

TRAITEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX

I – MODIFICATION DE PHASES QUE PROVOQUE LE BROYAGE APPLICATION AU CAS D'UNE SERIE D'OXALATES HYDRATES

C. SCIORA et J. C. MUTIN

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. Associé au C.N.R.S. Faculté des Sciences
Mirande, BP 138 21004 Dijon Cedex France*

(Reçu le 18 janvier 1980)

Within the limits of a comparative study of solid-state transformations induced by different constraints (thermodynamics, mechanics, electromagnetics, etc.), the authors present the phase-modifications brought about by the grinding of some oxalates ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $BaC_2O_4 \cdot n H_2O$ with $n = 0, 1/2, 1$ and 2). The water vapour pressure and temperature during the mechanical treatment were selected and fixed. The specificity of the mechanical constraint is discussed. This study mainly shows that (a) the grinding may or may not bring about dehydration, but it may also bring about rehydration; (b) the evolution of a hydrate during treatment, following a well-defined process, shows all the phases known from the most hydrated to the anhydrous form; (c) the mechanical dehydration may be stopped by a change in the grinding temperature and vapour pressure conditions.

Les travaux bibliographiques relatifs au broyage des minéraux montrent que ce traitement peut provoquer des transformations dont certaines ont les caractéristiques d'une décomposition thermique. Ils montrent également que les effets du traitement mécanique sur le comportement thermique ultérieur du solide sont souvent inattendus [1–4]. Les travaux de Arai *et al.* sur le broyage de divers hydrates ont apporté sur ces deux points des résultats intéressants [5–7].

Toutefois, les recherches antérieures n'ont jamais été effectuées en fonction d'une pression de vapeur d'eau et d'une température connues et contrôlées dans le broyeur. Or d'une part, il est nécessaire, pour effectuer une recherche précise et obtenir un ensemble de résultats susceptibles d'entrer dans une interprétation cohérente, de connaître ces contraintes thermodynamiques qui peuvent intervenir sur le processus d'évolution du système. D'autre part, la thermolyse des oxalates étudiés ici a déjà été effectuée en fonction de ces seules contraintes: pression de vapeur et température. Il nous a donc paru intéressant de comparer les résultats obtenus en opérant le broyage dans les mêmes conditions. Cet article rendra compte des observations relatives aux modifications chimiques des sels étudiés. Les deux suivants portent, l'un sur les caractéristiques morphologiques et cristallographiques du solide broyé, l'autre sur la réactivité des hydrates préalablement broyés.

Matériaux et mode opératoire

Choisis parce que nous en connaissions les caractéristiques structurales et thermodynamiques [8, 9] les hydrates qui ont servi de base à notre étude sont: les oxalates de potassium et de calcium monohydratés: $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ et les oxalates de baryum $BaC_2O_4 \cdot n H_2O$; avec $n = 0, 1/2, 1$ et 2 .

Deux broyeurs différents ont été utilisés, un broyeur par percussion, type Dangoumau et un broyeur par abrasion, type planétaire. Le tableau 1 donne les informations techniques relatives à chacun d'eux.

Tableau 1
Informations techniques relatives aux deux types de broyeurs utilisés

	Volume du récipient	Nombre/ø/poids de bille	Matériaux	Fréquence du mouvement
Broyeur Dangoumau	65 ml	1/12mm/9 g	Acier inoxydable 18/8	700 coups/mn
Broyeur planétaire	300 ml	1/32mm/123 g	Acier inoxydable 18/8	300 tr/mn

Pour toutes les expériences le poids de sel broyé est de 300 mg quel que soit l'hydrate et quel que soit le type de broyeur, ce qui est très faible en regard des quantités généralement traitées par d'autres expérimentateurs. La durée du broyage varie entre 2 minutes et 20 heures mais pour la majorité de nos essais elle se situe entre 2 minutes et 2 heures.

Afin de nous rapprocher des conditions dans lesquelles sont réalisées les déshydratations thermiques, nous avons adapté ces broyeurs à un dispositif permettant d'effectuer le broyage sous une pression de vapeur d'eau choisie et contrôlée (désignée par P_{BRO}) et à température constante (T_{BRO})*.

Dès la fin du traitement mécanique chaque échantillon d'hydrate broyé a été soumis à diverses analyses: diffraction des rayons X, thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée, spectrométrie infrarouge. Dans ce qui suit seuls les résultats relatifs aux deux premières seront rapportés.

* Il est évident que la température T_{BRO} n'est pas la température au niveau du grain car il existe d'une part, un échauffement dû aux chocs ou aux frottements, d'autre part, un effet thermique dû à la transformation mécano-chimique du produit. Cependant, le maintien d'une température définie assure une meilleure reproductibilité des expériences et permet leur comparaison.

La pression P_{BRO} est une pression de vapeur saturante maintenue constante grâce au contrôle de la température d'un condenseur.

Résultats expérimentaux

Nous distinguerons les résultats relatifs aux broyages réalisés à *temps de broyage* (t_{BRO}) *variable* sous une pression de vapeur (P_{BRO}) et à une température (T_{BRO}) données, puis les résultats obtenus pour des *broyages de durée* (t_{BRO}) *fixe* mais effectués sous pression (P_{BRO}) et température (T_{BRO}) variables.

Traitements réalisés à différents temps de broyage mais sous pression et température fixes ($P_{\text{BRO}} = 19$ torr, $T_{\text{BRO}} = 32^\circ$)

Traitement mécanique des oxalates $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Dans les limites de temps de broyage que nous nous sommes fixé (2 mn à 15 h) et quel que soit le type de broyeur utilisé, nous n'avons pas observé de modification de la composition du solide broyé. Les diffractogrammes des poudres obtenues après différentes durées de traitement ne montrent aucun pic de diffraction autre que ceux de l'hydrate initial et l'analyse thermogravimétrique du produit de broyage confirme la composition stoechiométrique de ces monohydrates.

Traitement mécanique de l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Contrairement aux cas précédents, des phénomènes curieux accompagnent le broyage de ce sel.

Le broyage *par percussion* provoque assez rapidement la transformation de cet hydrate en oxalate anhydre BaC_2O_4 . Cette phase est identifiable par diffraction X après une heure de traitement, mais on constate que les raies caractéristiques de l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ subsistent pour des broyages de durée supérieure à 20 heures. Ce blocage de la transformation de l'hydrate se produit après deux heures de broyage, c'est-à-dire lorsque environ 80% de l'eau contenue dans l'échantillon initial ont été éliminée. C'est ce que révèle la courbe de la figure 1 déduite des mesures thermogravimétriques (TG) et que l'on peut considérer comme une véritable courbe de déshydratation mécanique.

Pour tenter de comprendre ce comportement nous avons broyé, dans les mêmes conditions, de l'oxalate anhydre BaC_2O_4 . Nous avons constaté qu'un traitement prolongé produisait sa réhydratation partielle en hémihydrate: ainsi un échantillon d'anhydre broyé 20 heures atteint la même composition qu'un échantillon d'oxalate hémihydraté broyé 16 heures.

Dans le cas où le broyage est réalisé *par abrasion* tout se passe comme si la limite de transformation de l'hydrate était ramenée à 0% puisque, d'une part, on n'observe jamais de déshydratation mécanique de $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et que d'autre part, BaC_2O_4 se réhydrate rapidement et totalement en hémihydrate.

Enfin, on notera *les fluctuations du pourcentage* de transformation représentée sur la courbe de la figure 1. Le temps de broyage n'ayant pas excédé 16 heures, il ne nous est pas possible de savoir si la répartition des points obtenue correspond à

l'incertitude expérimentale ou à l'installation de déshydratations et réhydratations alternées et périodiques. Ce résultat est en tout cas à rapprocher de ceux obtenus par Naeser et Scholz [10].

Traitement mécanique de l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot H_2O$

La transformation du monohydrate au cours du broyage *par percussion* se produit en deux étapes successives, on obtient d'abord l'hémihydrate puis l'oxalate

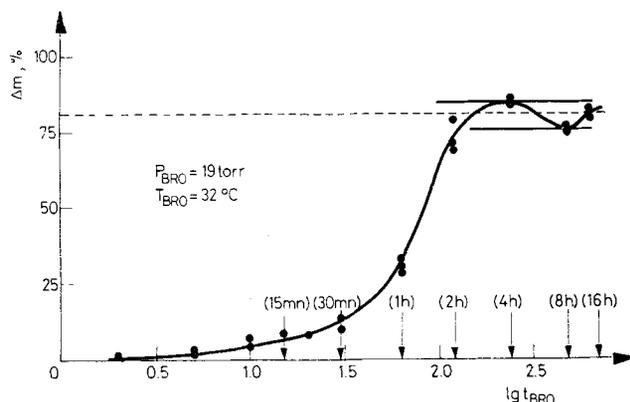


Fig. 1. Courbe de déshydratation mécanique de l'oxalate $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$

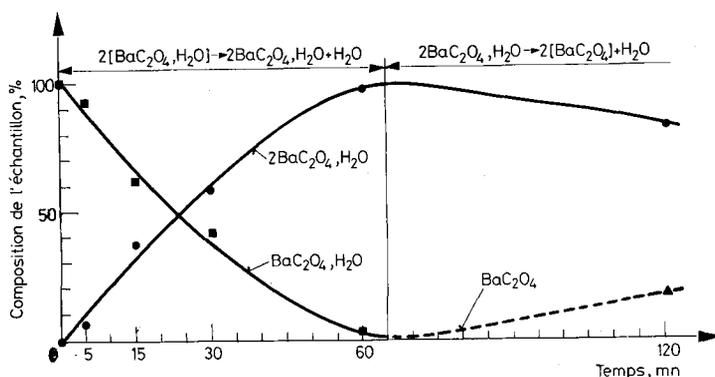


Fig. 2. Variation du pourcentage des différentes phases présentes au cours du broyage de $BaC_2O_4 \cdot H_2O$

anhydre. Les courbes de la figure 2 qui indiquent la variation du pourcentage des différentes phases dans le produit de broyage ont été tracées à partir des mesures de thermogravimétrie. On constate qu'après une heure de traitement l'échantillon de broyage est constitué uniquement par le sous-hydrate $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ lequel se déshydrate à son tour lorsque le broyage est prolongé. Par conséquent, l'hémi-

hydrate, bien qu'apparaissant dès le début de la pulvérisation, ne se déshydrate pas tant que subsiste dans le broyeur du monohydrate initial.

Dans le cas du broyage *par abrasion* on observe seulement la transformation du monohydrate en hémihydrate, laquelle n'est totale qu'après deux heures de traitement.

Traitement mécanique de l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$

La transformation de cet hydrate au cours du broyage *par percussion* conduit successivement aux phases monohydratée, hémihydratée puis à l'oxalate anhydre. Toutefois, la déshydratation mécanique au cours des deux premières heures du traitement est plus complexe que dans le cas précédent et nécessite d'être détaillée (figure 3).

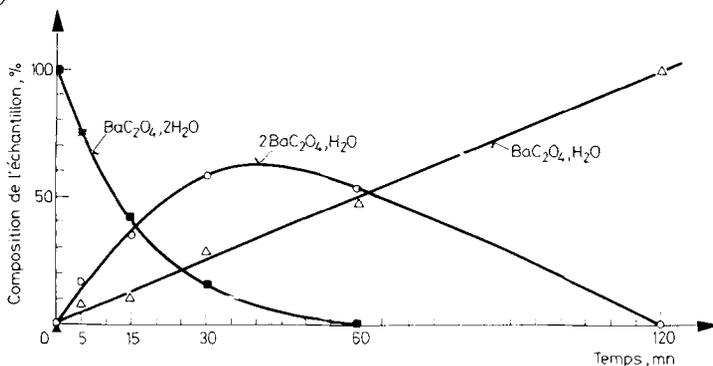


Fig. 3. Variation du pourcentage des différentes phases présentes au cours du broyage de $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$

On constate tout d'abord la disparition rapide de l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ qui se transforme en un mélange des oxalates $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ et $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$; après une heure de traitement le produit de broyage est constitué uniquement de ces deux hydrates en quantités sensiblement égales. Lorsque le broyage est poursuivi, on observe entre 60 et 120 minutes la disparition progressive de l'hémihydrate au profit de l'oxalate monohydraté qui reste seul présent dans l'échantillon broyé 120 minutes.

Si le broyage de l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ est poursuivi au-delà de 120 minutes, on enregistre la transformation du monohydrate apparu au cours de la première étape en hémihydrate puis la déshydratation de ce dernier en oxalate anhydre. Ces deux réactions se déroulent comme l'indiquent les descriptions faites plus haut. Comme dans le cas précédent, il est remarquable de constater que le monohydrate produit dès le début de la déshydratation, bien que subissant les contraintes mécaniques, ne se transforme pas tant que subsiste dans l'échantillon une autre phase qui est ici l'oxalate $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$. La réhydratation de ce dernier en monohydrate constitue par ailleurs un phénomène également remarquable dans la mesure où elle n'a jamais pu être obtenue sous pression de vapeur d'eau ni même en milieu aqueux à partir de l'hémihydrate de synthèse.

Résultats des traitements réalisés à temps de broyage constant $t_{\text{BRO}} = 30 \text{ mn}$, mais sous différentes pressions (P_{BRO}) et à différentes températures (T_{BRO})

Le but de ces expériences fut la recherche de l'influence des contraintes: pression de vapeur d'eau et température sur le déroulement d'une déshydratation mécanique simple. C'est pourquoi l'étude n'a été réalisée que sur l'oxalate $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soumis au broyage par percussion.

Trois séries d'expériences ont été effectuées:

a) A pression fixe ($P_{\text{BRO}} = 13 \text{ torr}$), l'hydrate a été broyé à différentes températures (points A,B,C,D,E,F,G,H, figure 4a)

b) Pour une pression P_{BRO} donnée la température T_{BRO} est choisie de manière à être supérieure de quelques degrés seulement à la température T_0 de l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ correspondant à la pression imposée (points I,A,J,K,L,M,N).

c) Enfin, pour une valeur donnée de P_{BRO} , T_{BRO} est choisie de manière à être légèrement inférieure à la température T_c de l'équilibre $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ pour la pression imposée (points P,H,Q,R).

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau 2. Ils font apparaître que:

1) A temps (t_{BRO}) et pression (P_{BRO}) de broyage constants le degré d'avancement de la déshydratation mécanique (Δm) croît régulièrement avec la température imposée pendant le traitement mécanique (T_{BRO}) (figure 4b)

2) L'élévation de la pression de vapeur d'eau imposée pendant le broyage (P_{BRO}) a un effet inverse, ce qui est plus inattendu. Sur la figure 4c, où nous n'avons repré-

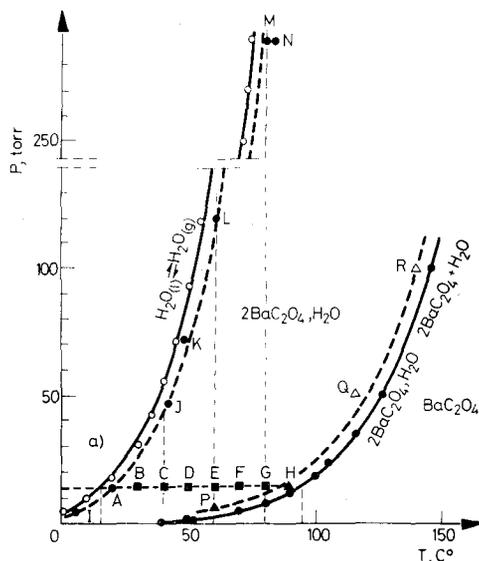


Fig. 4. (a)

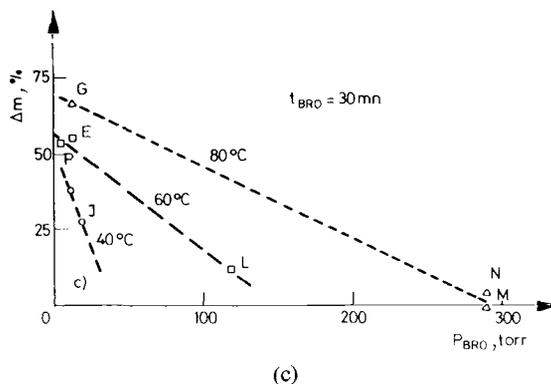
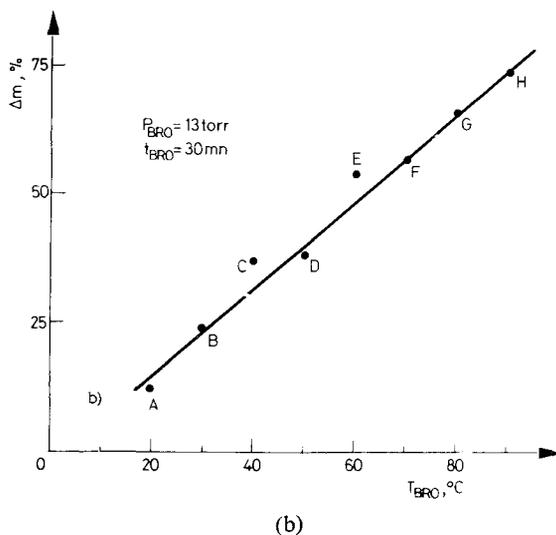


Fig. 4. Variation du pourcentage (Δm) de déshydratation mécanique dans le cas du broyage de l'oxalate $2 \text{ BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsque celui-ci est réalisé dans les conditions de pression de vapeur (P_{BRO}) et de température (T_{BRO}) correspondant aux points A,B... R du diagramme $P(T)$ (courbe (a)). La courbe (b) indique la variation de Δm en fonction de la température (T_{BRO}) à laquelle est réalisé le broyage lorsque le temps de traitement (t_{BRO}) et la pression de vapeur (P_{BRO}) sont maintenus constants. La courbe (c) montre qu'à temps t_{BRO} et température T_{BRO} constants la déshydratation mécanique peut être considérablement ralentie par une élévation de la pression de vapeur (P_{BRO}) imposée dans le broyeur

senté que les points expérimentaux les plus significatifs, on constate, qu'à temps et température de broyage constants, l'élévation de la pression P_{BRO} provoque un ralentissement, voire même le blocage de la déshydratation mécanique.

Tableau 2

Résultats expérimentaux relatifs aux trois séries d'expériences réalisées à t_{BRO} constant mais P_{BRO} et T_{BRO} variables
 T_0 désigne la température d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur lorsque la pression de celle-ci est égale à P_{BRO}
 T_c désigne la température d'équilibre $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ lorsque la pression de vapeur imposée au système est égale à P_{BRO}

Expériences série (a): $P_{\text{BRO}} = C^{\text{ste}} = 13$ torr; $t_{\text{BRO}} = C^{\text{ste}} = 30$ mn								
Points	A	B	C	D	E	F	G	H
$T_{\text{BRO}}, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90
$\Delta m, \%$	12	24	37	38	54	57	66	74

Expériences: série (b)						Série (c)				
$t_{\text{BRO}} = C^{\text{ste}} = 30$ mn										
Points	I	J	K	L	M	N	Points	P	Q	R
$P_{\text{BRO}}, \text{torr}$	5	50	72	120	290	290	$P_{\text{BRO}}, \text{torr}$	5	50	100
$T_{\text{BRO}}, ^\circ\text{C}$	6	43	48	61	80	83	$T_{\text{BRO}}, ^\circ\text{C}$	60	115	140
$T_0, ^\circ\text{C}$	1	38	45	55	75	75	$T_c, ^\circ\text{C}$	72	126	145
$\Delta m, \%$	28	27	2	12	0	5	$\Delta m, \%$	51	74	80

Discussion et conclusion

Au cours d'études antérieures, nous avons étudié le comportement des différents systèmes «hydrate-vapeur d'eau» choisis, lorsque au cours de thermolyses ils étaient placés hors d'équilibre par modification de l'une ou l'autre des deux contraintes: pression de vapeur d'eau et température. C'est-à-dire que (figure 5) partant d'un point donné p du domaine de stabilité d'un hydrate, soit nous modifions, à $P_{\text{H}_2\text{O}}$ constante, la température de sa valeur en p à sa valeur en p_1 ; soit nous modifions, à T constante, la pression de sa valeur en p à sa valeur en p_2 .

Dans les expériences qui viennent d'être décrites, nous avons analysé la réponse de ces mêmes systèmes à l'action d'une autre contrainte: le broyage ou contrainte mécanique.

Contrairement à la pression et à la température, l'intensité de cette contrainte (que nous désignerons par F_{BRO}) est très difficile à définir, aussi nous sommes-nous limités à en observer les effets, en fonction du temps pendant lequel elle est appli-

quée, dans des conditions bien définies et maintenues constantes de chocs statistiques et pour une température (T_{BRO}) et une pression de vapeur (P_{BRO}) aussi bien définies que possible. Ce choix des conditions du traitement mécanique, qui singularise notre étude par rapport à celles réalisées par d'autres, nous a conduit à suivre l'évolution, au cours du temps, des systèmes «hydrate-vapeur d'eau» en un point (M par exemple figure 5) de l'espace P, T, F_{BRO} .

Nous allons dans cette discussion d'une part, comparer les évolutions des divers systèmes au cours de thermolyses et de broyages et d'autre part relier les effets du broyage à certaines caractéristiques des systèmes eux-mêmes.

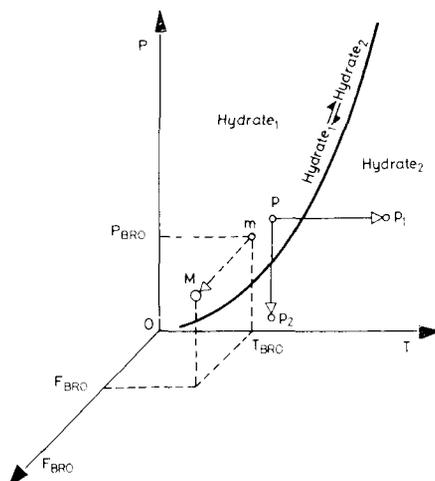


Fig. 5. Définition des conditions de pression de vapeur, de température et de contrainte mécanique imposées pendant le broyage

Effets comparés de la thermolyse et du broyage pour un même système «hydrate-vapeur d'eau»

Nous rappelons, d'une manière abrégée, dans le tableau 3 les résultats expérimentaux obtenus. Les thermolyses ont été réalisées en montée linéaire de température sous 20 torr de vapeur d'eau. Les broyages ont également été effectués sous une pression P_{BRO} de 20 torr et la température $T_{BRO} = 32^\circ$ a été choisie de manière à ce que, sous cette pression, elle ne mette à elle seule, aucun des systèmes étudiés, hors d'équilibre.

Nous avons indiqué dans la dernière colonne du tableau, si, dans les conditions d'une thermolyse, la réaction de déshydratation est renversible (\rightleftharpoons) ou non (\rightarrow) par modification de la température ou de la pression de vapeur d'eau.

Cette comparaison conduit à deux constatations importantes:

A) Le broyage peut mettre un système «hydrate-vapeur» hors d'équilibre, mais il convient de souligner l'action *très spécifique et inattendue* de ce type de contrainte,

capable, dans certains cas, de provoquer successivement une déshydratation puis une réhydratation de l'échantillon. C'est le cas de l'évolution du dihydrate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c'est également ce qui est observé à la limite de déshydratation de $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

B) Les phases successives produites au cours de la déshydratation mécanique ne sont pas toujours les mêmes que celles obtenues par thermolyse. Le broyage fait apparaître au cours du temps *tous* les hydrates connus du plus hydraté à l'anhydre (cas des oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) alors que la thermolyse de ces hydrates, réalisée dans les mêmes conditions de pression, ne conduit qu'à certains d'entre eux.

L'un et l'autre de ces phénomènes est la conséquence de l'évolution particulière du système au cours du broyage: toute phase intermédiaire stable produite par déshydratation mécanique, bien que subissant dès son apparition l'action de la contrainte mécanique, ne se transforme pas tant que subsiste dans le broyeur soit l'hydrate supérieur dont elle dérive, soit une phase métastable moins hydratée.

La spécificité de l'action du broyage est confirmée par les observations faites lors de l'étude de l'influence de la pression de vapeur (P_{BRO}) et de la température (T_{BRO}) imposées pendant le traitement mécanique (modification des coordonnées du point *m*, figure 5). *En thermolyse* on sait que la vitesse de déshydratation est d'autant plus faible que la température et la pression imposées, pour mettre le système hors d'équilibre, sont proches de la température et de la pression d'équilibre. *Par broyage* on constate que la vitesse de la déshydratation mécanique est d'autant plus faible que les valeurs de P_{BRO} et T_{BRO} sont, dans le domaine de stabilité de la phase initiale, plus éloignées de la température et de la pression d'équilibre (figure 4).

Effets du broyage et caractéristiques thermodynamiques et cinétiques du système

La nature des transformations successives constatées au cours du traitement mécanique montre que la réponse du système «hydrate-vapeur d'eau», à l'action de la contrainte mécanique dépend des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques du système lui-même.

Ainsi, premièrement, la succession des phases observées lors du broyage des oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est conforme à l'ordre dans lequel celles-ci se succèdent dans le diagramme d'équilibre [9].

Il convient de noter ici que cette succession n'est pas, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, celle observée lorsque la mise hors d'équilibre est effectuée sous faible pression de vapeur d'eau par élévation de la température, mais qu'elle apparaît lorsque la pression de vapeur d'eau imposée pendant les thermolyses des deux oxalates est supérieure à 170 torr [9].

Deuxièmement, il semble exister une relation entre la renversabilité des réactions de déshydratation constatée expérimentalement (tableau 3) et l'effet du broyage. Ainsi pour toutes conditions égales de traitement mécanique, on constate que celui-ci: soit n'a aucun effet sur l'hydrate si la réaction est renversable (cas de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), soit entraîne une déshydratation partielle du sel si la

Tableau 3

Résultats expérimentaux relatifs aux expériences de thermolyse et de broyage des différents hydrates étudiés

Hydrates	Thermolyse $\left\{ \begin{array}{l} \text{en montée} \\ \text{de tempéra-} \\ \text{ture} \\ P_{TG} = 20 \\ \text{torr} \end{array} \right.$	Broyage par percussion $\left\{ \begin{array}{l} P_{BRO} = 20 \text{ torr} \\ T_{BRO} = 32 \text{ }^\circ\text{C} \end{array} \right.$	Reversabilité
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \longrightarrow 0$	sans effet	$1 \rightleftharpoons 0$
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \longrightarrow 0$	sans effet	$1 \rightleftharpoons 0$
$2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \longrightarrow 0$	$1/2 \longrightarrow 0$ (Δm lim. $\sim 80\%$)	$1/2 \rightleftharpoons 0$
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \longrightarrow 0$	$1 \longrightarrow 1/2 \longrightarrow 0$	$1 \longrightarrow 0$
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \longrightarrow 1/2 \longrightarrow 0$	$2 \longrightarrow 1 + 1/2 \xrightarrow{*} 1 \longrightarrow 1/2 \longrightarrow 0$	$2 \longrightarrow 1/2$

transformation est difficilement renversable (cas de $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), soit enfin provoque la transformation complète de l'hydrate si la réaction n'est pas renversable (cas de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ceci peut s'expliquer par le fait que la contrainte mécanique peut favoriser la réhydratation et par conséquent, la concurrence entre les deux réactions inverses de déshydratation et de réhydratation telle qu'elle a été mise en évidence dans le cas du broyage des oxalates $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et BaC_2O_4 .

Les résultats expérimentaux qui viennent d'être présentés montrent que le broyage a un mode d'action spécifique, mais qu'il est difficile de bien définir. Si on ne considère que la nature des transformations chimiques qu'il produit on est tenté de dire, comme certains auteurs [11], que ce type de contrainte agit comme le ferait une élévation simultanée de la température et de la pression gazeuse. Mais c'est alors oublier les autres modifications importantes que provoque le broyage notamment au niveau de la morphologie, des propriétés superficielles et de l'état de cristallisation du solide (Article II) et que ces modifications influent non seulement sur le comportement de l'hydrate au cours du broyage mais aussi sur sa réactivité ultérieure (Article III).

*

Les auteurs remercient tout particulièrement Madame le Professeur G. Watelle pour l'aide précieuse qu'elle leur a apporté dans la discussion et la présentation de ce travail.

Références

1. P. C. JAMIESON, et J. R. GOLDSMITH, *Am. Min.*, 45 (1960) 818.
2. R. GOUT, et R. JAUBERTHIE, *Int. Symp. I.C.S.O.B.A.*, Dubrovnick, (1975)
3. R. B. GAMMAGE, et D. R. GLASSON, *J. Coll. Int. Sci.*, 55 (1976) 396.
4. C. LEGRAND, et J. NICOLAS, *Trans. of the VII Int. Cer. Congress*, London, 1960, p. 261.

5. Y. ARAI, et T. YASUE, *J. Chem. Soc., Japan*, 3 (1972) 547.
6. Y. ARAI, et T. YASUE, *J. Chem. Soc., Japan*, 8 (1972) 1395.
7. Y. ARAI, et T. YASUE, *J. Chem. Soc., Japan*, 1 (1974) 49.
8. N. GERARD, G. WATELLE, et A. THRIERR, *Bull. Soc. Chim. France*, 11 (1968) 4367.
9. J. C. MUTIN, Thèse d'Etat, Dijon, 1975
10. V. G. NÄESER, et W. SCHOLZ, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 39, (1962) 106.
11. V. V. BOLDYREV, *Kinet. Katal.*, 13 (b) (1972) 1411.

RÉSUMÉ — Dans le cadre d'une étude comparative des transformations d'un solide produites par des contraintes différentes (thermodynamiques, mécaniques, électromagnétiques), les auteurs ont étudié ici la modification des phases que provoque le broyage de différents oxalates hydratés ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $BaC_2O_4 \cdot n H_2O$ avec $n = 0, 1/2, 1$ et 2). Une pression de vapeur d'eau et une température choisies ont été maintenues dans le broyeur. L'action spécifique de la contrainte mécanique est dégagée. Cette étude montre en particulier que: (a) le broyage peut ou non provoquer la déshydratation mais aussi qu'il peut provoquer la réhydratation. (b) L'évolution d'un hydrate au cours du traitement conduit successivement à toutes les phases connues de la plus hydratée à l'anhydre. (c) La déshydratation mécanique peut être bloquée par la modification de la température et de la pression de vapeur imposées pendant le broyage.

ZUSAMMENFASSUNG — Im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung von Festkörper-Umwandlungen durch verschiedene Zwangswirkungen (Thermodynamik, Mechanik, Elektromagnetismus) werden die durch Zerkleinerung in einigen Oxalaten ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $BaC_2O_4 \cdot n H_2O$ mit $n = 0, 1/2, 1$ und 2) verursachten Phasenmodifizierungen beschrieben. Ein Wasserdampfdruck und eine Temperatur werden vorgegeben und während der mechanischen Behandlung konstant gehalten. Die Spezifität des mechanischen Zwanges wird erörtert. Diese Studie zeigt vor allem, daß (a) die Zerkleinerung die Dehydratisierung entweder hervorruft oder nicht hervorruft, jedoch auch die Rehydratisierung hervorrufen kann, (b) die Entwicklung eines durch einen gut definierten Prozess bedingten Hydrates während der Behandlung alle bekannten Phasen von der meisthydratisierten bis zu der Anhydrid-Form aufzeigt. (c) Die mechanische Dehydratisierung durch eine Änderung der Zerkleinerungstemperatur und der Dampfdruckbedingungen gestoppt werden kann.

Резюме — В рамках сравнительного изучения твердофазных превращений, вызываемых различным принудительным способом (термодинамическим, механическим, электромагнитным и т. д.), авторы на примере некоторых оксалатов ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ с $n = 0, 0.5, 1$ и 2) показали фазовые модификации, вызываемые измельчением этих соединений. Были выбраны давление паров воды и температура, фиксированные во время механической обработки. Обсуждена специфичность механического способа обработки. Проведенное исследование показывает, что измельчение вызывает или не вызывает дегидратацию, но может вызвать регидратацию. Перестройка гидрата во время обработки в зависимости от процесса, показывает все известные фазы от наиболее гидратированной формы до безводной формы. Механическая дегидратация может быть приостановлена температуры измельчения и изменением давления паров воды.