

TRAITEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX III –
CONSEQUENCES DU BROYAGE SUR LA REACTIVITE ULTERIEURE
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 authors studied the effects of prior grinding on the reactivity of the hydrates $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ and $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$, with $n = 0, 1/2, 1$ and 2 . The thermal decomposition of these previously ground hydrates showed that in most cases the mechanical treatment brings about a decrease in the thermal dehydration temperature, but also change in the reaction steps in some cases. These effects are mainly notable after short-time grinding, and they may be modified by changes in the grinding temperature and vapour pressure conditions. Comparison of the variations with time of the beginning dehydration temperature and the other physico-chemical characteristics of the ground hydrates showed the prevailing influence of the surface tension of the ground material.

Les résultats qui vont être présentés concernent la réactivité d'hydrates préalablement broyés. Cette recherche fait suite à l'étude de la transformation mécano-chimique [1] et des caractéristiques morphologiques et cristallographiques que ces mêmes matériaux présentent après le broyage [2]. Elle doit permettre de préciser le comportement des hydrates broyés lors des réactions de déshydratation thermique et de réhydratation mais aussi de comparer ce comportement à celui de ces hydrates *au cours* du traitement mécanique lui même.

Les travaux antérieurs [3–5] montrent que le broyage préalable induit souvent une augmentation de la vitesse de transformation ultérieure du matériau et une diminution de l'intensité des contraintes nécessaires à la production de la réaction, de la température par exemple. Compte tenu des observations faites lors de l'étude de la déshydratation mécanique des hydrates choisis, il paraît indispensable d'examiner notamment l'incidence du broyage préalable sur les étapes de la déshydratation thermique et de savoir dans quelle mesure les conditions du traitement mécanique (pression de vapeur d'eau et température) peuvent influencer sur les caractéristiques de cette déshydratation.

Matériaux et méthodes

Les sels étudiés sont des oxalates alcalins et alcalino-terreux: $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ et $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ avec $n = 0, 1/2, 1$ et 2 . Les caractéristiques thermodynamiques et structurales de leur déshydratation thermique ont été déterminées dans des études antérieures [6, 7]. Les traitements mécaniques pré-

alables sont réalisés à l'aide de deux types de broyeurs: un broyeur par percussion — type Dangoumau et un broyeur par abrasion — type planétaire. L'un et l'autre ont été adaptés de manière à pouvoir fixer et contrôler la pression (P_{BRO}) et la température (T_{BRO}) durant le broyage.

Les résultats présentés ici sont déduits essentiellement d'expériences de thermolyse effectuées par thermogravimétrie et analyse diffractométrique en cellule chauffante, sous pression de vapeur d'eau contrôlée (désignée par P_{TG}) et en montée linéaire de température (18°/heure).

Résultats expérimentaux

Nous présentons successivement les résultats relatifs aux caractéristiques de la déshydratation thermique des hydrates broyés, puis ceux concernant la réaction de réhydratation.

Influence de broyage préalable d'un hydrate sur les caractéristiques de sa déshydratation thermique

Lorsque le broyage provoque la déshydratation mécanique de l'hydrate, l'étude de la déshydratation thermique qui est effectuée ici concerne évidemment la fraction de l'hydrate initial qui ne s'est pas transformé.

A — Le déroulement de la déshydratation des hydrates préalablement broyés

Les premiers résultats sont relatifs à la déshydratation des sels ayant tous subi un broyage à 32° sous 20 torr de vapeur d'eau. Les thermolyses ont été effectuées également sous 20 torr dès la fin du traitement mécanique. Les observations conduisent à distinguer trois cas:

Cas des oxalates $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ et $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

Rappelons que ni l'un ni l'autre de ces sels ne se déshydrate au cours du traitement mécanique.

Pour l'oxalate $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ l'avancement de la réaction de déshydratation est identique à celui de l'hydrate non broyé, c'est-à-dire représenté par une courbe sigmoïde classique et ceci quel que soit le type de broyage et quelle que soit la durée du traitement préalable. Pour l'oxalate $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ on observe dès le début de la montée de température l'élimination d'une fraction importante d'eau adsorbée au solide au cours du broyage. L'étape de désorption se distingue nettement du départ de l'eau de cristallisation caractérisé par une courbe d'avancement comparable à celle de l'hydrate non broyé.

Cas de l'oxalate $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$

Alors que la déshydratation de ce sel ne peut donner lieu qu'à la seule réaction $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow 2 BaC_2O_4 + H_2O$, on a enregistré des courbes d'avancement totalement différentes selon que l'hydrate a subi l'un ou l'autre des traitements mécaniques.

Lorsque ce sel a subi un broyage par percussion, la fraction d'hémihydrate qui ne s'est pas transformé au cours du traitement se déshydrate comme l'oxalate non broyé; toutefois cette déshydratation est précédé par l'élimination d'eau adsorbée (figure II - 5 [2]).

Dans le cas où l'hydrate a subi un broyage par abrasion, traitement qui ne provoque pas sa déshydratation mais le rend cristallographiquement amorphe, la déshydratation thermique se produit en une seule fois dès le début du chauffage,

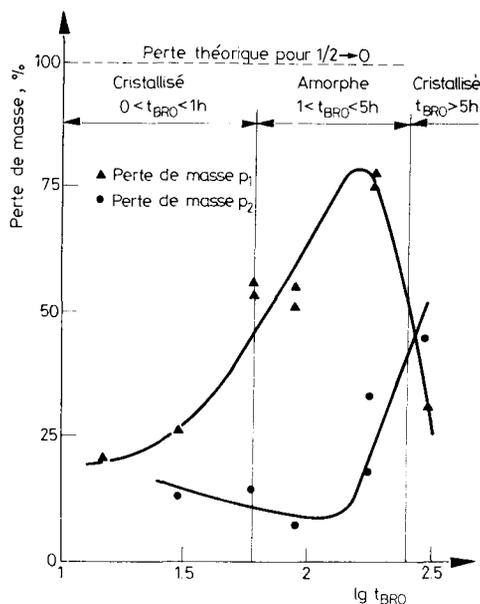


Fig. 1. Variation, en fonction de la durée du broyage préalable, des deux fractions d'eau éliminées au cours de la thermolyse du produit de réhydratation mécanique de l'oxalate BaC_2O_4 broyé par abrasion

il n'est plus possible de distinguer la désorption du départ de l'eau de cristallisation. Par contre, si la durée du broyage a été suffisamment longue pour que le sel soit à nouveau cristallisé, les courbes thermogravimétrique présentent un palier intermédiaire, ce qui permet, comme dans le cas du broyage par percussion, de distinguer les deux sortes d'eau.

Notons que l'oxalate anhydre BaC_2O_4 broyé par abrasion fixe de l'eau dont l'élimination par chauffage se produit en deux étapes comme dans le cas de l'hémihydrate. La première, à laquelle est associée une perte de masse p_1 , correspond à l'élimination d'eau faiblement liée, elle est d'autant plus importante que le broyage est prolongé et atteint une valeur maximale lorsque le produit est devenu amorphe (figure 1). La seconde, correspond au départ de l'eau de cristallisation du sel devenu $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$, la perte de masse p_2 qui lui correspond devient

maximale lorsque le traitement produit, après l'amorphisation, la recristallisation du sel sous forme d'hémihydrate.

Cas des oxalates $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ et $BaC_2O_4 \cdot 2 H_2O$

La déshydratation thermique opérée dans les mêmes conditions présente des différences selon que ces oxalates ont été broyés ou non. En l'absence de broyage, la thermolyse de $BaC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ réalisée sous des pressions inférieures à 100 torr

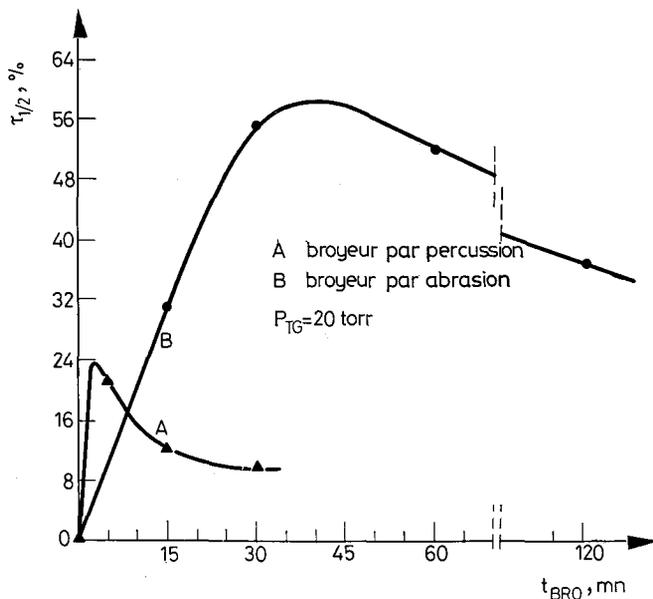


Fig. 2. Variation, en fonction de la durée du broyage préalable, de la quantité de monohydrate $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ qui au cours de la thermolyse se transforme en hémihydrate $2 BaC_2O_4 \cdot H_2O$

ne permet pas d'obtenir le monohydrate, elle conduit directement à l'hémihydrate; de même, il est impossible d'obtenir l'hémihydrate à partir de $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ si la pression de vapeur est inférieure à 170 torr, on aboutit directement à BaC_2O_4 [6].

Par contre, lorsque les deux sels $BaC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ et $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ ont été soumis à un broyage préalable et quel que soit le mode de traitement utilisé, on constate que leur déshydratation complète conduit successivement à toutes les phases connues de la plus hydratée à l'anhydre et ceci même si la pression de vapeur d'eau imposée pendant la thermolyse est faible.

Il faut toutefois noter qu'une fraction seulement de l'oxalate initial broyé se déshydrate par thermolyse en passant par tous les degrés d'hydratation connus jusqu'à la phase anhydre. Nous avons pu évaluer, pour les thermolyses de $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ broyé, le pourcentage (désigné par $\tau_{1/2}$) de monohydrate qui se transforme en hémihydrate. La figure 2 indique la variation de $\tau_{1/2}$ en fonction

de la durée du broyage préalable. On remarquera que c'est pour un broyage de courte durée que l'on favorise le plus la déshydratation $2(\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et que le broyage par abrasion est plus efficace que le broyage par percussion.

B – Influence du broyage sur la température de déshydratation commençante

Les conditions opératoires de la thermolyse en montée linéaire de température ne permettent pas de déterminer la température d'équilibre entre deux hydrates successifs mais seulement la température à laquelle débute la déshydratation sous la pression P_{TG} imposée et pour la vitesse de montée utilisée (Cette valeur ne peut être assimilée à la température d'équilibre sous la pression P_{TG} que dans le cas où la vitesse de la réaction est grande dans les deux sens pour de faibles écarts de part et d'autre des conditions d'équilibre).

Nous désignons par T_i^0 la température de déshydratation commençante de l'hydrate non broyé et par T_i celle de l'hydrate broyé. La température T_i retenue est celle correspondant au point d'inflexion qui indique, sur les thermogrammes, le passage de l'étape de désorption à l'étape d'élimination de l'eau de cristallisation (voir courbe A de la figure II – 5 [2]).

Nous avons rassemblé sur la figure 3 les courbes donnant la variation de T_i (sous $P_{\text{TG}} = 20$ torr) en fonction de la durée (t_{BRO}) du broyage préalable. Pour les quatre hydrates $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ le traitement mécanique a été réalisé dans les mêmes conditions ($P_{\text{BRO}} = 20$ torr – $T_{\text{BRO}} = 32^\circ$). Ces courbes font apparaître trois comportements différents:

- dans le cas de l'oxalate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (courbe 3a) le broyage préalable ne modifie pas de façon significative la température de déshydratation thermique.
- pour l'oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (courbe 3b) on constate que la valeur de T_i est inférieure à T_i^0 quelle que soit la durée du traitement mécanique.
- enfin pour les oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (courbes 3c et 3d) l'abaissement de température n'est observé que pour des broyages préalables de courte durée. On notera en particulier que les valeurs de T_i mesurées pour les échantillons d'hémihydrate broyés plus d'une heure dépassent celles de l'hydrate non broyé.

La comparaison des courbes $T_i = f(t_{\text{BRO}})$ déduites des thermolyses de l'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ broyé, dans les mêmes conditions, soit par percussion soit par abrasion, montre que l'abaissement maximal $T_i^0 - T_i$ est plus important avec le second type de traitement. Rappelons aussi que dans le cas de $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rendu amorphe par abrasion, la déshydratation commence dès le début de la montée de température.

Cette modification de la température T_i est observée quelle que soit la pression P_{TG} imposée pour la thermolyse; par conséquent, c'est toute la courbe $P(T)$ de déshydratation commençante qui est déplacée du côté des basses températures par suite du broyage. C'est ce qu'indiquent les courbes de la figure 4 tracées dans le cas de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

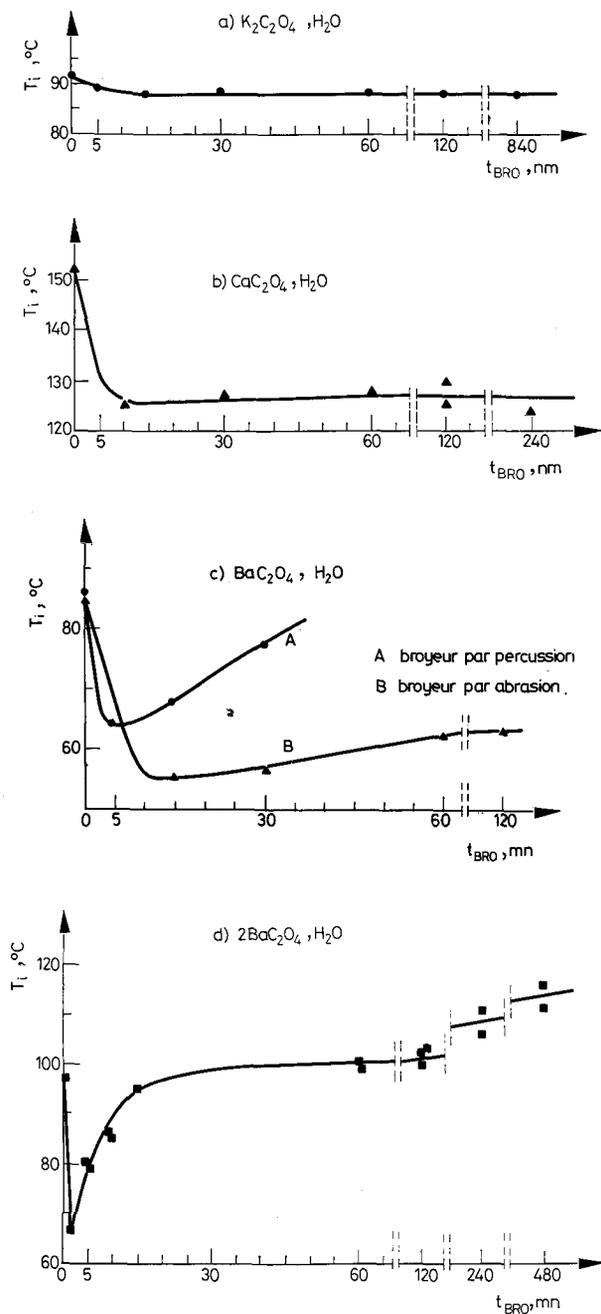


Fig. 3. Variation, en fonction de la durée du broyage préalable, de la température de dés-hydratation commençante, sous 20 torr de vapeur d'eau, des différents oxalates étudiés

Les résultats précédents ont mis en évidence les variations de T_i en fonction des paramètres durée et type de broyage. Une série d'expériences réalisée sur l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a permis de montrer dans quelle mesure la pression (P_{BRO}) et la température (T_{BRO}) imposées pendant le traitement mécanique pouvaient modifier l'effet du broyage sur T_i .

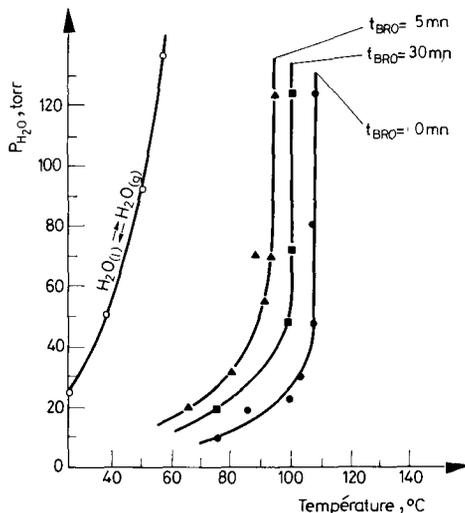


Fig. 4. Le broyage préalable de l'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ provoque le déplacement du côté des basses températures, de l'ensemble de la courbe $P(T)$ de déshydratation commençante

Nous avons prouvé [1] qu'en modifiant P_{BRO} et T_{BRO} il était possible d'accélérer ou de ralentir la déshydratation mécanique de l'hémihydrate. Nous montrons ici que la température à laquelle commence la déshydratation thermique de l'hémihydrate qui n'a pas subi la transformation mécano-chimique est d'autant plus basse que le pourcentage de cette phase dans l'échantillon est plus grande i.e. que l'hydrate a mieux résisté au traitement mécanique. Les valeurs de T_i mesurées sont représentées en fonction du pourcentage de déshydratation mécanique sur la figure 5b. Les grandeurs P_{BRO} et T_{BRO} imposées pour chaque broyage préalable symbolisé par une lettre (de A à R), sont celles indiquées par la même lettre dans le diagramme de la figure 5a.

Influence du broyage sur la réhydratation

Nous n'avons pas effectué d'étude systématique de cet aspect du comportement des hydrates broyés; cependant, certaines observations relatives d'une part, à la réhydratation des phases produites par déshydratation mécanique, d'autre part, à la réhydratation de l'oxalate BaC_2O_4 obtenu par déshydratation thermique de l'hémihydrate préalablement broyé méritent d'être signalées.

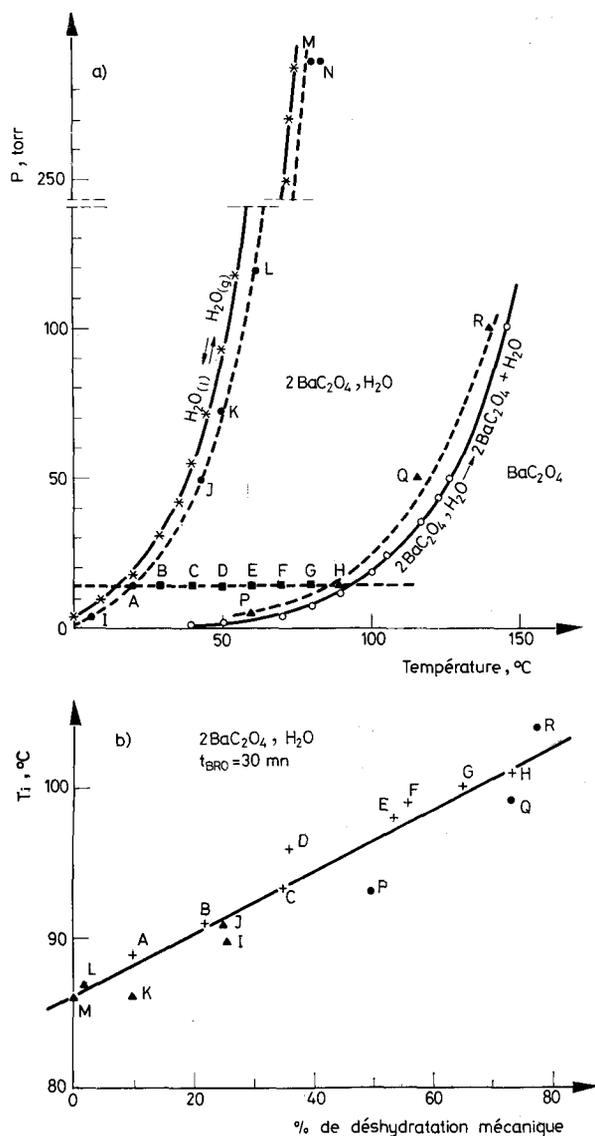


Fig. 5. Variation, en fonction du pourcentage de déshydratation mécanique, de la température de déshydratation commençante de l'oxalate $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$ préalablement broyé (b). La température et la pression de vapeur imposées pendant le broyage préalable sont celles indiquées par les lettres A, B... R sur le diagramme $P(T)$ (a)

Réhydratation des phases produites par déshydratation mécanique

Les deux cas analysés sont ceux des oxalates $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ et $2BaC_2O_4 \cdot H_2O$. Les échantillons de ces deux sels broyés par percussion ont été placés, dès la fin

– le premier est que l'échantillon constitué exclusivement par l'hémihydrate obtenu après une heure de broyage du monohydrate se réhydrate complètement après 5 jours en redonnant $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

– le second est que dans le même temps l'échantillon contenant 80% d'oxalate anhydre obtenu après deux heures de broyage de l'hémihydrate se réhydrate totalement en $2 \text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A ces observations s'ajoutent celles relatives à l'oxalate anhydre BaC_2O_4 . Celui-ci, placé en atmosphère humide après avoir subi un broyage par percussion, se réhydrate rapidement et totalement en hémihydrate et ceci même si le traitement mécanique n'a duré que 5 minutes.

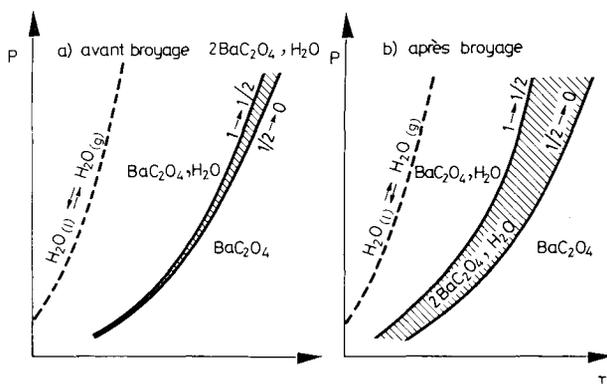


Fig. 6. L'élargissement du domaine de stabilité de l'oxalate $2 \text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut expliquer l'apparition de l'hémihydrate au cours de la thermolyse du monohydrate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préalablement broyé

du traitement mécanique, sous la pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante. Deux faits ont été constatés:

Ces résultats sont remarquables dans la mesure où, d'une part, la réhydratation de l'anhydre en hémihydrate est très lente lorsque le sel n'a pas été broyé (67% de réhydratation seulement en 30 jours) et d'autre part, la réhydratation de l'hémihydrate non broyé en monohydrate) n'a jamais été observée, même sous de fortes pressions de vapeur ni même en milieu aqueux.

Réhydratation de l'oxalate BaC_2O_4 produit par thermolyse de $2 \text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préalablement broyé

Les expériences ont été réalisées en thermogravimétrie. L'hémihydrate broyé par percussion est totalement déshydraté sous 20 torr en montée linéaire de température jusqu'à 200° . Cette température est maintenue constante pendant 6 heures puis abaissée rapidement à 25° . Au cours du refroidissement on enregistre pour tous les échantillons d'hydrates préalablement broyés une reprise de poids, tandis que cette réhydratation n'est pas observée si l'hydrate n'a pas été broyé.

La mesure de la quantité maximale d'eau reprise après que chaque échantillon ait été maintenu 8 heures à 25° (quantité désignée par Δm_R) révèle que: quelle qu'ait été la durée du broyage préalable de l'hémihydrate, on n'atteint jamais le pourcentage théorique correspondant à la réhydratation totale de l'anhydre en hémihydrate, mais que la quantité d'eau reprise varie avec la durée du traitement. La courbe $\Delta m_R = f(t_{\text{BRO}})$ de la figure 7 indique notamment que *la quantité d'eau de réhydratation passe par un maximum pour des durées de traitement faibles*.

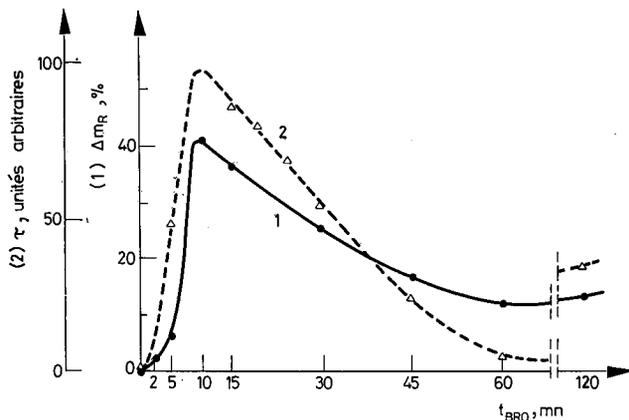


Fig. 7. L'aptitude à la réhydratation de l'oxalate BaC_2O_4 obtenu par déshydratation thermique de l'hémihydrate broyé varie, en fonction de la durée du broyage préalable, comme le taux de distorsions réticulaires présentes dans le sel anhydre après la thermolyse

Discussion

Bien que nous ayons mené l'étude du broyage des hydrates à l'aide de méthodes ne donnant que des renseignements globaux ou statistiques, il nous paraît possible, grâce à une synthèse des résultats obtenus, de proposer une interprétation des effets du broyage sur la température de déshydratation thermique et sur le déroulement de la thermolyse.

La température de déshydratation thermique des hydrates broyés

Le fait d'associer à chaque temps de broyage une courbe $P(T)$ de déshydratation commençante (à défaut d'une courbe d'équilibre) révèle la divariance de l'équilibre "hydrate broyé 1_(s) \rightleftharpoons hydrate broyé 2_(s) + $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ". La variance dans ce cas s'exprime par $v = p - 1$. Elle ne peut valoir 2 que si le nombre des paramètres p qui, en dehors de la composition, définissent l'état du système est égal à 3. Dans les conditions opératoires de nos thermolyses deux de ces paramètres sont connus: la pression du gaz et la température. Le troisième facteur qu'il convient de prendre en considération est, selon la thermodynamique des systèmes dispersés [8], la *tension superficielle du solide*.

On peut montrer que nos observations confirment le rôle de la tension superficielle. Pour cela nous comparons tout d'abord les variations de la température T_i avec celles des caractéristiques physico-chimiques du solide telles qu'elles ont été mises en évidence dès la fin du traitement mécanique.

Influence de la taille des cristallites et des distorsions réticulaires

La comparaison des courbes $\varepsilon = f(t_{\text{BRO}})$, $\tau = f(t_{\text{BRO}})$ et $T_i = f(t_{\text{BRO}})$ (figures II-1 et II-2 [2] et III-3) montre que l'abaissement de la température T_i est généralement important au début du traitement i.e. lorsque la granulométrie et les imperfections dans l'empilement cristallin sont elles-mêmes fortement modifiées. Toutefois l'influence réelle des facteurs ε et τ peut difficilement ressortir de cette seule comparaison. En effet, les mesures de ε et τ à partir du profil des raies de diffraction X conduisent à des valeurs moyennes qui ne sont pas très significatives au début du traitement du fait de l'hétérogénéité de l'échantillon. Au contraire, la mesure thermogravimétrique à partir de laquelle est déduite T_i enregistre d'abord la décomposition des cristallites dont le potentiel chimique est le plus élevé (cristallites de petite taille et fortement défectueux).

Il n'en demeure pas moins que la diminution de la taille et l'accroissement des distorsions réticulaires entraînent un accroissement de la tension superficielle du solide.

Influence des défauts superficiels

Il semble qu'il y ait une relation entre l'apparition de sites d'adsorption au cours du broyage et les modifications de la température de déshydratation. En effet, de tous les oxalates étudiés l'hydrate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le seul pour lequel l'abaissement de la température T_i soit négligeable or c'est également le seul pour lequel nous n'ayons pas enregistré d'adsorption d'eau. Au contraire, pour les oxalates $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nous avons observé à la fois une forte adsorption et un abaissement important de la température T_i (tableau).

Tableau

Comparaison de la quantité d'eau adsorbée (p_a) et de l'abaissement maximal de la température de déshydratation commençante ($T_i^\circ - T_i$) pour trois hydrates broyés par percussion

| Hydrate | $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
|-----------------------------------|---|--|---|
| $p_a, \%$ | 2 | 21 | 24 |
| $T_i^\circ - T_i, ^\circ\text{C}$ | ~ 3 | 25 | 30 |

Il ne s'agit pas bien entendu de relier la diminution de T_i à la présence d'eau adsorbée à la surface de l'hydrate, d'ailleurs la quantité d'eau ainsi fixée par le

solide est généralement faible lorsque la valeur minimum de T_i est atteinte. Mais, la coïncidence entre les deux phénomènes traduit l'importance du rôle que jouent les défauts superficiels créés par le broyage.

Phénomènes limitant l'effet du broyage

Des faits expérimentaux tendent à prouver que certains phénomènes se manifestant au cours du broyage provoquent la disparition d'une partie des défauts créés dans le solide ou la dissipation d'une fraction de l'énergie libérée dans les chocs. L'effet du traitement s'en trouve alors modifié. Nous citerons trois de ces phénomènes :

a) le plus important est la *déshydratation mécanique*. Les expériences réalisées sur l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure III-5) prouvent que si la déshydratation mécanique est empêchée la température T_i du sel broyé 30 minutes reste notablement abaissée mais qu'au contraire lorsque la transformation de l'hydrate a lieu l'écart entre T_i^0 et T_i diminue. La même constatation peut être faite dans le cas de la déshydratation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 3c). Enfin, pour l'oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui ne subit pas la déshydratation mécanique, l'abaissement de la température est indépendant de la durée du traitement (figure 3b),

b) le phénomène de *l'agglomération* considéré par certains auteurs comme l'inverse de la fragmentation (les cristallites au lieu de continuer à se diviser s'associent fortement par des faces cristallines activées [9, 10] peut abaisser la tension superficielle du solide broyé. Ce comportement a été observé dans le cas du broyage par percussion de $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Après une heure de traitement produit broyé est en partie constitué de plaquettes très compactes dont l'aspect rappelle une poudre frittée; cette évolution peut fort bien expliquer que la température T_i du sel broyé plus d'une heure dépasse la valeur T_i du sel non broyé (figure 3d),

c) enfin, l'oxalate $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le seul, parmi les sels que nous avons étudiés, à être soluble dans l'eau. La manifestation au cours du broyage d'une réaction de *dissolution-re cristallisation superficielle* entraînant la guérison des défauts de surface pourrait expliquer que l'on n'ait observé dans ce cas ni adsorption d'eau ni abaissement de sa température de déshydratation thermique.

Les étapes de la déshydratation des hydrates broyés

La différence observée entre la déshydratation des sels broyés et non broyés (cas des oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) est liée à la modification de leur température de déshydratation commençante. Considérons le cas de l'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La déshydratation du sel non broyé observée lors des thermolyses sous basse pression de vapeur et conduisant directement à l'oxalate anhydre BaC_2O_4 s'explique par le fait que les courbes $P(T)$ correspondant aux réactions $2(\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons 2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, sont très proches l'une de l'autre (figure III-6a). Dès lors, la formation de l'hémihydrate au cours des thermolyses effectuées dans les mêmes conditions sur le sel

broyé apparaît comme la conséquence de l'élargissement du domaine de stabilité de $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure III-6b). Or, l'expérience montre qu'effectivement, par suite du broyage, la courbe de déshydratation commençante de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est déplacée du côté des basses températures (figure III-4). Par ailleurs, puisque ce déplacement est plus important après 5 minutes de broyage qu'après 30 minutes, on comprend que la quantité de monohydrate qui se transforme en hémihydrate passe par un maximum pour des durées de traitement faibles (figure III-2).

La réhydratation des sels broyés

Les résultats expérimentaux relatifs aux conséquences du broyage sur la réaction de réhydratation suscitent deux remarques :

Premièrement, nous avons comparé sur la figure III-7 la variation du pourcentage de réhydratation (Δ_{mR}) en fonction du temps de broyage préalable auquel a été soumis l'hémihydrate avant thermolyse, avec celle du taux de distorsions réticulaires (τ) encore présentes dans l'oxalate anhydre obtenu par déshydratation thermique de cet hémihydrate. Cette comparaison révèle une coïncidence remarquable entre l'aptitude à la réhydratation et le taux de distorsion. La corrélation linéaire qui peut en être déduite rappelle celle établie par ARAI dans le cas de la réhydratation en milieu aqueux de l'anhydrite [11]. On notera cependant une différence importante entre les deux séries d'expériences puisque dans le cas du sulfate de calcium, le traitement mécanique est réalisé sur la phase anhydre et non pas comme dans notre cas sur l'hydrate de départ.

Deuxièmement, la réhydratation de l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apporte également un élément d'information intéressant. Il apparaît nettement que l'hémihydrate obtenu par déshydratation mécanique se réhydrate rapidement et totalement en monohydrate, soit au cours du broyage (broyage de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [1]) soit sous pression de vapeur d'eau après broyage préalable (broyage de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Au contraire l'hémihydrate préparé par précipitation et soumis à un traitement mécanique préalable ne donne pas lieu à cette réaction. On peut se demander si cette différence de comportement n'a pas son origine dans la nature des distorsions réticulaires provoquées par le broyage, nature qui diffère bien entendu selon la structure du sel soumis au traitement.

Conclusion

Les résultats qui viennent d'être exposés montrent que le broyage constitue un moyen d'agir sur la réactivité des matériaux solides et qu'il peut selon les cas la modifier ou l'exalter.

Les points essentiels qui en ressortent sont les suivants :

Tout d'abord, il apparaît que les étapes de la déshydratation thermique diffèrent selon que l'hydrate initial ait été préalablement broyé ou non. Dans le premier cas, la déshydratation s'effectue toujours en passant successivement par toutes les phases connues sous hydratées, alors qu'en l'absence de broyage, certaines d'entre

elles ne peuvent être obtenues que sous forte pression de vapeur d'eau. Cette *action spécifique du broyage* est confirmée par l'analogie de la déshydratation thermique d'un sel broyé et de sa déshydratation mécanique.

Le second résultat concerne la modification possible, par le broyage, de la *température de déshydratation commençante* sous une pression donnée. Dans la plupart des cas cette température est abaissée.

Enfin, le broyage *favorise* aussi bien la *réhydratation* des phases produites par déshydratation mécanique que celles de phases obtenues par déshydratation thermique des hydrates broyés.

Il faut souligner que pour ces trois types de modification de la réactivité *l'effet du broyage est apparu maximal pour des durées courtes* du maintien de cette contrainte mécanique.

Après avoir constaté les effets, il convient de comprendre les phénomènes. Il est évident que la modification de la réactivité est due à la désorganisation de l'édifice cristallin telle que l'induit le broyage et en particulier l'altération des surfaces et des interfaces. Ce sont elles qui sont en effet le point de départ des processus de diffusion et des effets coopératifs assurant le réarrangement en volume et l'élimination des défauts. Nous avons montré ici que cette action sur l'édifice se traduisait par *un accroissement de la tension superficielle*. Mais il s'agit maintenant d'effectuer une analyse fine de ces perturbations (état des liaisons, nature des modifications superficielles, défauts d'empilement . . .); travail nécessaire à la compréhension du mécanisme des évolutions et par conséquent à leur contrôle et à leur orientation.

*

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.

Bibliographie

1. C. SCIORA et J. C. MUTIN, Part I. J. Thermal Anal., 19 (1980) 365.
2. C. SCIORA et J. C. MUTIN, Part II. J. Thermal Anal., 19 (1980) 453.
3. W. F. BRADLEY, J. F. BURST et D. L. GRAF, Am. Min., 38 (1953) 207.
4. C. GALEY et J. L. DANDURAND, Compte Rendus du 96ème Congrès National des Sociétés Savantes, Toulouse (1971), Section Sciences, II, 415.
5. Y. ARAI et T. YASUE, J. Chem. Soc. Japan, 8 (1973) 1425.
6. N. GERARD, Thèse d'Etat Dijon, 1967.
7. J. C. MUTIN, Thèse d'Etat Dijon, 1975
8. R. DEFAY et I. PRIGOGINE, Tension superficielle et Adsorption, Ed. Desoer, Liège, 1951, 226
9. B. C. BRADSHAW, J. Chem. Phys., 19 (8) (1951) 1057.
10. J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI, Chimie Physique des Phénomènes de Surface, Masson et Cie, (1971).
11. Y. ARAI, T. YASUE, T. SUGINO et MOTOKI, Gypsum & Lime, 132 (1974) 182

RÉSUMÉ — Les auteurs ont recherché l'effet du broyage sur la réactivité ultérieure des hydrates $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ et $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ avec $n = 0, 1/2, 1$ et 2 . La thermolyse de ces hydrates préalablement broyés montre que le traitement mécanique provoque dans la plupart des cas un abaissement de la température de déshydratation mais aussi, dans certains cas, une modification des étapes de cette réaction. Ces effets se manifestent surtout lorsque le broyage préalable est de courte durée et ils peuvent être modifiés par les conditions de pression et de température imposées pendant le traitement mécanique. La comparaison des variations, en fonction du temps de broyage, de la température de déshydratation commençante et des autres caractéristiques physico-chimiques de l'hydrate broyé a permis de montrer que la tension superficielle des grains du matériau broyé est un facteur d'action prépondérant.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde der Einfluß eines vorhergehenden Mahlens auf die Reaktivität der Hydrate: $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ mit $n = 0, 1/2, 1$ und 2 untersucht. Die Thermoanalyse dieser vorher gemahlten Hydrate zeigt, daß die mechanische Behandlung in den meisten Fällen eine Abnahme der Dehydratisierungstemperatur zur Folge hat, in einigen Fällen jedoch auch eine Änderung in den Reaktionsschritten. Diese Effekte werden hauptsächlich bei dem Kurzzeit-Mahlen sichtbar und müssen durch Änderung der Mahltemperatur und der Dampfdruckbedingungen modifiziert werden. Der Vergleich der Änderungen der anfänglichen Dehydratisierungstemperatur und der anderen physikalisch-chemischen Charakteristika des gemahlten Hydrats mit der Zeit zeigt den dominierenden Einfluß der Oberfläche auf das Mahlgut.

Резюме — Авторы изучили влияние предварительного измельчения гидратов $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$ с $n = 0, 1/2, 1$ и 2 на их реакционную способность. Термическое разложение этих заранее размолотых гидратов показало, что в большинстве случаев механическая обработка вызывает уменьшение температуры термической дегидратации, а в некоторых случаях — приводит также к изменению стадий реакций. Эти эффекты особенно заметны после кратковременного измельчения и они могут быть видоизменены путем изменения температуры измельчения и давления паров. Сопоставление изменений с временем начала температуры дегидратации и других физико-химических характеристик основных гидратов показало, что влияние поверхностного натяжения основного материала является преобладающим.