الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique Et Populaire وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique 1 عباس- سطيف

Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT 3ème Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques Filière : Optique et mécanique de Précision Spécialité : Matériaux et Engineering

Par KENZOUR Abdelghani

THÈME

Elaboration et caractérisation d'un phosphate tricalcique à partir du kaolin et de phosphate naturel.

Soutenue, le : 27/05/2021

Devant le jury composé de:

Président du Jury	HAMIDOUCHE Mohamed	Prof.	UFA Sétif-1
Directeur de thèse	BELHOUCHET Hocine	Prof.	UMB M'sila
Co-directeur de thèse	KOLLI Mustapha	Prof	UFA Sétif-1
Examinateur	BENALI Farouk	MCA	UFA Sétif-1
Examinateur	BOUDCHICHA Mohamed-Redda	MCA	ENP
			Costantine-3

Remerciements

Louange à Dieu que le succès dans la réalisation et l'achèvement de ce projet.

Je tiens à témoigner ma sincère gratitude à mes encadreurs Monsieur le Professeur BELHOUCHET Hocine et Monsieur le Professeur KOLLI Mustapha, je leur suis reconnaissant d'avoir dirigé mon travail tout en me laissant libre d'explorer mes idées, je les remercie pour leurs conseils, avis, aide et orientations tout au long de cette thèse ainsi que pour avoir été présent et motivant.

Je souhaiterais également exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury ; Monsieur HAMIDOUCHE Mohamed, Monsieur BENALI Farouk et Monsieur BOUDCHICHA Mohamed-Redda, qui ont pris la peine de lire cette modeste recherche et m'ont décerné l'honneur de la soutenir devant eux.

Mes vifs remerciements vont également à mes parents pour leur patience infinie, ainsi pour m'avoir offert un cadre idéal de travail. Ce projet a été rendu possible grâce aux leurs soutiens. Mes grands remerciements sont également adressés à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, notamment, les ingénieurs et les professeurs à l'Unité de Recherche Matériaux Emergeant URME, les ingénieurs et les professeurs au Laboratoire des Matériaux Non Métalliques LMNM et à tous mes collègues à l'Unité de Développement des Couches Minces et Application UDCMA-CRTI.

Je ne peux manquer également d'exprimer avec tendresse toute ma reconnaissance à mes proches pour leur aide précieuse, leur réconfort et leurs encouragements efficaces : notamment BRAHIMI salim, HAMIDOUCHE Mohamed, KHERIFI Djalel, HANNA Abdelkader, DJAMLI Omar, Amine et CHOUFI Rafik.

Enfin mes profonds remerciements s'adressent à tout le cadre professoral et administratif de l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision et à l'université Ferhat Abbas -Sétif 1-.

À mes chers parents, que Dieu les donne la longue vie et la bonne santé...
À ma femme et mes petites princesses Nada et Chada...
À Bichre,Baraa et Rokaya..
À mes soeurs et mes frères...

À tous ceux qui m'aiment ...



<i>SOMMAIRE</i>

Introduction générale	01
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE:	
I.I. Généralités sur les Biomatériaux	03
1. Introduction.	03
2. Les comportements des biomatériaux dans l'organisme	04
3. La biocompatibilité	05
4. Classification des biomatériaux.	05
4.1. Classification selon le comportement de biomatériau dans l'organisme	06
4.1.1. Biomatériaux inertes.	06
4.1.2. Biomatériau biorésorbable, biodégradable et bioérodable.	07
4.1.3. Biomatériaux actifs en interface ou bioactifs.	08
4.2. Classification selon l'application.	08
4.3. Classifications par familles de matériaux.	10
4.3.1. Les métaux et leurs alliages.	10
4.3.2. Les polymères.	11
4.3.3. Les céramiques.	12
4.3.4. Les matériaux composites.	13
I.II. Les phosphates de calcium.	15
1. Introduction.	15
2. Comportement des orthophosphates de calcium dans la solution.	15
3. Caractérisation des phosphates de calcium.	16
3.1. Diffractogrammes et spectres de référence de phosphates de calcium.	16
3.2. Spectres Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des phosphates de calcium	17
4. Propriété biologiques des biomatériaux à base des orthophosphates de calcium	18
5. Les apatites	19
5.1. Les apatites naturelles.	21
5.2. Les apatites synthétiques.	24
6. Les phosphates tricalciques.	25
6.1. Les phosphates tricalciques naturels.	26
6.2. Les phosphates tricalciques Synthétiques.	26
6.2.1. Les phosphates tricalciques préparés à basse température.	27
6.2.2. Les phosphates tricalciques préparés à haute température.	28
6.2.3. L'amélioration des propriétés des phosphates tricalciques	34

I.I	II. Anorthite	36
1	• Généralité	36
2	Caractéristiques thermodynamiques	36
3	Caractéristiques cristallographiques.	38
4	Caractéristiques physiques et mécaniques d'Anorthite	40
5	Caractéristiques biomédicales d'Anorthite	40
	Références	42
	II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES:	
1	l. Elaboration des poudres et des échantillons	49
	1.1. Préparations des poudres par broyage planétaire à billes.	49
	1.2. Mise en forme et frittage.	50
2	2. Techniques de caractérisation.	51
	2.1. Analyse granulométrique par laser.	51
	2.2. Diffraction des rayons X (XRD).	53
	2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	54
	2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
	2.5. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X EDX.	58
	2.6. Fluoréscence des rayons X.	58
	2.7. Micro-dureté HV.	60
	2.8. Colorimétrie	61
	Références	64
	III. RESULTATS ET DISCUSSION	
	Partie 1: ETUDE DES MELANGES KAOLIN-PHOSPHATE	
1.	Analyses physicochimiques et morphologiques des matières initiales	68
	1.1. Analyse chimique du phosphate naturel et du kaolin	68
	1.2. Observation morphologique du phosphate naturel du kaolin DD2 par MEB	68
	1.3. Analyses physicochimiques du phosphate naturel et du kaolin DD2	69
2.	Préparation et analyses des poudres avant mise en forme	72
	2.1. Préparation des mélanges par broyage humide	73
	2.2. Analyse minéralogique par DRX des poudres broyées.	74
	2.3. Préparation des poudres calcinées.	75
	2.4. Analyse granulométrique des poudres calcinées par granulométrie laser	75
	2.5. Observation microscopique des poudres calcinées par MEB.	76

	2.6. Analyse DRX des poudres calcinée à 1100 °C.	78
	2.7. Analyse FTIR des poudres calcinée à 1100 °C.	82
3.	Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés	84
	3.1. Mise en forme et frittage des poudres (élaboration des pastilles)	84
	3.2. Analyse DRX des échantillons après frittage	84
	3.3. Analyse FTIR des échantillons après frittage	89
	3.4. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés	91
	3.5. Mesure de la dureté des échantillons frittés	96
	3.6. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB et analyse chimique par	
ΕI	OS	97
	3.7. Propriétés optiques (colorimétrie)	102
	Conclusion	111
	Références	113
	Partie 2 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'AJOUT DU ZnO	
1.	Analyses physicochimiques et morphologiques des matières initiales	118
2.	Préparation et analyse des poudres	119
	2.1. Préparation des mélanges Phosphate-kaolin-ZnO par broyage humide	119
	2.2. Préparation des poudres calcinées.	120
	2.3. Analyse granulométrique des poudres calcinées par granulométrie laser	120
	2.4. Analyse DRX des poudres calcinée à 1000 °C.	122
	2.5. Analyse FTIR des poudres calcinée à 1000 °C.	126
3.	Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés	128
	3.1. Mise en forme et frittage des poudres (élaboration des pastilles)	128
	3.2. Analyse DRX des échantillons après frittage	128
	3.3. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés	131
	3.4. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB	135
	3.5. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés	141
	Conclusion.	143
	Références	144
	Conclusion générale	147

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Les grands champs d'application des biomatériaux	09
Tableau I. 2 : Exemples des métaux largement utilisés comme biomatériaux	11
Tableau I. 2 : Exemples des polymères largement utilisés comme biomatériaux	11
Tableau I. 4 : Exemples des composites largement utilisées comme biomatériaux	13
Tableau I. 5 : Caractéristiques physico-chimiques des orthophosphates de calcium naturels et	
synthétiques	16
Tableau I. 6 : Principales données des patrons DRX des phosphates de calcium.	17
Tableau I. 7 : Les modes vibrationnels caractéristiques des groupements Phosphate (PO4 ³⁻) et	
acide (HPO ₄ ²⁻) dans les réseaux des phosphates de calcium (cm ⁻¹)	18
Tableau I. 8 : Les différents gisements de phosphate existants dans le monde	22
Tableau I. 9 : Compositions chimiques et quelques propriétés de la maille dentaire humain,	
l'os humain et l'HAp.	23
Tableau I. 10: Propriétés thermodynamiques d'anorthite.	37
Tableau I. 11: Les points critiques défiants le domaine d'anorthite dans le système	38
Tableau III. 1 : Analyse par fluorescence X des matières premières (phosphate naturel et	
kaolin)	68
Tableau III. 2 : Composition en phosphate naturel, kaolin DD2 et eau de chaque mélange	73
Tableau III. 3 : Analyses granulométriques des poudres calcinées à 1100°C	75
Tableau III. 4 : Comparaison colorimétrique entre ce travail et des travaux précédents	108
Tableau IV. 1 : Compositions massiques des mélanges mères phosphate-kaolin-ZnO	120
Tableau IV. 2 : Diamètres caractéristiques de la dispersion granulométrique autours du	
diamètre moyen des poudres calcinées avec différents taux de ZnO	121



LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : La réactivité des biomatériaux in vivo en fonction du temps d'implantation	08
Figure I.2 : Exemples des implants biomédicaux largement utilisés	10
Figure I.3 : les principales apatites et les différentes ions qui sont capable de s'incorporer dans	
leurs réseaux cristallins	20
Figure I.4 : Représentation de la maille cristalline des apatites.	20
Figure I.5 : Les domaines de la stabilité thermique des différente TCP (l'intervalle de stabilité est	
représenté en lignes gras)	30
Figure I.6 : diagramme d'équilibre du système CaO/P ₂ O ₅ , sous une atmosphère humide (pression	
partielle de l'eau est de 500 mmHg).	31
Figure I.7 : diagramme d'équilibre du système CaO/P ₂ O ₅ , sous une atmosphère sèche	31
Figure I.8 : Représentation de la maille élémentaire de α -TCP et β -TCP.	33
Figure I.9 : Diagramme du système ternaire CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	37
Figure I.10 : Représentation en perspectives de la maille élémentaire d'Anorthite	39
Figure II.1 : Le mécanisme de broyage par le broyeur planétaire à billes	50
Figure II.2 : Les faisceaux résultants de l'interaction lumière-particule.	51
Figure II.3: Proportion entre l'angle de diffusion et la taille des particules	51
Figure II.4 : Les principaux composants d'un système de diffraction laser d'un granulomètre :	
1)-Diode laser à longueur d'onde rouge pour les particules> 500 nm, 2)- LED bleue pour les	
particules < 500 nm, 3)- Détecteurs à faible angle pour les grosses particules, 4)- Détecteurs à angle	
latéral et arrière pour les petites particules.	52
Figure II.5 : Phénomène de la diffraction et la diffusion des rayons X	54
Figure II.6 : Diffractomètre à rayons X PanlyticalX'pert Pro3.	54
Figure II.7 : Schéma représentatif de fonctionnement du spectromètre infrarouge en mode	
transmission	55
Figure II.8 : Les modes vibratoires des molécules.	55
Figure II.9: Spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S	56
Figure II.10 : Les signaux émis par l'interaction électron-matière	57
Figure II.11 : Microscope électronique à balayage (FESEM Zeiss Sigma).	57
Figure II.12: La diffusion Compton	59
Figure II.13 : l'effet photoélectrique le principe de XRF	60
Figure II.14: XRF ZSX Primus IV	60
Figure III.1: Observation MEB avec deux grossissements : a Phosphate naturel b Kaolin DD2	69

Figure III.2 : Analyses par diffraction des rayons X de matière premières : Phosphate naturel	
Algérien. F : fluorapatite, fr : fluor-carbonate-apatite (francolite), ● : Ca(OH)2, ○ : CaCO3, ◆ : CaF2,	
Δ : dolomite	70
Figure III.3 : Analyses par diffraction des rayons X de matière première : Kaolin DD2	71
Figure III.4: Spectre FT-IR du phosphate naturel	71
Figure III.5 : Processus d'élaboration conventionnel	72
Figure III.6 : Spectres DRX des mélanges broyés pendant 5 heures. F : fluorapatite, fr : fluor-	
carbonate-apatite (francolite), ● : CaF2, ∆ : dolomite et K : kaolinite	74
Figure III.7 : Distribution granulométrique des poudres calcinées.	76
Figure III.8 : Obsevations MEB des poudres avec deux grossissement : (a. et b.) pour P47KC, et (c.	
et d.) pour P57KC, (a. et c.) grossissement 100, et (b. et d.) grossissement 1000	77
Figure III.9 : Analyse DRX de poudres calcinées à 1100 °C. A : anorthite, F : fluorapatite, M :	
mullite, C : cristobalite, β : β -phosphate tricalcique	78
Figure III.10 : Variation du pourcentage d'anorthite formée dans les poudres calcinées à 1100°C	80
Figure III.11: Spectres FTIR des poudres calcinées.	83
Figure III.12 : Spectres DRX des échantillons P47K frittés à différentes températures. A :	
anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G : gehlinite et \bullet : fluorite	85
Figure III.13 : Spectres DRX des échantillons de mélange P50K frittés à différentes températures.	
A: anorthite, F: fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G: gehlinite et \bullet : fluorite	86
Figure III.14 : Spectres DRX des échantillons de mélange P54K frittés à différentes températures.	
A: anorthite, F: fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G: gehlinite et \bullet : fluorite	86
Figure III.15 : Spectres DRX des échantillons de mélange P57K frittés à différentes températures.	
A: anorthite, F: fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G: gehlinite et \bullet : fluorite	87
Figure III.16.a : Variation du pourcentage a)- d'anorthite, b)- de β -TCP, dans les échantillons P47K	
et P57K en fonction de la température de frittage	88
Figure III.17 : Spectres FT-IR des échantillons P47K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.	89
Figure III.18 : Spectres FT-IR des échantillons P50K: sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.	90
Figure III.19 : Spectres FT-IR des échantillons P54K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.	90
Figure III.20 : Spectres FT-IR des échantillons P57K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.	91
Figure III.21.a : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage de	
différents mélanges.	92
Figure III.21.b : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage des différents	
mélanges	93

Figure III.21.c : Variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage de	
différents mélanges	93
Figure III.22 : Diagramme de phase du système binaire CaF ₂ -Ca ₃ (PO ₄) ₂	95
Figure III.23 : Variation de la micro-dureté Vickers des échantillons frittés à 1300 °C et 1325 °C	
en fonction de la teneur en kaolin.	97
Figure III.24.a : Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons : P47K, P50K, P54K	
et P57K frittés à 1325 °C, avec un grossissement X1000.	98
Figure III.24.b: Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons: P47K, P50K, P54K	
et P57K frittés à 1325 °C, avec un grossissement X5000.	99
Figure III.24.c: Analyse chimique par EDS ponctuelle sur les surfaces fracturées des échantillons	
P47K, et P57K frittés à 1325 °C, (chaque couleur correspond à l'analyse dans le point indiqué par	
l'étoile de la même couleur)	101
Figure III.25 : Photographies des échantillons P47K, P50K, P54K et P57K frittés à 1275°C et à	
1325°C, montrant la différence de couleur entre les différents échantillons	102
Figure III.26 : Les coordonnées de couleur dans le plan (a*, b*) des échantillons de différentes	
compositions, frittés à 1275 °C.	103
Figure III.27 : Les coordonnées de couleur dans le plan (a*, b*) des échantillons de différentes	
compositions, frittés à 1325 °C.	104
Figure III.28 : La clarté L* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin	105
Figure III.29 : La chromaticité C* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin	106
Figure III.30 : L'angle de teinte h* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin	107
Figure III.31 : La blancheur W* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin	108
Figure IV.1 : Spectre DRX du ZnO utilisé dans ce travail.	118
Figure IV.2 : Étapes d'élaboration des céramiques avec différent taux de ZnO	119
Figure IV.3 : La distribution granulométrique des poudres calcinées avec différents taux de ZnO	121
Figure IV.4 : Les spectres DRX des mélanges calcinés à 1000°C avec différents taux de ZnO	123
Figure IV.5 : Composition minéralogique des poudres calcinées en fonction de la teneur massique	
en ZnO	125
Figure IV.6 : Spectres FTIR des poudres calcinées en fonction de la teneur massique en ZnO	127
Figure IV.7 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1150° C : A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -	
tricalcium phosphate, G: gahnite, w: willemite, cs: silicates de calcium et O: oxyapatite	129
Figure IV.8 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1175°C : A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -	
tricalcium phosphate, G: gahnite, w: willemite et cs: silicates de calcium	130

Figure IV.9 : Variation de la porosité ouverte des échantillons frittés en fonction de la teneur de	
ZnO dans les mélanges	132
Figure IV.10 : Variation de la densité effective des échantillons frittés en fonction de la teneur de	
ZnO dans les mélanges	133
Figure IV.11 : Variation de retrait linéaire des échantillons frittés en fonction de la teneur de ZnO	
dans les mélanges	134
Figure IV.12 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10%	
massique du ZnO, fritté à 1100 °C, avec différents grossissements a)- grossissement X100, b)	
grossissement X1000 et c)- grossissement X5000.	136
Figure IV.13 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10%	
massique du ZnO, fritté à 1125 °C, avec différents grossissements a)- grossissement X100, b)	
grossissement X1000 et c)- grossissement X5000.	137
Figure IV.14 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10%	
massique du ZnO, fritté à 1175 °C, avec différents grossissements a)- grossissement X100, b)	
grossissement X1000 et c)- grossissement X5000.	138
Figure IV.15 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 5 %	
massique du ZnO, fritté à 1125 °C, avec différents grossissements a)- grossissement X100, b)	
grossissement X1000 et c)- grossissement X5000.	139
Figure IV.16 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 20%	
massique du ZnO, fritté à 1150 °C, avec deux grossissements a)- grossissement X100, b)	
grossissement X1000.	140
Figure IV.17: Micro-dureté HV des échantillons qui contiennent 10% et 20 % massique du ZnO,	
en fonction de la température du frittage	142



INTRODUCTION GENERALE

Les biocéramiques à base de phosphate de calcium sont largement utilisées dans les applications biomédicales comme substitution osseuse pour réparer des tissus durs défectueux grâce à leurs caractéristiques prometteuses (composition et propriétés), qui sont très similaires à celles de la partie minérale du squelette humain.

Faisant partie de la famille des Phosphates de Calcium, β -TCP (β -phosphate tricalcique ou β -Ca₃(PO4)₂) est considéré comme un excellent candidat biocéramique à usage biomédical, en raison de ses multiples propriétés tel que sa biocompatibilité exceptionnelle à l'intérieur du corps humain, sa biorésorbabilité (qui est dix fois plus importante que celle de l'hydroxyapatite) en milieu biologique et de sa forte ostéoconductivité avec les tissus environnants de l'implant. Toutes ses propriétés mentionnées précédemment font du β -TCP un matériau attirant pour les interventions cliniques.

Néanmoins, le β -TCP reste fragile, ce qui signifie que ses propriétés mécaniques sont médiocres et il ne peut pas être utilisé comme substitut osseux dans les parties du squelette soumises à des fortes sollicitations mécaniques. Aussi, sa frittabilité est médiocre en raison de la basse température de transformation de β -TCP en α -TCP. Par conséquent, plusieurs travaux ont été effectués pour synthétiser un β -TCP stable à haute température, soit par formation des composites (en ajoutant d'autres phases), soit par incorporation des ions dans la maille cristalline, soit par les post-traitements thermiques en utilisant différents procédés autres que le frittage libre (frittage isostatique, frittage flash, frittage réactif et autres).

D'autre côté, l'anorthite, le membre terminal de feldspath plagioclase riche en calcium, est largement utilisée dans le domaine industriel, en raison de ses propriétés physiques, thermodynamiques, mécaniques, diélectriques et même biologique. En effet, l'anorthite cristallise dans pas mal des vitrocéramiques et céramiques biomédicales commerciales. En plus, le système biphasique entre la Flourapatite et l'Anorthite (FAp-Anorthite) est étudié in vitro, et il a présenté une bioactivité et une biocompatibilité excellente.

L'oxyde du zinc est aussi un candidat largement impliqué dans le renforcement mécanique des céramiques et des vitrocéramiques à base de phosphates de calcium. Il est utilisé aussi comme dopant avec des petites quantités pour renforcer les propriétés biologiques, car le zinc favorise la croissance osseuse, améliore la bioactivité des surfaces biocéramiques et inhibe la résorption osseuse in vitro, tout en participant au processus de minéralisation osseuse. En effet, le zinc existe comme élément en trace dans la matrice minérale de l'os humain et joue un rôle très important dans la régénération osseuse.

Le présent travail se focalise sur l'étude de la réaction à l'état solide des mélanges qui contiennent des proportions massiques bien définies de deux minerais naturels Algériens (comme une tentative pour valoriser les gisements du phosphate naturel et du kaolin) qui sont très abondants, ainsi que la possibilité d'aboutir à une céramique biphasique entre le phosphate tricalcique β-TCP (matrice) et l'anorthite (renfort) qui n'est pas encore étudiée. Le long de cette étude, la méthode conventionnelle est adoptée pour élaborer et étudier la frittabilité des céramiques, ainsi la possibilité de contrôler la porosité et la composition minéralogique en changeant à chaque fois le rapport massique entre les matériaux de départ. Les mesures de la micro-dureté sont effectuées pour voir avoir une idée générale sur l'évolution des propriétés mécaniques avec la température de traitement et avec la composition en kaolin de chaque mélange. En fin, l'effet de l'ajout d'oxyde de zinc (avec des proportions bien définies) sur un mélange qui contient 54% massique en kaolin et 46% massique en phosphate (P54K) est mis sous la loupe.

Pour présenter les résultats récoltés lors de cette étude on a choisi de partitionner cette thèse en trois parties.

À cet égard, la première partie est consacrée à une étude bibliographique, dans laquelle nous avons tenté de rassembler l'essentiel sur les biomatériaux et les phosphates de calcium en général, et les phosphates tricalciques spécialement. Cette première partie englobe aussi une synthèse sur les principales caractéristiques d'anorthite.

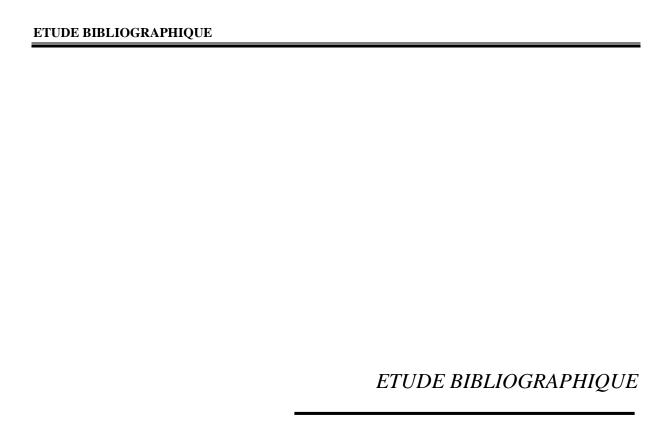
Les principaux équipements et les techniques expérimentales utilisés le long de ce travail, que ce soit d'élaboration, de préparation ou de caractérisation sont discutés dans la deuxième partie de cette thèse.

La troisième partie consiste à son tour de deux parties :

La première partie est consacrée à la préparation et l'étude des mélanges phosphate-kaolin. Ainsi, le traitement de ces mélanges et la caractérisation à chaque étape de l'étude au cours de cette partie sont détaillés et discutés.

La deuxième partie est réservée à l'étude de l'influence de la fraction massique de ZnO ajouté sur la stabilité thermique des composites β -TCP/Anorthite, la frittabilité, et les changements morphologiques et minéralogiques vis-à-vis de la teneur de ZnO incorporé.

Enfin, on conclut en montrant les principaux résultats atteints par cette étude.



I.I. Généralités sur les Biomatériaux :

1. Introduction:

L'homme a essayé de remplacer les parties déficientes de tissus ou des organes depuis longtemps [1,2]. Une grande panoplie des matériaux (line, plombe, or et argent...), était utilisée le long de l'histoire, par plusieurs civilisations : Égyptienne, grec...etc [2]. Avant l'établissement des principes de la technique chirurgicale aseptique par Lister, en 1860, ces matériaux et d'autres ont été utilisés pour aider dans le traitement des tissus blessés ou perdus, mais avant ce principe rationnel, les conséquences n'étaient pas toujours les plus heureuses pour les patients, et à cause de lui les biomatériaux sont devenus théoriquement applicables, avec une grande probabilité de réussite au contact avec l'organisme [1–4].

Comme un domaine très important et dynamique, ses changements contenus et rapides influencent la médecine moderne et la thérapeutique de diverses façons au cours de la dernière décennie [1,2], notamment, à l'ère de la reconstruction qui a suivi la Seconde Guerre mondiale, la réparation des effets de cette catastrophe mondiale, était bénéfique d'une façon ou d'une autre de donner une impulsion motrice forte pour avancer dans ce domaine. Et à leur tour, les innovateurs dans le traitement des articulations arthritiques douloureuses utilisaient des métaux résistant à la corrosion pour restaurer le mouvement et la fonction de l'articulation comme début [3]. Contrairement aux civilisations anciennes et des implants précédents, cette fois-ci le développement de ces matériaux est basé sur la recherche scientifique, qui a permet par la suite de construire aux années 50, le domaine des biomatériaux, qui n'a pas pu exister avant [2].

Le chemin de développement choisi par les ingénieurs (recherche scientifique) pour avancer dans ce domaine, impose le chevauchement de plusieurs disciplines [2].

Avec cette grande panoplie des disciplines intégrées, il est évident que le domaine des biomatériaux sort de la catégorie des disciplines fondamentales à la catégorie des sciences pluridisciplinaires [3]. Aujourd'hui, «biomatériaux» est un domaine de recherche en maturation [3], et leur marché est en extension continue depuis les années 1960, où il y a des millions et des millions de patients ont bénéficié du succès des matériaux biomédicaux [5].

Au cours de croissance en voie de la maturation de domaine des biomatériaux, il y a toujours des concepts, des hypothèses et critères qui génèrent des générations des biomatériaux. Tous ces concepts, hypothèses et critères sont les résultats de plusieurs facteurs, notamment la réactivité des matériaux implantés dans l'organisme ou autrement les réponses métaboliques lors de l'existence de ces matériaux à l'intérieur du corps, ainsi que l'application visée de ces matériaux.

2. Les comportements des biomatériaux dans l'organisme :

Actuellement, il y a peu de thérapeutiques chirurgicales qui ne fassent pas appel à des biomatériaux. Ces procédures thérapeutiques, déjà utilisées dans l'Antiquité, ont amené à définir beaucoup plus récemment le concept de biomatériau. La conférence du Chester (U.K.) de la Société Européenne des biomatériaux, dite conférence du consensus sous la direction du D. F. Williams, En 1986 puis en 1991 élabore la définition suivante d'un biomatériau [2,3,6]: « Un matériau non vivant utilisé dans un appareil (dispositif) médical, et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques ».

Si les mots « médical » et « non vivant » sont supprimés, cette définition devient plus large et plus générale, donc elle peut englober la vaste gamme d'application des matériaux existés aujourd'hui, et qui n'est arrivée à l'existence qu'à la dernière décennie, ainsi que l'apparition de nombreuses nouvelles applications d'ingénierie tissulaire et hybrides d'organes artificiels où des cellules vivantes sont utilisées [2].

Une autre définition est plus adéquate avec la situation actuelle de ces matériaux qui sont aujourd'hui en plein développement, stipule: « On appelle un biomatériau, toute substance (autre que la drogue et les médicaments) ou combinaison de substances, d'origine synthétique ou naturelle, pouvant être utilisée pendant une période donnée, comme un système intégral en lui-même ou comme une partie d'un système qui traite, augmente ou remplace tout tissu, organe ou fonction du corps » [7].

D'après ce qui précède, on peut définir toute une science pluridisciplinaire, qui s'appelle « la science des biomatériaux », cette science est l'ensemble des études physique, chimique et biologique des matériaux et leurs interactions avec l'environnement biologique. Ces études dans leur ensemble, ainsi que le développement et l'investigation la plus intense ont été orientées vers la synthèse, l'optimisation, et la caractérisation, des nouveaux biomatériaux dans l'organisme (récepteur) pour comprendre les interactions organisme/biomatériau de ces nouveaux matériaux conçus [2].

Ces interactions biologiques non spécifiques et stéréotypées qui sont introduites par la plupart des biomatériaux, sont de tel sort le point de départ et la clé de développement de ces matériaux. Un considérable effort est fourni pour le développement de surfaces manipulées qui pourraient provoquer des réactions rapides et très précises avec des cellules et des protéines, adaptées à une application spécifique ; c.-à-d. dirigé ces réactions qui sont inévitables vers le bon sens.

3. La biocompatibilité :

D'après D. F. Williams, lors de la conférence de consensus « Définition des biomatériaux » de la Société européenne des biomatériaux au Chester, en Angleterre, en mars 1986 : « la biocompatibilité est la capacité d'un matériau à fonctionner avec une réponse de l'hôte appropriée dans une application spécifique » [2,3].

La plupart des implants servent bien leur receveur pendant de longues périodes en allégeant les conditions pour lesquelles ils ont été implantés [2].

Cependant, ce biomatériau, quelle que soit sa qualité, reste un corps étranger par rapport à l'organisme, qui entraine une réaction plus ou moins importante du tissu environnant (et parfois des réactions systémiques). Cette situation de travail sous contrainte biologique est le dénominateur commun à tous les biomatériaux. Dans l'autre côté, le comportement du matériau lui-même à l'intérieur de l'organisme provoque à son tour une réaction aussi plus ou moins intense. D'où la notion de biocompatibilité, qui présente une relativité et une difficulté pour la mesurer à travers une comparaison de comportement du matériau considéré par rapport à des matériaux dits de référence.

En effet la biocompatibilité est une relation d'équilibre à l'interface tissue /matériau, relation extra-physiologique qui ne doit pas devenir pathologique [6].

Un matériau ne peut pas être déclaré comme biocompatible en tant que tel : la biocompatibilité dépend en effet de manière complexe des paramètres liés tout autant au site d'utilisation (prise en compte la surface du contact des matériaux et la durée de contact avec les tissus vivants...), aux conditions d'utilisation qu'aux caractéristiques intrinsèques du matériau.

Ainsi, la réponse biologique locale à un matériau va dépendre des signaux par lesquels celuici modifie l'environnement habituel des cellules. La nature chimique du matériau, ses propriétés physico-chimiques et électriques de surface, la libération éventuelle de produits cytotoxiques sont tout autant des paramètres qui peuvent influencer la réponse cellulaire et conditionner la biocompatibilité.

Donc être biocompatible signifie d'une part que le matériau n'est pas à l'origine des phénomènes locaux néfastes pour la santé du receveur, et d'autre part que le matériau ne risque pas d'engendrer des produits de dégradation toxiques ni de voir ses qualités intrinsèques altérées par les tissus du receveur [6].

4. Classification des biomatériaux :

Il existe généralement plusieurs classifications des biomatériaux, qui sont basées sur :

- la réactivité et le comportement des biomatériaux dans l'organisme ;
- la nature des matériaux dont les implants biomédicaux sont fabriqués ;
- l'application du biomatériau ;
- l'origine du biomatériau ;

4.1. Classification selon le comportement de biomatériau dans l'organisme :

Suivant l'interaction biomatériau /hôte, on distingue plusieurs comportements, à savoir : l'inertie, la bioactivité, la bioérosion, la biosorption et la biorésorption (biodégradation). Par conséquent, la première classification des biomatériaux est basée sur cette réaction.

4.1.1. Biomatériaux inertes :

Ce sont des biomatériaux qui ont la qualité de ne subir aucune modification chimique (comme les céramiques inertes, le carbone pyrolytique....), ou même subir un peu de réaction (le cas des inox, des alliages de titanium, qui forment la couche passive protectrice) une fois en les places in vivo, et par conséquent ce type de matériaux n'entraîne pas de réaction de rejet ni de réaction enzymatique ni d'information biochimique par des cellules sur la présence de l'implant [8].

Néanmoins, lorsqu'un matériau inerte est implanté dans le corps, celui-ci déclenche une réaction protectrice qui conduit à l'encapsulation par un revêtement fibreux non adhérent d'environ 1 µm d'épaisseur, au fil du temps, cela conduit à une isolation complète de l'implant [9]. L'implant est donc caché au système immunitaire de l'hôte [8].

Il faut signaler qu'aucun matériau n'est parfaitement inerte et à long terme. En effet, on constate une dégradation chimique ou mécanique. Cela peut engendre une libération de produits qui peuvent être contrôlés par des mécanismes de régulation de manière à éviter des réactions néfastes de la part des tissus.

La quantité de produits de dégradation tolérables dépend de la vitesse du métabolisme. Un ancrage d'implant peut-être réalise définitivement dès que la structure de la surface présente des possibilités de fixation suffisantes, i.e. porosité, ce qui permet aux cellules osseuses de se former à l'intérieur de cette porosité ouverte, et dans ce cas la fixation est du type morphologique ou mécanique [2,8].

4.1.2. Biomatériau biorésorbable, biodégradable et bioérodable:

Il faut faire une distinction entre 3 termes : biodégradation, biorésorption, bioérosion et la biosorption, qui sont très courants si on parle des biomatériaux biodégradables surtout avec la tendance intense vers cette classe de matériaux. Le facteur commun entre ces trois termes est le préfix « bio » qui fait référence à l'organisme vivant et à la biologie, donc toutes ces réactions qui vont se déroulées dans un organisme biologique (ou plus précisément sous des conditions biologiques) [2].

On appelle un biodégradable, tout biomatériau ayant la qualité de se dégrader sous conditions biologiques, au présence d'un agent biologique (enzyme ou un microbe) ou macromolécules, mais les produits de cette dégradation restent non solubles dans l'organisme (in vivo), (donc ne permettent pas leur élimination du corps) [10]. Cependant, ces produits de dégradation ne provoquent aucun symptôme pathologique ni local, ni systématique [6,10].

Dans l'autre côté, les produits de dégradation d'un matériau biorésorbable sont aptes de s'éliminer en dehors du corps par l'activité cellulaire dans un environnement biologique, en plus, cette désintégration est en volume. [10].

Au contraire, un bioérodable est un biomatériau ayant la qualité de se désintégrer in vivo, mais en surface, d'autres termes : c'est une bioresorption qui commence sur la surface due au contact biomatériau/organisme, sans impliquer le volume.

D'une façon générale, les mécanismes de la biodégradation (biorésorption) se varient d'une famille de matériaux à une autre, et même d'un matériau à un autre dans la même famille. Par exemple, la biorésorption du (polyacide lactique) en acide lactique est contrôlé par une simple hydrolyse même avec l'absence d'aucun agent physiologique. Par contre, il y a des biopolymères qui interviennent d'autres mécanismes comme le clivage de la liaison de la chaine polymérique sous l'effet des agents biologiques au cours de leur dégradation (le cas du Polydioxanone (PDS)) [2].

Si on prend les phosphates de calcium comme un exemple d'une biocéramique, leur biorésorption fait intervenir plusieurs mécanismes tels que: la dissolution physicochimique [2,11], la dissolution sous l'influence de la diminution du PH provoqué par la phagocytose[10]. Il y a plusieurs facteurs qui influencent la biorésorption, ainsi que sa cinétique telle que : la densité [6], la cristallinité [10], la substitution atomique [2].

4.1.3. Biomatériaux actifs en interface ou bioactifs :

La bioactivité est une propriété intermédiaire entre la biodégradation et la bioinèrtie (voir figure I.1 [9,]). Cette qualité désigne les caractéristiques d'un matériau qui lui permettent d'obtenir plus ou moins facilement une liaison à travers l'implant avec les tissus environnants sans interposition d'une couche fibreuse [9]. En effet, la liaison osseuse (créé par un processus physico-chimique) correspond à l'établissement d'une continuité entre l'os et l'implant [3,8], en accélérant ainsi l'attachement os-implant [6].

Une certaine porosité du biomatériau bioactif en interface permettra aux tissus de croître dans ces interstices. La taille optimale semble être supérieure à 100 pm [6]. En effet, pour améliorer ce qu'on appelle « la fixation biologique » avec la conservation des implants saints et résistants, il faut que la taille des pores soit supérieure à 50 µm jusqu'à 150 µm au maximum [2]. Il y a une grande panoplie des biomatériaux qui sont qualifiés comme des biocéramiques bioactives telles que : Hap, les bioverres, les Vitrocéramiques [2,3].

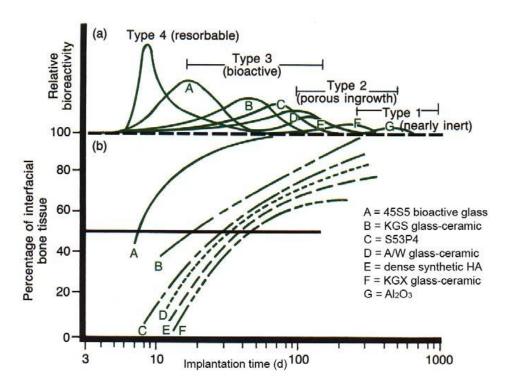


Figure I.1: La réactivité des biomatériaux in vivo en fonction du temps d'implantation [2,9].

4.2. Classification selon l'application :

Le tableau I. 1 résume les grands champs d'applications, ainsi quelques exemples des dispositifs et des matériaux impliqués dans la fabrication de ces dispositifs.

Tableau I.1 : Les grands champs d'application des biomatériaux [1,2,10].

Les champs	Les sous champs	Exemples	Matériaux	
Système squelettique	Orthopédie (os, légament,	PTH, les articulations, ciments		
	muscle)	osseuses, tendon artificiels	Inox (F139), Cr-Co (F90), Ti (F67), Al ₂ O ₃ ,	
	La dentaire	Implant dentaire, bridges	phosphate du calcium,	
		dentaire (ponts dentaire),	Zr ₂ O, bioverres, PMMA,	
		obturation dentaire et	PE	
		amalgames	12	
Système cardiovasculaire	1	Stents	Carbon, matériau à mémoire	
	_	coronaires, prothèsevasculaire,	de forme (Ti-Ni), silicone,	
		valves cardiaque	PVC, Téflon, polyuréthane,	
		•	Dacron	
Neurologie	-	stimulateur cardiaque,	Collagène, gélatine	
		Régénération des nerfs		
		périphériques		
Ophtalmologie	-	Lentille de contact, lentille	PMMA, caoutchouc de	
		intraoculaire,	silicone, hydrogel, Silicone-	
			acrylate, hydrogel	
Les vecteurs médicaux	-	Ciments, échafaudage,	TCP, Polyester, carbonate	
			de silicium	
Cicatrisation des plaies	-	Revêtements de la plaie	Collagène, gélatine	
		cutanée		
Chirurgie plastique	-	-	Silicone	
Ingénierie tissulaire	-	Echafaudage des cellules	Collagène, gélatine, TCP,	
			carbonate de silicium	

Comme il est illustre dans la figure I.2, et déjà situe dans le tableau I.1, les biomatériaux sont impliqués dans la synthèse de pas mal d'applications à travers le corps humain. En effet, les principaux champs sont l'orthopédie (surtout les implants des articulations comme la prothèse de la hanche, la prothèse de genoux...), l'orthodontie (que ce soit esthétique ou réparatrice), les implants dans le domaine cardiovasculaire (c'est le cas par exemple des valves cardio et les stents qui sont à base des alliages à mémoire de forme) [7].

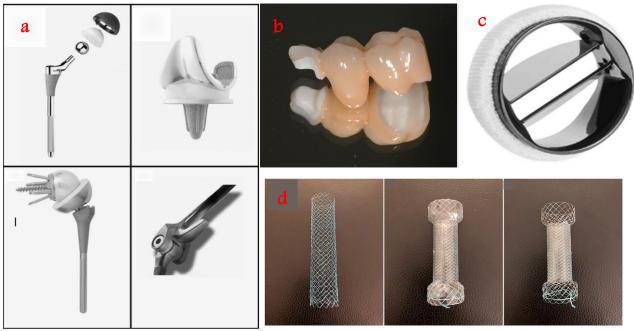


Figure 1.2 : Exemples des implants biomédicaux largement utilisés : a) Articulations osseuses, b) prothèse dentaire, c) valve cardiaque, d) stents. [3,12,13].

4.3. Classification par familles de matériaux :

D'après le tableau I.1, chaque champ des biomatériaux implique une grande variété des matériaux suivant les exigences de l'application (les conditions sous lesquelles ces matériaux vont fonctionner). D'où une autre classification suivant la famille du (des) matériau (x) avec lequel (lesquels) le biomatériau est fabriqué. On distingue 5 familles des matériaux utilisés comme des biomatériaux [4,6,11]:

4.3.1. Les métaux et leurs alliages :

C'est la première famille des matériaux, à partir de laquelle, les premiers biomatériaux étaient fabriqués avec [3]. Du point de vue ostéogenèse et biocompatibilité, le titane et ses alliages ont une très large utilisation parmi les biomatériaux métalliques connus, parce que en plus de ses propriétés communes avec les aciers inox, les alliages de titane ont des propriétés mécaniques proches de celles de l'os, sans oublier les alliages à mémoire de forme à base des alliages Ti-Ni [6]. Le tableau I.2. ci-après résume quelques exemples des alliages métalliques avec leurs propriétés mécaniques [2].

Matériaux	Désignation ASTM	Conditions d'élaboration	Module de Young (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Fatigue à 10 ⁷ cycles, R=-1 (MPa)
Acier inox	F745	Recuit	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Recuit	190	331	586	241-276
		Déformé à froid 30% Forgé à froid	190 190	792 1213	930 1351	310-448 820
Alliage de	F75	Coulé/recuit	210	448-517	655-889	207-310
Co-Cr		P/M HIP Forgé à chaud	253 210	841 896-1200	1277 1399-1586	725-950 600-896
	F799	 Recuit Déformé à froid 44% 	210 210	448-648 1606	951-1220 1896	Indisponible 586
	F90	Forgé à chaud Déformé à froid	232 232	965-1000 1500	1206 1795	500 689-793 (tension
	F562	— maturé				axial R=0.05, 30 Hz)
Alliage de Ti	F67	Déformé à froid 30% Grade 4	110	485	760	300
	F136	ForgéRecuit Forgé, traité à chaud	116 116	896 1034	965 1103	620 620-689

Tableau I.2 : Exemples des métaux largement utilisés comme biomatériaux [2].

4.3.2. Les polymères :

Cette famille des matériaux a connu une grande expansion depuis la première utilisation du PMMA comme un biomatériau en 1930 [3], ce dernier est maintenant utilisable dans plusieurs applications, à savoir ; les ciments dentaires et orthopédiques, ophtalmologie, ...etc [3].

D'autres polymères sont utilisés tels que : LDPE, HDPE, UHMWPE, e-PTFE, PP, polyesters, polyamides (nylons), PU, siloxanes (silicone), polyetheretherketones (PEEK), dans une large gamme des dispositifs biomédicaux y compris la dentisterie réparatrice, la reconstruction des tissus mous, les implants orthopédiques et les structures vasculaires[3]. Le tableau I.3 regroupe les polymères utilisés avec quelques propriétés physiques (cristallinité, transition vitreuse et température de fusion).

Tableau I. 3 : Exemples des polymères largement utilisés comme biomatériaux [2].

Polymère	Monomère	Morphologie	T _g (° C)	T _f (° C)	
Polyéthylène (PE)	-(C ₂ H ₄)-	Semi-cristalline	-80	125-135	
Polypropylène (PP)	-(CH ₂ .CH.CH ₃)-	Semi-cristalline	-10	125-167	

Polytetrafluoroethylène (PTFE)	-(C ₂ F ₄)-	-(C ₂ F ₄)- Semi-cristalline -70		340	
Polyester (PET)	-(RC=OOR ')-	Semi-cristalline	50-70	250-265	
Polymethylmethacrylate (PMMA)	-(C ₅ O ₂ H ₈)-	Amorphe	118	-	
Polyurethane (PU)	-(R ₁ -O-C=ONR ₂ R ₃)-	Amorphe /Semi- cristalline	-80 à 140	240	
Polyamide (nylon)	-(NHCO(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆)-	Amorphe /Semi- cristalline	45	190-350	
Silicone	-(OSiR ₂)-	Amorphe	-127	300	
PEEK	-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -CO-	Semi-cristalline	140	340	

4.3.3. Les céramiques :

Les biomatériaux céramiques ce sont des céramiques destinées à une utilisation biomédicale en général [9]. Que ce soit une bio-céramique, un bio-verre ou une bio-vitro-céramique, les membres de chacun de ces trois sous-groupes, avec leurs compositions non-métalliques/inorganiques ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, offrent une multitude d'applications dans plusieurs domaines biomédicaux, notamment en dentisterie, en orthopédie et en médecine en général (céramiques inertes pour les instruments de diagnostic et l'endoscopie) [2]. Il y a plusieurs classifications des céramiques, à savoir : classification basée sur la forme, classification basée sur la composition et classification basée sur la réactivité.

D'après cette dernière classification, on distingue trois types des céramiques : les céramiques inertes, les céramiques dégradables et les céramiques réactives[14].

Les premières céramiques utilisées sont les biocéramiques inertes, (autrement est la première génération des céramiques utilisées en biomédicale), notamment dans la prothèse totale de la hanche et du genou [3].

Concernant les biocéramiques biorésorbables, la reconstruction naturelle des tissus s'accompagne simultanément de la résorption de l'implant. Les propriétés mécaniques de tels implants diminuent en mesure que le matériau se résorbe à moins que la perte de propriétés mécaniques due de la résorption soit compensée par le gain en tissu de l'hôte de l'implant.

La vitesse de biodégradation est fonction de la densité apparente du matériau, PH, cristallinité...[6].

4.3.4. Les matériaux composites :

Le tableau I.4, résume des exemples des bio-composites les plus utilisés avec leurs applications. Le terme « composite » est habituellement réservé aux matériaux dans lesquels les phases distinctes sont séparées à une échelle supérieure à celle de l'atome et dans lesquelles les propriétés telles que le module d'élasticité sont sensiblement altérées par rapport à celles d'un matériau homogène [11].

Les structures anatomiques du corps humain se composent d'un tissu dur et mou qui diffère drastiquement dans la composition, la structure et les propriétés, tout en s'intégrant et fonctionnant ensemble, efficacement et harmonieusement.

En raison de leur capacité à imiter la structure de la matrice extracellulaire, des biomatériaux composites ont été développés pour résoudre des cas cliniques dans lesquels des conditions non cicatrisantes empêchent la réparation des tissus. Il faut noter qu'il y a des matériaux composites d'origine naturelle tels que: le bois, l'os, dentine, cartilage, la peau, et les mousses naturelles (les poumons, l'os spongieux et le bois) [15], comme il y a des biomatériaux composites synthétiques, à savoir: PMMA/ les fibres du UHWPE, PE/ les particules d'HA ... [2,15].

Comme toutes les classes des biomatériaux, il faut que la biocomposite soit biocompatible [2,11, 13], ainsi que chaque composant de la matrice ou du renfort soit biocompatible [11]. En plus, l'interface entre les différentes composantes (renfort /matrice) ne doit pas être dégradable in vivo [3,11].

Tableau I. 4: Exemples des composites largement utilisées comme biomatériaux [2].

Le champ d'application	Matrice/renfort			
Fixation extérieure	Résine d'époxy/ fibre de carbone			
Plates de fixation des oses fracturés	Résine d'époxy/ fibre de carbone			
Goupilles et vis	PMMA/ fibre de carbone PSU/ fibre de carbone			
	PP/ fibre de carbone			
	PE/ fibre de carbone PBT/ fibre de carbone			
	PEEK/ fibre de carbone			
	PEEK/GF PLLA/Hydroxyapatite			
	PLLA/ fibres de PLLA			
	PGA/fibre de PGA			
Chirurgie vertébrale	PU/bioverre			
	PSU/ bioverre			
	PEEK/ fibre de carbone			
	Hydrogels/fibre de PET			

Cément osseuse	PMMA/Particules de HA
	PMMA/billes de verre
	Phosphate de calcium/aramid
	PMMA/fibres de UHMWPF

I.II. Les phosphates de calcium :

1. Introduction:

Les orthophosphates de calcium (qui présentent une couleur blanche à l'état pur), sont les sels les plus importants de l'acide orthophosphorique, et peuvent donc former des composés comportant les ions H₂PO⁻₄, HPO₄²⁻ ou PO₄³⁻[3,16,17]. En effet, différents sels de calcium se forment par le billet de remplacement progressif des protons acides par des ions calcium [3]. Ces sels comprennent la source de phosphore la plus répandue et la plus abondante dans la nature, à savoir les apatites, qui sont aussi des composants essentiels de la partie minérale des os et des dents. Des travaux nombreux ont été publiés visant l'étude des membres de cette famille des minéraux, partant de l'étude de leur solubilité, leur hydrolyse et leur comportement de décomposition allant jusqu'à leurs synthèses et préparations [16].

2. Comportement des orthophosphates de calcium dans la solution :

La solubilité des phosphates de calcium est sensible au pH, ce qui est important pour diverses applications dans divers domaines notamment, le domaine agrochimique et le domaine biochimique. Le tableau I. 5, résume quelques propriétés physicochimiques des principaux orthophosphates de calcium [3,16,17]. Le large intervalle de variation de la constante de solubilité d'HAP et FAP est dû à la forte affinité de ces apatites à la substitution, d'où le changement de son comportement physicochimique en solution.

En solution neutre ou alcaline, l'ordre de stabilité (insolubilité) est comme suit : l'hydroxyapatite $> \beta$ -tricalcium phosphate > phosphate octacalcique > phosphate dicalcique (monétite) > phosphate dicalcique dihydraté (brushite) > phosphate monocalcique [16].

En dessous du pH 4.8, la monétite et la brushite sont cependant les plus importantes phases stables et insolubles, bien que ces sels acides se dissolvent de façon incongrue dans l'eau [16,17]. En fait, les composés contenant H₂PO₄⁻ ne se forment qu'en conditions acides et ne sont présents que dans les systèmes minéraux. Au plus, ceux contenant à la fois HPO₄²⁻ et PO₄³⁻ sont également présents dans les minéraux, mais aussi dans les os et les dents, et ils sont stables dans les milieux acides. Par contre, l'hydroxyapatite, qui contient dans sa formule l'anion OH⁻, est considéré comme le phosphate de calcium le plus basique, et qui est par conséquent, le membre le plus stable en milieux basiques ou même neutres parmi les membres de sa famille [17].

Tableau I. 5 : Caractéristique physico-chimiques des orthophosphates de calcium naturels et synthétiques [3,16,17].

Composé Ca-P	-log Ksp	à 25 _C	Rapport Ca/P	Densité (g/cm³)	
	Synthétiques	Naturelles	_		
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ,H ₂ O (MCPM)	1.14	-	0.5	2.23	
Ca(HPO ₄), 2H ₂ O (DCPD)	6.59 - 6.61	6.59	1	2.3	
Ca(HPO ₄) (DCPA)	6.90	-	1	2.93	
Cas(PO ₄) ₄ (HPO ₄) ₂ ,5H ₂ O (OCP)	46.9 - 96.6	-	1.33	2.67	
Ca ₈ (PO ₄) ₄ (HPO ₄) ₂	-	48.7 – 94	1.33	-	
α-Ca ₃ (PO ₄) ₂ (α-TCP)	25.5 – 28.9	-	1.5	2.86	
β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ (β-TCP)	28.9	28.9	1.5	3.07	
ATCP	25.5	-	1.5	-	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (HAP)	4.33 - 116.8	58.64 – 125.18	1.67	3.16	
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (FAP)	121	59.5 – 136	1.67	3.16	
Ca ₄ (PO ₄) ₂ O (TTCP)	38	-	2	3.05	

3. Caractérisation des phosphates de calcium :

Dans cette partie nous allons situer que les analyses physicochimiques par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), car notre étude est basée sur ces deux techniques, ainsi qu'elles sont les plus adoptées pour les investigations physicochimiques des phosphates de calcium.

3.1. Diffractogrammes et spectres de référence de phosphates de calcium :

La DRX est une technique indispensable pour la caractérisation des matériaux à base de phosphate de calcium. Des essais de DRX ont été réalisés sur des monocristaux, des céramiques polycristallines massives, des revêtements ou des poudres [18,19]. La position des pics sur les diagrammes de diffraction RX permet l'identification de tous les composés de phosphate de calcium cristallin tel qu'ils sont enregistrés dans les bases de données des diagrammes de diffraction comme celles du Centre international pour les données de diffraction (ICDD), du Comité mixte pour les standards de diffraction sur poudre (JCPDS) ou autres [3]. Dans les

utilisations ordinaires, certains pics spécifiques intenses (dite pic 100%) sont utilisés pour reconnaître les principales phases Ca-P [3]. Le tableau I. 6 résume les pics 100%, l'orientation correspond à ces pics, la distance interarticulaire (d_{hkl}) et l'angle de diffraction selon cette orientation cristallographique (le rayonnement X utilisé est la raie caractéristique du cuivre λ_{k1Cu}).

Tableau I. 6: Principales données des spectres DRX des phosphates de calcium[3,20].

Phase	Fiche JCPDS	hkl (100%)	$\mathbf{d_{hkl}}(^{\circ}\mathbf{A})$	2 θ (λcu)
α-TCP	09-0348	441	2.905	30.753
β -ТСР	09-0169	0 2 10	2.88	31.027
TTCP	25-1137	040	2.995	29.807
НАР	72-1243	2 1 1	2.81	31.820
FAP	15-0876	211	2.80	31,937
DCPA Monetite	09-0080	112	2.958	30.189
DCPD Brushite	09-0077	020	7.57	11.681
	09-0077	121	4.24	20.935
OCP	26-1056	010	18.7	4.722

3.2. Spectres Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des phosphates de calcium :

La spectroscopie FT-IR permet l'identification de la plupart des phases du phosphate de calcium. En général, cette méthode se concentre sur l'utilisation des niveaux vibratoires internes des molécules et des ions qui peuvent varier en fonction des environnements à faible distance de ces molécules ou ions. Les molécules de phosphate, de carbonate, d'hydroxyde et d'eau sont les principales molécules détectées par la spectroscopie FT-IR [19].

Les phases qui ne peuvent pas être distinguées aisément par DRX, peuvent être discriminées en utilisant la spectroscopie FT-IR. C'est le cas, par exemple, de l'OCP et de l'apatite, le cas de l'HAP et l'oxy-HAP, HAP et FAP. Les phases de phosphate de calcium amorphes, parfois, elles ne sont pas détectables par la DRX, et par conséquent la technique FT-IR nous permet de confirmer leur existence [3,19]. Le tableau I. 7 résume les principales bandes caractéristiques des différents modes vibratoires des groupements phosphates dans la spectroscopie infrarouge.

Tableau I. 7 : Les modes vibrationnels caractéristiques des groupements Phosphate (PO_4^{3-}) et acide (HPO_4^{2-}) dans les réseaux des phosphates de calcium (cm^{-1}) [3,21,22].

Phase	α-TCP	β-ТСР	TTCP	HAP	FAP	DCPA	DCPD	OCP	ATCP
Mode de vibration									
							1400		
							1350		
						1215		1295	
							1175	1193	
						1132	1128	1137	
								1121	
		1119			1160			1103	
$v_3(PO_4^{3-})$			1105						
		1094	1093	1092		1070		1077	
		1080	1073			1060	1064	1055	
	1055		1062						1040
	1039	1041	1046	1040	1038			1037	
	1025		1033					1023	
	1013					1000		1000	
	997	1010	1010						
	984								
		972	989			992	984		
			962	962	968			962	
$v_1(PO_4^{3-})$	954		956						
		945	946						949
			941						
	613		620					627	
	597	602	594	601	604			601	
$v_4(PO_4^{3-})$	585	589							
, ,	563		571	575	571	577	576	575	
	551	550		561	566		563	560	560
		541	501			526	525	524	
	471		471	472	471	480			
	463							466	
$v_2(PO_4^{3-})$	454								
= (- ·)	430	432	450			428	418	449	
	415	<i>-:</i> −	429			405	400		
			399			398			
Р-ОН								917	
(HPO ₄ ² ·)						892	892	861	

4. Propriétés biologiques des biomatériaux à base d'orthophosphates de calcium :

Les céramiques bioactives à base d'orthophosphates de calcium (Ca-P) sont considérablement développées au cours des dernières décennies ; leurs applications se sont progressivement répandues dans le monde entier et elles sont devenues les céramiques bioactives les plus implantées. L'utilisation initiale des Ca-Ps comme biocéramiques reposait

sur l'analogie de sa composition avec celle des minéraux osseux et sur la nécessité d'avoir des produits polyvalents et sans risque [3].

L'une des propriétés majeures de la plupart des phosphates de calcium (Ca-P) est leur ostéoconductivité, leur capacité à favoriser la guérison osseuse et à se lier fermement aux tissus osseux. De plus, il a été démontré que certains matériaux Ca-P sont capables d'initier la formation osseuse de novo dans des sites non osseux. Aujourd'hui, les composés de Ca-P sont principalement utilisés comme substituts osseux sous forme des céramiques poreuses, sous forme des revêtements sur prothèses métalliques ou même céramiques [18], de matériaux composites à macromolécules organiques [3], de ciments de phosphate de calcium injectables et d'échafaudages pour l'ingénierie tissulaire [19,23,24].

Ils sont également utilisés dans des applications non osseuses telles que les applications oculaires [3,19,25]. De nombreuses autres applications ont été proposées : vecteurs de médicaments, tubes pour la reconstruction nerveuse, support de transfection pour la thérapie cellulaire, substrats d'adsorption dans certains types de traitements contre le cancer qui déclenchent le système immunitaire [3].

Dans ce qui suit, on va discuter les propriétés des membres les plus fameux : les apatites et les phosphates tricalciques, puis leurs méthodes d'élaboration.

5. Les apatites :

"Apatite" (Gr, tromper) était le premier nom donné par Werner en 1788 pour décrire un groupe diversifié de minéraux que l'on trouve dans les roches (roches ignées et certaines roches métamorphiques et sédimentaires) aux teintes variées (jaune, vert, rose, etc.) qui étaient, souvent, confondus avec des minéraux plus précieux ou des pierres précieuses comme l'aiguemarine, améthyste, topaze, etc. [17,19,26].

Il s'agit de la source de phosphore la plus répandue et la plus abondante [16]. Ces minéraux ont la formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, où M représente des cations métalliques (généralement le calcium, Ca), XO_4 est le groupement anionique (le plus souvent PO_4^{-3}), et Y est généralement un hydroxyde (OH⁻) ou un halogène tel que le fluor (F⁻) ou chlore (Cl⁻) (voir figure I.3 et figure I.4) [16,17,19,26]. Les lettres Me1 et Me2 dans la figure I.4 montre la possibilité d'occuper le site M dans la formule générale ($M_{10}(XO_4)_6Y_2$) par plusieurs éléments simultanément.

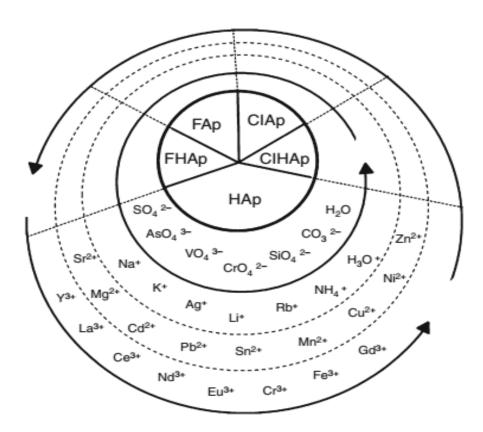


Figure 1.3 : Les principales apatites et les différentes ions qui sont capable de s'incorporer dans leurs réseaux cristallins [26].

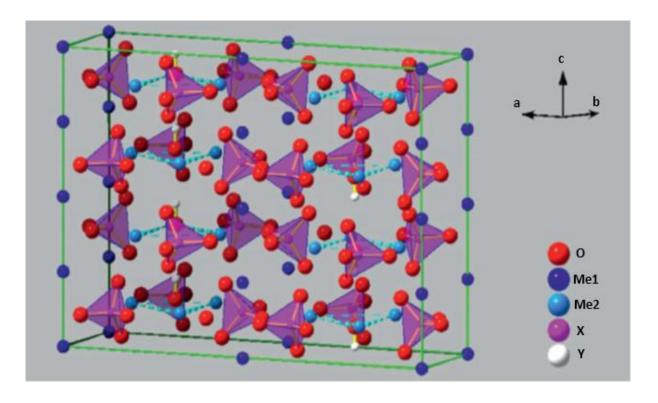


Figure I.4: Représentation de la maille cristalline des apatites [3,17].

L'utilisation vaste des apatites de calcium est attribuée à la grande capacité de substitution élémentaire et ionique, à la surface active et à un type de perfection cristalline (le cas de la déficience de calcium par exemple) [26]. En effet, il existe une grande panoplie des éléments du tableau périodique qui peuvent entrer en substitution dans la structure cristalline apatitique, qui sont résumés ci-avant dans la figure I.3 [26]. La nature des anions Y qui sont généralement dans l'axe hexagonal porteur de vecteur du paramètre c, engendre les 3 membres des apatites stœchiométriques (dans le rapport Ca/P est de 1.67), à savoir : OH- dans l'HAP, F- dans FAP et Cl⁻ dans ClAP. La substitution dans les sites des anions Y est appelée substitution de type-A [27]. Ces anions sont les derniers qui sortent de la maille cristalline lors du chauffage, donc la prévention de la perte de ces groupes assure une stabilité thermique élevée [26]. En effet, la stabilité est en rapport direct avec la variation de l'affinité électrochimique des anions dans le sens F>Cl>OH. En réalité, même avec les apatites synthétiques, il n y a pas des apatites avec un seul type d'anions (Figure I.3). Autrement dit, la coexistence de deux types d'anions est le plus fréquent, donc il y a d'autres apatites, il s'agit du ClHAP et du FHAP (le cercle central dans la Figure I.3). En outre, les anions dans le cercle suivant de la figure I.3 dites divalentes et trivalentes peuvent d'habitude substituer les tétraèdres de phosphate (PO₄-3) dans un ordre décroissant ; et dans ce cas-là la substitution et de type-B [17,19,23,27]. Cependant, ces anions peuvent aussi entrer en substitution de type-A dans le réseau apatitique [17-24]. En dernier lieu, les deux derniers cercles illustrent les cations monovalents, bivalents et trivalents, qui entrent en substitution dans les sites des atomes du calcium.

On peut diviser les apatites en deux catégories à base de leur origine, à savoir : les phosphates naturels et les phosphates synthétique. Dans ce qui suit on va parler des phosphates selon leur origine.

5.1. Les apatites naturelles :

Dans la nature, la formule et la structure cristalline des apatites sont toujours plus ou moins loin de celles de l'apatite stœchiométrique. En effet, la structure apatitique offre une aptitude élevée à la substitution comme on a déjà discuté. Cette substitution provoque la distorsion de la maille cristalline et l'abaissement de symétrie [17]. Par conséquent, on constate le changement des propriétés (l'apparence, les propriétés physico-chimiques et les propriétés mécaniques). On peut diviser les apatites naturelles en deux familles, à savoir les apatites minérales et les apatites biologiques [17,19].

Le tableau I. 8 résume les différents gisements de phosphate existants sur terre, ainsi que leurs formules chimiques moyennes [17].

Les gisements apatitiques les plus abondants sont composés d'HAP, du FAP et du ClAP. Les apatites se trouvent le plus souvent dans les roches sédimentaires et métamorphiques (qui sont les gisements les plus abondants riches en phosphore), bien que qu'elles existent comme des traces dans tous les roches magmatiques. Les gisements sédimentaires des apatites sont composés dans la plupart du temps de phosphorite, dont la formule est approximativement $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, qui est très souvent accompagné par des traces de carbonate du calcium et diverses impuretés, tel que le quartz, montmorillonite, alumine, matière organique et des oxydes métalliques (oxydes du fer, oxydes de manganèse...). Autrement dit, le degré d'oxydation ainsi que la fraction massique de ces oxydes sont les susceptibles de la gamme des couleurs des apatites de calcium minérales [16,17]. En général, la formule chimique qui englobe les apatites carbonatées est la suivante : $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}$ (CO_3) $_{2x}(F,OH)_2$; avec : $x \approx 1$. Les principaux membres englobés dans cette formule sont la francolite si (F>>OH), Dahllite si (OH>>F) ou FHAP si cette apatite est exempte du carbonate [16]. En fait, la substitution d'autres ions dans le réseau des apatites de calcium est inévitable, d'où la présence toujours des atomes incorporés dans le réseau comme le cas du Mg [16,17], Na, Y, Si [17].

Tableau I. 8: Les différents gisements de phosphate existants dans le monde [16].

Le nom du minerai	La formule chimique	
Fluorapatite	$(Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$	
Chlorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(Cl)_2$	
Hydroxyapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
Dahlite	Ca _{10-x} (PO ₄ ,CO ₃) ₆ (OH) ₂	
Francolite	$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(F)_2$	
Strontium apatite	$(Ca,Sr)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
Whitlockite	Ca ₉ Mg(PO ₄) ₆ (HPO ₄)	
Bearthite	$Ca_2Al(PO_4)_2(OH)$	
Brushite	Ca(HPO ₄), 2H ₂ O	
Monetite	Ca(HPO ₄),	
Foggite	CaAl(PO ₄)(OH) ₂ H ₂ O	

L'autre type des apatites de calcium naturel est les apatites biologiques. Ces phosphates naturels sont le composant du tissu inorganique dur de corps des êtres vivants vertébrés

[2,3,9,16,25]. En effet, basant sur la similarité des os calcinés en composition avec les apatites minérales (proposé pour la première fois par Proust et Klaproth en 1788 et prouvé dans les deux derniers siècles) principalement en phosphore et calcium, ainsi que le même système cristallin, les chercheurs sont aboutis à conclure que la partie inorganique des os et des dents est d'hydroxyapatite [19]. En plus, la détection de carbonate associé aux apatites biologiques a conduit à la spéculation que ces phases minérales sont des apatites contenant des carbonates similaires aux minéraux dahllite (apatite contenant des carbonates) [16,17,19] ou staffellite (apatite contenant des carbonates et du fluore) [19]. En effet, les apatites biologiques ne sont pas des HAP ou FAP pure, mais elles sont toujours des solutions solides de plusieurs éléments qui sont indissociables des phénomènes vitaux [17]. Cette composition est différente de partie de corps à une autre et d'une espèce des vertèbres à une autre. À titre d'exemple, le tableau I. 9 résume une comparaison entre l'émail des dents humaines, l'os humain et HAP stœchiométrique. D'après le tableau I. 9, la matière minérale de différentes parties du squelette humain renferme plusieurs éléments chimiques comme traces, notamment les métaux alcalins (Na, K) et les alcalinoterreux (Mg) en substitution avec le calcium. De plus, l'apatite biologique en général, et du corps humain exceptionnellement, comportent les deux modes de substitution A et B en même temps avec des halogénures (F et Cl) et du carbonate en quantité mineure.

Tableau I. 9 : Compositions chimiques et quelques propriétés de l'email dentaire humain, l'os humain et l'HAp [3,24].

		Email	Os Cortical	HAp
	Calcium (Ca ²⁺)	36.0	24.5	39.6
	Phosphore (P)	17.7	11.5	18.5
	Sodium (Na+)	0.5	0.7	Trace
	Potassium (K+)	0.08	0.03	Trace
Constituants (% massique)	Magnésium (Mg ²⁺)	0.44	0.55	Trace
	Carbonate (CO3 ²⁻)	3.2	5.8	Trace
	Fluor (F-)	0.01	0.02	-
	Chlore (Cl ⁺)	1.5	9.7	-
	Totale (minéraux)	97.0	65.0	100
	1.0	25.0	-	
	1.5	9.7		

	Rapport Ca/P	1.62	1.65	1.67
Propriétés crist-	a (nm ±0.03)	0.9441	0.9419	0.422
allographiques	$c (nm \pm 0.03)$	0.6882	0.6880	0.6880
	Indice de cristallinité	70-75	33-37	100
	Taille des cristallites	130 * 300	25 * 2.5 - 5	-
Produit de frittage	$(T > 800 ^{\bullet}C)$	HAp + TCP	HAp + CaO	НАр
Propriétés	E (GPa)	14	20	10
mécaniques	Résistance à la traction (MPa)	70	150	100

D'un point de vue cristallographique, cette substitution n'entraîne qu'une légère modification des paramètres cristallographiques, bien qu'elle ait une plus grande influence sur le taux de cristallinité (on observe une diminution de la cristallinité).

5.2. Les apatites synthétiques :

Le HAP et FAP stœchiométriques ont une structure cristalline bipyramidale hexagonale rigide dont la formule moléculaire est Ca₅(PO₄)₃OH et (Ca₅(PO₄)₃F), respectivement. La maille cristalline de HAP et de FAP a dix atomes de calcium et par conséquent, leurs formules chimiques sont généralement écrites : Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ et (Ca₁₀(PO₄)₆(F)₂), respectivement.

La stœchiométrie de ces apatites fait référence au rapport atomique exact de Ca/P (10/6 ou 1,67) dans la maille unitaire. L'écart par rapport au rapport Ca/P exact déstabilise le cristal et augmente la dissolution du matériau. Ainsi, par exemple, l'HAP déficiente en calcium avec un rapport Ca/P de 1,60 est plus bioactif que l'HAP stœchiométrique avec un rapport Ca/P de 1,67 [3]. D'où, l'hydroxyapatite ou même la fluorapatite parfois ne sont pas utilisés avec leurs formes pures et stœchiométriques. Autrement dit, pour améliorer certaines propriétés (ou parfois donner une propriété), en utilisant la capacité de substitution des systèmes cristallins des phases apatitiques, différents éléments chimiques sont insérés volontairement dans leurs réseaux cristallins. Ainsi les composites dont les apatites font partie sont très souvent utilisés. D'ailleurs, et à titre d'exemple des applications biomédicales, l'oxyfluoroapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(O,F)₂) et le wollastonite (CaSiO₃) sont les phases cristallines baignées dans la phase vitreuse de la vitrocéramique bioactive Cerabone®A-W [2,9]. Autre exemple concernant l'élaboration des composites apatite/collagène, dont les tests in-vivo prouvent une grande amélioration de la bioactivité et la cohésion osseuse [3].

Bioverit I[®], une autre vitrocéramique bioactive composée de deux phases cristalline, à savoir mica (mica fluorophlogopite ou mica tetrasilicique) et l'apatite dispersées dans une matrice vitreuse [3]. Autres exemples, l'incorporation du Si, Mg, Na, K, Cl, F, et Sr en quantité mineure, a un effet très important sur les propriétés biologiques, à savoir : la bioactivité, l'osteoinduction et résorption osseuse, pour stimuler la formation de nouveaux tissus osseux, ainsi que l'utilisation des apatites comme un vecteur médical (un système de libération des agents médicaux localement) [22]. Pour les mêmes raisons, parfois des céramiques biphasées entre l'HAp stœchiométrique et d'autres phases bioactives sont élaborées, tel que le cas du HAp-β-TCP (dans ce cas, la composite est appelée phosphate de calcium biphasique PCB) dont l'application est très répondue [21], ainsi que le HAp-β-wollastonite [24].

Le renforcement des apatites (qu'ont généralement des propriétés mécaniques faibles) avec d'autres matériaux qui présentent des propriétés mécaniques meilleures est très répondu dans la bibliographie. En effet, dans la plupart du temps, les apatites sont utilisées comme des implants ou des parties dans des implants osseux, où ils sont soumis à des sollicitations mécaniques énormes, d'où la nécessité de les renforcer avec d'autres matériaux.

Autrement, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, les nanotubes de carbone, et d'autres métaux comme le fer sont des ajouts utilisés très souvent pour améliorer leur résistance mécanique [25,28]. En plus de leurs applications en tant que biomatériaux massifs (denses ou parfois poreux), des revêtements à base d'apatites sont appliqués également sur des biocéramiques inertes ou sur des métaux ayant une très forte affinité à l'oxygène (comme les alliages de titanium), pour leur conférer une certaine bioactivité, et donc faciliter leur intégration et leur adhésion dans le site d'implantation [3, 18,22].

6. Les phosphates tricalciques :

Les phosphates tricalciques (TCP) sont les membres constituants d'une sous-famille d'orthophosphates de calcium dont le rapport stœchiométrique Ca/P=1,5. Ces phosphates de calcium sont tellement importants, qu'ils sont très fréquemment impliqués dans l'élaboration des matériaux pour l'implantation osseuse, et dans diverses applications cliniques, dont les principaux domaines sont : l'orthopédie et la chirurgie dentaire. De plus, ils sont engagés sous différentes formes : soit sous forme massive dans les céramiques composites, soit on peut les retrouver comme des phases secondaires dans les revêtements à base des phosphates de calcium, appliqués sur des prothèses métalliques, ou même sous forme des poudres (comme ajout) dans les ciments auto-durcissables [29,30].

6.1. Les phosphates tricalciques naturels :

Les TCPs existent dans la nature comme un gisement appelé *whitlockite*, dont la formule Ca₉Mg(PO₄)₆(HPO₄) [16]. Parfois, le whitlockite contient du fer et du sodium dans sa structure, donc sa formule chimique devient : (Ca,Na)₉(Mg,Fe)(PO₄)₆(HPO₄). Au plus, son apparence vitreuse varie du transparent au translucide, avec une large intervalle de couleurs, qui s'étale du blanc, gris jusqu'au jaune [31].

En outre, le phosphate tricalcique amorphe (en anglais amorphous tricalciumphosphate ATCP) est l'un des phosphates de calcium les plus importants qu'ils existent dans les organismes vivants. En effet, l'ATCP a été trouvé dans des calcifications qui se produisent dans des organismes primitifs et il a également été décrit comme une phase intermédiaire dans la formation des minéraux osseux chez les vertébrés [4,16,30]. Après une étude profonde thermochimique de ce phosphate tricalcique amorphe, Eanes propose sa formule chimique comme : $Ca_3(PO_4)_2.nH_2O$ [27]. Au contraire d'ATCP, le whitlockite n'existe dans les milieux biologiques que dans des cas de calcifications pathologiques notamment, la tarte des dents (calculs salivaires), cristaux articulaires, calculs rénaux et urinaires, quant à la formule chimique, le whitlockite biologique précipite sous forme des cristaux dans le même système cristallin que le β -TCP, mais une composition chimique plus complexe contenant des ions Mg^{+2} et HPO_4^{-2} [4,16, 26,27].

6.2. Les phosphates tricalciques Synthétiques :

Comme les apatites dont il est question ci-avant (voir les sections 4.1 et 4.2), et les phosphates de calcium généralement, les phosphates tricalciques sont décrits par leur rapport stœchiométrique entre le calcium et le phosphore (Ca/P), qui vaut 1.5 dans le cas idéal. Et par conséquent tout écart de ce rapport provoque un changement de la stabilité, c'est le cas par exemple du whitlockite qui se forme dans les milieux biologiques, par la substitution du calcium par le magnésium dans le réseau du phosphate tricalcique β -TCP, ce qui provoque une diminution des paramètres cristallins, donc une augmentation de la stabilité [3,26].

Si on parle de la stabilité, il faut distinguer entre deux types de stabilité :

- la première est la stabilité chimique en solution : cette propriété intervient lors de l'élaboration de ces matériaux par voie humide. En outre, lors de l'implantation des biocéramiques phosphocalciques dans des milieux biologiques, c-à-d. les tests en dehors des êtres vivants (teste in vitro) et les tests par l'intégration dans un être vivant (tests in

- vivo) et même lors de l'intervention clinique, dans ces cas on peut aussi parler de ce genre de stabilité.
- le deuxième est la stabilité thermique : la stabilité thermique est le paramètre le plus important qui intervient lors de l'élaboration à haute température des biocéramiques frittées à base des phosphates de calcium, ainsi que les domaines thermiques possibles pour : leurs utilisations, leurs domaines de traitements thermiques (pour lui conférer une propriété sans altérer les autres propriétés)...etc.

Au fait, selon les conditions de formation des phosphates tricalciques, on distingue entre quatre principales formes utilisées comme biomatériaux. Les deux premiers sont l'ATCP et le phosphate tricalcique apatitique (Ap-TCP) qui sont les phases précipitées à basse température, tandis que les phosphates tricalciques α - et β - (α -TCP et β -TCP) sont des phases cristallines à haute température [27]. En revanche, il y a deux autres phases cristallines de TCP à haute température, mais ils ne sont jamais stables à basse température, qui sont les formes allotropiques α ' et γ .

6.2.1. Les phosphates tricalciques préparés à basse température :

L'élaboration des phosphates tricalciques à basse température se fait sur deux voies : voie humide et voie sèche.

En premier lieu, la préparation par voie humide est soumise à plusieurs paramètres, à savoir : le rapport Ca/P qui doit être égal à 1.5, le choix convenable des précurseurs de phosphore et de calcium qui sont divers, le pH de la solution qui varie d'après la littérature de 7 à 11, la pureté du milieu d'élaboration et la température du milieu d'élaboration [3,16,27,29,30]. Selon le choix des paramètres convenables, les phosphates tricalciques produits à base de température en solution aqueuse ou hydro-alcoolique (eau ou eau-éthanol), tout en assurant un rapport Ca/P= 1,5, ne sort jamais de deux phases : amorphes (ATCP), et cristalline (Ap-TCP). La pureté de la solution (la concentration des ions en traces), ainsi que l'atmosphère de synthèse définissent le rapport Ca/P, par exemple, le carbonate CO₃-2 provoque l'augmentation du rapport Ca/P (d'ailleurs, il y a des travaux dans lesquels, des dispositifs à atmosphère contrôlée sont utilisés, pour prévenir l'insertion de carbonate à partir de l'air et assurer le Ca/P voulu [34]). Dans l'autre côté, le pH de la solution mère joue un rôle très important sur la stabilité d'ATCP. En fait, la préparation des ATCP dans des solutions dont le pH tend vers les valeurs acides conduit à l'incorporation de HPO₄-2 dans le site de PO₄-3, en causant par cette incorporation, d'une part, la diminution du rapport Ca/P, et d'autre part, l'instabilité de ces phosphates de calcium (dans la majorité de temps se transforment rapidement au phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)) [29]. En outre, une solution aqueuse dont le rapport Ca/P=1.5, et un pH légèrement acide entre 5 et 6, contenant des traces de magnésium (rapport molaire P/Mg=0.05), préparée par double décomposition à 100°C, engendre la précipitation du whitlockite, tandis qu'il y a toujours des traces d'ATCP et d'Ap-TCP qui se précipitent au même temps. En raison de sa réactivité élevée, l'ATCP précipité doit être suivi d'un traitement de lyophilisation (le séchage en portant le précipité à la surgélation rapide sous vide) pour prévenir toutes évolutions ultérieures, et puis par ailleurs, on peut le stocker sous atmosphère sèche sans aucun risque de dissolution.

Cependant, la précipitation de la forme cristalline de phosphate de calcium dite phosphate tricalcique apatitique (Ap-TCP) est possible à partir de la même solution que ATCP. En effet, l'Ap-TCP peut être préparé par les mêmes méthodes que la préparation de la poudre TCP amorphe, sauf pour l'étape de séchage qui doit être effectuée dans une étuve à 80°C afin de permettre l'hydrolyse interne de groupement phosphatique, selon l'équation ci-dessous, et par conséquent l'amorçage de la cristallisation [26,31].

$$(PO_4)^{-3} + H_2O$$
 \longrightarrow $(HPO_4)^{-2} + OH^{-1}$

Destainville et al. [31], élaborent ce phosphate de calcium cristallin à basse température, par co-précipitation, et optimisent les paramètres de sa formation, à savoir : la précipitation se déroule à une température de 30°C, dans une solution de pH 7 avec un rapport de Ca/P de 1,5. En outre des procédés à basse température en solution, les phosphates tricalciques peuvent être obtenus par réaction au sein des mélanges intimes de différents précurseurs, dont le rapport Ca/P est de 1,5 à basse température sans passer en solution (avec d'autres mots, l'élaboration sèche à basse température). La mécanosynthèse est parmi les méthodes sèches pour l'élaboration des poudres nanométriques à base d'ATCP, à partir des sources de phosphore et de calcium, à basse température. Nasiri-Tibrizi et al. [29] ont réussi à la production d'ATCP nanométrique selon les deux équations ci-dessous :

CaO + 2CaHPO₄
$$\longrightarrow$$
 Ca₃(PO₄)_{2.} nH₂O \longrightarrow Ca₃(PO₄)_{2.} nH₂O

6.2.2. Les phosphates tricalciques préparés à haute température :

Quoique son élaboration soit principalement se fait à basse température, on peut aussi élaborer de l'ATCP à haute température (volontairement ou occasionnellement). En effet, on

peut trouver l'ATCP comme une phase principalement formée dans les revêtements élaborés par projection thermique plasma [3,21,27], comme on peut l'obtenir comme poudre élaborée par pulvérisation flamme[35]. En fait, lors de la projection thermique, les conditions de solidification (refroidissement brutal provoque la trempe des splats) avec une vitesse très élevée de l'ordre de 10⁶ K.s⁻¹empêche l'ordre cristallographique à grande échelle de s'établir, ce qui par conséquent, conserve la phase amorphe (dans ce cas ATCP) à température ambiante [21].

Cependant, l'ATCP (et même l'Ap-TCP) qui sont préparés à basse ou à haute température, ils sont très sensibles à l'augmentation de température, et par conséquent elles se décomposent lorsque la température atteint certaines valeurs caractéristiques. Par d'autres mots, les traitements thermiques ultérieurs, sous certaines conditions, de ces céramiques provoquent la décomposition de phases amorphes, en formant d'autres phases cristallines plus stables.

Döbelin et al. [32] ont élaboré ATCP par pulvérisation flamme, puis ils ont étudié sa stabilité vis-à-vis l'augmentation de la température avec un DRX in situ. Leur étude amène au résultat que la phase principale qui est apparue en premier lieu à 550 °C est le α-TCP avec des traces de β-TCP et HAp, et au-delà de 600 °C le α-TCP est transformé graduellement en β-TCP. [32] Laasri et al. [26], et Chaair et al. [36] rapportent que la décomposition de TCP apatitique en β-TCP vers 900°C, selon l'équation ci-dessous :

Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅OH
$$\longrightarrow$$
 β -Ca₃(PO₄)₂ + H₂O

Destainville et al. [31] sont allés plus loin et ils ont investigué la stabilité thermique du TCP apatitique. La première transformation était marquée à 750°C, correspondante à la décomposition d'Ap-TCP en β -TCP selon l'équation mentionnée ci-avant. En reposant sur l'instabilité thermique de l'ATCP et de l'Ap-TCP, qui est parfois perçue comme un défaut, d'autres biocéramiques sont élaborées. D'ailleurs, en plus des biocéramiques monophasiques β -TCP et α -TCP, la génération des biocéramiques biphasiques β -TCP/ α -TCP, qui englobe des propriétés biologiques formidables, étaient le résultat de la décomposition et l'instabilité thermique d'ATCP, qui sera cette fois-ci une qualité et n'est pas un défaut [27].

La figure I.5 résume les domaines de la stabilité thermique de différents phosphates tricalciques qui entrent en joue dans l'élaboration des biomatériaux. À partir de ce tableau, en remarque qu'au contraire d'ATCP et d'Ap-TCP qui se précipitent à basse température, les deux autres formes cristallines se forment à haute température au-delà de 600° C [27]. Par conséquence, pour aboutir à une phase bien cristallisée et plus stable thermiquement, notamment α -TCP, β -TCP et l'hydroxyapatite déficient de calcium (et même l'oxy-apatite déficiente en calcium si

l'atmosphère est sèche), à partir d'ATCP ou Ap-TCP, il faut procéder d'un traitement thermique ultérieur à haute température [32].

Toutefois, la décomposition d'autres phosphates de calcium, dont le rapport Ca/P est différent de 1,5 (dans certaines conditions bien définies de température et de pression), peut entraîner la formation des phosphates tricalcique cristallins accompagnée de la précipitation d'autres phases secondaires.

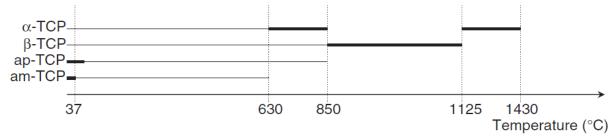


Figure 1.5 : Les domaines de la stabilité thermique de différentes TCP (l'intervalle de stabilité est représenté en lignes gras) [27].

À partir du diagramme d'équilibre du système CaO/P₂O₅, sous une atmosphère humide dont la pression partielle de l'eau est de 500 mmHg (figure I.6), et du diagramme d'équilibre du système CaO/P₂O₅ avec atmosphère sèche (figure I.7), on peut voir clairement l'influence de l'atmosphère sur les phases qui sont susceptibles de se former à une température bien définie (Hap est absent dans le cas d'atmosphèe sèche) et leurs domaines de stabilité (le domaine de phosphate titracalcique TTCP est plus large où elle apparaît à basse température par rapport au cas d'atmosphère humide). D'après ces deux courbes, on peut conclure aussi le grand nombre des cas probables, suivant le rapport Ca/P, la température de traitement thermique et l'atmosphère de travail [34].

Les principales apatites, à savoir : FAp, HAp et ClAp, sont susceptibles à se décomposent thermiquement. Cela conduit, dans la majorité des cas, à la formation du TCP. Tonsuaadu et al. [23] rapportèrent dans leur revue sur la stabilité thermique des apatites de calcium que ces trois apatites se décomposent à haute température, en entrainant la précipitation de β -TCP. Le β -TCP est la première phase allotropique des phosphates tricalciques cristallins anhydres qui se forment à haute température (sauf dans le cas de transformation d'ATCP [27, 32]).

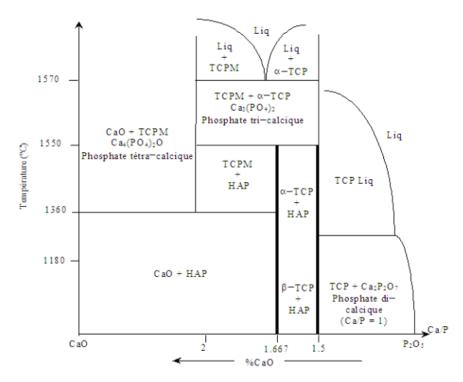


Figure I.6 : Diagramme d'équilibre du système CaO-P₂O₅, sous une atmosphère humide (pression partielle de l'eau est de 500 mmHg) [21,26,34].

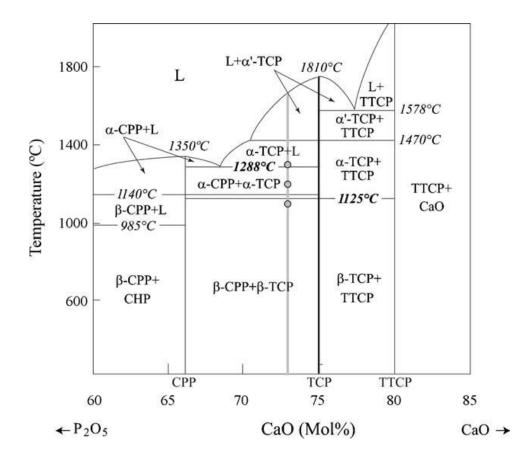


Figure 1.7 : Diagramme d'équilibre du système $CaO-P_2O_5$, sous une atmosphère sèche [34,35].

En effet, il y a trois autres forme, à savoir : α -TCP, α '-TCP et γ -TCP [33]. Ces deux derniers polymorphes, α 'et γ , n'ont pas une grande importance, puisqu'ils ne se forment qu'à des températures élevées (et pression élevée pour la forme γ), ainsi qu'ils ne peuvent jamais exister comme phases métastables à température ambiante [33,35].

En premier lieu, le β -TCP est la première phase allotropique qui se forme dans les conditions normales. Comme on a déjà indiqué, la formation de β -TCP pure sans aucune substitution dans sa structure cristalline à une température ambiante est impossible que ce soit la méthode choisie [27, 29, 32,33]. Pour aboutir à un β -TCP bien cristallisé, il faut suivre le mélange élaboré par un traitement à haute température. Bien que, dans la littérature, cette température varie d'une étude à une autre, suivant les sources de phosphore et de calcium et la méthode adaptée pour la préparation des poudres, mais généralement cette température de début de cristallisation s'étale de 550°C jusqu'à 850°C. Ce polymorphe β se cristallise dans un système rhomboédrique (groupe spatial R3c), dont les paramètres cristallins sont : a=10.439Å, et c= 37.375Å. Le β -TCP a une densité de l'ordre de 3.07 g.cm⁻³. [3,27] La stabilité de cette phase est limitée par la température de transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ [3,27].

Cette température se situe dans une fourchette de 60°C, allant de 1120°C à 1180°C, mais la majorité des chercheurs estiment que cette température est de 1125°C [34-40] (voir la figure I.5). Le passage du polymorphe β au polymorphe α , se manifeste par le changement du système cristallin rhomboédrique de la forme β au système cristallin monoclinique (groupe spatial P2₁/a) pour la forme α (voir la représentation cristallographique des deux polymorphes sur la figure I.8), a=12.887Å, b=27.28Å, c=15.219Å et $\beta=126.2^{\circ}$, ces dernières sont les paramètres cristallins caractérisant le polymorphe α [3,27]. Ces paramètres traduisent bien l'expansion de la maille cristalline. En effet, au cours de cette transformation, la composition chimique de la maille élémentaire (même formule chimique qui est Ca₃(PO₄)₂) ne subit aucun changement, tandis que le volume occupé par la même quantité de matière augmente considérablement de 168Å^3 pour β, à 180Å^3 pour α, ce qui apparaît très clairement dans la diminution de la densité qui vaut 2.86g.cm⁻³ à la fin de la formation de la phase α -TCP [27]. Le polymorphe α présente donc moins de cohésion que β-TCP et a une énergie interne plus élevée. Ceci a des influences (chimique, mécanique,...) allant de l'échelle microscopique (dissolutions, microcraques,...) au macroscopique (altération des propriétés mécaniques, gonflements, fracturation,...) [27]. D'ailleurs, et à titre d'exemple, plusieurs études [35,37] marque l'effet de cycle de frittage au-delà de 1125°C, qu'est accompagné d'un cycle d'expansion-contraction attribué à la différence de densité entre les deux phases.

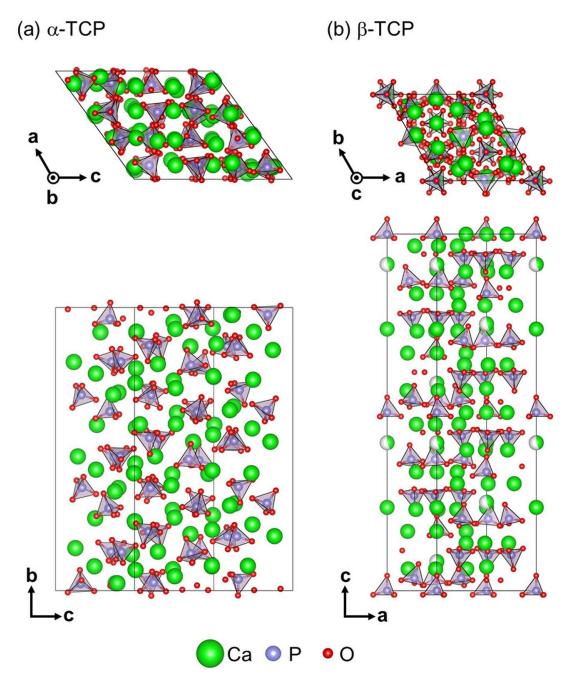


Figure I.8: Représentation de la maille élémentaire de α -TCP et β -TCP [44].

Ceci entraine une densité importante des microfissures spontanée et inévitable, et par conséquent, l'altération des propriétés mécaniques de matériaux frittés [35]. Par conséquent, la température de frittage doit être maintenue en dessous de 1125°C pour éviter ce phénomène délétère. Dans l'autre côté, on ne peut achever une densification maximale d'une céramique par un frittage libre, sans aller à une température supérieure à 1125°C, donc on se trouve coincé entre deux phénomènes antagonistes, d'où le grand nombre des travaux qui ont visé la résolution de cette problématique.

La densification du β-TCP est l'une des propriétés pour lesquelles les travaux scientifiques étaient consacrés pour les améliorer et les contrôler.

6.2.3. L'amélioration des propriétés des phosphates tricalciques :

En premier lieu, les biocéramiques de phosphates tricalciques frittés, notamment β et α -TCP sont destinées généralement à l'implantation osseuse, donc elles vont soumettre à des sollicitations mécaniques cycliques élevées. Cependant, les TCP présentent des propriétés mécaniques faibles, et parfois elles ne les qualifient pas à l'intervention dans certaines zones du squelette humain, d'où la nécessité de trouver des solutions pour améliorer leurs propriétés. En revanche, les propriétés mécaniques des céramiques frittées ne sont pas toutes intrinsèques du matériau de base, mais elles sont aussi dépendantes d'autres facteurs, comme la porosité, les contraintes résiduelles, les craques, les phases parasites...etc. L'insertion des ions bivalents comme Mg⁺², Zn²⁺, Fe²⁺et Sr²⁺ ainsi que les ions monovalents tel que : K⁺, Na⁺ et Ag²⁺ ont la propriété de stabiliser la phase β-TCP, en éloignant la température de transition $\beta \to \alpha$ vers les hautes températures (d'autre mot élargis le domaine de la phase β-TCP) en bénéficiant de la capacité de substitution de cette phase tout en conservant les propriétés biologiques de biocéramique, et par conséquence assurer une bonne densification, sans l'apparition des microcraques [27,34,39]. En plus, la formation d'eutectique ou pereutectique (et par conséquent la formation d'une phase liquide) en ajoutant d'autres phases, active la densification de β-TCP considérablement, ceci le cas de l'ajout du ZnO (eutectique à 1020°C) et le β-Ca₂P₂O₇ (pereutectique à 1300°C) [27,34]. De plus, d'autres travaux consistent à introduire d'autres phases ayant de meilleures propriétés mécaniques que celles des TCP, dans le but de développer des composites qui combinent les propriétés biologiques des TCP avec les propriétés mécaniques des autres phases ajoutées. L'ajout de ZrO₂ [45,46], Al₂O₃ [42,44], TiO₂ [43], ZnOwhiskers [48], fluorapatite [49], Hap [27], mullite [50], les nanofibres de carbone [36] ainsi que des combinaisons entre ces ajouts [51–53], sont très souvent rencontrés dans la littérature, dont le but principal est l'obtention des composites satisfissent les exigences de point de vue mécanique et biologique au même temps [42-50]. Un travail récemment publié, consiste à élaborer un biocermet à base de β-TCP/Fer. Ceci a marqué une grande amélioration des propriétés mécaniques, surtout la ténacité et la résistance à la compression [54].

Le procédé de frittage est un facteur décisif pour l'amélioration de la densification, et donc les propriétés mécaniques. D'ailleurs, des procédés non-conventionnels pour l'élaboration des biocéramiques à base de β-TCP de haute densité, tel que : frittage flash (spark plasma sintering SPS) et le frittage sous pression, sont déjà appliquées [39,52].

De point de vue biologique, le β-TCP est un biomatériau biodégradable et ostéoconducteur, toutefois son ostéoinduction est malheureusement faible (par rapport à d'autres biomatériaux comme l'Hap). Dans l'autre côté, le α-TCP est faiblement ostéoconductive et faiblement ostéoinductive, tandis qu'il est très solubles par rapport au β-TCP dans une solution physiologique [3,27,53,54]. Cette dernière propriété était le mot clés pour le développement des nouveaux biomatériaux composite biphasique α-TCP/β-TCP, dont la résorbabilité est contrôlée par le rapport entre ces deux phases [58]. Des biomatériaux composites biphasiques Hap/β-TCP ont été développés plus tôt. Ces composite de phosphate de calcium biphasique (BCP) englobe la biorésorbtion (qui est assurée et contrôlée par le pourcentage de β-TCP contenu dans la biocéramique) et les propriétés biologiques formidables (l'ostéoconduction et l'ostéoinduction de β-TCP et d'Hap respectivement) [21,22,27]. Le β-CaSiO₃ est une autre phase minérale outre que les phosphates de calcium qui est impliquée dans l'élaboration des biocéramiques biphasiques biorésorbables. La biocéramique biphasique β-TCP/β-CaSiO₃ présente une vitesse de biorésorbtion et de régénération de tissue osseuse, adéquate avec la vitesse de formation de l'os humain [59]. D'autre part, il existe des composites mettant en jeu la combinaison de matériaux minéraux (β-TCP) et organiques (principalement des polymères).

Il s'agit des composites β -TCP/chitosan, β -TCP/gelatine, β -TCP/collagen et β -TCP/acide polylactique, ceci sont tous des composites qui ont présenté des propriétés biologiques importantes, avec une biorésorbabilité bien contrôlée [60].

I-III- Anorthite:

1. Généralité:

L'anorthite (CaAl₂Si₂O₈) est l'un des membres les plus importants de la famille des feldspaths plagioclases [61]. Les plagioclases représentent une série continue de solutions solides entre l'anorthite (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) et l'albite (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), formant un énorme groupe de minéraux qui sont cristallisés dans le système triclinique [62–64]. Les minéraux de feldspath sont des aluminosilicates, dont la structure est composé de tétraèdres AlO₄ et SiO₄, reliés dans un réseau tridimensionnel infini [63–65]. La formule de ces aluminosilicates peut être exprimée comme le suit [65]: AT₄O₈; où :

T: représente les atomes d'aluminium et de silicium, qui sont disposés dans des tétraèdres à sommets partagés entre AlO_4 et SiO_4 dans une structure régulière, et A: représentent les cations bivalents (Ca^{2+} ou Ba^{2+}) pour les feldspaths alcalino-terreux, et les cations monovalents (Na^+ ou K^+) pour les feldspaths alcalins, qui occupent les sites tétraédriques. Plus concrètement, cette formule se simplifie et devient :

$$Na_{v}Ca_{1-v}Al_{2+v}Si_{2-v}O_{8}$$
; où : y est un nombre réel varie entre 0 et 1 ($0 \le y \le 1$).

Autrement dit, la variation de la variable y de 0 à 1, engendre le balayage de toute une série de composés entre deux pôles, à savoir, le premier pôle est le plagioclase feldspath riche en calcium, il s'agit de l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈), tandis que l'autre pôle est le plagioclase feldspath riche en sodium, il s'agit de l'albite (NaAlSi3O8) [61–65]. La solution solide entre ces deux membres engendre la formation quatre autres membres, à savoir : la bytownite, la labradorite, l'andésine et l'oligoclase. Parmi les membres de sa famille, l'anorthite est le plus aluminée, ce qui lui confère des propriétés mécaniques et thermiques meilleures. Dans le diagramme d'équilibre du système ternaire SiO₂-Al₂O₃-CaO, on voit très clairement l'existence de l'anorthite au milieu de ce diagramme, outres de 15 phases (élémentaires, binaires et ternaire), dont les frontières de chaque phase sont bien définies [66].

2. Caractéristiques thermodynamiques :

La région de stabilité de l'anorthite est définie par quatre points eutectiques, deux points péritectiques et quatre points de selles (saddles points). Le tableau I.10, la figure I.9 et le tableau I.11 montrent les caractéristiques (température et composition) de chaque un des points caractéristiques qui définissent le domaine de stabilité d'anorthite, le diagramme d'équilibre du

système $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ et les caractéristiques thermodynamiques de l'anorthite, respectivement.

Tableau I. 10: Les points critiques défiants le domaine d'anorthite dans le système [66].

Type de point	Compositions de phases solides en	Température		
	équilibre avec la phase liquide			
Point de fusion	Anorthite	1549		
	$An orthite + C_1 A_6 + Gehlenite$	1368		
Points Eutectiques	Anorthite + Gehlenite + Pseudo-Wollastanite	1270		
	Anorthite + Mullite + Tridymite	1326		
	Anorthite + Pseudo-Wollastanite + Tridymite	1195		
Points Peritectiques	$An orthite + C_1 A_6 + Corundum$	1437		
	Anorthite + Corundum + Mullite	1535		
	Anorthite + Corundum	1544		
Points selles	Anorthite + Gehlenite	1370		
	Anorthite + Pseudo-Wollastanite	1292		
	Anorthite + Tridymite	1332		

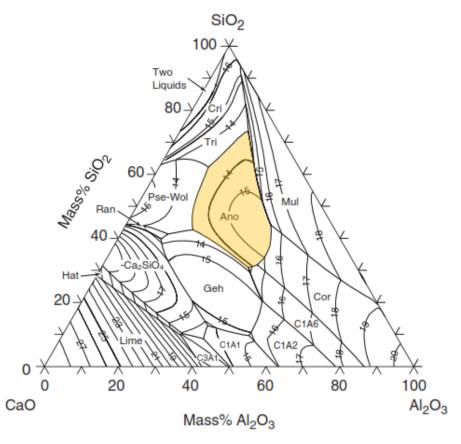


Figure I.9: Diagramme du système ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ [66].

Tableau I. 11: Propriétés thermodynamiques d'anorthite [66].

Propriété	Valeur
acité calorifique molaire (C _{P298}) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	210.5
Entropie (S ₂₉₈) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	203.1
$\Delta_{\mathrm{f}}H_{970}(\mathrm{J.mol^{-1}})$	100123
	eacité calorifique molaire (C _{P298}) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) Entropie (S ₂₉₈) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)

3. Caractéristiques cristallographiques :

De point de vue cristallographique, l'anorthite comme tous les feldspaths cristallise dans un système triclinique, P1 barre, dont les paramètres cristallins de la maille élémentaire sont comme suit [67,68] :

a=8,1768Å, **b**=12.8768Å, **c**=14.1690Å;
α=93,18°, **β**=115,85,
$$\gamma$$
=92.22 °.

La figure I.10 montre la présentation en 3D de la maille élémentaire d'anorthite.

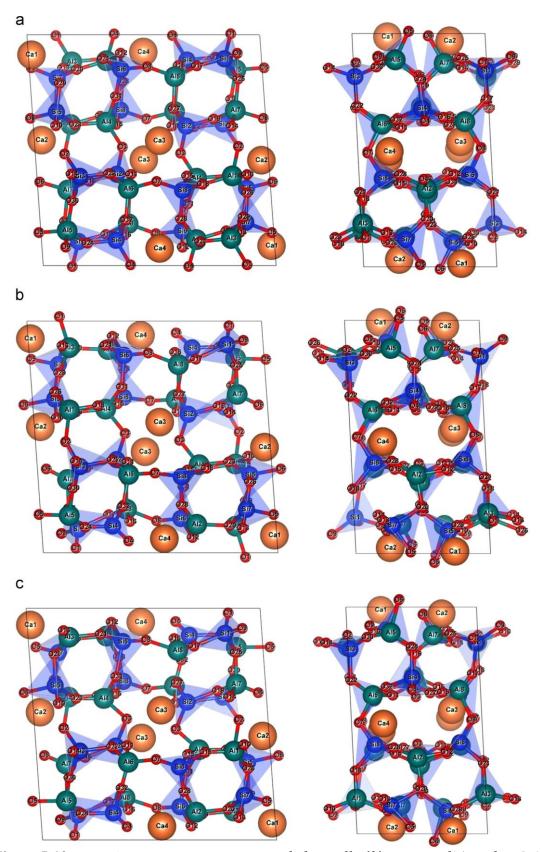


Figure 1.10 : Représentation en perspectives de la maille élémentaire d'Anorthite [69].

4. Caractéristiques physiques et mécaniques d'Anorthite :

D'un autre point de vue, les céramiques à base d'anorthite sont des matériaux prometteurs en raison de leurs bonnes propriétés physiques excellentes [70]. En effet, l'anorthite a un faible coefficient de dilatation thermique d'environ 4.9×10^{-6} .°C⁻¹ au-dessous de 300°C [61,62], autrement il est proche de celle de la mullite (5.3×10^{-6} .°C⁻¹), ce qui traduit bien sa résistance aux chocs [68], et une faible constante diélectrique de $\varepsilon \sim 6.2$ à 1 MHz et par conséquence, l'anorthite présente un bon choix comme substrat diélectrique pour les circuits électroniques.

En plus, les vitrocéramiques à base d'anorthite peuvent également être utilisées dans une large gamme des applications telles que les supports de catalyseurs pour la conversion des gaz de combustion des moteurs dans les échangeurs de chaleur industriels pour les turbines à gaz en raison de leur faible coefficient de dilatation thermique, faible conductivité thermique et de leur résistance élevée aux chocs thermiques [62].

Le faible indice de réfraction relatif entre la phase cristalline et la phase vitreuse permet à la céramique anorthite de posséder une excellente propriété de translucidité, et une blancheur supérieure, qui la confèrent une qualité d'aspect élevée, similaire à celle de la porcelaine tendre (bone of China). C'est pourquoi la porcelaine à base d'anorthite a donc été employée pour la production des vaisselles afin d'améliorer ses performances de service et sa qualité de décoration [58,59].

À côté de son aspect très excellent, les céramiques à base d'anorthite présentent une résistance de l'ordre de 104 MPa (pour les conditions de frittage optimales) qui est relativement élevée par rapport aux céramiques conventionnelles [61]. À cause de ses propriétés souhaitables, les céramiques à base d'anorthite ont attiré l'attention et plusieurs études ont été menées afin d'abaisser la température de frittage et de cristallisation en dessous de 1000°C pour réduire le cout de production, et pour éviter la formation de phases non souhaitables [67].

5. Caractéristiques biomédicales d'Anorthite :

De nombreux travaux ont été réalisés afin de synthétiser des matériaux à base d'anorthite et de l'utiliser dans différentes autres applications, pour différents objectifs, tels que le biomatériau pour renforcer la fluorapatite [60], un matériau de construction comme le grès cérame [72], les pigments céramiques[73], et la décoration des carreaux [74]. De plus, il a été impliqué dans le

domaine des matériaux réfractaires, notamment la production des briques réfractaires poreuses à base d'anorthite [75].

Pour des applications biomédicales, l'étude in vitro qui était menée par Sousa et al. [68] a confirmé que la vitrocéramique à base d'anorthite (qui était élaborée par une méthode conventionnelle) était biocompatible et osteoinductive. En outre, Agathopoulos et al. [60] ont étudié les propriétés biologiques (in vitro et in vivo) d'un verre et d'une vitrocéramique base d'anorthite-fluorapatite, dont la composition est celle de point eutectique dans le diagramme des phases binaire Anorthite-Fluorapatite. Les auteurs ont arrivé à la conclusion que dans les deux cas, les mélanges biphasiques étaient biocompatibles, bien que la vitrocéramique a marqué une certaine inertie importante par rapport au verre qui était plus résorbable.

D'autres travaux ont visé l'élaboration et l'étude des combinaisons entre différents orthophosphates de calcium et d'anorthite, notamment l'HAp et le FAp bien que ne sont orientés vers le domaine biomédical, mais ils ouvrent quand même un volet très large, et une perspective importante vers le domaine des biomatériaux. Il s'agit, comme exemple, de travail de Samuneva et al. [76] visant l'étude de composite anorthite/fluorapatite, ainsi, le travail de Belhouchet et al. [77] visant l'élaboration de composite anorthite/hydroxyapatite, et l'étude des propriétés de cette dernière.

Références:

- [1] R. Borsa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux, Thèse de Doctorat, 2008.
- [2] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, Biomaterials science: an introduction to materials in medicine, Second ed., Elsevier, London, UK, 2004.
- [3] P. Ducheyne, K. Healy, D. Hutmacher, D. Grainger, C. Kirkpatrick, Comprehensive Biomaterials, First ed., Six-Volume Set, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.
- [4] J.D. Enderle, J.D. Bronzino, eds., Introduction to biomedical engineering, Third ed., Elsevier/Academic Press, Amsterdam, Boiston, 2012.
- [5] L. Hench, J. Jones, Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering, First ed., Elsevier, Cornwall, UK, 2005.
- [6] H. Mély, Modélisation de la transformation de biomatériaux par un modèle de percolation, Thèse de Doctorat, 2011.
- [7] J.D. Bronzino, Biomedical engineering handbook, First ed., CRC press, Florida, USA, 2000.
- [8] E. Bouyer, Etude de la preparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif, Thèse de Doctorat, 1997.
- [9] C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramics in Biology and Medicine, in: Ceramic Materials: Science and Engineering. Springer, New York, USA, (2013) 659–676. https://doi.org/10.-1007/978-1-4614-3523-5_35.
- [10] F. Buchanan, Degradation rate of bioresorbable materials: Prediction and evaluation, First ed., Woodhead Publishing, Cornwall, England, 2008.
- [11] P. Parida, A. Behera, S. Chandra Mishra, Classification of Biomaterials used in Medicine, International Journal of Advances in Applied Sciences. 1 (2012) 125–129. https://doi.org/-10.11591/ijaas.v1i3.882.
- [12] S.R. Paital, N.B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, Materials Science and Engineering: R: Reports. 66 (2009) 1-70. https://doi:10.1016/j.mser.2009.05.001.
- [13] M. Arafat, P. Fouladian, A. Blencowe, H. Albrecht, Y. Song, S. Garg, Drug-eluting non-vascular stents for localised drug targeting in obstructive gastrointestinal cancers, Journal of Controlled Release. 308 (2019) 209–231. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.001
- [14] J.L. Ong, M.R. Appleford, G. Mani, Introduction to Biomaterials: Basic Theory with Engineering Applications, First ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2014.

- [15] J.P. Davim, Biomedical Composites: Materials, Manufacturing, and Engineering, First ed., Walter de Gruyter GmbH & Company, Berlin, Germany, 2014.
- [16] D.E.C. Corbridge, Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology, sixth ed, Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2013.
- [17] M. Bertolus, M. Defranceschi, Les apatites : des phosphates naturels, 2004. Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales. AF6610.6611- AF6610. 6618.
- [18] S. Zhang, Biological and Biomedical Coatings Handbook: Applications, First ed., Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2011.
- [19] B. Ben-Nissan, Advances in calcium phosphate biomaterials, First ed., New York, 2014.
- [20] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, B. Nasiri-Tabrizi, A. Chami, Characterization of single-crystal fluorapatite nanoparticles synthesized via mechanochemical method, Particuology. 9 (2011) 537–544. https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.07.001.
- [21] A. Moshaverinia, S. Ansari, M. Moshaverinia, N. Roohpour, J.A. Darr, I. Rehman, Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC), Acta Biomaterial. 4 (2008) 432–440. https://doi.org/10.10-16/j.actbio.2007.07.011.
- [22] C.B. Baddiel, E.E. Berry, Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite, Spectrochimica Acta. 22 (1966) 1407–1416. https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)8013-3-9.
- [23] B. Vernon, Injectable biomaterials: science and applications, First ed., Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [24] Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications, First ed., Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2014.
- [25] M. Mucalo, Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications, First ed., Elsevier, Cambridge, UK, 2015.
- [26] K. Tõnsuaadu, K.A. Gross, L. Plūduma, M. Veiderma, A review on the thermal stability of calcium apatites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 110 (2012) 647–659. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1877-y.
- [27] K. Lin, M. Zhang, W. Zhai, H. Qu, J. Chang, Fabrication and Characterization of Hydroxyapatite/Wollastonite Composite Bioceramics with Controllable Properties for Hard Tissue Repair: Fabrication and Characterization of HAp/Wollastonite Composite Bioceramics, Journal of the American Ceramic Society. 94 (2011) 99–105. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04046.x.

- [28] B. Nasiri-Tabrizi, A. Fahami, Reaction mechanisms of synthesis and decomposition of fluorapatite–zirconia composite nanopowders, Ceramics International. 39 (2013) 5125– 5136. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.008.
- [29] S. Laasri, Étude comparative des caractéristiques physicochimiques et mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium, d'alumine et de zircone : Caractérisation et modélisation, Thèse de Doctorat, 2013.
- [30] T. Kokubo, Bioceramics and their clinical applications, First ed., CRC Press, Boca Raton, USA, 2008.
- [31] Handbook of Mineralogy, site web. http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/whitloc-kite.pdf.
- [32] B. Nasiri-Tabrizi, A. Fahami, Production of poorly crystalline tricalcium phosphate nanopowders using different mechanochemical reactions, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20 (2014) 1236–1242. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.002.
- [33] A.Z. Alshemary, Y.-F. Goh, I. Shakir, R. Hussain, Synthesis, characterization and optical properties of chromium doped β-Tricalcium phosphate, Ceramics International. 41 (2015) 1663–1669. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.107.
- [34] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, Materials Chemistry and Physics. 80 (2003) 269–277. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00466-2.
- [35] N. Döbelin, T.J. Brunner, W.J. Stark, M. Eggimann, M. Fisch, M. Bohner, Phase evolution of thermally treated amorphous tricalcium phosphate nanoparticles, Key Engineering Materials. 396 (2008) 595–598. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.595.
- [36] H. Chaair, H. Labjar, O. Britel, Synthesis of β-tricalcium phosphate, Morphologie. 101 (2017) 120–124. https://doi.org/10.1016/j.morpho.2017.06.002.
- [37] K. Groot, Bioceramics of calcium phosphate, First ed., CRC Press, Boca Raton, USA, 1983.
- [38] F.H. Perera, F.J. Martínez-Vázquez, P. Miranda, A.L. Ortiz, A. Pajares, Clarifying the effect of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of β-tricalcium phosphate, Ceramics International. 36 (2010) 1929–1935. https://doi.org/1-0.1016/j.ceramint.2010.03.015.
- [39] F. Mirjalili, H. Mohammadi, M. Azimi, M. Hafezi, N.A. Abu Osman, Synthesis and characterization of β-TCP/CNT nanocomposite: Morphology, microstructure and in vitro

- bioactivity, Ceramics International. 43 (2017) 7573–7580. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.049.
- [40] H.-S. Ryu, H.-J. Youn, K.S. Hong, B.-S. Chang, C.-K. Lee, S.-S. Chung, An improvement in sintering property of β-tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, Biomaterials. 23 (2002) 909-914. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00201-0.
- [41] R. Famery, N. Richard, P. Boch, Preparation of α -and β -tricalcium phosphate ceramics, with and without magnesium addition. Ceramics International, 20 (1994) 327-336. https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90050-7.
- [42] M. Frasnelli, V.M. Sglavo, Flash sintering of tricalcium phosphate (TCP) bioceramics, Journal of the European Ceramic Society. 38 (2018) 279–285. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.004.
- [43] S. J. Lee, Y. S. Yoon, M. H. Lee, N. S. Oh, Highly sinterable β-tricalcium phosphate synthesized from eggshells, Materials Letters. 61 (2007) 1279–1282. https://doi.org/10.101/j.matlet.2006.07.008.
- [44] K. Matsunaga, T. Kubota, K. Toyoura, A. Nakamura, First-principles calculations of divalent substitution of Ca2+ in tricalcium phosphates, Acta Biomaterial. 23 (2015) 329–337. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.05.014.
- [45] Hartatiek, Yudyanto, E.K. Velayati, Y.A. Hariyanto, N. Hidayat, A. Taufiq, M. Diantoro, Microstructure, Hardness, and Electrical Conductivity of β-TCP/Zirconia Composites Prepared from Eggshell, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 367 (2018) 012017-012023. https://doi.org/10.1088/1757-899X/367/1/012017.
- [46] Y.I. Zawahreh, N. Popova, R.W. Smith, J. Hendry, T.J.N. Smith, T.L. Ziolo, Effects of TiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ dopants on the compressive strength of tricalcium phosphate, Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 16 (2005) 1179–1184. https://doi.org/10.1007/s10856-005-4726-3.
- [47] S. Sakka, F.B. Ayed, J. Bouaziz, Mechanical properties of tricalcium phosphate—alumina composites, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 28 (2012) 01202-8–012038. https://doi.org/10.1088/1757-899X/28/1/012028.
- [48] H.-B. Jin, F.N. Oktar, S. Dorozhkin, S. Agathopoulos, Sintering behavior and properties of reinforced hydroxyapatite/TCP biphasic bioceramics with ZnO-whiskers, Journal of Composite Materials. 45 (2011) 1435–1445. https://doi.org/10.1177/0021998310383728.
- [49] N. Bouslama, F. Ben Ayed, J. Bouaziz, Sintering and mechanical properties of tricalcium phosphate–fluorapatite composites, Ceramics International. 35 (2009) 1909–1917. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.030.

- [50] S. Nath, K. Biswas, K. Wang, R.K. Bordia, B. Basu, Sintering, Phase Stability, and Properties of Calcium Phosphate-Mullite Composites, Journal of the American Ceramic Society. 93 (2010) 1639-1649. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03662.x.
- [51] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, Sintering of tricalcium phosphate—fluorapatite composites with zirconia, Journal of the European Ceramic Society. 28 (2008) 1995–2002. https://doi.org/-10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.004.
- [52] N. Bouslama, F. Ben Ayed, J. Bouaziz, Mechanical properties of tricalcium phosphate-fluorapatite-alumina composites, Physics Procedia. 2 (2009) 1441–1448. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.114.
- [53] R. Barkallah, R. Taktak, N. Guermazi, F. Zaïri, J. Bouaziz, F. Zaïri, Manufacturing and mechanical characterization of Al₂O₃/β-TCP/TiO₂ biocomposite as a potential bone substitute, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 95 (2018) 3369–3380. https://doi.org/10.1007/s00170-017-1434-3.
- [54] F. He, G. Qian, W. Ren, J. Ke, P. Fan, X. Shi, Y. Cheng, S. Wu, X. Deng, J. Ye, Preparation and characterization of iron/β-tricalcium phosphate bio-cermets for load-bearing bone substitutes, Ceramics International. 43 (2017) 8348–8355. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.173.
- [55] A. Destainville, A. Rolo, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Synthesis and Characterization of Beta Tricalcium Phosphate, Key Engineering Materials. 240 (2003) 489–492. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.240-242.489.
- [56] H. Yuan, J.D.D. Bruijn, Y. Li, J. Feng, Z. Yang, K.D. Groot, X. Zhang, Bone formation induced by calcium phosphate ceramics in soft tissue of dogs: a comparative study between porous a-TCP and b-TCP, Journal of materials science: materials in medicine. 12 (2001) 7-1. https://doi.org/10.1023/A:1026792615665.
- [57] Comparative in vitro osteoinductivity study of CaP ceramics (HA, alpha-TCP, beta-TCP) using 10T1/2 cells with different controls and possible correlations with other systems, Journal of Biomaterials and Nano-Biotechnology. 2 (2011) 163-172. https://doi:10.4236/j-bnb.2011.22021.
- [58] Y. Li, W. Weng, K.C. Tam, Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate, Acta Biomaterial. 3 (2007) 251–254. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.07.003.
- [59] C. Wang, Y. Xue, K. Lin, J. Lu, J. Chang, J. Sun, The enhancement of bone regeneration by a combination of osteoconductivity and osteostimulation using β-CaSiO₃/β-Ca₃(PO₄)₂

- composite bioceramics, Acta Biomaterial. 8 (2012) 350–360. https://doi.org/10.1016/j.ac-tbio.2011.08.019.
- [60] I.R. Serra, R. Fradique, M.C.S. Vallejo, T.R. Correia, S.P. Miguel, I.J. Correia, Production and characterization of chitosan/gelatin/β-TCP scaffolds for improved bone tissue regeneration, Materials Science and Engineering: C. 55 (2015) 592–604. https://doi.org/1-0.1016/j.msec.2015.05.072.
- [61] X. Cheng, S. Ke, Q. Wang, H. Wang, A. Shui, P. Liu, Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials, Ceramics International. 38 (2012) 3227–3235. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.028.
- [62] M. Pal, S. Das, S.K. Das, Anorthite porcelain: synthesis, phase and microstructural evolution, Bulletin of Materials Science. 38 (2015) 551–555. https://doi.org/10.1007/s12-034-015-0855-6.
- [63] S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, P.A.A.P. Marques, M.C. Ferro, M.H.V. Fernandes, R.N. Correia, The fluorapatite–anorthite system in biomedicine, Biomaterials. 24 (2003) 1317–1331. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00468-4.
- [64] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holešinský, Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite, Solid State Science. 26 (2013) 53–58. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences-2013.09.014.
- [65] W. L. Brown, Feldspars and feldspathoids: Structures, properties, and occurrences, First ed., Springer-Science, Rennes, France, 1983.
- [66] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman, Thermodynamic Assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System, Journal of the American Ceramic Society. 89 (2006) 298–308. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00698.x.
- [67] C.J.E. Kempster, H.D. Megaw, E.W. Radoslovich, The structure of anorthite, CaAl₂Si₂O₈, I. Structure analysis, Acta Crystallogr. 15 (1962) 1005–1017. https://doi.org/10.1107/S03-65110X62002625.
- [68] Les Caractéristiques intrinsèques de l'anorthite. Site web. https://www.mindat.org/min-246.html.
- [69] R. Ceylantekin, Production of mono-anorthite phase through mechanical activation, Ceramics International. 41 (2015) 353–361. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.0-78.
- [70] S. Kavalci, E. Yalamaç, S. Akkurt, Effects of boron addition and intensive grinding on synthesis of anorthite ceramics, Ceramics International. 34 (2008) 1629–1635. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.007.

- [71] J. Sousa, B.L. Fernandes, C.L.K. Rebelatto, F. Barchiki, A.P. Abud, P. Brofman, S. de Oliveira, D. Buchi, C.R. Fernandes, Osteoinduction test of anorthite by human mesenchymal stem cell culture, Materials Research. 15 (2012) 224–228. https://doi.org/10.1590/S1-516-14392012005000009.
- [72] M.U. Taskiran, N. Demirkol, A. Capoglu, A new porcelainised stoneware material based on anorthite, Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005) 293–300. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.03.017.
- [73] M.B. Sedel'nikova, V.M. Pogrebenkov, Production of ceramic pigments with diopside and anorthite structure using the gel method, Glass Ceramics. 63 (2006) 271–273. https://doi.org/10.1007/s10717-006-0097-6.
- [74] A. Tunali, E. Ozel, S. Turan, Production and characterization of granulated frit to achieve anorthite based glass–ceramic glaze, Journal of the European Ceramic Society. 35 (2015) 1089–1095. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.039.
- [75] Y. Li, X. Cheng, L. Gong, J. Feng, W. Cao, R. Zhang, H. Zhang, Fabrication and characterization of anorthite foam ceramics having low thermal conductivity, Journal of the European Ceramic Society. 35 (2015) 267–275. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.045.
- [76] B. Samuneva, Y. Ivanova, P. Djambaski, S. Stefanova, Y. Dimitriev, M. Dimitrova-Lukacs, Phase Formation in Gels of the Apatite-Anorthite System, Journal of sol-gel science and technology. 13 (1998) 255-259. https://doi.org/10.1023/A:1008647404796.
- [77] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, A. Leriche, Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 126 (2016) 1045–1057. https://doi.org/10.1007/s10-973-016-5655-8.



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Cette partie du travail est réservée à la présentation des équipements exploités dans l'élaboration des poudres et des échantillons frittés, ainsi que les équipements utilisés dans le but de la caractérisation des échantillons préparés.

1. Elaboration des poudres et des échantillons :

1.1. Préparations des poudres par broyage planétaire à billes :

Dans ce travail, les poudres sont préparées par broyage humide à billes dans un broyeur planétaire. Ce broyage est conçu pour faire des broyages intenses, homogénéisation et la réduction de la taille des particules de la poudre (micronisation). Comme son nom l'indique, le mouvement du système lors de l'opération de broyage est similaire à seul de mouvement des planètes dans le système solaire, où la jarre tourne autour de son axe de révolution dans un sens, et autour de l'axe du plateau de broyage dans le sens inverse (figure II.1). Au contraire des autres systèmes de broyage, comme dans le cas du broyage par attrition ou broyage à billes où le broyage se fait par frottement (bille-bille et bille-paroi de la jarre), le broyage planétaire est basé sur le choc et la collision intense (bille-bille et bille-paroi de la jarre), ces choc provoque la fragmentation de particule et par conséquence la diminution de leurs taille (figure II.1) [1,2]. En effet, dans le broyage planétaire, lors de la rotation de la jarre (qui tourne généralement avec une vitesse double de la vitesse du plateau), les billes acquiert une vitesse très importante, et par conséquence, une énergie cinétique extrêmement élevée. Du fait que le plateau tourne dans le sens contraire que celui de la jarre, la résultante des forces centrifuges oblige les billes de se décoller de la paroi de la jarre et de traverser diagonalement la jarre avec sa vitesse acquise, en écrasant les particules de la poudre qui se trouvent dans leurs chemins avec d'autres billes ou avec la paroi opposée de la jarre [1,2]. L'énergie cinétique à laquelle les billes frappent les particules de la poudre engendre plusieurs résultats selon les propriétés mécaniques des matériaux de base de la poudre qui a subi le broyage. En effet, si le matériau est fragile (comme le cas des céramiques) le résultat sera la fragmentation des particules, et si le matériau est ductile (comme le cas des métaux) on aura la formation des alliages mécaniques (la mécanosynthèse). En outre, il faut choisir des billes qui sont fabriquées à partir d'un matériau qui a un bon compromis entre la densité et la bonne abrasion (dureté élevée) qui doivent être convenables avec les propriétés du matériau à broyer (dureté, ductilité...), ainsi que la taille des billes de broyage qui doit être adéquate avec la taille des particules de la poudre initiale et la taille des particules de la poudre finale (broyée) [1,2].

Dans cette étude, le broyage est effectué par un broyeur plantaire à billes Fritsch P6, dont la jarre et les 15 billes utilisé sont fabriquées en zircone. La taille des billes et de 13 mm. Le rapport masse des billes/masse de la poudre dans chaque opération de broyage est de 1/10.

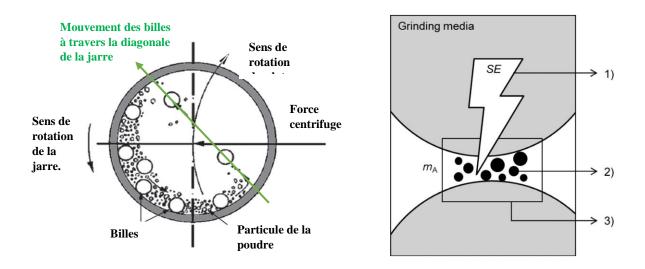


Figure II.1: Le mécanisme de broyage par le broyeur planétaire à billes [1,2].

1.2. Mise en forme et frittage :

La mise en forme des poudres est une étape indispensable dans la fabrication des céramiques. Cette étape a pour but de transformer la poudre (l'état pulvérulent) à une pièce (l'état massif), en donnant à cette pièce finale la forme du moule par lequel cette opération est effectuée. Il y a plusieurs méthodes de mise en forme des poudres par l'application d'une pression. La plus simple de ces méthodes est la pression uniaxiale où la poudre est mise dans un moule métallique (dit matrice), puis elle est pressée en entrainant un poinçon (par une presse hydraulique) dans la matrice en engendrant le compactage de la poudre. Cette technique est dite uniaxiale car un seul poinçon qui se bouge (l'application de la force dans une seule direction) [3]. Il y a d'autres techniques de pressages où le compactage et le frittage sont effectués au même temps, à savoir : le frittage sous une charge uniaxiale et le pressage isostatique à chaud [3].

Dans notre étude, la mise en forme des poudres était effectuée par pressage uniaxiale dans une matrice en acier. La pression était appliquée par une presse hydraulique de 15 tonnes. Après la mise en forme, les échantillons ont subi un frittage libre dans un four à moufle. La vitesse de chauffe et le temps de maintien étaient 10°C.min⁻¹, 2h, respectivement.

2. Techniques de caractérisation :

2.1. Analyse granulométrique par laser :

La lumière interagit avec les particules de quatre manières différentes : diffraction, réflexion, absorption et réfraction (figure II.2) [4]. Les scientifiques ont découvert, il y a plus d'un siècle, que la lumière se dispersait différemment sur des objets de tailles différentes, ç-à-d qu'une particule diffuse la lumière à un angle déterminé en fonction de la taille de cette particule. Les plus grosses particules diffuseront à de petits angles et les plus petites particules diffuseront à de grands angles (figure II.3) [4].

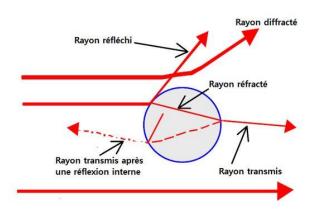


Figure II.2: Les faisceaux résultants de l'interaction lumière-particule [5].

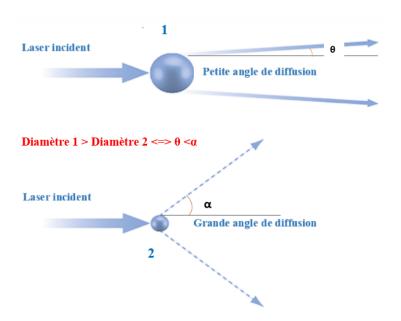


Figure II.3: Proportion entre l'angle de diffusion et la taille des particules [6].

Cependant, ce n'est que dans un passé relativement récent que la science de l'analyse granulométrique a adopté la diffusion de la lumière comme une technique fiable, mais aussi

comme la base du dimensionnement moderne. L'idée centrale de la diffraction de la lumière de mesurer la distribution granulométrique des poudres par diffraction laser est la proportion inverse entre la taille des particules et l'angle de diffraction précédemment décrite. En effet, une série de particules produira un spectre de diffusion de la lumière défini par l'intensité et l'angle qui peut être transformé en un résultat de distribution de la taille des particules [4].

La granulométrie par diffraction laser consiste au moins en une source de lumière monochromatique de haute intensité, un système de manipulation des échantillons pour contrôler les interactions entre les particules et la lumière incidente, et un ensemble de photodiodes de haute qualité pour détecter la lumière diffusée sur une large gamme d'angles (figure II.4) [5]. En outre, le fonctionnement des granulomètres laser est basé sur la théorie de Gustav Mie qui développé son modèle en prenant en compte, outre du faisceau diffracté, les autres faisceaux : réfracté, absorbé et réfléchi, résultent de l'interaction du laser avec une série homogène des particules sphériques [4,5].

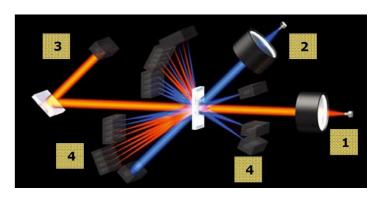


Figure II.4: Les principaux composants d'un système de diffraction laser d'un granulomètre : 1)-Diode laser à longueur d'onde rouge pour les particules > 500 nm, 2)- LED bleue pour les particules < 500 nm, 3)- Détecteurs à faible angle pour les grosses particules, 4)- Détecteurs à angle latéral et arrière pour les petites particules.

Dans cette étude on a utilisé un granulomètre laser LA-960, de la firme Horiba, où les mesures sont effectuées par voie sèche, sous une vibration ultrason, une pression d'air 0.39MPa. La distribution granulométrique est mesurée par rapport au volume. L'indice de réfraction (calculé) des poudres est entre 1.6 et 1.65.

2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X est un outil analytique non destructif qui permet de caractériser des matériaux cristallins ou semi cristallins, bien que certaines informations puissent être obtenues sur les matériaux amorphes solides et liquides [7]. Il permet de révéler des informations sur la structure cristallographique tel que : le taux de la cristallinité, la taille des cristallites et l'orientation préférée dans des échantillons solides polycristallins ou en poudre, ainsi que les imperfections des cristaux (la déficience ou l'excès en éléments...) [8].

Les techniques de diffraction des rayons X peuvent être utilisées également pour identifier les phases présentes dans les échantillons, et permettent de différencier couramment des phases ayant la même composition chimique mais des structures cristallines différentes (polymorphes). La diffraction des rayons X sur poudre (XRPD), comme on l'appelle, est la méthode la plus utilisé pour identifier des substances inconnues, en comparant les données de diffraction à une base de données de fichiers de diffraction des poudres (PDF) gérée par le Centre international pour les données de diffraction (ICDD). Elle peut également être utilisée pour caractériser des mélanges solides hétérogènes afin de déterminer l'abondance relative des composés cristallins et, lorsqu'elle est couplée à des techniques de raffinement du réseau, comme le raffinement Rietveld, elle peut fournir des informations structurelles sur des matériaux inconnus [7,9].

Dans le cas du DRX, lorsque les rayons X frappent un atome, ils font bouger le nuage électronique comme toute onde électromagnétique. Les champs d'ondes réémis par les atomes interfèrent les uns avec les autres de manière constructive ou destructive, produisant un spectre de diffraction sur un détecteur ou un film. Le spectre d'interférence des ondes qui en résulte est la base de l'analyse de la diffraction [9]. L'interférence est constructive lorsque le déphasage est un multiple de λ ; cette condition peut être exprimée par la loi de Bragg :

2d.sin θ =n. λ

Où θ est l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion, d est l'espacement entre les plans dans le réseau atomique, n : est un nombre entier déterminé par l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X [9].

Les données de la diffraction sur poudre sont généralement présentées sous la forme d'un diffractogramme dans lequel l'intensité diffractée I est indiquée en fonction de l'angle de diffusion 2θ [7].

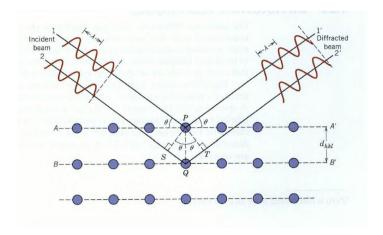


Figure II.5: Phénomène de diffraction des rayons X [10,11].

Les phases cristallines formées ont été identifiées par DRX, en utilisant Panlytical X'pert Pro3 (figure II.6). La raie caractéristique de cuivre filtré au Ni $\lambda K\alpha$ =1,54 A° a été utilisé à 40 kV et 40 mA. La vitesse de balayage était de 14°.min⁻¹ (20) avec un pas de 0,026°.

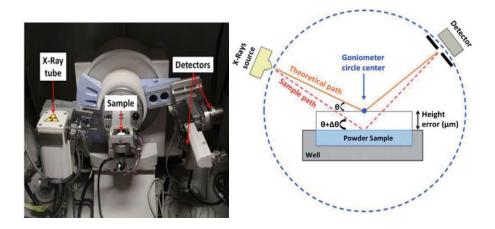


Figure II.6: Diffractomètre à rayons X Panlytical X'pert Pro3 [11].

2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge c'est une technique utile pour caractériser les matériaux et fournir des informations sur la structure moléculaire, la dynamique et l'environnement d'un composé [7]. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge. L'infrarouge moyen, environ 4000-400 cm-1 (30-1.4 µm) peut être utilisé pour étudier les vibrations et la structure rotationnelle-vibrationnelle associée [12].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est recueilli en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon (Figure II.7). La spectroscopie infrarouge exploite le fait que

les molécules ont des fréquences spécifiques auxquelles ils tournent ou vibrent en fonction de niveaux d'énergie discrets (Figure II.8).

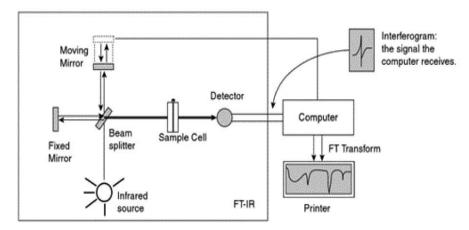


Figure II.7 : Schéma représentatif de fonctionnement du spectromètre infrarouge en mode transmition [13].

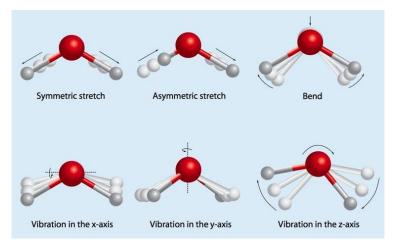


Figure II.8: Modes vibratoires des molécules.

De nombreux groupes fonctionnels vibrent à des fréquences presque identiques, indépendamment de leur environnement moléculaire. Cela rend la spectroscopie infrarouge utile pour la caractérisation des matériaux [7,12]. La spectroscopie infrarouge est particulièrement utile pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans une molécule.

Ainsi, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et à la masse des atomes à chaque extrémité de celle-ci. Ainsi, la fréquence des vibrations peut être associée à un type de liaison particulier et peut être utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes [12].

Des techniques telles que la réflectance totale atténuée, la réflectance diffuse, la réflectance spéculaire, la spectroscopie par réflexion-absorption et la spectroscopie photoacoustique sont récemment devenues plus courantes. Cela peut se faire avec un faisceau monochromatique, dont la longueur d'onde change avec le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier pour mesurer toutes les longueurs d'onde à la fois [12]. Les spectres infrarouges sont généralement présentés sous forme de graphiques de transmittance (T%) ou absorbance (A%) en fonction du nombre d'ondes (en cm-1) [7].

Dans notre cas, les spectres FT-IR ont été enregistrés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU IRAffinity-1S (Figure II.9). Après avoir mélangé et broyé 2 mg de poudres avec 98 mg de KBr à l'aide d'un mortier en agate, des pastilles ont été préparées à l'aide d'une matrice en acier et d'une presse hydraulique.



Figure II.9: Spectromètre FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S.

2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope qui crée diverses images en concentrant un faisceau d'électrons à haute énergie sur la surface d'un et de détecter les signaux provenant de l'interaction des électrons incidents avec les surfaces de l'échantillon (figure II.10). Le type de signaux recueillis dans un MEB varie et peut inclure : les électrons secondaires, les rayons X caractéristiques et les électrons rétrodiffusés (figure II.10)[7]. Dans un MEB, les signaux proviennent non seulement du faisceau primaire qui frappe l'échantillon, mais aussi d'autres interactions au sein de l'échantillon près de la surface. Le MEB est capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon dans son mode d'imagerie avec des électrons secondaires[7].

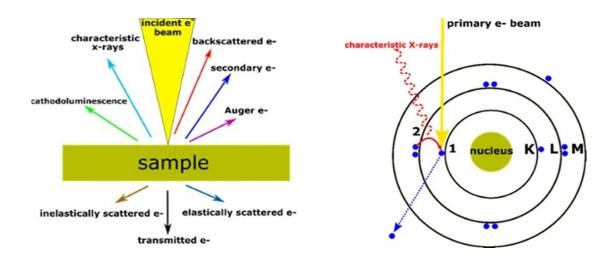


Figure II.10 : Les signaux émis par interaction électron-matière [14].

La grande profondeur de champ et la large gamme de grossissements constituent font du MEB la technique d'imagerie la plus connue la plus utilisée. Les électrons rétrodiffusés émis par l'échantillon peuvent être utilisés seuls pour former une image (image avec contraste chimique) ou en conjonction avec les rayons X caractéristiques pour la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon [7,15].

Dans notre étude, le MEB utilisé est un microscope électronique à balayage de marque FESEM Zeiss Sigma.



Figure II.11: Microscope électronique à balayage (FESEM Zeiss Sigma).

2.5. Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :

L'EDS (ou EDX) est une technique analytique, couplée à l'équipement MEB, utilisée principalement pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un spécimen. Étant un type de spectroscopie, elle repose sur l'étude d'un échantillon par le biais des interactions entre le rayonnement électromagnétique (électron) et la matière, en analysant les rayons X émis par la matière dans ce cas particulier (voir la figure II.10 Ci-avant). Les rayons X caractéristiques sont émis lorsque le faisceau primaire provoque l'éjection des électrons de la couche interne de l'échantillon et sont utilisés pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental selon lequel chaque élément du tableau périodique possède une structure atomique unique permettant de distinguer de manière unique les rayons X caractéristiques de la structure atomique d'un élément [8].

Au repos, un atome de l'échantillon contient des électrons à l'état fondamental (ou non excités) situés dans des niveaux d'énergie discrets ou des enveloppes d'électrons liées au noyau. Le faisceau incident peut exciter un électron dans une couche interne (figure II.10), provoquant son éjection et entraînant la formation d'un trou électronique dans la couche électronique de l'atome structure. Un électron provenant d'une couche extérieure de plus haute énergie occupe alors le trou, et le la différence d'énergie entre la couche d'énergie supérieure et la couche d'énergie inférieure est libérée sous la forme d'un rayon X. Le rayon X libéré par l'électron est ensuite détecté et analysé par le spectromètre à dispersion d'énergie. Ces rayons X sont caractéristiques de la différence d'énergie entre les deux couches, et de la structure atomique de la forme de l'élément qu'ils ont été émis. Un détecteur est utilisé pour convertir l'énergie des rayons X en signaux de tension ; ces informations sont envoyées à un processeur d'impulsions, qui mesure les signaux et les transmet à un analyseur pour l'affichage et l'analyse des données [7,8].

2.6. Fluoréscence des rayons X :

L'objectif de la spectroscopie XRF est l'identification de la composition élémentaire par la détection des rayons X fluorescents que l'échantillon émet, lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X primaire. Lorsque ce faisceau de rayons X primaire frappe l'échantillon, trois processus d'interaction différents sont possibles [7]:

Le premier type de processus d'interaction est la diffusion élastique, appelée diffusion de Rayleigh. Le faisceau de rayons X incident est diffusé élastiquement par les électrons de l'atome de l'échantillon. Le photon de rayons X diffusé a la même énergie que le photon de rayons X incident, mais change de direction [8,10].

Dans un deuxième type d'interaction, le faisceau de rayons X incident est diffusé de manière inélastique par les électrons de l'atome de l'échantillon. L'énergie totale du photon du rayon X incident est répartie sur l'électron et le photon du rayon X diffusé. L'énergie et la direction du photon des rayons X diffusés changent. Ce type de diffusion inélastique est appelé diffusion Compton (figure II.12). La diffusion de Compton donne un spectre continu, en raison des nombreuses possibilités de distribution de l'énergie entre l'électron et le photon des rayons X diffusés [8].

Le troisième processus d'interaction, le plus important, est l'effet photoélectrique. Cet effet peut être expliqué par le modèle atomique de Bohr. Le faisceau de rayons X incident interagit avec l'atome en transférant toute l'énergie à un électron sur l'une des couches internes. Cette énergie est suffisante pour retirer l'électron de la couche, créant ainsi un vide dans cette couche.

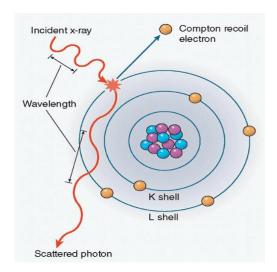


Figure II.12 : La diffusion Compton [10].

Par la suite, ce vide est comblé par une transition électronique à partir d'une orbite extérieure, qui peut soit entraîner l'émission d'un photon de rayon X (émission XRF) avec une énergie correspondant à la différence entre les énergies de liaison de deux orbites, soit l'émission d'un électron Auger (figure II.13). Le rayon X émis lors de ce retour à l'état de stabilité (dite rayon X de fluorescence) est caractéristique des éléments chimiques constituants de l'échatillon analysé, et par conséquent la détèction et l'analyse du spèctre de ce

rayonnement donne une analyse quantitative et qualitative sur la composition chimique de ce dernier [10].

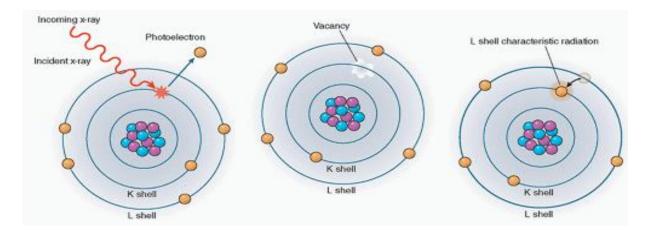


Figure II.13 : L'effet photoélectrique : principe du XRF [10].

Dans ce travail on a utilisé un XRF ZSX Primus IV (figure II.14).



Figure II.14: XRF ZSX Primus IV [16].

2.7. Micro-dureté HV:

Le test de microdureté est une méthode d'essai courante pour déterminer la dureté de divers matériaux. Le test de micro-indentation est une méthode fiable et éprouvée pour déterminer la dureté de petites pièces de précision, de matériaux ou de couches minces, de revêtements. À l'exception des forces d'essai inférieures à 200 g, les valeurs de Vickers sont généralement

considérées comme indépendantes de la force d'essai. En d'autres termes, si le matériau testé est homogène, les valeurs de Vickers seront les mêmes si le test est effectué avec une force de 5 N ou de 500 N. Par conséquent, il faut faire preuve de prudence en dessous de 2 N lorsqu'on essaie de comparer les résultats. La mésure de la micro-dureté Vickers est guidé par les normes ASTM E384 [17] pour les plages de micro-force de 1 g à 1 kg (de 9.8 *10⁻³ à 9.8 N), et ASTM C1327 [18] pour les céramique avancées.

L'essai de mésure de la micro-dureté Vickers selon les normes passe par les étapes suivantes :

- Le pénétrateur est enfoncé dans la surface de l'échantillon par une force d'essai contrôlée.
- La force est maintenue pendant un temps d'arrêt spécifique, normalement de 10 à 15 s.
- Une fois le temps de maintien écoulé, le pénétrateur est retiré, laissant une emprènte dans la surface de l'échantillon.
- La taille du tiret est déterminée optiquement en mesurant les deux diagonales du tiret carré.
- L'indice de dureté Vickers est une fonction de la force d'essai divisée par la surface du tiret. La moyenne des deux diagonales est utilisée dans la formule suivante pour calculer la dureté Vickers :

$$Hv = F/2a$$

Où Hv est la microdureté, F la charge et 2a la longueur de la diagonale de l'indentation.

Dans le présent travail, la microdureté est mésurée par un duromètre vickers Indentec ZHV/ZwickRoell, sur des échantillons polis jusqu'à l'état miroir (papier abrasive de carbure de silicone jusqu'à p4000) avec une charge de 0,1 kgf appliqués pendant 10 s. Les résultats de la dureté étaient la moyenne de 5 mesures pour chaque échantillon.

2.8. Colorimétrie :

Dans l'industrie des céramiques pour application décorative, comme le cas des vaisselles surtout (les porcelaines tendres...) [19,20,21], les matériaux de construction décorative (comme le cas des dalles de sol, faïences, tuiles, marbre...) [22], les verres colorés pour applications techniques [23], ainsi que les biomatériaux pour application dentaire (les implants dentaires fixes, dentier, les matériaux d'obturation dentaire, ...) [24–27], le gradient

de couleur, l'aspect esthétique et la brillance ont autant d'importance comme les autres propriétés mécaniques et physiques.[20,22,28]

Malgré sa sensibilité, l'œil humain n'est pas capable de distinguer entre deux nuances de couleur très proches [25,29]. En plus cette sensibilité se varie d'une personne à une autre, ainsi qu'elle se change en fonction des conditions sous lesquelles l'observation se déroule.

Pour rendre possible la comparaison entre les différentes nuances de couleur de façon objective sans intervention subjective de l'homme (car les êtres humains ne voient pas les couleurs de la même intensité, de la même clarté...), les experts de domaine avaient procédé par l'invention des espaces tridimensionnels capables de déterminés la couleur avec précision, par le billet de trois paramètres numériques principaux [25,27].

L'invention d'un espace de couleur est une solution qui permet de spécifier, de créer et de visualiser la couleur objectivement. Autant qu'êtres humains, nous pouvons définir une couleur par ses attributs de luminosité, de teinte et de coloration. Les trois paramètres de l'espace décrivent la position de la couleur cet espace colorimétrique utilisé. Ils ne nous disent pas ce qu'est la couleur, cela dépend de l'espace couleur utilisé[29].

Le bon choix de l'espace (ou système) dans lequel on étudie la couleur dépend de la nature de matériau de base de l'objet à tester (céramique, peinture, textile...), ainsi que le domaine d'application de cet objet (l'impression, l'imagerie numérique, ...) [30].

Parmi les espaces colorimétriques, l'espace de couleur qui est basé sur le système CIE (Commission Internationale d'Éclairage) est le plus adopté dans les industries qui nécessitent une identification de la couleur du produit finie, car il permet de mesurer la couleur en fonction des caractéristiques de la vision humaine [26,29,30]. Cette analogie entre ce système et l'œil humaine est une spécification du CIE qui le permet de faire correspondre une couleur à une autre et peut-être utilisée pour prédire les différences visuelles entre les couleurs [30].

Ce que le système CIE ne nous dit pas, c'est l'apparence d'une couleur. En effet, l'apparence d'une couleur est influencée par de nombreux facteurs, notamment le type d'éclairage, la géométrie de la surface colorée et les caractéristiques des couleurs environnantes qui se trouvent dans le champ visuel, ce qui est, dans notre cas, une qualité et n'est pas un inconvénient.

Dans le système CIE, la couleur est définie par trois paramètres L*a*b* principales en coordonnées rectangulaires correspondent à trois axes où [27,29,30]:

 L^* : la Luminance ou la Clarté qui suit l'axe de gris (blanc absolu L^* = 100 et L^* =0 le noir absolu;

a*: axe de rouge-vert, (positif signifie rouge et négatif signifie vert);

b*: axe de jaune-bleu, (positif signifie jaune et négatif signifie bleu).

Il y a deux autre paramètres qui sont conjugués des paramètres a* et b*, sont :

 $C^*=(a^*+b^*)^{0.5}$: Chromaticité qui décrit l'intensité de couleur par rapport à l'axe L^* ;

 $h^* = \arctan[b^* / a^*]$: l'angle de teinte qui décrit la teint de façon circulaire (0°=magenta, 90°=jaune, 180°=vert, 270°=bleu, 379°= presque magenta...).

Par rapport à notre perception « globale » de la couleur, ce système (CIE LC*h*) est plus intuitif que le précédent : l'angle de teinte est le paramètre que notre œil évalue le mieux, suivi par la chromaticité, puis finalement la clarté/luminance [29].

Références:

- [1] M.S. El-Eskandarany, The history and necessity of mechanical alloying, Second ed., Mechanical Alloying. Elsevier, 2015 13–47. https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7752-5.00002-4.
- [2] C. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, A. Kwade, Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model, Advanced Powder Technology. 29 (2018) 191–201. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.001.
- [3] S. Laasri, Étude comparative des caractéristiques physicochimiques et mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium, d'alumine et de zircone : Caractérisation et modélisation, Thèse de Doctorat, 2013.
- [4] M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials. Materials and Structures. 34 (2001) 342-350. https://doi.org/10.1007/BF02486485.
- [5] A. Boualem, Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne, Thèse de Doctorat, 2016.
- [6] M.I. Worldwide, A basic guide to particle characterization, Malvern Instruments Limited, Worcestershire, 1-26, 2012.
- [7] R.E. Whan, Metals handbook, Vol. 10, Materials characterization, First ed., Applied Optics. New York, 1988.
- [8] R. van Grieken, A. Markowicz, eds., Handbook of X-ray spectrometry, Second ed., Revised And Expanded, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [9] S. Amelinckx, Handbook of Microscopy. Applications in materials science, solid-state physics, and chemistry 1 1, VCH, Weinheim, 1996.
- [10] R. Fosbinder, D. Orth, Essentials of Radiologic Science, First ed., Lippincott Williams & Wilkins, New York, USA, 2011.
- [11] G. Bozkurt, I. Atasoy, E.B. Boşdurmaz, Microwave Optics-Fabry-Perot & Michelson Interferometers, Brewster's Angle, Bragg Diffraction for Experiment Methods of Physics, (2019). https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28647.70561.
- [12] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, sixth ed., Wiley, Hoboken, USA, 2009.
- [13] J.J.A. Lozeman, P. Führer, W. Olthuis, M. Odijk, Spectroelectrochemistry, the future of visualizing electrode processes by hyphenating electrochemistry with spectroscopic techniques, The Analyst. 145 (2020) 2482–2509. https://doi.org/10.1039/C9AN02105A.

- [14] A. Nanakoudis, EDX Analysis with a Scanning Electron Microscope (SEM): How Does it Work, ThermoFisher Scientific 2018.
- [15] C. Suryanarayana, Microstructure: An Introduction, i Aerospace Materials and Material Technologies, Springer, Singapore, 2017 105–123. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2143-5_6.
- [16] XRF products from Rigaku. https://www.rigaku.com/products/xrf.
- [17] Hetzner, D. W. Microindentation hardness testing of materials using ASTM e384. Microscopy and Microanalysis, 9 (2003) 708-709.
- [18] ASTM C1327-15. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA 2015.
- [19] X. Cheng, S. Ke, Q. Wang, H. Wang, A. Shui, P. Liu, Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials, Ceramics International. 38 (2012) 3227–3235. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.028.
- [20] N.T. Selli, Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions, Ceramics International. 41 (2015) 7790–7795. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.0-2.-112.
- [21] A. Capoglu, A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite, Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011) 321–329. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.-20-10.10.004.
- [22] M.U. Taskiran, N. Demirkol, A. Capoglu, A new porcelainised stoneware material based on anorthite, Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005) 293–300. https://doi.org/-10.1016/j.jeurceramso-c.2004.03.017.
- [23] J. Dutchaneephet, A. Limpichaipanit, A. Ngamjarurojana, Spectroscopic property and color of bismuth silicate glasses with addition of 3d transition metals, Materials Letters. 229 (2018) 174–177. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.010.
- [24] Colour Measurement of Human Teeth and Evaluation of a Colour Guide, Color Research & Application. 19 (1994) 4. https://doi.org/10.1111/j.15206378.1994.tb0005-5.x.
- [25] A.H. Brook, R.N. Smith, D.J. Lath, The clinical measurement of tooth colour and stain, International Dental Journal. 57 (2007) 324–330. https://doi.org/10.1111/j.1875-595X.2007.tb00141.x.
- [26] A. Joiner, I. Hopkinson, Y. Deng, S. Westland, A review of tooth colour and whiteness, Journal of Dentistry. 36 (2008) 2–7. https://doi.org/10.1016/j.jdent.2008.02.001.

- [27] A. Joiner, W. Luo, Tooth colour and whiteness: A review, Journal of Dentistry. 67 (2017) S3–S10. https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.09.006.
- [28] M. del M. Pérez, R. Ghinea, M.J. Rivas, A. Yebra, A.M. Ionescu, R.D. Paravina, L.J. Herrera, Development of a customized whiteness index for dentistry based on CIELAB color space, Dental Materials 32 (2016) 461–467. https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.-12.-008.
- [29] K. Yamanel, A. Caglar, M. Oezcan, K. Gulsah, B. Bagis, Assessment of Color Parameters of Composite Resin Shade Guides Using Digital Imaging versus Colorimeter, Journal of Esthetic and Restorative Dentistry. 22 (2010) 379-388. https://doi/abs/10.1111/j.1-708-8240.2010.00370.x.
- [30] A. Roberts, A. Roberts, Colour space conversions. Westminster University, London, 1998.



RESULTA	TS	FT	DIS	CI	7.5.5		λ
NLSULIA	\mathbf{I}	LI	יטוט	$- \cup$		n	' I V

Partie 1 : ETUDE DES MELANGES KAOLIN-PHOSPHATE

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons étudier les mélanges préparés à partir du Kaolin et du phosphate naturel dans des proportions bien choisies. Le choix des mélanges est basé sur les travaux présidents de Belhouchet et al. et Chouia et al. [1,2]. Pour atteindre ce but, nous avons choisi un plan de travail, devisé en plusieurs points (ou étapes). Dans chaque étape, nous avons utilisé plusieurs méthodes et techniques d'investigation qui sont cohérentes et complémentaires entre elles, à savoir :

- Analyse chimique des éléments existants à l'échelle macrométrique par le baillé de la fluorescence des rayons X (FRX), ainsi que l'analyse chimique à l'échelle micrométrique par Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS).
- Analyse physicochimique et minéralogique des échantillons (poudres ou massifs) élaborés à chaque étape du procédé de la synthèse des composites, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX).
- Analyse morphologique et observation micrographique par le baillé de la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la distribution granulométrique des poudres avant leur mise en forme.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier comme analyse complémentaire au DRX.
- Mesure de la densité ainsi que la porosité ouverte des échantillons consolidés (frittés)
 à différente température. Ces mesures sont basées sur la méthode d'Archimède.
- Le teste de la micro dureté des échantillons frittés, pour prendre une vue générale sur la dureté de la surface des échantillons.

1. Analyses physicochimiques et morphologiques des matières initiales :

Comme on a déjà mentionné avant, les matières initiales sont le kaolin Algérien, qui provient de gisement 2, du Djbel Debbagh, Wilaya de Guelma (dit *Kaolin DD2*), et le phosphate naturel Algérien extrait du gisement situé à Djbel Onk, Wilaya de Tébessa.

1.1. Analyse chimique du phosphate naturel et du kaolin :

Le tableau III. 1 présente la composition chimique des matières premières déterminée par la méthode de fluorescence des rayons X (FRX). De toute évidence, le phosphate naturel impliqué dans cette étude est principalement composé de calcium, de phosphore et de fluor en plus de l'oxygène. En outre, le kaolin DD2 est principalement composé d'alumine et de silice, ainsi qu'autres éléments en trace comme le fer, le magnésium, le soufre, le sodium et potassium.

Tableau III. 1 : Analyse par fluorescence X des matières premières (phosphate naturel et kaolin).

	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	L.O.I
PN	26.64	47.75	2.81	0.75	3.76	1.74	0.43	0.19	2.83	1.29	11.84
DD2	-	0.18	45.52	38.75	-	0.023	0.04	0.03	-	0.088	15.37

1.2. Observation morphologique du phosphate naturel du kaolin DD2 par MEB :

La figure III.1.a présente des microgrphies MEB prises au sein d'une particule de la poudre de phosphate naturel employé dans ce travail.

Les deux photos montrent une morphologie d'agrégat, ou par d'autre expression, les particules de la poudre de phosphate sont composées des grains micrométriques de forme quelconque. Les mêmes observations sont illustrées dans le travail de Bachoua et al. sur le phosphate naturel tunisien [3].

La figure III.1.b montre les observations micrographiques par MEB des particules de la poudre de Kaolin DD2 avec deux différents grossissements. Les particules constitutives de la poudre de

kaolin sont de forme irrégulière. En plus, chaque particule est formée de nombre infini des particules, dont la taille est nanométrique et de forme allongée (forme d'aiguille).

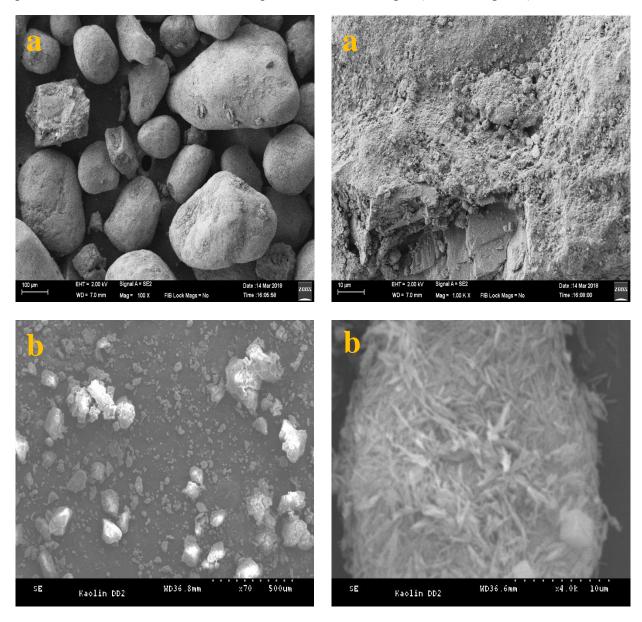


Figure III.1: Observations MEB avec deux grossissements : a. Phosphate naturel, b. Kaolin DD2

1.3. Analyses physicochimiques du phosphate naturel et du kaolin DD2 :

Les analyses physico-chimiques de la matière première par DRX et FTIR sont présentées sur les figures III.2, III.3 et III.4. L'analyse minéralogique du phosphate naturel par diffraction des rayons X (Figure III.2), et le spectre infrarouge à transformée de Fourier (Figure III.4) effectuée sur la même matière première montrent que cette poudre est de Francolite [3]. Le spectre FT-IR du phosphate naturel révèle la présence des bandes autour de 1000 cm⁻¹ attribuées aux groupes de phosphate [4]. La bande de forte intensité à 1030 cm⁻¹ et la bande à 1095 cm⁻¹ sont relatives

au mode de vibration antisymétrique (étirement) des groupements (PO_4^{-3}) [4]. En outre, la bande à 964 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement symétrique mode υ_1 du groupement (PO_4^{-3}) [4]. De plus, le doublet fort et aigu qui sont situés à 573 cm⁻¹ et à 600 cm⁻¹, ainsi que le faible pic de 470 cm⁻¹, reflètent respectivement les vibrations triplement dégénérées en flexion antisymétrique en mode υ_4 et en flexion symétrique en mode υ_2 des groupes (PO_4^{-3}) [1,4,5]. Dans l'autre côté, les bandes enregistrées dans la plage allant de 1409 à 1461 cm⁻¹, ainsi qu'un pic à 872 cm⁻¹ sont liées au mode υ_3 et au mode υ_2 des carbonates (CO_3^{2-}), respectivement, qui sont incorporés dans la structure des apatites carbonatés de type B (substitution dans le site des phosphates) [4–6]. En plus, la présence de deux bandes centrées à 1427 cm⁻¹ et 1457 cm⁻¹ indique que ces carbonates ont substitué les groupements phosphates dans la phase francolite [4], cependant, la bande située à 1503 cm⁻¹ est attribuée au mode υ_2 des carbonates (CO_3^{2-}) de l'apatite carbonaté du type A [4,6]. Le spectre le très perturbé dans la région des carbonates (de 1406 cm⁻¹ à 1550 cm⁻¹) indique qu'une certaine proportion de carbonate a été incorporée dans la structure de l'apatite par substitution du type A, et une autre proportion par substitution du type B [4].

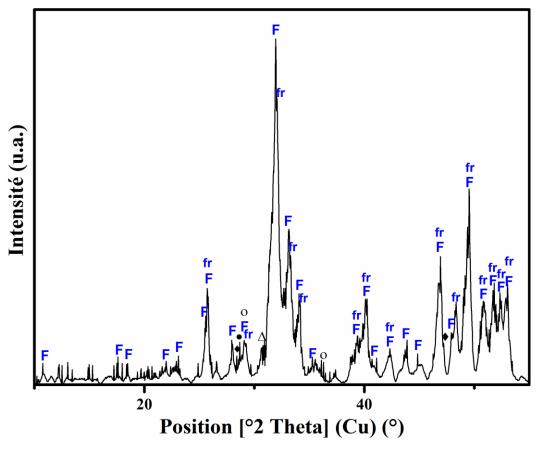


Figure III.2: Analyses par diffraction des rayons X du Phosphate naturel Algérien. F: fluorapatite, fr: fluor-carbonate-apatite (francolite), \bullet : $Ca(OH)_2$, \circ : $CaCO_3$, \bullet : CaF2, Δ : dolomite.

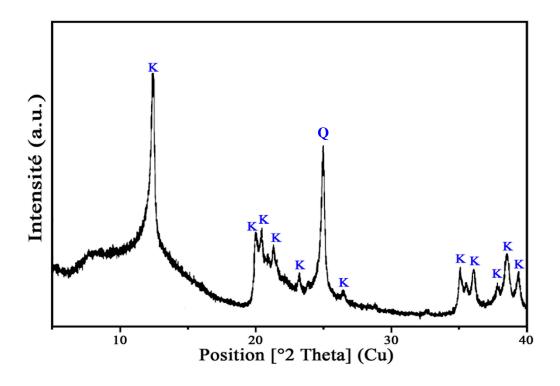


Figure III.3: Analyses par diffraction des rayons X du Kaolin DD2: K: Kaolinite, Q: quartz.

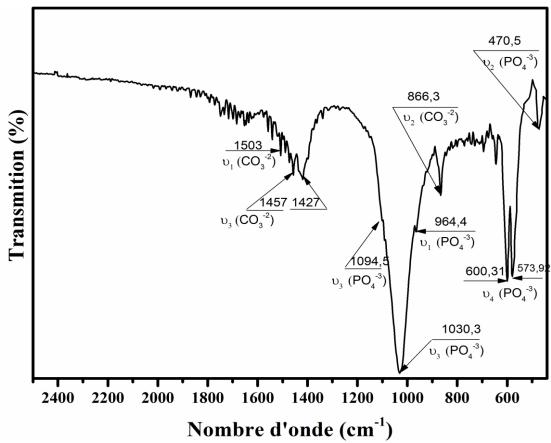


Figure III.4: Spectre FT-IR du phosphate naturel.

Par conséquent, par la combinaison des analyses physicochimique (DRX, FT-IR et FRX) et les observations morphologiques précédentes par MEB, il est clair que le phosphate naturel utilisé dans cette étude est la francolite, dont les phases présentes sont : Fluorapatite carbonatée (code de référence : 00-002-0833), la fluorapatite (code de référence : 01-071-1486), le carbonate de calcium (code de référence : 00-047-1743), la fluorite (code de référence : 01-070-1469) et la dolomite (code de référence : 96-900-1420).

2. Préparation et analyses des poudres avant mise en forme :

Les étapes du processus d'élaboration sont résumées dans la figure III.5.

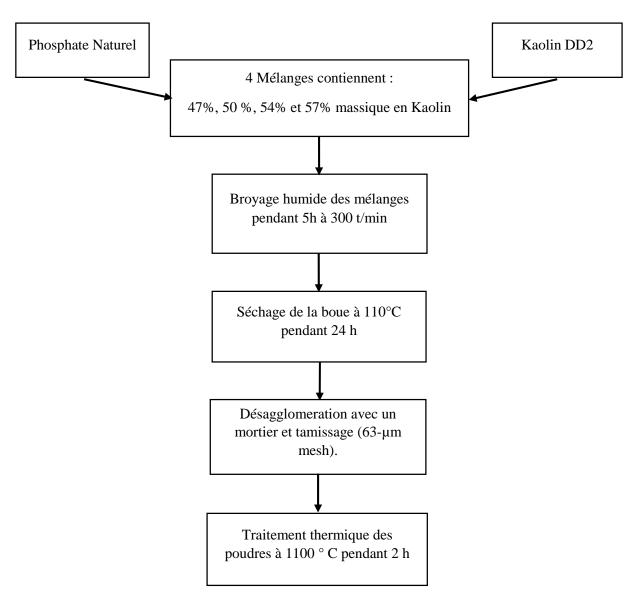


Figure III.5: Processus d'élaboration conventionnel.

Comme illustre ce diagramme, la préparation des poudres passe par 2 étapes essentielles, à savoir : la première étape est la préparation des poudres mécaniquement par le broyage humide, et la deuxième étape est le traitement thermique des poudres préparées. Ces deux traitements sont complémentaires et très essentiels pour obtenir des bons résultats lors de l'étape de consolidation (frittage).

2.1. Préparation des mélanges par broyage humide :

Quatre mélanges ont été préparés en mélangeant le phosphate naturel avec différentes quantités (% en poids) de kaolin DD2, dans l'intervalle de 47 à 57 % en poids. En augmentant la teneur en kaolin, on obtient 4 mélanges nommés comme suit : P47K, P50K, P54K, P57K respectivement. Le tableau III. 2 résume le pourcentage des matériaux utilisé dans l'élaboration de chaque mélange.

Tous ces mélanges ont été préparés par voie humide et broyés dans l'eau distillée (50 g de poudre avec 37,5 ml d'eau distillée), afin d'assurer une homogénéité complète et d'augmenter la réactivité des poudres obtenues en diminuant la taille des particules (l'énergie de surface augmente). Après avoir pesé avec précision les composants de chaque mélange, ils ont été placés dans une jarre en zircone contenant 15 billes de zircone, de 13 mm de diamètre. Ce broyage mécanique a été fait pendant 5 heures, avec une vitesse de rotation de 300 tr/min. Après un séchage à 110 °C des mélanges obtenues pendant 24 h, elles ont été désagglomérées à l'aide d'un mortier en agate avec pilon. Puis, elles ont été tamisées dans un tamis à mailles de 63 µm.

Tableau III. 2 : Composition en phosphate naturel, kaolin DD2 et eau de chaque mélange.

Mélange	P47K	P50K	P54K	P57K
NP (g)	26.5	25.00	23.00	21.5
DD2 (g)	23.5	25.00	27.00	28.5
Eau distillée (ml)	37.5	37.5	37.5	37.5

2.2. Analyse minéralogique par DRX des poudres broyées :

Les diffractogrammes RX enregistrés sur les poudres après broyage dans un broyeur planétaire à billes sont présentés dans la Figure III.6.

Il n'y a pas de changements significatifs observés après ce broyage planétaire pendant 5 heures, comparativement aux spectres DRX du phosphate naturel et du kaolin tous seuls avant broyage. Il juste une superposition des deux spectres DRX de la figure III.2 et III.3. Les mêmes phases persistent, à savoir : Fluorapatite, francolite, fluorite, dolomite, et kaolinite. Seules la chaux et Ca(OH)₂ sont absentes dans ces spectres de diffraction. Peut-être, ces deux dernières phases ne sont pas détectables. Donc le broyage dans notre cas sans traitement thermique ultérieur n'a pas un effet ni sur la décomposition des phases initiale ni sur la formation des nouvelles phases.

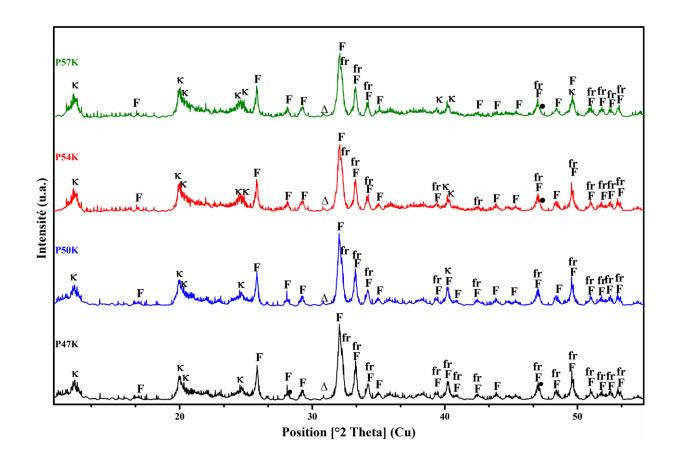


Figure III.6: Spectres DRX des mélanges broyés pendant 5 heures. \mathbf{F} : fluorapatite, \mathbf{fr} : fluor-carbonate-apatite (francolite), \bullet : CaF2, Δ : dolomite et \mathbf{K} : kaolinite.

2.3. Préparation des poudres calcinées :

Après le broyage, les poudres obtenues ont été calcinées à 1100°C, avec une vitesse de 8°C.min⁻¹, et un temps de maintien de 2h. Ce traitement thermique a pour but, de décomposer toutes matières volatiles comme les carbonates et les sulfures, et par conséquent éviter le dégagement de ces gaz qui sont capables de se libérer après la mise en forme (au cours de la consolidation), donc pas de gonflement qui peut causer la fissuration, la mauvaise densification et le grand retrait accompagné par la distorsion des pastilles.

Après calcination, les poudres sont désagglomérées avec un mortier, puis elles sont passées à travers un tamis de 63 µm.

2.4. Analyse granulométrique des poudres calcinées par granulométrie laser :

Les résultats des mesures de la distribution granulométrique des poudres après calcination sont présentés dans le tableau III. 3 et figure III.7. Le diamètre médian des particules D₅₀ est quasiment le même pour toutes les poudres calcinées, par contre on constate une légère élévation avec l'augmentation du taux de kaolin, qui résulte peut-être de l'agglomération des particules des poudres. En outre, les courbes dans la (figure III.7) montrent une distribution homogène unimodale pour toutes les poudres calcinées.

Tableau III. 3 : Analyses granulométriques des poudres calcinées à 1100°C.

	D average	\mathbf{D}_{10}	\mathbf{D}_{50}	\mathbf{D}_{90}	σ
P47KC	24.57352	8.2973	22.7808	42.9137	13.7369
P50KC	23.20636	7.1923	20.2773	43.1347	14.54
P54KC	25.58228	7.8044	23.0693	46.5709	15.3949
P57KC	27.16808	8.962	22.9175	50.3746	18.3799

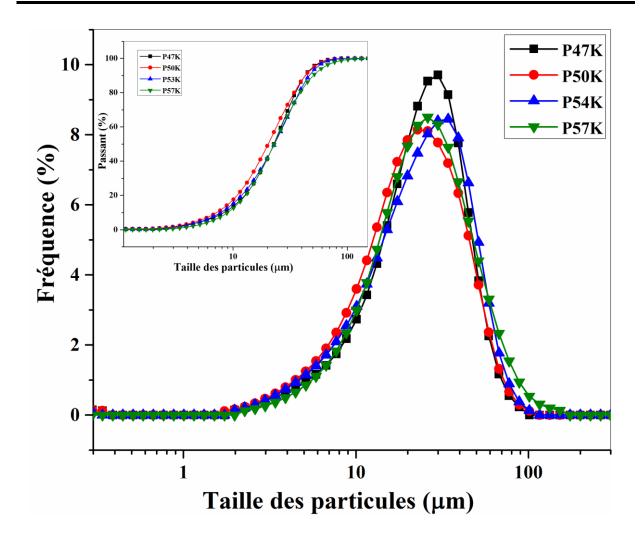


Figure III.7 : Distribution granulométrique des poudres calcinées.

2.5. Observation microscopique des poudres calcinées par MEB :

Pour confirmer les résultats obtenus par la granulométrie laser à sec présentées ci-avant dans la figure III.7 et le tableau III. 3, et voir l'effet de la calcination sur la morphologie des poudres, on a pris des observations MEB pour les poudres des extrémités de domaine d'étude, P47KC et P57KC, présenté sur la figure III.8.

D'après les micrographies MEB (a) et (c), on peut voir clairement que le taux des agrégats de grande taille est plus élevé pour le mélange avec le taux de kaolin le plus élevé (P57KC) par rapport à l'autre mélange avec le taux de Kaolin le plus faible (P47KC). D'un autre côté, l'écart type à la moyenne σ présenté dans tableau III. 2 vaut 13.7369 μm pour P47KC et croit avec l'augmentation de la teneur en kaolin, pour atteindre une valeur maximale de 18. 3799 μm. La combinaison entre les deux résultats montre bien qu'il y a une agglomération des particules des

poudres après calcination. Cette agglomération est devenue plus en plus importante toute en augmentant la teneur en Kaolin, ainsi qu'elle provoque l'élargissement de la population de la

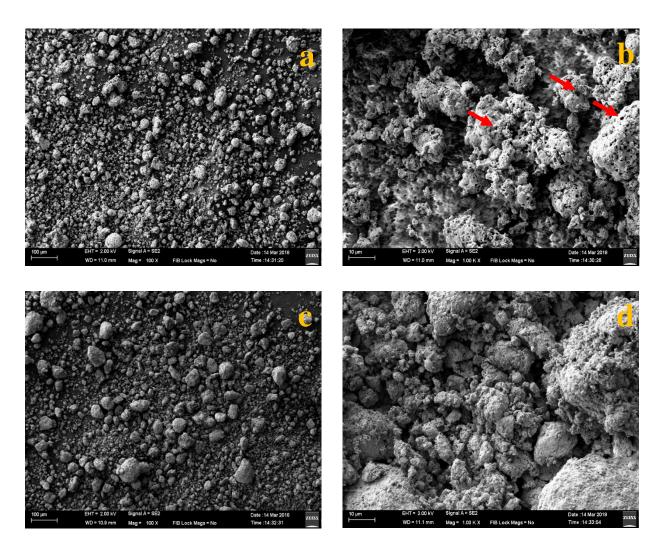


Figure III.8: Obsevations MEB des poudres avec deux grossissement : (a. et b.) pour P47KC, et (c. et d.) pour P57KC, (a. et c.) grossissement 100, et (b. et d.) grossissement 1000.

distribution granulométrique. Les photos MEB (b) et (d) sont prises avec un agrandissement 10 fois plus grand que les photos précédentes pour voir plus clairement la morphologie des particules constitutives des deux poudres. L'agglomération dans les deux poudres est bien claire, ainsi qu'une fusion superficielle et partielle entre les petites particules agglomérées dans les points de contact. En outre, les particules agglomérées dans les deux mélanges ont des formes irrégulières, qui tendent vers la forme quasi-sphériques lorsque la teneur en Kaolin augmente. En plus, les particules des deux poudres présentent une structure très poreuse (les taches noires indiquées par les flèches rouges sont des pores), et cette porosité diminue avec l'augmentation de taux de kaolin. L'augmentation du taux de kaolin provoque la formation d'une phase liquide

supplémentaire, ce qui signifier plus d'agglomération, des particules de taille supérieure, avec une densité plus élevée et des formes plus arrondies.

2.6. Analyse DRX des poudres calcinée à 1100 °C :

La figure III.9 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées P47KC, P50KC, P54KC et P57KC, à 1100°C. Les spectres des rayons X sont tracés en fonction de la teneur en kaolin (la teneur en kaolin augmente du bas en haut). Tous les mélanges montrent la formation d'anorthite (code de réf. : 01-041-1486) comme une nouvelle phase majeure en plus de la fluorapatite (code de réf. : 00-071-0880). Certains pics sont également présents, qui correspondent à la précipitation d'une petite quantité de la mullite (code de référence : 00-002-0452) et de cristobalite (code de référence : 00-027-0605), mais seulement pour le mélange P57KC, P54KC et P50KC, de plus, l'intensité des pics de mullite et de cristobalite diminue lorsque la teneur en kaolin diminue.

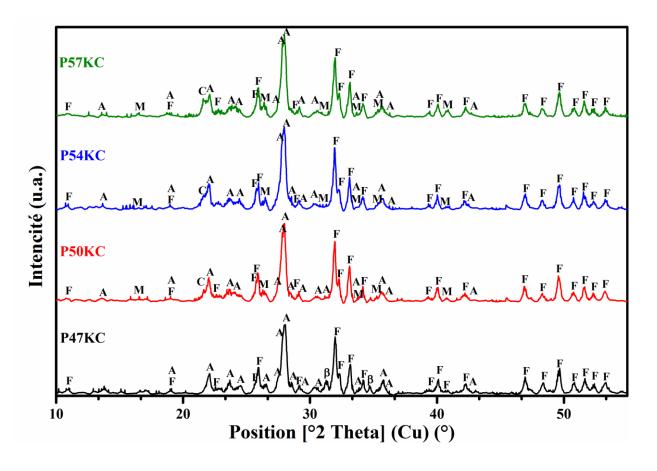


Figure III.9 : Analyse DRX de poudres calcinées à 1100 °C. A : anorthite, F : fluorapatite, M : mullite, C : cristobalite, β : β -phosphate tricalcique.

Néanmoins, le diagramme de rayons X du mélange P47KC ne présente aucun pic de la cristobalite ou de la mullite, tandis que l'apparition de nouveaux pics correspondant à la phase β-TCP est remarquable. La formation de l'anorthite s'explique par une réaction entre la métakaolinite (formée par la transformation et la déshydroxylation du kaolin selon l'équation 1 ci-dessous à basse température entre 450 °C et 650 °C [1,7,8]), et l'oxyde de calcium libre CaO provenant de la décomposition du carbonate de calcium (CaCO₃) et de la dolomite (CaMg(CO₃)₂), qui existent dans le phosphate naturel selon l'équation 2 [1,8] :

$$Al_2Si_2(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$$
 (1)

Kaolinite métakaolinite

 $Al_2Si_2O_7 + CaO \rightarrow Ca Al_2 Si_2O_8$ (2)

Métakaolinite anorthite

Il existe également une autre hypothèse pour expliquer la précipitation de l'anorthite par la décomposition de la métakaolinte en mullite et cristobalite environ 900-1000 °C [8], suivie de la réaction de ces produits avec le CaO libre provenant de la décomposition du carbonate de calcium (CaCO₃) et de la dolomite (CaMg (CO₃)₂) (équations 3 et 4 ci-dessous).

$$3Al_2Si_2O_7 \rightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2$$
 (3) métakaolinite mullite cristobalite
$$3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2 + 3CaO \rightarrow 3Ca\ Al_2\ Si_2O_8$$
 (4) mullite cristobalite anorthite

Les résultats de l'analyse semi-quantitative utilisant les spectres DRX et l'équation 5 [9] pour calculer le pourcentage d'anorthite dans les poudres calcinées à 1100 °C sont donnés à la (Figure III.10)

$$\mathbf{X}\emptyset = \frac{l'intensit\'e~du~pic~majeur~de~la~phase\emptyset}{\sum l'intensit\'e~du~pic~majeur~de~toutes~les~phases~exist\'ees~dans~le~m\'elange}$$

Nous pouvons constater que la quantité d'anorthite diminue avec l'augmentation de la teneur en kaolin. De plus, d'après les diffractogrammes des rayons X précédents, de la figure III.9,

l'intensité des pics de mullite et de cristobalite augmente lorsque la teneur en kaolin augmente. Ces résultats s'expliquent donc par le fait que l'augmentation de la teneur en kaolin dans le mélange est la responsable d'une déficience en calcium libre dans le mélange, de sorte que la

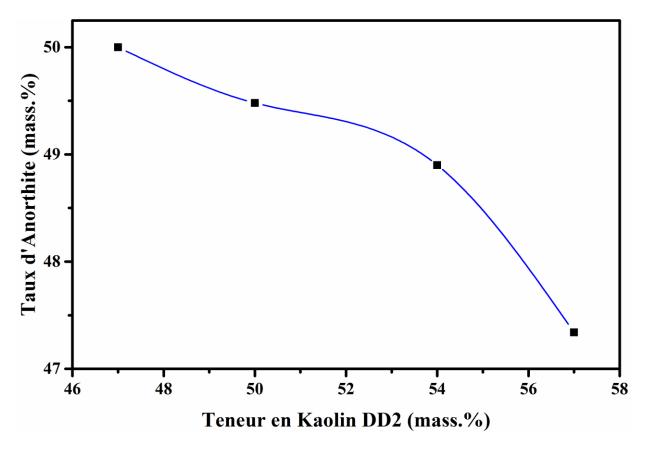


Figure III.10 : Variation du pourcentage d'anorthite formée dans les poudres calcinées à 1100°C.

stœchiométrie de l'anorthite n'est pas satisfaite, ce qui conduit à la formation (précipitation) de nouvelles phases, qui sont la mullite et la cristobalite.

Ching et al. [10] ont étudié la faisabilité de la synthèse d'anorthite à partir de kaolin chinois, qui était mélangé à différentes sources de calcium, faisant appel à la mécanosynthèse pour différents temps de broyage et suivi d'un frittage à différentes températures. Ils ont été constatés que l'anorthite commençait à se former à basse température, environ 950°C, pour le mélange broyé pendant 5 heures, ce qui est pratiquement identique à nos conditions de travail. De plus, la cristallisation de l'anorthite augmente avec l'augmentation de la température de frittage et du temps de broyage, sans aucune formation d'une autre phase intermédiaire. Néanmoins, le mélange non broyé a montré un certain retard dans la formation de l'anorthite, en même temps

que la formation de phases intermédiaires comme la gehlénite, qui est maintenue dans le mélange jusqu'à 1200 °C [10].

De plus, Sedat et al [11] ont étudié l'influence de six facteurs sur l'élaboration de l'anorthite à partir du kaolin et de la calcite de Sivas. Ils ont constaté que la température de chauffage et la vitesse de broyage sont les facteurs les plus importants dans la cristallisation de l'anorthite. De plus, le broyage des mélanges à une vitesse de 200 tr/min, suivi d'un frittage à 900 °C pendant 1 heure, est suffisant pour produire une anorthite bien cristallisée tout en évitant l'apparition d'autres phases intermédiaires.

D'autre part, Mucahit et al. [12] ont mis en évidence la production de briques réfractaires poreuses à base d'anorthite, par l'utilisation de différents matériaux argileux comme sources de silice et d'alumine, et les résidus de la transformation du papier (RTP) comme sources de calcium en quantité différente. Ils ont constaté que le mélange avec une faible quantité de calcium montre la présence d'anorthite comme phase majeure ainsi que la mullite comme phase mineure. De plus, avec l'augmentation de la quantité de calcium, la mullite a totalement disparu et la gehlénite a commencé de se précipiter en tant que phase mineure. Ces transformations ont été expliquées par le fait que le mélange avec une faible quantité de RTP montre la précipitation de la mullite comme étant le résultat de la déficience en calcium afin de former l'anorthite CaAl₂Si₂O₈, et lorsque la quantité de RTP augmente, la formation des phases plus riches en calcium ont été plus favorisées ce qu'a expliqué la formation de la gehlénite Ca₂Al₂SiO₇ [12].

Dans la même optique, Juan et al. [13] ont élaboré l'anorthite à partir de la chaux (résidus de traitement du papier (RTP)) comme source de calcium mélangée à des cendres volantes comme mélange. Ils ont trouvé que l'intensité des pics d'anorthite augmente simultanément avec l'augmentation de la température jusqu'à 1100 °C, alors que la mullite, la gehlinite et le quartz sont totalement disparus suite aux réactions ci-dessous [13] :

$$3Al_2O_3.2SiO_2$$
 + $6CaO$ + SiO_2 \rightarrow $3Ca_2Al_2SiO_7$ (6)
mullite cristobalite gehlinite
 $3Ca_2Al_2SiO_7$ + $3Al_2O_3.2SiO_2$ + $7SiO_2$ \rightarrow $6CaAl_2Si_2O_8$ (7)
gehlinite mullite cristobalite anorthite

Cependant, après la calcination du mélange de forte teneur en calcium à 1100°C, il était évident que la gehlénite apparaissait au fur et à mesure avec la formation de l'anorthite et de la wollastonite. Les auteurs expliquent cette transformation par la réaction ci-dessous [13],

ce qui est tout à fait en accord avec les travaux de Mucahit et al [12].

$$3Al_2O_3.2SiO_2 + 7CaO + 2SiO_2 \rightarrow 3Ca_2Al_2SiO_7 + CaSiO_3$$
 (8)
mullite cristobalite gehlinite wollastonite

De plus, Pert et al. ont étudié le mélange de kaolin provenant de Sedlec et de la calcite sans broyage intense. Par conséquent, ils ont observé la formation de gehlénite et de wollastonite comme des phases intermédiaires comme le montrent les équations ci-dessous, en outre, ces phases intermédiaires ont persisté jusqu'à 1300°C [14].

Ainsi, en comparant nos résultats avec ceux des travaux président, l'absence de gehlénite et de wollastonite dans tous les mélanges calcinés dans cette étude est la conclusion des deux traitements principaux : le traitement thermique de la calcination à 1100 °C pendant 2 heures, précédée d'un traitement mécanique de broyage à une vitesse de 300tr/min pendant 5 heures, qui sont les deux facteurs les plus significatifs [11]. De plus, ce dernier traitement a un effet sur la formation d'anorthite cristalline et favorise la croissance des cristaux [14].

Dans le cas du mélange P47KC, on remarque l'absence des pics correspondant au CaF_2 et au CaO, même si la formation d'une petite quantité de β -phosphate tricalcique a lieu. Cela signifie que le CaF_2 et CaO qui sont formés lors de la formation de β -TCP (Ca/P=1,5) suite à la décomposition de Fap (Ca/P=1,67), ils sont totalement réagi pour former de l'anorthite. En outre, il est possible que la quantité de CaO et de CaF_2 soit indétectable par rapport au bruit de fond des spectres DRX.

2.7. Analyse FTIR des poudres calcinée à 1100 °C :

Les précédentes résultats du DRX sont soutenus par les spectres FT-IR présentés dans la figure III.11, où on peut voir la présence des larges pics à 942 cm⁻¹ [15,16], 1099 cm⁻¹ [15] et d'un épaulement à 1150 cm⁻¹ [5], qui sont attribués à la vibration d'étirement antisymétrique des tétraèdres SiO₄ et à la vibration d'étirement du Si-O-Al dans la structure de la phase anorthite [15]. En outre, la bande à 734 cm⁻¹ et à 757 cm⁻¹ peut être due à la structure cristallisée de la famille des feldspaths [5], ainsi que le pic à 673 cm⁻¹ dû à la vibration des anneaux de AlO₄ ou SiO₄, et à 615 cm⁻¹ dû à l'étirement des liaisons intertétraédriques typiques de la structure cristalline [17].

D'autre part, les bande à 543 cm⁻¹, 573 cm⁻¹ et 606 cm⁻¹ correspond à la flexion antisymétrique dégénérée v₄ des groupes (PO₄⁻³), qui reflète une cristallinité élevée [5,15],

tandis que l'étirement v_3 des groupes (PO₄⁻³) donne les bandes 1048 cm⁻¹ et 1099 cm⁻¹ [5,15]. En outre, le mode de vibration v_2 des groupes (PO₄⁻³) apparaît à 473 cm⁻¹ [18].

Cependant, le mode υ_1 vibration des groupes PO_4^{-3} n'apparaît pas dans notre cas car il y a un chevauchement entre les bandes d'anorthite et de fluorapatite. De plus, les bandes caractéristiques à 1461 cm⁻¹ 409 cm⁻¹ et à 866 cm⁻¹ ont pratiquement disparu après le chauffage des mélanges à 1100°C, ce qui signifie que tous les carbonates sont décomposés (décarboxylation), donc le traitement de calcination qu'on a choisi a pu éliminer les carbonates, l'un des composés les plus volatile suite aux traitements thermiques [18].

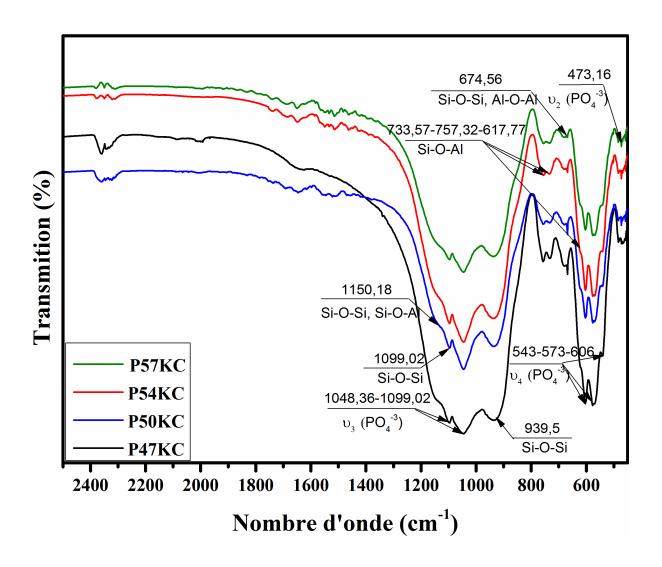


Figure III.11: Spectres FTIR des poudres calcinées à 1100°C.

3. Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés :

3.1. Mise en forme et frittage des poudres (élaboration des pastilles) :

Les poudres ont été pressées à froid et uniaxialement, dans une matrice en acier, à l'aide d'une presse hydraulique manuelle, sous une pression de 75 MPa, appliquée pendant 5 min, afin d'avoir des échantillons de forme cylindrique, dont les dimensions typiques étaient de 13 mm de diamètre, et de 4 à 6 mm d'épaisseur. Pour rendre ces échantillons plus denses, ils ont été frittés dans un four à moufle, où ils sont maintenus pendant 2h à la température de frittage (1250°C, 1275°C, 1300°C et 1325°C). La vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ a été choisie pendant les régimes de traitement thermique. Après le frittage, les échantillons ont été laissés refroidir à l'intérieur du four.

3.2. Analyse DRX des échantillons après frittage :

Les figures III.12, III.13, III.14 et III.15, montrent les spectres DRX des mélanges compactés et frittés à différentes températures. Tous les échantillons sont composés d'Anorthite (code de référence : 01-076-0948) et de β -TCP (code de référence : 00-009-0169) comme phases majoritaires. De plus, tous les pics correspondants à la fluorapatite (FAp) sont totalement disparus. De même, lorsque la température de frittage augmente, les pics de l'anorthite et de β-TCP deviennent plus prononcés et plus aigus. L'apparition de β-TCP est le résultat de la transformation allotropique de la fluorapatite en β -phosphate tricalcique. En outre, il y a un petit décalage des pics caractéristiques de la phase β-TCP, vers les angles les plus grands, ce qui signifie qu'il y a une substitution des cations bivalents (dans ce cas c'est Ca²⁺) dans la structure cristalline de β-TCP, par des cations de rayon atomique plus petit comme (dans ce cas les cations bivalents de magnésium Mg²⁺ sont le plus susceptible) [19,20]. D'ailleurs, l'analyse FRX du phosphate naturel (voir tableau III.1) montre une teneur en magnésium n'est pas négligeable par rapport aux autres éléments en traces (les résultats présentés dans le tableau III.1 sont des pourcentages massiques. Le pourcentage molaire de Mg sera plus important car il est de petite masse atomique). L'incorporation des atomes de plus petites tailles au site des autres atomes de plus grandes tailles dans le réseau cristallin provoque une contraction dans la maille élémentaire, et par conséquent la diminution de la distance interréticulaire dans le réseau tridimensionnel infini de cette phase cristalline. Si on réfère à la fameuse loi du Bragg, on peut déduire la proportion inverse entre l'angle de diffraction et la distance interréticulaire.

Il existe de nombreuses réactions possibles associées à la dissociation de la fluorapatite, et ils ont probablement exprimé par [21,22] :

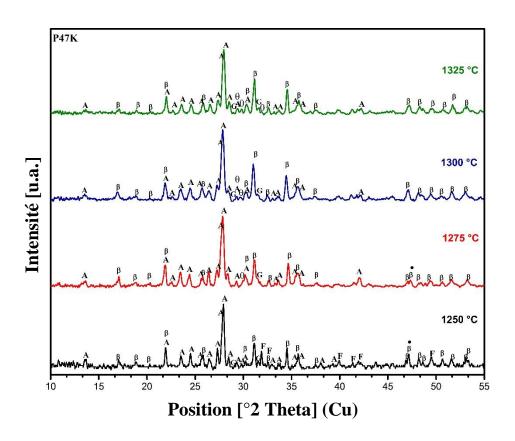


Figure III.12 : Spectres DRX des échantillons P47K frittés à différentes températures. A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G : gehlinite et • : fluorite.

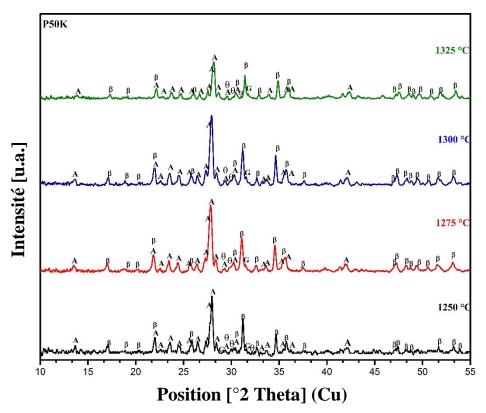


Figure III.13 : Spectres DRX des échantillons de mélange P50K frittés à différentes températures. A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G : gehlinite et \bullet : fluorite.

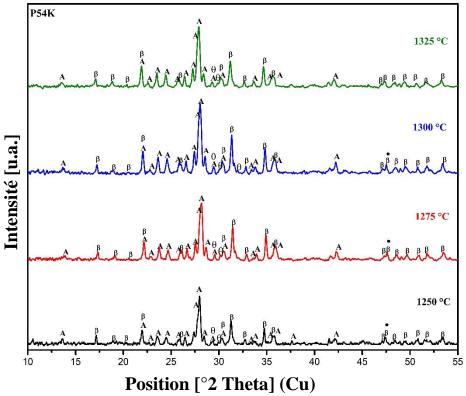
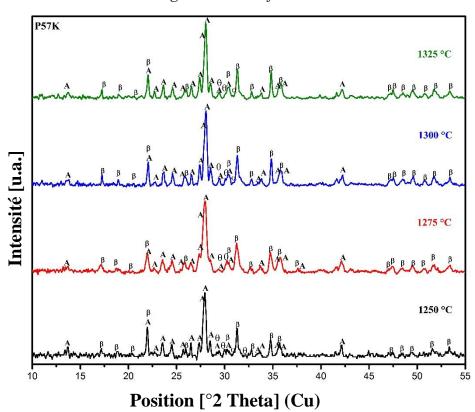


Figure III.14 : Spectres DRX des échantillons de mélange P54K frittés à différentes températures. A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G :

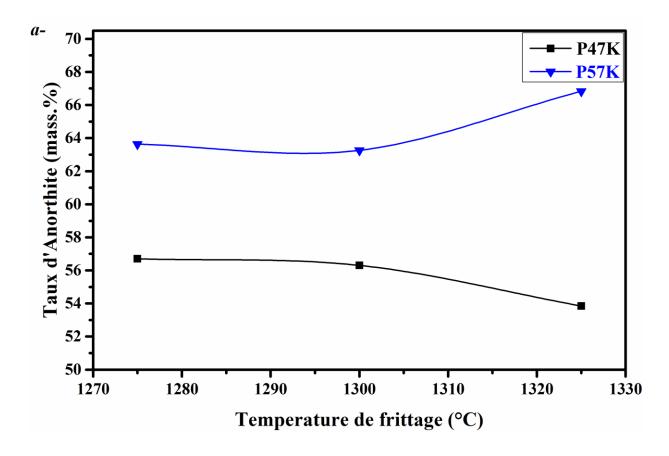


gehlinite et ● : *fluorite*.

Figure III.15 : Spectres DRX des échantillons de mélange P57K frittés à différentes températures. A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, θ : TTCP, G : gehlinite et \bullet : fluorite.

Dans notre cas, les équations 9, 10 et 11 sont les plus appropriées.

Dans le cas des mélanges P57K et P54K, parallèlement à la transformation précédente du FAp au β-TCP, la mullite et la cristobalite ont totalement disparu. Il est possible que la mullite, la cristobalite et le CaO réagie ensemble, tout en engendrant la précipitation d'anorthite comme on a déjà vu peut dans l'équation (4), ce qui explique l'augmentation du taux d'anorthite dans le mélange P57K comme le montre la ci-après avec la figures III.15.a. D'autre part, les spectres XRD de l'échantillon P50K et P47K montrent l'apparition de la gehlénite (code de référence : 01-077-1725) en tant que phase mineure. Une partie du CaO libéré peut-être réagit avec l'anorthite pour former cette phase mineure avec un rapport CaO/Al₂O₃ et CaO/SiO₂ élevé par rapport à l'anorthite. Par conséquent, il est possible que cette réaction explique la diminution du pourcentage d'anorthite dans le mélange P47K, comme le montre la figure III.15.a. Dans l'autre côté, dans la figures III.15.b on peut voir clairement que ces courbes ont la même allure mais le sens de variation est l'inverse.



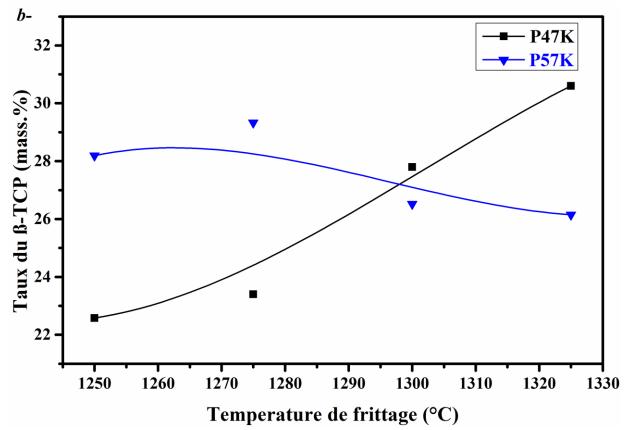


Figure III.16.b : Variation du pourcentage a)- d'anorthite, b)- de β-TCP, dans les échantillons P47K et P57K en fonction de la température de frittage.

3.3. Analyse FTIR des échantillons après frittage :

Les spectres FT-IR des échantillons P47K, P50K P54K et P57K, calcinées à 1100 °C et frittés à 1300 et 1325 sont présentés dans les figures III.17, III.18, III.19 et III.20 ci-avant.

Il existe une corrélation entre les résultats obtenus par DRX et les résultats présentés aux figures III.12- III.15. En effet, les spectres FT-IR montrent l'apparition de nouvelles bandes à 973 cm⁻¹ et 940 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration v_1 du groupe (PO₄)⁻³ de β-TCP, ainsi qu'un épaulement faible à 1006 cm⁻¹,auxquels est attribué le mode de vibration v_3 du groupe (PO₄)⁻³ dans la structure β-TCP [23]. Comme on a déjà indiqué avec les spectres de DRX (figures III.12-III.15), les bandes liées à la phase β-TCP dans les spectres FTIR montrent un décalage vers les nombres d'ondes les plus grands par rapport à la littérature.

Ce shift est due à l'insertion du magnésium dont la taille est petite à la place du calcium (plus grand), d'où l'énergie de répulsion est devenue plus grande (donc une fréquence de vibration plus élevée) lorsque le cation Mg²⁺ remplace le cation Ca²⁺[24].

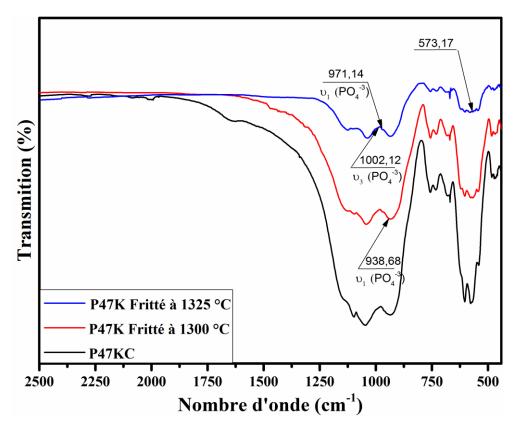


Figure III.17 : Spectres FT-IR des échantillons P47K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.

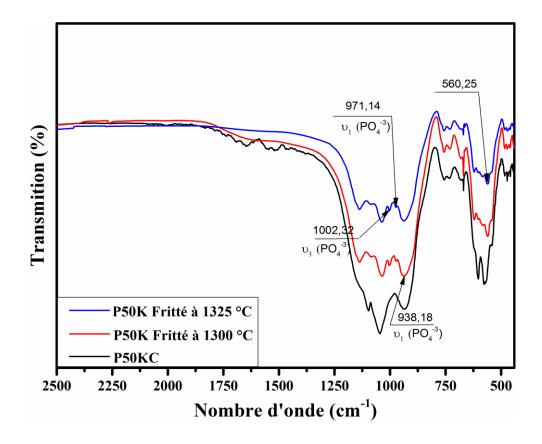


Figure III.18 : Spectres FT-IR des échantillons P50K: sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.

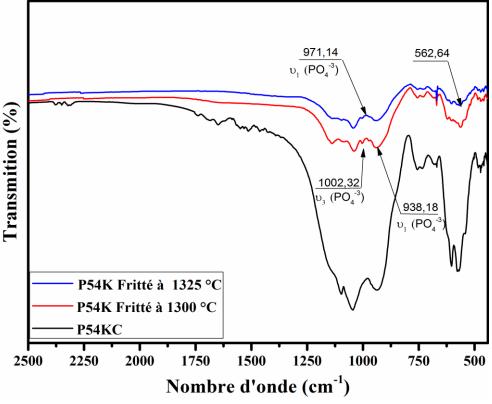


Figure III.19 : Spectres FT-IR des échantillons P54K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.

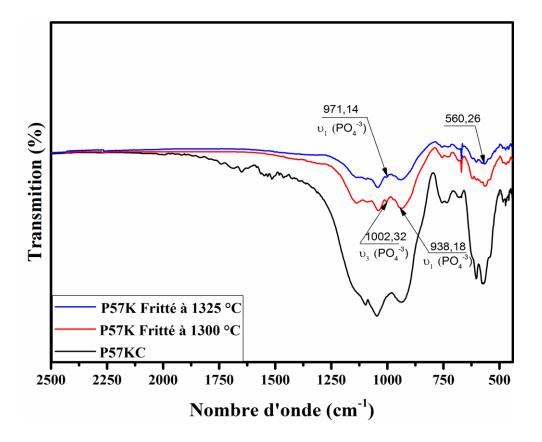


Figure III.20 : Spectres FT-IR des échantillons P57K : sans frittage et après frittés à 1300 et 1325°C.

L'absence de la bande à 925 cm⁻¹, ainsi que l'apparition des bandes précédemment mentionnées confirme que ce phosphate tricalcique est le β -TCP substitué par le Mg (Mg- β -TCP) [25]. A des températures supérieures à 900 °C, le groupement HPO₄²⁻ a tendance de se décomposer pour donner le pyrophosphate P₂O₇⁻⁵ puis le phosphate PO₄³⁻ (voir les équations 13 et 14), ce qui explique le passage de whitelockite au Mg- β -TCP [26].

$$2H PO_4^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-} + H_2O$$
 (13)
 $P_2O_7^{4-} + 2OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$ (14)

D'autre part, en plus des bandes précédentes, qui apparaissent avant le frittage, un pic aigu apparaît à 562 cm⁻¹ correspondant à l'anorthite [27].

3.4. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés :

La figure III.21.a illustre la variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage pour les différents mélanges.

On constate clairement que la porosité ouverte diminue avec l'augmentation de la température de frittage de tous les échantillons. Ainsi, dans la phase initiale de frittage entre 1250°C et 1275°C, les trois échantillons à faible teneur en kaolin présentent une porosité ouverte élevée avec pratiquement la même valeur dans la fourchette de 40-50%. En revanche, dans le même intervalle de température de frittage, l'échantillon contenant 57 % de kaolin révèle une porosité ouverte inférieure à celles des trois autres échantillons, où elle diminue considérablement (de 27,94 % à 13,68 %). Au cours de la deuxième plage entre 1275 °C et 1300 °C, la diminution de la porosité ouverte des échantillons P47K et P50K est toujours aussi lente que la plage de frittage précédente, tandis que la porosité ouverte de l'échantillon P54K amorce une chute exponentielle jusqu'à atteindre une valeur de 14,98 % à 1300 °C. De même, dans le cas de l'échantillon P57K, la porosité ouverte continue sa baisse au même rythme que la dernière plage de température de frittage pour atteindre une valeur presque nulle (environ 0,28 %). Dans la dernière plage de frittage, de 1300 °C à 1325 °C, avec les échantillons P47K et P50K, la porosité ouverte décroît considérablement pour atteindre environ 15,7% et 19,5%, respectivement à 1325°C. Cependant, la variation de la porosité ouverte dans le cas du P54K devient très lente et atteint 9,20% à 1325°C, alors que les échantillons P57K montrent une légère diminution pour atteindre 0,085%.

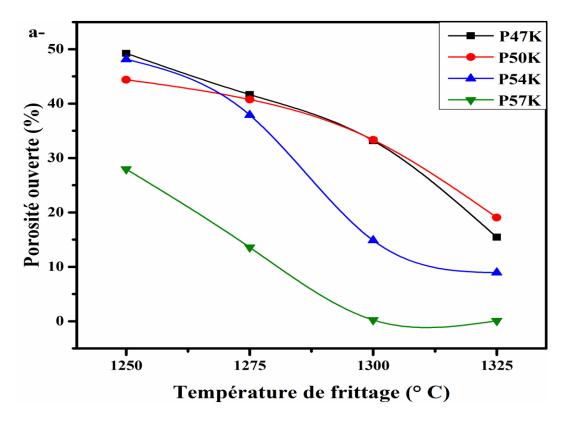


Figure III.21.a: Variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage de différents mélanges.

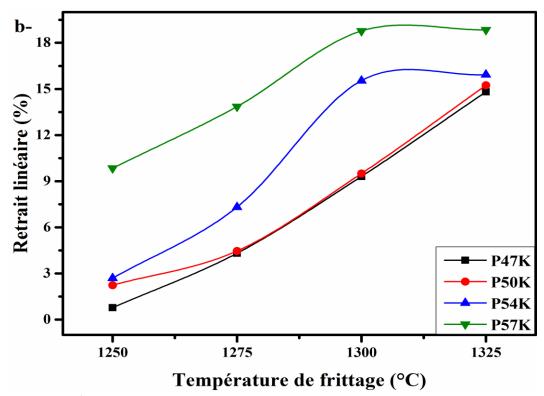


Figure III.21.b : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage des différents mélanges.

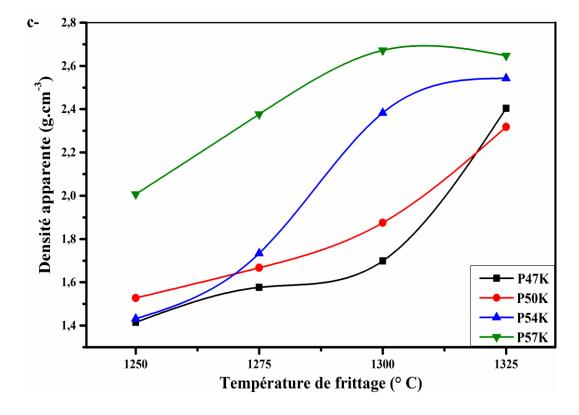


Figure III.21.c : Variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage de différents mélanges.

Cependant, la variation de la porosité ouverte dans le cas du P54K devient très lente et atteint 9,20% à 1325°C, alors que les échantillons P57K montrent une légère diminution pour atteindre 0,085%.

L'explication de cette différence au niveau de la variation de la porosité ouverte, entre les P57K/P54K et P47K/P50K en fonction de l'augmentation de la température de frittage, réside dans la composition des phases des poudres calcinées dans la (figure III.9), ainsi que la composition en phases des échantillons après frittage qui est présentée dans les spectres DRX (figure III.12-III.15). En d'autres termes, la mullite et la cristobalite, qui existent dans les poudres calcinées, plus précisément les mélanges P57KC et P54KC, réagissent avec l'oxyde de calcium CaO libéré lors de la décomposition de la fluorapatite, en formant une quantité supplémentaire d'anorthite (équation 4). De plus, l'existence d'un point eutectique à 1178°C dans le système ternaire Al₂O₃-CaO-SiO₂ avec (Al₂O₃:CaO:SiO₂) = (62:14:24), qui conduit à la formation d'une phase liquide et par conséquent à la diminution de la porosité des échantillons frittés [28].

Les valeurs du retrait linéaire sont présentées dans le graphe de la figure III.21.b. Tous les échantillons présentent le même comportement vis-à-vis l'augmentation de la température, mais on observe également une légère baisse de la densification tout en diminuant le taux de kaolin dans les mélanges initiaux. Le point commun entre les quatre mélanges est la présence de fluorapatite dans les mélanges préparés pour consolidation (poudres calcinées). Comme à déjà vue, suite à la décomposition de fluorapatite, il y a la formation de la fluorine CaF₂ et β-TCP. D'après le pseudo diagramme d'équilibre CaF₂-FAp [29], extrait du diagramme d'équilibre CaF₂-β-TCP élaboré par Break [30] (voir figure III.22), il y a un point eutectique à environ 1203 °C [29,31]. La phase liquide formée au niveau des points eutectique entre CaF₂-FAp dans le système CaF₂- β-TCP lors du frittage entre en jeu dans le processus de densification. Cela explique la disparition de la porosité ouverte des échantillons au départ (à 1250 °C), mais il n'explique pas la différence en taux de porosité ouverte entre P57KC et les autres mélanges frittés à 1250 °C.

En effet, la forte densification du mélange P57KC à 1250°C et 1275°C par rapport aux autres mélanges dans les mêmes conditions est due à deux raisons principales :

1- La présence de la mullite et de la cristobalite simultanément avec la libération de CaO provenant de la décomposition de Fap, provoque, d'un côté, un frittage réactif (la formation d'anorthite supplémentaire), et d'un autre côté, la formation de la phase liquide au point eutectique de 1170°C dans le système ternaire Al₂O₃-CaO-SiO₂ [28], ce qui accélère la

densification. De plus, malgré l'existence de mullite et de cristobalite dans les mélanges P54KC et P50KC, il y a cette légère baisse de la densification, et cela revient au fait que le taux de formation de ces phases diminue avec la diminution du taux de kaolin (comme on a déjà indiqué au cours de l'interprétation des patrrons DRX des poudres calcinnées), et par conséquent elles produisent une phase liquide insuffisante pour amorcer rapidement la densification.

2- Les résultats de l'analyse semi-quantitative des différents mélanges frittés (équation 5) présentés dans la Figure III.16.a montrent que le taux de l'anorthite qui existe dans le mélange P57k après frittage à différentes températures est plus élevé que dans l'autre mélange P47K, et le pourcentage β-TCP est plus faible dans le mélange fritté P57K que dans le mélange P47K. Il est probable que l'existence de cette quantité élevée d'anorthite, qui a une bonne aptitude au frittage, favorise la densification et a créé la différence par rapport aux autres mélanges.

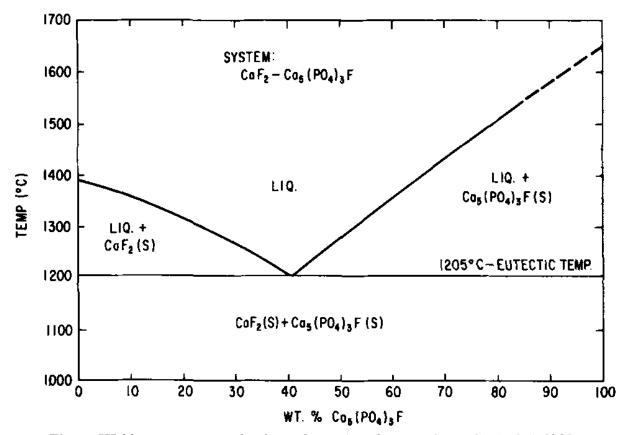


Figure III.22: Diagramme de phase du système binaire CaF₂-Ca₃(PO₄)₂ [28].

La courbe de la (figure III.21.c) montre la variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage, pour les quatre mélanges. Nous pouvons voir clairement sur cette courbe que la variation de la densité apparente est directement proportionnelle à la quantité de kaolin dans chaque mélange, ainsi qu'à la température de frittage. Comme pour la variation de la porosité ouverte, on remarque une différence importante entre l'échantillon P57K et les autres mélanges à 1250 °C. Cette différence est peut-être due à la préexistence de la mullite et de la cristobalite (dans les poudres chauffées avant le frittage) et de calcium libéré simultanément, qui conduisent à la formation d'eutectique à environ 1170 °C [28], et par conséquent à la formation de phase liquide, ce qui signifie la réduction de la porosité. Lorsque le kaolin diminue dans les mélanges, la mullite et la cristobalite préexistantes dans les poudres calcinées diminuent également, ce qui signifie que l'effet de la phase liquide sur la porosité est réduit et que, par conséquent, la densité de l'échantillon fritté à faible teneur en kaolin est inférieure à celle de l'échantillon à forte teneur en kaolin. C'est donc la porosité qui a l'effet le plus important sur la variation de la densité dans notre étude. De plus, l'augmentation de la densité du mélange P57K et P54K est en forme exponentielle par rapport à la variation de P50K et P47K.

3.5. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés :

La variation des valeurs mesurées de la micro-dureté Vickers, en fonction de la teneur en kaolin dans les mélanges initiaux, frittés à 1300°C et 1325°C est présentée par la courbe de la figure III.22. On peut voir clairement que la dureté augmente avec l'augmentation de la teneur de kaolin ainsi que l'augmentation de la température de frittage, à l'exception, pour les échantillons P54k et P57K frittés à 1325 °C, où on note une légère diminution avec l'augmentation de la teneur en kaolin de 54% à 57%. Cette diminution est peut-être due à la croissance et à la coalescence des grains. En effet, la fameuse relation de Hall Patch explique bien le rapport entre la résistance mécanique, et la tailles des grains, où elle montre que les résistances mécaniques et la taille des grains sont en proportions inverses. La variation de la dureté dans cette étude est liée à deux raisons principales : l'augmentation du pourcentage d'anorthite dans les mélanges avec l'augmentation de la température et l'augmentation du pourcentage de kaolin, ainsi que la diminution de la porosité ouverte dans les échantillons frittés. En outre, la valeur optimale est obtenue pour l'échantillon P54K est égale 6,5 GPa, ce qui est similaire à la valeur de la microdureté d'une vitrocéramique à base d'anorthite-fluorapatite provenant d'un système eutectique[32].

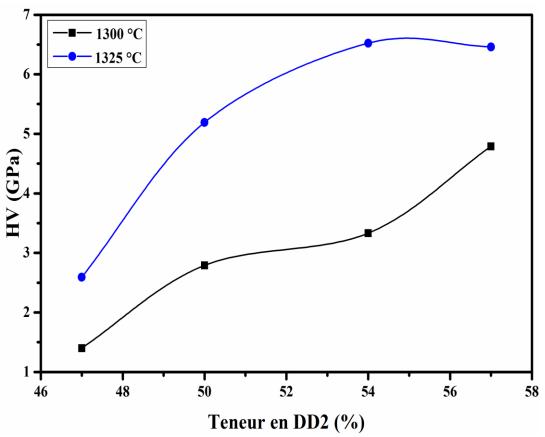


Figure III.23 : Variation de la micro-dureté Vickers des échantillons frittés à 1300 °C et 1325 °C en fonction de la teneur en kaolin.

3.6. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB et analyse chimique par EDS:

La figure III.24.a montre les micrographies MEB avec un grossissement X1000, à partir des faciés de rupture des échantillons du mélange P47K, P50K, P54K et P57K, frittés à 1325 °C.

La figure III.24.b présente les images MEB avec un grossissement X5000, à partir des faciés de rupture des échantillons du mélange P47K, P50K, P54K et P57K, frittés à 1325 °C, ainsi que figure III.24.c présente l'analyse chimique ponctuelle avec la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) prises sur les surfaces de fracture des échantillons du mélange P47K et P57K, frittés à 1325 °C. On peut voir, sur les micrographies de la figure III.24.a que la porosité à l'intérieur des échantillons diminue avec l'augmentation de la quantité de kaolin dans les mélanges de départ, ce qui est en corrélation avec l'effet du kaolin sur la porosité ouverte montré ci-dessus dans la (figure III.21.b.). De plus, la taille des grains augmente avec la teneur en kaolin, ce qui confirme la diminution de la micro-dureté lorsque la teneur en kaolin passe de 54% à 57%, comme le montre la figure III.24.a et la figure III.24.b. De même, on peut voir sur la figure III.24.b, l'existence de cristaux cubiques et lamellaires, qui croissent de façon aléatoire

(à partir de la figure III.24.c, ce sont des zones riches en aluminium et en silicium). Ces cristaux sont ceux de l'anorthite. [31,33]. En outre, la surface fracturée devient de plus en plus transgranulaire (figure III.24.a) avec l'augmentation de la teneur en kaolin, c'est-à-dire que la surface de la fracture devient de plus en plus transgranulaire avec l'augmentation du pourcentage d'anorthite dans les échantillons.

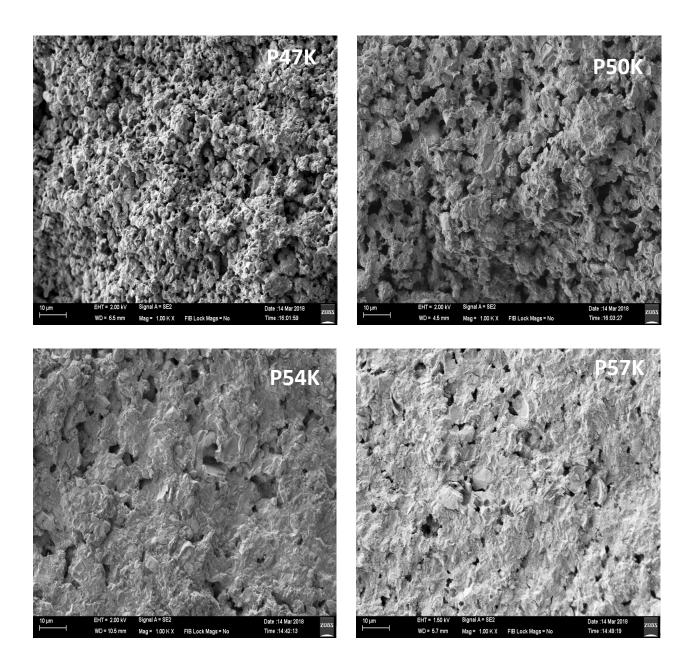


Figure III.24a: Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons: P47K, P50K, P54K et P57K frittés à 1325 °C, avec un grossissement X1000.

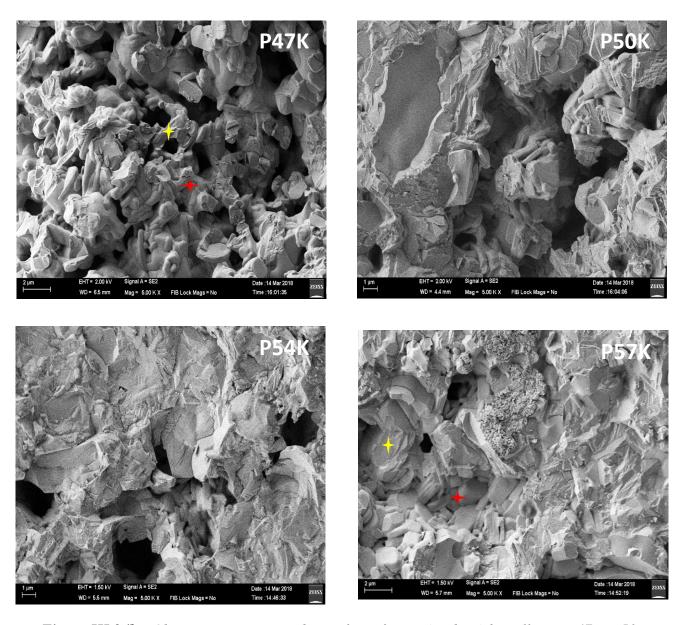
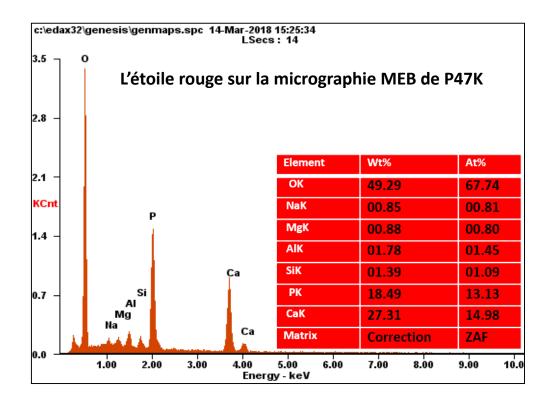
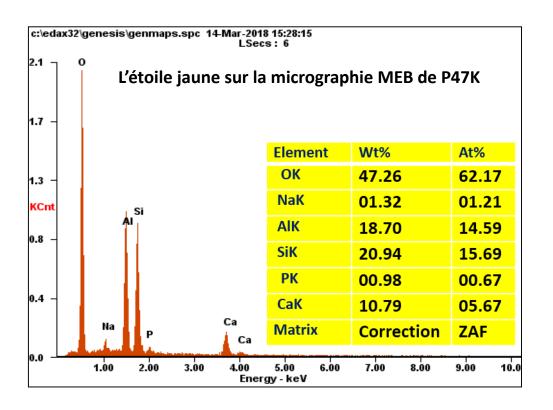
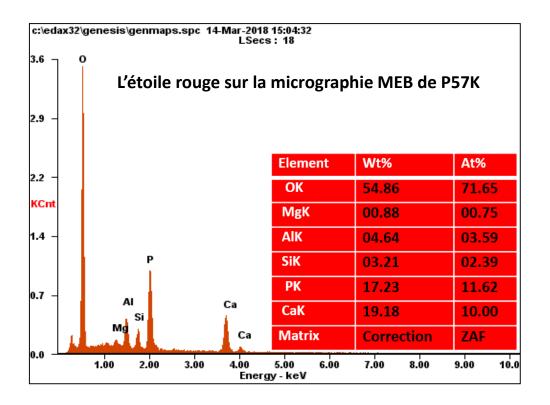


Figure III.24b : Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons : P47K, P50K, P54K et P57K frittés à 1325 °C, avec un grossissement X5000.







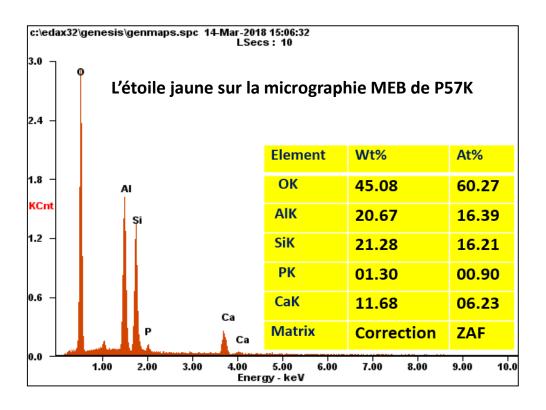


Figure III.24.c: Analyse chimique par EDS ponctuelle sur les surfaces fracturées des échantillons P47K, et P57K frittés à 1325 °C, (chaque couleur correspond à l'analyse dans le point indiqué par l'étoile de la même couleur).

3.7. Propriétés optiques (colorimétrie) :

Dans notre travail, on a constaté qu'il y a un changement de couleur des composites étudié en fonction la teneur en kaolin et la température de frittage.

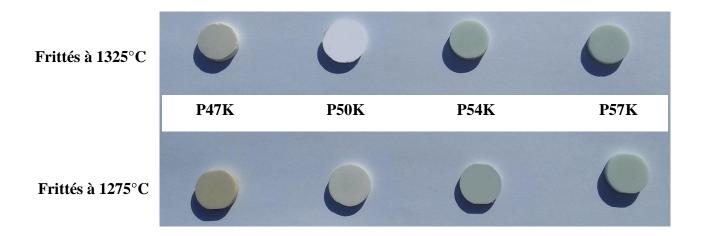


Figure III.25 : Photographies des échantillons P47K, P50K, P54K et P57K frittés à 1275°C et à 1325°C, montrant la différence de couleur entre les différents échantillons.

La figure III.25 montre bien la différence de couleur des échantillons en fonction de composition chimique et en fonction de la température de frittage. Comme il est claire dans cette figure, le gradient de couleur est remarquable à l'œil nue.

Pour donner à ce résultat observé une valeur scientifique, et pour rendre possible la comparaison de ce résultat obtenu avec d'autres travaux, on a utilisé le colorimètre Minolta CR-410, en mode réflexion avec une source de lumière au xénon (D65/2°). Le colorimètre fonctionne sur la méthode CIE L*a*b*, élaboré à partir des spectres visibles.

La figure III.26 et la figure III.27 présentent les coordonnées de couleur dans le plan (a*, b*) des échantillons de différentes compositions, frittés à 1275 °C et à 1325 °C respectivement.

Que ce soit la température de frittage, tous les échantillons se trouvent dans le quadrant supérieur gauche du plan de couleur a*-b* (le quadrant jaune-vert).

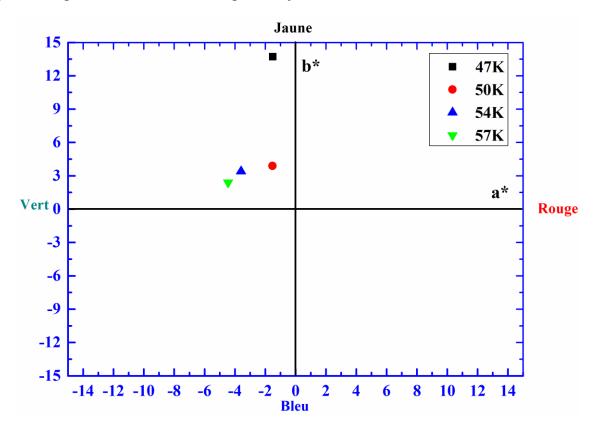


Figure III.26 : Les coordonnées de couleur dans le plan (a*, b*) des échantillons de différentes compositions, frittés à 1275 °C.

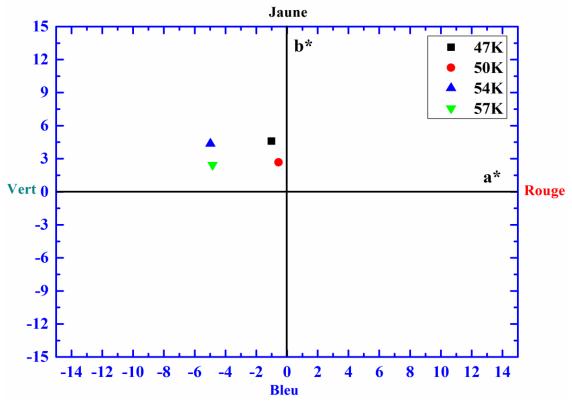


Figure III.27 : Les coordonnées de couleur dans le plan (a*, b*) des échantillons de différentes compositions, frittés à 1325 °C.

En outre, l'échantillon P47K fritté à 1275 °C présente un degré de jaune plus accentué que les autres échantillons (a*b*), bien que les deux échantillons P54K et P57K frittés à la même température tendent plus vers l'axe de la couleur verte (a*>b*). Avec l'augmentation de la température de frittage à 1325 °C, l'échantillon K47P marque une chute de l'intensité de la couleur jaune (b* passe de 14 à 4.5) accompagné d'une légère diminution du paramètre a*, alors que les deux échantillons avec les teneurs en kaolin les plus élevées montrent une légère augmentation des deux paramètres a* et b*. L'échantillon dont la composition est équi-massique kaolin-phosphate (P50K) présente les plus faibles valeurs de a* et b*, tout en notant une diminution de ces paramètres lorsque la température de frittage augmente.

La figure III. 28 montre la variation de la clarté L* en fonction de la teneur massique en kaolin des mélanges initiaux des échantillons frittés à 1275 °C et à1325 °C. À partir de cette figure, on peut remarquer l'amélioration de la clarté L* de la couleur de tous les échantillons avec l'augmentation de la température de frittage. Le taux d'augmentation de la clarté pour chaque échantillon ΔL *(entre les deux températures de frittage 1275°C et 1325 °C) décroît (P47K présente le taux d'amélioration le plus important est P57K présente le taux d'amélioration le plus

faible) avec la croissance de la teneur en kaolin. Il faut noter que l'échantillon P50K fritté à 1325 °C a la couleur la plus claire et l'échantillon P47K fritté à 1275 °C à la couleur la plus sombre.

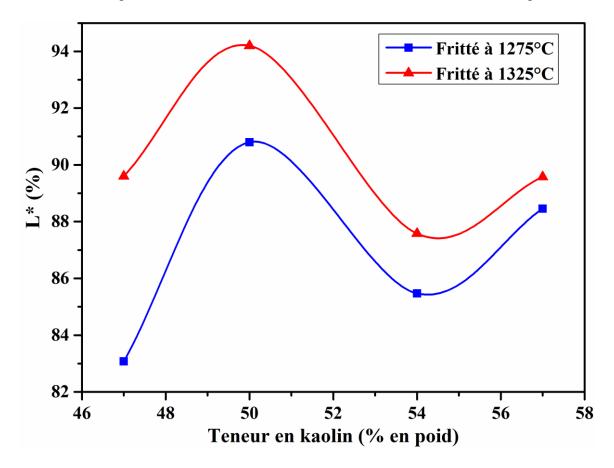


Figure III.28 : La clarté L* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin.

Comme on a déjà mentionné avant, la chromaticité C*, et l'angle de la teinte sont plus représentatifs de la couleur que les paramètres a* et b*, c'est pour ça on a représenté la variation de ces deux paramètres en fonction de la teneur en kaolin des échantillons frittés à 1275 °C et à 1325 °C dans la figure III.29 et la figure III.30.

A partir de la figure III.29, l'intensité de la couleur diminue pour les échantillons P47K et P50K lorsque la température passe de 1275 °C à 1325 °C, bien que pour les deux autres mélanges avec les teneurs en kaolin les plus élevées (P54K et P57K), on constate une augmentation de la chromaticité (et par conséquent l'intensité de couleur) qui est relativement petite tout en augmentant la température de frittage de 1275 °C à 1325 °C. Il convient de souligner que l'échantillon P47K fritté à 1275 °C a la couleur la plus intense (C* d'environ 14) et l'échantillon P50K fritté à 1325 °C a la couleur la moins intense (C*).

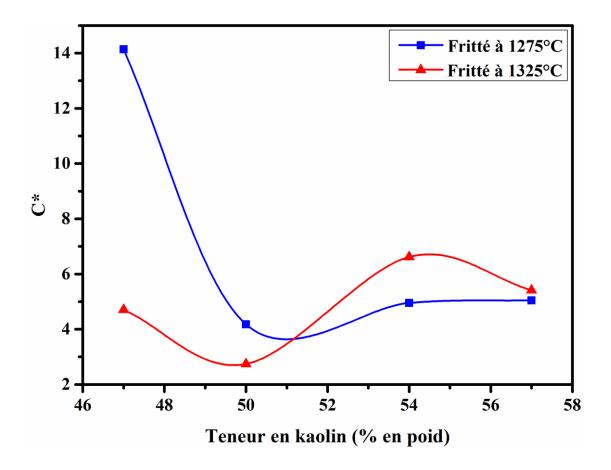


Figure III.29: La chromaticité C* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin.

La figure III.30 montre bien que l'angle de teinte augmente avec l'augmentation de la teneur en kaolin. En effet, l'angle de teinture pour les deux mélanges P47K et P50K est dans l'intervalle de 95° à 110° (la couleur est penchée le plus vers la partie positive de l'axe b*), et lorsque la teneur en kaolin augmente (P54K et P57K) l'angle de teinte est dans l'intervalle de 135° à 150° ce qui signifie que la couleur est penchée vers la partie négative de l'ax ea. En rassemblant les trois paramètres C**, h* et L* ensemble on peut voir que l'échantillon P47K fritté à 1275 °C avec une intensité de couleur C*=14, un angle de teinte de 96° et une clarté de L*= 83% expliquent et traduisent la couleur jaune qui tend vers une nuance de marron très claire.

Dans l'autre côté, pour l'échantillon P50K fritté à 1325°c avec une intensité de couleur la plus faible C*= 2.75 et deux angles de teinture h*= 101° et une clarté de couleur maximale L*= 94 %, ces trois paramètres traduisent la blancheur de cet échantillon par rapport aux autres échantillons.

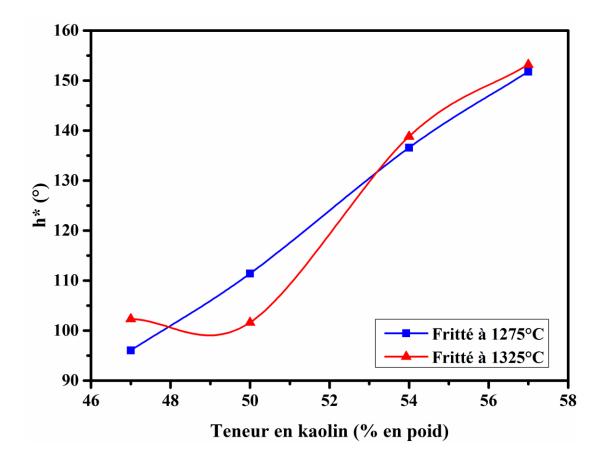


Figure III.30 : L'angle de teinte h* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin.

La déviation par rapport à la couleur blanche absolue est mesurée à l'aide de l'indice de blancheur W* décrit sur la base de la distance entre une valeur de couleur spécifiée (dans notre cas la couleur des échantillons céramiques) et un blanc nominal, représenté dans l'espace colorimétrique CIELAB par les paramètres (coordonnées) $L^* = 100$, $a^* = 0$ et $b^* = 0$, comme il indique la formule ci-dessous :

$$\mathbf{W}^* = [(L^* - 100)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

Autant que la valeur de W* est proche de la valeur 0, plus que la couleur mesurée est proche de la couleur blanche absolue. La variation de l'indice de blanchement des céramiques frittées à 1275 °C et à 1325 °C en fonction de la teneur en kaolin dans les mélanges initiaux est présentée dans la figure III.31.

La croissance de la température de frittage améliore la blancheur des céramiques que ce soit sa composition, ainsi que l'échantillon P47K marque le changement le plus important. Après le frittage à 1325 °C, l'indice de blancheur des échantillons P47K, P54K et P57K est dans la

fourchette de 11.4 à 14, bien que l'échantillon P50K marque la plus faible valeur d'enivrent 6.4 confirmant sa blancheur par rapport aux autres échantillons.

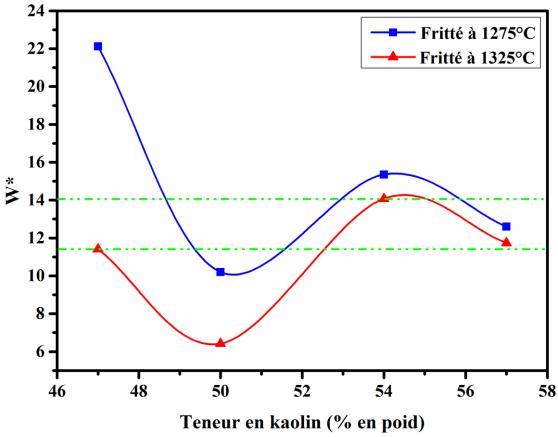


Figure III.31: La blancheur W* des échantillons frittés en fonction de la teneur en kaolin.

Le tableau III. 4 résume les paramètres a*, b*, L*, C*, h*, W* des échantillons P47K et P50K frittés à 1325 °C (on les a choisi car ils ont les meilleurs résultats. Voir la figure III.25.), ainsi que les coordonnées de couleur d'autres céramiques commerciales (céramique tendre)[31,35], céramiques élaborées dans le cadre des recherches scientifiques[31,34–36], les dents humaines[37,38] et les catalogues des références des couleurs des dents utilisés dans la dentisterie [40].

Tableau III. 4 : Comparaison colorimétrique entre ce travail et travaux précédent.

Paramètres	L*	a*	b*	C*	h*	W *
Matériaux						
P47K/ 1325 °C	89.60	-1.003	4.6	4.71	102.31	11.42
P50K/ 1325 °C	94.2	-0.55	2.68	2.74	101.58	6.42
Porcelaine tendre [31,35]	93.15	-0.43	3.17	3.20	97.73	7.56
Grès anorthitique [36]	91.05	-1.31	4.85	5.03	105.12	10.26

Céramique anorthitique		94.37	-0.54	1.92	2.0	105.71	5.97
[34]							
Dents humain (Espagne)	67.6	4.3	12.1	12.84	70.47	34.85
[37]							
	A1	67.3	-2.3	3.0	3.78	127.48	32.92
Filtek Z250	A2	70.1	-1.3	9.2	9.29	98.04	31.31
[40]	B1	78.4	-1.5	2.4	2.83	122.01	21.79

On a choisi cette approche pour montrer les possibilités diverses pour l'utilisation de cette céramique préparéé dans ce travail. En premier lieu, les échantillons préparés dans ce travail est meilleure que la porcelaine tendre (Bone China) [31,35], qui est connue par sa blancheur et son aspect parfait. En effet, bien que cette différence est petite, l'échantillon P50K/1325°C marque comme même un léger avantage au point de vue de clarté de couleur L*, une intensité de couleur légèrement faible, ce qui conduit à une couleur plus proche au blanc absolu que celle de la porcelaine tendre.

La ligne 4 du tableau III. 4 résume le meilleur résultat marqué suit à l'analyse colorimétrique du grès anorthitique préparé par Taskiran et al. [36] à partir d'une matière première locale. L'intensité de couleur C* de ce grès anorthitique est comparable à celle de l'échantillon P47K/1325°C (juste une légère différence) avec un avantage de l'ordre de 1.5 % par rapport à la clarté de couleur.

La céramique anorthitique élaborée et caractérisée par Selli et al. [34] (La ligne 5 du tableau III. 4) est caractérisée par des propriétés colorimétriques meilleures par rapport à toutes les céramiques mentionnées dans le tableau, mais il reste très proche aux caractéristiques colorimétriques de l'échantillon P50K/1325°C et la différence est toujours indétectable par l'œil nu humain.

L'étude qui a était faite par Rubino et al. [37] a donné les paramètres colorimétriques qu'on a résumés dans la ligne 6 du tableau III. 4. Ces résultats sont la moyenne des mesures colorimétriques des dents de 600 personnes (dont l'âge est entre 15 et 60 ans) habitants en Espagne. Bien qu'il y a d'autres études plus récentes, mais on a choisi celle-ci à cause de la population statistique grande (donne plus de fiabilité) et la proximité géographique de l'Espagne. Il est très clair que les échantillons P47K/1325°C et P50K/1325°C présentent une couleur très claire, moins intense et proche au blanc absolu par rapport à celle de la dent de l'être humain.

En orthodentisterie, l'identification de la couleur des dents des patients est très importante soit pour la fabrication des prothèses dentaires dont la couleur est compatible avec la couleur de reste des dents du patient, soit pour l'évaluation de la couleur des dents après une opération de blanchement ou détartrage[38,40]. Les teintiers normalisés sont les plus utilisé pour cet objectif [38], où elles sont composées de 12 nuances de couleurs des dents humaines naturelles sont : A1, A2, A3, A3.5, A4, B1, B2, B3, C2, D3, Incisal et dentine universelle [40]. Les dernières lignes du tableau III. 4. donnent les cordonnées colorimétriques de 3 nuances du teintier Allemande Filtek Z250 [40].

Les paramètres colorimétriques de ce teintier sont mesurés dans le travail de Kivanc et al. [40]. Il est claire que l'échantillon P50K/1325°C à la nuance B1 de point de vue intensité de couleur (C*), mais avec une clarté de couleur (L*) plus grande pour cet échantillon, ce qui le confère un avantage de point de vue blanchement (W*).

Conclusion:

Dans cette partie nous avons réussi à synthétiser des céramiques biphasiques à base de β -TCP et d'anorthite en utilisant plusieurs rapports de kaolin (DD2) et de phosphate naturel Algérien, et d'étudier la minéralogie et la microstructure de ces composites élaborés, en adoptant la réaction à l'état solide pour aboutir à ce résultat.

Les analyses par DRX et par spectrométrie FT-IR, ont confirmé que tous les mélanges sont des composites à base de β -TCP et d'anorthite, avec des phases mineures en trace comme la gehlinite, le TTCP et le α -TCP, dans certains échantillons.

En outre, les analyses semi-quantitatives basées sur les spectres DRX, montrent que le taux d'anorthite devenus plus en plus important tout en augmentant la teneur en kaolin dans les mélanges de départs. L'augmentation de la teneur d'anorthite est en corrélation avec la densification et la diminution de la porosité ouverte. En effet, l'étude de la densification et les mesures de la porosité ouverte ont démontré que la densification des échantillons augmente avec l'augmentation de la teneur en kaolin ainsi que de la température de frittage. En plus, les échantillons à partir du mélange à faible teneur en kaolin ont montré une porosité importante et un pourcentage élevé de β -TCP par rapport aux autres échantillons, alors que les échantillons à base de mélanges à forte teneur en kaolin ont montré une faible porosité et un pourcentage élevé d'anorthite.

La micro-dureté était aussi mesurée pour les échantillons frittés à 1300°C et 1325°C en fonction de la teneur en kaolin. On constate qu'il y a une augmentation monotone de la micro-dureté en fonction de la teneur en kaolin et de la température.

En outre, l'observation au MEB a confirmé la corrélation entre la teneur en kaolin et la densification, et elle a montré que l'augmentation de kaolin dans le mélange réduisait la porosité et transforme la microstructure du faciès à la rupture en une structure transgranulaire. Cette observation MEB explique bien le sens de la variation de la micro-dureté. En effet, en premier lieu, la densification et l'élimination de la porosité ouverte avaient l'influence le plus important provoquant l'augmentation de la dureté. Néanmoins, l'augmentation de la teneur en kaolin à 57% et la température de frittage engendre une coalescence des particules en provoquant la diminution de la micro-dureté.

La variation de la nuance de couleur avec la température de frittage et la composition initiale des poudres avec lesquelles les céramiques de cette étude sont élaborées est étudiée. La couleur

des céramiques élaborées est généralement meilleure que la couleur moyenne de l'email des dents humaines. L'échantillon préparé à partir de la poudre qui contient 50% de Kaolin, fritté à 1325°C a la couleur la plus proche au blanc absolu, ainsi que sa couleur est moins intense et sa blancheur est plus importante que celles de la céramique tendre.

Références:

- [1] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, A. Leriche, Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 126 (2016) 1045–1057. https://doi.org/10.1007/s1097-3-016-5655-8.
- [2] F. Chouia, H. Belhouchet, F. Sahnoune, F. Bouzrara, Reaction sintering of kaolin-natural phosphate mixtures, Ceramics International. 41 (2015) 8064–8069. https://doi.org/10.1016-/j.ceramin-t.2015.03.003.
- [3] H. Bachouâ, M. Othmani, Y. Coppel, N. Fatteh, M. Debbabi, B. Badraoui, Structural and thermal investigations of a Tunisian natural phosphate rock, Journal of Materials and Environmental Science. 5 (2014) 1152-1159.
- [4] A. Antonakos, E. Liarokapis, T. Leventouri, Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites, Biomaterials. 28 (2007) 3043–3054. https://doi.org/10.1016/j.biomate-als.2007.02.028.
- [5] S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, P.A.A.P. Marques, M.C. Ferro, M.H.V. Fernandes, R.N. Correia, The fluorapatite–anorthite system in biomedicine, Biomaterials. 24 (2003) 1317–1331. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00468-4.
- [6] J. Perrone, B. Fourest, E. Giffaut, Surface Characterization of Synthetic and Mineral Carbonate Fluoroapatites, Journal Colloid Interface Science. 249 (2002) 441–452. https://doi.org/1-0.1006/jcis.2002.8255.
- [7] T. Sahraoui, H. Belhouchet, M. Heraiz, N. Brihi, A. Guermat, The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder, Ceramics International. 42 (2016) 12185–12193. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.157.
- [8] K. Traore, P. Blanchart, Structural transformation of a kaolinite and calcite mixture to gehlenite and anorthite, Journal of Materials Research. 18 (2003) 475-481. https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0060.
- [9] A.Z. Alshemary, Y.-F. Goh, I. Shakir, R. Hussain, Synthesis, characterization and optical properties of chromium doped β-Tricalcium phosphate, Ceramics International. 41 (2015) 1663–1669. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.107.
- [10] C. W. Wu, C. J. Sun, S.H. Gau, C. L. Hong, C. G. Chen, Mechanochemically induced synthesis of anorthite in MSWI fly ash with kaolin, Journal of Hazardous Materials. 244–245 (2013) 412–420. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.052.

- [11] S. Kavalci, E. Yalamaç, S. Akkurt, Effects of boron addition and intensive grinding on synthesis of anorthite ceramics, Ceramics International. 34 (2008) 1629–1635. https://doi.org/10.101-6/j.ceramint.2007.07.007.
- [12] M. Sutcu, S. Akkurt, Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, Journal of the European Ceramic Society. 30 (2010) 1785–1793. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.038.
- [13] J. Qin, C. Cui, X. Cui, A. Hussain, C. Yang, S. Yang, Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature, Ceramics International. 41 (2015) 5648–5655. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.149.
- [14] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holešinský, Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite, Solid State Sciences. 26 (2013) 53–58. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.-09.014.
- [15] B. Samuneva, Y. Ivanova, P. Djambaski, S. Stefanova, Y. Dimitriev, M. Dimitrova-Lukacs, Phase Formation in Gels of the Apatite-Anorthite System, Journal of sol-gel science and technology. 13 (1998) 255-259. https://doi.org/10.1023/A:1008647404796.
- [16] G. Yilmaz, Structural characterization of glass–ceramics made from fly ash containing SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–CaO and analysis by FT-IR–XRD–SEM methods, Journal of Molecular Structure. 1019 (2012) 37–42. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.028.
- [17] P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, Journal of Molecular Structure. 734 (2005) 99–105. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.09.009.
- [18] P. Ducheyne, K. Healy, D. Hutmacher, D. Grainger, C. Kirkpatrick, Comprehensive Biomaterials, First ed., Six-Volume Set, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.
- [19] R. Famery, N. Richard, P. Boch, Preparation of α-and β-tricalcium phosphate ceramics, with and without magnesium addition. Ceramics International, 20 (1994) 327-336. https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90050-7.
- [20] S.S. Banerjee, S. Tarafder, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Understanding the influence of MgO and SrO binary doping on the mechanical and biological properties of β-TCP ceramics, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 4167–4174. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2-01-0.05.012.
- [21] N. Bouslama, F. Ben Ayed, J. Bouaziz, Sintering and mechanical properties of tricalcium phosphate–fluorapatite composites, Ceramics International. 35 (2009) 1909–1917. https://doi.org/10.1-016/j.ceramint.2008.10.030.

- [22] K. Tõnsuaadu, K.A. Gross, L. Plūduma, M. Veiderma, A review on the thermal stability of calcium apatites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 110 (2012) 647–659. https://doi.org/10.1007/s1-0973-011-1877-y.
- [23] B.O. Fowler, E.C. Moreno, W.E. Brown, Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate, Archives of Oral Biology. 11 (1966) 477–492. https://doi.org/10.1016/0003-9969(66)90154-3.
- [24] Y. Xu, Z. Geng, Z. Gao, X. Zhuo, B. Li, Z. Cui, S. Zhu, Y. Liang, Z. Li, X. Yang, Effects of both Sr and Mg substitution on compositions of biphasic calcium phosphate derived from hydrothermal method, Journal of Applied Ceramic Technology. 15 (2018) 210–222. https://doi.org/1-0.1111/ijac.12771.
- [25] L. Stipniece, K. Salma-Ancane, N. Borodajenko, M. Sokolova, D. Jakovlevs, L. Berzina-Cimdina, Characterization of Mg-substituted hydroxyapatite synthesized by wet chemical method, Ceramics International. 40 (2014) 3261–3267. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.-2013.09.110.
- [26] H.L. Jang, K. Jin, J. Lee, Y. Kim, S.H. Nahm, K.S. Hong, K.T. Nam, Revisiting Whitlockite, the Second Most Abundant Biomineral in Bone: Nanocrystal Synthesis in Physiologically Relevant Conditions and Biocompatibility Evaluation, ACS Nano. 8 (2014) 634–641. https://doi.org/10.1021/nn405246h.
- [27] I. Perná, M. Šupová, T. Hanzlíček, Gehlenite and anorthite formation from fluid fly ash, Journal of Molecular Structure. 1157 (2018) 476–481. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2-017.12.084.
- [28] S. Nath, K. Biswas, K. Wang, R.K. Bordia, B. Basu, Sintering, Phase Stability, and Properties of Calcium Phosphate-Mullite Composites, Journal of the American Ceramic Society. (2010). https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03662.x.
- [29] J.S. Prener, The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals, Journal of the Electrochemical Society. 114 (1967) 77. https://doi.org/10.1149/1.-2426512.
- [30] P. Ptáček, Apatites and their Synthetic Analogues Synthesis, Structure, Properties and Applications, InTech, Open Acces monograph. 2016 289-334. https://doi.org/10.5772/598-82.
- [31] X. Cheng, S. Ke, Q. Wang, H. Wang, A. Shui, P. Liu, Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials, Ceramics International. 38 (2012) 3227–3235. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.028.

- [32] H.A. Abo-Mosallam, E.A. Mahdy, H.C. Park, Crystallisation characteristics and properties of glasses based on fluorapatite–anorthite eutectic system, Materials Research Innovations. 17 (2013) 167–171. https://doi.org/10.1179/1433075X12Y.0000000076.
- [33] A. Dimanov, G. Dresen, X. Xiao, R. Wirth, Grain boundary diffusion creep of synthetic anorthite aggregates: The effect of water, Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 104 (1999) 10483–10497. https://doi.org/10.1029/1998JB900113.
- [34] N.T. Selli, Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions, Ceramics International. 41 (2015) 7790–7795. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.-112.
- [35] A. Capoglu, A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite, Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011) 321–329. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.20-10.10.004.
- [36] M.U. Taskiran, N. Demirkol, A. Capoglu, A new porcelainised stoneware material based on anorthite, Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005) 293–300. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramso-c.2004.03.017.
- [37] Colour Measurement of Human Teeth and Evaluation of a Colour Guide, Color Research & Application. 19 (1994) 4. https://doi.org/10.1111/j.1520-6378.1994.tb00055.x.
- [38] A.H. Brook, R.N. Smith, D.J. Lath, The clinical measurement of tooth colour and stain, Int. Dent. J. 57 (2007) 324–330. https://doi.org/10.1111/j.1875-595X.2007.tb00141.x.
- [39] A. Joiner, I. Hopkinson, Y. Deng, S. Westland, A review of tooth colour and whiteness, Journal of Dentistry. 36 (2008) 2–7. https://doi.org/10.1016/j.jdent.2008.02.001.
- [40] K. Yamanel, A. Caglar, M. Oezcan, K. Gulsah, B. Bagis, Assessment of Color Parameters of Composite Resin Shade Guides Using Digital Imaging versus Colorimeter, Journal of Esthetic and Restorative Dentistry. 22 (2010) 379-388. https://doi/abs/10.1111/j.1708-8240.2010.00370.x.

Partie 2 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'AJOUT DE ZnO

Le ZnO est largement utilisé comme ajout pour conférer aux céramiques d'autres propriétés. En effet, cet oxyde est ajouté pour renforcer les propriétés mécaniques, éliminer la porosité en jouant le rôle d'un fondant, améliorer les propriétés biologiques des biomatériaux à cause de ses propriétés d'antibactériens et d'osteoinductives ainsi que les propriétés électrique.

Dans cette partie de la thèse on vise l'étude de l'influence de l'ajout de ZnO sur la composition minéralogique, la morphologie et la dureté de surface de mélange P54k étudié précédemment, mise en forme et fritté à différentes températures. Pour atteindre ce but on a choisi de procéder comme suit :

- l'analyse minéralogique des céramiques en identifiant les phases formées suite à l'ajout du ZnO ainsi que les transformations allotropiques vis-à-vis la température de traitement thermique est effectuée à l'aide de diffraction des rayons X soutenu par une analyse des liaisons des fonctions chimiques présentes dans les échantillons céramiques par spectroscopie FTIR (spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier.
- La densité, la porosité ouverte et le taux de retrait linéaire sont aussi mesurés à l'aide des méthodes conventionnelles en fonction de la teneur en ZnO et la température de frittage.
- Les mesures de la dureté de surface des céramiques frittées sont aussi enregistrées en fonction de la teneur en ZnO et de la température de frittage.
- L'analyse morphologique avec le MEB, pour identifier les changements morphologiques engendrés par l'ajout du ZnO sous différentes températures de frittage.

1. Analyses physicochimiques et morphologiques des matières initiales :

Dans cette deuxième partie, les matériaux initiaux sont toujours le kaolin Algérien, qui provient de gisement 2, du Djabel Debbagh dit Kaolin DD2, le phosphate naturel Algérien extrait du gisement situé à Djabel Onk, qui sont déjà caractérisés dans la partie précédente consacrée à l'étude des mélanges kaolin-phosphate.

Le ZnO ajouté aux mélanges kaolin-phosphate est un produit de la firme Sigma-Aldrich (205532-1KG), sous forme de poudre dont le D50 de ces particules est 5 μm et la pureté d'environ 99.9 %.

La figure IV.1 présente le spectre de diffraction des rayons de la poudre ZnO utilisée dans ce travail. Les pics de ce diffractogramme sont exactement superposés avec les pics de diffraction de la forme allotropique wurtzite qui est la phase stable à température ambiante, et tous les pics de diffraction sont en accord avec les données de la carte JCPDS : PDF# 96-900-4179 (structure hexagonale : P63mc dont les paramètres cristallins à = 3,2490 Å, c = 5,2040 Å).

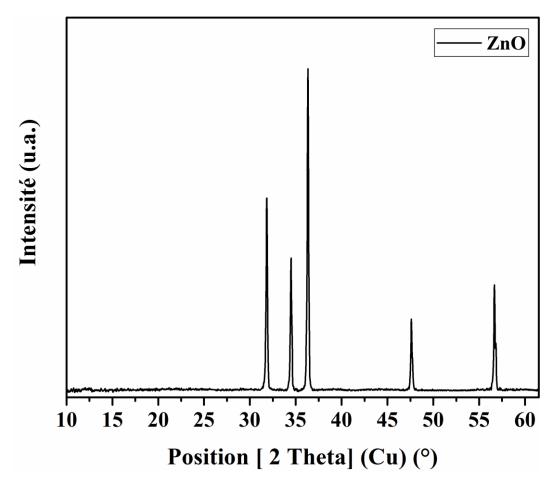


Figure IV.1 : Spectre DRX du ZnO utilisé dans ce travail.

2. Préparation et analyse des poudres :

Les étapes du processus d'élaboration sont résumées dans la figure IV.2. Comme le cas des mélanges Kaolin-phosphate, la préparation des poudres passe par 2 étapes essentielles, à savoir : la première étape est la préparation des poudres par le broyage humide, et la deuxième étape est le traitement thermique des poudres préparées.

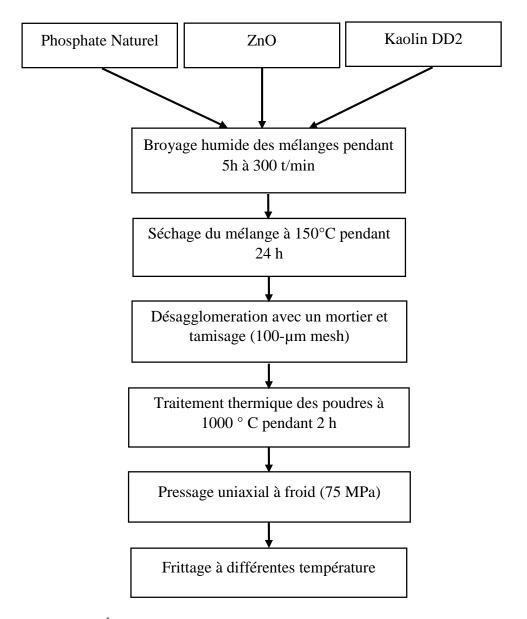


Figure IV.2 : Étapes d'élaboration des céramiques avec différent teneur de ZnO.

2.1. Préparation des mélanges Phosphate-kaolin-ZnO par broyage humide :

Les mélanges dans cette partie sont préparés à partir de mélange dont le rapport massique PN/DD2 = 46/54 (46% du phosphate naturel mélanger avec 54 % de kaolin DD2 (% en poids)), mais cette fois-ci on a varié la teneur en poids du ZnO. En augmentant la teneur en ZnO, on a

obtenu 4 mélanges nommés : PKZ0, PKZ5, PKZ10, PKZ20 respectivement. Le tableau IV. 1 résume le pourcentage des matériaux utilisé dans l'élaboration de chaque mélange.

Tous ces mélanges ont été préparés par broyage humide dans l'eau distillée (50 g de poudre avec 40 ml d'eau distillée), Après avoir pesé avec précision la matière première, chaque mélange est mis dans une jarre en zircone avec 15 billes de zircone, de 13 mm de diamètre. Ce broyage mécanique a été fait pendant 5 heures, avec une vitesse de rotation de 300 tr /min. Après un séchage à 150°C pendant 24 h des barbotines obtenues, on a recours à une désagglomeration à main, suivie par un tamisage dans un tamis à mailles de 100 μm.

PKZ0 PKZ5 PKZ10 PKZ20 Mélange 21.85 NP(g)23.00 20.70 18.40 25.65 **DD2** (g) 27.00 24.30 21.60 0 2.50 ZnO (g) 5.00 10.00 40.00 Eau distillée (g) 40.00 40.00 40.00

Tableau IV. 1 : Compositions massiques des mélanges mères phosphate-kaolin-ZnO.

2.2. Préparation des poudres calcinées :

Les poudres obtenues après broyage humide précédemment décrit sont soumises à un traitement thermique (calcinées) à 1000°C, avec une vitesse de 8°C min⁻¹, et un temps de maintien de 2 h.

Pour assurer l'homogénéité granulométrique, les poudres calcinées à 1000°C sont des agglomérées une autrefois avec un mortier, puis elles sont passées à travers un tamis de 100 μm.

2.3. Analyse granulométrique des poudres calcinées par granulométrie laser :

La figure IV.3 et le tableau IV. 2 résument les résultats obtenus suite aux mesures de la distribution granulométrique des différents mélanges traités thermiquement. Le diamètre médian des particules D_{50} est dans l'intervalle entre $21\mu m$ et $27\mu m$. On constate aussi que l'augmentation de la teneur en ZnO dans le mélange de départ engendre une petite diminution de D_{50} . En outre, les diamètres moyens D_{moyen} sont aussi très proches et varient légèrement dans l'intervalle entre $27.8\mu m$ et $30,5\mu m$. L'écart type σ montre que la distribution granulométrique du mélange PKZ10C est présentée par la population la plus dispersée, suivi par les mélanges PKZ20C, PKZ0C et PKZ5C dans l'ordre décroissant de σ respectivement.

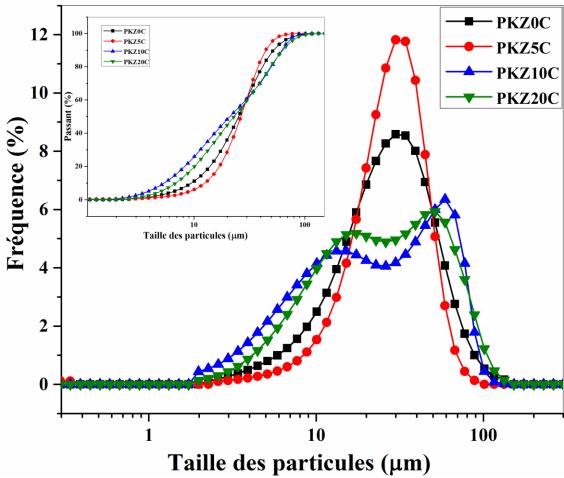


Figure IV.3 : La distribution granulométrique des poudres calcinées avec différents taux de ZnO.

Tableau IV. 2 : Diamètres caractéristiques de la dispersion granulométrique autours du diamètre moyen des poudres calcinées avec différents taux de ZnO.

	D average	\mathbf{D}_{10}	D ₅₀	D ₉₀	σ
PKZ0C	28.9001	9.487	25.3448	52.4377	18.0499
PKZ5C	27.81609	12.5303	26.5427	44.5677	12.7364
PKZ10C	30.4008	5.3537	21.1389	62.253	38.5320
PKZ20C	29.9592	6.84236	22.9863	63.3709	22.7394

Les courbes présentées dans la figure IV.3 peuvent nous donner plus d'informations sur la différence en distribution granulométrique entre les différents mélanges. En effet, d'après ces courbes, on peut voir clairement que les deux mélanges PKZ0C et PKZ5C présentent une

distribution granulométrique unimodale, bien que les deux autres mélanges présentent des distributions granulométriques bimodales, qui sont centrées à 13.25 µm et 59 µm pour le mélange PKZ10C, et elles sont centrées à 15.12 µm et à 50.30 µm pour le mélange PKZ20C. Le rapprochement des deux populations constituantes de la distribution granulométrique du mélange PKZ20C par rapport à celles constituantes de la distribution granulométrique du mélange PKZ10C explique la valeur d'écart-type importante enregistrée pour ce dernier mélange par rapport au mélange PKZ20C. Cette différence peut-être due au faite que l'ajout de ZnO avec une quantité relativement grande provoque la formation de la phase liquide (sa teneur augmente avec l'augmentation de la teneur en ZnO) qui colle les particules de la poudre entre elles lors de la calcination. Par conséquent, à la sortie du four, le mélange PKZ20C présente un taux d'agglomération plus important, et des agglomérats plus grands par rapport à l'autre mélange. Au cours de désagglomération, ces agglomérats jouent le rôle des abrasives (comme les billes dans le broyage par attrition) entre eux, et donc le frottement entre agglomérats-agglomérat a réduit la taille des particules et il a engendré la formation de deux populations plus proches dans le cas du mélange PKZ20C que dans le cas du mélange PKZ10K, qui contient des agglomérats relativement plus petits en taille et de quantité plus faible à la sortie du four, donc l'effet de frottement agglomérat-agglomérat est diminué, d'où les deux populations sont plus dispersées.

2.4. Analyse DRX des poudres calcinée à 1000 °C :

La figure IV.4 montre les spectres DRX des quatre mélanges broyés et calcinés (étiquetés : PKZ0C, PKZ5C, PKZ10C et PKZ20C) à 1000 °C, à partir de la température de la chambre avec une vitesse de chauffage de 8° min-1 et temps de maintien de 2 heures. Tous les spectres montrent l'existence de deux phases communes entre tous les poudres thermiquement traitées : la phase feldspathique Anorthite (code de réf. : PDF#96-900-0362), et la Fluoroapatite (en accord avec la fiche JCPDS : 96-210-4756). Comme le cas du mélange P54KC (calciné à 1100°C) étudié précédemment, le DRX confirme que le mélange PKZ0C contient du mullite et de la cristobalite en trace, qui sont en accord avec les fiches JCPDS ; PDF# 04-089-2644 et PDF# 01-082-1233, respectivement. Néanmoins, les pics de mullite disparurent totalement, après l'ajout de 5% en masse de ZnO dans les mélanges, ce qui reflet l'instabilité de mullite en présence de ZnO. Simultanément avec la disparition de mullite, les spectres DRX des mélanges dopés avec de ZnO après calcination révèlent l'apparition d'une nouvelle phase, qui appartient à la famille des spinelles (cristallise dans le même système cristallin du spinelle) qui s'appelle Gahnite, dont la formule chimique est ZnAl₂O₄ (PDF# 01-082-1535). En outre, lorsque la teneur en ZnO atteint 20% en masse (mélange PKZ20C), on constate la précipitation d'une autre phase entre ZnO et

SiO₂, c'est la willemite (Zn₂SiO₄), (PDF# 01-085-0453). Il est important de mentionner qu'avec la formation de cette nouvelle phase, le mélange PKZ20C contient toujours de la cristobalite dont l'intensité est relativement plus élevée.

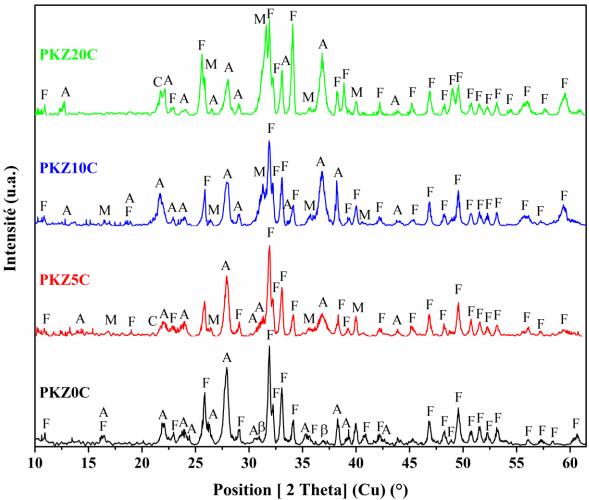


Figure IV.4: Les spectres DRX des mélanges calcinés à 1000° C avec différents taux de ZnO: A : Anorthite, F: Fluorapatite, C: cristobalite, M: Mullite, β : β -TCP, G: Gahnite, w: Willemite.

Comme on a déjà expliqué dans la partie précédente, la réaction de l'un des produits de la transformation thermique de la kaolinite, notamment la métakaolinite (transformation qui déroule entre 450 °C et 600°C) [1,2] ou la mullite (transformation de métakaolinite entre 900°C et 1000°C) [2] avec l'un des précurseurs de l'oxyde de calcium préexistés dans la matière première (dolomite, carbonate de calcium...) engendre la précipitation de l'anorthite. En plus, les intensités des pics de l'anorthite deviennent plus en plus faibles lorsque la teneur du ZnO augmente dans les mélanges. Dans l'autre côté, les pics qui correspondent à la gahnite et à la cristobalite deviennent plus en plus intenses. Cette variation des intensités des pics de l'anorthite

et du gahnite est expliqué par le fait que le kaolin (ou plutôt les produits de la transformation thermique du kaolin) est la source unique de l'alumine nécessaire pour former ces deux phases, et par conséquent l'augmentation de la teneur du ZnO dans les mélanges entraine un besoin d'une quantité supplémentaire d'alumine pour stabiliser le ZnO libre en formant le spinelle, donc la diminution de la quantité d'anorthite formée.

En revenant aux littératures, on trouve que l'énergie libre de Gibbs du gahnite (-33.75 KJ mol⁻¹)[3] est plus grande que celle du willemite (-27.23 KJ .mol⁻¹)[4], ce qui signifiait que la formation de willemite est plus favorable énergétiquement et thermodynamiquement. SHIH et al. [5] ont préparé des mélanges Kaolin-ZnO et mullite-ZnO dont le rapport Al/Zn=2, et ils ont rapporté la formation des deux phases simultanément à 850°C [5].

Cependant, Vorob'eva et al. [6] ont étudié la réactivité de ZnO avec la chamotte réfractaire. Ils ont trouvé que la phase initialement formée avec la teneur la plus faible en ZnO est la gahnite, et lorsque les mélanges deviennent plus riches en ZnO, la willemite commence à se précipiter [6], ce qui est en bonne corrélation avec les résultats obtenus dans ce travail. La contradiction entre les résultats obtenus dans ce travail et les énergies libres de formations dans la théorie peut être due à deux raisons : la première c'est que les énergies dans la thermodynamique sont calculées par rapport aux phases pures et simples, comme dans le cas de l'énergie libre de Gibbs pour la formation de gahnite qui est calculée par rapport à l'alumine (α), bien que dans notre cas l'alumine est incorporée dans le réseau de Kaolin. La deuxième raison peut être les composants du mélange réactif qui peuvent jouer le rôle des inhibiteurs pour la formation d'une phase et des amorceurs pour la formation d'une autre.

En outre, les phases formées dépendent aussi de la quantité de matière des éléments constitutifs de ces phases dans le mélange réactionnel. Autrement, pour la formation de gahlinite stœchiométrique, il faut que le rapport molaire Al : Zn soit 2 : 1. Dans notre cas, si on convertit la masse du kaolin et du ZnO en mol, on trouve que le rapport molaire entre la totalité de quantité de matière d'aluminium Al et la totalité de quantité de matière de zinc (Al : Zn) pour les mélanges PKZ5C, PKZ10C et PKZ20C est (6.5 :1), (3 : 1) et (1.36 : 1) respectivement. Par conséquent, le mélange PKZ20C présente une déficience en alumine par rapport au ZnO, sans tenir en compte que l'alumine est divisée entre l'anorthite et la gahnite, ce qui rendait la situation plus claire. À cause de la déficience d'alumine, une partie de l'excès de ZnO réagit avec la cristobalite formée de la décomposition de métakaolinite (équation 15 et 16) d'une part, et la cristobalite produite

suite à la formation de gahnite suite à la réaction de mullite et de ZnO (équation 16 et 17) d'autre part pour former la willemite.

$$3Al_2Si_2O_7 \rightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2$$
 (15)

métakaolinite mullite cristobalite

 $3Al_2O_3.2SiO_2 + 3ZnO \rightarrow 3ZnAl_2O_4 + 2SiO_2$ (16)

mullite gahnite cristobalite

 $SiO_2 + 2ZnO \rightarrow Zn_2SiO_4$ (17)

cristobalite willemite

Il convient de déclarer qu'il y a une partie de ZnO reste libre (sans réaction) dans les mélanges PKZ10C et PKZ20C, dont le taux de ZnO est élevé dans les mélanges de départ.

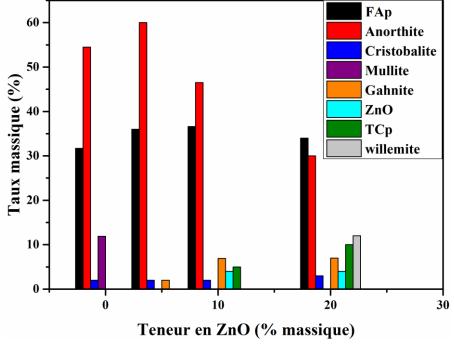


Figure IV.5 : Composition minéralogique des poudres calcinées en fonction de la teneur massique en ZnO.

En utilisant la formule 18 [7], on peut faire une étude semi quantitative pour calculer approximativement la composition massique de chaque mélange après calcination :

$$\omega_{j} = \frac{I_{j}/RIR_{j}}{\sum_{i=0}^{n} I_{k}^{i}/RIR_{i}}$$
 (18) [7].

Où ω j est la fraction massique de la phase j, I_j est l'intensité du pic caractéristique de la phase j et RIR_j est la valeur RIR de la phase j [7].

Les résultats sont représentés sous forme des barres dans la figure IV.5. À partir de cette figure, il est évident que les mélanges PKZ0C et PKZ5C sont les plus riches en Anorthite avec 54.5% et 60% massique respectivement.

PKZ5C et PKZ10C sont les mélanges qui contiennent le taux le plus élevé de FAp avec 36.5% massique. Une quantité de 2% massique de gahnite se précipite suite à l'ajout de 5% de ZnO, et le pourcentage de cette phase augmente et stabilise autour de 7% massique pour les mélanges PKZ10C et PKZ20C. Ces deux derniers mélanges (qui sont riches en ZnO) contient une petite quantité de ZnO entre 4 % et 5%. En outre, la willemite est présente dans le mélange PKZ20C avec 12.1%. Tous les mélanges contiennent le même pourcentage de cristobalite entre 2% et 3%.

2.5. Analyse FTIR des poudres calcinée à 1000 °C :

La figure IV.6 montre les spectres d'infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission des mélanges PKZ0C, PKZ5C, PKZ10C et PKZ20C entre 400 cm⁻¹ et 2500 cm⁻¹.

Bien qu'il y ait une différence entre les températures de calcination (1100°C) des mélanges phosphate/kaolin (étudié dans la partie précédente) et la température de calcination (1000°C) des mélanges kaolin/phosphate/ZnO de 100°C, les mélanges PKZOC et P54 KC présentent pratiquement les mêmes bands d'absorption dans le spectre infrarouge. En effet, les bands centrées à 673 cm⁻¹, 687 cm⁻¹, 734 cm⁻¹ et à 757 cm⁻¹, 939 cm⁻¹, 965 cm⁻¹, 1099 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, qui sont attribuées à la formation d'anorthite, sont présentes dans le spectre infrarouge du mélange PKZOC [8–12]. D'autre part, les bands localisées à 543 cm⁻¹, 573 cm⁻¹, 606 cm⁻¹, 1048 cm⁻¹,1099 cm⁻¹, 473 cm⁻¹ représentant les modes de vibrations du groupement phosphate (PO₄-³), sont présentes ce qui confirme la présence de FAP [8,9,13]. La décarbonatation des mélanges suite au traitement thermique à 1000 °C est prouvée car le spectre infrarouge du mélange PKZOC est exempt des bandes du carbonate qui sont initialement apparues dans le spectre initial infrarouge du phosphate naturel.

Lorsque le taux de ZnO augmente dans les mélanges calcinés, on peut voir des petits changements de point de vue intensités des pics, apparition des bandes et disparition d'autres.

En premier lieu, avec l'augmentation de la teneur en ZnO dans les mélanges, l'intensité d'absorption des pics situés à 939 cm⁻¹, 965 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹ marquent une diminution importante ainsi que la disparution des pics situé à 543 cm⁻¹, 734 cm⁻¹ et à 757 cm⁻¹, ce qui est en bonne corrélation avec les résultats DRX et confirme la décomposition de l'anorthite (figure IV.4 et figure IV.5) [9].

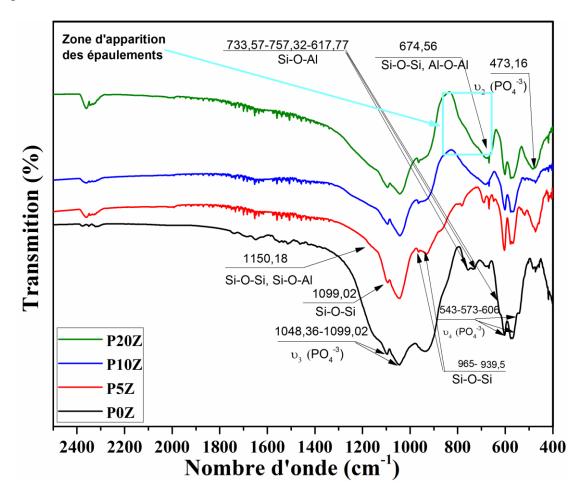


Figure IV.6: Spectres FTIR des poudres calcinées en fonction de la teneur massique en ZnO.

La zone de vibration en mode v_3 des groupements de phosphate dans la plage entre 1000 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹ marque une diminution de l'intensité des pics d'absorption ce qui signifie qu'il y a une décomposition de FAp. Dans l'autre côté, l'apparition d'au moins deux épaulements dans la zone entre 677 cm⁻¹ et 814 cm⁻¹ (la zone indiquée par un carré bleu dans la figure IV.6) est due au chevauchement et superposition des bandes qui correspondent aux phases nouvellement formées, notamment la cristobalite (798 cm⁻¹) [14,15], la gahnite (680 cm⁻¹)[16] la willemite (780 cm⁻¹) [17]. Il convient de dire que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ne peut pas nous donner une information exacte sur l'existence de la willemite et de la gahnite dans nos mélanges, car les bandes caractéristiques des modes de vibration dans les réseaux de ces deux

phases sont superposées avec celles des aluminosilicates de calcium et des phosphates de calcium. En effet, d'après la littérature [16], le spinelle a deux bandes principales à 565-570 cm⁻¹ et à 675-680 cm⁻¹ [16,18]. En outre, les bandes de vibration des liaisons Si-O-Zn dans le réseau de willemite sont situées dans la fourchette 905 cm⁻¹-992 cm⁻¹ ainsi que le pic à 863 cm⁻¹, bien que les bandes de vibration des liaisons Zn-O-Zn dans le même réseau existent à 577 cm⁻¹, 595 cm⁻¹, 620 cm⁻¹ et 780 cm⁻¹ [17,19,20].

3. Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés :

3.1. Mise en forme et frittage des poudres (élaboration des pastilles) :

Les poudres ont été pressées à froid et uniaxialement, dans une matrice en acier, à l'aide d'une presse hydraulique manuelle, sous une pression de 75 MPa, appliquée pendant 5 min, afin d'avoir des échantillons de forme cylindrique, dont les dimensions typiques étaient 13 mm de diamètre, et de 4 à 6 mm d'épaisseur. Pour rendre ces échantillons plus denses, ils ont été frittés dans un four à moufle, où ils sont maintenus pendant 2h à la température de frittage (1100 °C, 1125 °C, 1150 °C et 1175 °C). La vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ a été choisie pendant les régimes de traitement thermique. Après le frittage, les échantillons ont été laissés refroidir à l'intérieur du four.

3.2. Analyse DRX des échantillons après frittage :

Les figure IV.7 et figure IV.8 présentent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons frittés à 1150 °C et à 1175 °C respectivement. D'après ces spectres de diffraction, les échantillons préparés à partir du mélange dont la composition est exempte de ZnO ne contiennent que trois phases principales, à savoir l'anorthite, le β-TCP et le fluorapatite.

L'intensité du pic 100 % du β -TCP devient légèrement plus forte lorsque la température passe de 1150 °C à 1175 °C, bien que les pics correspondent à la Fluorapatite tend vers la disparition, ce qui confirme l'amélioration de la cristallisation du β -TCP suite à la décomposition de fluorapatite sous l'effet de l'augmentation de température de frittage. L'anorthite n'enregistre pas un changement remarquable avec ce changement de température.

La phase spinelle entre le ZnO et Al₂O₃ (gahnite) qui était présente dans les mélanges calcinés avec 5% et 10 % de ZnO (PKZ5C et PKZ10C dans la figure IV.5) est toujours présente dans les échantillons frittés à partir de ces mélanges sauf que ses pics de diffraction deviennent plus

intenses avec la température de frittage (à 1175 °C ses pics sont 2 fois plus intenses que celle du spinelle formé après calcination).

Si on augmente la teneur en ZnO dans le mélange jusqu'à 10 %, on constate une augmentation de l'intensité de gahnite avec la précipitation des traces de willemite qui était absente dans le mélange à 10 % de ZnO calcinée PKZ10C.

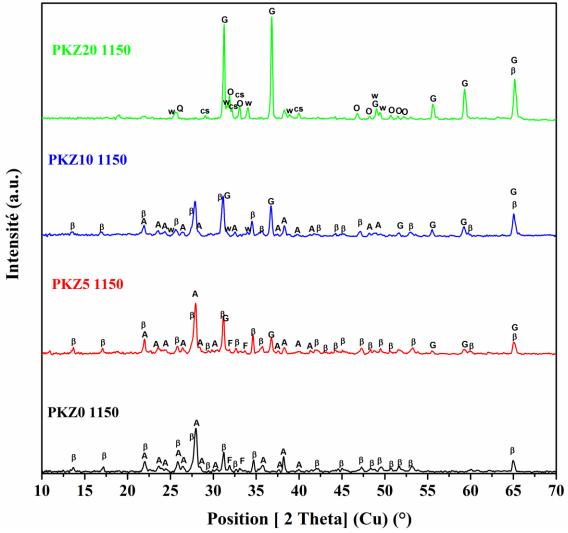


Figure IV.7: Spectres DRX des échantillons frittés à 1150°C : A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, G : gahnite, w : willemite, cs : silicates de calcium et O : oxyapatite.

À l'exception des échantillons élaborés à partir de PKZ20C riche en ZnO qui ont marqué un changement radical dans la composition minéralogique, tous les autres échantillons contiennent toujours l'anorthite et le β -TCP, par contre l'anorthite est totalement disparue bien que la quantité de β -TCP est diminuée brusquement dans les échantillons avec la teneur élevée du ZnO. Au même temps, des nouveaux pics indiquant la formation d'oxyapatite sont apparue dans ces échantillons frittés à 1150°C et ils sont disparus de nouveau lorsque la température augmente à 1175°C. En plus, la précipitation des silicates de calcium et du quartz est aussi observée.

Tout d'abord, il est évident que le ZnO a accéléré la décomposition du Fap dans les échantillons élaborés à partir de PKZ5C, PKZ10C et PKZ20C et frittés à 1100°C par rapport à ceux élaborés à partir de mélange PKZ0C et frittés à la même température. Le ZnO est connu par son effet de diminuer de la viscosité de la phase vitreuse[12], ce qui facilite mieux la diffusion au sein de la céramique frittée, et par conséquent la décomposition des phases et la précipitation des autres phases. En revanche, une étude précédente [21], qui était faite sur des mélanges ZnO/Hap animal (l'os de bovin), où les auteurs rapportèrent la stabilité de l'HAp et de ZnO jusqu'à 1300°C sans aucune réaction entre les deux phases [21].

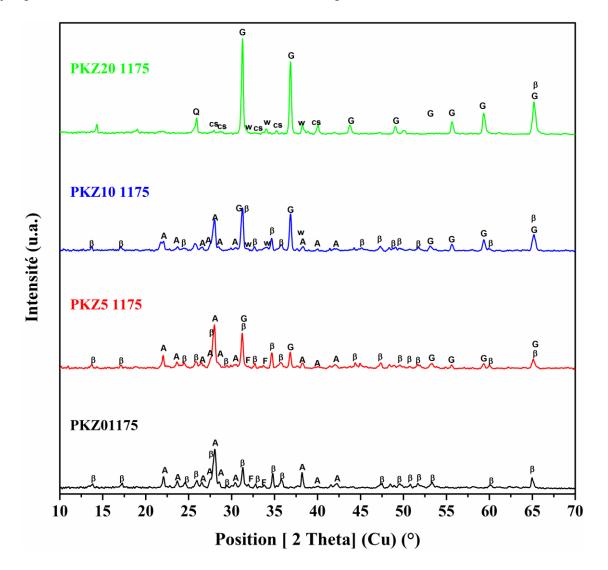


Figure IV.8: Spectres DRX des échantillons frittés à 1175°C : A : anorthite, F : fluorapatite, β : β -tricalcium phosphate, G : gahnite, w: willemite et cs : silicates de calcium.

Ce résultat est contradictoire avec le résultat obtenu dans notre cas, car dans notre travail toutes les phases dans les mélanges fonctionnent en bloc, où le ZnO joue le rôle d'un fondant et il accélère la décomposition de FAp amorcée par les autres phases.

La décomposition d'anorthite est liée directement à la précipitation de gahnite et de willemite. En effet, Escardino et ses collègues [22] ont étudié la vitrification du verre dans le système SiO₂ –Al₂O₃–ZnO–CaO (presque 15% massique de ZnO) dans l'intervalle entre 850°C et 1250°C, et ils ont trouvé que l'anorthite était la première phase formée, puis avec l'augmentation de la température jusqu'à 1000 °C, ils ont constaté qu'il y a la formation de gahnite d'une manière exponentielle simultanément avec le début de décomposition de l'anorthite. Ils ont rapporté aussi que l'anorthite à une température au-delà de 1000°C devient un précurseur pour la formation et la cristallisation de gahnite [22]. Cette étude a abouti à des résultats similaires à ceux obtenus dans le présent travail. C'est pour cela l'ajout de 20% de ZnO avec le traitement thermique à 1150 °C et 1175°C provoque la disparition totale de l'anorthite. Donc, la décomposition de l'anorthite engendre, l'amélioration de la cristallisation de la gahnite, et par conséquent la libération d'un excès de SiO₂ et de CaO (voir équation 19).

$$CaAl_2Si_2O_8 + ZnO \rightarrow ZnAl_2O_4 + 2SiO_2 + CaO$$
 (19)
Anorthite gahnite

Une partie de SiO₂ cristallise sous forme de quartz qui en accord avec la fiche JCPDS PDF# 98-016-2612. En outre, le reste de SiO₂ réagit avec CaO pour produire les silicates de calcium Ca₃(SiO₄)O et Ca₂(SiO₄) qui sont en accord avec les fiches JCPDS PDF# 98-016-2744 et PDF# 01-087-1259 respectivement (équation 20 et 21).

$$3CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_3(SiO_4)O$$
 (20)
 $2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2(SiO_4)$ (21)

La formation d'oxyapatite à 1150 °C est due à la réaction de β-TCP avec CaO (équation 22), puis avec l'augmentation de la température la réaction inverse est mise en place.

$$3Ca_3(PO_4)_2 + CaO \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6O$$
 (22)
 β -TCP oxyapatite

3.3. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés :

La figure IV.9 illustre la variation de la porosité ouverte en fonction de la teneur en ZnO dans les mélanges initiaux, où chaque courbe représente une des températures de frittage entre 1100°C et 1175°C. D'après cette figure, on voit bien que toutes les courbes de la

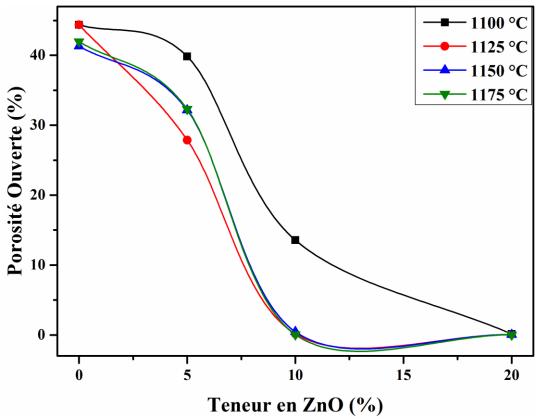


Figure IV.9 : Variation de la porosité ouverte des échantillons frittés en fonction de la teneur de ZnO dans les mélanges.

variation de la porosité ont la même allure. Cependant, le frittage à 1100°C (la plus faible température de frittage dans cette étude) marque la vitesse de variation la plus faible, bien que le frittage à 1125°C marque la vitesse d'élimination de la porosité ouverte la plus forte, mais cette dernière est très proche à celles résultent du frittage des échantillons à 1150°C et à 1175°C. En effet, la porosité ouverte atteint la valeur nulle pour les échantillons à 10 % de ZnO et frittés entre 1125°C et 1175°C, alors que la porosité ouverte des échantillons frittés à 1100°C n'atteint le seuil de 0% qu'après l'ajout du double de cette teneur en ZnO (20% massique). D'autres termes, on constate qu'il y a plusieurs intervalles selon la vitesse d'élimination de la porosité ouverte, à savoir : si la teneur de ZnO est dans l'intervalle entre 0% et 5% la vitesse est relativement faible et elle augmente avec la température de frittage. Lorsque la teneur en ZnO appartient à l'intervalle de 5% à 10%, la vitesse devient plus importante. Dans le dernier intervalle, la pente de la variation de la porosité ouverte diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à quelle s'annule à 1125°C et elle reste presque invariable au-delà de cette température. Ce résultat confirme l'effet complémentaire de la teneur de ZnO ajouté et la température de frittage sur la porosité ouverte. Ce résultat est attendu car la décomposition d'anorthite en présence de ZnO est remarquée dans les spectres DRX des échantillons frittés dans ce travail, ce qui participe probablement à la formation d'une phase vitreuse dont la température de fusion est faible. Cette phase augmente avec le ZnO et par conséquent réduit la porosité ouverte.

Pour voir si l'ajout de ZnO a le même effet sur le corps des céramiques frittées, la variation de la densité effective (sans porosité ouverte) des échantillons frittés à différentes températures en fonction de la teneur en ZnO dans les mélanges initiaux est présentée dans la figure IV.10.

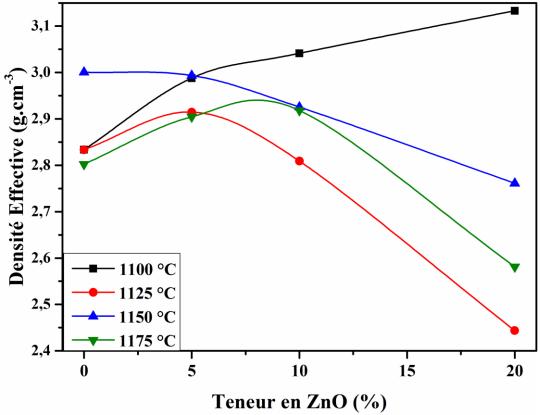


Figure IV.10 : Variation de la densité effective des échantillons frittés en fonction de la teneur de ZnO dans les mélanges.

Les échantillons frittés à 1100°C montrent une augmentation de la densité des échantillons avec l'augmentation du ZnO dans les poudres mères, où elle passe de 2.82 g.cm⁻³ si l'échantillon est exempt de ZnO à 3.1 g.cm⁻³ pour l'échantillon avec 20% de ZnO. Cette allure est liée directement soit à l'élimination de la porosité fermée, soit à l'augmentation de pourcentage massique des phases qui ont une densité importante comme la gahnite (densité de 4.6 g.cm⁻³)[23] et la willemite (4.26 g.cm⁻³) [24] qui est synchronisée avec la disparition des phases moins dense, c'est le cas de FAp (3.19 g.cm⁻³), β-TCP (3.12 g.cm⁻³) et l'anorthite (2.74 g.cm⁻³). Avec l'ajout de 5% de ZnO ou plus aux mélanges, les densités effectives enregistrées pour les échantillons frittés à des températures supérieures à 1100°C sont inférieures

à celles enregistrées pour les échantillons frittés à 1100°C à partir des mêmes mélanges, bien qu'ils contiennent plus des phases denses et une porosité ouverte quasi nulle. La cause probable de cette réduction de la densité effective avec l'augmentation de la teneur en ZnO et température de frittage est la formation de la phase vitreuse dont sa fraction massique augmente lorsque la température de frittage et la teneur en ZnO croissent. En effet, la phase vitreuse a deux effets contradictoires, d'un côté elle participe dans l'élimination de la porosité ce qui apparait claire dans la figure IV.9 qui représente la variation de la porosité ouverte en fonction de la teneur en ZnO, mais d'un autre coté la phase vitreuse a une densité faible (estimé à 2.5 g.cm⁻³ [25]). En plus, la précipitation du quartz (densité de l'ordre de 2.4 g.cm⁻³) peut être l'une des raisons majeures de cette chute de densité. Une autre explication probable réside dans le fait que la viscosité de la phase vitreuse augmente avec l'augmentation importante du taux de CaO dissout dans la phase liquide [12,26], qui vient de la décomposition d'anorthite. Par conséquent une partie de la porosité fermée ne s'élimine pas (la viscosité élevée de la phase vitreuse ne la permet pas de combler tous les pores) et se gonfle sous l'effet de l'expansion des gaz empoisonnés à l'intérieur de ces pores fermés avec la température.

Pour confirmer si l'une des hypothèses proposées est vraie, on doit procéder par la mesure de retrait linéaire des échantillons à différentes teneurs de ZnO en fonction de la température de

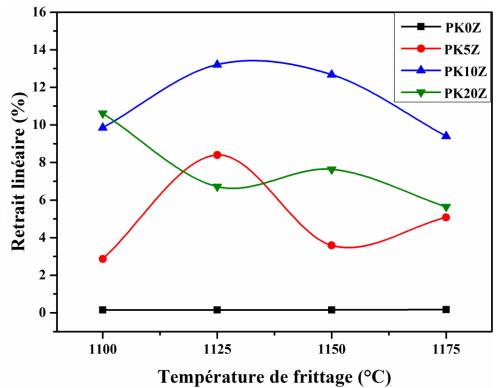


Figure IV.11 : Variation de retrait linéaire des échantillons frittés en fonction de la teneur de ZnO dans les mélanges.

frittage (figure IV.11), et les observations MEB des surfaces de fractures de différents échantillons pour voir réellement la morphologie et la porosité fermée.

D'après les courbes de la figure IV.11, le retrait linéaire des mélanges avec 0% de ZnO est autours de 0% que ce soit la température de frittage ce qui reflète la mauvaise densification. La densification des mélanges avec l'ajout de ZnO est améliorée. En plus, les échantillons avec 10% de ZnO présentent le taux de densification le plus important par rapport aux autres échantillons ce qui signifie que 10% de ZnO est le taux optimal à ajouter si on cherche une densification maximale. Néanmoins, pour les échantillons avec 5% et 10% de ZnO, le retrait linéaire croit avec la croissance de la température de frittage jusqu'à 1125°C, puis il diminue avec l'augmentation de la température de 1125 °C à 1175°C. Dans le cas des échantillons avec 20% de ZnO, entre 1100°C et 1175°C, on constate une diminution de taux de densification de ces échantillons.

La diminution du retrait linéaire enregistrait pour les échantillons avec 10 et 20% du ZnO signifie qu'il y a un gonflement de ces échantillons. Ce gonflement traduit la diminution de la densité effective des échantillons avec l'ajout du ZnO.

3.4. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB:

Les observations MEB présentées dans la figure IV.12, la figure IV.13 et la figure IV.14 explique plus la situation, où elles montrent le changement de la morphologie et la dispersion des pores aux cœurs des échantillons contenant 10% de ZnO, fritté à 1100 °C, 1125 °C et 1175 °C, respectivement.

L'échantillon fritté à 1100°C présente un taux de porosité élevé avec des pores larges irréguliers et inteconnectés. Avec l'augmentation de la température le taux de porosité diminue et les pores deviennent isolés et de forme plus régulière et tend vers la forme sphérique, mais il convient de dire qu'il n'y a pas une grande différence entre les fritté a 1125°C et à 1175 °C. La différence peut être enregistrée par la mesure de retrait linéaire est due à la formation de la phase vitreuse qui apparait clairement dans les micrographies avec le plus grand grossissement.

Les micrographies MEB de l'échantillon fritté à 1125 °C dont la composition de sa poudre initiale contient 5% de ZnO qui a montré la meilleure densification parmi les échantillons qui contiennent la même fraction de ZnO sont présentées dans la figure IV.15. Il est clair que le taux de la porosité fermée est très élevé et les pores sont de petite taille, et les petits grains sous forme allongée et sous forme des cuboïdes sont incrustés dans une matrice d'une phase liquide.

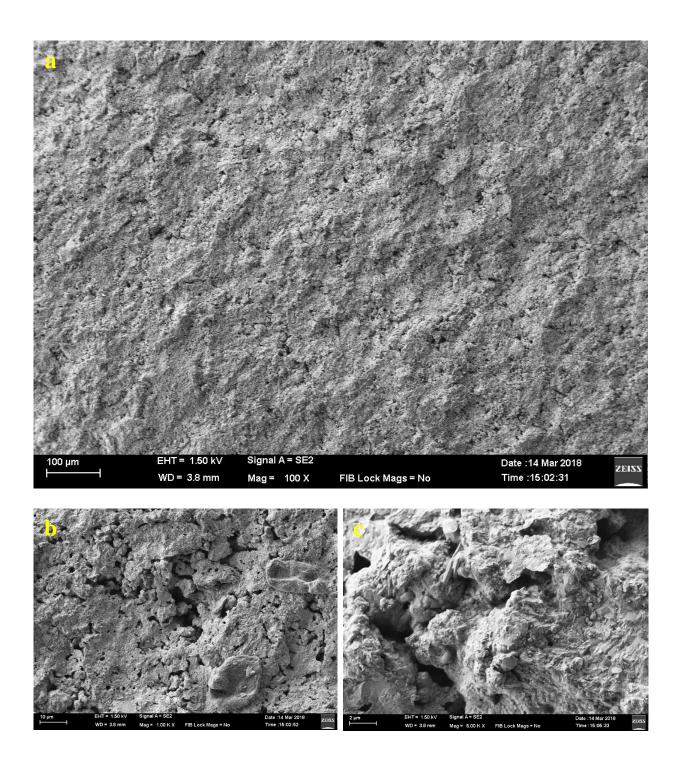


Figure IV.12 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1100 °C, avec différents grossissements **a**)- grossissement X100, **b**) grossissement X1000 et **c**)- grossissement X5000.

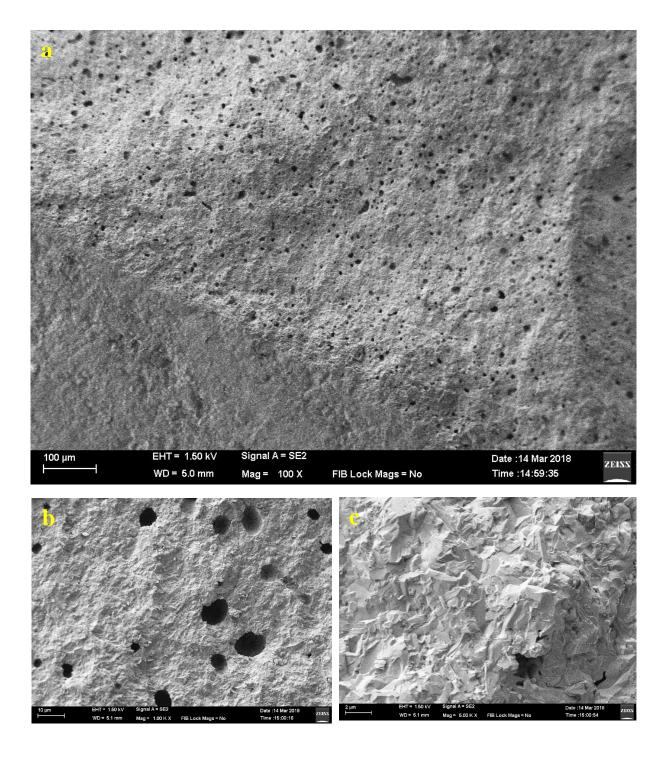


Figure IV.13 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1125 °C, avec différents grossissements **a**)- grossissement X100, **b**) grossissement X1000 et **c**)- grossissement X5000.

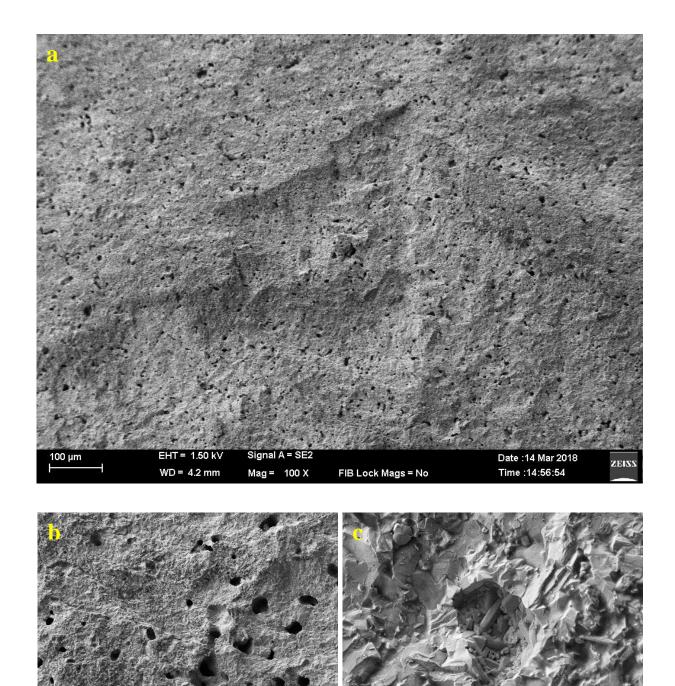


Figure IV.14: Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1175 °C, avec différents grossissements **a**)- grossissement X100, **b**) grossissement X1000 et **c**)- grossissement X5000.

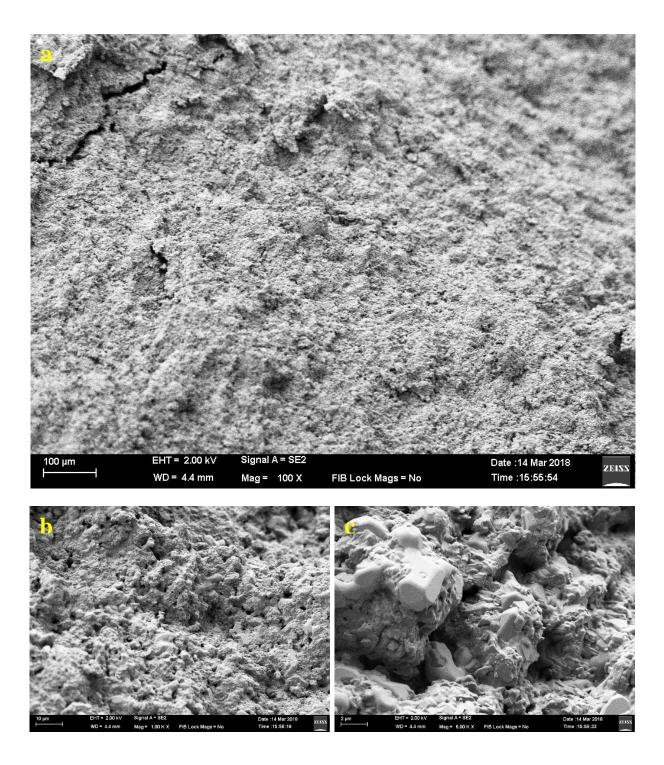


Figure IV.15 : Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 5 % massique du ZnO, fritté à 1125 °C, avec différents grossissements **a**)- grossissement X100, **b**) grossissement X1000 et **c**)- grossissement X5000.

La figure IV.16 Montre les observations MEB de l'échantillon qui contient 20% de ZnO fritté à 1150 °C.

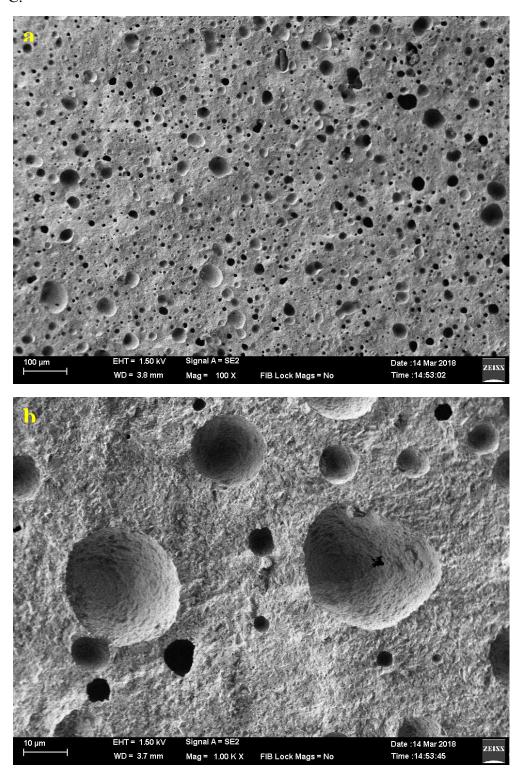


Figure IV.16: Observations au MEB de la surface fracturée de l'échantillon qui contient 20% massique du ZnO, fritté à 1150 °C, avec deux grossissements **a**)- grossissement X100, **b**) grossissement X1000.

Ces micrographies montrent la formation des pores isolés, de taille très grande et de forme quasi sphérique, ce qui signifie qu'il y a un gonflement des pores à cause de l'expansion des gaz emprisonnés à l'intérieur de ces pores. A partir des précédentes observations de MEB, la phase vitreuse est présente dans ces échantillons, et sa teneur augmente avec la température et la teneur en ZnO. La porosité fermée résiduelle observée et son évolution avec la température et avec le taux de ZnO montrent que la porosité fermée résiduelle, ainsi que la phase vitreuse et sa viscosité sont les principales raisons qui ont le direct impacte sur la densification et la densité effective des échantillons frittés. Bahşi et al. [27] ont rapporté que la gahnite inhibe le frittage, et empêche le grossissement des grains (par l'ancrage des joints des grains) si la température n'est pas suffisamment élevée (inférieur à 1200 °C). C'est probablement l'explication de la taille des grains qui reste invariable malgré l'augmentation de la température, ainsi que la densification faible des échantillons avec la teneur élevée en ZnO.

3.5. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés :

La micro-dureté des échantillons élaborés à partir des mélanges qui contient 10% et 20% du ZnO en fonction de la température de frittage est illustrée dans la figure IV.17 Pour les échantillons élaborés à partir de PKZ10C on distingue une amélioration importante où elle passe de 2.69 GPa à 5.138 GPa lorsque la température augmente à partir de 1100 °C de 25 °C. Ce saut de dureté est lié de plus à l'élimination de la porosité ouverte qui passe de 13 % à 0.3%, ainsi que l'amélioration de la cristallisation de la phase spinelle (ZnAl₂O₄) qui est connue par leur dureté importante de l'ordre de 8.5 à l'échelle de Mohs (soit 18 GPa) [28]. Entre 1125°C et 1175°C, la dureté continue sa croissance, mais cette fois-ci elle croit légèrement pour atteindre 5.321 GPa, ce qui revient à la continuité de la croissance du taux de la gahnite dans ces échantillons avec la température. Concernant les échantillons élaborés à partir de mélange PKZ20C, on enregistre une valeur maximale de la dureté de 5.97 GPa pour l'échantillon fritté à 1100°C, puis on constate une diminution de la dureté avec l'augmentation de la température de frittage pour atteindre 5.148 GPa à 1175°C, qui est comparable à celle obtenue pour l'échantillon à 10% de ZnO fritté à la même température. La valeur maximale de la dureté pour l'échantillon avec 20% du ZnO et fritté à 1100 °C est due à la teneur maximale de gahnite et la porosité ouverte nulle enregistrées pour cet échantillon. La décroissance de la dureté avec la température est le résultat de l'augmentation de la teneur de la phase vitreuse dans le mélange avec la température en présence de cette teneur élevée du ZnO.

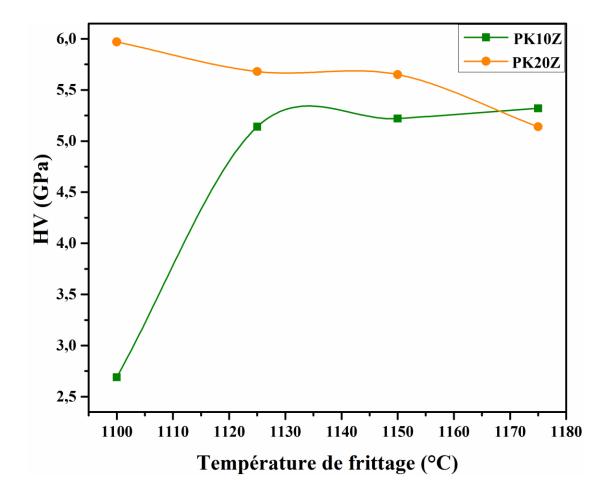


Figure IV.17 : Micro-dureté HV des échantillons qui contiennent 10% et 20 % massique du ZnO, en fonction de la température du frittage.

Conclusion:

Dans cette deuxième partie du travail, on a étudié l'éffet de l'ajout du ZnO sur le mélange P54K (étudié dans la partie précédente).

La distribution granulométrique des poudres avec différentes fractions massiques de ZnO traitées à 1000°C montre qu'à l'exception des poudres PK0ZC et PK5ZC, les deux autres poudres avec le taux de ZnO le plus élevé (PK10ZC et PK20ZC) ont une distribution granulométrique bimodale à cause de l'agglomération qui est due à la teneur élevée du ZnO. Bien que, toutes les poudres ont pratiquement le même diamètre médian.

Les spectres DRX des poudres calcinées montrent qu'au plus de l'anorthite, le Flourapatite et la cristobalite détectés dans le cas du mélange P54KC (étudiée dans la partie précédente), il y a des nouvelles phases détectées à 1000 °C (qui relativement basse), à savoir la willemite, la gahnite et le β-TCP. En plus, l'intensité des pics correspond à l'anorthite diminue et l'intensité des pics de gahnite augmente avec l'augmentation de la teneur en ZnO, ce qui reflètent l'instabilité thermique de l'anorthite avec l'augmentation de la quantité du ZnO.

L'analyse FT-IR effectuée sur les poudres traitées thermiquement confirme la décomposition d'anorthite. Néanmoins, le chevauchement des bandes de vibrations des liaisons dans les structures des phosphates de calcium, d'anorthite et de cristobalite avec celles de gahnite et de willemite rend le FT-IR une technique inefficace dans notre cas pour confirmer la précipitation de ces deux dernières phases.

L'analyse DRX effectuée sur les échantillons avec différentes teneurs en ZnO frittés à 1150°C et 1175°C révèle la transformation de la majorité de FAp en β-TCP, et la continuité de décomposition d'anorthite jusqu'à leur disparition au sein du mélange avec 20% de ZnO.

La combinaison entre les mesures de la porosité ouverte, la densité effective, le retrait linéaire et les observations morphologiques avec MEB nous aider à conclure que malgré la formation de la phase vitreuse (dont la viscosité est élevée) qui a joué le rôle principale dans l'élimination de la porosité ouverte, les observations MEB révèlent un taux élevé de porosité fermée qui explique la diminution de la densité effective et le gonflement des échantillons à cause de l'expansion des gaz emprisonnés à l'intérieur des pores fermés.

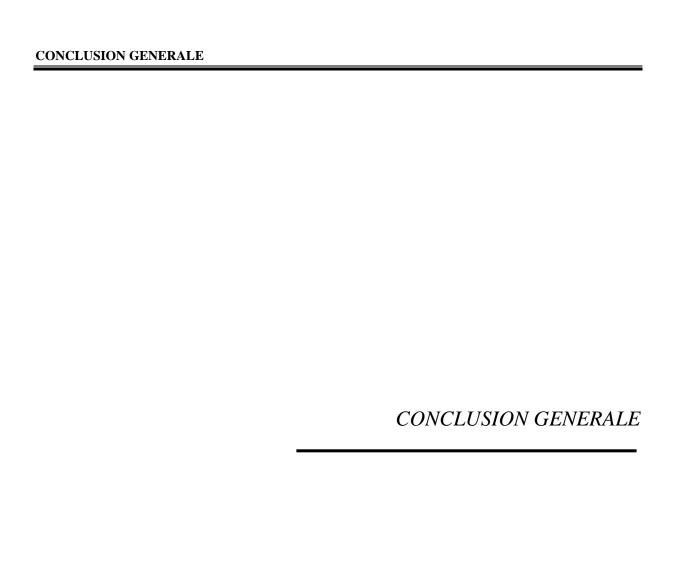
Les céramiques élaborées avec 10 et 20% de ZnO et frittées entre 1125 °C et 1175°C ont une micro-dureté entre 5 et 6 GPa. Ces valeurs sont presque 3 fois supérieures à la micro-dureté de β-TCP.

Référence:

- [1] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, A. Leriche, Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 126 (2016) 1045–1057. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5655-8.
- [2] Traore, K., & Blanchart, P. Structural transformation of a kaolinite and calcite mixture to gehlenite and anorthite. Journal of materials research, 18(2) (2003) 475-481. https://doi.org/10.1-557/JMR.2003.0060.
- [3] K.T. Jacob, Gibbs Free Energies of Formation of ZnAl₂O₄ and ZnCr₂O₄, Thermochimica Acta, 15(1), 79-87. https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)80094-9.
- [4] I. Isomäki, Thermodynamic assessment of ZnO-SiO₂ system, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. (2018) 9. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64832-0.
- [5] K. Shih, Y. Tang, Incorporating Simulated Zinc Ash by Kaolinite- and Sludge-based Ceramics: Phase Transformation and Product Leachability, Chinese Journal of Chemical Engineering . 20 (2012) 411–416. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60147-X.
- [6] K.V. Vorob'eva, I.L. Shchetnikova, M.G. Tretnikova, Reaction between zinc oxide and chamotte refractories, Refractories. 12 (1971) 447–450. https://doi.org/10.1007/BF012830-64.
- [7] Y. Tian, X. Pan, H. Yu, G. Tu, Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction, Journal of Alloys and Compounds. 670 (2016) 96–104. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059.
- [8] S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, P.A.A.P. Marques, M.C. Ferro, M.H.V. Fernandes, R.N. Correia, The fluorapatite–anorthite system in biomedicine, Biomaterials. 24 (2003) 1317–1331. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00468-4.
- [9] B. Samuneva, Y. Ivanova, P. Djambaski, S. Stefanova, Y. Dimitriev, M. Dimitrova-Lukacs, Phase Formation in Gels of the Apatite-Anorthite System, Journal of Sol-Gel Science and Technology. (1998) 5. https://doi.org/10.1023/A:1008647404796.
- [10] G. Yilmaz, Structural characterization of glass–ceramics made from fly ash containing SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–CaO and analysis by FT-IR–XRD–SEM methods, Journal of Molecular Structure. 1019 (2012) 37–42. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.028.

- [11] P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, Journal of Molecular Structure. 734 (2005) 99–105. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.09.009.
- [12] E. Montoya-Quesada, M.A. Villaquirán-Caicedo, R. Mejía de Gutiérrez, J. Muñoz-Saldaña, Effect of ZnO content on the physical, mechanical and chemical properties of glass-ceramics in the CaO–SiO₂–Al₂O₃ system, Ceramics International. 46 (2020) 4322–4328. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.154.
- [13] P. Ducheyne, K. Healy, D. Hutmacher, D. Grainger, C. Kirkpatrick, Comprehensive Biomaterials, First ed., Six-Volume Set, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.
- [14] C. Tang, J. Zhu, Z. Li, R. Zhu, Q. Zhou, J. Wei, H. He, Q. Tao, Surface chemistry and reactivity of SiO2 polymorphs: A comparative study on α-quartz and α-cristobalite, Applied Surface Science. 355 (2015) 1161–1167. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.214.
- [15] Z. Qiao, Q. Liu, S. Zhang, Y. Wu, The mineralogical characteristics between opaline silica in bentonite and α-cristobalite, Solid State Sciences. 96 (2019) 105948. https://doi.org/10.10-16/j.solidstatesciences.2019.105948.
- [16] A.R. Molla, A.M. Rodrigues, S.P. Singh, R.F. Lancelotti, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, M. Reza Dousti, A.S.S. de Camargo, C.J. Magon, I.D.A. Silva, Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 100 (2017) 1963–1975. https://doi.org/10.1111/jace.14753.
- [17] M. Leśniak, J. Partyka, M. Gajek, M. Sitarz, FTIR and MAS NMR study of the zinc aluminosilicate ceramic glazes, Journal of Molecular Structure. 1171 (2018) 17–24. https://doi.org/10.101-6/j.molstruc.2018.05.101.
- [18] X.-L. Duan, D.-R. Yuan, X.-F. Cheng, H.-Q. Sun, Z.-H. Sun, X.-Q. Wang, Z.-M. Wang, D. Xu, M.-K. Lv, Microstructure and Properties of Co2+: ZnAl2O4/SiO2 Nanocomposite Glasses Prepared by Sol-Gel Method, Journal of the American Ceramic Society. 88 (2005) 399–403. https://do-i.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00053.x.
- [19] N.F. Syamimi, K. Amin Matori, W.F. Lim, S. Abdul Aziz, M.H. Mohd Zaid, Effect of Sintering Temperature on Structural and Morphological Properties of Europium (III) Oxide Doped Willemite, Journal of Spectroscopy. 2014 (2014) e328931. https://doi.org/10.1155/2014/328-931.

- [20] M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S.Hj. Abdul Aziz, H.M. Kamari, Z.A. Wahab, Y.W. Fen, I.M. Alibe, Synthesis and characterization of low cost willemite based glass—ceramic for optoelectronic applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 27 (2016) 11158—11167. https://do-i.org/10.1007/s10854-016-5234-6.
- [21] O. Gunduz, E.M. Erkan, S. Daglilar, S. Salman, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, Composites of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO, Journal of Materials Science. 43 (2008) 2536–2540. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2497-1.
- [22] A. Escardino, J.L. Amorós, A. Gozalbo, M.J. Orts, A. Moreno, Gahnite Devitrification in Ceramic Frits: Mechanism and Process Kinetics, Journal of the American Ceramic Society. 83 (2000) 2938–2944. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01664.x.
- [23] E.M. A Hamzawy, M.A. Bin Hussain, Sintered gahnite—cordierite glass-ceramic based on raw materials with different fluorine sources, Bulletin of Materials Science. 38 (2015) 1731–1736. https://doi.org/10.1007/s12034-015-1104-8.
- [24] C. Hang, M.A. Simonov, N.V. Belov, Crystal Structures Of Willemite Zn₂ SiO₄! And Its Germanium Analog Zn₂ GeO₄!, Soviet Physics Crystallography. USSR. 15 (1970) 387.
- [25] T. Matsunaga, J.K. Kim, S. Hardcastle, P.K. Rohatgi, Crystallinity and selected properties of fly ash particles, Materials Science and Engineering. A. 325 (2002) 333–343. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01466-6.
- [26] F. Güngör, Investigation of pyroplastic deformation of whitewares: Effect of crystal phases in the CaO'' based glassy matrix, Ceramics International. 44 (2018) 13360–13366. https://doi.org/1-0.1016/j.ceramint.2018.04.169.
- [27] Z.B. Bahşi, M.H. Aslan, M. Ozer, A.Y. Oral, Sintering behavior of ZnO:Al ceramics fabricated by sol-gel derived nanocrystalline powders, Crystal Research and Technology. 44 (2009) 961–966. https://doi.org/10.1002/crat.200900167.
- [28] S.-M. Lee, S.-K. Kim, J.W. Yoo, H.-T. Kim, Crystallization behavior and mechanical properties of porcelain bodies containing zinc oxide additions, Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005) 1829–1834. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.009.



Conclusion Générale:

Dans ce travail nous avons réussi à synthétiser des céramiques biphasique β -TCP-Anorthite (avec des traces d'autres phases secondaires) en procédant par la réaction à l'état solide entre le kaolin et le phosphate naturel Algériens.

La combinaison entre l'analyse semi-quantitative basée sur les spectres DRX d'un côté, et les analyses morphologiques, microstructurales et mécaniques d'un autre côté confirme bien la corrélation entre le taux d'anorthite précipité et la porosité ouverte, le taux de densification et la micro-dureté des céramiques biphasiques élaborées. À son tour, le taux d'anorthite précipité est une fonction du rapport massique kaolin/phosphate naturel ainsi que les conditions des traitements thermiques, ce qui signifie qu'on peut contrôler les propriétés des céramiques biphasiques élaborées directement en contrôlant ces paramètres.

La couleur des céramiques biphasiques β-TCP-Anorthite élaborées est généralement meilleure que la couleur moyenne de l'email des dents humaines.

L'étude de l'effet du ZnO sur les mélanges Kaolin/phosphate illustre la précipitation des nouvelles phases qui ont des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, l'augmentation de la teneur massique de ces phases (gahnite et willemite) est accompagnée par la décomposition d'anorthite et du β-TCP ce qui confirme l'instabilité thermodynamique de ces dernières phases en présence des nouvelles phases formées lorsque la teneur du ZnO ajoutée dépasse certains niveaux.

Malgré la dureté élevée enregistrée sur la surface des céramiques dopées avec du ZnO et frittées à des températures relativement basses, les observations MEB prises à partir du cœur de chaque échantillon illustrent l'existence d'un taux élevé de porosité fermée, ainsi qu'une expansion remarquable des pores isolés dans les échantillons avec 10 et 20% du ZnO, ce qui explique le gonflement et la diminution de la densité.

Résumé

Dans le présent travail, la céramique biphasique à base de TCP-Anorthite a été élaborée pour la première fois par le processus de frittage à l'état solide impliquant le mélange de matériaux naturels locaux de phosphate naturel et de kaolin. Dans la première partie de ce travail, divers échantillons ont été préparés en faisant varier la teneur en kaolin de 47 à 57 % en poids. Les céramiques composites ont été frittées à l'air à différentes températures allant de 1250 °C à 1325 °C et caractérisées pour déterminer les phases formées, la densité relative, la micro-dureté Vickers et l'évolution microstructural. En général, tous les échantillons présentaient une structure hybride, composée d'anorthite et de β -TCP comme phases principales. En outre, la variation de la teneur en kaolin et de la variation de la température de frittage s'est avérée efficace sur la densification, la micro-dureté, la morphologie et la nuance de couleur des échantillons frittés.

Dans la deuxième partie, la teneur du ZnO ajouté au mélange P54K engendre un changement important de point de vue composition minéralogique, où on a constaté la formation de nouvelles phases ; la gahnite et la willémite. En plus, l'ajout d'une quantité importante de ZnO a provoqué la déstabilisation d'anorthite simultanément avec la précipitation d'une quantité supplémentaire de gahnite. Enfin, le frittage à 1150 °C des échantillons qui contient 10% massique de ZnO a engendré une dureté comparable à celles obtenues dans la première partie de la présente étude.

Mots clès: Phosphate naturel, Kaolin DD2, ZnO, β-TCP, Anorthite, frittage, micro-dureté.

ملخص

في العمل الحالي، تم إنتاج السيراميك الثنائي الطور بين طوري الأنورتيت (Anorthite) و الفوسفات ثلاثية الكالسيوم (β-ΤΟΡ) لأول من مرة بواسطة عملية التلبيد في الحالة الصلبة لعدة أمزجة من المواد الطبيعية المحلية من الفوسفات والكاولان. في الجزء الأول من هذا العمل، تم تحضير عينات مختلفة بتغيير محتوى الخلائط من الكاولان من 47 إلى 57٪. تم تلبيد السيراميك المركب في الهواء بدرجات حرارة مختلفة تتراوح بين 1250 درجة منوية إلى 1325 درجة منوية، كما قمنا بدراسة هذه العينات بهدف تحديد الأطوار المتشكلة في كل مرحلة من مراحل التحضير، الكثافة النسبية، الصلابة المجهرية فيكرز وتطور البنية المجهرية. من المنظور العام، بدى أن لجميع العينات بنية هجينة، تتألف من لأنورتيت (Anorthite) و الفوسفات ثلاثية الكالسيوم (β-ΤСР) كطورين رئيسيين . بالإضافة إلى ذلك، وجد أن التغيير من محتوى الكاولان ودرجة حرارة التلبيد أبدى تأثيرا مباشرا وفعالا على التكثيف، الصلابة المجهرية، البنية المورفولوجيا وكذلك التدرج اللوني الخاص بالعينات المعالجة حراريا.

في الجزء الثاني من العمل الحالي، أدت زيادة أحادي أكسيد الزنك (ZnO) بكميات مختلفة إلى الخليط P54K تغييراً هاماً بالنظر إلى ماهية الأطوار المتشكلة، حيث لوحظ تكون مراحل جديدة؛ الغاهنيت (Gahnite) و الوليميت (Willémite). بالإضافة إلى ذلك، سببت إضافة كمية كبيرة من ZnO إلى زعزعة استقرار الأنورتيت (Anorthite) تزامنا مع تشكل كمية إضافية من الغاهنيت (Gahnite). أخيرًا، أدى التلبيد عند 1150 درجة مئوية للعينات التي تحتوي على 10 ٪ من ZnO إلى صلابة مماثلة لتلك التي تم الحصول عليها في الجزء الأول من الدراسة الحالية.

الكلمات المقتاحية: الفوسفات الطبيعية، الكاولان 3-TCP ، ZnO ،DD2 الأنورتيت، التلبيد، الصلابة المجهرية.