

DETERMINATION PAR CALORIMETRIE DE DISSOLUTION DES ENTHALPIES DE FORMATION DE QUELQUES SILICATES, ALUMINATES ET ALUMINO-SILICATES DE CALCIUM

F. Ayed¹ F. Sorrentino² et R. Castanet¹

¹Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille, France

²Lafarge Coppee Recherche, B.P. 15, 38291 Saint-Quentin-Fallavier, France

(Reçu le 2 mars 1993)

Abstract

The enthalpies of formation of 13 calcium silicates, aluminates, alumino-silicates and ferro-alumino-silicates were measured by dissolution calorimetry with the help of a high-temperature Calvet calorimeter. Dissolution experiments were performed in a lead metaborate ($2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$) baths at 1173 K.

The synthesis of the samples was realized by melting together pure silica, alumina, ferric oxide and calcium carbonate in appropriate ratios. The samples obtained in this way were examined by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The free lime content was also determined by chemical analysis.

The enthalpy of formation of silicates and aluminates obeys two different linear relations with respect to the ratio Ca/X ($X=\text{Al}$ or/and Si) except for $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ which does not exist in its pure form but has to be stabilized by anions as OH^- or Cl^- . The data corresponding to the two alumino-silicates are located between these lines. The enthalpy of formation of tricalcium silicate (Ca_3SiO_5 i.e. C_3S according to the Bogue terminology) from dicalcium silicate and lime could be calculated as $-6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This reaction is the most important one in the industrial process of clinkerization.

Keywords: aluminates, alumino-silicates, calcium-silicates, calorimetry

Introduction

Les silicates, aluminates et alumino-silicates de calcium constituent une classe de composés dont l'importance n'est plus à démontrer dans les sciences de la Terre. Ils forment d'autre part l'essentiel des ciments.

Malgré l'intense activité développée au cours des dernières années par les laboratoires de recherche spécialisés dans les systèmes d'intérêt géologique, les

données thermodynamiques concernant ces composés sont encore rares et sujettes parfois à caution.

Les données nécessaires à l'estimation des enthalpies mises en jeu par les processus industriels où interviennent ces composés sont donc souvent manquantes et les bilans thermiques établis à ces occasions sont encore fréquemment basés sur des relations empiriques du début du siècle, en ce qui concerne l'industrie du ciment notamment.

Le travail effectué au laboratoire sur les phénomènes thermiques liés au procédé de clinkérisations nous a donc conduit à mesurer les enthalpies de formation de quelques uns de ces composés par calorimétrie de dissolution. L'objet de cet article est précisément d'exposer les résultats obtenus.

Travaux antérieurs

Nous utiliserons dans la suite de ce travail la notation de Bogue [1] où les lettres C, S, A et F symbolisent respectivement CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

Les données de la littérature concernant les enthalpies de formation à 298 K, ΔH_f , des composés étudiés ici, silicates de calcium (CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 et $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), aluminates de calcium (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), alumino-silicates de calcium ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), ferro-aluminate de calcium ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) et silicate d'aluminium ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) sont consignées dans le tableau 1 sauf pour $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ pour lequel nous n'avons trouvé aucune valeur. On trouvera dans le tableau certaines valeurs qui se dupliquent ce qui est dû au fait que nous avons tenu compte des compilations effectuées par certains auteurs.

On notera que si les valeurs enthalpiques concernant les silicates sont relativement en accord, il n'en est pas de même pour les alumino-silicates et surtout pour les aluminates. Les valeurs de l'enthalpie de formation de C_3A , par exemple, s'échelonnent entre +75 et $-320 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Elaboration des échantillons

Les différents composés étudiés ont été synthétisés au laboratoire de la société Lafarge-Coppée Recherche à partir de la silice (C400 Sifracco de pureté 99,6%), de l'alumine gamma (Baikalox CR 125, Baikowski, qualité haute pureté), de l'oxyde ferrique (rectapur, Prolabo) et de carbonate de calcium (rectapur, Prolabo, 99,5% de pureté).

Après pesée des produits de départ en proportions convenables, le mélange était effectué en mortier d'agate et une première cuisson en creuset de platine avait lieu à une température de 50°C au dessous du solidus correspondant. Le

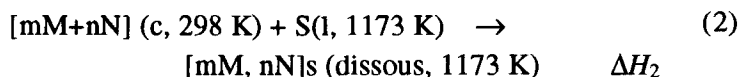
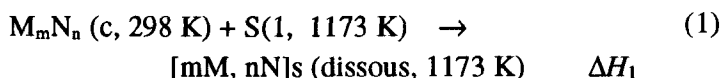
mélange fritté était ensuite broyé. Le cycle précédent était répété trois fois. Un contrôle final de la chaux non combinée était alors effectué par voie chimique : l'échantillon pulvérulent était dissous dans une solution d'éthylène-glycol et le calcium, sous forme de glycolate, était dosé par complexométrie à partir d'une solution d'éthylène diamine tetra-acétique. Les composés ont également été analysés par diffraction X et examinés sur section polie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Jeol JSM 840A).

L'ensemble des examens a confirmé que les réactions entre les oxydes de départ étaient complètes et que les composés M_mN_n désirées (où M et N représentent les oxydes constitutifs) étaient bien formés.

Enfin, les mélanges mécaniques d'oxydes ($mM+nN$) correspondant aux composés, dont les enthalpies de dissolution sont nécessaires (réaction 2, cf. paragraphe 4) pour le calcul des enthalpies de formation, ont été préparés par mélange, également en mortier d'agate, de CaO, Al_2O_3 , SiO_2 et Fe_2O_3 . Ces mélanges, très sensibles à la vapeur d'eau atmosphérique du fait de la présence de CaO non combinée, ont été préparés peu de temps avant les mesures et conservés sous argon sec.

Méthode et appareillage

Les enthalpies de formation à 298 K, ΔH_f^{298} , des composés étudiés ont été déterminées par calorimétrie de dissolution à 1173 K en bain de métaborate de plomb ($2PbO-B_2O_3$). Entre 900 et 1200 K, le métaborate de plomb est en effet un excellent solvant pour les oxydes tels que CaO, SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 [34]. Les enthalpies de dissolution des composés M_mN_n et des mélanges d'oxydes $mM+nN$, solides à 298 K, ont donc été mesurées par calorimétrie de chute [35] à l'aide d'un calorimètre Calvet haute température ($T < 1400$ K) :



où S est le solvant (métaborate de plomb).

ΔH_1 et ΔH_2 étaient donc mesurés séparément en fonction de la concentration par chutes successives de petites quantités (15 à 20 mg) de composés M_mN_n ou de mélange $mM+nN$ dans le bain (initialement, métaborate de plomb pur).

La bain solvant était contenu dans un creuset en platine situé dans la zone de détection des thermocouples de la pile calorimétrique. L'étalonnage du ca-

Tableau 1 Enthalpies de formation ($J \cdot g^{-1}$) des composés principaux des liants hydrauliques traditionnels d'après la littérature

Ref.	Date	CS	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ S ₂	C ₃ A	C ₄ AF	CA	CA ₂	C ₂ AS	CAS ₂	A ₃ S ₂	C ₁₂ A ₇
2, 3, 4	1935		-725.9	-538.5									
2, 5	1940					60.2	-42.0						
2, 6	1941					-320.5	-228.6						
7, 8	1942		-715.5	-528.0									
9	1942					-15.5	-84.0						
10, 11, 12	1948/56	-768.3											
2, 13	1951		-795.0	-589.9									
2, 14	1951		-734.4	-495.0									
10, 14	1951		-733.9	-495.0									
14, 15	1951		-497.9										
16	1956					-24.6		-97.7					-57.3
10, 17	1956				-748.5								
16, 18	1956					-80.3		-100.6					-42.3
18	1958				-694.7								
10, 19	1962									-328.1			
20, 21	1963									-484.1			
10, 22, 23	1966												
24	1976						-84.6		-67.6			40.3	-13.1
24, 25	1977									-537.8	-387.6		
26, 27	1980		-403.8	-274.0									
27, 28, 29	1980	-800.0	-771.0	-534.0	-782.0	-52.0		-98.0	-42.0	-499.0	-339.0	49.0	
30, 31	1980	-765.0	-732.0	-495.0	-685.0	75.0	-69.0	-100.0	-68.0				-48.0
32	1985	-773.7	-738.0										
33	1990		-734.0	-495.0		-27.0	-105.0						

Tableau 2 Enthalpies de dissolution de CaS₂ (CaAl₂Si₂O₆) (a) et du mélange CaO+Al₂O₃+SiO₂ (b) dans le liquide PbO-B₂O₃ à 1173 K en fonction de la composition du bain *r*

Tableau 2a composé CaS ₂ (CaAl ₂ Si ₂ O ₆)						
n°	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> ₁ / mg	15.6	15.5	15.6	15.0	14.9	14.9
<i>r</i> / %	0.156	0.310	0.465	0.613	0.760	0.902
Δ <i>H</i> _{diss} /J·g ⁻¹	878.5	880.9	884.4	879.7	886.4	884.3
Tableau 2b mélange CaO+Al ₂ O ₃ +SiO ₂						
n°	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> ₁ / mg	15.2	15.6	15.6	15.7	15.7	15.9
<i>r</i> / %	0.152	0.307	0.462	0.617	0.772	0.928
Δ <i>H</i> _{diss} /J·g ⁻¹	568.3	569.6	570.4	570.1	573.9	565.4

lorimètre était réalisé à partir des effets thermiques correspondant à la chute d'échantillons de platine pur (80 à 100 mg) dont la variation d'enthalpie est bien connue [36].

L'enthalpie de formation à 298 K du composé M_mN_n correspondant à la réaction (3) :



est donc obtenue en tant que différence entre ΔH_2 et ΔH_1 :

$$\Delta H_f(M_mN_n, 298 K) = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

ΔH_1 et ΔH_2 correspondent naturellement à des concentrations en M et N égales par rapport au solvant (états finals identiques).

Afin de vérifier si la dissolution des composés et des mélanges étaient complètes, nous avons examiné par microscopie électronique à balayage les bains de métaborate de plomb vitrifiés par refroidissement après les dissolutions. Les photographies représentées sur la figure 1 dans le cas du composé C_3A et du mélange $3C+A$ ne révèlent aucune hétérogénéité ce qui suppose une dissolution totale. Nous avons d'autre part contrôlé, qu'ainsi qu'il se doit, les pentes de ΔH_1 et ΔH_2 par rapport à la concentration sont bien égales pour tous les composés.

Résultats

Nous avons consigné dans le tableau 2, à titre d'exemple, les résultats intermédiaires obtenus dans le cas du composé CAS_2 ($CaAl_2Si_2O_8$) en fonction de la concentration massique r .

On notera (fig. 2) que les enthalpies de dissolution dépendent de façon négligeable de la concentration du bain dans le domaine considéré ($0 < r(\%) < 0,01$) ce qui est le cas général pour les composés étudiés ici. Si l'on considère les enthalpies de dissolution comme constantes, on obtient les valeurs moyennes suivantes :

$$\Delta H_1 = 882 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ et } \Delta H_2 = 570 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

avec un écart-type de $3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les deux cas. L'enthalpie de formation du composé CAS_2 à 298 K est alors égale à $-313 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ou encore à $-87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par référence aux oxydes constitutifs.

verre de borate de plomb

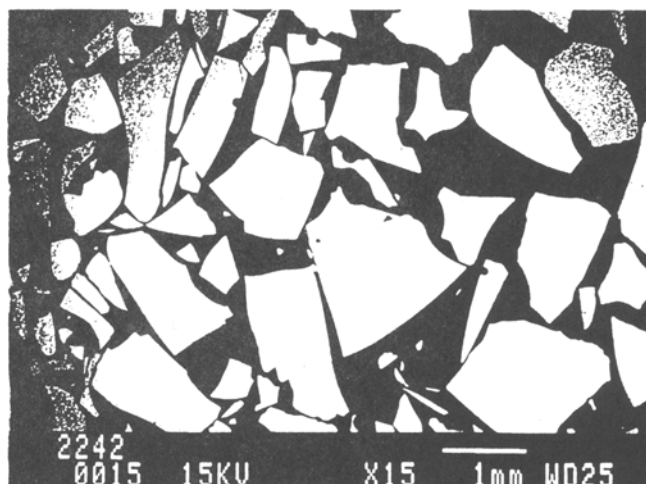


Fig. 1 Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage (Jeol 840A) à température ambiante du verre de $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ après dissolution de C_3A

Nous avons réunis dans le tableau 3 les valeurs des enthalpies de formation à 298 K par rapport aux oxydes purs ainsi que les valeurs des enthalpies de dissolution à 1173 K qui ont permis de les calculer. Les écarts-types σ_1 et σ_2 indiqués correspondent aux carrés des écarts des valeurs individuelles, mesurées à différentes concentrations, par rapport à la valeur moyenne supposée indépendante de la concentration. On voit que cette hypothèse est pleinement justifiée

Tableau 3 Enthalpies de dissolution des composés (ΔH_1) et des mélanges correspondant (ΔH_2) avec leurs écarts types σ_1 et σ_2 dans le liquide PbO-B₂O₃ à 1173 K. Les enthalpies de formation des composés sont données par rapport aux oxydes purs

Composé	ΔH_1		ΔH_2		ΔH		σ
	ΔH_1	σ_1	ΔH_2	σ_2	ΔH	ΔH	
	J·g ⁻¹	J·g ⁻¹	J·g ⁻¹	J·g ⁻¹	J·g ⁻¹	J·g ⁻¹	kJ·mol ⁻¹
CS	880.4	5.8	130.7	1.9	-750	-87	1
C ₂ S	808.9	5.2	117.1	1.9	-692	-119	1
C ₃ S ₂	799.1	6.3	83.9	2.4	-715	-206	2
C ₃ S	565.8	5.1	20.1	1.8	-546	-125	2
CA	816.3	2.5	766.8	2.8	-50	-8	1
C ₃ A	319.9	3.3	392.3	3.5	+72	+20	2
C ₁₂ A ₇	917.2	4.0	773.6	1.9	-144	-199	8
CA ₂	928.5	1.9	873.3	2.0	-55	-14	1
CA ₆	930.8	1.5	859.4	2.7	-71	-48	3
A ₃ S ₂	831.9	3.0	880.2	2.7	+48	+21	2
CAS ₂	882.3	3.1	569.6	2.8	-313	-87	1
C ₂ AS	914.5	4.3	440.6	2.0	-474	-130	1
C ₄ AF	606.5	2.9	509.7	1.9	-97	-47	2

puisque σ n'est jamais supérieur à $6.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (c'est-à-dire toujours inférieur à 1%)

Les valeurs que nous avons obtenues pour les silicates de calcium sont cohérentes par rapport à celles de la littérature. Les différences peuvent se justifier par les progrès effectués dans la synthèse de ces phases et dans le contrôle de leur pureté. Dans le cas des aluminates, les divergences entre les valeurs publiées tendent à prouver que la méthode de dissolution à température ambiante présente certaines difficultés, notamment dans le contrôle de l'avancement des réactions. Ces difficultés n'existent pas dans le cas des dissolutions dans le borate de plomb ou l'examen par microscopie électronique à balayage permet de s'assurer de la qualité de la dissolution.

Les résultats obtenus ici permettent de calculer l'enthalpie de formation du silicate tricalcique à partir du silicate dicalcique et de la chaux, réaction qui est à la base de la "clinkérisation" dans les fours de cimenterie.

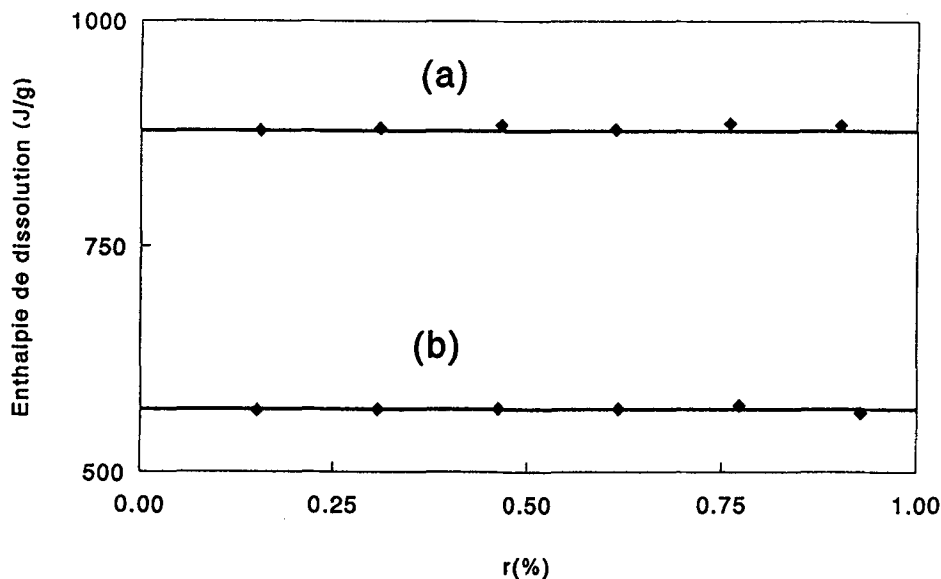
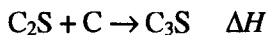


Fig. 2 Enthalpie de dissolution du CAS_2 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) (Courbe a) et du mélange $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ (Courbe b) dans le liquide $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ à 1173 K en fonction de la composition du bain r

ce qui conduit à $\Delta H = -6$ kJ.

On obtient ainsi une réaction très légèrement exothermique ce qui semble prouver que les réactions thermiques de base des fours industriels se déroulent au moment de la décarbonatation (forte endothermicité) et de la formation du C_2S .

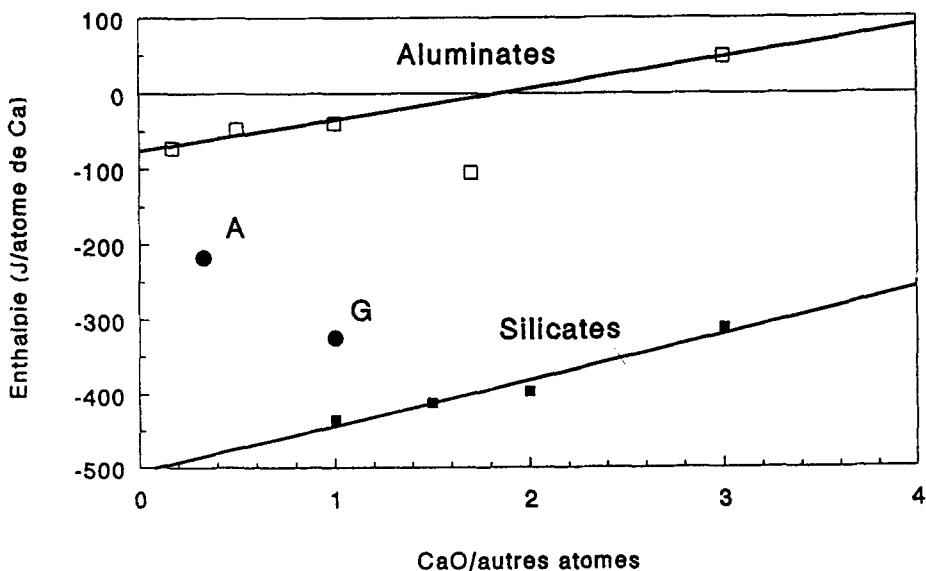


Fig.3 Enthalpie de formation de silicates et aluminates de calcium rapportées à un atome de Ca en fonction du rapport Ca/X (X étant Al, Si ou Al+Si)

Il est possible de tracer les enthalpies de formation (fig. 3) ramenées à un atome en fonction du rapport Ca/X, X étant Al, Si ou les deux. Dans le cas des silicates, il existe une relation linéaire. Dans le cas des aluminates, cette relation existe également, sauf pour $C_{12}A_7$. Cela s'explique si l'on considère que le composé que l'on symbolise par $C_{12}A_7$ n'existe pas en tant que tel mais doit être stabilisé par OH^- ou des anions tels que Cl^- . Les points correspondants A (CAS_2) et G (C_2AS) tombent entre les deux droites, ce qui n'est pas surprenant puisqu'on a à la fois des liaisons Ca-Al et Ca-Si. Plus intéressant est de constater que moins la liaison est forte et plus le produit est hydraulique puisqu'on peut écrire l'ordre d'hydraulicité décroissante $C_3S > C_2S > CS$ pour les silicates et $C_3A > C_{12}A_7 > CA > CA_2 > CA_6$. Il est cependant difficile de comparer silicates et aluminates.

Références

- 1 H. Bogue, *The chemistry of Portland cement*, Reinhold Pub. Co., 2 (1955) 452.
- 2 H. Zurstrassen, *Zement-Kalk-Gips*, 1 (1957) 1.
- 3 O. K. Johansson et T. Thorvaldson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2327.
- 4 V. Elsner, H. U. Gronov et H. E. Schwiete, *Zement*, 24 (1935) 542.
- 5 W. A. Roth et U. Wolf, *Z. Elektrochem.*, 46 (1940) 232.
- 6 W. A. Roth, H. U. Berendt et G. Wirths, *Z. Elektrochem.*, 47 (1941) 185.
- 7 H. Richter, *Thermodynamische Untersuchungen der Bildung des Portland-Zement Klinkers*, Zementverlag, 1942.
- 8 W. Eitel et H. Richter, *Zement*, 31 (1942) 505.
- 9 W. A. Roth, *Z. Elektrochem.*, 48 (1942) 267.
- 10 P. J. Spencer, *The thermodynamic properties of silicates*, Nat. Phys. Lab. Rep. Chem. n° 21, 1973.
- 11 K. K. Kelley et E. G. King, *US Bureau Mines, Bull., Circ. 592*, (1961).
- 12 D. R. Torgeson et T. G. Sahama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2156.
- 13 O. Kubaschewski et E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London 1951.
- 14 E. G. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 656.
- 15 V. I. Babushkin, G. M. Matveyev et O. P. Mchedlov-Petrosyan, *Thermodynamik der Silikate*, Verlag für Bauwesen, Berlin 1965.
- 16 J. P. Coughlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 5 (1956) 5479.
- 17 W. F. Week, *J. Geology*, 64 (1956) 456.
- 18 O. P. Mchedlov-Petrosyan et V. I. Babushkin, *Silikattechnik*, 9/5 (1958) 209.
- 19 R. Barany, *Heat of formation of anorthite*, US Bureau of Mines, Rep. Investig., n° 5900, 1962.
- 20 R. Barany, *Heat of formation of gehlenite and talc*, US Bureau of Mines, Rep. Investig., n° 6251, 1963.
- 21 F. Massazza et R. Fadda, *Ann. Chimica*, 56 (1966) 78.
- 22 J. L. Holm et O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1690.
- 23 J. L. Holm et O. J. Kleppa, *Amer. Mineralogist*, 53 (1968) 123.
- 24 O. P. Mchedlov-Petrosyan et V. I. Babushkin, *Thermodynamic and thermochemistry of cement*, The 6th International Congress on the Chemistry of Cement, vol.2, Moscou, 1976.
- 25 M. A. Metwejew, A. S. Agarkov et F. Kerbe, *Silikattechnik*, 10 (1967) 324.
- 26 E. S. Jons, *Cement and Concrete Research*, 10 (1980) 103.
- 27 F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Wagman, S. Levine et I. Jaffe, *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Nat. Bur. Stand. Circ. n° 500, Washington D.C., 1952.
- 28 P. V. Riboud et J. M. Steiler, *Techniques de l'Ingénieur*, 10-M (1980) 1726.
- 29 D. R. Stull et H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, U.S. Dept. Commerce, N.B.S., (1971), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3-2 (1974) 311 et *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4-1 (1975) 1.
- 30 I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag, 1973 ; et I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Supplement, Springer Verlag, 1977.
- 31 G. Seidel, H. Huckauf et J. Stark, *Technologie des ciments, chaux, plâtre*, Ed. Septima, Paris, 1980.
- 32 V. I. Babushkin, G. M. Matveyev et O. P. Mchedlov-Petrosyan, *Thermodynamics of silicates*, Springer Verlag, Berlin 1985.
- 33 H. F. W. Taylor, *Chemistry of cement*, Acad. Press, 1990, p. 64.

- 34 A. Navrotsky, Thermodynamics of mixing in silicate glasses and melts, Thermodynamics of minerals and melts, Advances in Physical Geochemistry, vol.1, Springer Verlag, Berlin 1981 ; et Phys. Chem. Minerals, 2 (1977) 89.
- 35 T. Kang et R. Castanet, J. Less-Comm. Metals, 51 (1977) 125.
- 36 R. Hulgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley et D. D. Wagman, Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.

Zusammenfassung — Mittels Lösungskalorimetrie in einem Hochtemperatur Calvet-Kalorimeter wurde die Bildungsenthalpien von 13 Calciumsilikaten, -aluminaten, -aluminosilikaten und -ferroaluminosilikaten gemessen. Die Lösungsexperimente wurden in einem Bleimetaborat-Bad ($2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$) bei 1173 K durchgeführt.

Die Darstellung der Proben erfolgte durch ein Zusammenschmelzen von reinem Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Eisen(III)-oxid und Calciumkarbonat in den entsprechenden Verhältnissen. Die auf diesem Wege erhaltenen Proben wurden mittels Röntgendiffraktion und Scanning-Elektronenmikroskopie untersucht. Mittels chemischer Analyse wurde auch der frei Kalkgehalt bestimmt.

Die Bildungsenthalpien für Silikate und Aluminate folgen zwei verschiedenen linearen Beziehungen in Abhängigkeit des Ca/X-Verhältnisses ($X=\text{Al}$ oder/und Si), mit Ausnahme von $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, welches in reiner Form nicht existiert und durch Anionen, wie z.B. OH^- oder Cl^- stabilisiert werden muß. Die den zwei Alumino-Silikaten entsprechenden Daten liegen zwischen diesen beiden Linien. Die Bildungsenthalpie von Tricalciumsilikat (Ca_3SiO_5 , d.h. C_3S bezüglich der Theorie von Bogue) aus Dicalciumsilikat und Kalk konnte mit -6 kJ/mol berechnet werden. Diese Reaktion ist die wichtigste für den industriellen Prozeß der Schlackenbildung.