

TRAITEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX

II — EFFET DU BROYAGE SUR LES CARACTERISTIQUES MORPHOLOGIQUES, CRISTALLOGRAPHIQUES ET LES PROPRIETES DE SURFACE DE QUELQUES 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)

The effects of a mechanical treatment involving impact and abrasive milling on the morphologic, crystallographic and superficial characteristics of a series of salts including $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with $n = 0, 1/2, 1$ and 2 , are described. It appears that, apart from changes in the granulometry and the surface properties of the crystallites, from the beginning of the treatment the grinding introduces important reticular distortions. These curiously decline when the grinding is extended, but also increase again after some hours of treatment. The significance of such fluctuations, also observed in the crystallization state of the abrasive milled salts, is discussed. A comparison is made between the limit dimensions of the crystallites of a given hydrate produced by grinding, and those of the crystallites of the same salt obtained by dehydration.

Matériaux et méthodes

Les modifications de composition provoquées par broyage à température et sous pression de vapeur d'eau contrôlées viennent d'être étudiées dans un précédent article (Partie I [1]). D'autres caractéristiques physicochimiques du solide telles que la granulométrie, l'état de cristallisation et l'état de surface subissent au cours du broyage des transformations importantes. Leur étude est indispensable si l'on veut comprendre d'une part, le mode d'action de la contrainte mécanique, d'autre part, la différence de réactivité qui distingue très souvent le matériau broyé de celui qui n'a pas subi de traitement mécanique. C'est pourquoi, avant de présenter les conséquences du broyage sur la réactivité (partie III [2]), nous décrirons dans le présent article les observations tirées de l'examen de l'état de cristallisation et des caractéristiques morphologiques de ces hydrates. Nous donnerons également quelques informations relatives à leur état de surface.

Les hydrates soumis au broyage sont les oxalates $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 0, 1/2, 1, 2$ dont les caractéristiques physicochimiques sont voisines. Le tableau 1 donne les informations concernant leur système cristallin et la granulométrie moyenne initiale des poudres soumises au traitement mécanique.

Rapellons que deux types de broyeur ont été utilisés: l'un permettant un broyage par percussion (broyeur Danguoumau), l'autre un broyage par abrasion (broyeur

planétaire). Les conditions du traitement mécanique ont déjà été précisées (partie I [1]).

Les caractéristiques cristallographiques et morphologiques des hydrates broyés ont été déduites de l'analyse du profil de raie de diffraction X (les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre Siemens kristalloflex 4, avec la radiation CuK_α filtrée au Ni ($e = 2/100$), la vitesse de rotation du goniomètre a été fixée à $1/4^\circ \cdot 2 \theta/\text{mn}$). On sait que la largeur intrinsèque β d'un pic hkl est relié à la dimension moyenne apparente ε des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans réflecteurs (hkl) et au taux de distorsion réticulaire T par la relation $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + T \frac{\sin \theta}{\lambda}$ dans laquelle θ est l'angle de Bragg correspondant à la réflexion hkl considérée et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Cette étude a rencontré deux difficultés importantes. Premièrement, tous les hydrates étudiés cristallisent dans des systèmes de faible symétrie, les pics de diffraction sont nombreux et souvent mal individualisés. Le nombre des raies qui se prêtent à une analyse fine du profil est petit et l'appréciation du fond continu est entachée d'erreur. Deuxièmement, au cours du traitement mécanique plusieurs phases sont en présence et des raies nouvelles viennent s'ajouter à celles de l'hydrate initial. Ce phénomène qui est sensible dès les premiers instants du broyage a empêché toute étude dans le cas de l'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et a fortement limité le nombre des mesures dans le cas des oxalates $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans ces conditions la seule méthode d'analyse possible est celle qui consiste à mesurer la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (la largeur à mi-hauteur B des pics a été mesurée et corrigée de la largeur instrumentale b elle-même évaluée, dans des domaines angulaires convenables, à partir d'échantillons témoins. La largeur du profil intrinsèque β a été calculée à partir de la relation de Warren $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ [9]).

Résultats expérimentaux

1 — Etat de cristallisation et granulométrie des hydrates broyés

Les effets des deux modes de traitement étant différents nous présenterons successivement les résultats relatifs à chacun d'eux.

A — Cas du broyage par percussion

Trois séries d'expériences ont été effectuées :

— la première consiste à mesurer ε et T sur les oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé dès la fin du broyage. Pour les deux premiers qui se déshydratent au cours du traitement, l'analyse du profil a été faite sur les raies de l'hydrate initial tant que celles-ci restent mesurables.

— la seconde a pour objet d'évaluer l'incidence du vieillissement sur les grandeurs ε et T , et ce pour les trois mêmes sels broyés.

– la troisième enfin consiste à déterminer ε et T sur l'oxalate BaC_2O_4 obtenu par déshydratation thermique de l'hémihydrate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préalablement broyé.

Première série

L'enregistrement des raies de diffraction est effectué dès la fin du broyage

La figure 1a représente les courbes $\frac{\beta \cos \Theta}{\lambda} = f\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)$ tracées à partir des mesures faites sur le monohydrate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On remarquera que parmi les 9

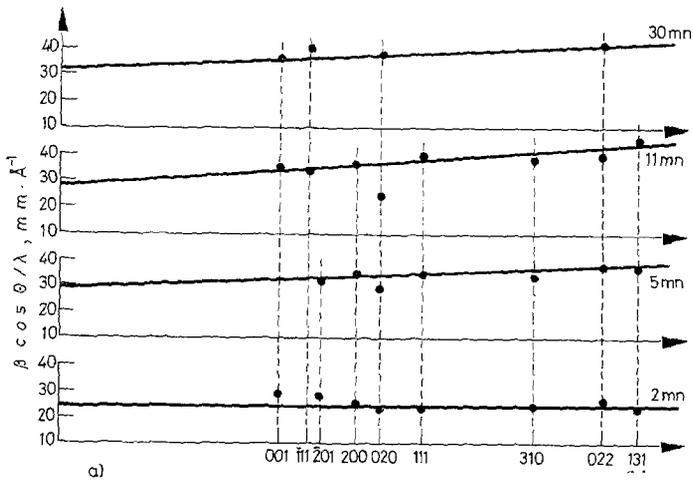


Fig. 1a. Courbe $\frac{\beta \cos \Theta}{\lambda} = f\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)$ obtenues à partir d'échantillons de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ broyé dans le broyeur par percussion

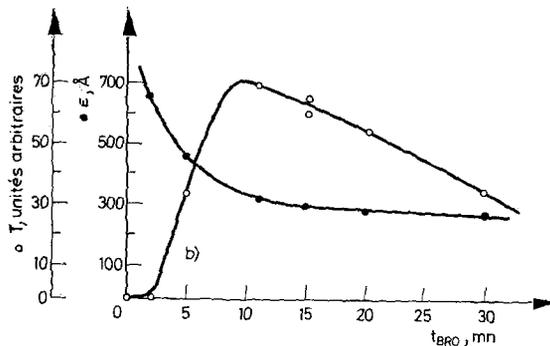


Fig. 1b. Variation, en fonction de la durée de broyage, de la dimension moyenne apparente ε et des distorsions réticulaires T dans les échantillons de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ broyé par percussion

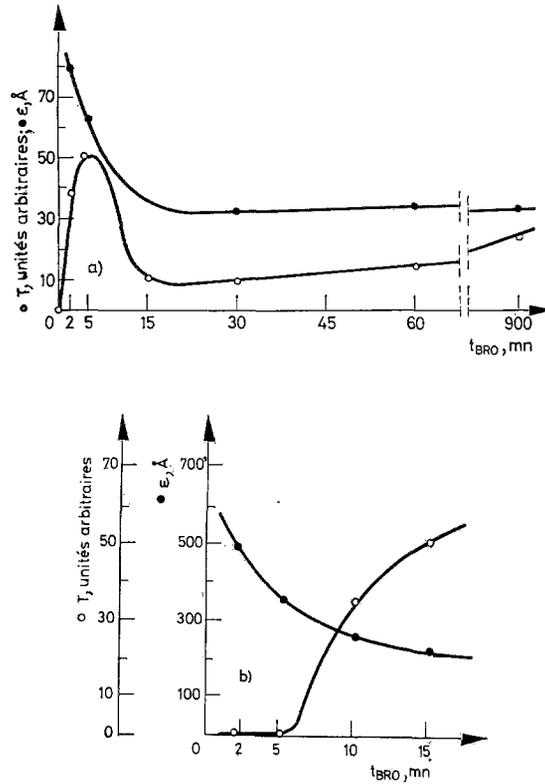


Fig. 2. Variation en fonction de la durée de broyage par percussion de ϵ et T pour les oxalates $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (a) et $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ (b).

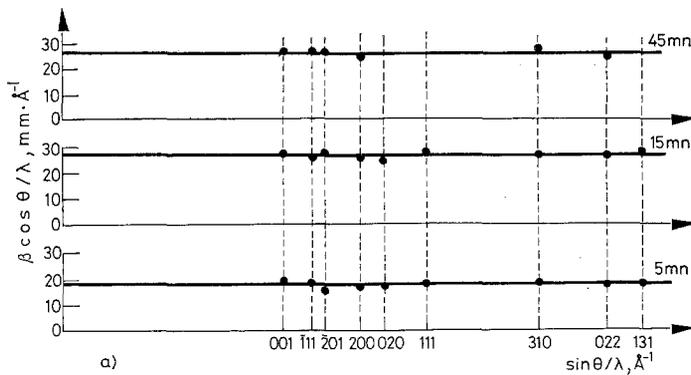


Fig. 3a. Courbes $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ tracées à partir d'échantillons de $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ broyéd par percussion puis vieilli sous pression de vapeur d'eau

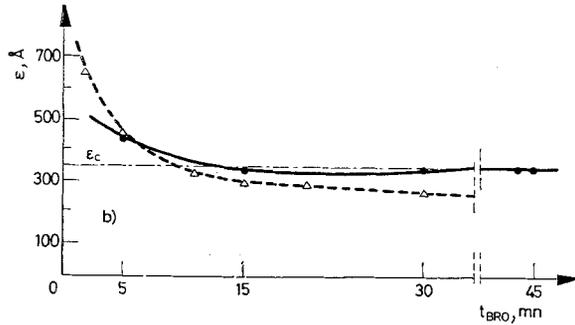


Fig. 3b. Comparaison des courbes $\varepsilon = f(t_{BRO})$ tracées à partir d'échantillons de $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ fraîchement broyé et à partir des mêmes échantillons après vieillissement sous pression de vapeur d'eau

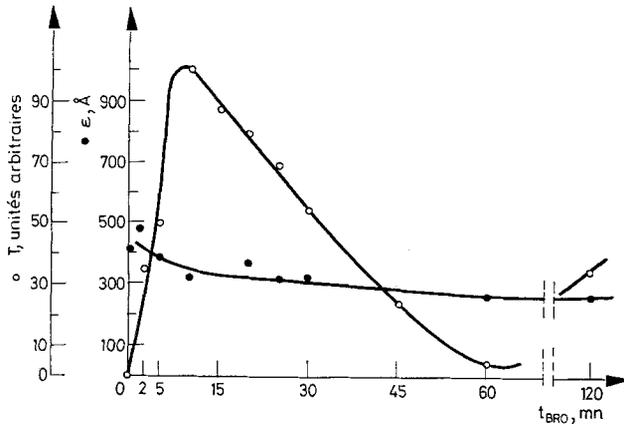


Fig. 4. Dimension moyenne et distorsions réticulaires mesurées sur l'oxalate BaC_2O_4 obtenu par déshydratation thermique de $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ préalablement broyé par percussion

pics dont on peut évaluer correctement la largeur au cours des dix premières minutes du traitement 4 seulement subsistent après 30 minutes. Au-delà de ce temps toute appréciation des largeurs est impossible. Sur la figure 1b nous avons représenté les variations, en fonction du temps de broyage, de ε (en Å) et de T (en unités arbitraires).

Les courbes de la figure 2 donnent les représentations de ces mêmes grandeurs pour les oxalates $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ et $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$.

De l'ensemble des mesures effectuées nous pouvons tirer les observations générales suivantes:

La diminution de taille des cristallites est rapide quelles que soient les dimensions initiales des cristaux soumis au traitement. La taille moyenne limite à laquelle on aboutit après 15 minutes est, dans tous les cas étudiés, comprise entre 250 et 350 Å.

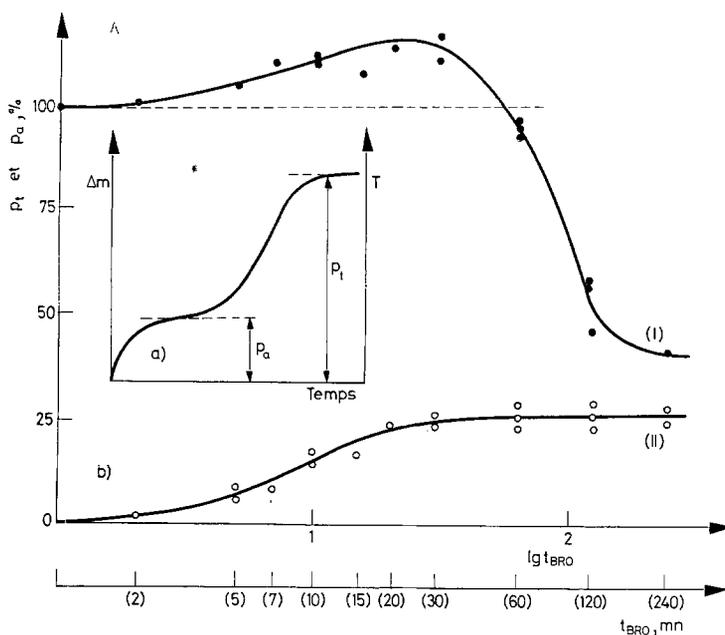


Fig. 5. — courbe A — Thermogramme caractéristique de la déshydratation thermique de $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ broyé par percussion. — courbe B — Variations, en fonction de la durée du broyage, (I) de la quantité totale d'eau (p_t) éliminée au cours de la thermolyse, (II) de la quantité d'eau adsorbée (p_a)

— Les distorsions réticulaires passent par un maximum pour une durée faible de traitement.

— Dans le cas où les mesures de ε et T ont pu être réalisées pour des temps de broyage élevés ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) la courbe $T = f(t_{\text{BRO}})$ présente deux extremums (figure 2a), le taux de distorsion augmentant à nouveau après quelques minutes de traitement.

Deuxième série

Dimensions et taux de distorsion après vieillissement des hydrates broyés

Les échantillons d'oxalate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été placés pendant un mois sous pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante. L'analyse des échantillons des deux sels de baryum a révélé que les phases produites par déshydratation mécanique se sont réhydratées pour redonner l'hydrate initial. L'étude du profil des raies de diffraction de ces deux oxalates a permis de faire les constatations suivantes:

a) quelle qu'ait été la durée du broyage préalable, les distorsions réticulaires ont disparu. La figure 3a donne l'allure des courbes $\beta \frac{\cos \Theta}{\lambda} = f\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)$ obtenues dans le cas de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

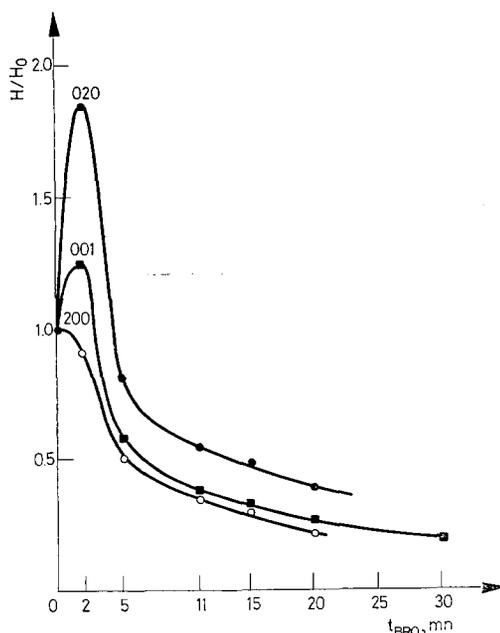


Fig. 6. Variation au cours du broyage de la hauteur relative $\left(\frac{H}{H_0}\right)$ des pics de diffraction 020, 001 et 200 de l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$

b) Les dimensions moyennes ε des cristallites sont supérieures aux valeurs mesurées sur le même produit fraîchement broyé. Nous avons comparé sur la figure 3b les courbes $\varepsilon = f(t_{BRO})$ avant et après vieillissement pour l'oxalate $BaC_2O_4 \cdot H_2O$.

A la suite de ces observations, nous nous sommes demandés si la guérison des distorsions réticulaires et l'augmentation de la taille étaient la conséquence du vieillissement ou de la réhydratation. Les mesures réalisées d'une part, sur l'oxalate $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ broyé et vieilli dans les mêmes conditions, d'autre part, sur l'oxalate BaC_2O_4 broyé et vieilli en atmosphère sèche, ont montré que les deux phénomènes sont retrouvés bien que dans un cas comme dans l'autre il n'y ait pas eu réhydratation.

Troisième série

Taille et taux de distorsion des cristallites d'oxalate BaC_2O_4 obtenus par thermolyse de l'hydrate $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$ préalablement broyé

Dès la fin de chaque opération de broyage de l'oxalate $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$ un échantillon de cet hydrate a été soumis à une thermolyse en montée linéaire de température sous pression de vapeur d'eau. Après déshydratation complète et refroidissement on a enregistré puis analysé le diffractogramme de l'oxalate an-

hydre BaC_2O_4 obtenu. On a alors constaté la subsistance de l'effet du broyage du sel précurseur; en effet, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de l'anhydre dépend encore du temps de broyage qui avait été imposé à l'hémihydrate. Les variations en fonction de t_{BRO} , des grandeurs ε et T caractéristiques de l'anhydre sont représentées sur la figure 4. On remarquera notamment que la valeur maximale atteinte par les distorsions réticulaires est supérieure à toutes celles mesurées sur les autres sels et que la courbe $T = f(t_{\text{BRO}})$ présente deux extremums.

B — Cas du broyage par abrasion

La transformation la plus significative qui peut être provoquée par ce type de traitement est l'amorphisation du solide.

Deux faits importants sont à signaler :

a) l'amorphisation n'apparaît pas systématiquement puisqu'elle ne s'est manifestée que pendant le broyage de deux des six sels étudiés: BaC_2O_4 et $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b) Son apparition n'est que momentanée. Nous avons constaté que ces deux sels devenus amorphes aux rayons X après une heure de broyage recristallisent lorsque le broyage est prolongé. Pour l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la recristallisation se produit après 15 heures environ, pour l'oxalate BaC_2O_4 elle a lieu après 6 heures environ mais dans ce cas, elle s'accompagne d'une transformation de phase puisque c'est le diffractogramme de l'hémihydrate qui est enregistré.

Par ailleurs, nous avons pu suivre par diffractométrie en cellule chauffante l'évolution des sels rendus amorphes par le broyage. Elle se traduit par une recristallisation très rapide, même à basse température. L'identité de la phase qui recristallise dépend des conditions de pression imposées. En effet, que l'on parte de l'hémihydrate ou de l'anhydre broyé et amorphe c'est l'hémihydrate qui recristallise sous pression de vapeur et l'anhydre sous vide. Le tableau 2 donne les valeurs de ε et T mesurées sur le produit de recristallisation. On notera que, quel que soit le sel analysé, la taille moyenne est supérieure à celle mesurée dans le cas du broyage par percussion et que, après restauration du réseau, les distorsions réticulaires restent importantes dans les grains d'oxalate anhydre alors qu'elles ont totalement disparu dans l'hydrate.

2 Informations sur l'état de surface des hydrates broyés

Ici l'analyse des modifications provoquées par le broyage au niveau des propriétés de surface du solide n'a pas encore pu être aussi approfondie que celle effectuée par Arai *et al.* notamment [10, 11]. Nous ne rapportons que des observations tirées de mesures de thermogravimétrie réalisées sur les sels suivants: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et BaC_2O_4 . Ces mesures révèlent une caractéristique nouvelle que l'on peut attribuer à la modification de leur état de surface par le broyage.

La figure 5A représente le type de thermogramme que l'on enregistre au cours de la thermolyse en montée linéaire de température de l'hémihydrate broyé par percussion. Quelle que soit la durée du broyage on observe toujours deux pertes

d'eau successives. A la première, qui débute toujours avec le chauffage est associée la perte p_a , la quantité totale d'eau éliminée au cours de la thermolyse étant p_t . Nous avons indiqué sur la figure 5B les variations en fonction du temps de broyage, des pertes p_a et p_t . Il apparaît nettement que la fraction d'eau p_a s'ajoute, au début du traitement, à l'eau de cristallisation (courbe (I)) et qu'elle atteint après 30 minutes une valeur maximale qui demeure inchangée même pour des broyages plus longs (courbe (II)).

Cette dernière constatation prouve que la quantité d'eau p_a fixée par l'échantillon ne dépend pas de la phase qui constitue le produit de broyage puisque celle-ci change au cours du traitement (90% d'hydrate après 30 mn, 80% d'anhydre après 2 heures [1]). D'autre part, les expériences de thermogravimétrie et de diffractométrie en cellule chauffante ont montré que: a) A cette première étape de déshydratation est associée une infinité d'équilibres divariants entre le solide et la vapeur d'eau. b) Lorsque le solide est rendu amorphe par abrasion la quantité d'eau p_a est importante mais sa recristallisation provoque le départ spontané d'une partie de l'eau adsorbée. c) Enfin, la quantité d'eau p_a augmente en même temps que l'aire spécifique du solide (comparaison des courbes $p_a = f(t_{\text{BRO}})$ et $\varepsilon = f(t_{\text{BRO}})$).

L'ensemble de ces observations prouve que la première étape de la déshydratation des sels broyés correspond à l'élimination d'une fraction d'eau *adsorbée* sur le solide, adsorption révélatrice de l'apparition de défauts superficiels [12].

Discussion et conclusion

Toute analyse de comportement d'un matériau broyé nécessite la connaissance de ses caractéristiques morphologiques, structurales et superficielles. Les résultats que nous présentons sont malheureusement encore très limités notamment en ce qui concerne les modifications de l'état de surface, mais nous verrons que les observations faites permettent de comprendre certaines particularités de la thermolyse des hydrates préalablement broyés [2]. D'autre part, la méthode d'analyse du profil de raies de diffraction à partir de la largeur à mi-hauteur, qui est la seule utilisable dans notre cas, est, comme on le sait, insuffisante pour la discrimination entre les effets de taille et distorsion. Compte tenu de ces restrictions, nous limiterons notre discussion à deux remarques:

A) Signification des valeurs de ε et T

Les résultats obtenus sont dans leur ensemble conformes à ceux trouvés pour d'autres matériaux. Cependant, quelques différences sont à signaler. Les courbes $T = f(t_{\text{BRO}})$ que nous avons tracées dans le cas des oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et BaC_2O_4 présentent un maximum pour un temps de broyage inférieur à 15 minutes. La présence de cet extrémum n'est pas signalée dans les travaux précédents notamment dans ceux d'Arai [13, 14]. Il est vraisemblable que les mesures faites par ces auteurs sur des hydrates et des hydroxydes ne correspondent qu'à la partie ascendante de nos courbes. La diminution des distorsions

lorsque le broyage est prolongé n'a pas été mise en évidence parce que les conditions de traitement mécanique sont différentes (nature du broyage, quantités de sel traitées très supérieures à celles que nous avons utilisées) ou parce que l'évolution des échantillons au cours du broyage (apparition de phases nouvelles, amorphisation . . .) limite l'analyse du profil des raies de diffraction X (c'est le cas ici pour $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

En ce qui concerne la dimension ε des cristallites, on constate qu'elle tend rapidement vers une limite (que nous désignerons par $\varepsilon_{\text{LBRO}}$) de l'ordre de 250 à 300 Å. On peut se demander s'il existe une analogie entre cette taille limite de broyage et celle des cristallites produits dans la thermolyse de ces hydrates.

Niepece et Watelle [14] ont en effet montré notamment, que dans le cas des réactions du type Solide $S_1 \rightarrow$ Solide $S_2 +$ Gaz, la décomposition des cristaux de S_1 conduit à des microcristaux de S_2 caractérisés par une forme en relation avec la symétrie du précurseur S_1 et des dimensions qui ne peuvent pas être supérieures à une taille limite $\varepsilon_{L\theta}$ caractéristique du sel décomposé. Cette taille est indépendante de la vitesse de la décomposition et des dimensions des cristaux de S_1 .

Certains de nos résultats montrent une similitude à la fois des dimension $\varepsilon_{L\theta}$ et $\varepsilon_{\text{LBRO}}$ et des formes. En effet, d'une part, on a remarqué, dans les trois cas étudiés ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que, pour un hydrate donné, la limite $\varepsilon_{\text{LBRO}}$ mesurée après vieillissement coïncide avec la valeur de $\varepsilon_{L\theta}$ des cristallites produits par la thermolyse de ce même hydrate. D'autre part, les courbes de la figure II-6 montrent, pour l'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, les variations en fonction du temps de traitement du rapport $\frac{H}{H_0}$ entre la hauteur des raies

de diffraction mesurées après un certain temps de broyage et la hauteur des mêmes raies dans le diffractogramme du sel non broyé. On constate pour les trois raies correspondant aux trois axes principaux de la maille que, quel que soit le temps de broyage, l'abaissement de la raie 020 est moins important que celui de la raie 001, elle-même moins affaiblie que la raie 100. Cet effet traduit une modification de la morphologie des cristallites de dihydrate qui est conforme aux possibilités de clivage de ce sel [8].

B) Signification des fluctuations de certaines caractéristiques du solide

Plusieurs faits expérimentaux révèlent une alternance de l'apparition de certaines modifications du solide et de leur régression au cours du broyage.

Ainsi lorsque l'analyse du profil des raies de diffraction X peut être effectuée sur des échantillons broyés plusieurs heures (figures II-2a et II-4), on constate que le broyage provoque rapidement des distorsions réticulaires dans le solide mais que celles-ci disparaissent presque totalement après quelques minutes puis redeviennent mesurables après quelques heures de traitement.

De même, les oxalates $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et BaC_2O_4 bien cristallisés soumis au broyage par abrasion deviennent amorphes aux rayons X après une heure de traitement mais recristallisent lorsque celui-ci est prolongé plusieurs heures.

Tableau 1

Informations concernant la granulométrie initiale et le système cristallin des hydrates étudiés

| Hydrate | $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ | $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ | $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ | $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ |
|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Granulométrie initiale | 100 à 240 μm | 2 à 5 μm | | 10 à 50 μm | |
| Système cristallin | mono-clinique | mono-clinique | triclinique | mono-clinique | mono-clinique |
| Référence structure | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) |

Tableau 2

Valeurs de ϵ et T mesurées sur les produits de recristallisation des oxalates BaC_2O_4 et $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ broyés par abrasion puis vieillis

| Durée du broyage | | 15 mn | 1h 30 | 2h 30 | 3h | 5h |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-----|-----|
| Recristallisation sous pression de vapeur d'eau ($2BaC_2O_4 \cdot H_2O$) | $\epsilon(\text{Å})$ | 463 | 370 | 300 | 370 | 290 |
| | T (unités arbitraires) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Recristallisation sous vide (BaC_2O_4) | $\epsilon(\text{Å})$ | 463 | | 350 | 350 | 330 |
| | T (unités arbitraires) | 40 | | 100 | 85 | 120 |

Enfin, nous avons indiqué dans le précédent article [1] que l'oxalate hémihydraté de baryum se déshydrate partiellement lorsqu'il est soumis au broyage par percussion. La composition du mélange d'hémihydrate et d'anhydre auquel on aboutit pour des temps de traitement s'échelonnant entre 2 et 16 heures oscille avec, semble-t-il, une certaine fréquence, autour de la composition à 80% de BaC_2O_4 .

Cette apparition d'extremums dans les variations en fonction du temps de broyage de certaines propriétés des hydrates broyés rappelle les fluctuations de réactivité observées par Naeser et Scholz [15] lors du traitement mécanique de divers matériaux. De plus, cette observation conduit à se demander si ces phénomènes ne traduisent pas l'apparition de structures dissipatives temporelles liée au maintien du système "hydrate-vapeur d'eau" loin de son état d'équilibre par l'application de la contrainte mécanique. Ces variations temporelles "anormales" consti-

tuent un exemple d'évolution de systèmes solide-gaz loin de l'équilibre susceptible d'être analysé à partir de la thermodynamique des processus irréversibles [16].

*

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

References

1. C. SCIORA et J. C. MUTIN, partie I, *J. Thermal Anal.*, 19 (1980) 365.
2. C. SCIORA et J. C. MUTIN, partie III, *J. Thermal Anal.*, 20 (1981).
3. P. BARRET, N. GERARD et G. WATTELLE, *Bull. Soc. Chim. France*, 8 (1968) 3172.
4. R. CHIDAMBARAM, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3616.
5. G. COCCO, *Rend. Acad. Nazl. Lincei*, 31 (1961) 292.
6. J. C. MUTIN, Y. DUSAUROY et J. PROTAS, *Acta Cryst.* (1979) (à paraître).
7. J. C. MUTIN, A. AUBRY, G. BERTRAND, E. JOLY et J. PROTAS, *C. R. Acad. Sci. PARIS*, 278 (1974) 1001.
8. J. C. MUTIN, A. COURTOIS, G. BERTRAND, J. PROTAS et G. WATTELLE, *C. R. Acad. Sci. PARIS*, 273 (1971) 1512.
9. B. E. WARREN et J. BISCOE, *J. Am. Ceram. Soc.*, 21 (1938) 49.
10. Y. ARAI et T. YASUE, *J. Chem. Soc. Japan*, 8 (1973) 1425.
11. Y. ARAI et T. YASUE, *J. Chem. Soc. Japan*, 8 (1972) 1395.
12. J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI, *Chimie-physique des phénomènes de surface*, Masson et Cie, 1971.
13. Y. ARAI et T. YASUE, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1970) 2603.
14. J. C. NIEPCE et G. WATTELLE, *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 149.
15. G. NAESER et W. SCHOLZ, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 39 (1962) 106.
16. G. BERTRAND, *Synergetics, Far from equilibrium* (A. PACAULT and C. VIDAL Ed), Springer Verlag, Berlin, 1979, p. 147.

RÉSUMÉ — Les auteurs présentent les effets du broyage par percussion et par abrasion sur les caractéristiques morphologiques, cristallographiques et celles liées à l'état de surface pour une série d'oxalates hydratés ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 0, 1/2, 1$ et 2). Il apparaît notamment que hormis les modifications de taille et des propriétés superficielles des cristallites, le broyage provoque dès le début du traitement des distorsions réticulaires importantes. Ces dernières s'atténuent très curieusement avec la durée du broyage mais elles réapparaissent, dans certains cas, après plusieurs heures de traitement. La signification de telles fluctuations, observées aussi pour l'état de cristallisation des sels broyés par abrasion, est discutée. Un rapprochement est fait entre les dimensions limites des grains d'hydrate auxquelles on aboutit par broyage et celles des cristallites obtenus par thermolyse de ces mêmes hydrates.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird über den Einfluß einer durch Schlag und Schleifmahlen durchgeführten mechanischen Behandlung auf die morphologischen, kristallographischen und Oberflächencharakteristika eine Reihe von Salzen, einschließlich $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0, 1/2, 1$ und 2 , berichtet. Es zeigte sich besonders, daß mit Ausnahme der Änderungen in der Korngröße und der Oberflächenbeschaffenheit der Kristallite, das Mahlen, von Anfang der Behandlung an bedeutende retikuläre Störungen herbeiführt. Diese

verringern sich interessanterweise bei längerem Mahlen, nehmen aber nach mehrstündiger Behandlung wieder zu. Die Bedeutung solcher Schwankungen, wie sie auch in dem kristallinen Zustand der durch Schleifmahlen behandelten Salze beobachtet werden, wird erörtert. Ein Vergleich zwischen den Grenzdimensionen der durch Mahlen hergestellten Kristallite eines gegebenen Hydrats und der durch Dehydratisierung erhaltenen Kristallite desselben Salzes wird vorgenommen.

Резюме — Исследовано влияние механической обработки, проведенной ударным и абразивным размалыванием, ряда солей типа $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1/2, 1$ и 2), на их морфологические, кристаллографические и поверхностные характеристики. За исключения изменений в гранулометрии и поверхностных свойств кристаллитов, важной особенностью было то, что измельчение с самого начала обработки, вызывает важные сетчатые нарушения. Эти нарушения необычайно уменьшаются при длительном измельчении, но снова увеличиваются после нескольких часов обработки. Обсуждено значение таких флуктуаций, которые также наблюдались при кристаллизации абразивно измельченных солей. Проведено сопоставление между предельными размерами кристаллитов, полученных измельчением данного гидрата и кристаллитами, полученными дегидратацией той же самой соли.