été mesurés pour chaque échantillon : le premier instant où un début de calcination est visible sur une coupe, ou temps d'activation initial t_i et le premier instant où toute la surface visible sur la coupe a réagi, ou temps d'activation final t_f (figure 3.20).

Les temps d'activation t_i et t_f présentent une forte dispersion. La dépendance en T et p_{H_2O} du temps d'activation est plus évidente si l'on considère le temps d'activation moyen t_m , avec $t_m = \frac{t_i + t_f}{2}$ (figure 3.21).

Les temps d'activation pointés en fonction de T et de p_{H_2O} montrent une nette dépendance

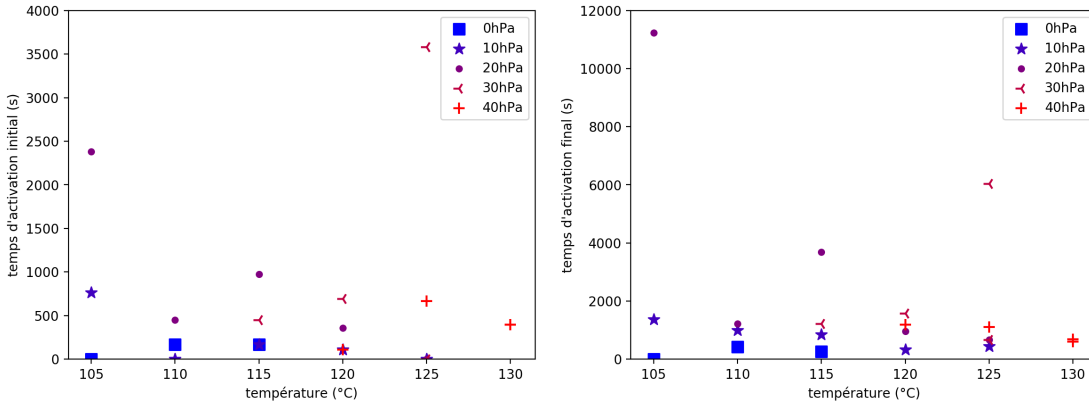


Figure 3.20 : Temps d'activation en fonction de T et p_{H_2O} . Les temps d'activation t_i (à gauche) et t_f (à droite) semblent dépendre des conditions de calcination mais présentent une forte dispersion.

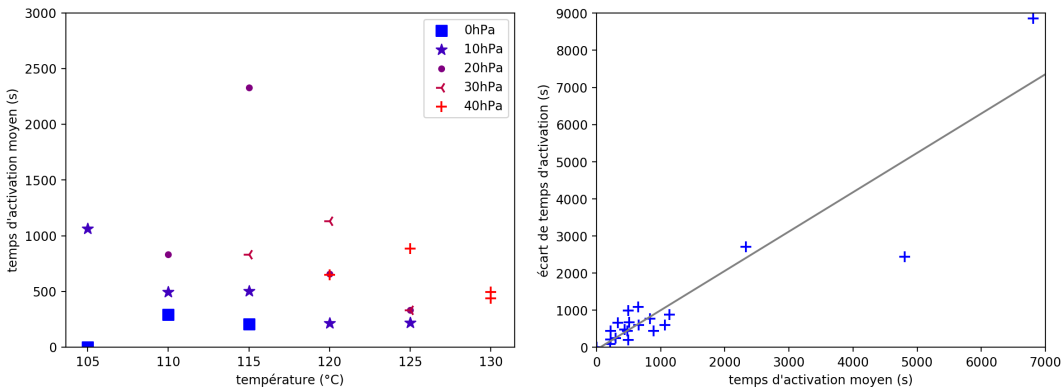


Figure 3.21 : Temps d'activation moyen et écart entre temps d'activation initial et final. Le temps d'activation moyen t_m (à gauche) croît avec p_{H_2O} et décroît avec T . L'écart $dt = t_f - t_i$ (à droite) est proportionnel à t_m ; en gris, la régression linéaire $y = 1,05x$.

en fonction de ces deux paramètres. Sans tenter d'établir des lois descriptives avec aussi peu de points, il est clair que le temps d'activation est croissant avec la pression partielle de vapeur d'eau et décroissant avec la température. L'écart entre les temps d'activation initial et final $dt = t_f - t_i$, malgré la forte dispersion, semble être proportionnel à t_m avec $dt = 1,05t_m$ (figure 3.21).

Dépendance de la vitesse d'avancée du front en T et p_{H_2O}

Les vitesses d'avancée du front montrent une forte dispersion entre expériences mais aussi entre les faces d'un même échantillon. Bien que les expériences menées sur des échantillons mal formés n'ont pas été prises en compte, et même en se concentrant sur les vitesses dans le plan (010), plus régulières, il est impossible d'établir une relation précise avec les conditions de calcination.

La comparaison des séries à 10 et 40 hPa de vapeur d'eau montrent une croissance de la vitesse avec la température (bien établie dans les expériences sur poudre décrites dans la littérature [11])

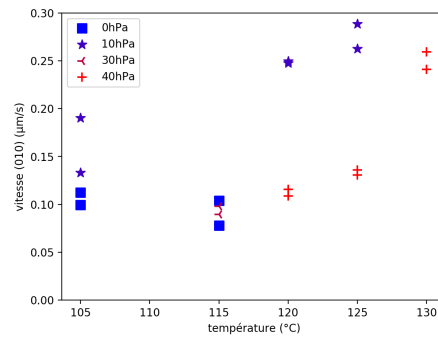


Figure 3.22 : Vitesse d'avancée du front de réaction en fonction de T et p_{H_2O} .

La vitesse d'avancée du front selon (010) dépend des conditions de calcination. Les calcinations à 10 et 40 hPa montrent une augmentation de $V_{(010)}$ avec T et une diminution avec p_{H_2O} , qu'on ne retrouve pas dans les expériences réalisées à 0 et 30 hPa.

et une décroissance avec la pression partielle de vapeur d'eau qui ne se retrouve pas lorsque l'on considère les expériences réalisées à 0 et 30 hPa (figure 3.22).

3.3.3 Front de réaction

Les fronts de réaction, observés sur des images prises au cours de la réaction de calcination, présentent des morphologies qui dépendent des conditions d'élaboration. En effet, lors de nos trois expériences de calcination en atmosphère sèche (air comprimé sec, sans que le dispositif de génération de vapeur d'eau ne soit raccordé), le front de réaction est régulier et parallèle à la surface de l'échantillon (figure 3.23).

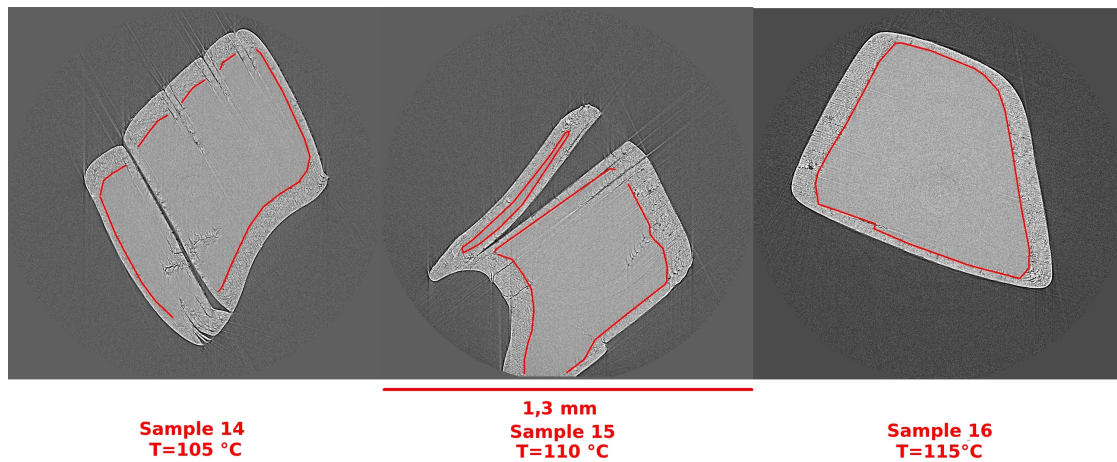


Figure 3.23 : Front de réaction sur trois échantillons calcinés en atmosphère sèche.

Les fronts de réaction observés au cours de ces trois expériences sont réguliers.

En revanche, si l'air injecté est humide, le front de calcination est irrégulier et forme des dents de scie (figure 3.24). Ces dents de scie ont été constatées même à 10 hPa de pression partielle

de vapeur d'eau, notre premier incrément. Elles sont plus visibles au début de la réaction, et s'atténuent avec l'avancée du front, jusqu'à parfois disparaître.

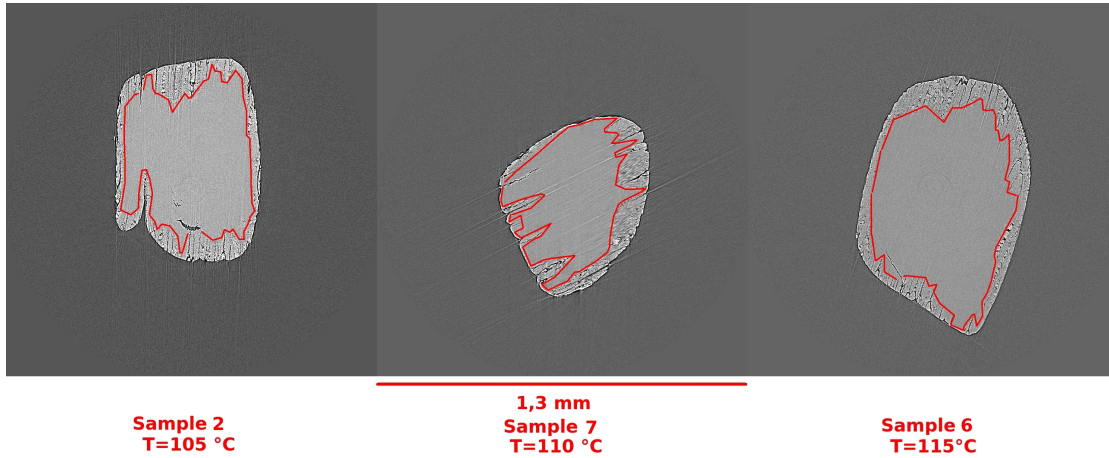


Figure 3.24 : Front de réaction sur trois échantillons calcinés en atmosphère humide. Les fronts de réaction observés au cours de ces trois expériences sont irréguliers.

3.4 Discussion

3.4.1 Microstructures

Morphologies

La structure cristalline du gypse est de symétrie monoclinique I_a^2 (groupe standard C_c^2). Mais plus que la symétrie mathématique de la maille, l'organisation des atomes dans celle-ci peut avoir un impact sur les propriétés du minéral et son comportement lors de la calcination. Le gypse est en effet formé par des plans alternés de sulfate et de calcium, empilés selon l'axe [010] ; ces plans sont eux-mêmes composés de chaînes de $CaSO_4$ alignées selon [001]. La déshydratation du gypse ne détruit pas ces chaînes, que l'on retrouve dans l'hémihydrate comme l'anhydrite III [59].

Les microstructures formées par la déshydratation du gypse reflètent cette organisation interne : les fractures macroscopiques sont majoritairement orientées dans le plan (010), parallèlement aux plans d'empilement du cristal selon lesquels les liaisons sont les plus faibles

Les domaines d'anhydrite III créés sont eux alignés selon [001], l'axe des chaînes de sulfate de calcium dans la structure du gypse. Les fractures observables ne coupent pas cet axe, ce qui indique que le retrait dû à la perte de matière et à la réorganisation du sulfate de calcium est faible ou inexistant dans cette direction, confirmant la conservation des chaînes lors de la réaction.

Bien qu'elles soient cohérentes avec la structure du gypse, la forme et la taille des domaines d'anhydrite III ne sont pas en accord avec les microstructures décrites jusqu'ici. En effet, les cristaux "en sablier" attendus sont des plaquettes qui peuvent atteindre quelques dizaines de microns lors de calcinations à 40 hPa [26], plus courts que les domaines mesurés (de l'ordre de la centaine de microns) mais bien plus larges.

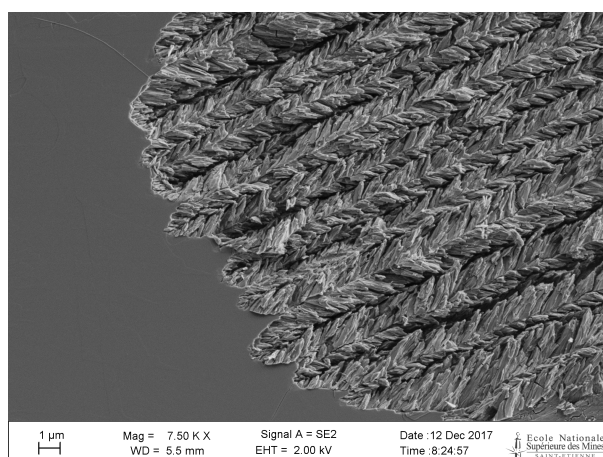


Figure 3.25 : Cristaux d'hémihydrate vus en microscopie électronique à balayage.
Cristal de gypse partiellement calciné, clivé et observé en microscopie électronique à balayage. On remarque que les cristaux d'hémihydrate (d'environ un micron) sont assemblés en épis.
 Image : J. Preturlan

Pour mieux comprendre les microstructures, une lame de gypse a été partiellement calcinée à 20 hPa / 100 °C par J. Preturlan puis observée en microscopie optique (par l'extérieur, dans les mêmes conditions que [26]) et en microscopie électronique à balayage (sur l'échantillon clivé pour révéler la morphologie interne).

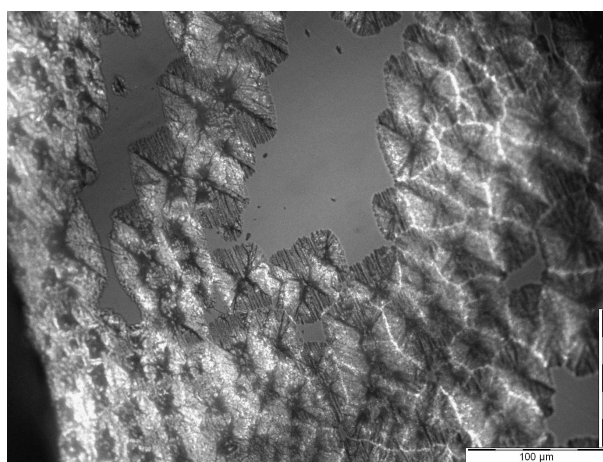


Figure 3.26 : "Sabliers" d'hémihydrate vus en microscopie optique.
Cristal de gypse partiellement calciné, montrant les "sabliers" qui sont en fait des zones calcinées. Les fractures de retrait ont été prises pour des arêtes par le passé et les microstructures en épi apparaissent comme des stries sur la photographie.
 Image : J. Preturlan

Les images de microscopie électronique montrent que la partie calcinée de l'échantillon est bien composée des amas allongés identifiés par microtomographie X, qui sont formés de cristaux irréguliers et de petite taille ($< 2 \mu\text{m}$) agencés en épis (figure 3.25). Au contraire, les photogra-

phies prises en microscopie optique montrent des "sabliers" de 30-60 μm , tels que décrits dans la littérature. Ceux-ci ne sont donc pas des cristaux mais des zones calcinées à la géométrie particulière ; leurs "arêtes" sont en fait des fissures de retrait et les stries visibles sur leurs "faces" sont en fait les microstructures en épis que nous avons décrites (figure 3.26).

Les tailles réelles des cristaux d'anhydrite III dans les plâtres β (tels que formés dans les conditions de calcination de cette étude) sont bien plus réduites que celles qui sont rapportées dans la littérature. La différence avec les plâtres α est donc plus importante qu'on ne le croyait ; on comprend mieux dans ces conditions que les propriétés des deux variétés microstructurales soient aussi différentes.

Dépendance en T et p_{H_2O}

Les domaines d'anhydrite III sont formés de cristaux agencés très régulièrement en épis. L'évolution de la taille des domaines avec les conditions de calcination est donc directement liée à la taille des cristaux. La mesure directe des tailles de domaine ne montre aucune variation mais il existe une corrélation entre pression partielle de vapeur d'eau et dispersion des niveaux de gris dans les images.

Il y a donc une légère augmentation des tailles de domaines avec la pression partielle qui est masquée par la résolution spatiale de la microtomographie entre 0 et 40 hPa de vapeur, sans changement de leur forme (et donc des mécanismes de leur formation). Il serait intéressant d'effectuer des calcinations en atmosphère plus humide pour voir si la discontinuité observée par A. Fowler et al. dans la forme des zones calcinées se retrouve dans les microstructures mais notre dispositif expérimental ne permet pas de d'atteindre les $p_{H_2O} > 400$ hPa nécessaires.

Enfin, les fractures planaires parallèles à (010) semblent plus ouvertes lors des calcinations en atmosphère sèche — sans corrélation apparente avec les microstructures fines — mais seuls trois échantillons ont été calcinés à 0 hPa de vapeur d'eau. Répéter ces expériences permettrait de conclure avec une statistique plus fiable.

3.4.2 Cinétique

Anisotropie de la réaction

Nos expériences montrent une nette différence entre les vitesses d'avancée du front de réaction dans le plan (010) et selon l'axe [010], mais pas entre les différentes orientations dans le plan (010).

Ce résultat est une fois de plus en accord avec la structure du gypse. Les molécules d'eau peuvent facilement se déplacer entre les plans de sulfate de calcium et sortir de la structure lors de la déshydratation du gypse, mais difficilement les traverser. La calcination progresse donc préférentiellement selon les plans d'empilement de la structure, parallèles à (010).

Mécanisme limitant la réaction

Les fronts de réaction avancent avec des vitesses qui dépendent de l'orientation et des conditions de calcination mais toujours constantes par rapport au temps. Ces résultats se démarquent des travaux de F. Fuisseis et al. [27] qui portaient sur la calcination de l'albâtre. Leurs calcinations ont été menées dans des conditions similaires ($p_{H_2O} = 0$, $T = 115^\circ\text{C}$, dans la gamme de température et de pression partielle de vapeur d'eau étudiée ici) mais l'échantillon était un cylindre de 2,3 mm de diamètre en albâtre de Volterra, c'est à dire en gypse microcristallin.

L'avancée mesurée par dans cette étude suivait une loi en racine carrée du temps. Cette cinétique ralentie au cours du temps a été interprétée comme la marque d'une réaction limitée

par un processus diffusif : l'évacuation de la vapeur d'eau à travers le réseau de pores formés lors de la calcination. Ce modèle n'est pas recevable pour nos expériences, au cours desquelles la réaction est limitée par la diffusion de la chaleur (qui n'est pas ralentie dans un échantillon millimétrique).

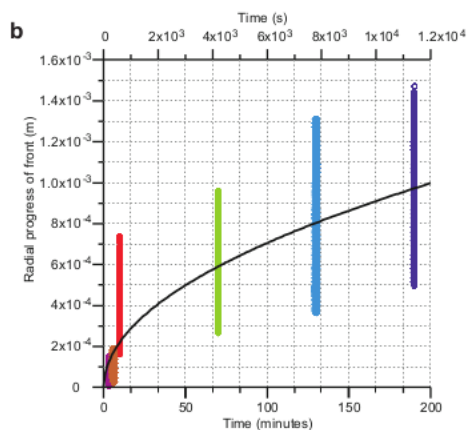


Figure 3.27 : Courbe d'avancement de la calcination de l'albâtre.

Courbe d'avancement radial mesurée par microtomographie de rayons X lors de la calcination d'un cylindre d'albâtre, montrant une cinétique ralentie en racine du temps.

Reproduit d'après F. Fuisseis et al. [27].

Les cinétiques de calcination différentes, dans des conditions pourtant proches, entre gypse monocristallin et microcristallin, montrent que les microstructures du gypse ont un effet notable sur sa calcination. La différence pourrait être expliquée par la sinuosité du chemin que la vapeur d'eau doit parcourir pour sortir de l'échantillon. Nous avons en effet montré que de grandes fractures, orientées dans les plans (010) se forment lors de la déshydratation du gypse, offrant un chemin direct pour l'évacuation de la vapeur d'eau dégagée par la calcination. Mais ces fractures ne peuvent pas s'étendre au-delà d'un domaine cristallin. Dans l'albâtre microcristallin, ces chemins directs n'existent pas et les pores qui percolent avec l'extérieur forment des chemins tortueux suivant les joints de grains, et la diffusion de l'eau est donc lente. Une importante surpression de vapeur d'eau peut alors se former dans l'échantillon et affecter le mécanisme de la réaction.

Dépendance en T et p_{H_2O} de la cinétique

Le temps d'activation augmente avec la pression partielle de vapeur d'eau et diminue avec la température. On retrouve bien en ce qui concerne l'effet de la température les observations de [11]. L'effet de la vapeur d'eau n'est pas documenté dans la littérature mais semble cohérent puisqu'en augmentant la pression partielle, on augmente la température d'équilibre entre gypse et anhydrite III [49]. Cet effet est particulièrement marqué puisque le temps d'activation s'annule presque lorsque la calcination est effectuée en atmosphère sèche.

Les temps d'activation montrent une forte dispersion d'une expérience à l'autre mais aussi entre différents points d'un même cristal de gypse et l'écart $dt = t_f - t_i$ entre les temps d'activation initial et final est comparable avec le temps d'activation moyen. Puisque les échantillons ont été découpés dans un même cristal de gypse, cette dispersion n'est pas due à la composition ou à

des défauts propres au cristal. Une explication plus raisonnable est que l'état de surface affecte de façon importante le début de la réaction et que les échantillons ont été plus ou moins altérés entre leur préparation, leur stockage et enfin leur montage sur le porte-échantillon.

L'écart dt augmente proportionnellement au temps d'activation moyen, quelles que soient les conditions de calcination et tend donc vers zéro, aux faibles pressions partielles de vapeur d'eau.

Les vitesses d'avancée du front de réaction présentent une trop forte dispersion pour que leur étude soit significative. Nous attendions au vu de la littérature [11] une augmentation des vitesses avec la température. Les séries d'expériences à 10 et 40 hPa de vapeur d'eau semblent confirmer cette hypothèse, mais pas la série à 0 hPa. L'effet de la pression partielle de vapeur d'eau est encore plus incertain : nous aurions attendu une cinétique plus lente en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche (comme pour les temps d'activation) mais ne pouvons pas conclure au vu de nos résultats.

La dispersion peut être expliquée par la géométrie des échantillons, dont les faces ne sont jamais parfaitement parallèles. Cet effet est plus marqué sur les vitesses mesurées selon [010] qui peuvent présenter un ratio du simple au double entre les deux faces d'un même échantillon.

3.4.3 Peut-on jouer sur les microstructures ?

La réactivité du plâtre est un sujet d'importance pour les applications industrielles, notamment en ce qui concerne son lien avec le taux de gâchage. Pour obtenir une même consistance de la pâte, les plâtres plus réactifs (à la surface spécifique plus importante, donc aux microstructures plus fines : c'est à dire les plâtres β) demandent en effet un taux de gâchage plus important que les plâtres moins réactifs (α). L'inconvénient des plâtres β est que l'eau en excès doit ensuite être éliminée : dans les cas des plaques de plâtre en particulier, le séchage est effectué sur la chaîne de production et est coûteux en énergie.

Une piste envisagée pour limiter la quantité d'eau nécessaire à la production des plaques de plâtre est d'utiliser une poudre moins réactive en jouant sur les microstructures. Nous avons montré que les tailles des domaines d'anhydrite III dépendent de la pression partielle de vapeur d'eau. Augmenter la p_{H_2O} aura certes pour effet de ralentir la cinétique de la réaction, mais cet effet peut être compensé par une augmentation de la température.

Mais les différences entre les tailles caractéristiques des domaines entre 0 et 40 hPa de vapeur d'eau sont très faibles, alors que les temps d'activation et les vitesses d'avancée du front de réaction varient rapidement dans cette plage de pression partielle. Augmenter la taille des domaines en jouant sur de faibles variations de pression partielle de vapeur d'eau n'est donc probablement pas une stratégie gagnante.

En revanche, les échantillons calcinés à 0 hPa de vapeur d'eau semblent présenter des fractures macroscopiques ouvertes qu'on ne retrouve pas en calcinant à 10 hPa ou plus. Si ces fractures ouvertes jouent un rôle dans la demande en eau des plâtres (par exemple en permettant à l'eau de rentrer rapidement au cœur de l'échantillon — ce qu'il faudrait vérifier), il serait possible de modifier les propriétés de la poudre de plâtre en n'imposant qu'une p_{H_2O} modérée.

3.4.4 Front de réaction

Les fronts de réaction présentent un aspect très différent entre les expériences de calcination à 0 hPa de vapeur d'eau et celles à 10 hPa ou plus. L'explication de ce phénomène est simple. En effet, le temps d'activation dépend de l'état de surface de l'échantillon, or sur un même cristal de gypse, cet état peut varier et la calcination peut commencer à des temps différents en différents points de la surface.

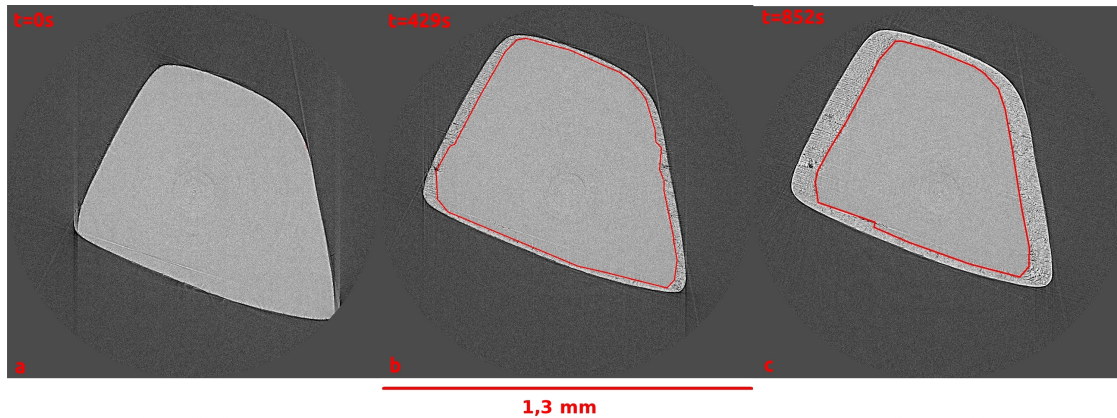


Figure 3.28 : Formation du front de réaction dans un échantillon calciné en atmosphère sèche
Coupe horizontale de l'échantillon 16, calciné en atmosphère sèche : $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{ hPa}$ à trois instants différents. La réaction commence immédiatement sur l'ensemble de la surface (image b). Le front est donc régulier tout au long de la calcination (image c).

Comme on l'a vu en 3.3.2, le temps d'activation moyen t_m mais aussi et surtout l'intervalle de temps dt qui sépare les premiers signes de la calcination de l'instant où toute la surface a réagi dépendent des conditions de calcination : tous deux s'annulent ou presque lorsque l'atmosphère ne contient pas de vapeur.

Ainsi, en atmosphère sèche, la réaction commence quasi-instantanément en tout point de la surface, quel que soit l'état de celle-ci. t_m et dt sont négligeables en tout point devant le temps caractéristique de la calcination : le front de réaction présente donc un aspect régulier, parallèle à la surface (figure 3.28).

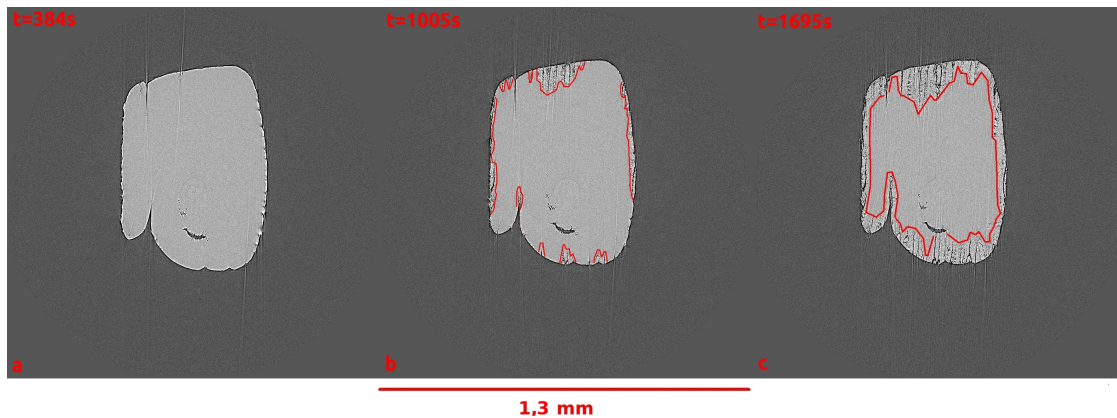


Figure 3.29 : Formation du front de réaction dans un échantillon calciné en atmosphère humide
Coupe horizontale de l'échantillon 2, calciné en atmosphère humide : $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{ hPa}$ à trois instants différents. La réaction commence d'abord en quelques points seulement de la surface (image b) et progresse. Le front est donc irrégulier même lorsque toute la surface a réagi (image c).

En atmosphère humide, t_m est plus grand. Il en est de même pour l'écart dt , qui est dû aux

différences d'état de surface. En revanche, l'état de surface n'affecte pas la vitesse de réaction. La différence de temps d'activation se traduit donc par une différence d'avancée du front, d'où la morphologie en dents de scie (figure 3.29).

Critère d'identification des inclusions de gypse primaire

Les inclusions de gypse primaire, c'est à dire non calciné — par opposition au gypse secondaire formé à partir de l'hémihydrate — sont courantes dans les plâtres anciens. Ces inclusions soulèvent une question d'importance : sont-elles le fruit d'un ajout volontaire de gypse comme charge inerte dans la pâte de plâtre, ou résultent-elles d'une calcination incomplète du gypse en hémihydrate ?

Si dans le premier cas nous avons affaire à un procédé délibéré, le second peut ne pas être intentionnel. Il peut en effet s'expliquer par un manque de maîtrise de la calcination du gypse et surtout par l'hétérogénéité des conditions de calcinations dans les fours à plâtre anciens.

Aucun moyen n'existait jusqu'à présent pour différencier ces deux possibilités, mais la morphologie du front de calcination nous fournit un test simple. En effet, si la réaction est arrêtée au stade présenté dans la figure 3.24 et qu'un plâtre est préparé à partir de l'échantillon, l'hémihydrate disparaîtra par dissolution mais le noyau de gypse incuit et sa morphologie seront préservés.

Si la pression partielle de vapeur d'eau est assez importante pour entraîner la formation d'un front irrégulier, la morphologie du noyau de gypse avec ses dents de scie concaves ne pourra pas être confondue avec les formes simples et convexes d'un gypse réduit en poudre par seul broyage.

La question de l'identification des incuits de gypse obtenus par calcination en atmosphère sèche se pose. Mais même les échantillons préparés avec une p_{H_2O} faible (10hPa) présentent bien cette morphologie irrégulière. De plus, bien que les fours à plâtres anciens ne faisaient pas l'objet d'un ajout volontaire d'humidité, l'eau dégagée par la calcination devait suffire à atteindre ces niveaux de pression partielle. Enfin, la calcination de gypse en blocs (plutôt qu'en poudre) telle qu'elle était fréquemment pratiquée autrefois signifie que la pression de vapeur autogène à l'intérieur des blocs devait être significative.

Ces hypothèses sur les conditions de calcination dans des four à plâtre traditionnels pourraient être vérifiées expérimentalement : ces expériences n'ont pas été effectuées par manque de temps et parce qu'elles sortent du cadre de cette thèse. Une vérification a en revanche été effectuée sur un prélèvement de plâtre de la Renaissance dont l'analyse pétrographique révélait de nombreuses inclusions de gypse primaire.

Étude de cas : un moule en plâtre de Bernard Palissy

L'échantillon présenté ici est un prélèvement effectué sur un moule en plâtre de Bernard Palissy (c. 1510 - c. 1589), céramiste français de la Renaissance. Cet artiste nous a laissé peu de pièces authentiques mais a connu une importante influence au XVI^e et XVII^e siècles.

Bernard Palissy est principalement célèbre pour ses "rustiques figulines" : des pièces de vaisselle (plats, assiettes, cruches, ...) et éléments de décors obtenus par moulage sur le vif d'animaux aquatiques et de reptiles. Ces objets moulés en terre étaient ensuite cuits et recouverts par des émaux polychromes permettant d'imiter l'aspect des animaux vivants (figure 3.30).

Outre ses écrits et les quelques œuvres conservées dans des collections, le travail de Bernard Palissy est connu par les fouilles archéologiques de son atelier. Installé au Louvre sous le patronage de Catherine de Médicis, cet atelier fut retrouvé dans les années 1980 lors des travaux du Carrousel à l'emplacement de l'actuel C2RMF. Les fouilles ont mis au jour de nombreux fragments et essais de céramiques glaçurées mais aussi les moules de plâtre et de terre employés par l'artiste pour réaliser ses figulines (figure 3.30).



Figure 3.30 : "Rustiques figulines" de B. Palissy

À gauche : plat conservé au Musée des Beaux-Arts de Lyon, typique de la production de B. Palissy. Image : Wikimedia Commons

À droite : moule de grande dimensions ($42 \times 27,5 \times 17$ cm) destiné à un élément de décor architectural. Image : P. Philibert / Musée du Louvre.

Des fragments prélevés sur les moules de plâtre ont été étudiés par Yvan Coquinot (C2RMF) dans le cadre de recherches plus larges sur les méthodes du céramiste. De nombreuses inclusions de gypse primaire ont été révélées par observation en microscopie et représentaient une bonne opportunité pour comparer la morphologie des inclusions avec les formes décrites en 3.3.3.

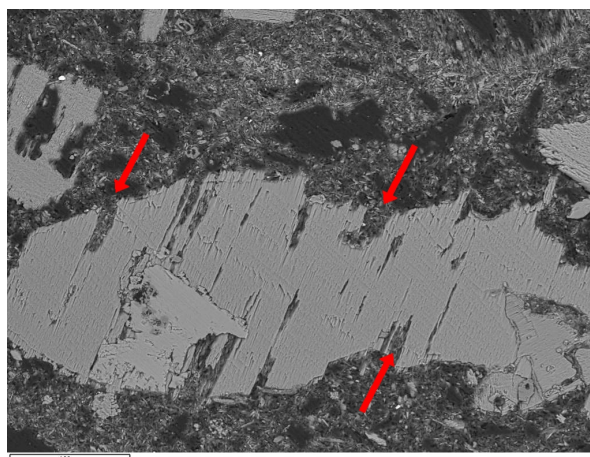


Figure 3.31 : Inclusion dans un plâtre de Bernard Palissy

Image de microscopie électronique à balayage d'une coupe d'un échantillon prélevé sur un moule de plâtre. Les irrégularités dans le contour du grain (flèches rouges sur l'image) sont les stigmates de la calcination partielle du gypse.

Image : Yvan Coquinot

Les inclusions observées en microscopie à balayage (figure 3.31) présentent un contour irrégulier similaire à ceux des noyaux de gypse résiduels observés lors de nos expériences de calcination en atmosphère humide. Le plâtre utilisé par B. Palissy pour la réalisation de ses moules n'était donc que partiellement calciné.

3.5 Conclusions

3.5.1 Principaux résultats

L'étude de la calcination en atmosphère contrôlée de monocristaux de gypse, indispensable à la compréhension des mécanismes de dés/réhydratation a été réalisée pour la première fois grâce au suivi in-situ par microtomographie de rayons X.

Les microstructures formées lors de la déshydratation du gypse sont hiérarchisées à plusieurs échelles. De grandes fractures planaires divisent l'échantillon selon le plan (010) du gypse, qui est le plan d'empilement de la structure et donc le plus faible mécaniquement. Entre les fractures macroscopiques, des domaines d'anhydrite III apparaissent avec une forme aciculaire, de quelques microns de large et quelques dizaines à centaines de microns de long dans la direction [001] du cristal de gypse d'origine qui est celle des chaînes de sulfate de calcium, préservées lors de la calcination.

Les cristaux individuels d'anhydrite III, agencés en épis pour former les domaines aciculaires, sont nettement plus petits que les tailles rapportées dans la littérature. En effet, les morphologies "en sabliers" identifiées par microscopie optique sont en fait des zones calcinées polycristallines. La différence de taille entre plâtres α et β est donc plus importante qu'on ne le croyait et explique mieux la différence de comportement entre les deux variétés microstructurales lors de la réhydratation.

Le retrait de la matière est négligeable selon [001] mais important selon [010] et [100]. Les fractures de retrait créent donc une porosité ouverte qui permet d'évacuer facilement la vapeur d'eau libérée par la calcination du gypse. Celle-ci ne ralentit donc pas la calcination du gypse monocristallin (du moins à l'échelle millimétrique), contrairement au comportement observé dans les échantillons microcristallins.

La cinétique est caractérisée par un temps d'activation correspondant à l'étape de nucléation, suivi d'une avancée linéaire de la calcination. La vitesse de calcination dépend de l'orientation des faces du cristal, puisque la structure du gypse, en plans alternés d'eau et de sulfate de calcium limite le mouvement de l'eau selon [010]. Le temps de calcination comme les vitesses sont affectés par la température et la pression partielle de vapeur d'eau, sans que l'on puisse établir la dépendance au vu de la dispersion des valeurs mesurées sur des cristaux uniques.

Enfin, la morphologie du front de réaction est elle aussi affectée par les conditions de calcination. En atmosphère sèche, le front est très régulier mais présente des dents de scie dans les échantillons calcinés à 10 hPa ou plus de vapeur d'eau. Cette morphologie, très caractéristique, peut être utilisée pour différencier les incuits des ajouts volontaires de gypse comme charge inerte dans les plâtres anciens ou dans le domaine de l'expertise de matériaux industriels.

3.5.2 Perspectives

Ces résultats soulèvent de nouvelles questions. Il serait tout d'abord pertinent de reproduire ces expériences à des pressions partielles de vapeur d'eau plus élevées puisque l'on sait que la morphologie des cristaux des produits de déshydratation change drastiquement au-delà de 400 hPa environ. Il serait aussi intéressant de refaire des calcinations en atmosphère sèche, pour

vérifier si l'on reproduit les fractures macroscopiques ouvertes que nous avons observées lors des quelques expériences effectuées dans ces conditions.

Les fractures ouvertes jouent très probablement un rôle dans la pénétration de l'eau dans les grains de plâtre lors du gâchage, mais cet aspect de la réaction n'est pas connu, et constitue une autre piste de recherche, nécessaire pour une compréhension globale du système.

L'étude des morphologies des inclusions de gypse pourrait aussi révéler des pratiques d'atelier méconnues. Nous avons vérifié la faisabilité de cette étude sur un prélèvement unique mais un corpus plus large de plâtres présentant des inclusions significatives de gypse devrait être choisi pour développer une méthodologie, en particulier en ce qui concerne la taille minimale des prélèvements pour qu'ils restent représentatifs. Il semble donc plus judicieux de commencer par des plâtres de bâtiment sur lesquels les prélèvements peuvent être plus importants.

Enfin, l'étude des microstructures à l'échelle des cristaux d'hémihydrate ou d'anhydrite par diffraction des rayons X, et leur comparaison avec les morphologies observées par microtomographie a été tentée au cours du stage d'Hortense de la Codre (2018). Les expériences n'ont pas abouti pour une raison instrumentale : la résolution du diffractomètre utilisé n'était pas suffisante et l'élargissement des pics dû aux tailles et aux contraintes dans les cristaux n'a pas pu être mesuré. Cet axe de recherche reste important et pourrait être mené grâce à une source synchrotron par exemple.

Partie III

Transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II

Chapitre 4

Étude cristallographique de la transition anhydrite III - anhydrite II

4.1 Introduction

4.1.1 Rappels bibliographiques

Les structures cristallines de l'anhydrite III et de l'anhydrite II semblent bien connues. La première, de symétrie orthorhombique, $C222$ d'après C. Bezou et al. [17], est constituée de tétraèdres sulfate et d'ions calcium alignés parallèlement à $[010]$, formant des canaux en "nids d'abeilles" (figure 4.1) ; elle présente une forte pseudo-symétrie trigonale.

La structure de l'anhydrite II, de symétrie orthorhombique ($Amma$ dans l'indexation la plus commune [6]), est formée des mêmes chaînes parallèles à $[010]$, resserrées par la résorption des cavités résiduelles de l'eau. Elle peut être comparée à la halite $NaCl$ de par sa compacité élevée et l'alternance cation-anion selon les trois axes principaux. Les paramètres de maille a et b sont en outre presque égaux. On observe ainsi une pseudo-symétrie tétragonale (figure 4.2).

Les masses volumiques drastiquement différentes des deux formes ($2,56 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'anhydrite III contre $2,96$ pour l'anhydrite II) traduisent une forte dissemblance structurale. La transition exothermique de l'anhydrite III vers l'anhydrite II est irréversible [67], sans doute parce qu'elle mène à une forme plus compacte en accord avec les critères de stabilité d'une structure iono-covalente. Les orientations relatives des cristaux avant et après la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II ont été étudiés par E.-M. Sipple et al. [59], qui conclut que les chaînes de sulfate de calcium sont préservées ; les axes $[010]$ des deux structures sont ainsi alignés.

Les mécanismes de la transition restent relativement méconnus. La cinétique lente tendant vers un équilibre entre les deux formes de l'anhydrite déplacé par la température mais dépendant de la nature α ou β du plâtre de départ a été décrite [45] mais jamais expliquée, alors même que la formation de l'anhydrite II est économiquement importante puisqu'elle change radicalement les propriétés de la poudre de plâtre.

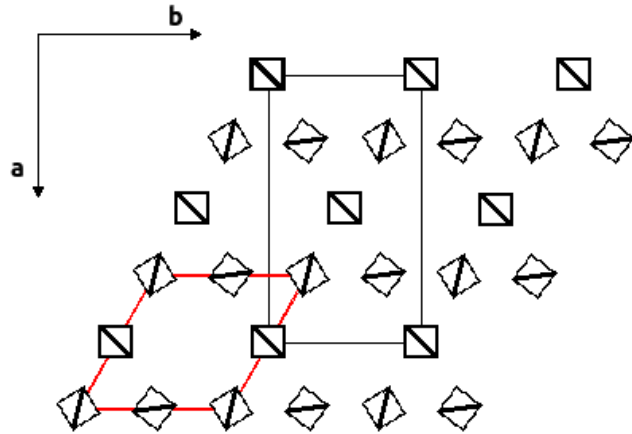


Figure 4.1 : Structure de l'anhydrite III, projetée selon [001].

La structure orthorhombique, de groupe d'espace $C222$ est constituée de chaînes de sulfate de calcium qui peuvent être décrites par leur position dans le plan (001) et par l'orientation des tétraèdres. Chaque marqueur de la figure représente une de ces chaînes, et son orientation (convention conservée dans le reste du chapitre).

La maille hexagonale en rouge est celle de la structure proposée par O.W. Flörke dans le groupe d'espace $P6_222$. [23], confusion expliquée par la pseudo-symétrie trigonale bien visible sur la projection.

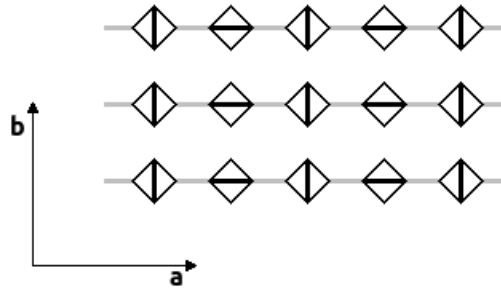


Figure 4.2 : Structure de l'anhydrite II, projetée selon [010].

Structure orthorhombique, de groupe d'espace $Amma$, et représentée dans la convention de la figure 4.1. La pseudo-symétrie tétragonale d'axe c est mise en évidence dans cette projection.

4.1.2 Problématique

La découverte, par diffraction de rayons X, de microstructures particulières dans certains échantillons d'anhydrite II nous a amenés à étudier la transition entre anhydrite III et anhydrite II.

Nous avons d'abord tenté d'expliquer les observations expérimentales (principalement l'élargissement anisotrope des pics de diffraction) par les seules morphologies des cristaux — ici des plaquettes, estimées à 300 Å d'épaisseur. Mais les modifications des paramètres de maille moyens et les élargissements de pics en réalité peu compatibles avec une microstructure en plaquettes nous ont rapidement fait abandonner cette hypothèse.

Les observations expérimentales sont en effet nettement mieux expliquées si l'on considère des

défauts d'empilements. Le principe est simple : la structure de l'anhydrite II est normalement formée de plans atomiques de forte densité empilés selon un vecteur constant d'une couche à l'autre. Ce type de structure peut subir des défauts planaires : les défauts d'empilement (altération du vecteur d'empilement qui relie deux plans) qui peuvent être expliqués par la présence de couches atomiques à la stoechiométrie anormale ou par des macles.

4.1.3 Objectifs

Nous avons tenté, en étudiant les défauts d'empilements dans l'anhydrite II, de poursuivre trois objectifs :

- caractériser ces défauts : identifier leur nature exacte (simples défauts d'empilement, macles...), quantifier leur fréquence spatiale et le vecteur d'empilement fauté ;
- déterminer les conditions de formation des défauts — qui ne sont pas triviales, puisqu'ils ne sont pas présents dans tous nos échantillons et n'ont jamais été décrits dans la littérature — et l'effet des conditions d'élaboration sur les microstructures formées ;
- sur ces bases, proposer un modèle pour expliquer les mécanismes de la formation des défauts d'empilement en accord avec la modification structurale entre anhydrite III et anhydrite II.

4.2 Méthodes

4.2.1 Observations préliminaires

L'observation en microscopie électronique à balayage montre que les cristaux d'anhydrite II obtenus par calcination d'un plâtre alpha présentent des macles ternaires larges (que l'on nommera M_t), déjà existantes dans l'anhydrite III [60]. Les domaines cristallins sont eux-mêmes finement divisés par des défauts planaires parallèles que nous avons mis en évidence (figure 4.3).

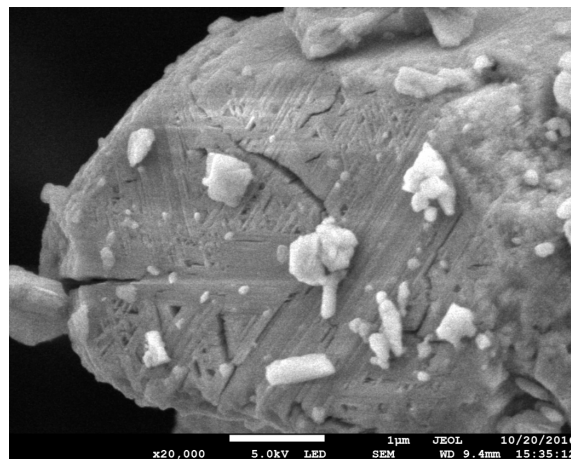


Figure 4.3 : Macles ternaires et défauts planaires.

Cristal d'anhydrite II vu en microscopie électronique à balayage. Les défauts planaires parallèles permettent de voir l'orientation des domaines cristallins et révèlent des macles à 60° .

L'étude en diffraction de rayons X montre des décalages de pics et des élargissements anisotropes (figure 4.4). Lors du recuit à 700°C de l'anhydrite II, les décalages de pics disparaissent mais

un élargissement anisotrope des pics de diffraction, bien que plus modéré, reste visible. Cet élargissement pourrait être causé par un effet de taille des cristaux ou par des contraintes.

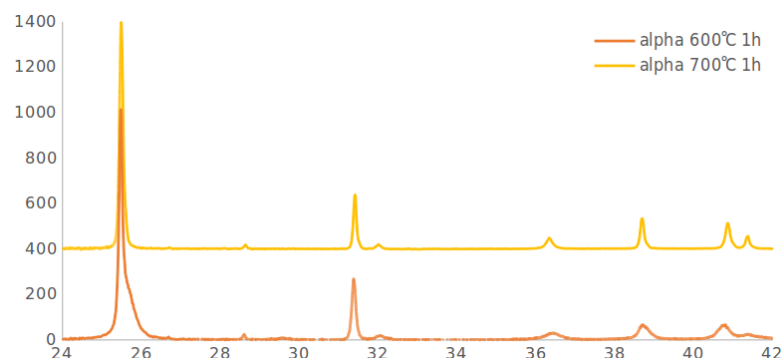


Figure 4.4 : Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes collectés sur des échantillons calcinés à différentes température montrent que les étalement de pics (visibles dans les massifs à 25-26 et 40-42 °) dus aux défauts qui disparaissent lors du recuit à 700 °C.

Les profils de pics après recuit ont été étudiés par analyse de Williamson et Hall pour tenter d'estimer la contribution des tailles de domaines et celle des contraintes et isoler la contribution des défauts dans les échantillons non recuits. Les données de diffraction ont aussi été traitées par affinement Rietveld grâce à Fullprof (pour l'analyse structurale) et par comparaison avec des simulations effectuées grâce à Faults (pour modéliser les défauts d'empilement et les éventuelles macles). La diffraction de neutrons a aussi été utilisée pour sonder la présence ou non d'eau résiduelle dans l'anhydrite grâce à la diffusion incohérente de l'hydrogène.

Les conditions de formation des défauts et leur stabilité en température ont été étudiées en comparant les diffractogrammes obtenus des échantillons calcinés dans des conditions diverses et à partir de plâtres différents.

4.2.2 Préparation des échantillons

Plâtres utilisés

Des échantillons d'anhydrite II ont été préparés en calcinant différents plâtres. Trois plâtres commerciaux d'abord : deux poudres de plâtre β et une poudre de plâtre α préparée par synthèse hydrothermale, tous fournis par Saint Gobain Recherche.

Deux autres plâtres ont été préparés au laboratoire à partir d'un même cristal de gypse et calcinés dans un même four à moufle à 300 °C. L'un d'eux a été cuit dans un creuset ouvert pour produire un plâtre β et le second dans un autoclave chargé d'un peu d'eau pour produire un plâtre α en atmosphère humide. Tous deux ont ensuite été broyés dans un mortier pour les réduire en poudre.

Paramètres de la calcination

Des échantillons ont été préparés à partir des différents plâtres en les chauffant à 500 °C pendant une heure pour les transformer entièrement en anhydrite II.

D'autres échantillons ont été préparés à partir de la poudre de plâtre α hydrothermale en les chauffant à des températures de 500 à 800 °C et de 1 à 24 h.

Tous ont été cuits dans un même four à moufle, en introduisant et sortant la poudre du four maintenu à température constante, à l'exception d'un échantillon de plâtre α hydrothermal, calciné pendant une heure à 500 °C mais avec des rampes lentes de montée et descente en température (0,2 °C/min).

4.2.3 Microscopie Électronique à Balayage

Les images de microscopie à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope Jeol à canon à émission de champ (FEG).

Les poudres observées ont été montées sur les porte-échantillons à l'aide d'un adhésif double-face conducteur et métallisées par dépôt d'un nanomètre de platine. La métallisation n'étant pas très efficace sur des poudres et l'anhydrite étant isolante, nous avons travaillé à basse tension pour limiter les effets d'accumulation de charges.

Une première campagne a été réalisée par imagerie des électrons secondaires à 5 kV, la seconde à 2 kV en mode Gentle Beam (une tension de 4 kV était appliquée sur la colonne du canon à électrons mais partiellement compensée par un potentiel de décélération de 2 kV sur l'échantillon pour réduire l'énergie des électrons incidents).

4.2.4 Diffraction

Acquisition des diffractogrammes

Trois sources de rayonnement ont été utilisées pour les études de diffraction sur poudre : rayons X de laboratoire, rayons X synchrotron et neutrons.

La diffraction de rayons X de laboratoire a été effectuée à l'IRCP sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro en configuration Bragg-Brentano muni d'un tube à anode de cuivre et d'un monochromateur Si_{111} (raie K_{α_1}).

La diffraction de rayons X synchrotron a été effectuée sur la ligne ID22 de l'ESRF à une longueur d'onde $\lambda = 0,300$ Å. L'appareil était disposé dans la configuration Debye-Scherrer et l'échantillon monté dans un capillaire.

La diffraction de neutrons a été effectuée sur la ligne D2B du Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay. L'appareil était disposé dans la configuration Debye-Scherrer et l'échantillon monté dans un tube de niobium.

Analyse de Williamson et Hall

L'analyse de Williamson & Hall [cite Williamson1953](#) permet, en étudiant les largeurs de pics de diffraction, de déterminer les contributions dues aux contraintes et aux tailles des domaines cristallins.

En traçant $\beta \cos(\theta)$ en fonction de $\sin(\theta)$ pour des pics d'une même famille (par exemple 110, 220, 330, etc, avec β la largeur et θ l'angle des pics), les courbes obtenues sont linéaires. Leur ordonnée à l'origine est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence et la pente est proportionnelle au coefficient de distorsion. En traçant les courbes correspondant aux différentes familles de pics, on peut étudier les microstructures et les contraintes anisotropes.

La fonction de résolution instrumentale a été déterminée à partir d'un enregistrement sur un témoin de LaB_6 . Les largeurs des pics ont été mesurés par affinement de profil avec la fonction fit single peak de Fullprof.

Affinement Rietveld

L'affinement Rietveld a été effectué à l'aide du logiciel Fullprof [56, 57], codé en Fortran et qui prend en entrée des paramètres structuraux (symétrie, paramètres de maille, positions atomiques...), des paramètres microstructuraux (tailles de domaines, contraintes), instrumentaux (fonction de résolution, aberrations, asymétrie instrumentale, ...) et expérimentaux (facteur d'échelle, domaine angulaire...).

Simulation des défauts d'empilement

Les données de diffraction ont été traitées à l'aide du logiciel FAULTS [21, 22]. Ce programme permet de simuler la diffraction des rayons X ou des neutrons sur des poudres de solides dont les structures comportent (ou non) des défauts d'empilement. Les diffractogrammes simulés peuvent être utilisés pour affiner des données expérimentales par la méthode de Rietveld.

Ce programme, codé en Fortran, s'inscrit dans la suite Fullprof avec laquelle il partage l'essentiel de son formalisme. Il prend en entrée des paramètres structuraux définis par des couches atomiques (paramètres de maille, positions atomiques...) et l'empilement (vecteurs d'empilement, succession des différentes couches). Les paramètres instrumentaux et microstructuraux (hors défauts d'empilement) ne sont pas aussi exhaustifs que dans Fullprof, ce qui rend difficile une analyse complète des diagrammes. On se focalisera donc sur quelques massifs de pics sensibles aux fautes d'empilement.

4.3 Résultats

4.3.1 Analyse des échantillons recuits

Analyse de Williamson & Hall

L'analyse de Williamson & Hall, effectuée sur des échantillons de plâtre alpha calcinés à 700 °C, ne prend en compte qu'une partie des pics de diffraction observés, car la quasi-égalité des paramètres de maille ($a = 7,0004(3)$ Å ; $b = 6,9926(3)$ Å) engendre des paires $hkl-khl$ fortement recouvertes lorsque h et k sont de même parité, rendant très difficile une mesure précise de largeur. Dans le cas contraire, le mode de réseau A provoque l'extinction d'une des deux composantes et permet la mesure.

Pour certains de ces pics, jugés importants comme les $h00-0h0$, on a procédé comme suit : les paramètres de maille ont été affinés lors d'une première analyse Rietveld en mode Le Bail excluant les doublets, puis fixés sur ces valeurs lors d'une seconde analyse portant sur le diffractogramme complet. L'utilisation de la fonction de profil Thompson-Cox-Hastings avec élargissement anisotrope par harmoniques sphériques a permis de modéliser les pics avec une précision satisfaisante, y compris ceux impliqués dans les paires $hkl-khl$.

L'analyse de Williamson-Hall (figure 4.5) est basée ici sur les largeurs à mi-hauteur (β), sans distinction des composantes lorentzienne et gaussienne qui aurait nécessité un diffractogramme de qualité supérieure (synchrotron). Les droites issues de réflexions d'ordres multiples d'une même famille de plans présentent des ordonnées à l'origine comprises entre -3.10^{-4} (valeur aberrante) et 3.10^{-4} , correspondant à des domaines cristallins de plus de 450 nm selon toutes les directions. Ces valeurs élevées indiquent que les tailles de domaines n'ont pas d'influence sur les profils de pics.

Par ailleurs, le graphique de Williamson-Hall révèle des pentes 4ϵ ($\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$ étant le coefficient de distorsion) très différentes selon les directions : l'élargissement affecte les pics dont les indices h et k sont non nuls, le maximum étant observé selon $[110]^*$ ($\epsilon = 12.10^{-4}$). Cependant,

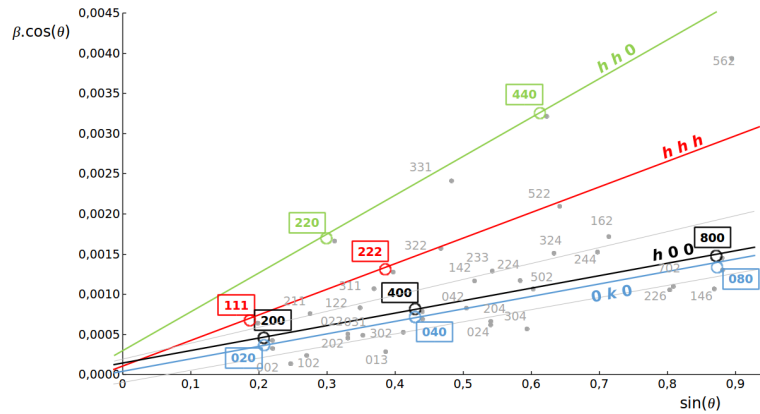


Figure 4.5 : Analyse de Williamson & Hall.

Les ordonnées à l'origine proches de zéro montrent que l'effet des tailles de domaines est négligeable. Les pentes importante selon $[110]^*$ mais faibles selon $[100]^*$ et $[010]^*$ montrent que l'élargissement n'est pas dû à des contraintes.

l'élargissement est beaucoup plus faible selon $[100]^*$ et $[010]^*$ ($\epsilon = 4.10^{-4}$ selon les deux axes), ce qui contredit l'hypothèse d'une déformation microstructurale due à des contraintes.

Structure monoclinique de l'anhydrite II

La persistance de la distorsion après un recuit à 800 °C et le profil légèrement dédoublé des pics avec h et k prédominants amènent à conclure que l'anhydrite II présente en fait une distorsion monoclinique, encore jamais observée malgré les multiples études radiocristallographiques antérieures [6].

En conservant la même orientation d'axes que pour la maille orthorhombique A_{mma} , on aboutit à deux groupes d'espaces monocliniques possibles : Aa et $A2/a$ (Cc (9) et $C2/c$ (15) dans l'orientation standard), sous-groupes du précédent. L'affinement de la structure en symétrie Aa est rendu très délicat par le fort recouvrement des pics. Le groupe $A2/a$, d'ailleurs bien plus fréquent, a donc été retenu pour l'affinement.

Les incertitudes sur les paramètres de maille issues de Fullprof ont été multipliées par 10 pour plus de réalisme. Celles sur les paramètres dépendant des intensités doivent être majorées d'un facteur 3,8 pour l'affinement orthorhombique et 2,8 pour la forme monoclinique [15]. Dans ces conditions, le déplacement des atomes d'un affinement à l'autre n'est pas significatif.

a	b	c	γ
7,0001(3)	6,9925(2)	6,2396(2)	90
7,000(1)	6,992(1)	6,240(1)	90,13(1)

Tableau 4.1 : Paramètres de maille.

En noir, paramètres affinées en A_{mma} ; en rouge, paramètres affinées en A_a^2 .

Les paramètres de maille sont très proches dans les indexations orthorhombique et monoclinique puisque γ est égal à 90,13° dans l'affinement en A_a^2 . Les positions atomiques sont aussi

très semblables à celles de la maille orthorhombique, la seule différence étant que les atomes d'oxygène adoptent une position générale au lieu de se trouver sur l'un des miroirs m .

Ca	$mm2$	$\frac{3}{4}$	0	0,3475(2)	0,41(6)
	2	$\frac{3}{4}$	0	0,3477(2)	0,78(6)
S	$mm2$	$\frac{1}{4}$	0	0,1549(3)	0,80(3)
	2	$\frac{1}{4}$	0	0,1547(3)	0,74(3)
O1	$m..$	$\frac{1}{4}$	0,1690(3)	0,0210(4)	1,50(5)
	1	0,2511(6)	0,1733(3)	0,0184(4)	1,06(5)
O2	$.m.$	-0,5811(3)	0,1690(3)	0,0210(4)	1,50(5)
	1	-0,5780(3)	0,1733(3)	0,0184(4)	1,06(5)

Tableau 4.2 : Positions atomiques.

En noir, positions affinées en A_{mm2} ; en rouge, positions affinées en A_a^2 .

Par souci de simplicité, la structure orthorhombique A_{mm2} a été utilisée pour l'étude des défauts planaires ci-après. La distorsion monoclinique est en effet très faible mais complique la modélisation dans Faults à cause des angles non-droits.

4.3.2 Caractérisation des défauts

Fréquence spatiale

La fréquence spatiale des défauts a été estimée à partir des images de microscopie électronique à balayage. Les défauts individuels sont difficiles à distinguer et à compter précisément et la mesure est donc très peu précise.

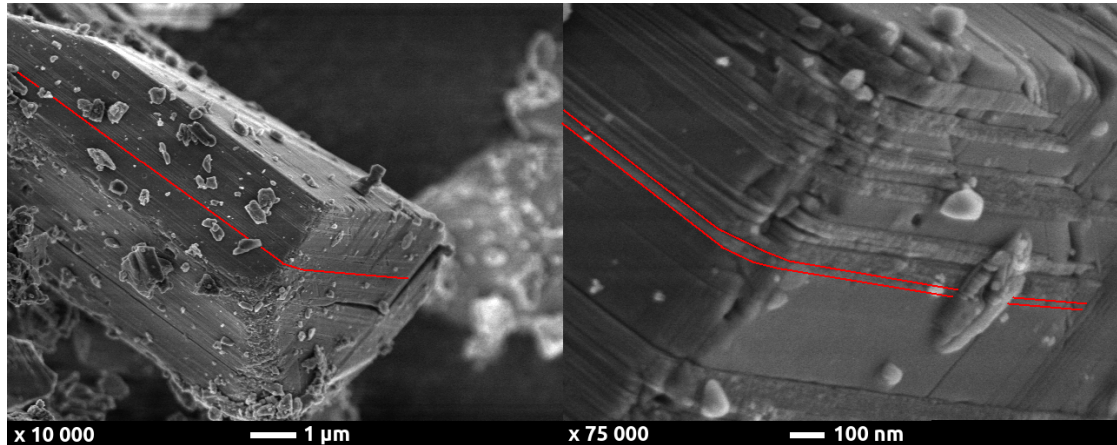


Figure 4.6 : Longueurs de cohérence.

Cristal d'anhydrite II vu en microscopie électronique à balayage. Les microstructures sont parfaitement régulières selon $[001]$ (dans l'axe du cristal prismatique) mais on remarque une légère rugosité selon $[100]$ (sur la base du prisme). Les plans de défauts sont séparés de 20-50 nm selon $[010]$.

On peut considérer au vu des images de microscopie à balayage que les défauts sont infinis dans le plan (010). On observe de légères aspérités de surface dans la direction $[100]$ (figure

4.6) mais la régularité est parfaite selon l'axe [001] (correspondant à la direction des chaînes de sulfate de calcium).

Selon la direction [010] au contraire, les plans de défauts ne sont séparés que de 20-50 nm. Sans pouvoir donner de moyenne fiable, cela correspond environ à $f_s = 1\%$ des plans d'empilement qui sont fautés (35 nm).

Vecteur d'empilement

Les défauts d'empilement sont caractérisés par un vecteur d'empilement fauté, différent du vecteur d'empilement attendu dans la structure de l'anhydrite II. Les composantes dans le plan d'empilement n'ont que peu d'effet sur la diffraction et sont difficiles à mesurer mais la composante perpendiculaire au plan affecte directement le paramètre de maille moyen b^m , qui dépend de la fréquence spatiale des défauts et de la composante b' du vecteur d'empilement fauté.

Des simulations effectuées sur Faults ont été comparées avec un diffractogramme expérimental pour estimer la valeur $b' = 0,49$ (contre $b = \frac{1}{2}$). L'incertitude est grande puisque l'estimation de b' dépend de f_s qui n'est pas connue avec précision.

Macles

La structure de l'anhydrite II est constituée de chaînes de sulfate de calcium caractérisées par leurs positions et l'orientation des tétraèdres sulfates. Les positions relatives des chaînes sont peu sujettes à variation : la structure repose en effet sur l'alternance dans les trois directions [100], [010] et [001] des ions sulfate et calcium. Il est en revanche possible que les orientations des tétraèdres ne soient pas respectées dans l'empilement de deux plans adjacents et on forme alors une macle.



Figure 4.7 : Modes de maclage envisagés.

Deux modes de maclage sont a priori permis par le réseau de l'anhydrite II. Les domaines séparés par le plan de macle (en rouge) peuvent être reliés par une rotation de 90° d'axe [001] (à gauche) ou par un miroir m dans le plan (001) (à droite).

Si l'on considère le réseau orthorhombique *Amma*, erroné mais très proche de la structure réelle de l'anhydrite, les paramètres de maille a et b quasiment identiques permettent deux modes de maclage. Les domaines de l'anhydrite II peuvent être orthogonaux par une rotation de 90° d'axe [001] ($[100] \rightarrow [010]'$, $[010] \rightarrow [100]'$, $[001] \rightarrow [001]'$) favorisée par la pseudosymétrie tétragonale. La seconde possibilité est celle de domaines cristallins reliés par un miroir m dans le plan (001) qui inverse l'orientation des tétraèdres, ce qui revient à une translation de $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ de la structure (figure 4.7).

La diffraction des rayons X ne montre pas d'élargissement ou de décalage notable des pics $h00$. Les défauts sont donc uniquement dans les plans (010) de la structure, éliminant le mode de maillage par pseudosymétrie tétragonale.

Deux simulations ont été effectuées sur Faults, l'une avec des défauts d'empilement altérant la distance interplanaire mais sans macle, l'autre avec des défauts d'empilement induisant des macles. Les tailles de domaines ont été fixées à l'infini au vu des résultats de l'analyse de Williamson et Hall faite en 4.3.1 (et en faisant l'hypothèse que les tailles ne sont pas affectées par le recuit). La comparaison avec les données de diffraction synchrotron montre que la largeur du pic 002 n'est dû qu'à la résolution instrumentale, confirmant la cohérence des cristaux sur l'axe des chaînes de sulfate de calcium.

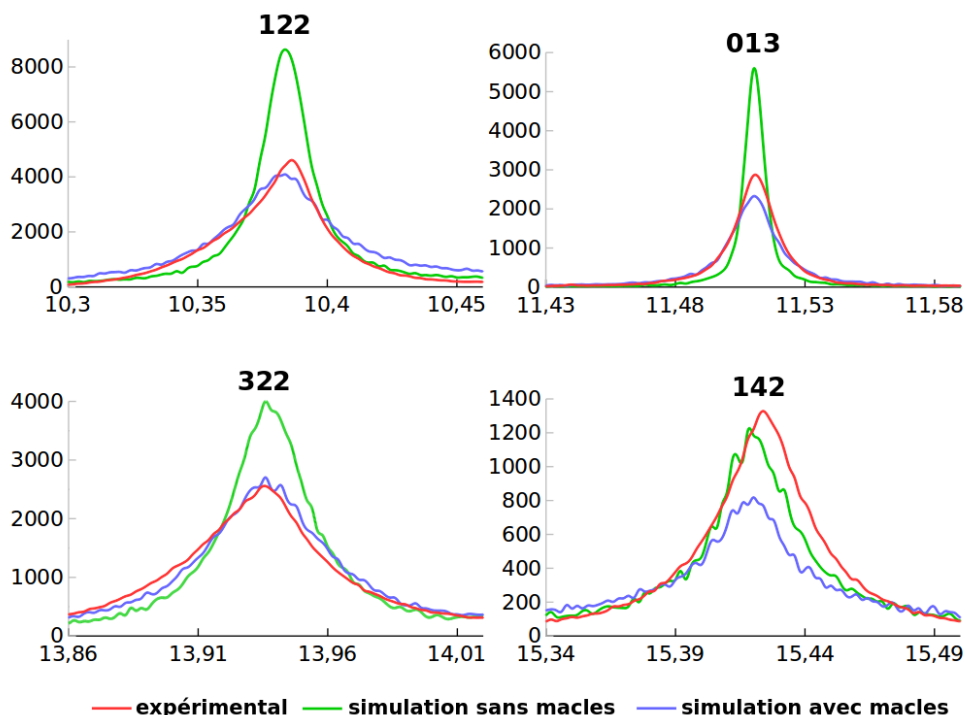


Figure 4.8 : Simulation des macles (1).

Comparaison entre données expérimentales (diffraction synchrotron) et simulations pour les pics affectés par le maillage jusqu'à $2\theta = 16$. Les simulations prenant en compte les macles décrivent mieux les données expérimentales que celles qui ne prennent en compte que des défauts d'empilement non fautés.

Tous les pics autres que les $h00$ sont élargis. L'altération de la distance interplanaire selon l'axe [010] due aux défauts d'empilement permet d'expliquer une partie des élargissements, mais les macles affectent aussi les intensités et profils de quelques pics (figure 4.8). Des deux simulations réalisées, seule celle qui prend en compte les macles permet de décrire convenablement ces pics. Les défauts d'empilement sont donc bien dus à des macles par inversion des tétraèdres.

D'autres pics sont cependant mal décrits par les simulations. Les problèmes d'intensités relatives des pics pourraient être causés par des effets d'orientation préférentielle due à la morphologie aciculaire selon [010]. Cet effet, constaté en géométrie Bragg-Brentano sur échantillon aplani s'avère aussi affecter la poudre en capillaire analysée en transmission.

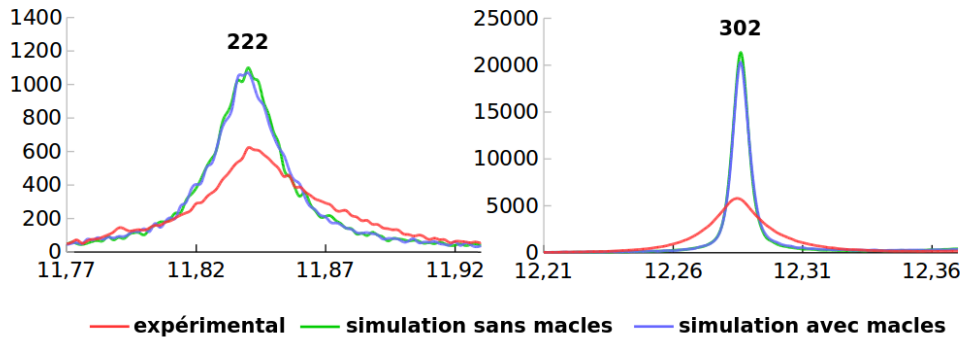


Figure 4.9 : Simulation des macles (2).

Comparaison entre données expérimentales (diffraction synchrotron) et simulations pour des pics problématiques. La simulation des macles n'explique pas certains élargissements symétriques (pic 320) et asymétriques (pic 222).

Les élargissements de pics que notre modèle n'explique pas (figure 4.9) ne peuvent pas être attribués à une mauvaise modélisation des défauts d'empilement : certains des pics affectés, comme 302, n'ont pas de composante selon b . Les élargissements symétriques peuvent être expliqués par des effets de taille de domaines (qui disparaîtraient lors du recuit à 700 °C) mais quelques pics fortement asymétriques comme le 222 pointent vers une seconde famille de macles. Il pourrait s'agir des macles ternaires M_t , rémanence de la structure de l'anhydrite III, déjà observées en microscopie électronique.

Ni les orientations préférentielles, ni le second jeu de macles M_t ne peuvent être modélisés avec Faults. De plus, les simulations reposent sur des estimations très imprécises de la fréquence spatiale des défauts et du vecteur d'empilement fauté. Une caractérisation plus fine de ces paramètres et une meilleure préparation des échantillon pour éviter d'orienter les grains peuvent être envisagés pour améliorer notre modèle, mais les macles M_t nécessiteraient d'utiliser un logiciel plus complet que Faults si une modélisation exhaustive des microstructures de l'anhydrite est souhaitée.

Eau piégée dans la structure

Il est possible que de l'eau résiduelle soit piégée dans la structure de l'anhydrite II et induise des défauts. La diffusion incohérente de l'hydrogène devrait alors être observable par diffusion de neutrons.

Le diffractogramme enregistré au LLB ($\lambda = 2.4 \text{ \AA}$, figure 4.10) montre les pics de diffraction discrets attendus pour l'anhydrite II (et ses défauts) mais aucune trace de la diffusion incohérente de l'hydrogène dans la ligne de fond. Il n'y a donc pas d'eau résiduelle en quantité significative dans l'anhydrite.

4.3.3 Conditions de formation

Conditions de calcination

Il apparaît que les défauts d'empilement ne dépendent pas des paramètres de la calcination. Un recuit les fait disparaître à une température $650 < T_R < 700 \text{ °C}$ mais aucune différence n'a

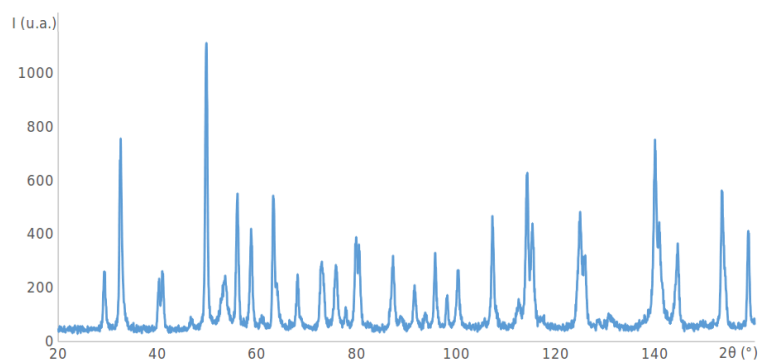


Figure 4.10 : Diffraction de neutrons.

Aucune trace de la diffusion incohérente de l'hydrogène n'est visible dans la ligne de fond.

été observée entre les échantillons calcinés aux différentes températures inférieures à T_R (figure 4.11).

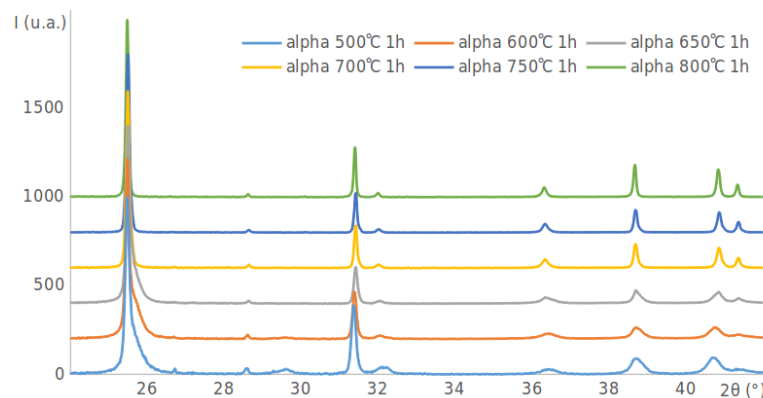


Figure 4.11 : Températures de recuit.

Les diffractogrammes collectés sur des échantillons calcinés à différentes température montrent que les étalements de pics (visibles dans les massifs à 25-26 et 40-42 °) dus aux défauts disparaissent entre 650 et 700 °C.

En dessous de T_R , les défauts sont stables et ne disparaissent pas avec un recuit plus long (figure 4.12). L'effet ne dépend donc que de la température atteinte.

Aucune différence n'est observable enfin entre les diffractogrammes collectés sur les échantillons préparés avec des rampes de montée et descente en température par rapport à ceux insérés et sortis du four à chaud (figure 4.13).

Microstructures de l'anhydrite III

Sur cinq plâtres calcinés, trois étaient des plâtres β : aucune trace des défauts d'empilement n'est visible sur les diffractogrammes (figure 4.14).

Les deux échantillons préparés à partir de plâtre alpha présentent au contraire des défauts d'empilement. Les diffractogrammes obtenus sont semblables et ne montrent pas de disparité

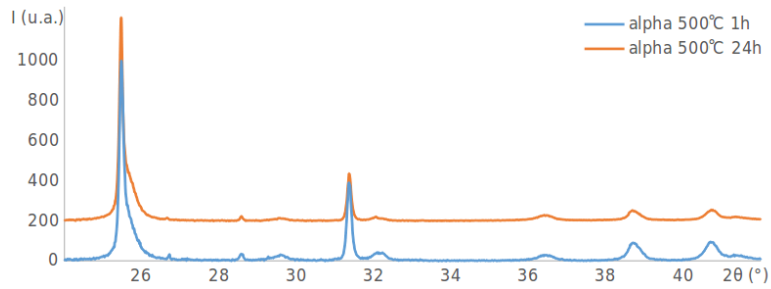


Figure 4.12 : Durée de recuit.

Les diffractogrammes collectés sur des échantillons calcinés 1 h et 24 h sont semblables. Les défauts sont donc stables en dessous de T_R .

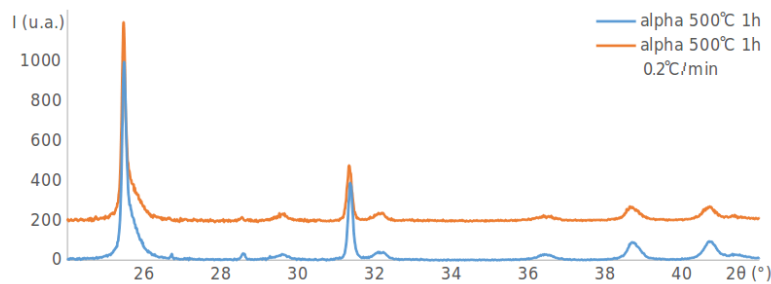


Figure 4.13 : Rampes de montée et descente en température.

Les diffractogrammes collectés sur des échantillons calcinés avec une rampe lente de montée en température ou en étant inséré et retiré à chaud ne montrent aucune différence.

dans la nature des défauts ni dans leur fréquence spatiale, et ce alors que les deux plâtres α ont été préparés par des méthodes différentes qui ne donnent pas des microstructures identiques.

Un des plâtres α (calcination par voie humide) et un des plâtres β (calcination en atmosphère sèche) ont été préparés à partir du même gypse, ce qui montre que la formation des défauts n'est pas liée à des impuretés dans la matière première.

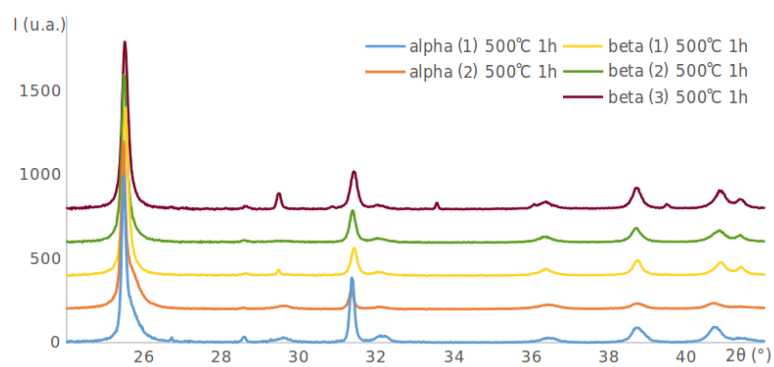


Figure 4.14 : Plâtres α et β .

Les échantillons préparés à partir de plâtres α obtenus par voie hydrothermale (1) et par calcination en atmosphère humide (2) montrent des étalements de pics (massifs à 25-26 et 40-42 °) dus aux défauts, contrairement à ceux préparés à partir de plâtres β industriels (1,3) et calciné en laboratoire (2).

4.4 Discussion

4.4.1 Structure de l'anhydrite II

La structure de l'anhydrite II que nous proposons est très proche de celles proposées dans la littérature. Il n'est pas surprenant que la distorsion monoclinique soit passée inaperçue : les levées de dégénérescence des pics de diffraction sont trop faibles pour séparer distinctement les doublets. A moins de mener une analyse rigoureuse des profils de pics, les dédoublements peuvent passer pour de simples élargissements.

La structure exacte de l'anhydrite (monoclinique ou orthorhombique) n'affecte pas les propriétés physico-chimiques du composé. Elle doit être prise en compte lors du traitement des données de diffraction, mais a ici été ignorée puisque nous n'avons pu affiner les diffractogrammes collectés sur l'anhydrite maclée.

4.4.2 Nature des défauts d'empilement

La microscopie électronique montre une régularité des microstructures de l'anhydrite II à très longue distance selon l'axe [001] de l'anhydrite III, qui confirme la conservation des chaînes de sulfate de calcium lors de la transition, déjà observée par E.-M. Sipple et al. [59].

On constate cependant que les domaines cristallins sont divisés en feuillets empilés. Ce ne sont pas des plaquettes décorréélées : l'étude en diffraction de rayons X montre que les domaines sont séparés par des défauts d'empilement qui ne peuvent pas être expliqués par des impuretés perturbant la structure de l'anhydrite II puisqu'ils disparaissent par recuit. La présence d'eau résiduelle a été envisagée mais aucune trace de diffusion par l'hydrogène n'est détectable en diffraction de neutrons. La température de recuit est de plus très élevée par rapport à la température de déshydratation de l'hémihydrate.

La comparaison des données expérimentales avec les simulations montre en outre que les défauts d'empilement ne sont pas quelconques mais résultent de macles par inversion des tétraèdres (que l'on nommera M_p pour les différencier des macles ternaires M_t). Ce modèle n'explique pas parfaitement les profils des pics mais il se peut que les macles M_t observées en microscopie électronique participent aux étalement anisotropes. La modélisation des effets combinés des deux jeux de macles n'étant pas possible avec Faults, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse.

L'orientation des macles M_p selon les plans (010) de l'anhydrite II paraît peu conforme à la pseudosymétrie $\bar{4}m2$ (selon l'axe [001] de la structure cristalline). En réalité, malgré la quasi égalité des paramètres a et b , les longueurs des liaisons $Ca - O$ proches du plan (001) sont sensiblement différentes. Il en va de même pour les forces de liaisons calculées à partir du modèle empirique de Brese et O'Keeffe [16]. La cohésion de la structure est donc nettement plus faible selon b que selon a , favorisant la formation de défauts selon la première direction.

Direction	Liaisons	Distance (Å)	Forces de liaison (u.v.)
a	$Ca - O2$ (x2)	2,342	0,73
b	$Ca - O1$ (x2)	2,456	0,53
c	$Ca - O1$ (x2)	2,585	0,38
c	$Ca - O2$ (x2)	2,531	0,44

Tableau 4.3 : Forces de liaison.

Forces de liaisons autour d'un ion Ca^{2+} calculées à partir du modèle de Brese et O'Keeffe et des positions atomiques présentées en 4.3.1

Le réarrangement de la structure au voisinage du plan de macle n'a pas pu être déterminé, mais un modèle simple est proposé dans la figure 4.15 . On voit que dans ce modèle la distance interplanaire est à peine affectée et le glissement dans le plan (010) minime ; les longueurs de liaison peuvent être conservées au prix d'une légère distorsion angulaire. Le coût énergétique des macles est donc très faible, ce qui explique qu'on puisse les retrouver avec une fréquence spatiale élevée.

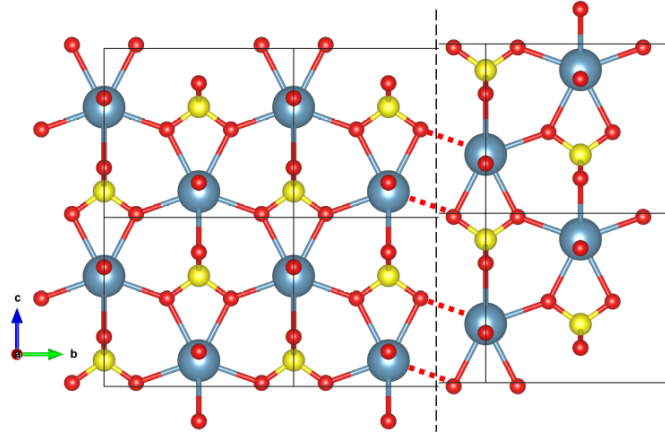


Figure 4.15 : Modes de maillage envisagés.

Les deux domaines cristallins sont reliés par les liaisons Ca – O en pointillés. Les longueurs de liaison sont conservées.

4.4.3 Transitions martensitiques et microstructures

Les microstructures telles qu'observées dans l'anhydrite II, en fines macles parallèles, ne sont pas courantes. Elles sont pourtant bien documentées dans le cas des matériaux connaissant une transformation martensitique, qui offrent une comparaison intéressante.

La transformation martensitique, qui tire son nom de la métallurgie des aciers, est une transformation du premier ordre, displacive, présentant une déformation homogène de réseau constituée principalement par un cisaillement [73, 75].

Les deux phases coexistent puisque la transition est du premier ordre et on observe donc une interface phase mère - martensite ; l'interface qui progresse avec l'avancement de la réaction peut généralement être considérée comme un plan, appelé plan d'habitat, plus ou moins déformé. Le déplacement des atomes associé à la transition, ou "shuffle", est alors faible devant la distance interatomique et les atomes ne changent pas de voisins.

Il existe des relations d'orientation entre phase mère et martensite : un plan de forte densité atomique dans l'une sera parallèle à un plan de forte densité atomique dans l'autre. Une direction de plus forte densité contenue dans ce plan de la phase mère sera aussi parallèle à une direction dense dans la phase fille. La déformation par cisaillement de la maille de la phase mère peut cependant donner plusieurs orientations de la martensite qui respectent ces conditions. Ces orientations sont nommés variantes.

4.4.4 Proposition d'un modèle de la transition anhydrite III - anhydrite II

La transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II n'est pas une transformation displacive, mais reconstructive : les atomes changent de voisins et leur déplacement est plus grand que la distance interatomique. Par son caractère exothermique, elle diffère aussi des transitions martensitiques observées notamment en métallurgie du fait que la "martensite" (forme de plus basse symétrie présentant des variantes) est la forme haute température.

Mais cette transition du premier ordre présente néanmoins de nombreux points communs avec les transitions martensitiques qui peuvent nous aider à comprendre la formation des microstructures observées.

Considérations géométriques

La comparaison des paramètres de maille de l'anhydrite III montre qu'un plan d'habitat commun aux réseaux des deux polymorphes est possible. Le plan (010) de l'anhydrite III ($b = 6,97, c = 6,30$ dans la maille hexagonale de la figure 4.1) est semblable au plan (010) de l'anhydrite II ($a = 7,00, c = 6,24$).

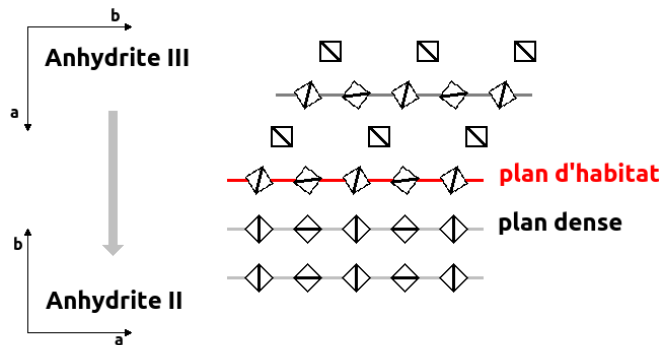


Figure 4.16 : Orientations relatives des anhydrites III (haut) et II (bas).

Les réseaux des anhydrites III et II admettent un plan d'habitat commun (en rouge) tel que les plans de forte densité atomique des deux phases (en gris) soient parallèles. Deux autres plans d'habitat à 60° sont permis par la pseudo-symétrie ternaire de l'anhydrite III.

De même, les plans de forte densité atomique des deux polymorphes sont parallèles (figure 4.16), mais trois familles de plans denses existent à cause de la pseudo-symétrie de l'anhydrite III. Il en résulte que l'anhydrite II peut prendre trois orientations (que l'on retrouve dans les macles ternaires M_t , de l'anhydrite III).

Modèle de la transformation

Nous allons ici proposer un modèle de la transformation de l'anhydrite III vers l'anhydrite II qui explique au mieux les observations expérimentales des orientations relatives des deux phases, des macles M_p et des différences entre plâtres α et β .

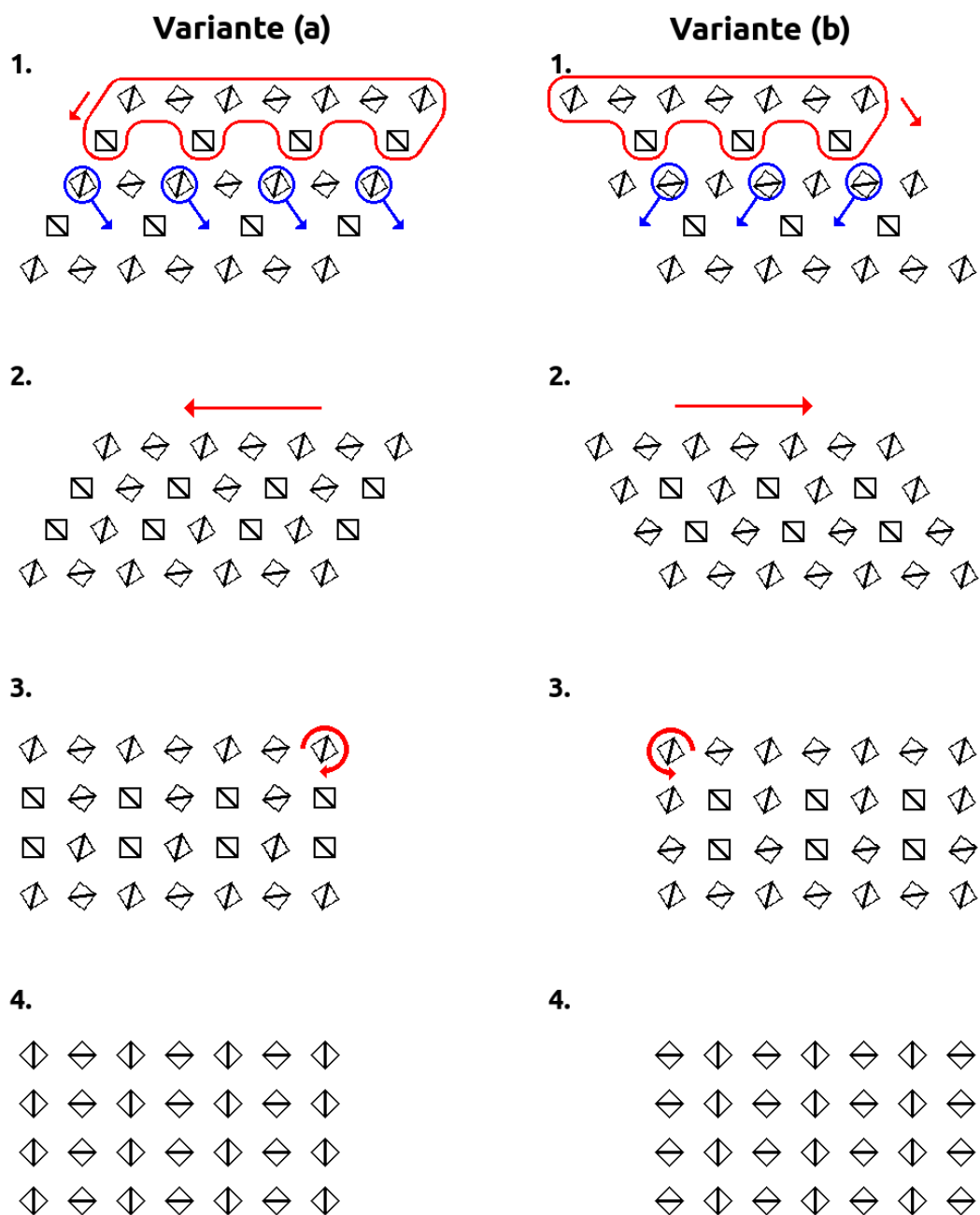


Figure 4.17 : Modèle proposé de la transition entre anhydrite III et II.

Évolution de la structure de l'anhydrite, représentée comme dans les figures 4.2 et 4.1, en trois étapes : compaction (1), cisaillement homogène (2) et shuffle (3).

La transformation est ici décomposée en trois étapes élémentaires "fictives" afin de mettre en évidence le mécanisme menant à la forme stable (figure 4.17) : tout d'abord un réarrangement des chaînes de sulfate de calcium pour former une structure compacte, puis la déformation homogène du réseau et enfin un mouvement restreint des chaînes pour obtenir la structure de l'anhydrite II. Le mouvement des chaînes de sulfate de calcium dans le plan (001) permet d'obtenir une structure compacte à partir de la structure en canaux de l'anhydrite III. Plusieurs modèles peuvent être envisagés mais le plus simple est la décomposition d'un plan dense sur deux pour occuper les canaux (les flèches rouges dans l'étape 1. de la figure 4.17), suivi d'un resserrement (en vert sur la figure).

La structure obtenue (figure 4.17 2.) subit alors une déformation du réseau principalement caractérisée par un cisaillement. Ce cisaillement peut être effectué dans deux sens, mais seul sera observé le sens de cisaillement dont le résultat s'approche le plus de la structure de l'anhydrite II, c'est à dire des plans alternés formés de chaînes qui partagent la même orientation. Les plans encadrés dans la figure sont ceux qui s'approchent le plus de cette configuration.

La structure obtenue après cisaillement (figure 4.17, 3.) ne diffère alors de l'anhydrite II que par la position en z et l'orientation des chaînes, qui sont corrigées par un mouvement à courte distance des atomes (figure 4.17, 4.), qui s'apparente au shuffle des atomes dans les transitions martensitiques.

Deux variantes sont possibles dans ce modèle (a et b de la figure 4.17), qui diffèrent dès la première étape de la transformation. Les directions des principaux alignements de chaînes (encadrés sur la figure 4.17, 2.) ne sont pas les mêmes, d'où un cisaillement du réseau en sens opposé. Enfin, lorsque les positions et orientations des chaînes coalescent vers la structure de l'anhydrite II, une inversion des tétraèdres sulfate (équivalente à un miroir m parallèle à (010)) est observée entre les deux variantes.

Coexistence des deux variantes

Deux phénomènes, observés dans les transitions martensitiques [75], permettent d'expliquer la coexistence des deux variantes, thermodynamiquement équiprobables, dans l'anhydrite II. Le premier repose sur la nucléation et la croissance, et le second sur la minimisation des déformations macroscopiques.

La croissance de l'anhydrite II est forcément rapide dans le plan de cisaillement, puisque le mouvement des chaînes est cohésif et qu'on observe des domaines cristallins infiniment étendus dans ce plan. L'anisotropie du phénomène entre les directions [100] et [010] peut surprendre si l'on considère la pseudosymétrie tétragonale, cependant les liaisons Ca-O2 assurant la cohésion selon la première direction sont plus courtes que les Ca-O1 dirigées selon la seconde (2,34 contre 2,46 Å). Il en résulte une différence de force d'interaction et donc de vitesse de croissance : rapide selon [100] et [001], peut-être plus lente selon [010].

Faisons donc l'hypothèse que la croissance selon [010] est lente par rapport à la fréquence de nucléation. Les germes se développeront d'abord rapidement dans les plans (010) avant de se rencontrer selon [010] ; les macles M_p sont inévitables puisqu'il n'y a pas de corrélation entre les variantes des différents germes.

La fréquence spatiale des macles devrait alors dépendre de deux paramètres : la densité de germes (dépendant de la vitesse de nucléation, et donc de l'histoire thermique) et la taille des cristaux d'anhydrite III (figure 4.18). Or, aucune variation de la fréquence n'a pu être observée selon la température de calcination ou la rampe de montée en température ni entre les deux plâtres α testés : ce modèle de nucléation et de croissance n'explique donc pas l'alternance des variantes.

Un second argument vient renforcer cette conclusion. La transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II est en effet exothermique et la formation d'un germe libère de la chaleur. La

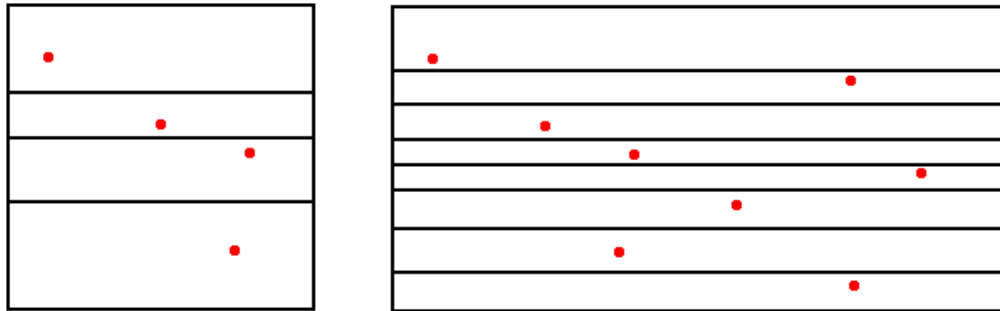


Figure 4.18 : Tailles de grains et densité des macles.

Les domaines cristallins séparés par les macles M_p sont infiniment étendus dans le plan (010). A fréquence de nucléation égale, les germes sont plus nombreux dans les grands cristaux d'anhydrite III (à droite) et la fréquence spatiale des macles est plus élevée.

croissance de celui-ci doit donc être rapide grâce à l'effet d'avalanche énergétique, tandis que la nucléation doit au contraire être peu fréquente pour expliquer la cinétique lente que l'on observe sur les échantillons en poudre.

Dans l'hypothèse où la croissance est rapide, même selon [010], les macles ne sont pas nécessairement le résultat de nucléations multiples mais de fautes se produisant facilement par pseudosymétrie. On rencontre le même phénomène lors de la solidification des métaux : plus la structure est simple (comme ici), plus elle peut commettre d'erreurs lors de son développement.

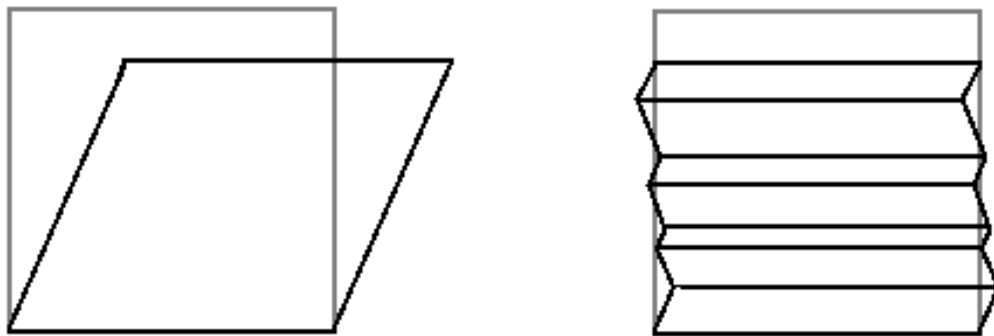


Figure 4.19 : Déformation de l'échantillon et variantes

A gauche, la déformation importante avec une variante unique, à droite la déformation minimisée par l'alternance des variantes.

Ces fautes ne se résorbent pas car leur coût énergétique est faible et elles minimisent les contraintes mécaniques. Si chaque germe se propage en feuillet puis croît (rapidement) selon l'axe [010] de l'anhydrite II, le cisaillement du réseau lors de la transition entre anhydrites III et II va

créer une déformation d'ensemble du cristal, source de contraintes mécaniques. L'alternance des variantes permet de minimiser la déformation dans le plan de cisaillement et donc les contraintes (figure 4.19).

La fréquence spatiale des macles n'est alors déterminée que par la géométrie de l'interface intrinsèque à la structure cristalline et pas par la température ou la taille des cristaux d'anhydrite III. Ce modèle est donc compatible avec les observations expérimentales.

4.4.5 Différence entre plâtres α et β

La formation des macles dans les seuls plâtres α peut par contre s'expliquer par la différence dans la taille des cristallites. Les contraintes mécaniques dues à la déformation macroscopique du cristal sont en effet plus faibles dans les petits cristaux des plâtres β et la réaction peut progresser sans créer de macles. Une taille limite des cristaux d'anhydrite III pourrait alors être déterminée.

Il est aussi possible que les macles M_t , pré-existantes dans l'anhydrite III, jouent un rôle. Si le cristal de la phase mère est pré-maclé, la déformation macroscopique d'un domaine cristallin lors du passage vers l'anhydrite II sera limitée par la résistance des domaines voisins, d'où la formation des macles M_p . Si le cristal d'anhydrite III n'est pas pré-maclé au contraire, la déformation est libre et les macles M_p se résorberont.

Il est bien établi dans la littérature que les cristaux de plâtre α (hémihydrate ou anhydrite III) préparés par voie hydrothermale sont toujours maclés [60, 64, 69], tandis que les cristaux de plâtre β préparés par calcination en atmosphère sèche (décrits dans la partie II) ne le sont pas. Les plâtres α préparés par calcination en atmosphère humide sont relativement méconnus mais leur formation ne suit pas les mêmes mécanismes que lors d'une calcination en atmosphère sèche [26]. Il est donc possible qu'ils présentent des macles comme s'ils avaient été obtenus par précipitation hydrothermale.

Cette seconde hypothèse a le mérite d'expliquer la nette discontinuité entre plâtres α et β que l'on observe dans les microstructures de l'anhydrite II. Si l'effet était dû aux tailles des cristaux, on s'attendrait au contraire à trouver des échantillons intermédiaires où certains grains d'anhydrite seulement présentent les macles M_p en raison de la dispersion des tailles de particules.

4.4.6 Une définition des plâtres α et β ?

Les plâtres α et β sont actuellement classifiés selon leur mode de production. La variété α s'obtient par précipitation hydrothermale ou calcination en atmosphère humide ; la variété β par calcination en atmosphère sèche.

Cette classification est problématique pour deux raisons : en l'absence de définition plus précise, un plâtre calciné à pression partielle de vapeur d'eau intermédiaire n'appartient à aucune catégorie ; de plus qu'il n'existe pas de critère simple pour identifier un plâtre sans connaître son origine.

Nous proposons donc les définitions suivantes :

- un plâtre α , transformé en anhydrite II par calcination à $T < 650^\circ\text{C}$, présente des macles parallèles à (010) ;
- un plâtre β , transformé en anhydrite II par calcination à $T < 650^\circ\text{C}$, présente des cristaux non maclés.

4.5 Conclusion

4.5.1 Principaux résultats

Nous avons montré tout d'abord que la structure de l'anhydrite est monoclinique ($A\frac{2}{a}$ ou Aa , avec un angle $\gamma = 90, 13^\circ$) et non orthorhombique comme rapporté dans la littérature.

Nous avons aussi montré que l'anhydrite II formée par calcination des plâtres α présente des macles M_p parallèles aux plans (010) de la structure et très fréquentes (environ 1 % des plans de forte densité atomique), qui disparaissent lors de recuits à $T \geq 700^\circ C$. Les domaines séparés par les macles ont reliés entre eux par un miroir m dans le plan (010).

La transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II partage de nombreux caractères avec les transformations martensitiques et les macles peuvent s'expliquer par la coexistence de deux variantes possibles lors de la transition. Les macles ne se résorbent qu'à haute température car leur coût énergétique est très faible et l'alternance des deux variantes minimise la déformation d'ensemble des cristaux, et donc les contraintes mécaniques.

Les plâtres β forment une anhydrite II bien cristallisée, au contraire des plâtres α . Cette dernière variété se distingue par ses cristaux qui sont plus gros et toujours maclés. Les contraintes mécaniques créées par la transformation anhydrite III - anhydrite II sont donc plus faibles dans les plâtres β , ce qui pourrait expliquer que les macles ne sont pas formées.

Enfin, la nette différence entre les anhydrites formées à partir de plâtres α et β fournit un critère simple pour classer les deux variétés microstructurales, selon l'absence ou la présence de macles après calcination en anhydrite II.

4.5.2 Perspectives

La fréquence spatiale des macles parallèles M_p , la distance interplanaire et le cisaillement dans le plan fauté n'ont pas été déterminés avec précision. Une étude plus poussée, par microscopie électronique et par diffraction de rayons X pourrait permettre de mieux les caractériser. Il faudrait en particulier étudier l'effet de la distortion monoclinique de la structure de l'anhydrite II et des macles ternaires M_t sur les profils des pics de diffraction pour pouvoir isoler la contribution des macles M_t .

Le modèle proposé pour la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II mérite d'être vérifié. Les macles parallèles M_p sont visibles par microscopie électronique à balayage. On pourrait ainsi vérifier nos hypothèses sur la nucléation et la croissance de l'anhydrite II en suivant une calcination in-situ dans un microscope environnemental.

Il reste aussi à expliquer pourquoi la transition a lieu à plus basse température dans les plâtres α que dans les plâtres β . Nous avons montré que cette transition partage de nombreuses caractéristiques avec les transformations martensitiques et le lien entre tailles de particules et température de transition est bien attesté dans celles-ci [4, 46].

L'effet de taille des particules ("particle size effect" dans les publications anglophones) explique les différences dans la température des transitions en considérant que la transition, ou non, d'un grain de rayons r n'est déterminée que par la variation d'enthalpie globale ΔG_g associée. ΔG_g est la somme de deux termes : la variation d'enthalpie volumique ΔG_V et la variation d'énergie de surface $\Delta\gamma$. Pour un grain sphérique, on a :

$$\Delta G_g(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \Delta\gamma$$

Dont on peut tirer un rayon d'équilibre $r_e = \frac{-3\Delta\gamma}{\Delta G_V}$ qui est positif si les deux contributions sont de signe opposé. En exprimant ΔG_V en fonction de l'enthalpie, de la température T et de la température d'équilibre T_e , on voit que le rayon d'équilibre dépend de la température :

$$r_e(T) = \frac{-3\Delta\gamma}{\Delta H} \frac{T_e}{(T_e - T)}$$

Cette relation est simple et une étude par calcination pourrait être réalisée sur quelques plâtres dont la distribution en taille des grains sera caractérisée afin de vérifier si ce modèle est applicable ici. L'étude, relativement simple, serait justifiée au vu de l'importance commerciale de la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II.

Partie IV

Étude de bas-reliefs florentins du XV^e siècle

Motivations et projet ESPRIT

Le plâtre est un matériau courant dans l'art et l'architecture depuis des temps reculés, mais c'est l'étude d'un corpus de bas-reliefs florentins du XV^e siècle qui a motivé la thématique patrimoniale de cette thèse. Ces œuvres d'art ont été réalisées en plâtre moulé - aussi appelé stuc dans les publications patrimoniales. Elles étaient originalement polychromées, dorées et placées dans des cadres de stuc ou de bois.

Leur étude s'inscrit dans le cadre du projet ESPRIT (Étude des Stucs Polychromés de la Renaissance Italienne), coordonné par Marc Bormand, conservateur général au Département des Sculptures du Musée du Louvre, et Anne Bouquillon, ingénieur de recherche au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Ce projet lancé conjointement en 2015 par Département des Sculptures du Musée du Louvre et le C2RMF bénéficie en outre du soutien de la fondation Patrima.

Contexte historique et artistique

Les bas-reliefs étudiés font partie d'une large production d'œuvres d'art représentant des scènes religieuses (presque exclusivement des Vierges et l'Enfant) et destinées à un usage privé, en tant que supports de dévotion, prisés dans la Florence du XV^e siècle [41]. Ces reliefs ont été réalisés sur des modèles des principaux maîtres florentins de l'époque : Lorenzo Ghiberti, Donatello, Luca della Robbia, Desiderio da Settignano, Antonio Rossellino ou encore Mino da Fiesole. Ils furent massivement produits pour répondre à la demande de larges fractions de la population et nous sont parvenus en grand nombre, préservés dans les collections publiques et privées.

Les bas-reliefs de plâtre qui nous intéressent ici furent fabriqués par moulage d'œuvres originales qui étaient, elles, créées en marbre (figure 4.20), en bronze ou en terre cuite [31, 54]. Certains modèles sont en effet connus à la fois par une sculpture dans une de ces matières nobles et par leurs exemplaires de plâtre. D'autres ne sont connus que par les moulages, sans que l'on sache si la sculpture originale a disparu ou si elle n'a jamais existé.

Cette production en série a aussi été pratiquée dans une moindre mesure avec la terre cuite déjà mentionnée (figure 4.21), ainsi qu'avec le papier mâché (cartapasta). Elle répondait à un besoin de reproduire ces reliefs à grande échelle. Les moulages de plâtre, les plus nombreux, sont représentés par plus de 70 objets catalogués dans les collections publiques françaises. En dépit de leur production en série, les reliefs présentent des variations au sein d'un même type. Ils diffèrent par leur polychromie plus ou moins recherchée mais aussi par des détails du modelé, par exemple dans le fond ou dans les vêtements des personnages, suggérant qu'ils pouvaient être personnalisés pour répondre aux demandes des clients.

Ces bas-reliefs ont pu être réalisés directement dans les ateliers des sculpteurs, mais il est aussi possible que les modèles originaux aient été fournis à des ateliers de moulage et leur polychromie confiée à des spécialistes. Neri di Bicci, peintre et auteur d'un journal détaillant ses travaux,



Figure 4.20 : Deux exemples de la Madone des Pazzi.

A gauche : sculpture originale en marbre, conservée au Bode Museum de Berlin. Image : Wikimedia Commons

A droite : plâtre polychrome, conservé au Musée des Beaux-Arts de Strasbourg et étudié ici (Inv. 242). Image : Jean-Yves Lacôte / C2RMF

a ainsi mis en couleur de nombreuses Madones de plâtre. Son journal ne cite que le nom de Desiderio da Settignano mais il est probable que lui-même ou ses confrères aient collaboré avec d'autres sculpteurs.

Les artistes qui ont fourni les modèles sont tous des sculpteurs florentins, mais qui furent aussi actifs dans d'autres cités italiennes (Rome, Padoue, Sienne pour Donatello ; Forli, Ferrare, Naples pour A. Rossellino... [80]). Les bas-reliefs de plâtre que nous étudions sont pour la plupart attribués à leurs périodes florentines, sur la base de la répartition des exemplaires connus ou de la provenance établie des modèles originaux : la Madone des Pazzi (fig 4.20) est ainsi nommée d'après ses commanditaires, la famille Pazzi de Florence. Des modèles représentés dans notre corpus, seul celui la Nativité (fig 4.21, attribué à Donatello en collaboration avec B. Bellano) est supposé avoir été produit en Italie du Nord, probablement pendant la période padouane de l'artiste [74].

Imitations et copies

Les bas-reliefs, de par leur large distribution, ont eu une influence considérable dans le reste de l'Italie et il est possible qu'ils aient fait l'objet d'imitations contemporaines ou postérieures. Certains modèles, comme la Vierge et l'Enfant, type de Saint Pétersbourg (d'après A. Rossellino), présentent des variantes qui se distinguent par la composition mais aussi par le style, ce qui suggère que le modèle a été produit par différents ateliers plus ou moins liés à l'artiste [70]. L'intérêt qu'ils ont suscité au XIX^e siècle amène aussi les historiens de l'art à soupçonner que des



Figure 4.21 : Deux compositions de la Nativité, d'après un modèle attribué à Donatello et B. Bellano.

À gauche : terre cuite polychromée, conservée au Cloître de San Nicolo à Prato. Image : Wikimedia Commons

À droite : plâtre polychromé, conservé au Musée du Louvre et étudié ici (R.F. 1191). Image : Anne Maigret / C2RMF

Ces deux œuvres réalisées sur un même type et aux mêmes dimensions montrent néanmoins des variations dans le traitement de Joseph, des animaux et des vêtements des personnages.

faux ont été produits pour satisfaire la demande des collectionneurs privés et publics [31, 78]. Si ces copies existent, il est impossible à l'heure actuelle de les identifier par le matériau du support. Il n'existe en effet aucune méthode de datation absolue pour le plâtre, à la différence des céramiques (thermoluminescence) ou des matériaux organiques (datation au carbone 14) par exemple.

Axes de recherche du projet ESPRIT

Les objectifs du projet sont d'identifier et de caractériser les matériaux constitutifs des bas-reliefs en plâtre du XV^e siècle florentin, pour déterminer l'origine de la matière première et les techniques de production. L'objectif final est d'améliorer notre connaissance de l'histoire de cette production et surtout de trouver des critères d'identification des œuvres originales et des éventuelles copies ou imitations postérieures.

Outre le travail présenté ici, un doctorat, un post-doctorat et plusieurs stages ont été menés dans le cadre du projet ESPRIT. Nous citerons dans ce chapitre :

- le doctorat de Gianluca Gariani, portant sur la caractérisation géochimique du plâtre des bas-reliefs (*Unravelling materials, provenance, and serial manufacturing of the "Madonne di gesso": a first technical study on stucco devotional reliefs from Italian Renaissance Masters*, en cours) ;
- le post-doctorat d'Amra Aksamija, portant sur l'identification des additifs organiques (*Mise au point d'un protocole d'extraction et de caractérisation de la matière organique contenue dans les stucs*, 2015-2016) ;

– le stage de Séverine Guillet, étudiante en histoire de l’art (*Les reliefs en stuc polychromé de la Vierge et l’Enfant par Antonio Rossellino et son atelier*, 2017).

Pistes d’études des microstructures

Morphologies des cristaux de gypse

Il a été envisagé dans un premier temps d’étudier les morphologies des cristaux de gypse formés lors du gâchage du plâtre. Celles-ci sont en effet fortement affectées par les additifs — organiques ou inorganiques — présents dans l’eau de gâchage.

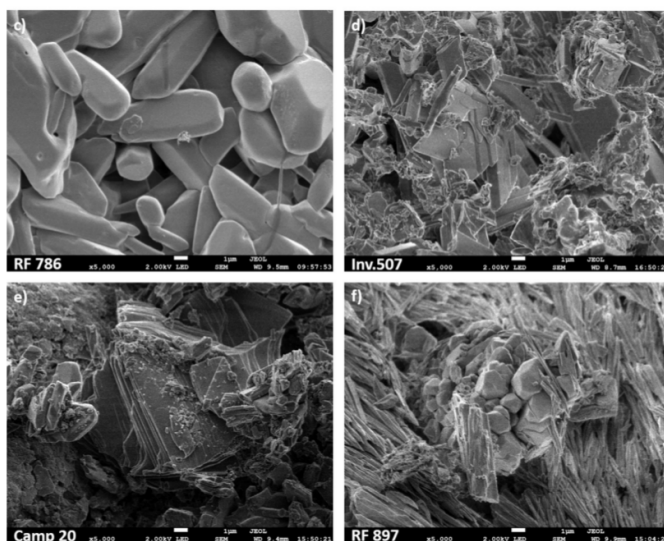


Figure 4.22 : Morphologie des cristaux de gypse, observée dans les prélèvements sur œuvres. *Les cristaux de gypse présentent des morphologies variables. Ils peuvent prendre la forme de plaquettes (images d, e), d’aiguilles (f) ou de polyèdres plus ramassés (c, f), tandis que leur taille varie de quelques dizaines de nanomètres (e) à quelques microns (c). Des cristaux qui diffèrent par leur tailles et leur formes sont présents dans les mêmes prélèvements, compliquant les comparaisons entre ceux-ci.*

Reproduit d’après G. Gariani et al. [29].

Une grande variété de morphologies a été observée dans les stucs dans les travaux de Gianluca Gariani (figure 4.22 et [29]). Il paraît intéressant de relier ces morphologies observées sur les prélèvements aux additifs organiques identifiés dans les bas-reliefs florentins par les travaux d’Amra Aksamija [5] : il s’agit de différents produits végétaux et animaux tels que la gélatine, la cire et les huiles, résines et gommes végétales.

Dans le projet de recherche envisagé, l’effet des additifs organiques sur les morphologies des cristaux devait être étudié sur des échantillons de récréation. La microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X combinée à l’affinement Rietveld ont été proposées pour mener à bien cette étude. Ces techniques disponibles à l’IRCP et au C2RMF permettent en effet de sonder la taille et la forme de cristaux aux échelles submicroniques.

Mais l’étude plus approfondie des morphologies de cristaux, menée par G. Gariani, a montré que la variabilité était observée même au sein d’un prélèvement millimétrique. Il semble donc que

des facteurs extrêmement localisés peuvent affecter la forme des cristaux de gypse qui croissent lors de la prise du plâtre.

De plus, l'analyse des registres du chantier de la cathédrale de Florence, présentée dans le chapitre suivant, a montré que les additifs identifiés par A. Aksamija, bien attestés dans les sources, n'étaient appliqués qu'après la prise du plâtre afin d'en modifier l'aspect, notamment pour imiter le brillant et la translucidité du marbre. Ils ne pouvaient ainsi pas affecter la croissance des cristaux de gypse secondaire. Cette piste de recherche a donc été abandonnée.

Volume et morphologie des pores

Puisque l'étude des morphologies des cristaux n'était pas permise, nous nous sommes penchés sur l'étude de la porosité.

Le plâtre est en effet un matériaux poreux : ses microstructures peuvent donc être considérées sous l'angle des cristaux, mais aussi sous celui des pores, qui existent à plusieurs échelles allant du nanomètre au millimètre. Leur volume et leur morphologie sont des indicateurs qui nous renseignent sur la matière première et les processus d'élaboration du plâtre.

Leur caractérisation, qui s'est avérée fructueuse, est présentée dans les chapitres 6 et 7.

Chapitre 5

Étude des archives de l'Œuvre de Santa Maria del Fiore

5.1 Introduction

5.1.1 Problématique

Une piste de recherche, envisagée pour l'étude des bas-reliefs florentins du XV^e siècle, est de relier les morphologies des cristaux de gypse secondaire, étudiés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage, aux additifs organiques employés lors du gâchage du plâtre.

Ceux-ci ont été étudiés par Amra Aksamija au cours d'un post-doctorat intitulé *Mise au point d'un protocole d'extraction et de caractérisation de la matière organique contenue dans les stucs*.

Un protocole d'extraction et d'analyse par spectroscopie infrarouge a été développé et a révélé la présence de protéines (caséine ou plus probablement gélatine) dans tous les prélèvements, parfois associées à une résine végétale, à de la cire d'abeille ou à une huile siccativante.

L'étude du lien entre additifs et microstructure, par comparaison avec des échantillons de recréation, permettrait d'observer indirectement la présence d'additifs qui peuvent avoir été altérés par le passage du temps ou être présents dans des proportions trop faibles pour être détectés.

La première étape est bien sûr d'identifier plus précisément les substances employées, en comparant les résultats de l'analyse spectroscopique avec les sources textuelles du XV^e siècle traitant de la production de bas-reliefs en stucs.

5.1.2 Sources étudiées

Traités

Deux ouvrages du XV^e siècle traitent du moulage de reliefs en plâtre et pourraient décrire des méthodes employées à Florence : le *Libro dell'arte*, de Cennino Cennini [72] et le *De re ædificatoria*, de Leon Battista Alberti [71].

Le *Libro dell'arte*, écrit vers 1400 par un peintre florentin exerçant à Padoue, est un traité de peinture qui contient quelques passages sur la sculpture. Les derniers chapitres décrivent des méthodes pour réaliser des moulages, mais il s'agit de réaliser des moules de fonderie ou des empreintes, et non des bas-reliefs ; il n'y a en outre aucune mention d'ingrédients organiques (ou inorganiques) ajoutés au plâtre.

Le *De re aedificatoria*, écrit vers 1450 par un artiste, architecte et humaniste d'origine florentine, est un traité d'architecture. Le chapitre IX du livre VI détaille la manière de réaliser des enduits, des moulages de haut- ou bas-reliefs en plâtre et en chaux. Il indique divers ingrédients et la manière selon laquelle ils peuvent être ajoutés au liant.

Archives de l'Œuvre de la cathédrale

Outre les traités ci-dessus, souvent cités dans la littérature scientifique sur les plâtres anciens, une troisième source historique pouvant apporter un éclairage sur la production des bas-reliefs florentins a été identifiée : les archives de l'Œuvre de la cathédrale Santa Maria Del Fiore. Cette institution créée en 1296 pour superviser la construction, puis l'entretien, de la cathédrale de Florence a accumulé de nombreux documents, lettres et registres, dont certains du XV^e siècle.

Ceux qui nous intéressent ici sont principalement des registres de dépenses courantes, écrits en langue vulgaire mais qui existent parfois aussi dans une copie latine. Les notes sont très brèves mais indiquent les montants engagés, la nature des achats et surtout leur destination et permettent d'identifier les ingrédients employés dans la fabrication des stucs.

Comme le traité de L.B. Alberti, les archives de l'Œuvre ne nous renseignent que sur les stucs architecturaux, et non sur les bas-reliefs moulés que nous étudions. Cependant, contrairement aux traités qui peuvent décrire des pratiques en cours dans d'autres villes, ou être tirés de sources plus anciennes, les archives de l'Œuvre permettent d'étudier des techniques que l'on peut attribuer avec certitude à la Florence du début du XV^e siècle.

Les archives de la période 1417-1436, correspondant aux dates de la construction de la célèbre coupole de la cathédrale par Filippo Brunelleschi, ont été numérisées, transcrites et mises en ligne sur le site internet de l'Œuvre (<https://operaduomo.firenze.it/archivio>) où elles sont librement accessibles.

5.1.3 Objectifs

Le but de notre étude documentaire est de déterminer quels ingrédients étaient ajoutés au plâtre lors du gâchage, et peut se décomposer en deux objectifs :

- identifier les ingrédients cités dans les archives de l'Œuvre de la cathédrale ;
- comparer ces ingrédients avec les additifs identifiés par Amra Aksamija et avec le traité de L.B. Alberti pour tenter de déterminer précisément quels ingrédients étaient employés dans la production des stucs, et s'ils étaient ajoutés lors du gâchage.

5.2 Méthodes

Les registres des chantiers supervisés par l'Œuvre de la cathédrale indiquent souvent la destination des achats. Nous avons cherché dans les archives les notes de dépenses se rapportant au plâtre et au stuc.

Ce travail a été facilité par la possibilité d'effectuer des recherches par mots-clefs, dont les résultats ont ensuite été triés pour ne retenir que ceux qui mentionnent l'achat de possibles additifs.

5.2.1 Gypse et stuc

Il n'existe pas dans la langue italienne du XV^e siècle de mot équivalent de notre "plâtre", c'est-à-dire un liant préparé à base de gypse, calciné, broyé et gâché avec de l'eau, qui est couvert par deux termes : *stuc* et *gypse*, qui posent tous deux problème.

En effet, le "gypse" (*gesso* en langue vulgaire ou *gypsum* en latin) désigne un matériau. Il peut s'agir du gypse à proprement parler mais aussi du plâtre : L.B. Alberti parle ainsi de "gypse gâché" (*gyppo madente*).

Au contraire, le "stuc" (*stucco*, *stucho*, *istucho* et de nombreuses autres variantes orthographiques) note une application : les bas-reliefs architecturaux. Les occurrences du terme dans les archives de l'Œuvre sont ainsi généralement des variations autour de "pour faire du stuc" (*per fare stucco*, *per fare stucho*, *per istucho*), et parfois même des formes verbales (*per stucchare*, *stucchando*). Malheureusement, aucune note n'indique si ces stucs ont été réalisés à base de chaux ou à base de plâtre.

A défaut de pouvoir déterminer dans quel cas ces termes se rapportent au plâtre à proprement parler, toutes les occurrences de ces deux mots ont été étudiées.

5.3 Résultats

5.3.1 Notes de dépenses retenues

Quatre notes de dépenses indiquant des ingrédients achetés pour réaliser des stucs ont été trouvées ; l'une d'elle mentionne explicitement la réalisation de stuc polychromé, tandis qu'une cinquième note cite le plâtre (*gessi*).

Note du 14 février 1418-1419

... pour du charbon pris pour faire des stucs noirs

Jachopo d'Ugholino deto l'Alodola de' dare a di 18 di febraio soldi quatro p. per charbone preso per fare stucho nero

Note du 16 octobre 1419

... pour six onces de noir broyé et pour six onces de mastic et pour une once de cinabre et pour une once de blanc de plomb et pour deux onces de cire blanche, le tout pour faire des stucs de plusieurs couleurs

E a di 16 d'otobre soldi 25 denari 1 p. ebe Paolo di ser Giovanni speciale per queste chose chome apreso dirò: per once 6 di nero macinato e per once 6 di mastricie e per once una di cinabro e per once una di biacha e per once 2 di ciera bianca, in tutto per fare stucho di più cholori

Note du 23 juillet 1421

... pour de l'étope pour les plâtres

A di 23 di luglio soldi 2, portò e' deto per istoppa per gessi

Note du 13 juillet 1425

... pour de l'étope et du fromage qu'on a acheté pour faire du stuc...

E de' dare a di detto soldi cinque p., sono per stopa e chacio si chonperò per fare stucho per 'descho nuovo si fe' per l'Opera, portò Ghino lingniaiuolo

Note du 24 mai 1436

... pour acheter deux setiers de graines de lin pour faire des stucs pour enduire les coupoles de l'Œuvre

E a di detto lire due soldi quattro p. per lui a Martino di Nanni per conperare staia due di linserme per fare stucco per stuchare le chupole de l'Opera

5.3.2 Bilan des additifs employés dans les chantiers de l'Œuvre

Les ingrédients employés dans la fabrication des stucs par les ouvriers des chantiers de l'Œuvre de la cathédrale se divisent en trois catégories. Les pigments d'abord : la note du 16/10/1419 cite le blanc de plomb, le cinabre et un noir non identifié, tandis que celle du 14/02/1418-1419 indique l'usage de charbon pour colorer le stuc en noir.

Les additifs organiques, tels qu'étudiés par A. Aksamija sont bien représentés : le mastic et la cire d'abeille sont mentionnés dans la note du 16/10/1419, ainsi que l'huile de lin (indirectement, sous forme de graines de lin, dans la note du 24/05/1436) et la caséine (de même, sous forme de fromage, dans la note du 13/07/1425).

L'étope enfin est mentionnée deux fois, en rapport avec le stuc (note du 13/07/1425) et le plâtre (note du 23/07/1421).

5.4 Discussion

L'usage de pigments, dès lors que l'on souhaite réaliser des stucs polychromes, est évident, tandis que l'inclusion d'étope dans le plâtre et les stucs, mentionnée dans les registres de l'Œuvre, est bien attestée chez L.B. Alberti qui le recommande pour éviter la fissuration des enduits lors du séchage en été :

Quand tu dois appliquer un enduit par une forte chaleur, ou dans un lieu brûlant, broie et coupe en tout petits morceaux de vieux cordages, et mélange-les à la pâte.

Quando per caniculam, aut loco aestuoso inducturus sis, tundito, & minutissime con- cido rudentes vetustos, & pulti comisceto

Cette pratique semble avoir été mise en œuvre lors de la réalisation des bas-reliefs de plâtre puisque des fibres végétales ont pu être observées à la loupe dans quelques prélèvements.

L'emploi de cire, de mastic et d'huile de lin est aussi décrit dans le *De re ædificatoria* qui propose une recette originale. Ces trois ingrédients sont mêlés et appliqués à la surface des enduits et des moulages (il peut s'agir, d'après l'auteur, de sculptures en bas-relief aussi bien qu'en haut-relief), et la surface est ensuite chauffée pour faire entrer le mélange fondu par capillarité. En emplissant la porosité du gypse on obtient un aspect translucide qui imite le marbre.

La dernière couche, en liant pur et soigneusement frottée aura la brillance d'un miroir, et si, une fois qu'elle aura séché à cœur, tu l'enduis de cire, de mastic et d'un peu d'huile fondus ensemble, et que tu chauffes la paroi ainsi ointe avec du charbon ardent dans un bassin en métal, afin qu'elle absorbe l'onguent, elle surpassera l'éclat des enduits faits de poussière de marbre. [...] Les moulages sont tirés des sculptures grâce à du plâtre gâché versé par dessus. Oints, une fois secs, de l'onguent dont nous avons parlé, ils imiteront l'apparence du marbre.

Ultima cutis in puro albario diligenter perfricata splendorem dabit speculi, eandemque factam penitus siccam si unxeris cæra, & mastice, modicoque oleo unam colliquefactis,

Et sic unctum parietem carbone ignito ex pelui concalefeceris, ut unguenta combibat, vincet marmorata nitore. [...] Sigilla ex sculpturis haurientur gypso madente superfuso. Ea quidem cum aruerint, quo diximus unguento peruncta, cutem marmoris imitabuntur.

Il est intéressant de noter que la note du 16/10/1419 semble montrer que ce traitement de surface était appliqué sur des stucs polychromes, et peut-être sur les bas-reliefs moulés que nous étudions. On comprend alors la présence d'huile siccative (l'huile de lin), de cire d'abeille et de résine végétale (le mastic) dans quelques-uns des échantillons analysés par A. Aksamija, prélevés au dos des bas-reliefs. Ces ingrédients n'ont été détectés que dans quelques prélèvements et n'y sont pas associés. Mais si le mélange était appliqué sur la face avant des moulages, et malgré sa pénétration par capillarité à travers la porosité du gypse, sa présence à l'arrière doit être sporadique.

Le dernier ingrédient identifié dans les archives de l'Œuvre est la caséine. La présence de protéines animales a été mise en évidence par A. Aksamija, mais les spectres mesurés correspondent plutôt à la gélatine, ce qui a été confirmé par analyse protéomique.

Ni la caséine ni la gélatine ne sont mentionnées par L.B. Alberti. Les registres de l'Œuvre peuvent en revanche apporter un éclairage. En effet, de nombreuses notes de dépenses montrent que la caséine et le gypse étaient mélangés pour faire du mastic, qui a pu, à l'occasion, être employé pour boucher des trous ou colmater des fissures dans les stucs.

L'usage systématique de la gélatine, absente de nos sources qui concernent les stucs architecturaux, pourrait être spécifique aux bas-reliefs que nous étudions. Ceux-ci présentent la particularité d'avoir un revers exposé aux éléments puisqu'il n'est pas solidaire d'un mur. La gélatine pourrait avoir été ajoutée à la pâte pour protéger le plâtre de l'humidité.

5.5 Conclusion

Les additifs organiques, détectés par A. Aksamija dans les échantillons prélevés sur les bas-reliefs, grâce à la spectroscopie infrarouge, ont pu être en partie reliés à des ingrédients précis cités à la fois dans les archives de l'Œuvre de Santa Maria del Fiore et dans le *De re ædificatoria* de L.B. Alberti. Le mastic, la cire d'abeille et l'huile de lin étaient utilisés, ainsi que l'étoupe pilée qui servait à renforcer le plâtre.

Cependant, le mastic, la cire et l'huile n'étaient pas ajoutés lors du gâchage du plâtre mais après la prise, sous la forme d'un traitement de surface visant à imiter l'aspect du marbre. Ils n'ont donc pas d'influence sur la morphologie des cristaux de plâtre.

Seule la colle animale, peut-être de la caséine (utilisée sur les chantiers) mais plus probablement de la gélatine (d'après l'analyse spectroscopique et protéomique) a pu être ajoutée à la pâte de plâtre.

L'intérêt présenté par l'étude du lien entre additifs organiques et morphologie des cristaux de gypse semble donc limité dans le cas des bas-reliefs florentins du XV^e siècle. Cet axe de recherche a donc été abandonné.

Chapitre 6

Développement d'une méthodologie d'analyse de la porosité

6.1 Introduction

6.1.1 Étude bibliographique

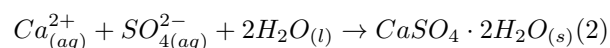
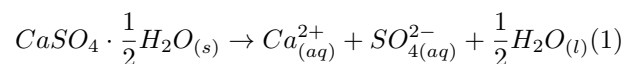
Réhydratation du plâtre

La poudre de plâtre réactive est principalement composée d'hémihydrate ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$), mais d'autres phases peuvent résulter de la calcination du gypse ou des conditions de stockage de la poudre.

L'anhydrite III, $\gamma-CaSO_4$ peut être formée lors d'une calcination en atmosphère sèche ou à haute température [49]. À plus haute température encore, l'anhydrite III se transforme en anhydrite II ($\gamma-CaSO_4$) [34]. Enfin, en cas d'exposition à une atmosphère humide l'hémihydrate peut se transformer en $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ légèrement plus hydraté [60].

L'anhydrite II, insoluble, est une charge inerte dans le plâtre : sa formation lors d'une calcination est donc généralement indésirable et sa présence dans la poudre de plâtre limitée à de faibles pollutions. L'anhydrite III et le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ ont au contraire des propriétés chimiques identiques à celles de l'hémihydrate. De plus, leur formation a lieu dans des conditions usuelles de production du plâtre. Ce sont cependant des phases instables dans les conditions ambiantes de température et de pression de vapeur d'eau, qui provoquent leur transformation rapide en hémihydrate [69].

Il est donc raisonnable de considérer que la poudre de plâtre réactive est monophasée. La réaction est alors la suivante :



Cette réaction est communément appelée la "prise" du plâtre. Le terme de "réhydratation", bien que courant, est abusif. La réaction a en fait lieu via une solution (contrairement à la déshydratation où une partie de l'eau est retirée d'une phase solide), formée par la dissolution de l'hémihydrate (1). La précipitation du gypse a ensuite lieu à partir des ions dissous et d'une partie de l'eau de gâchage (2).

Réactions en deux étapes et porosité

La prise du plâtre est une réaction en deux temps. La dissolution des grains d'hémihydrate est rapidement stoppée par la saturation de la solution, tandis que des germes de gypse apparaissent au cours d'une période d'activation de plusieurs minutes. Dans un second temps, une fois que les germes de gypse sont assez nombreux, la croissance de ces derniers devient plus importante que la nucléation [35].

La croissance du gypse appauvrit en effet la solution, ce qui arrête la nucléation et permet la dissolution des grains d'hémihydrate jusqu'à leur dissolution complète. La solution est alors rapidement épuisée et la réaction s'arrête. Seule une petite partie de l'eau de gâchage a été absorbée par la réaction. Toute l'eau en excès après la prise disparaît lors du séchage du plâtre en laissant des pores dont le volume et les morphologies sont des témoins importants des microstructures du réactif et des conditions de gâchage.

Le volume total de pores, égal au volume d'eau en excès après la prise, dépend des proportions relatives d'eau et d'hémihydrate mélangés pour préparer le plâtre. Ces proportions sont définies par le taux de gâchage, égal au rapport massique entre eau et hémihydrate (i.e. $TG = \frac{M_E}{M_H}$).

La porosité obtenue existe à plusieurs échelles : les interstices entre cristaux de gypse sont nommés micropores dans la classification proposée par J. Adrien et al. [3], en raison de leur taille inférieure à 10 μm . Des bulles d'airs ou macropores (de quelques dizaines de microns à plusieurs millimètres de diamètre), peuvent aussi être piégées, même si elles n'étaient pas ajoutées volontairement dans les plâtres anciens.

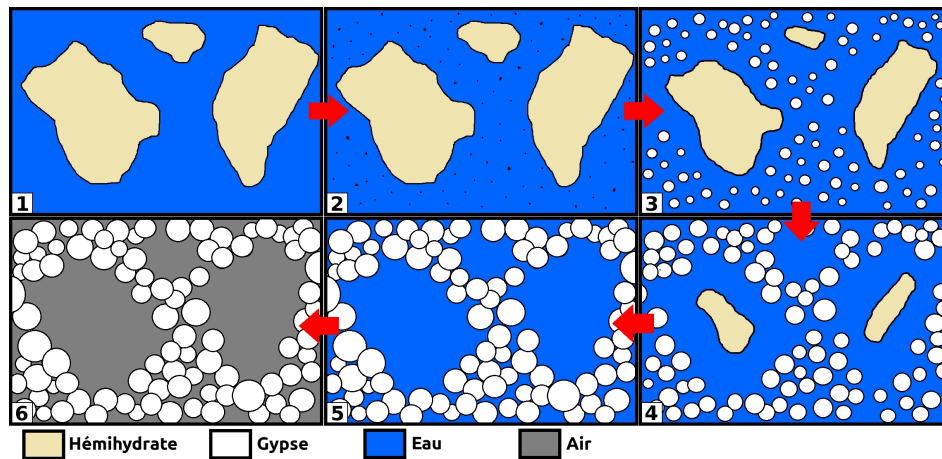


Figure 6.1 : Réaction en deux temps de la prise du plâtre.

Lorsque l'eau et l'hémihydrate sont mélangés (1), la solution est rapidement saturée sans dissolution significative de l'hémihydrate. Des germes de gypse apparaissent dans la solution (2) ; leur croissance prend ensuite le pas sur la nucléation tandis que les grains d'hémihydrate se dissolvent jusqu'à s'épuiser (3-5). L'eau en excès s'évapore ensuite en laissant une porosité dans la matrice de gypse (6).

Redessiné d'après J. Adrien et al. [3]

À une échelle intermédiaire enfin (quelques dizaines à quelques centaines de microns) existent des mésopores qui sont la conséquence de la réaction en deux temps de la prise du plâtre. En effet, la nucléation du gypse a lieu avant la dissolution de la poudre d'hémihydrate. Les cristaux de gypse croissent ensuite sur ces germes sans remplir l'espace anciennement occupé par les grains : on obtient donc les "fantômes" des grains d'hémihydrate (c.f. figure 6.1).

Intérêt pour l'étude des plâtres du patrimoine

Le volume de la porosité totale, tout comme la morphologie des mésopores, sont intéressants pour l'étude des plâtres anciens.

Le taux de gâchage est en effet un paramètre important [72] qui affecte à la fois la rhéologie de la pâte de plâtre et la densité du produit fini. Il est donc ajusté par les artisans en fonction des additifs employés et la méthode d'application : un plâtre appliqué en façade, par exemple, devra être moins liquide qu'un plâtre de moulage, et son taux de gâchage sera donc plus modéré. Il peut aussi être choisi selon les propriétés désirées du matériau fini. En effet, la densité du plâtre joue sur le poids de l'objet, ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'eau. Le taux de gâchage est donc ajusté si un plâtre doit être particulièrement durable, donc compact, ou au contraire plus léger.

La morphologie des mésopores permet de remonter à celle de la poudre d'hémihydrate comme nous l'avons vu plus haut. La morphologie des grains d'hémihydrate est intéressante en tant qu'indicateur de la microstructure de la matière première, elle-même affectée par la transformation du gypse en plâtre (broyage, tamisage [3]) mais aussi par les habitus cristallins du gypse calciné, comme on a pu le voir dans la partie II.

En associant la mesure de la porosité totale à celle de la morphologie des mésopores, il est possible d'obtenir des informations tant sur les procédés d'élaboration que sur la géologie (et donc la provenance) de la matière première.

Techniques d'analyse

La mesure de la porosité par intrusion de mercure est la technique usuelle pour caractériser la porosité de matériaux minéraux, mais n'est pas adaptée à l'analyse des échantillons prélevés sur des œuvres d'art. Le séchage de l'échantillon avant la mesure (les méthodes courantes incluent le séchage au four, par gel et sublimation, ou grâce à des solvants [42]) et la pollution par le mercure piégé dans les pores en font une technique destructive, ce qui est à éviter : il est préférable qu'un même prélèvement puisse servir à plusieurs analyses successives pour limiter l'altération des œuvres.

La porosimétrie au mercure permet la mesure de la porosité totale et celle de la distribution en taille des pores. Mais cette dernière est limitée aux plus petits pores accessibles — c'est à dire les micropores — alors que ce sont dans notre cas les tailles des mésopores qui importent.

La tomographie de rayons X a été proposée comme une alternative qui n'est pas sujette à ces limitations [36]. Cette technique permet en outre de caractériser la forme des pores en trois dimensions, ce qui n'est bien sûr pas possible avec la porosimétrie au mercure. Même les méthodes plus traditionnelles de micrographie sur lames minces ou de microscopie (optique ou électronique) sur coupe ne permettent pas l'étude en volume. Ces techniques demandent de plus de préparer l'échantillon, c'est à dire de le couper et donc de l'endommager. Enfin, la zone sondée (une surface) est moindre qu'en tomographie (un volume) et n'assure pas une aussi bonne statistique. La tomographie de rayons X est commune dans l'étude des matériaux de construction, y compris les plâtres [12, 14, 18, 27]. C'est aussi une technique connue dans les sciences du patrimoine mais les études sur des objets de plâtre anciens se sont jusqu'ici limitées à l'observation de macrostructures ([7, 52] par exemple). Notre étude est la première du domaine à s'intéresser au plâtre sous l'angle de la science des matériaux à l'échelle microscopique.

6.1.2 Objectifs

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la porosité du plâtre, son volume et ses morphologies sont affectés par le taux de gâchage et la morphologie de la poudre de plâtre. Il est donc

théoriquement possible de remonter à ces informations en examinant la porosité, la microtomographie de rayons X semblant être la technique la plus adaptée à sa caractérisation. Nous avons donc tenté, dans ce travail, de répondre aux deux questions suivantes.

- Est-il possible, à l'aide de la microtomographie de rayons X, de mesurer le taux de gâchage et la morphologie de la poudre de plâtre réactive utilisée, sur des échantillons de plâtre après la prise ? Ces mesures sont-elles possibles sur des échantillons de petite taille (de l'ordre du mm^3 , pour limiter l'altération des œuvres d'art) ?
- Ces analyses, appliquées à un corpus réduit de bas-reliefs en plâtre moulé, sont-elles pertinentes ? Permettent-elles de discriminer les différents reliefs et de proposer des regroupements significatifs ?

Ce chapitre présente le développement d'une méthodologie d'analyse des prélèvements, qui a été vérifiée par l'analyse d'échantillons de recreation dont la composition était connue ; l'application à un corpus de 13 bas-reliefs du XV^e siècle est présentée dans le chapitre suivant.

6.2 Matériaux

6.2.1 Échantillons de recreation

Afin de tester la méthodologie proposée, des échantillons témoins de composition connue étaient nécessaires. Comme l'acquisition des images a été effectuée à l'aide d'une source synchrotron, le temps de faisceau restreint a limité le nombre de témoins étudiés.

Deux poudres d'hémihydrate différentes ont été utilisées, pour étudier l'effet des conditions d'élaboration sur la distribution en tailles des pores et effectuer une comparaison des morphologies. Les échantillons ont aussi été préparés avec des taux de gâchage variés pour vérifier la possibilité de mesurer ce paramètre à partir de la porosité totale d'une part, et pour fournir un abaque d'autre part.

Trois pâtes de plâtre ont été préparées à partir d'une poudre de plâtre β , sans additifs, fournie par Saint-Gobain Recherche et provenant de l'usine de Vaujourn (plâtre 1). Pour chacun d'eux, 100 g de poudre de plâtre ont été mélangés à de l'eau distillée avec des taux de gâchage de 0,50, 0,70 et 1,00. La pâte de plâtre a ensuite été agitée pendant 30 secondes à l'aide d'une spatule dans un gobelet en plastique où elle a été laissée une nuit avant d'être démoulée.

Une quatrième pâte de plâtre a été préparée à partir de cristaux de gypse aciculaire calcinés 6 h à 120 °C dans un four à moufle (plâtre 2). L'hémihydrate a ensuite été broyé dans un mortier en agate. La poudre de plâtre obtenue a été préparée comme précédemment, avec un taux de gâchage de 0,6.

6.2.2 Prélèvement et montage des échantillons

Le protocole de prélèvement des témoins est identique à celui, déjà établi, pour les reliefs anciens : une écaille, de quelques mm^3 , est détachée à l'aide d'un scalpel à la surface du plâtre. Dans le cas des œuvres d'art, il n'est pas envisageable d'endommager la face visible des reliefs, aussi les prélèvements ont-ils été effectués au dos des pièces.

Le diamètre du faisceau de rayons X est de 1,3 mm. Les écailles ont donc été brisées pour obtenir jusqu'à cinq fragments. Ces fragments ont ensuite été montés dans des tubes en polyimide de diamètre interne 1 mm, choisis pour la transparence du matériau aux rayons X et parce que leur forme permet un montage facile sur les porte-échantillons existants.

Les fragments, séparés par une mousse polymère transparente aux rayons X, ont été montés dans chaque tube pour limiter les changements de porte-échantillon et gagner du temps. Chaque tube ne contenait que des fragments tirés d'une même écaille pour éviter les contaminations

entre échantillons différents. Tous les fragments ont été étudiés pour une meilleure statistique de mesure.

6.3 Méthodes

6.3.1 Acquisition des images

Toutes les images ont été prises sur la ligne de lumière ID19 [65, 66] de l'ESRF dans le cadre de l'expérience IN1072 les 22 et 23 avril 2018. Le choix d'une source synchrotron était motivé par le faisceau monochromatique intense qu'elle fournit (contrairement à un tube à vide de laboratoire). La méthode retenue pour mesurer le taux de gâchage repose en effet sur une mesure du coefficient moyen d'absorption des rayons X dans l'échantillon. Il est donc capital d'éviter le "durcissement" du faisceau : s'il était polychromatique, les photons de plus faible énergie seraient absorbés en surface, ne laissant que les rayons X durs atteindre le cœur de l'échantillon.

Cette ligne de micro-tomographie dispose en outre d'une excellente résolution spatiale (taille des voxels : $0,65 \times 0,65 \times 0,65 \mu\text{m}$) qui permet une imagerie précise de la porosité, importante pour l'étude de la géométrie des mésopores à des échelles de quelques dizaines de microns.

Le faisceau quasi-monochromatique (spectre "rose") présente un pic d'énergie à 19.6 keV. Pour chaque image en trois dimensions, 3000 radiographies ont été prises sur 180 degrés (temps total d'acquisition : 2 minutes) à l'aide d'une caméra sCMOS PCO Edge 5.5 mesurant le rayonnement visible obtenu à partir des rayons X grâce à un scintillateur GGG de $10 \mu\text{m}$. Les cartographies d'absorption de rayons X ont ensuite été reconstruites à l'aide de l'algorithme PyHST [44].

Exemples d'images

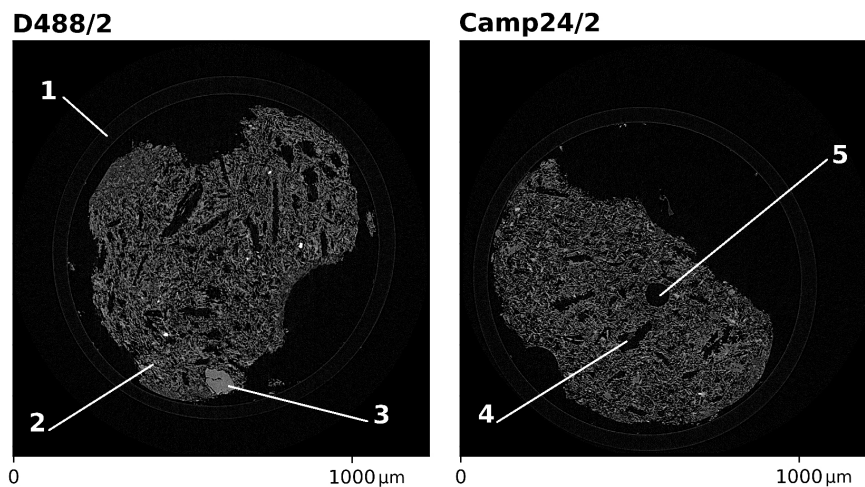


Figure 6.2 : Deux exemples de coupes d'images tomographiques.

Ces cartographies d'absorptions des rayons X, présentées ici en coupes horizontales, montrent deux fragments de prélèvements dans leur tubes porte-échantillons (1). La matrice de gypse secondaire (2) englobe une inclusion de gypse primaire (3) et des pores. Les mésopores (4) se différencient des bulles d'air piégées (5) qui ont une forme sphérique

Les images obtenues sont des cartographies d'absorption des rayons X : elles représentent en

chaque voxel le coefficient linéaire d'absorption X .

Ces images sont de bonne qualité malgré les nombreuses interfaces gypse/air et gypse/gypse qui pourraient induire des artefacts. Les micropores sont trop fins pour être vus mais les mésopores étudiés ici sont bien visibles. Les inclusions de gypse primaire, non calciné, et d'autres minéraux, ainsi que les bulles d'air piégées sont aussi bien identifiables par leurs formes (figure 6.2).

6.3.2 Mesure du taux de gâchage

Principe

Il n'est pas possible de mesurer directement le volume occupé par les pores : les interstices entre cristaux — les micropores dans la terminologie d'Adrien et al. [3] — sont en effet plus petits que la résolution instrumentale de la microtomographie X. Même les limites des mésopores, pourtant bien visibles sur nos images, peuvent être difficiles à tracer convenablement en raison des artefacts qui apparaissent aux interfaces gypse/air.

Nous avons donc employé une méthode indirecte : mesurer le coefficient d'absorption X , moyenné sur l'ensemble de l'échantillon. Les zones de l'image constituées de cristaux de gypse et de pores présentent ainsi une absorption X de valeur intermédiaire entre celle du gypse et celle négligeable de l'air. Cette valeur d'absorption est proportionnelle à la fraction volumique occupée par le gypse qui peut être ainsi calculée. On peut déduire de cette fraction la quantité d'eau en excès, et donc le taux de gâchage du plâtre.

Cette méthode est simple du point de vue du traitement informatique des données. Il suffit de segmenter les prélèvements sur les images, puis de calculer la moyenne de l'absorption de rayons X dans la zone segmentée. Les calculs, développés ci-dessous, sont minimaux.

Calculs

Le taux de gâchage est défini comme le rapport entre les masses de l'eau (M_E) et de l'hémihydrate (M_H) mélangés pour préparer la pâte de plâtre :

$$TG = \frac{M_E}{M_H}$$

Mais ces masses d'eau et d'hémihydrate sont définies avant la réaction, ce qui n'est bien sûr pas le cas des échantillons que nous sondons. Il reste donc à exprimer ces quantités en fonction des composants du plâtre après gâchage et séchage, c'est à dire le gypse (néoformé) et l'air — ou porosité. Une partie de l'eau de gâchage est consommée par la réaction et reste fixée dans la structure du gypse. Toute l'eau supplémentaire reste sous forme liquide et occupe avant de sécher les interstices entre cristaux de gypse. On trouve donc l'expression suivante :

$$TG = \frac{M_{E,excès} + M_{E,gypse}}{M_H}$$

Nous pouvons de plus exprimer les masses de l'hémihydrate et de l'eau piégée dans le gypse en fonction de la masse de gypse M_G , de la stochiométrie de la réaction et des masses molaires m_G , m_E , m_H , du gypse, de l'eau et de l'hémihydrate.

$$TG = \frac{M_{E,excès} + \frac{1,5m_E}{m_G} * M_G}{\frac{m_H}{m_G} * M_G}$$

Les masses d'eau en excès et de gypse peuvent ensuite être remplacées par leurs densités ρ_E , ρ_G multipliées par les volumes occupés V_E , V_G . Puisque le volume occupé par l'eau en excès à la

fin de la réaction est égal au volume des pores après séchage, on a $V_E = V_{porosité}$ et on obtient cette dernière expression :

$$TG = \frac{\rho_E * V_{porosité} + \frac{1,5m_E}{m_G} * \rho_G * V_G}{\frac{m_H}{m_G} * \rho_G * V_G}$$

Nous pouvons ainsi calculer le taux de gâchage en fonction des masses volumiques connues et des volumes, ou des fractions volumiques du gypse et de la porosité, calculées à partir des mesures expérimentales du coefficient d'absorption linéaire des rayons X.

Traitement d'image

Le traitement d'image se fait en deux étapes : l'échantillon est d'abord détouré sur l'image, puis la valeur moyenne de l'absorption est calculée. Afin de minimiser le temps de calcul, ce traitement n'a pas été appliqué aux images entières mais à des tranches de 5 voxels (3,25 μm) tous les 100 voxels (65 μm). L'exemple illustré ici est la tranche à $z=650 \mu\text{m}$ du fragment 2 du prélèvement effectué sur la Nativité D. 488 (figure 6.3 a).

Ce traitement d'image a été entièrement effectué en langage Python, et plus particulièrement à l'aide des fonctionnalités du package Scikit Image [32, 63].

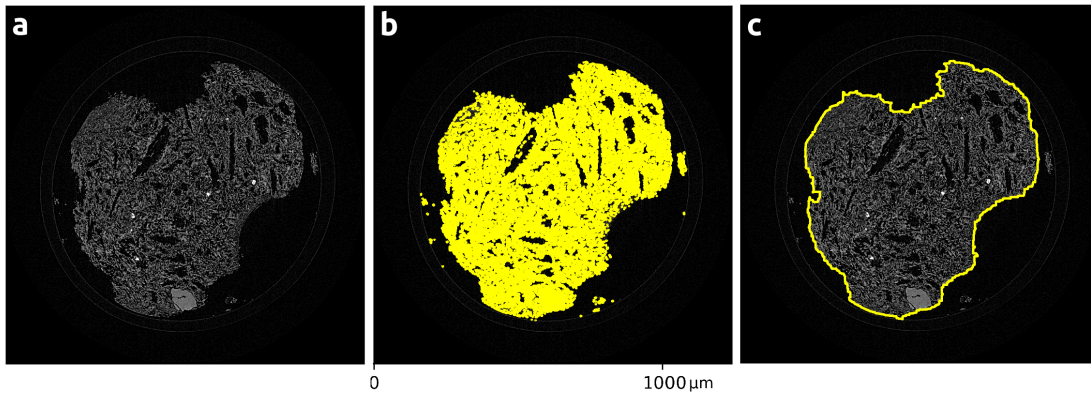


Figure 6.3 : Segmentation de l'échantillon.

L'échantillon est détouré sur l'image d'absorption X (a). Une image booléenne est obtenue par seuillage (contours superposés en jaune en b) suivi d'un post-traitement par dilatation et érosion (contours superposés en jaune en c).

L'échantillon est détouré grâce à l'algorithme d'Otsu [51] qui cherche une valeur de coupure entre deux populations, ici les voxels clairs (air/porte-échantillon) et foncés (gypse). Une image booléenne est obtenue par seuillage en utilisant la valeur déterminée par l'algorithme.

Comme ce seuillage sélectionne les voxels occupés par le gypse uniquement (figure 6.3 b), il faut ensuite traiter l'image booléenne pour prendre en compte les pores. Les micropores sont gommés avec un filtre d'érosion / dilatation qui efface les petits interstices. Les "trous" de taille inférieure à 50 000 voxels (zones isolées de voxels = 0, ce qui correspond aux petits morceaux de gypse détachés de l'échantillon) sont ensuite éliminés. Le même sort est réservé aux "objets" de taille inférieure à 50 000 voxels, soit les zones isolées de voxels = 1, c'est à dire les méso- ou macro-pores présents dans l'échantillon (figure 6.3 c).

Le traitement des pores est fait en deux étapes (micro- vs méso- et macro-pores) car les micropores percolent souvent avec l'extérieur et ne sont donc pas des zones isolées comme les plus grands

pores. Au contraire, les méso- et macro-pores sont trop grands pour être éliminés par érosion / dilatation.

Enfin, la valeur moyenne du coefficient linéaire d'absorption de rayons X est calculée sur la zone détournée ; le volume de cette zone est aussi enregistré pour calculer ensuite une moyenne pondérée de l'absorbance sur tout l'échantillon.

Conditions d'application

La méthode de mesure du taux de gâchage repose sur trois hypothèses.

1) Les échantillons ne sont composés que de gypse et d'air.

Les impuretés présentant des coefficients d'absorption de rayons X différents fausseront en effet la mesure de la porosité totale. Des inclusions (charges minérales, argiles présentes dans la carrière ou anhydrite II — insoluble — résultant d'une calcination excessive par exemple) peuvent exister en quantité non négligeable, et une part importante de strontium peut être substituée au calcium. Dans le cas où des impuretés sont présentes, la détermination du taux de gâchage est encore possible, mais nécessite des corrections prenant en compte la nature chimique des éléments et composés étrangers ainsi que leurs proportions relatives.

2) Tout le gypse a été formé par réhydratation de l'hémihydrate.

L'anhydrite III (soluble) ou le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ peuvent être obtenus soit directement lors de la calcination, soit par exposition à des conditions climatiques extrêmes. Si ces sous-hydrates sont employés lors de la fabrication du plâtre, leur apport en eau ne sera évidemment pas le même que pour l'hémihydrate, faussant légèrement les calculs.

Heureusement, ces phases ne sont pas stables et se transforment spontanément en hémihydrate dans les conditions ambiantes de température et d'humidité. C'est particulièrement vrai pour l'anhydrite III (instable à température ambiante [49, 69]). Le $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ peut se former en atmosphère humide [69], mais sa composition est très proche de celle de l'hémihydrate. La différence dans la porosité totale entre des plâtres préparés à partir d'hémihydrate ou de $CaSO_4 \cdot \frac{5}{8}H_2O$ est donc négligeable [60].

La présence d'inclusions de gypse non transformé (incuits ou charge ajoutée lors du gâchage) entraînera une sur-estimation de la quantité d'eau piégée au cours de l'hydratation, et donc le taux de gâchage. Comme pour l'hypothèse (1), des corrections sont possibles si ces inclusions sont trop nombreuses.

3) Il n'y a pas de bulles.

De l'air peut être piégé dans la pâte de plâtre lors du gâchage. C'est particulièrement vrai dans les plâtres modernes où des bulles sont parfois ajoutées volontairement pour alléger le matériau et diminuer sa conductibilité thermique, mais elles peuvent aussi avoir été incorporées accidentellement lors de l'agitation de la pâte.

Les bulles sont rares dans les plâtres anciens, mais elles peuvent être grandes par rapport à la taille de l'échantillon. Les macropores résultants sont heureusement faciles à identifier tant par leur taille que par leur forme sphérique.

Validation expérimentale

Les coefficients linéaires d'absorption de rayons X moyennés sur le volume des échantillons, sont bien proportionnels aux fractions volumiques de gypse (calculées à partir du taux de gâchage connu des récréations). Les coefficients mesurés sont de plus cohérents entre les deux plâtres testés qui diffèrent par leur origine et leur mise en forme.

La droite de régression passe par l'origine et sa pente donne un coefficient d'absorption du gypse de $13,05 \text{ cm}^{-1}$, supérieur à la valeur théorique de $11,31 \text{ cm}^{-1}$ pour une énergie incidente de 19,6 keV. La différence, non négligeable, pourrait être expliquée par la dispersion en énergie du

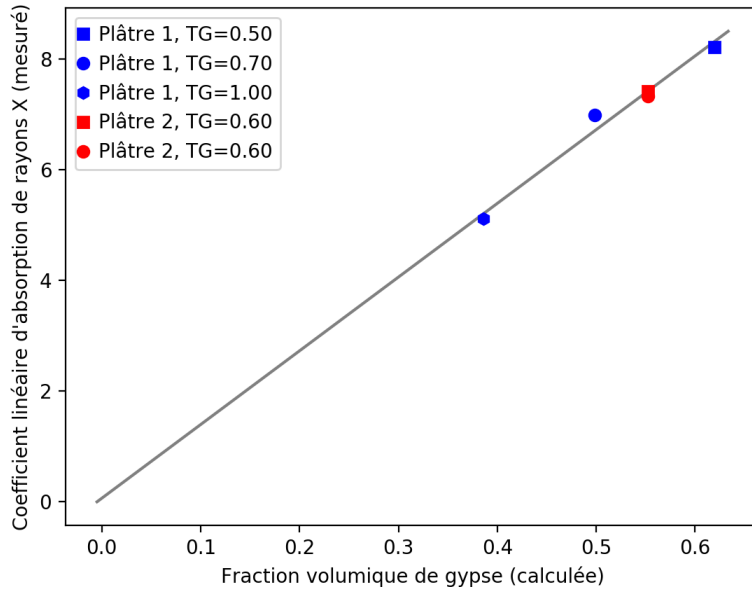


Figure 6.4 : Coefficient linéaire d'absorption X mesuré sur les créations, en fonction de la fraction volumique de gypse calculée.

Le coefficient linéaire d'absorption des rayons X moyen, mesuré sur les échantillons de création est ici tracé en fonction de la fraction volumique de gypse, calculée à partir du taux de gâchage. La droite de régression linéaire tracée en gris correspond à un coefficient linéaire d'absorption de rayons X de 13,05 cm⁻¹.

faisceau qui n'est pas réellement monochromatique.

La mesure du taux de gâchage s'est donc révélée fiable, malgré une certaine déviation par rapport aux valeurs attendues. La dispersion statistique des points autour de la droite de régression est même très faible compte tenu de la taille des échantillons.

6.3.3 Mesure de la morphologie des grains de la poudre de plâtre

Principe

Comme vu en 6.1.1, la morphologie (taille et forme) des grains de la poudre de plâtre réactive se retrouve dans la morphologie des mésopores laissés par la réhydratation en deux temps du gypse.

Il faut donc identifier ces mésopores : nous avons ici utilisé un filtre d'Otsu [51] pour isoler les zones occupées par du gypse dans les images. La segmentation obtenue a ensuite été traitée avec des outils d'érosion et dilatation pour éliminer les micropores et artefacts.

Parmi les pores ainsi contourés, seuls ceux dont le volume était supérieur à 10 000 vx ont été retenus afin d'éviter de sélectionner accidentellement des micropores dont la morphologie n'est pas pertinente ici.

La mesure de la taille de pores est aisée mais leurs formes sont difficiles à décrire. Elles ont donc été approximées par une forme géométrique simple : l'ellipsoïde, généralisation à trois dimensions de l'ellipse et défini par trois demi-axes a , b et c . Les rapports d'aspect $r_1 = \frac{a}{c}$ et $r_2 = \frac{b}{c}$ (avec $a < b < c$) donnent une description simplifiée de la forme des pores, indépendamment de leur

taille ou de leur orientation.

Puisque la morphologie de la mésoporosité est proche de celle de la poudre de l'hémihydrate, et indirectement de celle du gypse, on peut étudier par ces rapports le type de cristallisation du gypse calciné pour réaliser le plâtre :

– un gypse aciculaire donnera des grains d'hémihydrate en aiguilles, qui laisseront des pores allongés dans une direction. Les demi-axes de l'ellipsoïde seront tels que $a \simeq b \ll c$, soit $r_1 \simeq r_2 \ll 1$;

– un gypse lamellaire donnera des grains d'hémihydrate en plaquettes, qui laisseront des pores allongés dans deux directions. Les demi-axes de l'ellipsoïde seront tels que $a \ll b \simeq c$, soit $r_1 \ll r_2 \simeq 1$;

– un gypse microcristallin ou saccharoïde donnera des grains d'hémihydrate sans forme particulière, qui laisseront des pores allongés dans deux directions. Les demi-axes de l'ellipsoïde seront tels que $a \simeq b \simeq c$, soit $r_1 \simeq r_2 \simeq 1$.

Un échantillon réel, même de petite taille, peut contenir plusieurs centaines de pores dont les rapports d'aspect présentent une grande variation. Il est donc plus pertinent de comparer les moyennes des rapports d'aspect que les nuages des valeurs individuelles.

Calculs

Chaque pore doit être approximé par un ellipsoïde de forme similaire. Nous avons donc calculé les demi-axes de l'ellipsoïde de manière à ce que son moment d'inertie soit égal à celui du pore. Soit μ_p la matrice des moments centrés d'ordre deux, dont chaque terme est calculé par une somme sur le volume V du pore, dans le référentiel $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

$$\mu_p = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{xy} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{xz} & \mu_{yz} & \mu_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_V (x - \bar{x})^2 & \sum_V (x - \bar{x})(y - \bar{y}) & \sum_V (x - \bar{x})(z - \bar{z}) \\ \sum_V (x - \bar{x})(y - \bar{y}) & \sum_V (y - \bar{y})^2 & \sum_V (y - \bar{y})(z - \bar{z}) \\ \sum_V (x - \bar{x})(z - \bar{z}) & \sum_V (y - \bar{y})(z - \bar{z}) & \sum_V (z - \bar{z})^2 \end{pmatrix}$$

Cette matrice est symétrique et ses vecteurs propres sont orthogonaux. La diagonaliser revient donc à effectuer une rotation pour se placer dans un nouveau repère $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$, dans lequel :

$$\mu'_p = \begin{pmatrix} \mu_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{z'z'} \end{pmatrix}$$

où $\mu_{x'x'}$, $\mu_{y'y'}$ et $\mu_{z'z'}$ sont les valeurs propres de μ_p .

Par ailleurs, nous cherchons à définir un ellipsoïde dont le moment d'inertie I'_e est égal au moment d'inertie I'_p du pore, soit (la densité n'apparaît pas puisque nous comparons des formes sans masse) :

$$I'_p = \begin{pmatrix} \mu_{y'y'} + \mu_{z'z'} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{x'x'} + \mu_{z'z'} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{x'x'} + \mu_{y'y'} \end{pmatrix}$$

où l'on remarque que I'_p est défini à partir des mêmes moments centrés d'ordre deux que μ'_p , et donc que $I'_p = I'_e \iff \mu'_p = \mu'_e$. Or, il existe un ellipsoïde unique dont les axes sont parallèles à \vec{x}' , \vec{y}' et \vec{z}' , tel que :

$$\mu'_p = \mu'_e = \begin{pmatrix} \frac{V_e a^2}{5} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{V_e b^2}{5} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{V_e c^2}{5} \end{pmatrix}$$

où $a = \sqrt{\frac{5}{V_e} \mu_{x'x'}}$, $b = \sqrt{\frac{5}{V_e} \mu_{y'y'}}$ et $c = \sqrt{\frac{5}{V_e} \mu_{z'z'}}$ sont les demi-axes et V_e le volume de l'ellipsoïde. Les rapports d'aspect $r_1 = \frac{a}{c} = \sqrt{\frac{\mu_{x'x'}}{\mu_{z'z'}}}$ et $r_2 = \frac{b}{c} = \sqrt{\frac{\mu_{y'y'}}{\mu_{z'z'}}}$ (pour $a < b < c$) peuvent alors être calculés.

Traitement d'image

Le traitement des images se fait en trois étapes : les mésopores sont d'abord détourés sur l'image, puis leur taille est mesurée. Enfin, leur forme est approximée par un ellipsoïde dont les rapports d'aspect sont extraits. De même que pour la mesure du taux de gâchage, ce traitement d'image a été effectué à en langage Python à l'aide du package `Scikit Image` [32, 63].

La segmentation des pores est effectuée comme en 6.3.2 avec un seuillage sur une valeur déterminée par l'algorithme d'Otsu. L'image booléenne obtenue est ensuite soumise à un filtre d'érosion / dilatation, puis les pores d'un volume inférieur à 10 000 vx sont éliminés pour s'assurer qu'aucun micropore n'est pris en compte.

Le volume des pores est facilement mesuré (en nombre de voxels) grâce à une fonctionnalité existante de `Scikit Image`. La mesure des rapports d'aspect est plus complexe. Les moments centrés de chaque pore sont tout d'abord mesurés grâce au module `Measure` de `Scikit Image` :

```
labels = measure.label(boolean_image)
props = measure.regionprops(labels)
mc = [prop.moments_central for prop in props[0:]]
```

puis la matrice μ_p est construite à partir des moments d'ordre deux.

```
mu=np.ones([len(mc),3,3])
for i in range(0,len(mc)) :
    mu[i]=np.array([[mc[i][2,0,0],mc[i][1,1,0],mc[i][1,0,1]],
                    [mc[i][1,1,0],mc[i][0,2,0],mc[i][0,1,1]],
                    [mc[i][1,0,1],mc[i][0,1,1],mc[i][0,0,2]]])
```

Les valeurs propres de μ_p sont ensuite calculées grâce au module `Linalg` de `Numpy`, puis les demi-axes obtenus à $\sqrt{\frac{5}{V_e}}$ près, et ordonnés par ordre croissant. Leur division donne alors les rapports d'aspect.

```
eigenvalues=np.ones([len(mu),3])
eigenvectors=np.ones([len(mu),3,3])
radii=np.ones([len(mu),3])
ratios=np.ones([len(mu),2])

for i in range(0,len(mu)) :
    eigenvalues[i], eigenvectors[i]=np.linalg.eig(mu[i])
    radii[i]=eigenvalues[i].copy()
    radii[i]=np.sqrt(radii[i])
    radii[i]=sorted(radii[i])
    ratios[i,0]=radii[i,0]/radii[i,2]
    ratios[i,1]=radii[i,1]/radii[i,2]
```

Conditions d'application

Une seule hypothèse est nécessaire à la mesure des morphologies des pores : celle de l'absence de bulles (déjà vue en 6.3.2). En effet si ces pores peuvent avoir une taille comparable à celles des mésopores, leur nature est complètement différente et elles ne reflètent pas la morphologie

de la poudre de plâtre. Comme nous l'avons vu plus haut, ces bulles sont toutefois rares dans les plâtres anciens.

Validation expérimentale

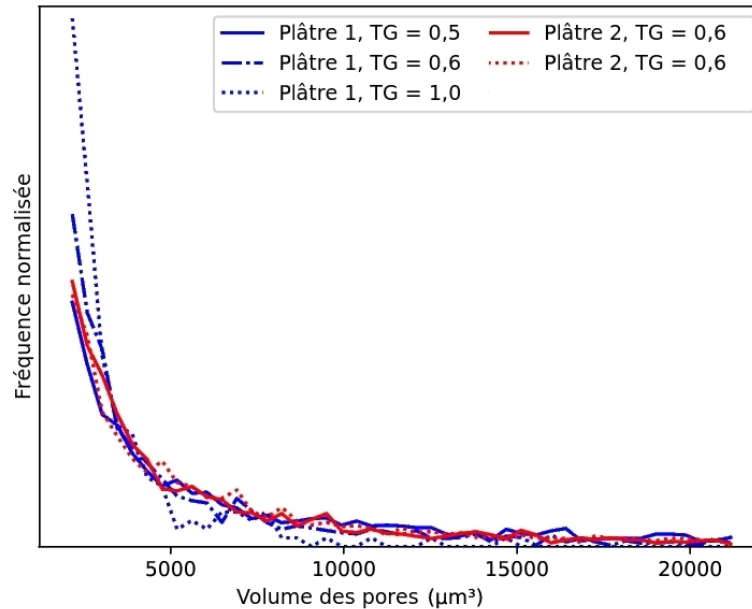


Figure 6.5 : Distribution en taille des pores

Histogrammes normalisés des tailles de pores mesurées dans les échantillons de récréation. Les courbes présentent une certaine variabilité mais pas de corrélation avec le taux de gâchage ni avec le plâtre utilisé ; cette variabilité doit donc être attribuée au seul bruit statistique.

La mesure de la distribution en taille des pores n'a pas montré d'écart significatif entre les échantillons préparés avec les deux plâtres testés (figure 6.5). Il semble donc que le broyage (industriel ou manuel au mortier et pilon) n'affecte pas la répartition des tailles de grains.

La mesure des rapports d'aspect des pores s'est révélée nettement plus satisfaisante (figure 6.6). On identifie bien deux groupes correspondant aux deux plâtres utilisés pour préparer les échantillons témoins ; la dispersion des points pour chaque groupe est modérée comparée à l'écart entre ces deux groupes.

Les échantillons du plâtre 1 (industriel) préparés avec des taux de gâchage différents ne montrent pas de corrélation entre taux de gâchage et rapports d'aspect.

6.4 Conclusion

Pour la première fois, nous avons pu en une seule expérience mesurer le taux de gâchage et caractériser la morphologie des grains de la poudre initiale sur des échantillons de plâtre sec. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons d'environ 1 mm^3 , taille acceptable pour l'étude d'œuvres d'art, au moyen de la microtomographie de rayons X. Elles apportent des informations sur la technique de fabrication des plâtres (taux de gâchage) et sur la matière première employée (morphologie des pores).

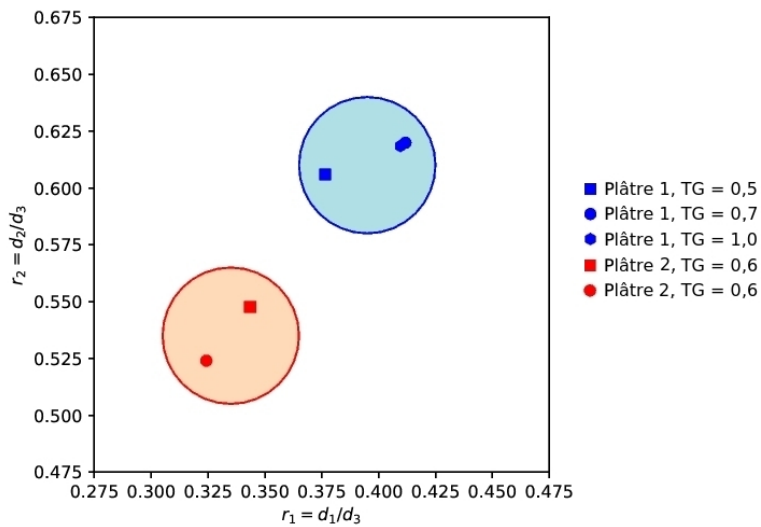


Figure 6.6 : Rapports d'aspect moyens.

Rapports d'aspect moyens des pores mesurées dans les échantillons de récréation. Les échantillons préparés avec le plâtre industriel 1 montrent des rapports d'aspect plus élevés, $r_1 > 0,37$ et $r_2 > 0,60$, comparé à $r_1 < 0,35$ et $r_2 < 0,57$ pour le plâtre 2. Les rapports d'aspect plus bas pour le plâtre 2 sont en accord avec la morphologie aciculaire du gypse de départ.

La méthodologie développée pour réaliser ces mesures a été testée à travers l'analyse d'échantillons témoins, préparés à partir de deux poudres de plâtre différentes et avec des taux de gâchage connus, qui ont montré des résultats cohérents malgré la taille limitée des échantillons. Sur les trois indicateurs testés (taux de gâchage, taille des pores, forme des pores), la mesure de la taille des pores est la seule qui ne permet pas de distinguer les échantillons de nature différente. Nous n'avons donc retenu que les mesures du taux de gâchage et de la forme des pores dans l'étude de cas présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 7

Application aux reliefs florentins

7.1 Introduction

7.1.1 Reliefs échantillonnés

Les 13 reliefs échantillonnés constituent un corpus certes limité, mais représentatif des reliefs de plâtre polychromé produits par les maîtres florentins du début du XV^e siècle. L'accent a été mis sur les modèles attribués à deux des artistes dont la production est la plus abondante dans les collections françaises : Donatello et Antonio Rossellino. Ils sont représentés respectivement par trois œuvres issues de deux modèles pour le premier, et huit œuvres issues de quatre modèles pour le second. Deux reliefs de modèles attribués à Luca della Robbia et Desiderio da Settignano, artistes de leur entourage, complètent cet ensemble.

Numéro d'inventaire	Modèle	Attribution	Nombre de Fragments
R.F. 1191	Nativité	Donatello et B. Bellano	5
D. 488	Nativité	Donatello et B. Bellano	4
Inv. 242	V. et l'E., Pazzi	Donatello	3
Inv. 247	V. et l'E., Massimo	L. della Robbia	3
R.F. 897	V. et l'E., Turin	D. da Settignano	3
Camp. 16	V. et l'E., Vienne	A. Rossellino	4
Camp. 20	V. et l'E., Candélabres	A. Rossellino	3
1937-4	V. et l'E., Candélabres	A. Rossellino	4
D.S. 534	V. et l'E., Candélabres	A. Rossellino	4
M.B.A. 587	V. et l'E., Candélabres	A. Rossellino	2
Inv. 362	V. et l'E., S ^{ta} Maria Nuova	A. Rossellino	4
1937-3	V. et l'E., S ^t -Petersbourg	A. Rossellino	4
Camp. 24	V. et l'E., S ^t -Petersbourg	A. Rossellino	4 + 1

Tableau 7.1 : Reliefs échantillonnés : modèles et attributions

Seule une écaille millimétrique a été prélevée sur chaque œuvre, à l'exception du relief Camp. 24 où deux écailles ont été prises afin d'étudier la variabilité d'un point à un autre.

7.1.2 Vérification des conditions d'application et choix des mesures

La quasi-totalité des fragments observés vérifie les conditions décrites en 6.3.2 et en 6.3.3. La composition des plâtres utilisés pour les bas-reliefs florentins a déjà été étudiée [29] : ils sont constitués presque exclusivement de gypse, même si l'on voit parfois quelques inclusions d'autres minéraux (non identifiés en tomographie). De même, les bulles d'air piégées sont rares, comme attendu.

Seules les inclusions de gypse primaire, non calciné, posent problème. On trouve de petits incuits, en proportions acceptables, dans presque tous les fragments observés. Quelques fragments contiennent en revanche des incuits de plusieurs centaines de microns de diamètre. Ces inclusions ne sont pas négligeable et il est alors impossible de mesurer le taux de gâchage — voire d'étudier la morphologie des mésopores si l'inclusion est poreuse. Le second prélèvement du relief Camp. 24 qui devait servir à étudier la variation entre deux points d'un même moulage fait partie de ces fragments inexploitable (figure 7.1).

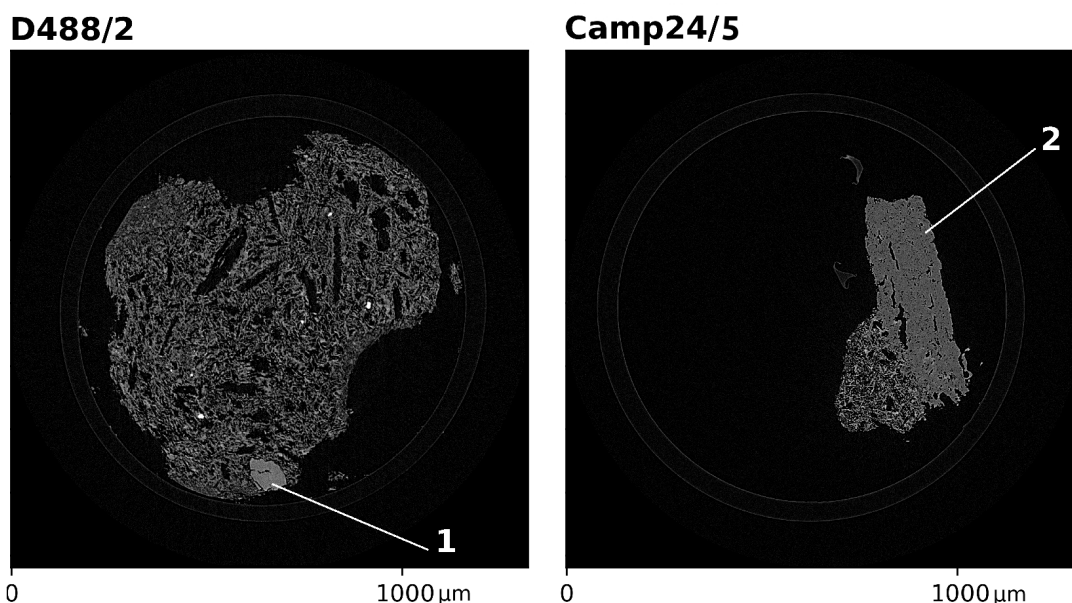


Figure 7.1 : Vérification des conditions d'application.

Les inclusions de petite taille (1) peuvent raisonnablement être ignorées. Celles qui sont grandes par rapport au fragment de prélèvement (2) interdisent la mesure du taux de gâchage. Si, comme ici, des pores sont présents dans l'inclusion, la caractérisation de la morphologie des mésopores est également impossible.

Au vu des résultats présentés dans le chapitre précédent, le taux de gâchage et les rapports d'aspect moyens ont été mesurés sur les échantillons prélevés sur œuvre, tandis que la distribution en taille des pores n'a pas été étudiée.

Les résultats de ces mesures ont servi à établir des ensembles qui regroupent les bas-reliefs aux caractéristiques similaires. L'interprétation des résultats a ensuite été effectuée en comparant ces ensembles avec les modèles et le contexte historique des reliefs du corpus.

7.2 Résultats

7.2.1 Taux de gâchage

Les taux de gâchage, mesurés sur les prélèvements sur œuvre (figure 7.2), varient de 0,43 à 0,97. On observe une forte dispersion entre les différents fragments d'une même oeuvre : l'écart-type moyen est de 0,06 ; il atteint 0,11 pour le relief Inv. 247 (Vierge et l'Enfant, type Massimo, attribué à Luca della Robbia).

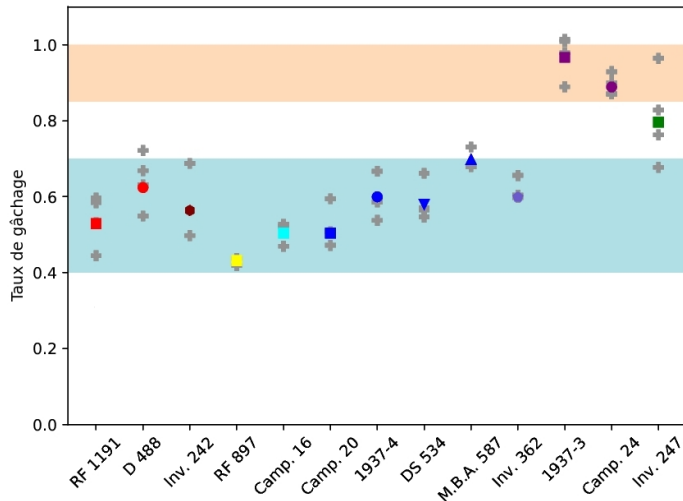


Figure 7.2 : Taux de gâchage mesurés sur les prélèvements.

Les points colorés représentent les valeurs moyennes de chaque prélèvement, tandis que les croix grises indiquent les valeurs mesurées sur chaque fragment. Les bandes colorées en bleu et en rose indiquent les deux ensembles identifiés par le taux de gâchage : respectivement l'ensemble principal ($0,4 < TG < 0,7$) et les reliefs de la Vierge et l'Enfant, type de Saint Pétersbourg ($0,85 < TG < 1$). Le relief Inv. 247 avec sa forte dispersion recouvre ces deux fourchettes.

Deux ensembles émergent lorsque l'on compare les reliefs du corpus : le plus important regroupe 10 des 13 reliefs échantillonnés, dont les modèles attribués à Donatello, B. Bellano, D. da Settignano et A. Rossellino (Vierges et l'Enfant des types de Vienne, aux candélabres et de Santa Maria Nuova). Les œuvres de ce groupe ont été préparées avec un taux de gâchage compris entre 0,4 et 0,7. Cette fourchette est large et il est possible que des sous-ensembles plus fins existent, mais notre corpus limité et la forte incertitude de nos mesures ne permettent pas d'analyse plus précise.

Le second ensemble ne regroupe que deux œuvres : les reliefs 1937-3 et Camp. 24 (Vierge et l'Enfant, type de Saint Pétersbourg, attribué à Antonio Rossellino). Ils se distinguent de l'ensemble principal par leurs taux de gâchage respectif de 0,97 et 0,88, trop élevés pour être expliqué par l'incertitude des mesures.

Le relief Inv. 247 enfin présente un taux de gâchage moyen de 0,80 mais des valeurs individuelles des différents fragments comprises entre 0,68 et 0,96, recouvrant les gammes des deux ensembles présentés. Cette forte dispersion, déjà mentionnée, empêche de classer cette œuvre. Au vu de nos mesures, le relief Inv. 247 pourrait en effet faire aussi bien faire partie de l'un ou l'autre ensemble que se distinguer des deux.

7.2.2 Morphologie des pores

Les rapports d'aspect moyens sont représentés sur la figure 7.3. Les valeurs moyennes de r_1 et r_2 varient de 0,25 à 0,40 et de 0,48 à 0,60.

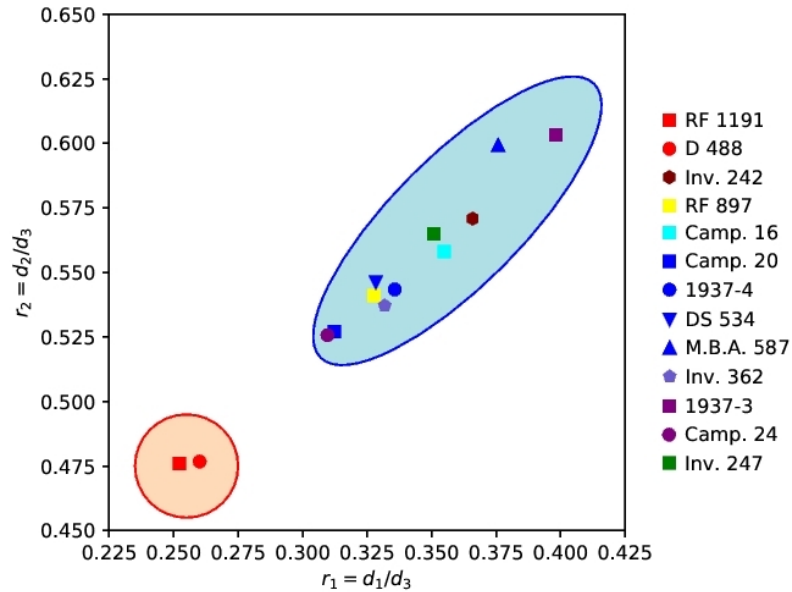


Figure 7.3 : Valeurs moyennes des rapports d'aspect mesurés sur les prélèvements.

Les reliefs de la Nativité (attribués à Donatello et B. Bellano, en rouge) montrent des rapports d'aspect moyens plus bas, $r_1 < 0,26$ et $r_2 < 0,48$ contre $0,31 < r_1 < 0,40$ and $0,52 < r_2 < 0,60$ pour le reste du corpus, en bleu.

Deux ensembles émergent lorsque l'on compare les rapports d'aspect moyens : un ensemble principal regroupant le relief Inv. 242 (Vierge et l'Enfant, type Pazzi, d'après Donatello) et tous les reliefs moulés sur les modèles attribués à L. della Robbia, D. da Settignano et A. Rossellino. Ils présentent des rapports d'aspect moyens $0,31 < r_1 < 0,40$ et $0,52 < r_2 < 0,60$.

Les reliefs D. 488 et R.F. 1191 (Nativité, modèle attribué à Donatello et B. Bellano) forment un second ensemble, caractérisé par des rapports d'aspect plus bas, $r_1 < 0,26$ et $r_2 < 0,48$ qui se démarquent nettement de l'ensemble principal.

7.3 Discussion

Malgré le corpus restreint examiné dans cette étude, des hypothèses intéressantes peuvent être proposées. L'étude de la porosité et la mesure du taux de gâchage et de la morphologie des pores permettent une première classification des reliefs, qui pourra être affinée lorsqu'un plus grand nombre d'œuvres aura été échantillonné.

Inventaire	Modèle	Attribution
Groupe 1 : bas taux de gâchage, bas rapports d'aspect		
R.F. 1191	Nativité	Donatello et B. Bellano
D. 488	Nativité	Donatello et B. Bellano
Groupe 2 : bas taux de gâchage, hauts rapports d'aspect		
Inv. 242	V. et l'E., type Pazzi	Donatello
R.F. 897	V. et l'E., type de Turin	D. da Settignano
Camp. 16	V. et l'E., type de Vienne	A. Rossellino
Camp. 20	V. et l'E., type aux Candélabres	A. Rossellino
1937-4	V. et l'E., type aux Candélabres	A. Rossellino
D.S. 534	V. et l'E., type aux Candélabres	A. Rossellino
M.B.A. 587	V. et l'E., type aux Candélabres	A. Rossellino
Inv. 362	V. et l'E., type de Santa Maria Nuova	A. Rossellino
Groupe 3 : haut taux de gâchage, hauts rapports d'aspect		
1937-3	V. et l'E., type de Saint-Petersbourg	A. Rossellino
Camp. 24	V. et l'E., type de Saint-Petersbourg	A. Rossellino
Non classé		
Inv. 247	V. à l'E., type Massimo	L. della Robbia

Tableau 7.2 : Proposition de classification des reliefs, établie d'après les résultats présentés en 7.2.

La majorité des bas-reliefs étudiés (8 sur un total de 13) présentent des caractéristiques communes : un taux de gâchage compris entre 0,4 et 0,7, et des pores dont la forme moyenne est définie par des rapports d'aspect $0,31 < r_1 < 0,40$ et $0,52 < r_2 < 0,61$. Ces résultats confirment les observations précédentes concernant la composition géochimique du plâtre [29] et les additifs organiques [5]. Ils montrent une continuité dans la fabrication des bas-reliefs de plâtre à Florence au XV^e siècle : tous les reliefs du groupe principal, moulés sur des modèles attribués à Donatello, Desiderio da Settignano et Antonio Rossellino, ont en effet été produits dans cette cité.

Seules quatre œuvres (D. 488 et R.F. 1191 d'une part, et 1937-3 et Camp. 24 d'autre part) s'en écartent. Elles diffèrent par la morphologie de leurs pores pour les deux premières et par leur taux de gâchage pour les secondes. Il est intéressant de remarquer qu'elles correspondent à des modèles particuliers ; ces modèles, leurs attributions et leurs caractéristiques microstructurales sont examinées ci-après.

7.3.1 Nativités

Les deux reliefs D. 488 et R.F. 1191 (Nativités d'après Donatello et Bartolomeo Bellano, illustrées plus haut en figure 4.21), montrent un taux de gâchage cohérent avec les valeurs mesurées dans le groupe principal. Les rapports d'aspect moyens sont en revanche inférieurs, $r_1 = 0,25, 0,26$ et $r_2 = 0,48$.

Cette différence dans la forme moyenne des mésopores est significative d'une poudre de plâtre dont les grains ont une forme plus allongée (c.f. intro). Les deux reliefs concernés se démarquent aussi par leur composition géochimique [29]. Tant l'analyse microstructurale que géologique orientent donc vers une matière première différente de celle utilisée pour les œuvres du groupe principal.

Deux explications peuvent être avancées. La première et la plus simple est que des strates de gypse géologiquement distinctes ont pu être exploitées à proximité l'une de l'autre et être transformées en une poudre de plâtre fournie indistinctement à tous les sculpteurs florentins, ou

que des poudres de plâtre provenant de différentes sources ont pu être acheminées à Florence et être employées pour la manufacture des bas-reliefs.

La seconde hypothèse est que la matière première à dispositions des sculpteurs n'est pas la même d'une ville à l'autre et que les poudres de plâtre différentes sont significatives de la provenance géographique des œuvres.

La première hypothèse paraît peu vraisemblable : si différentes poudres de plâtre étaient employées à Florence, les caractéristiques morphologiques de la matière première ne devraient pas être spécifiques à un modèle. Il semble donc que les reliefs de la Nativité n'ont pas été produits dans la même ville que les autres sculptures du corpus.

La comparaison des morphologies des pores avec les centres de production des œuvres appuie cette conclusion. En effet, le troisième relief de notre corpus à avoir été moulé sur un modèle de Donatello (Inv 242, Vierge et l'Enfant du type Pazzi, illustré plus haut en figure 4.20) fait partie du groupe principal.

L'attribution à un contexte florentin de la Madone des Pazzi, la sculpture de marbre aujourd'hui conservée au Bode Museum de Berlin et d'après laquelle le relief Inv. 242 a été moulé, ne fait l'objet d'aucun débat parmi les historiens de l'art. Au contraire, les moulages de la Nativité, connus par des exemplaires de plâtre et de terre cuite, auraient très probablement été produits en Italie du nord, peut-être à Padoue [74]. C'est en effet dans cette région qu'ils ont été conservés en plus grand nombre.

La mesure des rapports d'aspect moyens des pores confirme ici les hypothèses des historiens de l'Art, mais il faut considérer que notre corpus est limité. Il est possible que des reliefs, moulés sur d'autres modèles et produits à Florence, présentent une matière première similaire à celle mesurée sur les Nativités. Seule une poursuite de l'étude sur un plus grand nombre d'œuvres permettrait de confirmer, ou d'infirmer, cette hypothèse.

7.3.2 Vierges et l'Enfant, type de Saint Pétersbourg

Les deux reliefs 1937-3 et Camp. 24 (Vierge et l'Enfant du type de Saint Pétersbourg, attribué à Antonio Rossellino, figure 7.4), présentent des rapports d'aspect moyens cohérents avec ceux du groupe principal, dont ils ne se distinguent que par un taux de gâchage plus élevé (respectivement 0,97 et 0,89). Cette différence, correspondant à une masse d'eau 1,5 à 2 fois plus importante (à masse de poudre de plâtre égale) que dans les autres reliefs, est significative d'une différence dans la méthode de préparation du plâtre.

Nous l'avons vu, le taux de gâchage peut être ajusté afin de contrôler la viscosité de la pâte de plâtre, ainsi que la densité du produit fini, qui importe tant pour le poids de l'objet que pour les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau. Deux hypothèses peuvent donc être émises pour expliquer ce taux de gâchage plus élevé : la première est qu'il a été ajusté selon les contraintes de durabilité et de poids (par exemple si l'œuvre est destinée à être déplacée et a donc été réalisée avec un plâtre moins dense). La seconde hypothèse à envisager est que le taux de gâchage est plus élevé à cause d'une technique de production du plâtre différente de celle utilisée pour le groupe principal, par exemple parce que la méthode de moulage nécessitait une pâte de plâtre plus liquide, ou parce que des additifs organiques affectaient la viscosité et furent compensés en ajustant le taux de gâchage.

Toutes les œuvres du corpus sont des bas-reliefs destinés à être employés comme supports de dévotion privée. Ils présentent des dimensions similaires tant dans la largeur, la longueur et l'épaisseur, que dans la hauteur du relief. Il est donc raisonnable d'écarter la première hypothèse au profit de la seconde.

Il reste à expliquer pourquoi la technique est différente. Il est ici important de noter que les six autres reliefs, moulés selon quatre modèles d'A. Rossellino font tous partie du groupe principal



Figure 7.4 : Deux exemples de la Vierge et l'enfant, type de S^t-Pétersbourg.

A gauche : plâtre polychromé, conservé au Musée des Beaux-Arts de Lyon (1937-4). Image : Anne Bouquillon

A droite : plâtre polychromé, conservé au Musée des Beaux-Arts de Lyon (D. 488). Image : Anne Chauvet / C2RMF

et que seules les deux Vierges et l'Enfant du type de Saint-Pétersbourg présentent un taux de gâchage élevé.

Il pourrait s'agir d'expérimentations au sein de l'atelier d'Antonio Rossellino, ou d'artisans au service du maître travaillant dans différentes traditions et selon des pratiques d'ateliers correspondantes. En effet, les travaux de S. Guillet [70] ont montré que les reliefs du type de Saint-Pétersbourg se répartissent en quatre sous-groupes qui se distinguent par des détails de la composition mais aussi par leur style, et suggèrent qu'ils ont été réalisés par autant d'ateliers.

Les reliefs 1937-3 et Camp. 24 que nous avons étudié ici font tous les deux partie du sous-groupe "guirlande" (d'après le décor du fond). En croisant l'analyse stylistique de S. Guillet et nos mesures physiques, il paraît raisonnable de conclure que ce sous-groupe a été réalisé dans un atelier qui n'est pas celui d'A. Rossellino.

Enfin, l'homogénéité de taux de gâchage relevée sur les autres bas-reliefs du corpus (y compris les Nativités D. 488 et R.F. 1191 vraisemblablement produites dans le nord de l'Italie) montre

une homogénéité dans les techniques de moulage dans l'Italie du XV^e siècle. Les deux reliefs du type de Saint-Pétersbourg / Guirlande ne s'inscrivent pas dans cette tradition : il pourrait s'agir d'imitations postérieures, réalisées dans le style du XV^e siècle mais selon les méthodes d'une autre époque.

7.4 Conclusion

7.4.1 Principaux résultats

Une première étude de cas a été menée sur un corpus de 13 bas-reliefs italiens du XV^e siècle en plâtre moulé. Une classification, cohérente avec les modèles des bas-reliefs, a été établie. Un groupe principal de 8 reliefs, tous attribués à un contexte florentin, a montré des caractéristiques communes tant concernant le taux de gâchage que la matière première.

Deux moulages de la Nativité, sur un modèle attribué à Donatello et Bartolomeo Bellano, s'en distinguent par la morphologie de leur matière première, confirmant l'attribution par les historiens de l'Art à une production au Nord de l'Italie.

Deux autres moulages enfin, sur un modèle de Vierge et l'Enfant (type de Saint-Pétersbourg) d'Antonio Rossellino, se distinguent par leur taux de gâchage. Ces reliefs n'ont vraisemblablement pas été réalisés dans l'atelier du maître puisque le type de Saint-Pétersbourg présente des sous-groupes différenciés par leur style. La différence dans la technique de production pourrait suggérer soit qu'il existe une variété dans les méthodes de moulage du XV^e siècle, soit que ces deux sculptures ne sont pas des œuvres originales mais des imitations postérieures.

7.4.2 Perspectives

Ces premiers résultats sont prometteurs et montrent que la méthode d'analyse développée pour étudier les plâtres anciens est adéquate. Son application aux bas-reliefs de la Renaissance italienne a déjà permis d'obtenir des informations jusqu'ici inaccessibles, mais une poursuite de l'étude sur un corpus plus large s'impose puisque le petit nombre d'œuvres étudiées limite en effet la portée de nos conclusions concernant l'homogénéité de la production florentine du XV^e siècle qui pourrait aider dans l'identification des éventuelles imitations et copies.

Il serait aussi utile d'étudier des Vierges et l'Enfant des autres sous-groupes du type de Saint-Pétersbourg afin de mieux comprendre cette production et en particulier de déterminer si certains des sous-groupes montrent des taux de gâchage compatibles avec la production de l'atelier d'Antonio Rossellino pour mieux comprendre l'histoire de ce modèle.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était la *caractérisation structurale multi-échelles de la calcination et de l'hydratation du gypse*. Deux axes de recherche ont été identifiés lors de l'analyse bibliographique de la calcination : la caractérisation de la porosité et des morphologies formées lors de la déshydratation du gypse, et l'analyse de la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II. L'étude des microstructures formées lors de la réhydratation du plâtre, appliquée à l'étude de bas-reliefs italiens de la Renaissance, a complété ce programme. Du point de vue instrumental, la microtomographie de rayons X, la diffraction des rayons X et des neutrons et la microscopie optique et électronique à balayage ont été mis en œuvre pour aboutir à des résultats notables.

Rappel des principaux résultats

Les microstructures formées lors de la calcination du gypse ont été caractérisées de l'échelle du cristal micronique à celle des fractures millimétriques. Les cristaux des produits de déshydratation, tout comme les fractures, suivent des orientations discrètes déterminées par la structure cristalline du gypse. Le retrait est ainsi très faible dans la direction [001] du gypse, ce qui confirme que les chaînes de sulfate de calcium sont préservées par la transformation, tandis que les fractures les plus importantes sont parallèles aux plans (010), faiblement liés dans la structure. Nous avons de plus montré que les cristaux d'hémihydrate / anhydrite III décrits dans la littérature sont des amas polycristallins, les cristaux étant en réalité nettement plus petits ($< 5 \mu\text{m}$). Leur taille ne varie que très peu avec la pression partielle de vapeur d'eau et pas du tout avec la température dans le domaine étudié.

La réaction de déshydratation du gypse est caractérisée par un temps d'activation suivi d'une réaction à vitesse constante mais fortement anisotrope, rapide dans les plans (010) mais lente selon [010]. L'anisotropie est due à la structure du gypse, formée de plans d'eau et de sulfate de calcium empilés selon [010]. La linéarité des courbes d'avancement montre que le facteur limitant de la réaction à l'échelle d'un cristal unique de gypse n'est pas l'évacuation de la vapeur d'eau mais la diffusion de la chaleur. La vitesse de progression de la réaction et surtout le temps d'activation évoluent rapidement avec la température comme avec l'humidité.

La transition entre l'anhydrite III et l'anhydrite II admet deux variantes dont la coexistence est à l'origine de macles parallèles dans le plan (010) de l'anhydrite II ; les domaines cristallins de faible épaisseur (environ 35 nm) sont reliés par un miroir m parallèle à (001). L'alternance des deux variantes minimise la déformation d'ensemble du cristal et donc les contraintes mécaniques. La présence des macles n'est pas affectée par les conditions de calcination mais dépend de la nature α ou β du plâtre calciné. La plus petite taille de particule et l'absence de macles pré-existantes dans la forme β limitent en effet les contraintes mécaniques et pourraient expliquer l'absence des macles parallèles.

Grâce à la microtomographie de rayons X, un protocole a été développé pour mesurer le taux de

gâchage et caractériser la morphologie de la poudre de plâtre, après la prise et sur des échantillons de taille réduite. Après avoir été éprouvé sur des échantillons de récréation, le protocole a été appliqué à un corpus de 13 bas-reliefs de plâtre florentins du XV^e siècle.

De premières conclusions ont pu être tirées sur deux modèles. Les deux exemplaires de la Nativité, d'après Donatello et B. Bellano, se distinguent du reste du corpus par la morphologie de leur poudre de plâtre qui peut s'expliquer par l'origine nord-italique (et non florentine) de ce modèle. Les deux exemplaires de la Vierge et l'Enfant du type de Saint-Pétersbourg, d'après A. Rosselino, se distinguent par leur taux de gâchage qui indique une technique de fabrication radicalement différente. L'hypothèse selon laquelle ce type a été produit dans différents ateliers, émise sur la base de l'analyse stylistique des reliefs, a ainsi été confirmée par nos mesures physiques.

Perspectives scientifiques

Plusieurs points restent à élucider. La déshydratation du gypse n'a été étudiée que dans une gamme limitée de température et de pression de vapeur d'eau. Nous n'avons pas pu observer le changement de régime (passage des plâtres β aux plâtres α) qui a été rapporté aux pressions partielles plus élevées, qui demanderaient un dispositif expérimental plus complexe. Par ailleurs, les évolutions des tailles de cristaux et des contraintes avec les conditions de calcination devaient être étudiées par diffraction des rayons X, mais cette piste de recherche n'a pas abouti car la résolution instrumentale de l'appareil utilisé n'était pas suffisante. Une source synchrotron serait peut-être plus adaptée.

Le modèle cristallographique de la transition anhydrite III - anhydrite II que nous avons proposé pour expliquer la formation des macles parallèles peut encore être affiné. La caractérisation des macles repose en effet sur la diffraction des rayons X mais des effets complexes impliquant un second jeu de macles, la distorsion monoclinique de l'anhydrite II et les effets d'orientation préférentielle n'ont pas pu être pris en compte dans les simulations.

La transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II a lieu à des températures plus basses et avec une cinétique plus rapide dans les plâtres α que dans les plâtres β . Ce phénomène est connu mais n'a jamais été expliqué. Nous avons montré que la transition de phase de l'anhydrite III vers l'anhydrite II présente des similarités avec les transformations martensitiques ; dans celles-ci, l'effet des tailles de particules sur la stabilité des différentes formes est bien documenté. Le suivi in-situ de la transition par microscopie électronique à balayage pourrait être employé pour vérifier si ce modèle est applicable ici mais ces expériences n'ont pas été menées, faute de temps. Enfin, bien que l'analyse des prélèvements sur œuvres ait permis de tirer des conclusions sur la production des bas-reliefs de plâtre à Florence au XV^e siècle, seuls 13 reliefs moulés sur 8 modèles différents ont été étudiés. Nous avons en particulier montré que les deux reliefs de la Vierge et l'Enfant (type de Saint-Pétersbourg) se distinguent du reste du corpus par leur taux de gâchage plus élevé. Ce type est connu dans quatre sous-groupes qui se distinguent par leur style et par des détails de la composition, mais les deux reliefs en question appartiennent au même sous-groupe. Il est donc délicat de conclure sur l'ensemble de cette production et les mêmes analyses devront être répétées sur un corpus plus large avant de confirmer nos hypothèses.

Perspectives industrielles

Les variétés microstructurales α et β du plâtre étaient jusqu'ici définies par leurs méthodes de production : les plâtres α sont produits par précipitation hydrothermale ou calcination en atmosphère humide, tandis que les plâtres β sont produits par calcination en atmosphère sèche. Cette classification est problématique, tout d'abord parce que l'origine (et donc la méthode de

production) d'une poudre de plâtre n'est pas toujours connue, et parce ce modèle ne prend pas en compte les plâtres calcinés dans des conditions intermédiaires d'humidité.

Nous proposons donc de définir les variétés α et β selon la présence ou l'absence des macles parallèles dans l'anhydrite II obtenue par calcination à $T < 650$ °C. Ce test est simple (il suffit de calciner une petite quantité de poudre et la diffraction de rayons X révèle sans ambiguïté la présence ou l'absence des macles), binaire et ne suppose aucune connaissance préalable de la poudre testée.

La méthodologie développée pour étudier les plâtres anciens peut aussi être appliquée à des plâtres modernes : il est ainsi possible de quantifier le taux de gâchage et le nombre ou le volume des bulles qui sont incorporées dans le plâtre.

Les tailles de domaines formés lors de la déshydratation du gypse ne montrent qu'une faible évolution avec la pression partielle de vapeur d'eau qui ralentit fortement la cinétique de calcination. Il semble donc qu'augmenter la pression partielle de vapeur d'eau pour augmenter la taille des cristaux et réduire la réactivité du plâtre n'est pas une approche économiquement viable. En revanche, les fractures planaires qui peuvent faciliter la pénétration de l'eau dans les grains lors du gâchage semblent plus ouvertes dans les échantillons calcinés en atmosphère sèche. Il est possible que calciner le gypse dans une atmosphère suffisamment humide pour limiter l'ouverture de ces fractures réduise la quantité d'eau de gâchage nécessaire pour obtenir la consistance voulue.

Conclusions sur l'approche multi-échelles

L'approche multi-échelles retenue pour caractériser les microstructures s'est révélée fructueuse : les morphologies et orientations des cristaux, des amas polycristallins et de la porosité formés lors de la déshydratation du gypse sont ainsi hiérarchisés sur six ordres de grandeurs et ont pu être étudiés en combinant la microtomographie et la microscopie électronique. Il en est de même pour les macles observées dans l'anhydrite II, étudiées par diffraction à l'échelle de la maille cristalline mais dépendantes de la morphologie des cristaux microniques.

Outre les perspectives de recherches déjà évoquées, un travail reste à mener pour relier les microstructures à différentes échelles mais surtout aux différentes étapes de la fabrication du plâtre. Nous avons en effet montré d'une part que les microstructures de l'anhydrite II sont affectées par la taille et le maillage des cristaux d'anhydrite III, et d'autre part que la morphologie de l'anhydrite III dépend des conditions de calcination. Il serait intéressant de comparer directement ces conditions avec la présence ou l'absence de macles dans l'anhydrite.

De même, les morphologies de la poudre de plâtre, affectées par les conditions de calcination, peuvent être étudiées indirectement en caractérisant les mésopores du plâtre après gâchage. Il serait peut-être ainsi possible de remonter à la température et/ou à la pression partielle de vapeur d'eau dans les fours à plâtre anciens grâce à l'examen de la porosité.

Enfin, la compréhension de la réhydratation du plâtre sera améliorée grâce à l'étude de l'influence de la porosité sur la pénétration de l'eau lors du gâchage du plâtre. Ce dernier point sera abordé au cours d'une thèse de doctorat, intitulée *Mineral dehydration and rehydration cycles: effects on strength, structure and permeability*, encadrée par F. Fuisseis, I. Butler (Université d'Édimbourg), J. Wheeler (Université de Liverpool) et E. Gouillart et qui débutera en 2019.

Bibliographie

Articles

- [1] Abriel, W. *Calcium sulfat subhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallogr. C 39, pp. 956-958, 1983.
- [2] Abriel, W., Reisdorf, K. et Parnetier, J. *Dehydration reactions of gypsum: A neutron and X-ray diffraction study*. J. Solid State Chem. 85, pp 23–30, 1990.
- [3] Adrien J., Meille S., Tadier S., Maire E. et Sasaki L. *In-situ X-ray tomographic monitoring of gypsum plaster setting*. Cement Concrete Res. 82, pp. 107-116, 2016.
- [4] Aikawa, Y., Terai, T. et Kakeshita, T. *Grain size effect on martensitic transformation behavior in Fe-Ni invar alloys*. J. Phys. Conf. Ser. 165, pp 12-57, 2009.
- [5] Aksamija A., Nowik W., Lehuédé P., Bormand M. et Bouquillon A. *Investigation of organic additives in Italian Renaissance devotion stucco reliefs from French collections*. J. Cultural Heritage, en revue, 2018.
- [6] Antao, S.M. *Crystal-structure analysis of four mineral samples of anhydrite, CaSO_4 , using synchrotron high-resolution powder X-ray diffraction data*. Powder diff. 26, pp. 326-330, 2011.
- [7] Badde A. et Illerhaus B. *Three dimensional computerized microtomography in the analysis of sculpture*. Scanning 30:1, pp. 16-26, 2008.
- [8] Badens, E., Llewellyn, P., Fulconis, J.M., Jourdan C., Veessler, S., Boistelle, R et Rouquerol, F. *Study of Gypsum Dehydration by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis (CRTA)*. J. Solid State Chem. 139, pp. 37-44, 1998.
- [9] Ballirano, P., Maras, A., Beloni, S et Caminiti R. *The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)*. Eur. J. Mineral. 13, pp. 985-993, 2001.
- [10] Ballirano, P. et Melis, E. *Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction*. Phys. Chem. Materials 36, pp. 391-402, 2009.
- [11] Ballirano, P. et Melis, E. *Thermal behaviour and kinetics of dehydration in air of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), from X-ray powder diffraction*. Eur. J. Mineral. 21, pp. 985–993, 2009.
- [12] Bedford, J., Fuisseis, F., Leclère, H., Wheeler, J. et Faulkner, D. *A 4D view on the evolution of metamorphic dehydration reactions*. Sci. Rep. 7, art. 6881, 2017.

- [13] Bensted, J. et Varna, S.P. *Infrared Spectroscopic Studies of Calcium Sulphate heated to High Temperatures*. Z. Naturforsch. 26 b, pp. 690-693, 1971.
- [14] Bentz D.P., Mizell S., Satterfield S., Devaney J., George W., Ketcham P., Graham J., Porterfield J., Quenard D., Vallee F., Sallee H., Boller E. et Baruchel J. *The visible cement data set*. J. Res. Natl. Inst. Stand. 107, pp. 137-148, 2002.
- [15] Berar, J.-F. et Lelann, P. *E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations*. J. Appl. Crystallogr. 24, pp. 1-5, 1991.
- [16] Brese, N.E. et O'Keeffe, M. *Bond-valence parameters for solids*. Acta Crystallogr. B 47, pp. 192-197, 1991.
- [17] Bezou, C., Mutin, J.-C. et Nonat, A. *Investigation of the Crystal Structure of γ -CaSO₄, CaSO₄ · 0.5H₂O and CaSO₄ · 0.6H₂O by Powder Diffraction Methods*. J. S. State Chem. 117, pp. 165-176, 1995.
- [18] Bouterf A., Roux S., Hild F., Adrien J., Maire E. et Meille S. *Digital volume correlation applied to X-ray tomography images from spherical indentation tests on lightweight gypsum*. Strain 50, pp. 444-453, 2014.
- [19] Bushuev, N.N. et Borisov, V.M. *X-Ray Diffraction Study of CaSO₄ · 0.67H₂O*. Zh. Neorg. Khim. 27, pp. 604-609, 1982.
- [20] Carbone, M., Ballirano, P. et Caminiti R. *Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: an energy dispersive X-ray diffraction study*. Eur. J. Mineral. 20, pp. 621-627, 2008.
- [21] Casas-Cabanas, M., Rodriguez-Carvajal, J. et Palacin, M.R. *FAULTS, a new program for refinement of powder diffraction patterns from layered structures*. Z. Kristallogr. Suppl. 23, pp. 243-248, 2006.
- [22] Casas-Cabanas, M., Reynaud, M., Rikarte, J., Horbach, P. et Rodriguez-Carvajal, J. *FAULTS: a program for refinement of structures with extended defects*. J. Appl. Crystallogr. 49, pp. 2259-2269, 2016.
- [23] Flörke, O.W. *Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System CaSO₄ - CaSO₄ · 2H₂O*. N. Jb. Miner. Abh. 84, pp. 189-240, 2009.
- [24] Flörke, O.W. *Die Hochtemperaturmodifikationen von Kalzium-, Strontium- und Bariumsulfat*. Naturwis. 39, pp. 478-479, 1952.
- [25] Follner S., Wolter, A., Preusser, A., Indris, S., Silber, C. et Follner, H. *The Setting Behaviour of α - and β -CaSO₄ · 0,5H₂O as a Function of Crystal Structure and Morphology*. Cryst. Res. Technol. 37, pp. 1075-1087, 2002.
- [26] Fowler, A., Howell, H.G. et Schiller, K.K. *The dihydrate-hemihydrate transformation in gypsum*. J. Appl. Chem. 18, pp. 366-372, 1968.
- [27] Fusses, F., Schrank, C., Liu, J., Karrech, A., Llana-Fúnez, S., Xiao, X. et Regenauer-Lieb, K. *Pore formation during dehydration of a polycrystalline gypsum sample observed and quantified in a time-series synchrotron X-ray micro-tomography experiment*. Solid Earth, 3, pp. 71-86, 2012.
- [28] Gallitelli, P. *Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidro solubile*. Per. Mineral. 4, pp. 133-171, 1933.

- [29] Gariani G., Lehuédé P., Leroux L., Wallez G., Goubard F., Bouquillon A. et Bormand M. *First insights on the mineral composition of "stucco" devotional reliefs from Italian Renaissance Masters: investigating technological practices and raw material sourcing*. J. Cult. Herit., sous presse, 2018.
- [30] Gaubert, P. *Hémihydrate de sulfate de calcium obtenu par voie humide et polymorphisme du sulfate anhydre*. Bull. Soc. Franç. Mineralog. 57, pp. 252-267, 1934.
- [31] Gentilini, G. *Scultura dipinta o pittura a rilievo? Riflessioni sulla policromia nel quattrocento fiorentino*. Techne 36, pp. 9-17, 2012
- [32] Gouillart E., Nunez-Iglesias J. et Van der Walt S. *Analyzing microtomography data with Python and the scikit-image library*. Advanced Structural and Chemical Imaging 2, p. 18, 2017.
- [33] Grahmann, W. *Vergleich der Sulfate der Erdalkalien und des Bleis in den Temperatur Konzentrationsdiagrammen mit Kaliumsulfat unter besonderer Berücksichtigung der Dimorphie von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit*. Z. anorg. Chem. 81, p. 257, 1913.
- [34] Jacques, S.D.M., Gonzalez-Saborido, A.G., Leynaud, O., Bensted, J.-B., Tyrer, M., Greaves, R.I.W. et Barnes, P. *Structural evolution during the dehydration of gypsum materials*. Min. Mag. 73, pp. 421-432, 2009.
- [35] Joiret S., Pillier F. et Lemarchand A. *Submicrometric Picture of Plaster Hydration: Dynamic and Space-Resolved Raman Spectroscopy versus Kinetic Monte Carlo Simulations*. Phys. Chem. C 118, pp. 28730-28738, 2014.
- [36] Kovarova K., Sevcik R. et Weishauptova Z. *Weishauptova, Comparison of mercury porosimetry and X-Ray microtomography for porosimetry study of sandstones*. Acta Geodyn. Geomater. 9:4, pp. 541-549, 2012.
- [37] Kuzel, H.J. et Hauner, M. *Chemical and crystallographical properties of calcium sulfate hemihydrate and anhydrite III*. Z.K.G. Int. 40, pp. 628-632, 1987.
- [38] Lacroix, A. *Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation complète du gypse*. C. R. Acad. Sc. 126, p. 360-362, 1898.
- [39] Lacroix, A. *Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température*. C. R. Acad. Sc. 126, pp. 553-554, 1898.
- [40] Le Chatelier, H. *Sur la cuisson du plâtre*. C. R. Acad. Sc. 96, p. 1668, 1883.
- [41] Lee Palmer, A. *The Walters' Madonna and Child Plaque and Private Devotional Art in Early Renaissance Italy*. J. Walters Art Mus. 59, pp. 73-84, 2001.
- [42] Ma H. *Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application*. J. Porous Mater. 21, pp. 207-215, 2014.
- [43] Maire, E. et Withers, P.J. *Quantitative X-ray tomography*. Int. Mater. Rev. 59, pp. 1-43, 2014.
- [44] Mirone A. Gouillart E., Bruna E., Tafforeau P., Kieffer J. *PyHST2 Hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities*. Nuclear Instrum. Methods B 324, pp. 41-48, 2014.

- [45] Mitsuki, C. et Kita, M. *Transition of Calcium Sulfate Hemihydrate to Insoluble Anhydrite*. Nature 4697, p. 1481, 1959.
- [46] Ni, C., Ding, H. et Jin, X.J. *Grain size dependence of the martensitic transformation in a nano-grained Fe–Ni polycrystal – A molecular dynamics study*. J. Alloy. Compd. 546, pp 1-6, 2013.
- [47] Norlund Christensen, A. Olesen, M., Cerenius, Y. et Jensen, T.R. *Formation and Transformation of Five Different Phases in the $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System: Crystal Structure of the Subhydrate $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and Soluble Anhydrite CaSO_4* . Dalton Trans. 39, pp. 2044-2048, 2010.
- [48] Norlund Christensen, A., Jensen, T.A. et Nonat, A. *A new calcium sulfate hemi-hydrate*. Chem. Mat. 20, pp. 2124-2132, 2008.
- [49] Oetzel, M., Heger, G. Koslowski, T. *Einfluss von Umgebungsfeuchte und Temperatur auf die Phasenumwandlungen im System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Z.K.G. Int. 53, pp. 354-361, 2000.
- [50] Onorato E. *Über den Feinbau des Gypses*. Zeitschr. Kristall. 71, p. 277, 1929.
- [51] Otsu N. *Threshold selection methods from gray histograms*. IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics 9, pp. 62-66, 1979.
- [52] Parisi C., Pelosi C., Santamaria U., Pogliani P., Agresti G. et Longo S. *The conservation project of a liturgical object : the case of Infant Jesus of Prague in the church of Saint Mary of Providence at Macchia Giarre (Italy)*. Eur J. Sci. Theol. 12, pp. 235-234, 2016.
- [53] Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R. et Dubourg V. *Scikit-learn: Machine learning in Python*. J. Mach. Learn. Res. 12, pp. 2825-2830, 2011.
- [54] Pope-Hennessy, J. *The interaction of painting and sculpture in Florence in the fifteenth century*. J. Royal Soc. Arts 117, pp. 406-424, 1969.
- [55] Powell, D.A. *The α - and β - forms of calcium sulfate hemihydrate*. Nature 185, pp. 375-375, 1960.
- [56] Rodriguez-Carvajal, J. *Recent developments of the program FULLPROF*. Commission for Powder Diffraction (IUCR) Newsletter 26, pp.12-19, 2001.
- [57] Rodriguez-Carvajal, J. et Roisnel, T. *FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction*. Commission for Powder Diffraction (IUCR) Newsletter 20, p.35, 1998.
- [58] Sipple, E.-M., Bracconi, P., Dufour, P. et Mutin, J.-C. *Microstructural modifications resulting from the dehydration of gypsum*. Solid State Ionics 141–142, pp. 447-454, 2001.
- [59] Sipple, E.-M., Bracconi, P., Dufour, P. et Mutin, J.-C. *Electronic microdiffraction study of structural modifications resulting from the dehydration of gypsum. Prediction of the microstructure of resulting pseudomorphs*. Solid State Ionics 141–142, pp. 455-461, 2001.
- [60] Schmidt, H., Parschke, I., Freyer, D. et Voigt, W. *Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.625\text{H}_2\text{O}$* . Acta. Crystallogr. B 67, pp. 467-475, 2011.

- [61] Strydom, C.A., Hudson-Lamb, D.L., Potgieter, G.H. et Dagg, E. *The Thermal Decomposition of Gypsum*. *Thermochim. Acta* 269/270, p. 631-638, 1995.
- [62] Wasastjerna, J. A. *Structure of anhydrite. Structures of the sulphate group*. *Soc. Sci. Fenn. Commentat. Phys. Math.* 2, p. 26, 1925.
- [63] Van der Walt S., Schönberger J.-L., Nunez-Iglesias J., Boulogne F., Warner J.-D., Yager N., Gouillart E. et Yu T. *Scikit-image: image processing in Python*. *PeerJ* 2, p. 453, 2014.
- [64] Weiss, H. et Bräu, M.F. *How Much Water Does Calcined Gypsum Contain?* *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, pp. 3520-3524, 2009.
- [65] Weitkamp T., Tafforeau P., Boller E., Cloetens P., Valade J.-P., Bernard P., Peyrin F., Ludwig W., Helfen L. et Baruchel J. *Status and evolution of the ESRF beamline ID19*. *AIP Conference Proceedings* 1221:1, pp. 33-38, 2010.
- [66] Weitkamp T., Tafforeau P., Boller E., Cloetens P., Valade J.-P., Bernard P., Peyrin F., Ludwig W., Helfen L. et Baruchel J. *Parallel-beam imaging at the ESRF beamline ID19: current status and plans for the future*. *AIP Conference Proceedings* 1234:1, pp. 83-86, 2010.
- [67] West, R. et Sutton, W. *Thermography of Gypsum*. *J. Am. Ceram. Soc.* 37, pp. 221-224, 1953.
- [68] Williamson, G.K., Hall, W.H. *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. *Acta Metall.* 1, pp. 23-31, 1953.

Mémoires

- [69] Bezou, C. *Étude des caractéristiques cristallographiques, thermodynamiques et microstructurales des produits de déshydratation du gypse*. Thèse de l'Université de Bourgogne, 1991.
- [70] Guillet, S. *Les reliefs en stuc polychromé de La Vierge et l'Enfant par Antonio Rossellino et son atelier*. Mémoire de recherche de l'École du Louvre, 2017.

Livres

- [71] Alberti, L.B. *De re aedificatoria libri decem*. Strasbourg, Jakob Cammerlander, 1541.
- [72] Cennini, C. *Il libro dell'arte, o trattato della pittura*, di nuovo pubblicato con molte correzioni e coll'aggiunta di più capitoli tratti da codici fiorentini, per cura di Gaetano et Carlo Milanese. Florence, Felice Le Monnier, 1859.
- [73] Christian, J.W. *The theory of transformations in metals and alloys*. Oxford, Pergamon, V. 2, pp. 961-991, 2002.
- [74] Fava, C.G. *La Madonna del presepe, da Donatello a Guercino, Una devozione antica e nuova nella terra di Cento, cat. expo*. Cento, Minerva Edizioni : Pinacoteca Civita, 2007.
- [75] Gabis, V. et Lagache, M. *Les Transformations de phases dans les solides minéraux*. Paris, Société française de minéralogie et de cristallographie, V. 2, pp. 535-575, 1981.

- [76] Haüy, R.J. *Traité de minéralogie*. Paris, Louis, T. 4, pp. 248-250, 1801.
- [77] de Lapparent, L. *Précis de Minéralogie*. Paris, Masson et C^{ie}, p. 257, 1921.
- [78] Natale M. et Ritschard, C. *L'art d'imiter. Images de la Renaissance italienne au Musée d'art et d'histoire*. Genève, Département des affaires culturelles, 1997.
- [79] Théophraste, *Les pierres* (texte établi et traduit par S. Amigues). Paris, Les belles lettres, 2018.
- [80] Vasari, G. *Le vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori*. Florence, 1550.
- [81] Zambonini, F. *Mineralogia Vesuviana*. Naples, p. 327, 1910.

Annexes

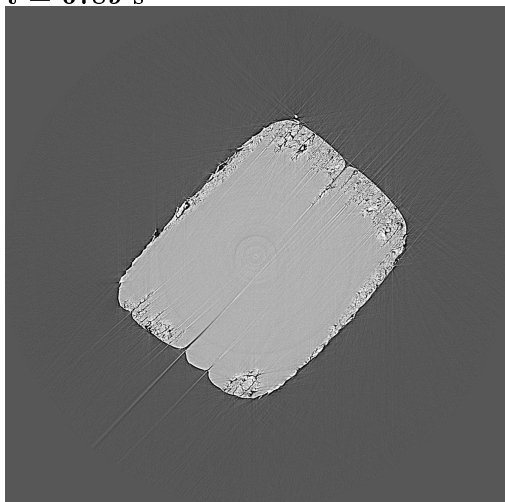
Annexe A
Catalogue des échantillons
calcinés

Sample 1

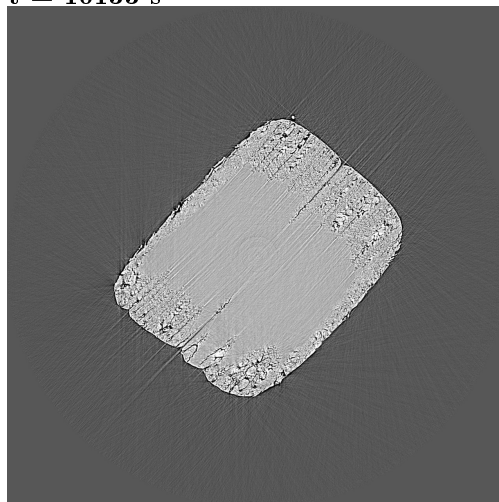
Température : 105 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 18 hPa

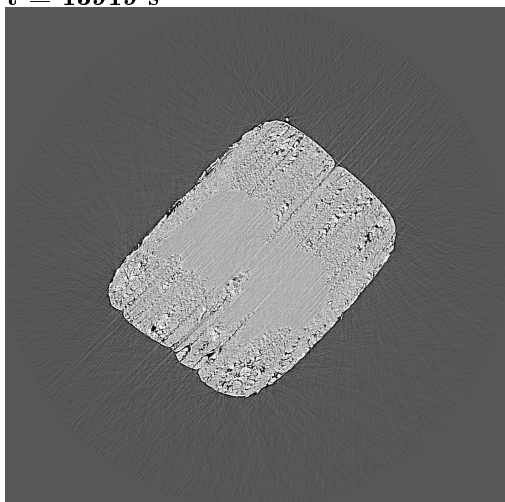
t = 6789 s



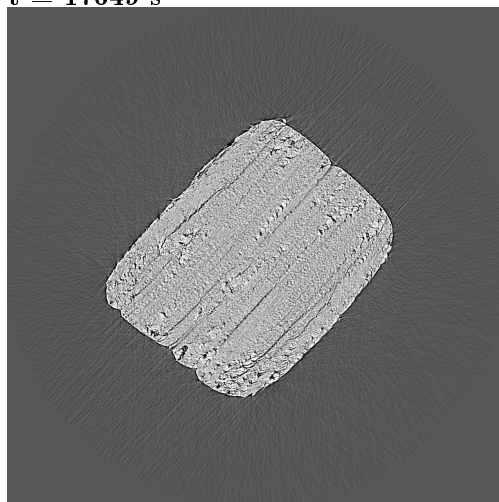
t = 10133 s



t = 13919 s



t = 17649 s



1,3 mm

Sample 2

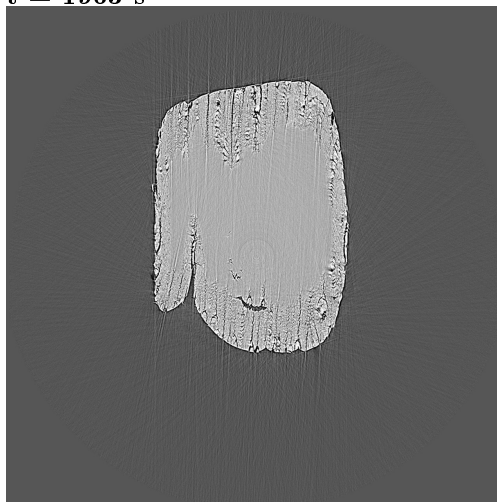
Température : 105 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 10 hPa

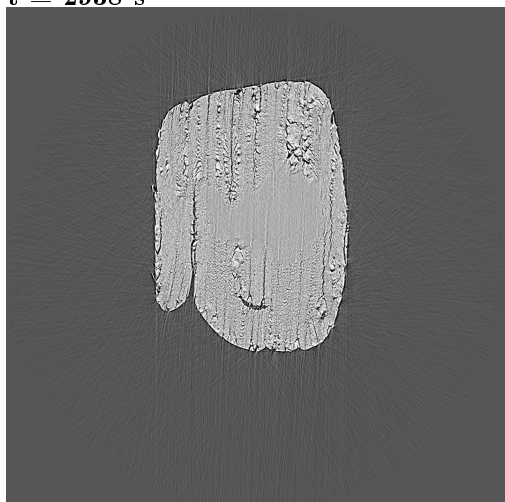
t = 1005 s



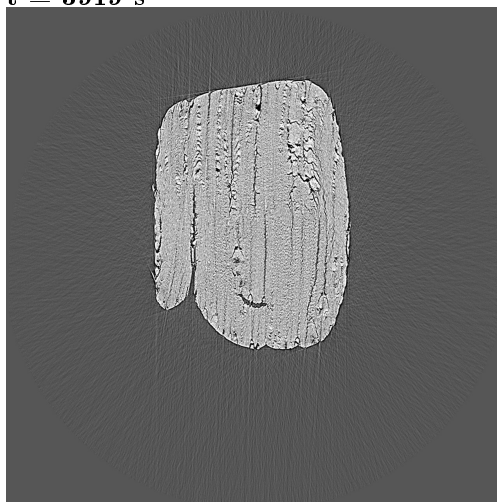
t = 1963 s



t = 2938 s



t = 3919 s



1,3 mm

Sample 3

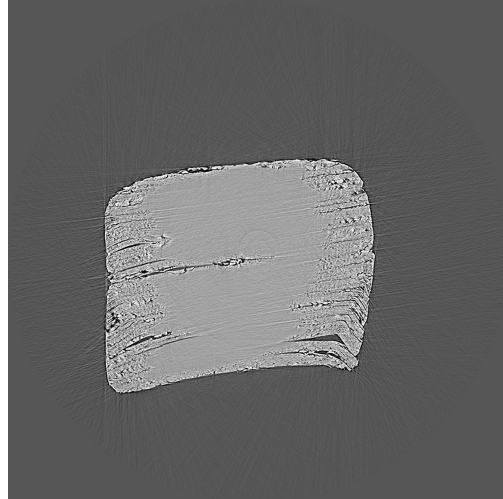
Température : 115 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 20 hPa

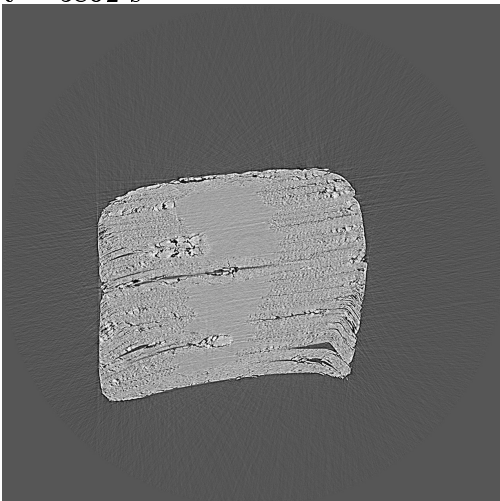
t = 729 s



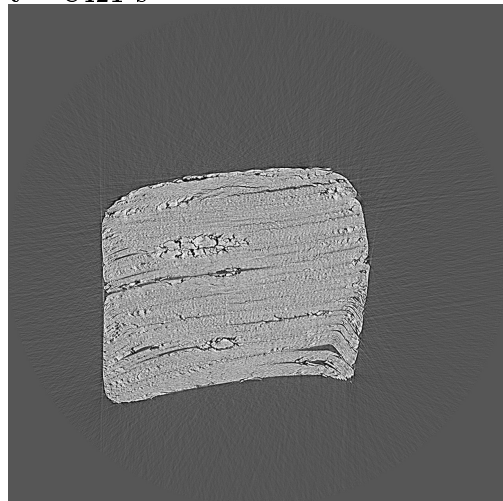
t = 3685 s



t = 5862 s



t = 8421 s



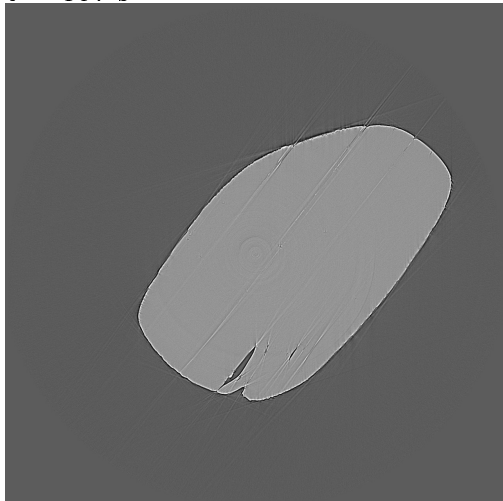
1,3 mm

Sample 4

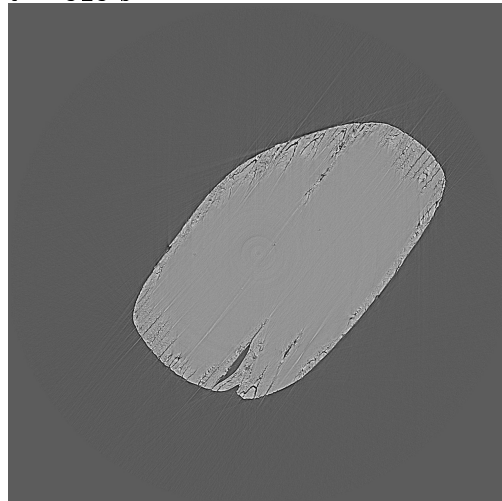
Température : 120 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 20 hPa

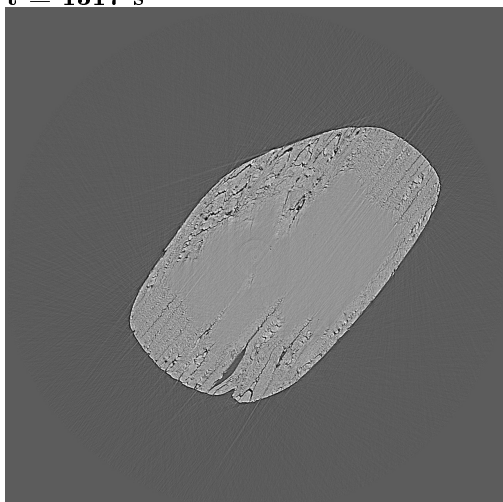
t = 357 s



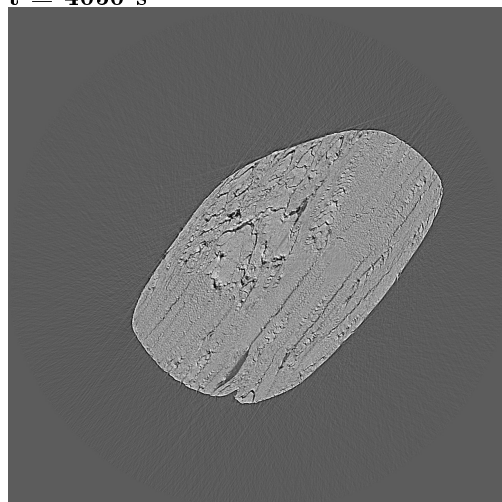
t = 828 s



t = 1317 s



t = 4050 s



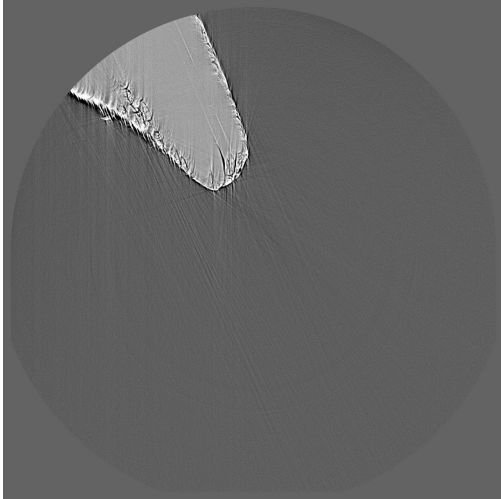
1,3 mm

Sample 5

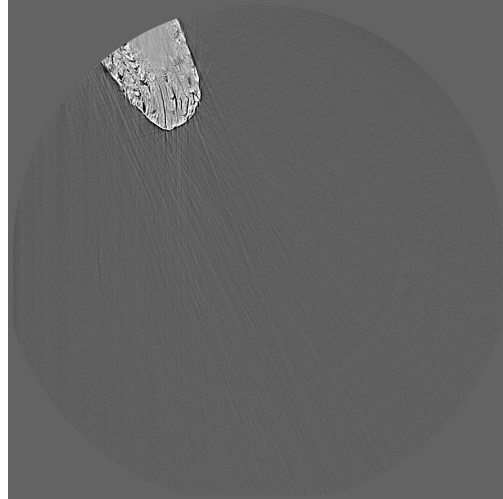
Température : 125 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 20 hPa

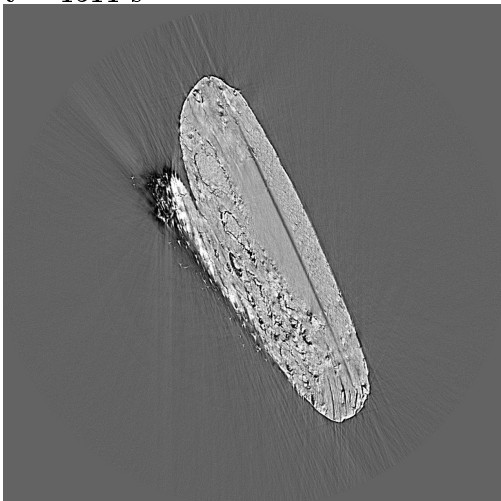
t = 500 s



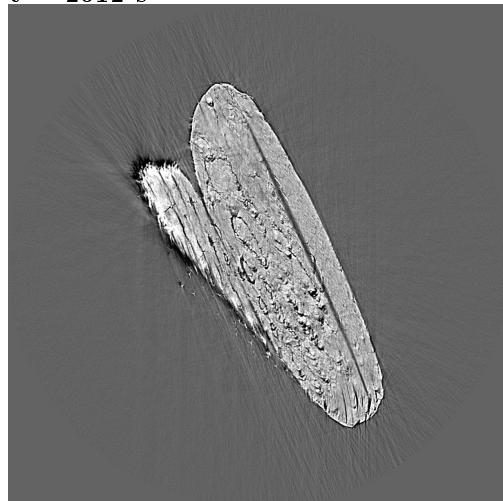
t = 998 s



t = 1511 s



t = 2012 s



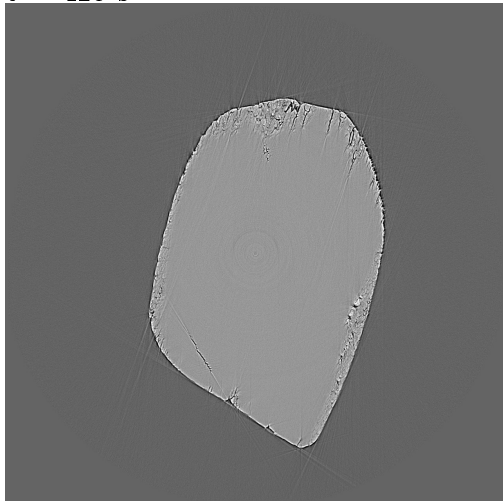
1,3 mm

Sample 6

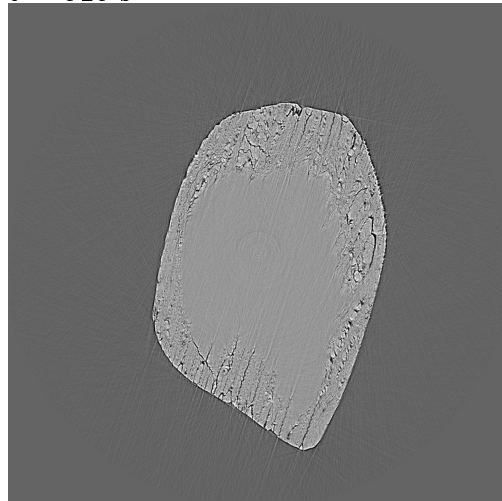
Température : 115 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 10 hPa

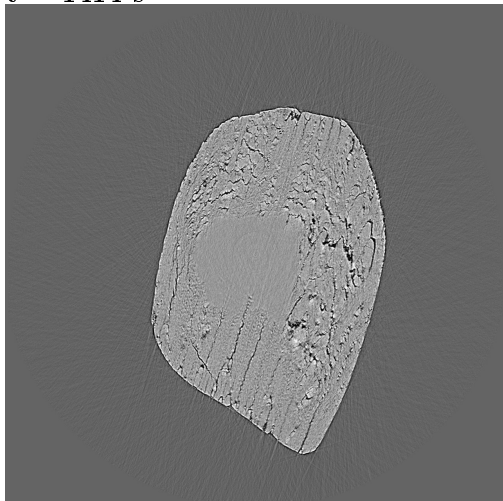
t = 425 s



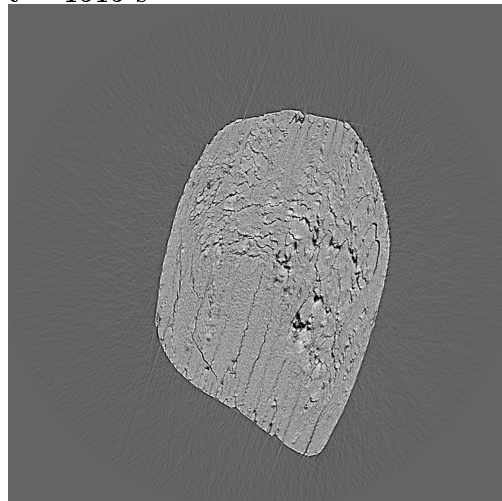
t = 925 s



t = 1414 s



t = 1915 s



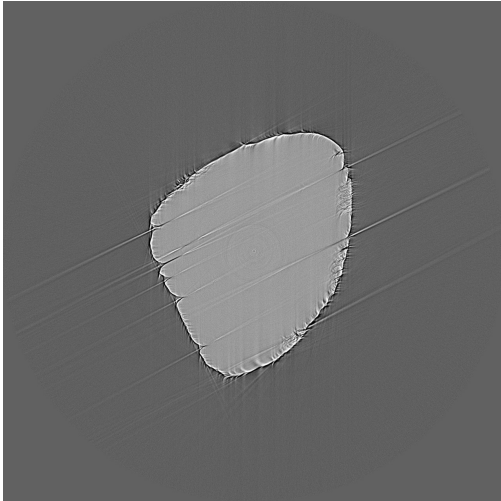
1,3 mm

Sample 7

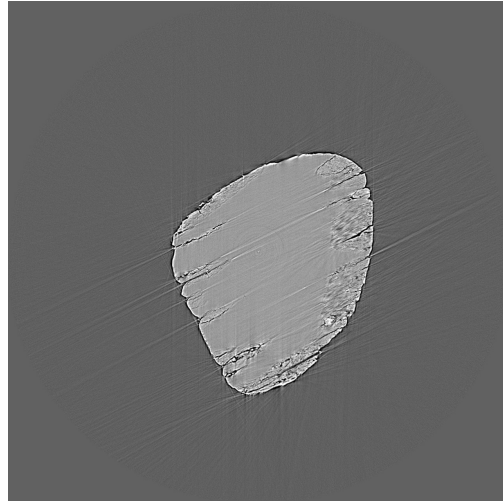
Température : 110 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 10 hPa

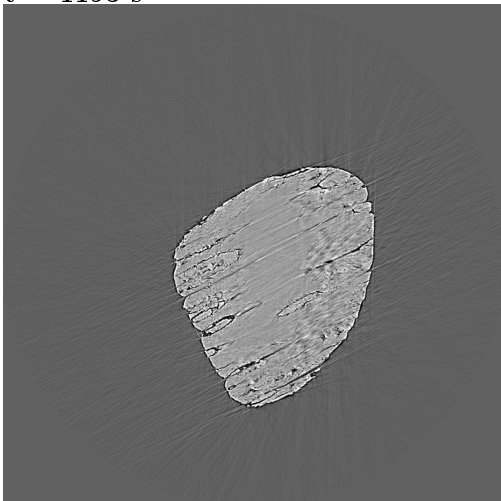
t = 0 s



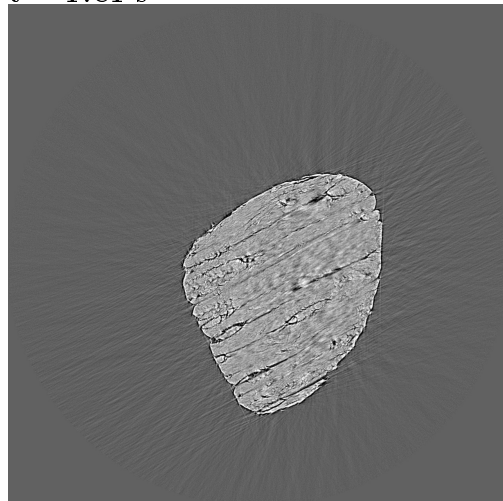
t = 598 s



t = 1193 s



t = 1781 s



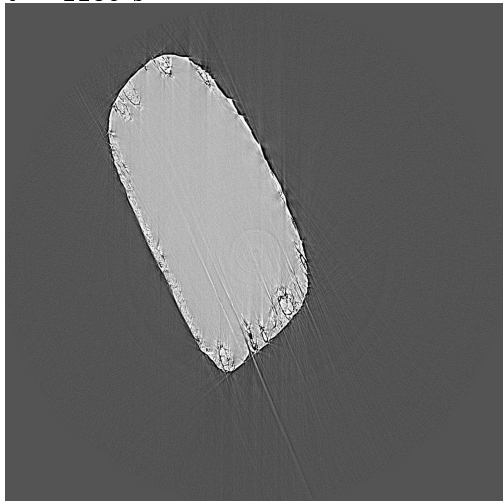
1,3 mm

Sample 8

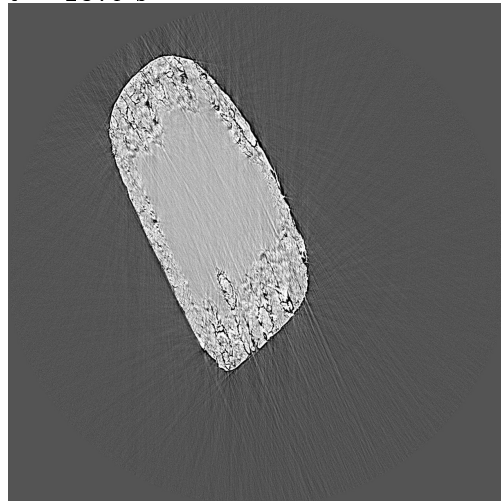
Température : 120 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 30 hPa

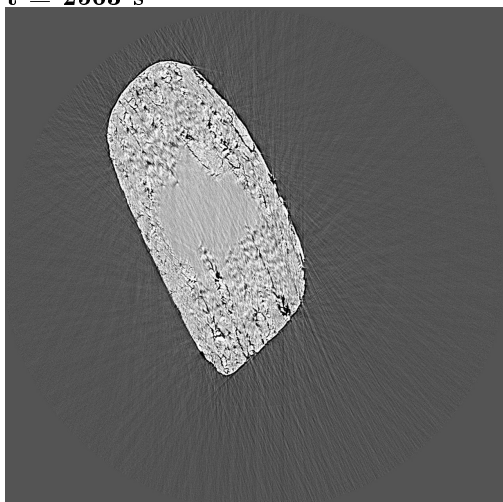
t = 1185 s



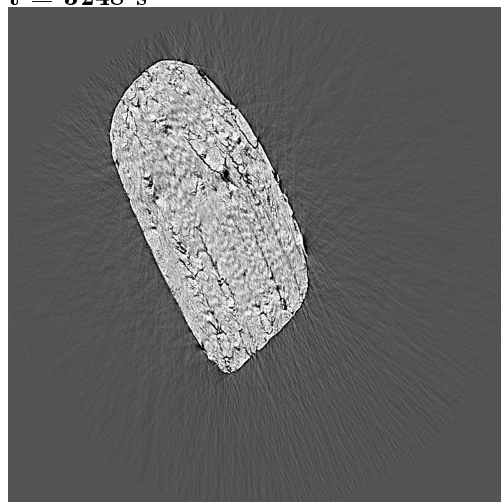
t = 1875 s



t = 2563 s



t = 3248 s



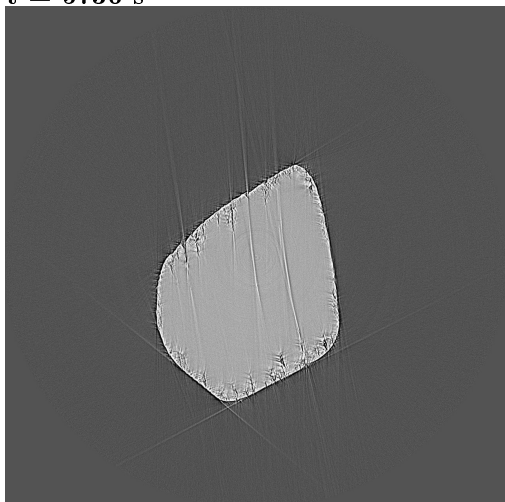
1,3 mm

Sample 9

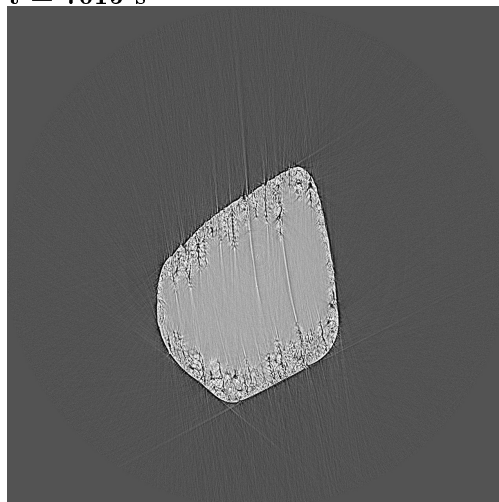
Température : 125 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 30 hPa

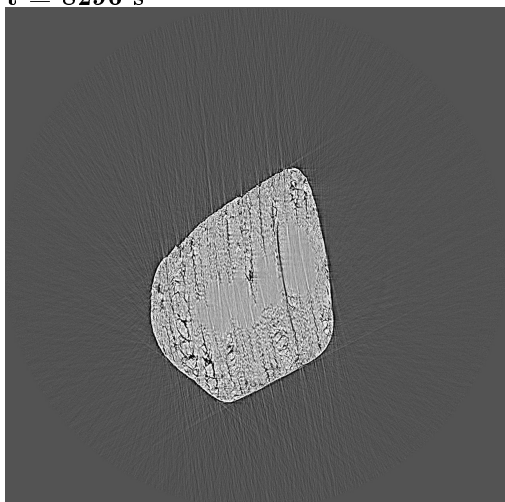
t = 5736 s



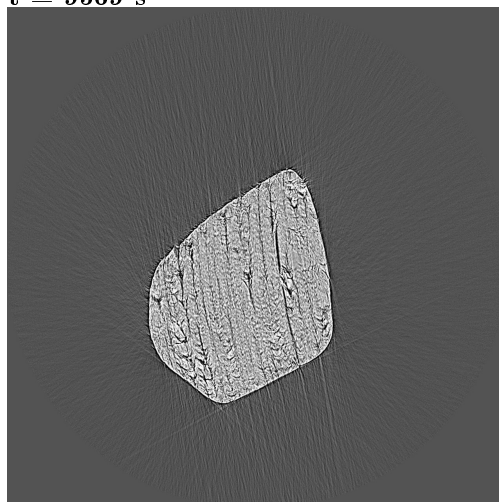
t = 7015 s



t = 8296 s



t = 9569 s



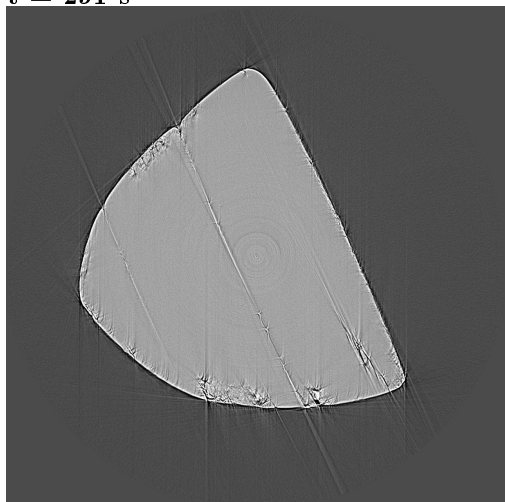
1,3 mm

Sample 10

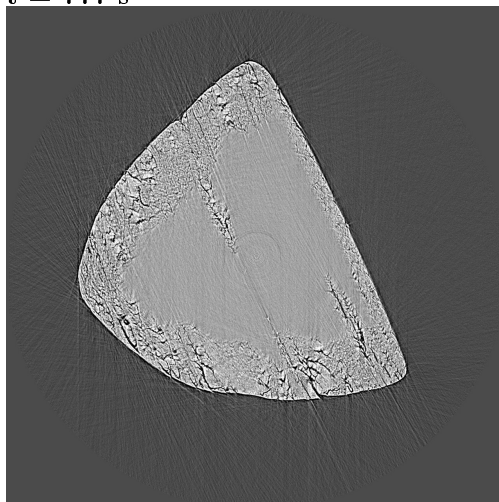
Température : 130 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 40 hPa

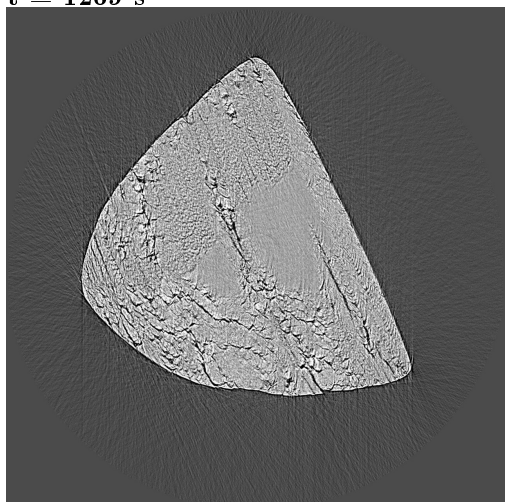
t = 291 s



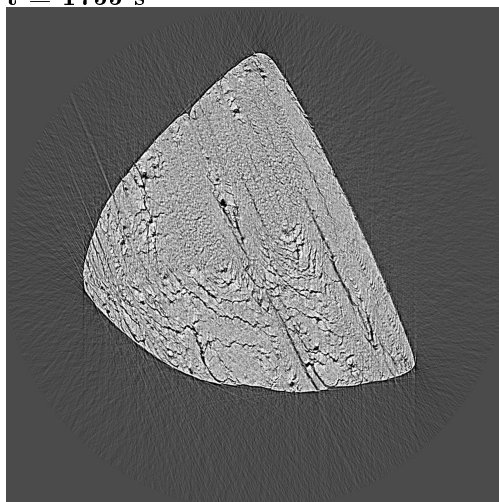
t = 777 s



t = 1269 s



t = 1755 s



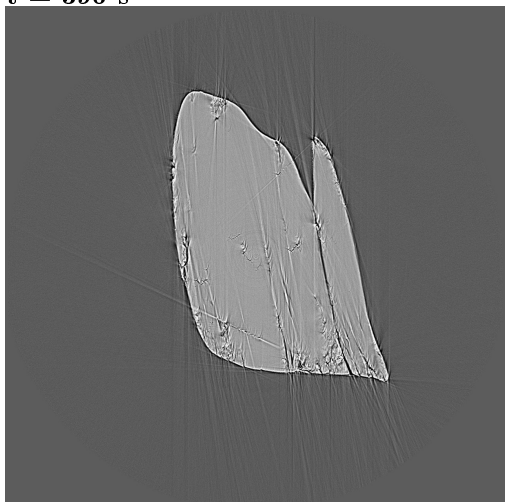
1,3 mm

Sample 11

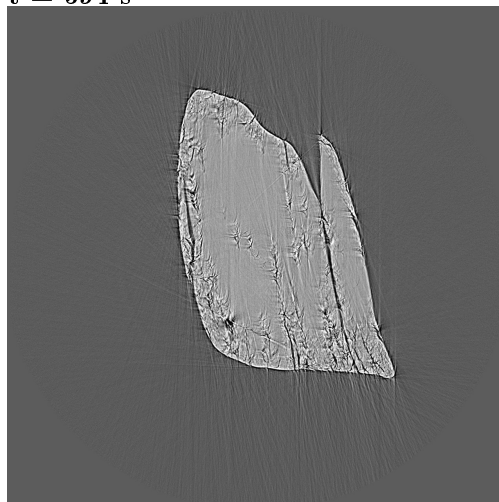
Température : 130 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 40 hPa

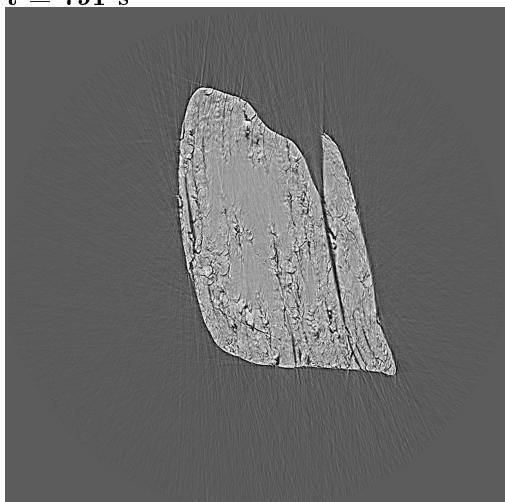
t = 396 s



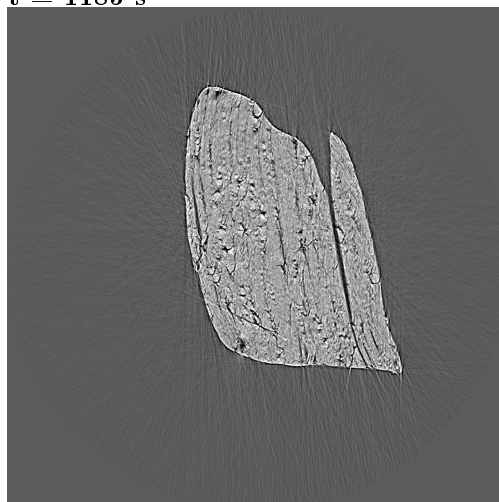
t = 594 s



t = 791 s



t = 1185 s



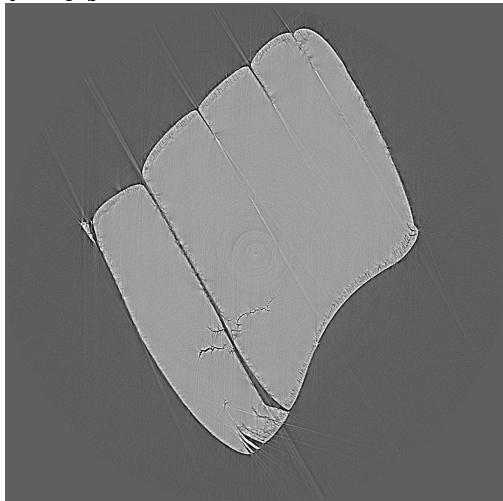
1,3 mm

Sample 14

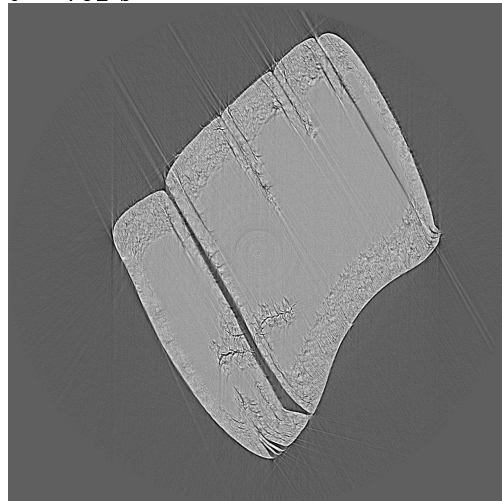
Température : 105 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 0 hPa

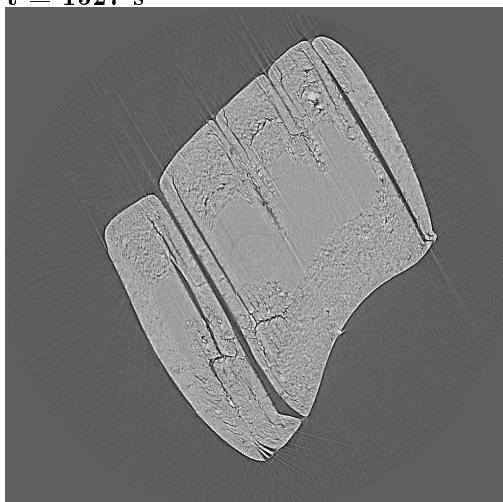
t = 0 s



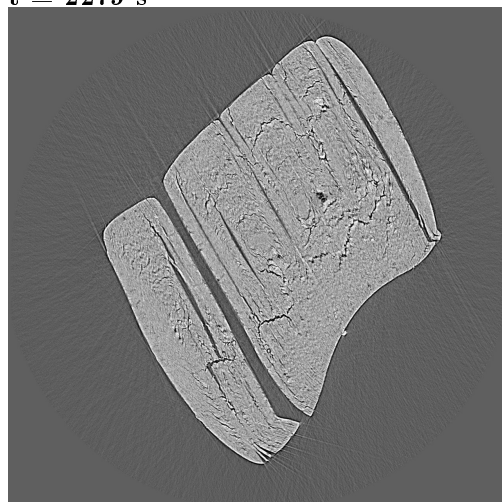
t = 762 s



t = 1527 s



t = 2279 s



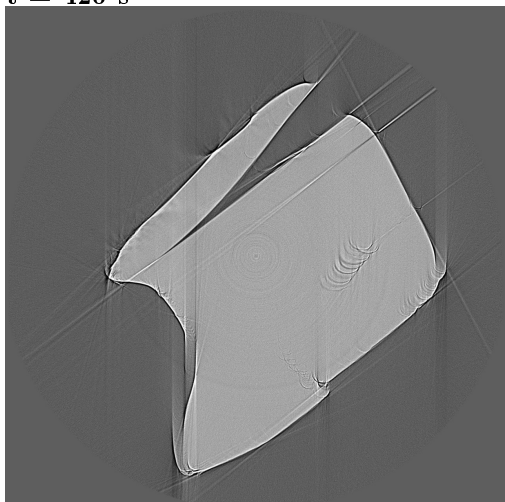
1,3 mm

Sample 15

Température : 110 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 0 hPa

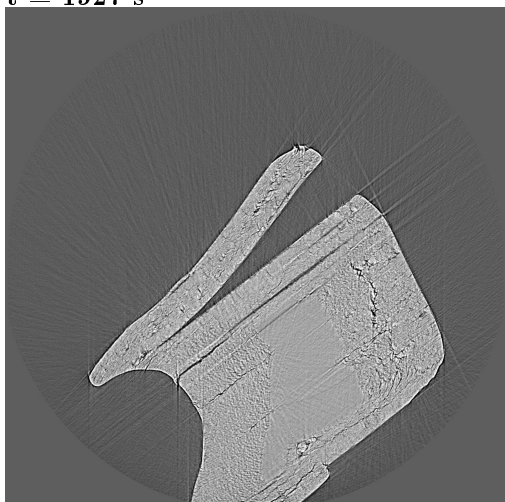
t = 420 s



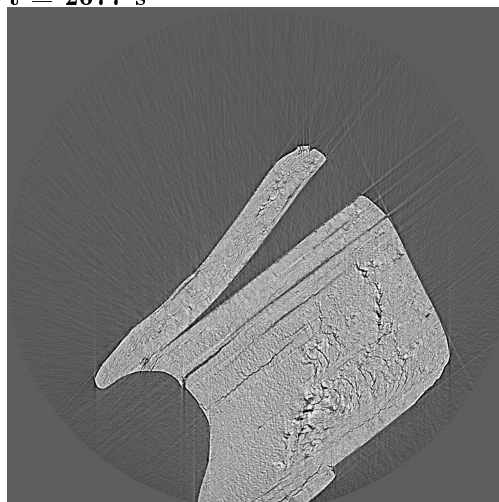
t = 1120 s



t = 1927 s



t = 2677 s



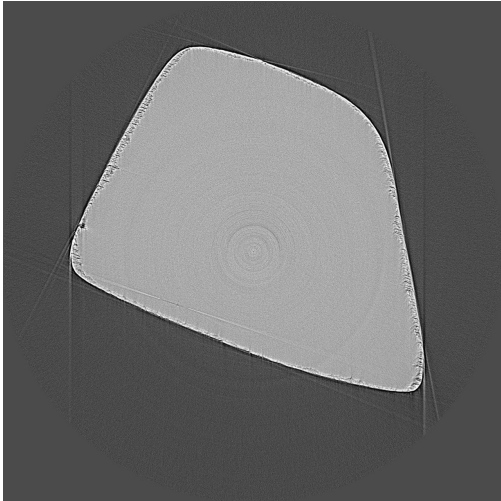
1,3 mm

Sample 16

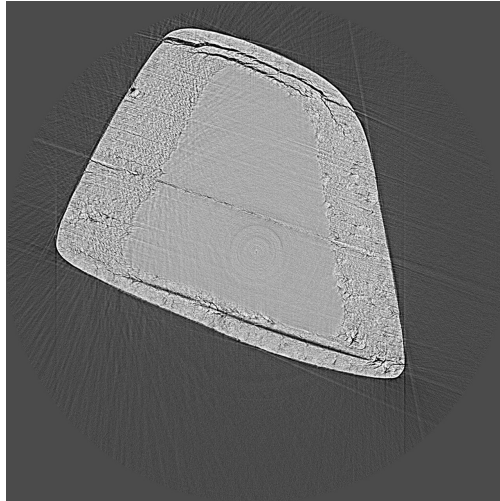
Température : 115 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 0 hPa

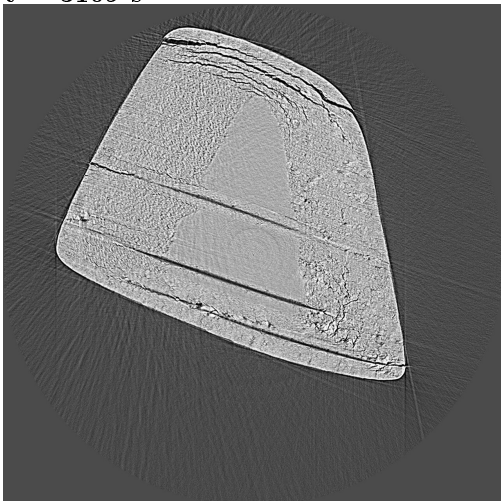
t = 252 s



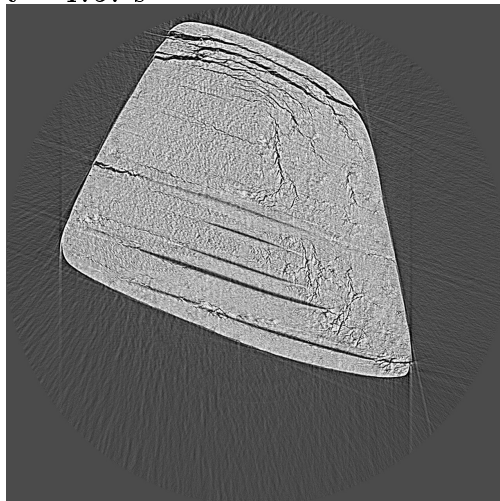
t = 1765 s



t = 3109 s



t = 4757 s



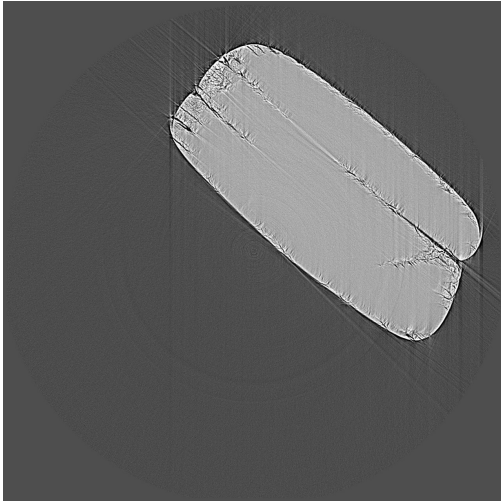
1,3 mm

Sample 17

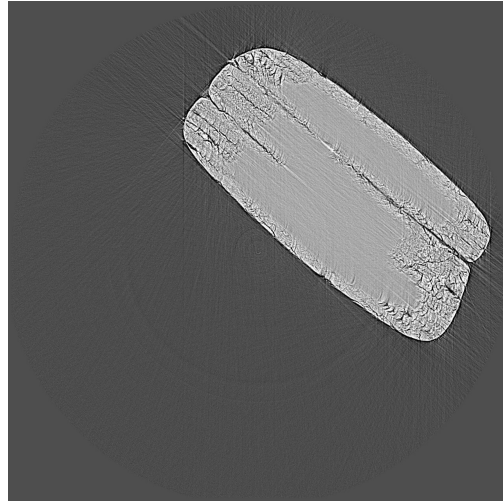
Température : 120 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 10 hPa

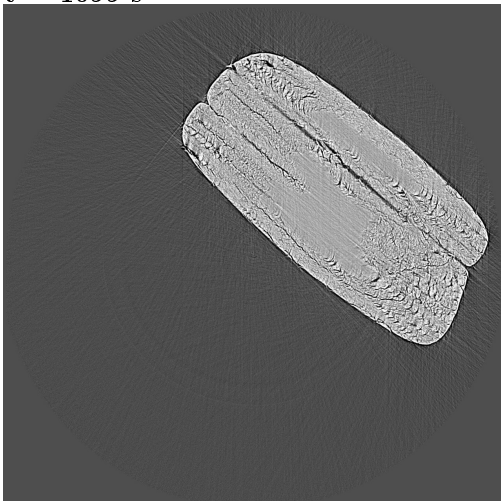
t = 216 s



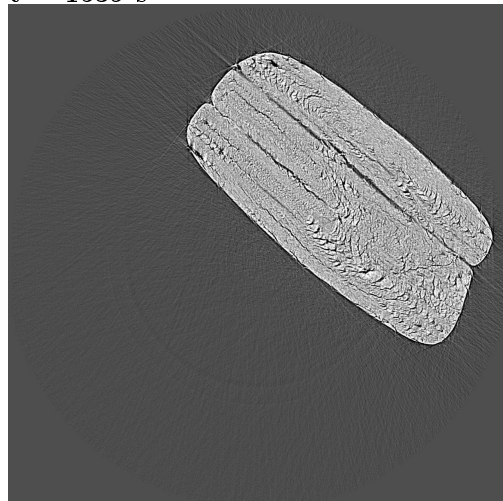
t = 658 s



t = 1099 s



t = 1539 s



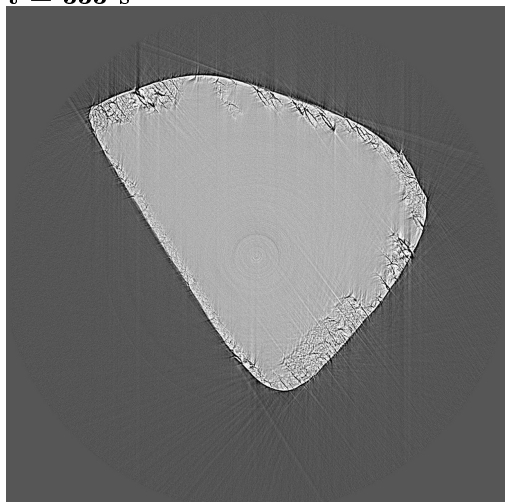
1,3 mm

Sample 18

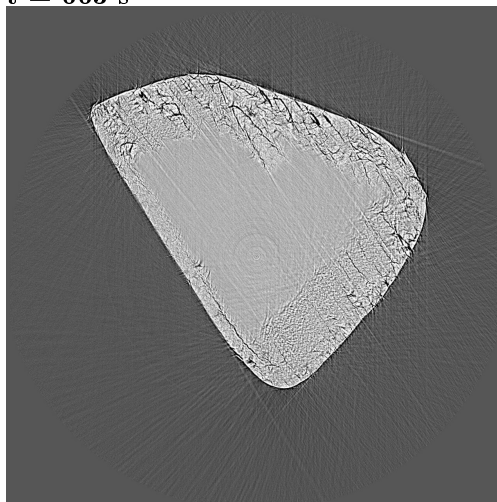
Température : 125 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 10 hPa

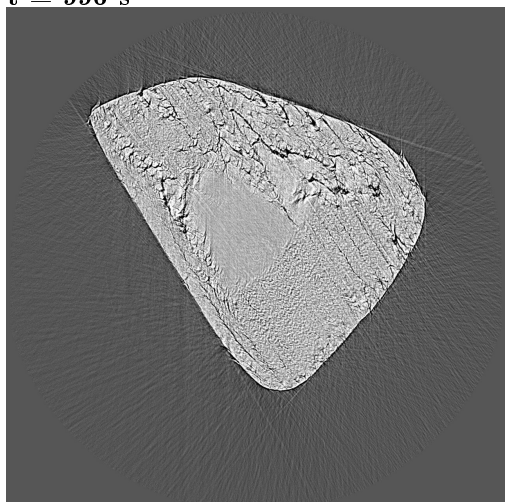
t = 333 s



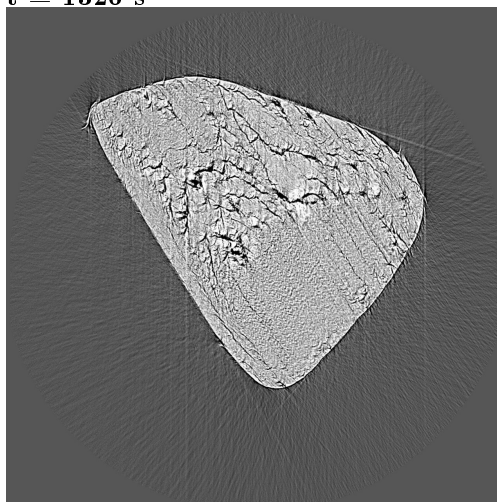
t = 663 s



t = 996 s



t = 1326 s



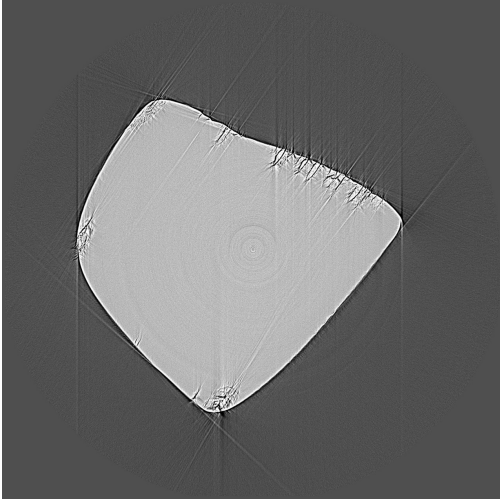
1,3 mm

Sample 19

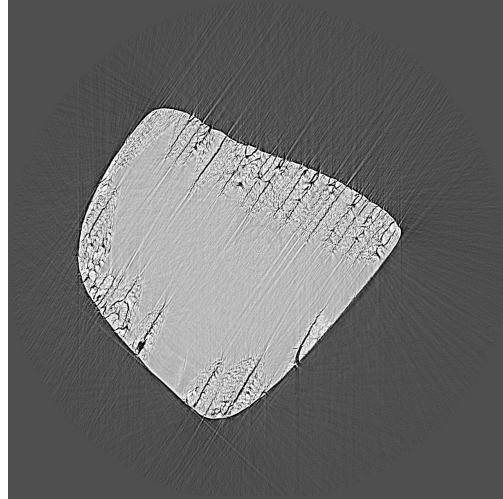
Température : 110 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 20 hPa

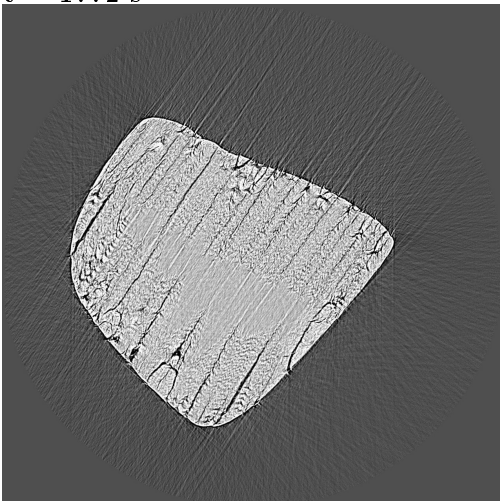
t = 447 s



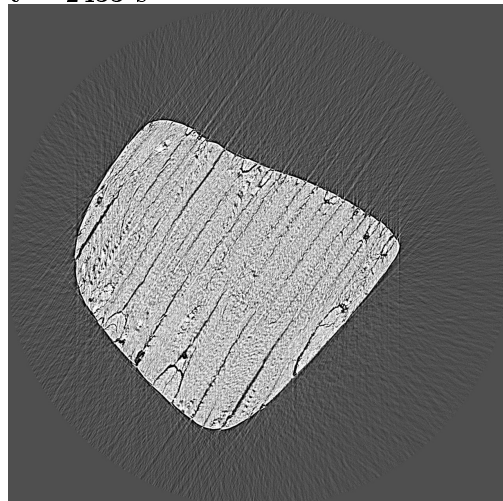
t = 1108 s



t = 1772 s



t = 2433 s



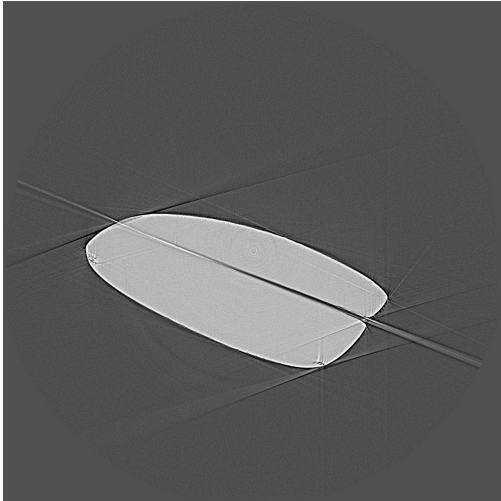
1,3 mm

Sample 20

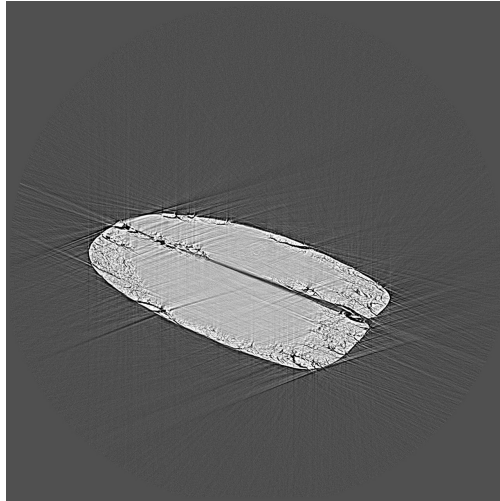
Température : 125 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 30 hPa

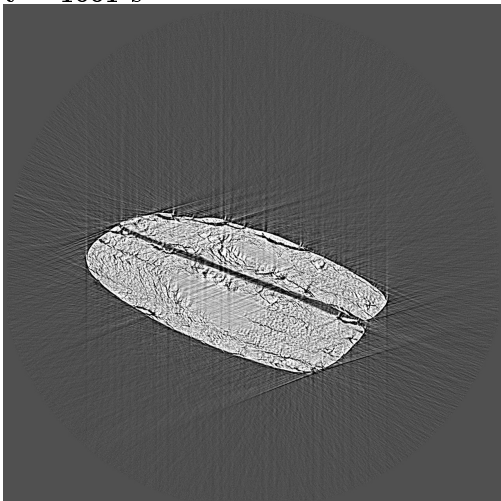
t = 111 s



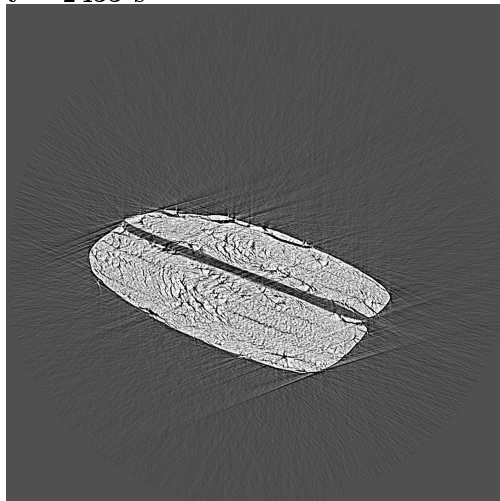
t = 886 s



t = 1661 s



t = 2433 s



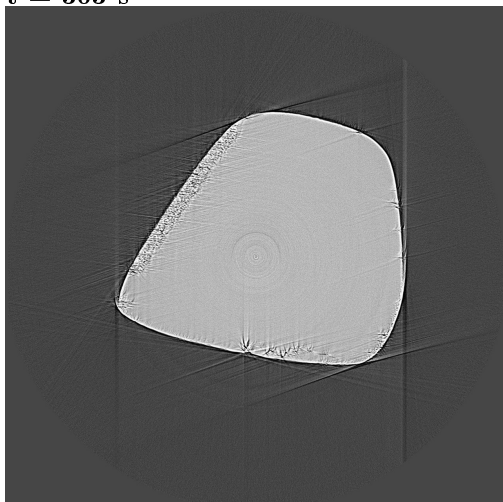
1,3 mm

Sample 21

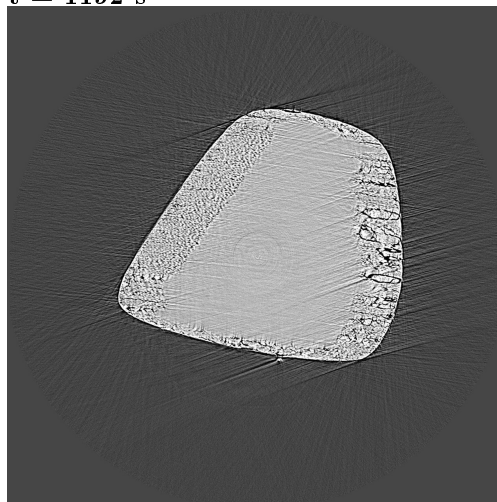
Température : 115 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 30 hPa

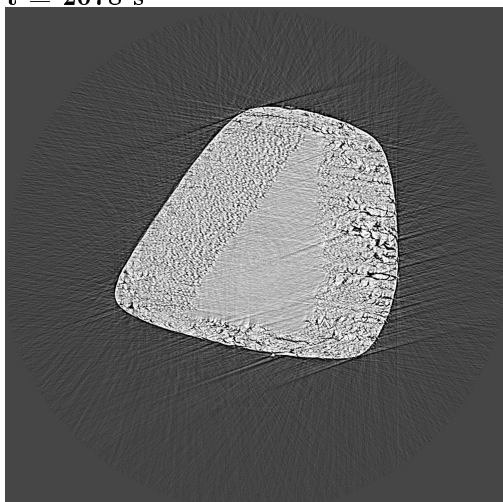
t = 303 s



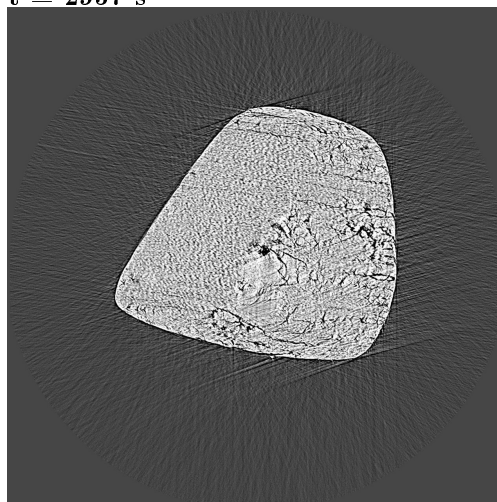
t = 1192 s



t = 2078 s



t = 2957 s



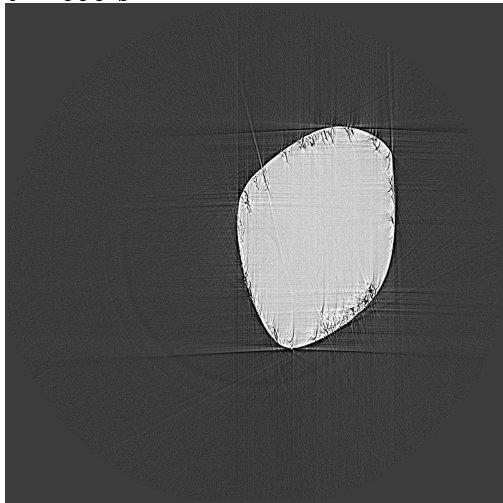
1,3 mm

Sample 22

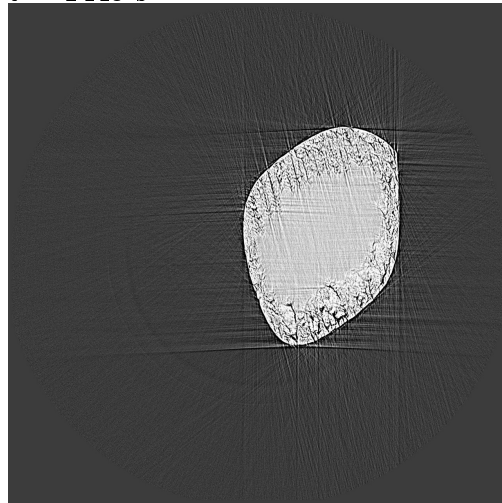
Température : 125 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 40 hPa

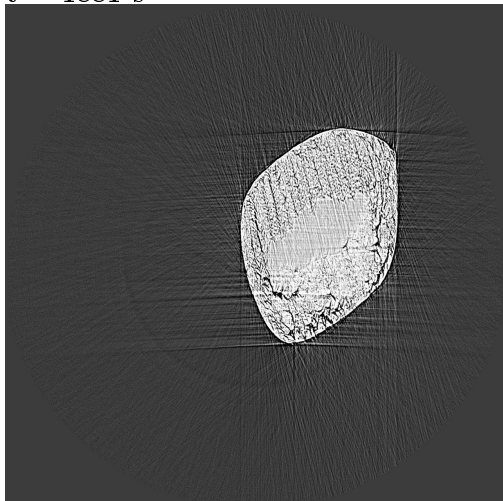
t = 996 s



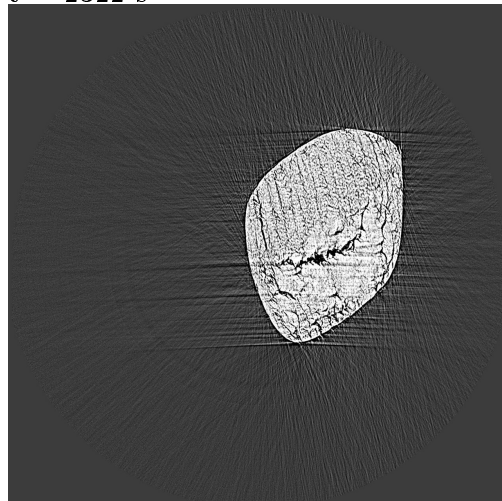
t = 1440 s



t = 1881 s



t = 2322 s



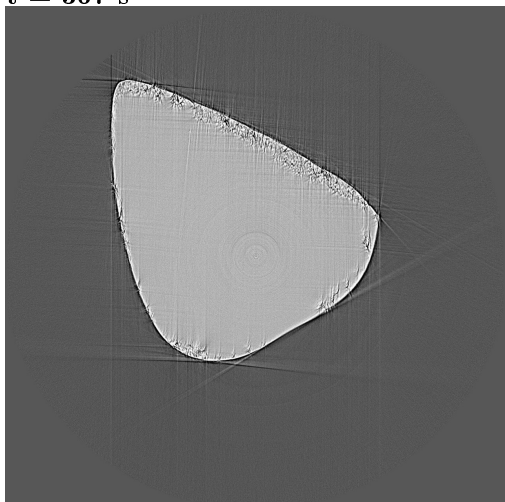
1,3 mm

Sample 23

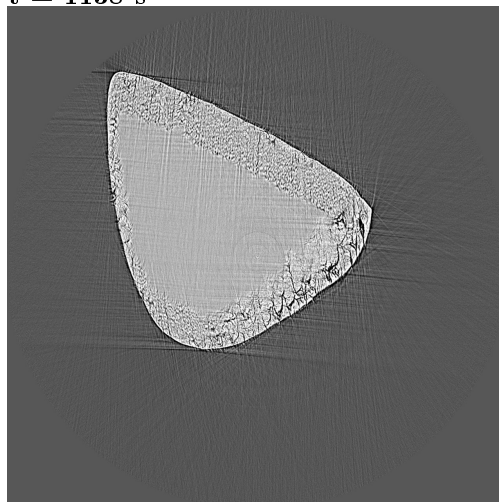
Température : 120 °C

Pression partielle de vapeur d'eau : 40 hPa

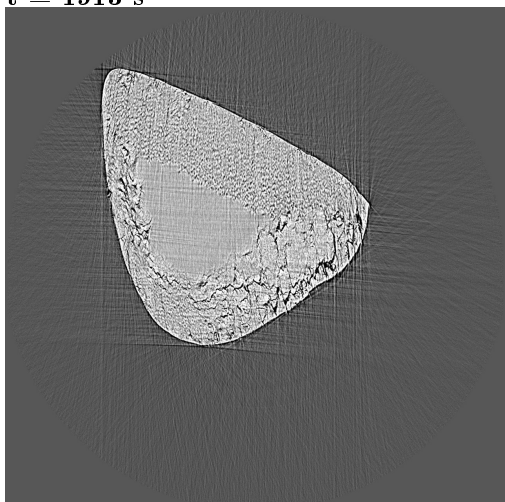
t = 367 s



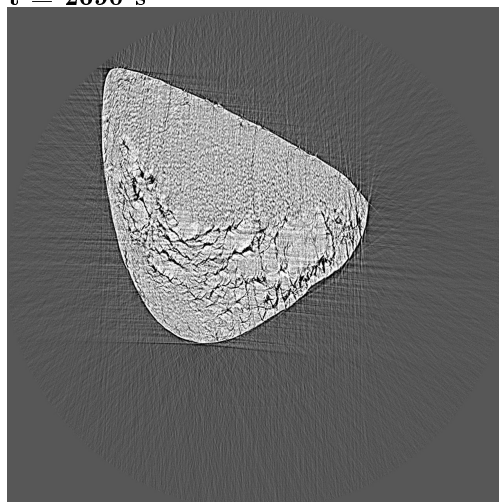
t = 1138 s



t = 1913 s



t = 2690 s



1,3 mm

Annexe B

Catalogue des œuvres étudiées

Nativité, d'après Donatello et B. Bellano



Image : Anne Maigret / C2RMF

Numéro d'inventaire : R.F. 1191

Lieu de conservation : Musée du Louvre, Paris

Dimensions : 77 x 79 x 10 cm

Nativité, d'après Donatello et B. Bellano



Image : Pierre-Yves Lacôte / C2RMF

Numéro d'inventaire : D. 488

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Lyon

Dimensions : 76 x 76 x 9 cm

Vierge et l'Enfant, type Pazzi, d'après Donatello



Image : Jean-Yves Lacôte / C2RMF

Numéro d'inventaire : M.B.A. 242

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Strasbourg

Dimensions : 68 x 52 cm

Vierge et l'Enfant, type Massimo, d'après Luca della Robbia



Image : Anne Bouquillon

Numéro d'inventaire : M.B.A. 247

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Strasbourg

Dimensions : 67 x 50 cm

Vierge et l'Enfant, type Turin, d'après Desiderio da Settignano



Image : P. Philibert / Musée du Louvre

Numéro d'inventaire : R.F. 897

Lieu de conservation : Musée du Louvre, Paris

Dimensions : 62 x 38 x 40 cm

Vierge et l'Enfant, type Vienne, d'après Antonio Rosselino



Image : Jean-Yves Lacôte / C2RMF

Numéro d'inventaire : Camp. 16

Lieu de conservation : Musée du Louvre, Paris

Dimensions : 69,5 x 53,5 x 8,5 cm

Vierge et l'Enfant, type Candélabres, d'après Antonio Rosselino



Image : Anne Chauvet / C2RMF

Numéro d'inventaire : Camp. 20

Lieu de conservation : Musée du Louvre, Paris

Dimensions : 77,5 x 52 x 10 cm

Vierge et l'Enfant, type Candélabres, d'après Antonio Rosselino



Image : C2RMF

Numéro d'inventaire : 1937-4

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Lyon

Dimensions : 78 x 51 cm

Vierge et l'Enfant, type Candélabres, d'après Antonio Rosselino



Image : Michel Urtado / RMN-Grand Palais

Numéro d'inventaire : D.S. 534

Lieu de conservation : Musée National de la Renaissance, Écouen

Dimensions : 80,5 x 54,6 cm (hors cadre)

Vierge et l'Enfant, type Candélabres, d'après Antonio Rosselino



Image : Jean-Yves Lacôte / C2RMF

Numéro d'inventaire : M.B.A. 587

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Strasbourg

Dimensions : 75 x 48 cm (hors cadre)

Vierge et l'Enfant, type Santa Maria Nuova, d'après Antonio Rosselino



Image : Jean-Yves Lacôte / C2RMF

Numéro d'inventaire : M.B.A. 362

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Strasbourg

Dimensions : 72 x 48 cm

Vierge et l'Enfant, type Saint Pétersbourg, d'après Antonio Rosselino



Image : Anne Bouquillon

Numéro d'inventaire : 1937-3

Lieu de conservation : Musée des Beaux-Arts, Lyon

Dimensions : 77 x 42 x 4 cm (hors cadre)

Vierge et l'Enfant, type Saint Pétersbourg, d'après Antonio Rosselino



Image : Anne Chauvet / C2RMF

Numéro d'inventaire : Camp 24

Lieu de conservation : Musée du Louvre, Paris

Dimensions : 81,5 x 50,5 x 5 cm (hors cadre)

Résumé

Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) est la matière première du plâtre. Il est chauffé entre 100 et 200 °C pour obtenir par déshydratation partielle l'hémihydrate ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) qui, mélangé à de l'eau, se dissout tandis que des cristaux de gypse précipitent pour former une matrice résistante. Ce cycle qui paraît simple est compliqué par l'existence d'autres phases dans le système, en particulier deux formes de l'anhydrite ($CaSO_4$). Les microstructures, encore mal comprises, affectent de plus la solubilité et la stabilité en température des produits de déshydratation ainsi que la cinétique des transitions.

Le suivi in-situ de la déshydratation par microtomographie de rayons X synchrotron sur des monocristaux de gypse a mis en évidence l'anisotropie de la réaction. L'influence de la pression partielle de vapeur d'eau et de la température sur la cinétique a été mesurée, ainsi que leurs effets sur la microstructure. Celle-ci, organisée sur plusieurs ordres d'échelle, montre une rémanence de la structure du gypse malgré la fracturation microcristalline.

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont montré que la modification des symétries lors de la transition de l'anhydrite III vers l'anhydrite II donne lieu à un maillage très dense résultant de l'existence de deux variantes symétriques dont l'alternance limite les contraintes mécaniques. Enfin, une méthodologie a été développée pour mesurer a posteriori le taux de gâchage et la morphologie initiale d'échantillons de plâtre grâce à la microtomographie de rayons X synchrotron. Appliquée à une étude de cas portant sur 13 bas-reliefs florentins du XV^e siècle, elle a donné des informations inédites sur les pratiques d'atelier.

Abstract

Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) is the raw material used in plaster manufacture. Heated between 100 and 200 °C, it partially dehydrates into hemihydrate ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) which, when mixed with water, dissolves while gypsum crystals precipitate and form a tough matrix. This simple cycle is complicated by other phases in the system, including two forms of anhydrite ($CaSO_4$). In addition, microstructures, which are poorly understood, affect the reactivity and stability of the dehydration products as well as the kinetics of transitions.

The dehydration of gypsum single crystals, observed by Synchrotron X-ray microtomography, revealed the anisotropy of the reaction. Water vapor pressure and temperature affect the kinetics as well as the microstructures that are organised on several scales and reflect the structure of gypsum in spite of the microcrystalline fragmentation.

X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy showed that the change in symmetry during the transition from γ -anhydrite to β -anhydrite leads to a high-frequency twinning, resulting from the stacking of two symmetrical variants that minimises mechanical stress.

Finally, a methodology was developed to measure the water-to-plaster ratio and the reactive powder morphology in set plaster samples using synchrotron X-ray microtomography. It was applied to a case study of 13 florentine low-relief sculptures from the 15th century, bringing new insights on workshop practices.