

10. Sur l'emploi des roches non métallifères dans la production technique

Par

J. Arvid Hedvall

La chimie jusqu'à nos jours, a vu surtout dans nos roches une source de matières premières pour la production des *métaux*. Mais beaucoup d'entre elles contiennent des minéraux—ou sont composées de minéraux — qui, avec ou sans recours aux méthodes de flottation peuvent, soit entraîner la production chimique vers de nouveaux domaines, soit être directement utilisés sous la forme où ils se présentent. On peut encore mentionner ici les « roches nouvelles » les déchets d'usines et de mines.

Comme exemple de ces productions nouvelles, on peut songer à la fabrication de matériaux pour les fours métallurgiques, verres spéciaux, potasse, soude, engrais phosphatés, colorants, à l'emploi d'andalusite et feldspath, dans l'industrie du verre, et pour les moules à fonte d'acier, les revêtements de fours etc ... La métallurgie fait appel actuellement à l'appoint d'un grand nombre de minéraux plus rares, de même l'industrie des silicates, sous toutes ses formes.

Je m'empresse toutefois de souligner que j'apporte ici le point de vue du chimiste, et que ces idées, pour fondées qu'elles soient sur l'expérimentation, doivent être évidemment complétées par les calculs des économistes et les constructions des techniciens — encore un exemple de la collaboration indispensable entre la science et la technique.

Il faut toujours être en garde contre ceux qui déclarent : tout ce qui est nouveau est impossible, et qui opposent un veto catégorique à toute réalisation avant que des essais systématiques à grande échelle aient été combinés avec la réalisation systématique des appareils nécessaires. Combien d'exemples ne pourrait-on citer, dans l'histoire de la pensée technique, de productions, jugées impossibles lors des premières tentatives et qui, très vite, sont devenues des grandes industries quand le *système matière — méthode — économie* eut atteint son équilibre.

Si les roches non métallifères, de même que certaines minéraux et déchets d'usines, paraissent aujourd'hui susceptibles d'enrichir notre vie économique cela tient à la combinaison de plusieurs facteurs. Le développement de la technique nécessite la fabrication d'un tas de produits nouveaux, selon des méthodes qu'il faut — et qu'on peut aujourd'hui — fonder sur une connaissance des matières plus profonde qu'autrefois.

Mentionnons ici, par exemple, *l'électrotechnique* et *l'électronique*, qui ont besoin de pièces possédant des propriétés électriques et magnétiques spécifiques, *l'industrie sanitaire* et *l'armée* qui réclament des verres spéciaux et des réfractaires, l'emploi des *couleurs phosphorescentes* pour la réclame et les communications, la paralysie générale des industries chimiques et mécaniques sans les matériaux *céramiques modernes* et les « *matériaux durs* », comme par exemple les carbures, nitrures, siliciures, etc.

Rappelons que la technique moderne de flottation permet d'extraire même des minéraux rares, désormais utilisables comme additions, et qui pour un certain nombre d'oxydes dans les *alliages non métalliques* jouent un rôle analogue à celui que la métallographie a expérimenté pour les métaux.

La sœur, encore toute jeune de la métallographie, baptisée, voici quelques années, *minéralographie*, s'est donné pour tâche d'étudier la réactivité des corps solides non métalliques avec le milieu. Les résultats obtenus montrent que ce domaine de recherches est encore plus variable et plus passionnant, pour la science et pour l'application que celui de la métallographie. La raison en est bien simple : *les corps solides non métalliques sont bien plus nombreux que les métalliques et leur structure et leur composition chimique présentent beaucoup plus de diversité.*

Il est encore pratique de passer très rapidement en revue les résultats fondamentaux qui ont servi de norme au développement des recherches sur les réactions chimiques dans l'état solide. Ainsi pourrions-nous succinctement jeter les bases de leurs applications techniques et marquer l'importance du facteur méthode. Dès les premières recherches, entreprises il y a environ 50 ans, sur les oxydes employés pour la décoration des céramiques, il apparut que de véritables réactions en poudres sont *en général* possibles et que, même à des températures assez peu élevées, elles peuvent se produire à une vitesse considérable et créer des combinaisons ou des solutions solides. On voit même des « paresseux chimiques », comme le quartz et l'alumine, réagissent par exemple à la chaux ou à l'oxyde de magnésium, et de fer dès 500–600°C et cela dans des proportions importantes, par exemple, pour la fabrication des ciments, des verres, des céramiques et des ferrites. Les produits de ces réactions exercent en effet une influence sur le processus de recristallisation, de fusion et de réaction quand on continue de chauffer à des températures plus hautes.

Des expériences ont montré que la réactivité des corps solides ne dépend pas seulement de leur composition mais naturellement aussi de leur structure, de la grosseur des grains, de leur répartition, et des contacts plus ou moins étroits dans le mélange.

Des modifications et des surfaces différentes des cristaux réagissent pareillement à des vitesses différents. Mais, quand bien même ces différences radicales sont absentes, on observe une influence remarquable du procédé de fabrication c'est à dire de la matière et du traitement qu'elle subit.

On appelle ces reliquats de structure : *facteurs héréditaires*, et leur disparition :

vieillessement. Ce sont des défauts de structure irréversibles, qui ne sont pas équilibrés dans la structure cristallographique. Ils disparaissent quand la température est assez élevée pour permettre aux atomes de se stabiliser à l'intérieur de leur réseau. Au plus tard, ce phénomène se produit, pour une substance donnée à la température de recristallisation.

On l'a remarqué pour la première fois avec le simple oxyde de fer qui ne prend le bel éclat rouge, que lors qu'on utilise comme matière première un sulfate de fer. C'est la Société Suédoise de Stora Kopparberg, la plus ancienne « société anonyme » du monde, qui voulait savoir si l'on ne pouvait produire cette couleur directement par calcination du pyrite, évitant ainsi un processus d'oxydation et d'hydratation correspondant à la formation naturelle des sulfates ferriques. Mais il apparut que ça ne marchait pas. L'éclat rouge est lié à de petits « péchés originels » de la structure de la « substance mère ». Quand, vers 800–900° ils disparaissent, la belle couleur rouge s'en va elle aussi.

A ce groupe de résultats, dont la technique a déjà multiplié les applications, se rattachent aussi des observations, qu'on peut ramener à une règle générale : *tout état de changement de structure, ou toute instabilité correspondant à un excédent d'énergie interne met le corps solide dans un état d'activité spéciale avec le milieu*. Et cette loi, s'applique non seulement à la réactivité entre des corps solides, mais aussi sur des milieux liquides ou gazeux.

Il est possible d'utiliser positivement cette augmentation d'activité pour fabriquer des produits particulièrement purs, au moyen de réactions en poudres, sans addition d'agents minéralisateurs, ou bien encore pour protéger par exemple un revêtement de four, qui ne doit jamais subir de transformations cristallographiques dans l'intervalle des températures ou on l'utilise.

Voici quelques exemples des nouvelles possibilités d'applications techniques. Sans revenir à la fabrication du colorant rouge déjà citée, ou pourrait sans doute considérablement développer la production d'un nombre de pigments. Comme des matières ou peut mentionner des composés chimiques du zinc, du plomb, du cobalt, du nickel, du cuivre, du manganèse, du titanium, du zirconium etc. et avec leurs oxydes, silicates, aluminates, etc.

La technique actuelle s'intéresse de plus en plus à un domaine fondé sur des synthèses analogues : il s'agit de la production de ferrites, par exemple, ou de solutions solides de spinelles, possédant des qualités électriques ou magnétiques spécifiques. On sait en effet que la technique des hautes fréquences, sous toutes ses formes, et des appareil d'avions à réaction, ont besoin de pièces de ce genre. Un autre champ d'applications variable à l'infini, est la production de réfractaires résistant aux hautes températures ou aux attaques chimiques.

Durant mon séjour au Collège de Céramiques de l'Etat de New York, à Alfred, j'ai eu souvent l'occasion de participer à des « colloques de recherche » dans les différentes sections. Une question était à l'ordre du jour : l'expérimentation des réfractaires de technique modernes. Cette fabrication à un intérêt général évident. Il faut posséder des quantités suffisantes de zircon, de beryl,

et de silicates d'aluminium et aussi du torium, cerium, yttrium, et des métaux parents. L'industrie française et allemande sont aussi à ce point de vue très développé mais je suis sûr que l'industrie suédoise aussi a besoin d'un progrès dans le grand domaine des céramiques en utilisant de façon systématique les connaissances déjà acquises dans le domaine de la réactivité des corps solides.

Un résultat important pour la théorie et pour l'application pratique est que même des gaz *sans agressivité chimique directe* peuvent jouer un rôle très grand dans la réactivité des corps solides en s'y dissolvant. Nous nous contenterons de deux exemples : du quartz, chauffé au préalable dans des gaz différents oxygène, $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ou azote, manifeste, en conservant naturellement la même grosseur de grain, des réactivités très différentes par exemple vis à vis de la chaux. Dans ces cas des réactions chimiques des gaz employés ne sont pas possibles. On peut donc, en agissant simplement sur le gaz, régler avec beaucoup d'efficacité la réactivité et la recristallisation sans addition d'agents minéralisateurs, qui peuvent être facteurs d'impurété. La méthode est toute nouvelle, mais déjà appliquée. Son importance pour la céramique en poudres et la métallurgie en poudres est si évident que les exemples sont superflus. Il en va de même pour la réactivité des catalyseurs.

En faisant varier, dans les limites permises, la température et la durée de chauffage et en controlant le milieu gazeux des fours, on a pu agir sur la réactivité des cendres schisteuses vis à vis de la chaux. Une bonne technique doit montrer l'importance de ces résultats dans l'utilisation des cendres schisteuses et des laitiers comme matière première pour la fabrication par exemple des briques et de potasse.

Pendant la guerre, pour pallier le manque de bauxite, l'Institut des Silicates de Göteborg a aussi produit, à partir de certaines cendres et de certaines argiles, de l'oxyde d'aluminium absolument pur, et cela encore en réglant la réactivité de la matière première utilisée. A ces travaux se rattachent également la régénération des plâtres de moulage et la transformation des argiles maigres en argiles plastiques.

La propriété qu'a l'argile cuite de fixer la vapeur d'eau dépend par exemple, comme on l'a montré, de la teneur en oxyde de carbone de l'atmosphère du four. Ces observations, et d'autres analogues, ont entraîné, dans les verreries, une rationalisation du contrôle de l'atmosphère des fours et des conduites de refroidissement.

Le rôle de l'humidité dans la pulvérisation ou le broyage des produits qui, chimiquement, ne fixent pas l'eau (par ex. quartz, feldspath) est d'un autre ordre, mais il mérite d'être mieux connu. Il dépend essentiellement de phénomènes de capillarité et de la formation autour de grains non broyés de films à grain fin qui amortissent les chocs. En règle générale le degré d'humidité adéquat passe par un optimum. Une sécheresse absolue est habituellement défavorable, à cause des grumaux d'origine électrostatique qui s'y produisent. Des expériences réalisées sur grande échelle ont prouvé l'importance, ici

encore, d'une meilleure connaissance des matières premières. Le broyage, on le sait, coute bien cher.

Quand, il y a de cela 40 ans, furent découvertes les réactions de déplacement de divers types, un cri de réprobation se fit entendre contre une telle injure faite au dogme de la chasteté chimique des corps solides. Ces réactions ont de fait une grande intensité, dans les combinaisons appropriées à des températures étonnamment basses. Elles furent aussi à l'origine les premières réflexions sur le mécanisme des réactions en poudre, puis des applications techniques, surtout pour les applications de la chimie des silicates et la métallurgie.

Dans tout déplacement entre un corps solide et son milieu, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, il est nécessaire de déterminer la nature des particules qui produisent le transport de la matière. Il peut s'agir d'ions, d'atomes ou de molécules. Il faut également déterminer les voies qu'ils suivent le long des surfaces, à travers de petits trous invisibles, ou par diffusion pure et simple dans le réseau.

Pour les différents types de réactions de déplacement soient donnés les formules générales :



où $M'O$ et $M''O$ sont des oxydes métalliques, comme BaO , SrO , CaO ou MgO , $M'X$ et $M''X$ des halogénures, sulfures, carbures, siliciures, phosphures, etc ..., $M'XO_n$ et $M''XO_n$ des sels métalliques d'acides oxygénés, par exemple sulfates, carbonates, silicates, phosphates.

Si la poudre est fine et si la réaction dégage une grande chaleur, les réactions commencent à des températures techniquement très peu élevées et se poursuivent jusqu'à l'accomplissement. Dans la formule (1), si $M'O$ est remplacé par BaO , SrO , CaO la réaction commence à *ca.* 350° , 450° et 500° , suivant l'oxyde, et presque indépendamment du sel. Dans ces cas, le plus rapide déplacement de substance est sans doute obtenu par préférence par migration de complexes moléculaires le long des surfaces de contact. C'est encore un problème très important, même pour la technique, d'étudier *comment* les déplacements ont lieu entre corps solides et avant tout à étudier les grandes différences entre la structure et l'activité physico-chimique de la surface et d'intérieur des corps solides. Aujourd'hui la production technique aussi ne peut pas se contenter de savoir seulement qu'ils ont lieu.

Avec cela le champ d'applications techniques si étendu de ce type de réaction est seulement mentionné en principe. Tout invite à l'expérimenter sur par ex. des composés à silicates d'aluminium. La production d'aluminium à partir de ces matières premières ne repose pas uniquement sur l'analyse chimique mais aussi sur une connaissance approfondie de la structure de la matière et du processus des réactions.

On peut se servir de réactions de déplacement dans des composés contenant des minéraux riches en alcali (par exemple le feldspath), des roches (par exemple des leptites) ou les déchets (par exemple des cendres schisteuses) pour rendre possible l'utilisation de ces matières pour la fabrication de la potasse et la soude. Pendant la guerre nous avons réalisé, à l'Institut de Göteborg des méthodes de fabrication capables dès ce stade de recherches de donner des engrais potassiques. Pour être utilisable en temps de paix, la méthode exige évidemment une mise au point systématique de l'appareil technique nécessaire. On a tenté aussi, de fabriquer la soude à partir de syénites à néphéline riches en alcali, dont la teneur en néphéline avait été augmentée par flottation.

Tout dernièrement, en collaboration avec une grande usine suédoise nous avons expérimenté une méthode pour fabriquer des engrais phosphatés en chauffant de l'apatite avec de la serpentine, sans acide sulfurique.

Les réactions de ces types (2 et 3) intéressent surtout la métallurgie. Elles permettent par exemple à isoler, au moyen de chaux, les métaux du soufre, du silicium, du phosphore, et du sélénium. Cette technique est développée en Suède sur une grande échelle. En général, les métaux doivent se présenter à l'état de fusion, ce qui n'altère pas le type de réaction.

Une question capitale pour l'industrie, mais encore bien négligée, c'est *la corrosion des matériaux non métalliques*. Les pertes économiques très lourdes, dûes aux pâtes ou gaz qui attaquent les revêtements des fours, devraient susciter des recherches immédiates sur la corrosion de ces matériaux. Ces pertes sont au moins égales à celles qui proviennent de la destruction des métaux. La minéralographie se rencontre, dans ce travail, avec la métallographie.

Cet exposé suffit à montrer *en principe* les résultats déjà obtenus par la nouvelle minéralographie et — si elle est soignée comme elle le mérite — ceux qu'elles permettra d'obtenir aux savants comme aux techniciens, dans le domaine « Roches et Chimie ». *Les roches exigent une chimie spéciale.*