

الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
العلمي والبحث العالي التعليم وزارة
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche
Scientifique



1 سطيف - عباس فرحات جامعة
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

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

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

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

Par

DJOUALLAH SAMIRA

THÈME

Influence des additions sur le frittage de
phosphate naturel

Soutenue, le :18/07/2022

Devant le jury composé de :

Président du Jury	M.HAMIDOUCHE	Prof	U.F.A Sétif -1
Directeur de thèse	H. BELHOUCHE	Prof	U. M'sila
Examineurs	F. BENALI	MCA	U.F. A Sétif -1
Examineurs	A. OUALI	Prof	U. M'sila

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisées au sein du Laboratoire Non Métallique ainsi que le laboratoire de Chimie Industrielle à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

Au moment où ils s'achèvent, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui, par leur aide directe ou indirecte, ont rendu leur réalisation possible.

A Monsieur le Pr **Belhouchet Houcine**

Merci pour avoir bien voulu accepté d'encadrer pleinement les travaux de cette thèse. Vous n'avez ménagé ni votre temps, ni vos conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Merci pour votre soutien en toutes circonstances. Merci aussi et surtout pour votre convivialité et votre façon de toujours privilégier les rapports humains

A Monsieur le Pr **Jamel BOUAZIZ, Awatif Guidar et Kamel CHAARI**

Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de votre laboratoire. Je vous remercie particulièrement pour avoir toujours répondu à mes questions

A Monsieur le Pr **Mohammed Hamidouche**

Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de votre laboratoire. Je vous remercie particulièrement pour avoir toujours répondu à mes questions.

A Monsieur le Pr **Kamel Loucif**

Je vous remercie de m'avoir accordé votre confiance. Merci pour vos précieux conseils, votre disponibilité et votre indulgence. Votre bonne humeur générale et votre amabilité ont été très appréciables. Je n'oublierai jamais votre qualité humaine doublée de votre savoir-faire et de la rigueur qui m'ont été d'un bénéfice inestimable.

A Monsieur le Pr **Mohammed Hamidouche**

Je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Soyez assuré de mon plus profond respect et de ma sincère gratitude.

A Monsieur le Professeur **Ameur Ouali**

Qu'il me soit permis de vous témoigner ma profonde gratitude d'avoir accepté d'être Examineur de ce travail.

A Monsieur le docteur **Farouk Benali**

Vous me faites le plaisir d'avoir accepté de juger mon travail. Soyez assuré de ma reconnaissance et de mon respect.

A tous les enseignants du département de Génie des matériaux et tout particulièrement Mme **Sabira Mihoubi**, **Mr Osmani Houcine**, **Mr Abdelghani Kenzour** et **Benkhelifa Ahmed**.

Je vous remercie profondément pour vos nombreux conseils scientifiques, pour votre disponibilité et votre gentillesse.

A mes chers amis aussi bien pour leurs sourires et leurs blagues au quotidien, que leur compréhension et leur soutien dans les moments difficiles...Je n'oublierai jamais...

A ma chère **Noir Bakhta**

Merci pour ton amour, ta sympathie, ton soutien...que tu n'as jamais cessé d'exprimer. Merci d'avoir compris mon silence et d'être mon refuge dans tous les moments. Que tu trouves ici une expression modeste de mon profond amour et de ma reconnaissance.

A mes chers amis **affef Mokhtari** et **Amina raghdi**

Vous m'avez guidée, accompagnée et soutenue durant ces années. Merci aussi d'être toujours à mon écoute. Je vous exprime ici mon respect et ma reconnaissance.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tous mes collègues tout particulièrement les membres du Laboratoire de Matériaux Non Métallique.

Merci pour votre amour, votre conscience et vos sacrifices durant mes années de recherche. Que vous trouvez ici l'expression de l'amour profond que je vous porte.

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

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension jamais prise en défaut.

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.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

La partie théorique

Chapitre I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Composites	3
I.1.1. Définition et type de composites	3
I.1.2. propriétés des composites	3
I.1.3. Classification des matériaux composites	4
I.1.3.1. Classification suivant la forme des constituants	4
I.1.3.2. Classification suivant la nature des constituants	5
I.2. Biomatériaux.....	6
I.2.1.Généralités	6
I.2.2.Définition des biomatériaux.....	6
I.2.3.Différents types des biomatériaux	7
I.2.3.1.Biomatériaux céramiques.....	9
I.3. Phosphates de calcium	10
I.3.1.Généralités	10
I.3.2 Apatites	13
I.4. Fluorapatite	13
I.4.1 Structure de la fluorapatite	13
I.4.2. Comportement thermique de la fluorapatite	16
I.5. Hydroxyde d'aluminium.....	17
I.5.1. Gibbsite γ -Al(OH) ₃	18

I.5.2. Boehmite	18
I.5.3. Caractérisation des hydroxydes	19
I.5.4. Calcination des alumines hydratées	20
I.5.5. Structure de l'alumine (Alpha)	22
I.5.6. Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de l'alumine	24
I.5.7. Domaines d'application	26
I.6. Aspect théorique et mécanisme de frittage	26
I.6.1. Généralité	26
I.6.2 Force motrice du frittage en phase solide	27
I.6.3. Techniques de frittage	28
I.6.4. Différents types de frittage	29
I.6.5. Nature du produit fini	34
I.7. Ajouts de frittage	35
Références	37

La partie expérimentale

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Matières premières	46
II.1.1. Phosphate naturel (PN)	46
II.1.2. Boehmite (ALOOH)	46
II.2. Préparations des mélanges par broyage planétaire à billes	46
II.2.3. Mise en forme et frittage des poudres	47
II.4. Traitement thermique	48

II.5. Techniques de caractérisation	48
II.5.1. Analyse granulométrique par laser	48
II.5.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	48
II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FT-IR).....	49
II.5.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire haute résolution de l'état solide (RMN-MASS)	50
II.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
II.5.6. Fluorescence des rayons X	52
II.5.7. Analyses thermiques	53
II.5.7.1 Analyses thermique différentielle (ATG).....	53
II.5.7.2 Analyses thermique différentielle (ATD).....	53
II.5.8 Caractérisations mécaniques	54
II.5.8.1. Micro-dureté HV	54
II.5.8.2. Module d'Young	54
II.5.8.3. Résistance à la rupture par traction indirecte (test Brésilien)	69
Références	61

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A

III.1. Influence de l'ajout de l'alumine	63
III.1.1 Analyses physico-chimiques et morphologiques des matières initiales	63
III.1.1.1. Observation morphologique du phosphate naturel	63
III.1.1.2. Analyses physico-chimiques du phosphate naturel.....	64
III.1.2 Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés	66
III.1.2.1 Préparation du mélange	66

III.1.2.1 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	69
III.1.2.3. Analyse granulométrique des poudres par granulométrie laser	70
III.1.2.4. Analyse DRX des échantillons après frittage.....	72
III.1.2.5. Analyse FT-IR des échantillons après frittage	82
III.1.2.6. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés	86
III.1.2.7. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés.....	90
III.1.2.8. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB et analyse chimique par EDS	91
Références	95

Partie B

III.2. Influence de l'ajout de ZnO	98
III.2.1 Analyses structurale de ZnO (DRX).....	98
III.2.2 Préparation et analyse des poudres	99
III.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG).....	100
III.2.4. Analyse par DRX des échantillons après frittage	101
III.2.5. Analyse par FTIR des échantillons frittés	106
III.2.6 . Analyse par RMN-MAS du solide	108
III.2.7 . Mesure de densité, porosité ouverte des échantillons frittés	110
III.2.8 . Analyse microstructurale par MEB	112
III.2.9 . Caractérisation mécanique des composites FAp-ZnO	120
III.2.9.1. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés	120
III.2.9.2. Détermination de la résistance à la rupture (Essai brésilien).....	122
III.2.9.3. Examen par ultrason	123
Références.....	125
Conclusion générale	128

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Classification des biomatériaux.....	7
Tableau I. 2 : Tableau I.2 Les différents phosphate de calcium.....	11
Tableau I.3 : propriétés chimiques et physiques de la fluorapatite.....	15
Tableau I. 4 : Rassemblement des principales caractéristiques des hydroxydes.....	19
Tableau I.5 : Principales propriétés de l'alumine.....	25
Tableau III. 1 : Analyse par fluorescence X des matériaux de départ.....	63
Tableau III. 2 : Analyses granulométriques des poudres broyées.....	71
Tableau III. 3 : Pourcentage atomique de la composition chimique de l'échantillon 30	
A fritté à 1400 C° points 1, 2 et 3.....	94
Tableau III. 1 : Pourcentage atomique de la composition chimique de l'échantillon	
PZ3 fritté à 1350 C° points 1, 2 et 3.....	120

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme de phases du système CaO - P ₂ O ₅ (C=CaO, P= P ₂ O ₅).....	11
Figure I.2 : Maille élémentaire de la fluorapatite.....	14
Figure I.3 : La structure cristalline de la boehmite.....	19
Figure I.4 : Diagramme de stabilité thermique des différentes phases d'alumine.....	22
Figure I.5.1 : Représentation du plan basal de l'alumine- α (réseau d'ions oxygène avec les ions Aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits cercles vides) et de ses directions cristallographiques principales.....	23
Figure I.5.2 : Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine α (vecteurs de base a_i) et de la maille hexagonale (vecteurs de base A_i).....	23
Figure I.6 : Structure de l'alumine- α	24
Figure I.7 : Les différents stades de densification.....	31
Figure I.8. Mécanismes de diffusion.....	31
Figure I.9. Réarrangement des particules.....	32
Figure I.10. Mécanisme de dissolution – précipitation.....	33
Figure I.11. Coalescence des grains.....	34
Figure II.1 : Mécanisme de broyage par un broyeur planétaire à billes.....	47
Figure II.2 : Schéma du principe de diffraction des RX.....	49
Figure II.3 : Spectromètre <i>FT-IR SHIMADZU IRAffinity-IS</i>	50
Figure II .4 : Vue schématique du dispositif RMN disponible aux travaux pratiques ...	51
Figure II.5 : a) Image représente les échantillons (MEB), b) Image photographique de MEB	52
Figure II.6 : XRF ZSX Primus IV.....	52
Figure II.7 : Schéma représentatif d'un dispositif ATD-ATG couplé.....	54
Figure II.8 : Schéma de propagation des ondes (a) longitudinales et (b) transversales...	55
Figure II.9 : Principe de mesure par ultrason : l'échantillon placé entre deux sondes ...	56
Figure II.10 : Dispositif de mesure des vitesses longitudinales et transversales	57
Figure II.11 : Mesure du temps de propagation de l'onde à partir d'un écho gramme Enregistré à vide (A) et en présence d'un échantillon(B).....	57

Figure II.12 : Image de l'essai de traction indirecte (test Brésilien)	60
Figure III.1.1 : Observations MEB de Phosphate naturel frittés à 1200°C.....	64
Figure III.1.2 : Analyses par diffraction des rayons de Phosphate naturel :F: fluorapatite, fr : fluor-carbonate-apatite (francolite), ● : CaF ₂ ○ : CaCO ₃	65
Figure III.1.3 : Spectre FT-IR du phosphate naturel.....	66
Figure III.1.4 : Spectre RMN-MAS ³¹ P de phosphate naturel.....	66
Figure III.1.5 : Organigramme suivi pour l'élaboration des échantillons.....	68
Figure III. 1.6 : Courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges.....	70
Figure III.1. 7 : Courbes d'analyse thermique thermogravimétrique des mélanges.....	70
Figure III.1.8 : Distribution granulométrique de mélange.....	71
Figure III.1.9 : Spectres DRX des échantillons de mélange 5A frittés à différentes températures. F:fluorapatite,M:Mayenite,Y:Yeelimite.....	73
Figure III.1.10 : Spectres DRX des échantillons de mélange 10A frittés à différentes températures. F:fluorapatite,M:Mayenite,Y:Yeelimite.....	74
Figure III.1.11 : Spectres DRX des échantillons de mélange 15A frittés à différentes températures. F: fluorapatite, M: Mayenite, Y: Yeelimite, G :grossite, β: β-TCP.....	74
Figure III.1.12 : Spectres DRX des échantillons de mélange 20A frittés à différentes températures. F: fluorapatite, M: Mayenite, Y: Yeelimite, G :grossite, β: β-TCP.....	75
Figure III.1.13 : Spectres DRX des échantillons de mélange 25A frittés à différentes températures. F: fluorapatite, M: Mayenite, Y: Yeelimite, G :grossite, β: β-TCP....	75
Figure III.1.14 : Spectres DRX des échantillons de mélange 30A frittés à différentes températures. F: fluorapatite, M: Mayenite, Y: Yeelimite, G: Grossite, H: Hibounite, β: β-TCP, A: Alumina.....	76
Figure III.1.15 : Variation du pourcentage. F : fluorapatite, Y : Yeelimite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β-TCP., dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A a 1000°C.....	80
Figure III.1.16 : Variation du pourcentage. F : fluorapatite, Y : Yeelimite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β-TCP., dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A a 1200°C.....	80

Figure III.1.17 : Variation du pourcentage. F : fluorapatite, Y : Yeelite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A a 1300°C.....	81
Figure III.1.18 : Variation du pourcentage. F : fluorapatite, Y : Yeelite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A a 1400°C.....	81
Figure III.1.19 : Variation du pourcentage. F : fluorapatite, Y : Yeelite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A a 1500°C.....	82
Figure III.1.20 : Spectres FT-IR des échantillons 20A,25A,30A frittés a 1300°C....	84
Figure III.1.21 : Spectres FT-IR des échantillons 20A,25A,30A frittés a 1400°C	85
Figure III.1.22 : Spectres FT-IR des échantillons 20A,25A,30A frittés à 1500°C	85
Figure III.1.23 (A) : Variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage de différents mélanges.....	87
Figure III.1.23(B) : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage de différents mélanges.....	87
Figure III.1.24 : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage des différents mélanges.....	90
Figure III.1.25 : Variation de la micro-dureté Vickers des échantillons 20A ,25A ,30A frittés à différentes températures.....	91
Figure III.1.26 : Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons : 15A(a) ,20A(b) ,25A(c),30A(d). à 1400°C.....	93
Figure III.1.27 . Analyse chimique par EDS ponctuelle sur la surface fracturée de l'échantillon 30A frittés à 1400 C°.....	94
Figure III.2.1 : Spectre DRX du ZnO.....	99
Figure III.2.2 : Étapes de d'élaboration des céramiques avec différent taux de ZnO	99
Figure III.2.3 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) des Mélanges phosphate-ZnO	100
Figure III.2.4 : Spectres DRX des échantillons frittés à 900°C : F : fluorapatite, , P : Phosphate de zinc , Z : Oxyde de Zinc et C : Cristobalite.....	

	103
Figure III.2.5 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1100 °C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc et C : Cristobalite.....	104
Figure III.2.6 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1250 °C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc et β : β -tricalcium phosphate.....	104
Figure III.2.7 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1350 °C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc, β : β -tricalcium phosphate, O : oxyapatite et T ; TTCP titr calcium phosphate	105
Figure III.2.8 Spectres FTIR des échantillons frittés à 900°C en fonction de la teneur massique en ZnO.....	107
Figure III.2.9 Spectres FTIR des échantillons frittés à 1350°C en fonction de la teneur massique en ZnO.....	107
Figure III.2.10 Spectre RMN-MAS ^{31}P de composites FAp-1%ZnO frittés pendant 2 heures à 1350°C.....	109
Figure III.2.11 Spectre RMN-MAS ^{31}P des composites FAp-10% ZnO frittés pendant 2 heures à 1200°C.....	109
Figure III.2.12 Variation de la densité effective et porosité ouverte des échantillons en différent teneur de ZnO en fonction de température de frittage.....	111
Figure III.2.13-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% du ZnO, fritté à 1000°C, avec différents grossissements a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	113
Figure III.2.13-b : Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% du ZnO, fritté à 1000°C, avec différents grossissements a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	113
Figure III.2.13-c : Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% du ZnO, fritté à 1000°C, avec différents grossissements a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	114
Figure III.2.14-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% massique du ZnO, fritté à 1200°C, avec différents grossissements: a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	115

Figure III.2.14-b : Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% massique du ZnO, fritté à 1200°C, avec différents grossissements a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	115
Figure III.2.14-c : Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1200°C, avec différents grossissements : a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	116
Figure III.2.15-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% massique du ZnO, fritté à 1350°C, avec différents grossissements : a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	117
Figure III.2.15-b : Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% massique du ZnO, fritté à 1350°C, avec différents grossissements : a) - grossissement 50 μm , b) grossissement 10 μm	118
Figure III.2.15-c : Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1350°C, avec différents grossissements : a)- grossissement 20 μm , b) grossissement 50 μm	118
Figure III.2.16 : Analyse chimique par EDS sur les surfaces fracturées de l'échantillon PZ3 frittés à 1350°C.....	119
Figure III.2.17 Micro-dureté HV des échantillons de différent teneur massique du ZnO, en fonction de la température du frittage.....	121
Figure III.2.18 : Evolution de la résistance à la rupture du composite FAp-ZnO en fonction de la température.....	122
Figure III.2.19 : Evolution du Module d'Young du composite FAp-ZnO en fonction de la température.....	124

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

L'importance des biomatériaux dans notre vie quotidienne nous a poussé à valoriser les phosphates naturels de gisement de Djebel El-Onk (Tébessa), pour l'extraction des nouveaux matériaux bien développés. Le phosphate local (Algérien) se compose soit une hydroxyapatite soit une chlorapatite soit fluorapatite soit une fluorapatite carbonaté avec quelques impuretés.

Parmi les phosphates de calcium, la fluorapatite (Fap) a été étudiée comme matériau biomédical alternatif. Cette apatite particulière a été connue comme le composé le plus stable thermiquement dans la famille des phosphates. La fluorapatite est également considérée comme un matériau séduisant pour sa similitude à l'os et l'avantage supplémentaire de fournir le fluor connu pour protéger contre la carie dentaire.

Les faibles propriétés mécaniques de la fluorapatite ont limité leur utilisation dans les applications plus larges. En effet, ces biocéramiques ont une densité médiocre, ce qui diminue leurs propriétés mécaniques. Pour surmonter cette limitation, plusieurs combinaisons entre les phosphates de calcium et d'autres composés ont été proposées afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux.

L'alumine (Al_2O_3) extrait de boehmite, était la première biocéramique couramment utilisée médicalement. Il est utilisé dans les prothèses de hanche et des implants dentaires en raison de son excellente résistance à la corrosion, sa bonne biocompatibilité, sa haute résistance à l'usure et sa bonne résistance mécanique.

D'un autre côté, L'oxyde du zinc est aussi un candidat largement indiqué dans le renforcement mécanique des céramiques à base de phosphates de calcium. Il est utilisé aussi comme ajout de dopage avec des petites quantités pour renforcer les propriétés biologiques, car le zinc favorise la croissance osseuse et améliore la bioactivité des surfaces biocéramiques. 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. En outre l'ajout de zinc dans le fluorure diminue la formation de tartre dans les dents.

Ce travail a pour but d'élaborer des composites ayant des propriétés mécaniques adéquates, à base du (Phosphate naturel – Alumine) et (Phosphate naturel –ZnO). Qui n'a pas encore été étudié, via l'utilisation de matière première naturels (Phosphate Naturel) qui est très abondante (comme une tentative pour valoriser ces matériaux).

La thèse est constituée de trois parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur les composites, les biomatériaux, les phosphates de calcium et le frittage.

Les principales techniques expérimentales de caractérisation employées au cours de ce travail font l'objet de la deuxième partie de cette thèse.

La troisième partie consiste à son tour de deux parties :

La première partie dédiée à l'étude des mélanges phosphate-Alumine, passant par plusieurs étapes de préparation, le traitement de ces mélanges et la caractérisation à chaque étape de ce travail au cours de cette partie sont détaillés et discutés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence de l'ajout de ZnO sur la stabilité thermique de fluorapatite, et les changements morphologiques et minéralogiques vis-à-vis de la teneur de ZnO incorporé.

Enfin, on en conclut les principaux résultats investis par ce travail.

Etude Bibliographique

Etude Bibliographique

I.1. Composites

I.1.1. Définition et types des composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles de natures différentes, se permettant d'aboutir à un nouveau matériau, dont l'ensemble des propriétés est mieux à celui des composants pris séparément [1]. Ce nouveau matériau a des capacités spéciales et dispose des propriétés supérieures que les éléments seuls ne possèdent pas[2] . Lorsqu'un matériau composite possède une ou plusieurs phases discontinues de natures différentes distribuées dans une phase continue, le composite est nommé hybride. La phase discontinue est généralement possède des propriétés mécaniques supérieures et plus dur à celles de la phase continue[3]. La phase discontinue est appelée matériaux renforçant ou renfort et la phase continue est dite matrice. En générale, le matériau renfort est un matériau dispersé dans le composite sous forme de fibres ou de particules. Les renforts, sous forme de fibres, améliorent uniquement la rigidité et la résistance mécanique de la pièce dans laquelle ils sont dispersés. Par contre, d'autres caractéristiques mécaniques des polymères comme la contrainte à la rupture et le module d'Young ne sont pas modifiées pratiquement par l'ajout de particules (charges) élastomères [4].

I.1.2. Propriétés des composites

Afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, la démarche consiste à associer divers matériaux entre eux [5]. Le choix des matériaux dépend naturellement à des propriétés visées ou désirées. Ainsi, pour parvenir à la caractérisation désirée d'un matériau composite, il sera obligatoirement de spécifier les propriétés, la nature des composants, la géométrie du matériau renforçant, la concentration et la nature de l'interface matrice-renfort. Pour une concentration donnée, la distribution uniforme assurera une homogénéité du matériau. Lorsque la distribution est non uniforme, la rupture du matériau sera initiée dans les zones pauvres en renfort.

I.1.3. Classification des matériaux composites

Les composites doit être classés suivant la nature et la forme des composants :

I.1.3. 1. Classification suivant la forme des constituants

Les matériaux composites sont classés en deux grandes catégories selon la forme des constituants :

➤ Composites à particules

Les particules sont habituellement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matrices ou des matériaux comme la résistance à l'abrasion, la rigidité, la diminution de retrait, etc. . Pour réduire le cout du matériau fini, en particulier en plasturgie, les particules sont simplement utilisées comme charge sans préjudice de ses caractéristiques. Le choix de l'association matrice-particules dépend des caractéristiques souhaitées. Les cermets sont également adaptés à des utilisations à haute température. Pour assurer la protection à haute température la fabrication des outils de coupe à vitesse élevée est faite par les cermets à base d'oxydes [6].

➤ Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres lorsque le renfort se trouve sous forme de filament ou de fibre [7]. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres discontinues soit de forme de fibres continues par ex (fibres coupées). La distribution des fibres, leur orientation permet de montrée les propriétés mécaniques des matériaux composites, afin d'obtenir des matériaux fortement anisotropes (propriétés différentes selon les directions) à des matériaux isotropes (mêmes propriétés dans toutes les directions) intégrer dans un plan [3]. En raison de la grande résistance et la bonne ténacité (très peu de sensibilité à l'entaille) des composite à fibre on peut les classer comme des composites les plus performants par rapport à autre composite. Les matrices sont de nature organique (résines

polyesters ou époxydes), céramique ou métallique. Les fibres peuvent être métalliques ou céramiques. Parmi ces dernières, les fibres de verre sont très utilisées, même si elles présentent certains inconvénients : corrosion en présence d'humidité, module d'élasticité relativement faible et température maximale d'utilisation peu élevée. Pour une fibre performante, on utilise des fibres présentant un rapport longueur/diamètre élevé.

I.1.3.2. Classification suivant la nature de constituants

Selon la nature de la matrice soit organique, métallique ou minérale, ont classé les matériaux composites :

➤ Composites à matrice organique

D'une manière spéciale, le renfort se trouve en fibre de verre, en carbone ou métallique dans un matériau composite à matrice organique (CMO). On trouve dans la réalisation des pièces structurales de dimensions différentes dans divers domaines industriels tels que l'aéronautique, la construction automobile, l'industrie chimique et pétrochimique, etc. Pour leur application et pour plusieurs raisons différents domaines se sont tournés vers cette alternative [3] pour accéder à des meilleures propriétés de matériaux métalliques. Nos suggestions sont de remplacer les matériaux métalliques par des matériaux composites qui assurent des meilleures propriétés mécaniques ainsi le coût global modéré (matière première, mise en œuvre,).

➤ Composites à matrice métallique

Ce matériau composite est composé d'un renfort métallique ou céramique et d'une matrice métallique (CMM).

➤ Composites à matrice minérale

Pour assurer le travail dans les domaines de nucléaire et militaire qui ont besoin de très haute technologie à haute température nécessite l'utilisation des matériaux composites à matrice céramique (CMC). Dans l'intervalle [200°C-300°C] de température on peut utiliser les

matériaux composites à matrice organique, alors que les matériaux composites à matrice minérales ou métallique sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et 1000°C pour une matrice minérale [8]. Les composites minérales sont utilisés aussi dans le domaine de la biologie, tel que l'élaboration de matériaux utilisée en chirurgie biomédicale.

I.2. Biomatériaux

I.2.1. Généralités

Les Biomatériaux sont des matériaux spéciaux qui assurent le contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour traiter ou modifier et implanter tout tissus, organes ou fonction de corps [9]. Les biomatériaux sont utilisés pour remplacer ou soutenir des fonctions de cellules de tissu humains. En effet, le terme désigne les matériaux qui restent en contact avec l'organisme durant au moins trois semaines[10] . Au-delà de l'adéquation entre le site receveur et le greffe et la fonction désirée c'est-à-dire être bio-fonctionnel, le matériau doit présenter un caractère biocompatible. Effectivement, la biocompatibilité ne se résume plus à la simple absence de toxicité, avec le contrôle des influences réciproques entre l'implant et l'organisme de manière à ce qu'ils n'aient pas d'effets défavorables l'un sur l'autre [9]. Ce caractère permet d'assurer sa fonction aussi longtemps que nécessaire. La biofonctionnalité est directement liée aux propriétés physiques ou mécaniques qui permettent l'utilisation d'un matériau donné [11].

I.2.2. Définition des biomatériaux

Principalement un biomatériau est défini comme un matériau non vivant, se trouve dans un dispositif médical, pour but à réagir réciproquement avec les systèmes biologiques [11]. Plus de cinquante types d'implants existent et font appel à plus de quarante matériaux de différente nature pour leur composition. Dernièrement, une définition plus compliquée a été publiée : « un biomatériau est une substance mise en forme, seule ou comme une partie d'un système complexe, pour guider, en contrôlant les interactions avec les composants du système vital,

quelques actions diagnostiques ou thérapeutiques, dans la médecine vétérinaire ou humaine ou vétérinaire »[12].

I.2.3. Différents types de biomatériaux

Actuellement les biomatériaux élaborés peuvent être d'origine soit artificielle soit naturelle. Les tissus biologiques naturels sont appelés greffes, autogreffes (l'implantation soit du patient lui-même) allogreffe (l'implantation soit d'un autre patient), hétérogreffe (l'implantation soit d'un animal). Dans les derniers cas, les traitements et le contrôle préalables sont nécessaires afin d'éviter le risque de contamination. Les traitements peuvent être : le chauffage, la stérilisation par rayonnement γ , la congélation, qui agit sur les caractéristiques biologiques et mécaniques de ces matériaux [13]. Le choix de nature d'un implant se fait en fonction de ses caractéristiques mécaniques, chimiques, biologiques qui doivent correspondre aux critères imposés par la demande. Ainsi, les matériaux artificiels peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques et métaux) ou encore organo-minéraux (composites). Le Tableau I.1 se regroupe les principales classes de biomatériaux avec leurs applications médicales.

Tableau I.1 Classification des biomatériaux[13,14] :

Groupe	Matériaux	Domaine d'application
Matériaux d'origine naturelle	Allogreffes	Dons d'organes, de moelle.
	Hétérogreffes, xénergreffes	Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments, substituts osseux.
	Os autogène	Substituts osseux.
	Cellulose	Système de libération (excipient), tampon hémostatique, oblitération d'anévrisme.
	Chitosane	Biogels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs)
	Collagène	Remplacements tissulaires (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation.
	Acide hyaluronique	Protections oculaires (lubrifiant), fluide synovial.
	Corail	Substituts osseux.
Métaux	Alliages chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques
	Titane Ti-6Al-V4	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemaker, élément de chirurgie reconstructive.
	Acier inoxydable 316L	Pacemaker (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires.
	Alliages nickel-chrome et nickel-titane	Réparation dentaire.
Polymères	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemaker (isolant).
	Polyéthylène (LDPE, UHWPE)	Sutures, chirurgie faciale et dentaire, tendons, prothèses de hanches et genoux.
	Polyméthylméthacrylate (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciment orthopédique.

	Polypropylène (PP)	Sutures, ligaments.
	Polyamide	Sutures.
	Acides polyactiques (PLA) et polyglycoliques (PGA)	Sutures, implants biodégradables (vis, agrafes, broches, matrice pour reconstruction cellulaire), support de médicaments implantables.
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgie faciale, chirurgie de la main
	Polyéthylène téréphtalate (PET)	Implants vasculaires, ligaments, chirurgie du tube digestif.
	Polytétrafluoroéthylène	Implants vasculaires, chirurgie faciale, régénération tissulaire guidée.
	Polyester	Sutures, implants vasculaires.
Verres et céramiques	Phosphates de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgie maxillofaciale, comblement osseux.
	Alumine Al_2O_3	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemaker (isolant).
	Zircone ZrO_2	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, implants dentaires.
	Bioverres	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.
Autres	Carbone	Valves cardiaques, ligaments.

I.2.3.1 Biomatériaux céramiques

Un composite en céramique est fabriqué à partir d'une phase minérale (la matrice) et une ou plusieurs phases qui constituent le renfort (minérale ou autre). Les matériaux céramiques sont élaborés pour des utilisations dans le domaine de l'automobile ou on a besoin de matériaux qui résistent à températures élevée. Une nouvelle application qui a connu un développement considérable est dans le domaine médical. Des matériaux conçus pour des applications biomédicales spécifiques sont utilisés dans différents systèmes implantables en raison de leurs propriétés et leur bonne biocompatibilité. En effet ces biomatériaux sont utilisés au niveau de la réparation ou remplacement d'organes humains. Les matériaux les plus rencontrés sont la zircone, l'alumine et les phosphates de calcium [15][16].

I.3. Phosphates de calcium

I.3.1. Généralités

Les phosphates de calcium composent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. En 1926 De Jong [17] a utilisé la diffraction des rayons X, pour prouver la similarité du minéral osseux avec les minéraux de structure apatitique. Les phosphates de calcium, choisis parmi les biomatériaux existants, pendant plus de trente ans, ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques qui ont porté sur des applications cliniques et biologiques[18][19]. La dissolution des phosphates de calcium dépendent de leurs propriétés physico-chimiques, et spécialement au niveau de rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique, le pH et la surface spécifique [20].

Liu et al. [21] ont étudié l'influence de rapport Ca/P de phosphates de calcium sur les performances biologiques. Un groupe de phosphates de calcium avec un rapport Ca/P compris entre 0,5 et 2,5 a été trouvé en ajustant la stœchiométrie (rapport Ca/P), des réactifs initiaux importants à la précipitation du phosphate de calcium. Pour les nuances contenant des rapports de Ca/P dans l'intervalle [0,5 - 0,75], des nouvelles phases de TCP et $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ont été

déecté. Tandis que, pour les nuances avec un rapport de Ca/P compris entre 1,0 et 1,33, la seule phase stable est le TCP. Pour les nuances ayant un rapport égal 1,5, la phase TCP est dominante. Cependant, petite quantité de la phase HAp ont commencé à apparaître. Pour les nuances qui contiennent un rapport égal à 1,6, la phase HAp était prépondérante. Enfin, pour les nuances avec des rapports Ca/P compris entre 2,0 et 2,5, la phase CaO commence à apparaître par la dissociation de la phase HAp, qui est la phase la plus dominante. Il a en outre été rapporté que : (i) la taille moyenne des grains et la taille moyenne des grains réduits avec l'augmentation des rapports Ca/P, (ii) ainsi la porosité des substrats de phosphate de calcium a également diminué avec l'augmentation de rapports Ca/P. Ils ont conclu que le rapport Ca/P de phosphate de calcium est un facteur très nécessaire qui doit être considéré lors de la sélection des phosphates de calcium pour diverses applications orthopédiques (chacun son application)[21] .

En 1967 Kreidler et al. [22] ont établi le diagramme de phases P_2O_5 -CaO montré sur la figure I.1.

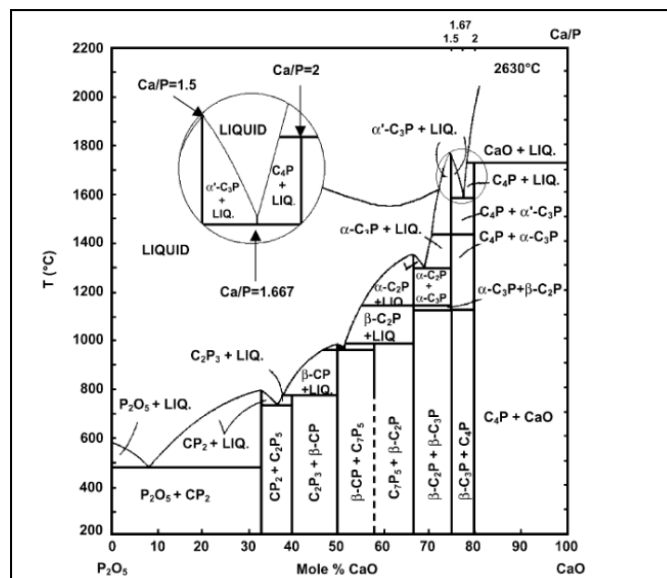


Figure I.1. Diagramme de phases du système CaO - P₂O₅ (C=CaO, P= P₂O₅)[22] .

Les phosphates de calcium présentent plusieurs compositions chimiques et différentes structures cristallines. Le Tableau I.2 regroupe les différents phosphates de calcium dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ et présente leur rapport atomique Ca/P. Ces composés correspondent soit à des phases amorphes (désordre), soit à des phases cristallines particulières.

Tableau I.2 Les différents phosphate de calcium [23]

Phosphate de calcium	Symbole	Formule	Ca/P
Phosphate monocalcique monohydraté	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)2\text{H}_2\text{O}$	0,5
Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
Phosphate dicalcique dihydraté (Brushite)	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	1,00
Phosphate octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6.5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate tricalcique α	α -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Phosphate tricalcique β	β -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Phosphate de calcium amorphe	ACP	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3-4.5$; 15 – 20% H_2O	1,2-2,2
Hydroxyapatite déficiente en calcium	CDHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	1,5-1,67

Hydroxyapatite	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fluorapatite	FAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67
Phosphate tétracalcique	TCPM	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00
Os	-	$\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1,7}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{0,3}$	1,4-1,9
Email	-	$\text{Ca}_{9,4}(\text{PO}_4)_{5,4}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{0,6}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{1,4}$	1,57-1,74

La comparaison des rapports atomiques Ca/P des phosphates de calcium avec celui des tissus calcifiés (tableau I.3) montre que les rapports de phosphate tricalcique β et de l'hydroxyapatite sont les plus proches. De plus, ces deux composés présentent l'intérêt d'être bioréactif (bioréactif ou bioactif) pour le premier et biorésorbable pour le deuxième. La fluorapatite présente aussi un rapport Ca/P très proche de celui des tissus durs (1,67).

I.3.2. Apatites

Les apatites constituent une famille de minéraux possédant une formule chimique $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, dans laquelle M représente généralement un cation bivalent ($\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), XO_4 un groupement anionique trivalent ($\text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{AlO}_4^{3-}, \text{CrO}_4^{3-}, \text{ReO}_4^{3-}$), et Y un anion monovalent ($\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) [19][24].

Les formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite (HAP). De formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a des composés isomorphes et cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial P63/m), leur paramètre cristallographiques suivants [25] $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ\text{C}$.

I.4. Fluorapatite

La fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) constitue le composé le plus stable de la famille des apatites, elle est choisie comme le solide de référence de cette famille grâce à son existence

pratiquement pure à l'état naturel (phosphate de Kola, par exemple). En outre, la Fap est un hôte approprié pour différents substituants qui pourraient changer ses propriétés biologique ou physico-chimiques. La plupart de ces substituants sont inoffensifs, et parfois nécessaires à l'organisme, mais certains d'entre eux pourraient être très dangereux, ils pourraient être toxiques ou provoquer des modifications irréversibles de la FAP. Toutes ces applications promeuvent l'intérêt scientifique de ce composé. La Fap est l'une des premières apatites dont la structure a été décrite [26][27] et est considérée comme un modèle de référence pour décrire d'autres apatites [28].

I.4.1. Structure de la fluorapatite

De nombreux travaux [27] ont prouvé que la structure des apatites dérive de celle de la fluorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. La forme la plus commune est hexagonale. La structure est montrée sur la figure I.2. Sa structure est souvent décrite comme un assemblage en nid d'abeilles d'ions PO_4^{3-} cette structure peut être décrite par des colonnes d'atomes de calcium disposés aux sommets aux milieux des arêtes de la maille hexagonale.

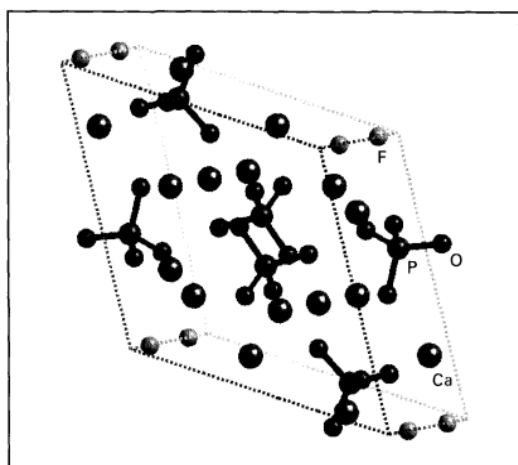


Figure I.2 : Maille élémentaire de la fluorapatite[29] .

La fluorapatite contient 18,45% de phosphore et 3,77% de fluor, 39,68% de calcium en masse. Le rapport atomique Ca/P vaut 1,67. La composition chimique en calcium et phosphore est proche de celle des tissus calcifiés qui sont l'os, l'émail et la dentine [30]. Dans l'os, la teneur en fluor est d'environ 1% en poids (10 000 ppm) [31]. Puisque la teneur en fluor dans la fluorapatite pure est beaucoup plus élevée que dans l'os humain, la toxicité de la fluorapatite après l'implantation doit être considérée. Il a été rapporté par Lugscheider et al. Qu'aucune influence cytotoxique sur les cellules en culture a pu être détectée [32]. En outre, la fluorapatite possède un taux de dissolution extrêmement faible dans les milieux biologiques pour cela son utilisation seule est déconseillée vu son stabilité (bioinerte) et son mauvais comportement vis-à-vis des milieux biologiques. Le taux de dissolution de la fluorapatite extrêmement faible dans les milieux biologiques a également été annoncé [33]. Néanmoins, la fluorapatite seule ne peut pas être un bon biomatériau grâce à leur stabilité (ou trop bioinerte) et souffrent d'un manque de bonnes propriétés biologiques [34][35]. Concernant les propriétés mécaniques, la bioactivité, la biostabilité, les applications pratiques et la biodégradabilité doivent être assemblées pour des situations exceptionnelles. En fait, des composites bioactif / biodégradable fonctionnellement gradués ont été rapportés pour trouver des propriétés complètes [36].

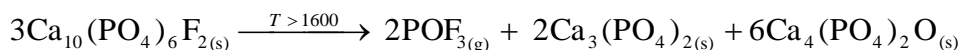
Les différentes caractéristiques chimiques et physiques de la fluorapatite sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés chimiques et physiques de la fluorapatite.[37][38]

Formule chimique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Structure	Hexagonal, $\text{P6}_3/\text{m}$
Densité	3,19
Modules d'élasticité	
d'Young	120 GPa
Flambage	94 GPa
Cisaillement	46,4 GPa
Produit de solubilité	$\text{pK}_s = 60$
Enthalpie de formation	-13,545 kJ/mol
Point de fusion	1644°C
Constante diélectrique	9,5-10,4
Conductivité thermique	0,02w/cm. K
Expansion thermique	$8,5-10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Indice de réfraction	$w=1,6357$; $g=1,6328$
pH PIE	6-9

I.4.2. Comportement thermique de la fluorapatite

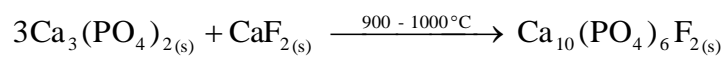
La fluorapatite assez stable thermiquement, elle reste structurellement intacte et peut conserver sa pureté de phase à haut température de frittage[39][40][41]. Cependant, après un frittage vers 1360°C sous une atmosphère de vapeur d'eau pendant 48h, une poudre de fluorapatite formée de gros grains peut être transformée en hydroxyapatite. La fluorapatite fond à une température de l'ordre de 1644°C. Quand elle est chauffée à une température supérieure à 1600°C, la fluorapatite se dissocie et cette dissociation s'accompagne d'une perte de masse, probablement sous forme de POF_3 [41] selon la réaction suivante :



Plusieurs facteurs peuvent influencer le comportement thermique de la fluorapatite à haute température à savoir la méthode de synthèse, la nature des réactifs de départ, le rapport Ca/P du produit obtenu et les impuretés qui peuvent s'y trouver, tels que les ions CO_3^{2-} et HPO_4^{2-} , etc...

a. Synthèse par voie sèche [42]

Cette méthode permet d'obtenir la poudre de fluorapatite en partant de produits très réactifs, donc des solides pulvérulents de grande surface spécifique. Une fluorapatite stoechiométrique est obtenue à partir d'une mole de fluorine et trois moles de phosphate tricalcique à haute température (900-1000°C) suite à une réaction à l'état solide qui peut être décrite comme suit :



b. Synthèse par voie douce [43]

La poudre de fluorapatite est obtenue par précipitation à partir de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), de dihydrogène phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et de fluorure d'ammonium (NH_4F) à 100°C, le pH est fixé à 9 par l'ajout successif d'ammoniaque. Le précipité est enfin lavé et étuvé à 70°C.

I.5. Hydroxydes d'aluminium

Certain nombre de pierres précieuses (rubis, saphir) est constitué à l'aide d'une alumine monocristalline naturelle, diversement colorée. Elle est trouvée sous forme hydratée en grande proportion (2/5 en masse) dans le minerai de bauxite, dont elle peut être extraite. Les poudres classiques sont obtenues par procédé Bayer, d'autres, aux grains plus réguliers, sont issues de la voie alun (calcination d'un sel complexe d'aluminium) [44]. L'alumine α « corindon », est l'ultime stade de la dissociation thermique des hydroxydes d'aluminium et constitue la phase la plus stable thermodynamiquement. Industriellement l'alumine α est élaborée à partir de la dissociation de la gibbsite nommée aussi l'hydrargillite qui est un trihydrate d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La synthèse de l'hydrargillite, principale étape avant l'élaboration des aluminés calcinés, se fait à l'aide de la précipitation d'une solution d'aluminate de sodium, selon le procédé que Karl Josef BAYER mis au point en 1887. En 1888, BAYER découvre une méthode d'extraction d'alumine à partir de la bauxite qui, encore aujourd'hui, reste le principal moyen de production industrielle de l'alumine. Ce procédé fut mis en œuvre pour la première fois en 1893, par la société « L'alumine pure », à Gardanne (sud de la France), localité à la fois proche de la bauxite et du charbon nécessaire à l'apport thermique [45]. Cette technique utilise comme matière première la bauxite, minerai composé principalement d'hydroxyde et de silicate d'aluminium (40 à 60%), d'oxyde de fer (10 à 20%) et de silice (environ 5%).

Ce matériau est fréquemment utilisé dans la production de l'Aluminium, de matériaux réfractaires, d'abrasifs synthétiques etc. sous variantes formes telles que l'alumine fondue produite dans des fours à arc électrique, l'alumine agglomérée et finalement le Corindon (Emeri) produite par extraction à partir de la bauxite suivie d'un processus de calcination à haute température.

Dans l'hydrargilite, les cations sont cités en un réseau hexagonal plan non centré, dans lequel les centres des mailles hexagonales restent vides, ce qui en fait une dissymétrie dans la distribution des liens valentiels quand elle est liée au réseau hexagonal des tétraèdres de silice [46].

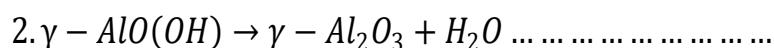
I.5.1. Gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$

Ce matériau est un minérale d'oxyde d'aluminium, le plus fréquemment rencontré, il existe dans le système cristallin dans la phase monoclinique gamma $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, groupe spatial : P21/b : a=8,64 Å, b=5,07 Å, c=9,72 Å, $\beta=85^\circ 26'$) [47][48]. Sa structure contient des doubles couches d'ions: des hydroxydes (les deux couches sont étroites et empilées dans un réseau hexagonal (HCP)) et des atomes d'aluminium qui existe dans les sites octaédriques à l'intérieur des couches de structure hexagonale (suivant une périodicité ABBA) [49].

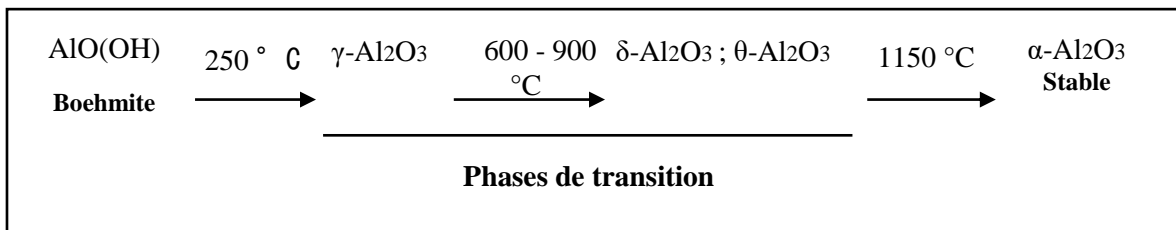
I.5.2. Boehmite

Le nom de Boehmite a été détecté par J. de Lapparent à ce monohydrate, en l'honneur du chimiste allemand Boehm qui l'avait obtenu au laboratoire. De Lapparent a détecté ce minéral en question dans de nombreux matériaux [50]. La boehmite cristallise dans le système cristallin orthorhombique dans la phase ($\gamma\text{-AlOOH}$, groupe spatial : Cmc21 : a=2,87 Å, b=12,20 Å, c=3,69 Å).

La structure de boehmite contient des atomes d'aluminium. L'arrangement des atomes d'aluminium est situé dans les sites octaédriques (forment des couches très complexes). Les atomes d'hydrogène sont présents dans des groupes d'hydroxyle (c-à-d attachés avec les atomes d'oxygène en dessus et en dessous des couches). Concernant les atomes d'oxygène sont empilés dans une structure cubique (CC) [49]. Industriellement l'alumine alpha est fabriquée à partir de la décomposition de la gibbsite. Ce dernier est obtenu par l'hydratation de boehmite à 250 C° selon la réaction suivante [45] :



En général, la boehmite se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique, des transformations cristallographiques de la matière solide, des modifications chimiques et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités. La formation des phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermodynamiquement la plus stable [45]. Les phases de transitions formées lors du chauffage de la boehmite sont généralement les suivantes :



La déshydratation de la boehmite est topo tactique, c'est-à-dire que la structure du cristal se transforme sans destruction de la morphologie du cristal d'origine. La transformation procède à travers la formation de plusieurs alumines de transition de plus en plus ordonnées avant le réarrangement final dans la structure corindon : $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$

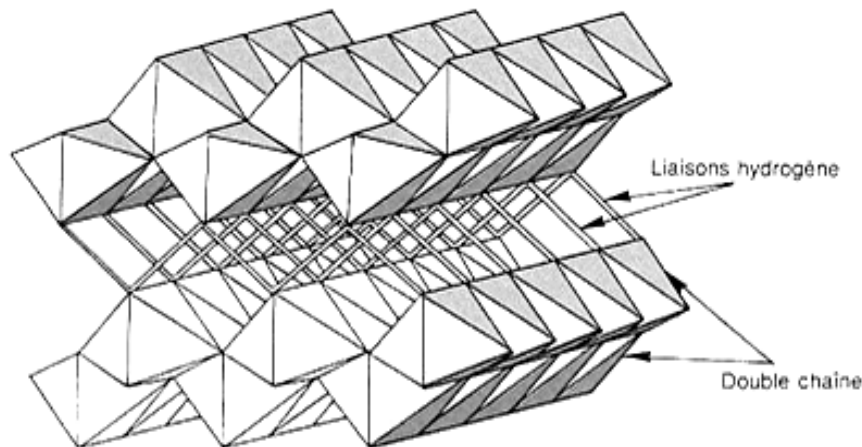


Figure I.3 : La structure cristalline de la boehmite [51].

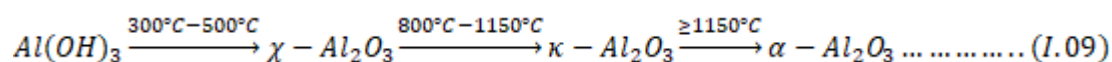
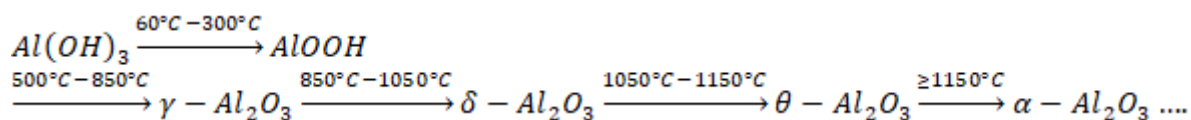
I.5.3. Caractéristiques des hydroxydes

Tableau I.4 rassemble les principales caractéristiques des hydroxydes [45].

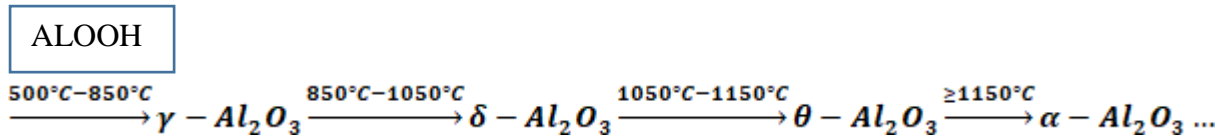
Forme	Formule chimique	Système cristallographique	Domaine de stabilité	Densité	Dureté Mohs	Ténacité	Indice de réfraction
Gibbsite	Al(OH) ₃	Monoclinique	< 100°C	2,42	2,5-3,5	Tenace	1,57-1,59
Bayérite	Al(OH) ₃	Monoclinique	< 100°C	2,53	Non connu	Tenace	1,58
Boehmite	AlOOH	Orthorhombique	100-350°C	3,01	3,5-4	Très tenace	1,65-1,67
Diaspore	AlOOH	Orthorhombique	100-350°C	3,44	6,5-7	Fragile	1,70-1,75

I.5.4. Calcination des alumines hydratées

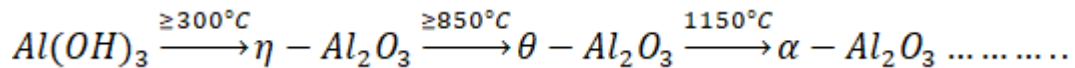
Toutes les alumines hydratées se transforment en alumine alpha après traitement thermique (calcination) à haute température dans la gamme (1000-1200°C). Cette phase alpha est la phase la plus stable sous des conditions normales. Les tris hydrates et les monohydrates forment premièrement des phases transitoires métastables (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ) avant de se transformer en phase stable (α). Alors que la gibbsite transit selon deux tragi pour la formation de nouvelle phase stable (alumine alpha) suivant les deux équations [52] :



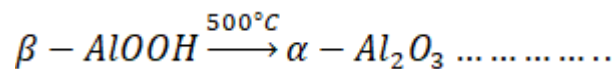
Alors que la boehmite transite par les phases γ ($\geq 500^\circ\text{C}$), δ ($\geq 850^\circ\text{C}$), θ ($\geq 1050^\circ\text{C}$) avant de se transformer en une phase plus stable (alumine α vers 1150°C) suivant l'équation [52] :



La bayérite transite par les phases η (300°C) et θ ($\geq 850^\circ\text{C}$). Avant de se transformer en une phase plus stable alpha vers 1150°C [52] :



La diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est le seul hydrate qui conduit directement à l'alumine α vers 500°C suivant l'équation[53] :



Pour les baisses températures, la transition des phases d'alumine non réversible a été montrée dans différents travail. Wilson et al. [52] ont rapporté que la transformation de la boehmite, permettre d'obtenir deux phases de transition de δ et θ après un traitement thermique (calcination), qui sont du type topotactic. Aussi autres chercheurs, C. Chye Yong et J. Wang [53] ont étudiés l'effet de broyage sur la poudre de gibbsite et ont confirmés le début de formation de phase de boehmite après 15 heure de broyage, sous une vitesse de broyeur (900 tr/min) pendant 40 heure la gibbsite se transforme totalement au boehmite. Jang et al. [54] ont confirmé la formation de boehmite et leurs phase de transition (γ , δ et θ) à partir de la gibbsite de taille de grains (les grains grands $\sim 64 \mu\text{m}$) et la formation des phases de transitoires χ et κ à partir de la gibbsite très fine (petites tailles de grains) ($\leq 10 \mu\text{m}$).

Ils ont supposé que la formation de la boehmite dans le cas de grosse particule est liée d'eau qui ne peut pas se dégager rapidement hors de ces particules pendant la transformation de la gibbsite.

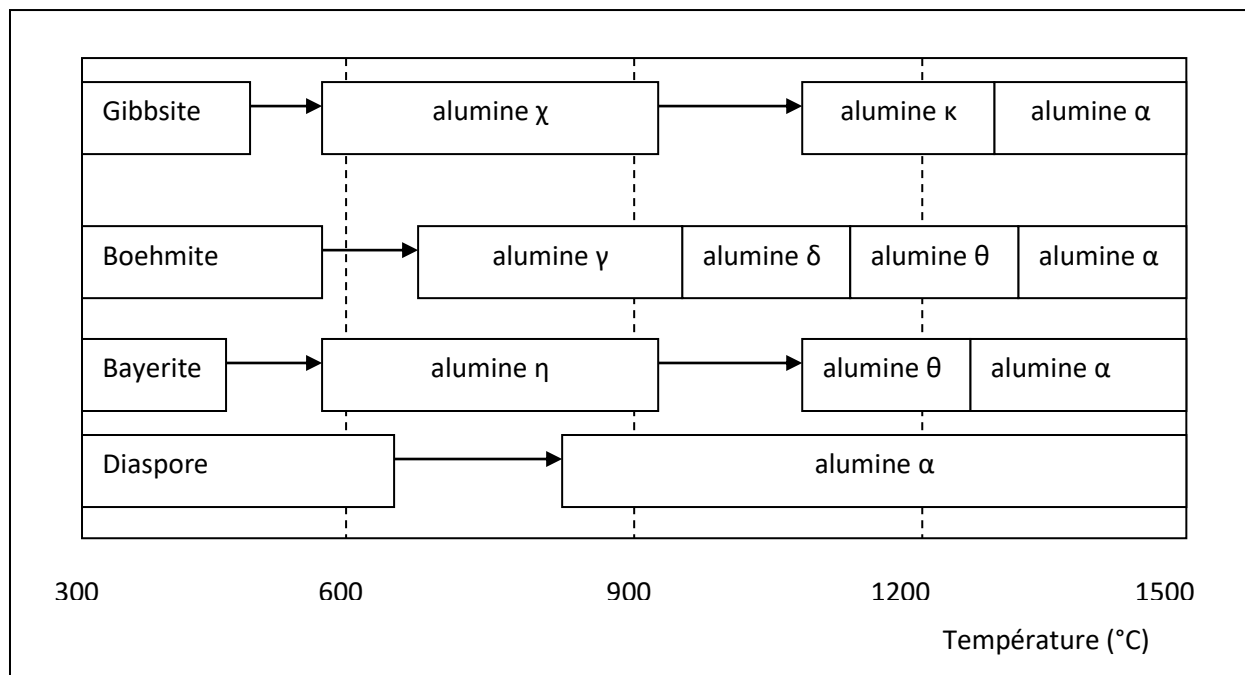


Figure I.4 Diagramme de stabilité thermique des différentes phases d'alumine [55].

I.5.5. Structure de l'alumine (Alpha)

L'alumine α ou corindon cristallise dans le système rhomboédrique. La structure rhomboédrique est généralement représentée dans un repère hexagonal dont le rapport c/a dépend des paramètres l et α de la maille rhomboédrique de base Al_4O_6 (figure I.5.1). Trois types de couches de cations peuvent être définies notées A, B, C, telle que $a = b = 4,758 \text{ \AA}$ et $c = 12,991 \text{ \AA}$ avec des angles $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Pour simplifier cette représentation en considérant le réseau de l'oxygène qui définit une structure hexagonale compacte (les atomes d'oxygène suivent une périodicité ABAB). Dans une telle structure, l'aluminium n'occupe que $2/3$ des sites octaédriques [56] le tiers restant est composé de sites vacants, ce qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale (figure I.5.2).

Les couches peuvent être divisées en trois types et c'est en fonction du positionnement des espaces dans chaque couche, où nous désignons cette dernière par les symboles suivants : a, b et c, et ainsi nous voyons entre les deux couches d'atomes d'aluminium une couche d'oxygène, et pour représenter la cellule structurale de l'oxyde d'aluminium, nous prenons sept couches d'atomes d'oxygène et les représentons selon la séquence AaBbAcBaAbBcA [57]. Philips et al. en 1980 [58] ont également calculé la densité théorique d'une mole d'alumine à partir des paramètres de maille ($a=0,475923$ et $c=1,299208$ nm.), elle a été évaluée à $3,9852$ g/cm³.

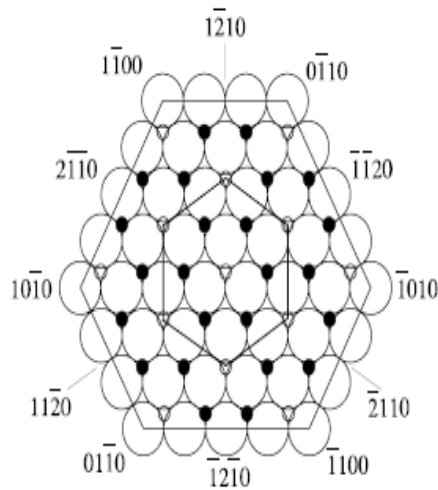


Figure 1.5.1 : Représentation du plan basal de l'alumine- α (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits cercles vides) et de ses directions Cristallographiques principaux [59].

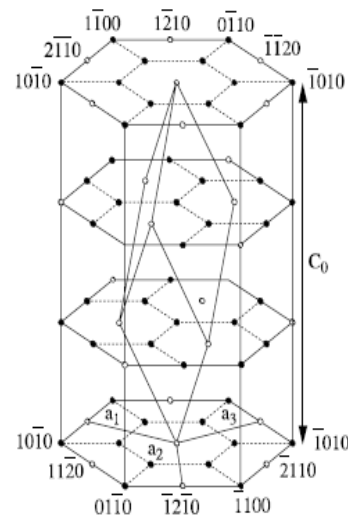


Figure 1.5.2 : Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- α (vecteurs de base a_i) et de la maille hexagonale (vecteurs de base A_i) [59].

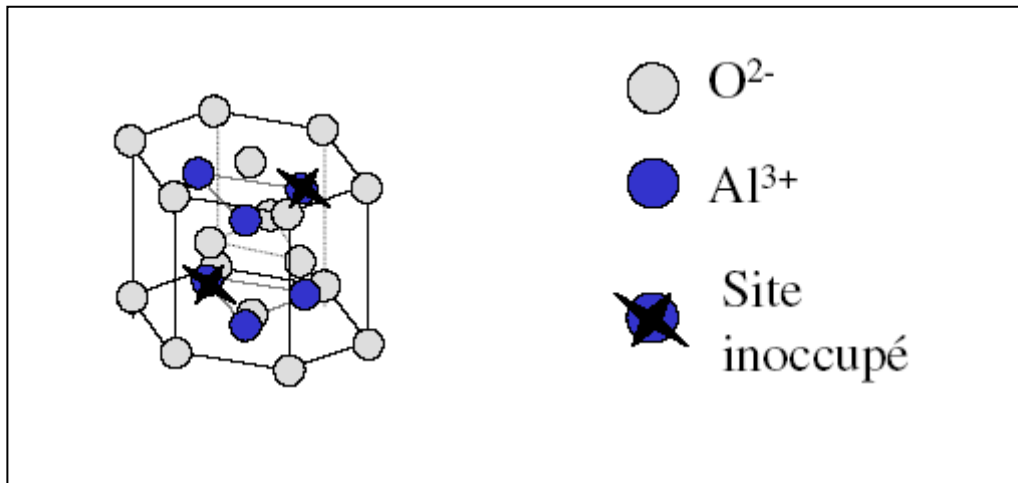


Figure I.6 Structure de l'alumine- α [60].

I.5.6 Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de l'alumine

Dans les travaux de recherche et de développements des céramiques, l'alumine est le matériau le plus couramment utilisé grâce à son coût le moins cher et sa manipulation aisée. La stabilité de l'alumine et ses fortes liaisons atomiques confèrent aux céramiques qui sont à base de cet oxyde des performances mécaniques et thermiques qui impliquent mais ne conjuguent pas nécessairement au sein d'un seul type de microstructure : haute dureté résistance à l'usure et bonnes propriétés tribologiques, réfractarité, haut module d'élasticité, résistance mécanique satisfaisante [1]. Les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de l'alumine sont rassemblées dans le tableau I-3.

Le frittage s'effectue à environ de $1600^{\circ}C$, selon la poudre utilisée (pureté, ajouts, taille des particules et morphologie). Ainsi, on peut atteindre une densité relative de 98% à $1450^{\circ}C$ en utilisant une poudre industrielle fournie par la société Carthago de taille moyenne égale $1\mu m$ [47].

Tableau I.5 : Principales propriétés de l'alumine [55][61].

	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques		
Masse volumique (g/cm ³)	3,9	ρ
Poids moléculaire (g/mole)	102	M
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800	-
Propriétés mécaniques		
Dureté (Mohs)	9	
Module d'Young (GPa)	300-400	E
Coefficient de Poisson	0,25	ν
Résistance à la flexion (MPa)	380	σ_f
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	2-3	K _{1C}
Propriétés électriques		
Constante diélectrique	9-10	ϵ_r
Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm)	>10 ¹⁴	σ
Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20	-
Propriétés thermiques		
Chaleur spécifique (J/K.kg)	900	C _p
Conductivité thermique (W/m.K) à 20°C	26-35	λ
Conductivité thermique (W/m.K) à 500 °C	10-15	
Dilatation linéaire (x10 ⁻⁶) de 20 à 1000 °C (K ⁻¹)	8-9	α

I.5.7. Domaines d'application

- Optique : les films d'alumine qui utilisé pour la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge [62] et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [63].
- Electronique : l'utilisation comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs de type MISFET [64].
- Mécanique : un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de travail (fonctionnement) [65].
- Chimique : les films denses d'alumine sont utilisés comme barrière à l'environnement chimique du substrat métallique , et peuvent aussi servir de barrière de diffusion [66]. Ou de capteur d'humidité ou polymère [67].

I.6. Aspect théorique et mécanisme de frittage

I.6.1. Généralité

Le frittage une étape de la métallurgie des poudres qui consiste à chauffer un matériau compact ou une poudre à une température de fusion ou de décomposition et ceci pour faire croître les liaisons entre les grains. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de l'échantillon. C'est l'étape qui donne au matériau ses propriétés mécaniques tout en contrôlant l'évolution de la densification et de la microstructure[68]. Avant l'étape de frittage, l'échantillon est mise en forme par des technique qui dépendent de ses dimensions et de sa complexité : le coulage pour les échantillons de forme complexe, le pressage uniaxial pour les formes simples et l'injection pour des échantillons de précision. L'échantillon ainsi préparée, dite échantillon en cru (ou vert), après densification et consolidation par le traitement thermique de frittage.

D'un point de vue technologique, on distingue le frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure et un frittage naturel effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) simultanément au chauffage. Le frittage sous charge est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à fritter ou pour obtenir des densités proches de la densité théorique [70].

Le frittage est largement utilisé dans la fabrication métallurgique de matériaux céramiques :

- Il permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes thermiquement et chimiquement (faible réactivité chimique et bonne tenue aux corrosions) ;
- Il permet d'obtenir les dimensions des pièces produites : comme il n'y a pas de changement d'état, les variations de volume et de dimensions sont peu nécessaires ;
- Il permet d'obtenir la densité de la matière : comme on part d'une poudre et que celle-ci ne fond pas, on peut maîtriser la taille des grains de poudre (granulométrie) et la densité du matériau, selon le degré de compactage initial des poudres et/ou l'utilisation de dopants, et/ou l'adjonction de liants [70].

I.6.2. Force motrice du frittage en phase solide

La force motrice du processus de frittage est la réduction d'énergie interfaciale totale dans une poudre compacte. Cependant, deux possibilités d'une part, en remplaçant les interfaces solide-gaz par des joints de grains (favorisant les interfaces solide-solide par la soudure des grains), d'autre part en réduisant le rapport surface/volume de joint de grains on aura un grossissement de grains (le système aboutit à la réduction de l'aire globale des interfaces solide-gaz moyennant la réduction du nombre des grains, ce qui favorise la croissance des grains [68].

I.6.3. Techniques de frittage

Le frittage peut être décrit comme un processus faisant évoluer par traitement thermique en dessous de son point de fusion, il est réalisé par un chauffage sans aucunes sollicitations mécaniques. C'est le frittage naturel ou frittage libre, un système constitué des particules individuelles vers un matériau cohérent [68]. Au cours de ce technique, la forme de l'échantillon est conservée, son volume en général diminue (phénomène de retrait). La consolidation de la pastille s'effectue par la formation des liaisons entre les grains (joint des grains), le cycle thermique se déroule en trois phases, une phase de chauffage à la température de frittage, ensuite une phase isotherme et finalement une phase de refroidissement. Il est indispensable de bien contrôler la vitesse de chauffage et de refroidissement afin d'éviter d'éventuelles fissurations (le déliantage) dans l'échantillon élaboré [68]. A haute température, le palier isotherme permet la formation des ponts entre les grains et la densification (l'échantillon mis en forme se densifie avec une perte de la porosité) et parfois entraîne le grossissement des grains [68].

Les paramètres de frittage suivants influencent par conséquent les propriétés finales du matériau et la microstructure [68] :

- La composition chimique du compact de poudre
- La distribution granulométrique de la poudre
- La densité à cru
- Le cycle thermique (la température, la vitesse de chauffage et le temps du palier)
- La pression
- L'atmosphère de frittage.

I.6.4. Différents types de frittage

Deux types de frittage sont généralement effectués selon les mécanismes de transport mis en jeu : le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide :

a) *Frittage en phase solide*

Au cours de ce type de frittage tous les constituants restent à l'état solide tout au long du traitement thermique, et la densification résulte alors du changement de la forme des grains et la soudure, au cours du frittage en phase solide, on distingue très schématiquement trois stades au cours de la densification (Figure I.7) :

1^{er} stade : des liaisons (joints de grain ou ponts) distribuer entre les grains. Cette étape se poursuit jusqu'à 0,65. On pouvant être modélisés les différents mécanismes à partir de particules tangentes, sphériques et de tailles identiques, permettent d'expliquer la formation des ponts (figure I.7). Ils font état d'un transport de matière des joints de grains ou de la surface des grains, vers les ponts. Le phénomène de diffusion de la matière peut se faire en volume, en surface, en phase vapeur ou encore aux joints de grains.[70]

La diffusion n'aura pas les mêmes conséquences sur l'évolution microstructurale de l'échantillon suivant le chemin privilégié par la matière.

On peut distinguer deux types d'effet[69] :

- la consolidation avec retrait (diminue de taille d'échantillon), due à la diffusion aux joints de grains ou à la diffusion en volume (figure I.7) ; la matière vient du centre des joints, imposant le rapprochement des centres : il y a à la fois consolidation et retrait volumique.
- la consolidation se fait par formation de joint de grains, sans changement de dimension (le centre des grains reste immobile), résultant à la coalescence à densité constante, due à la diffusion superficielle (surface des grains) ou à la diffusion en phase gazeuse.

2^{ème} stade des cavités résiduelles laisse entre les grains au cours du stade initial de frittage résultant de la formation des joints de grains. Une modification au niveau de la morphologie de ces porosités au cours du temps, mais ne conduiront pas à la diminution de leur volume. À cause de mécanismes non densifiant de diffusion superficielle ou condensation d'évaporation. En revanche, les mécanismes densifiant de diffusion en volume ou en aux joints de grains, pourront évoluer cette porosité ouverte en porosité fermée au cours du stade intermédiaire, et la supprimé lors du stade final de frittage. Les grains prennent la forme de polyèdres et la porosité évolue en canaux poreux le long des arêtes des grains. A l'issue du stade initial de frittage. Au cours du stade intermédiaire. La densité est alors généralement de l'ordre de 90 à 95% de la densité théorique. Grâce à intervention de la densification par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores, devenus instables, se rétrécissent localement et finissent par s'isoler. La fermeture de la porosité qui en résulte, met fin au stade intermédiaire de frittage [70].

3^{ème} stade : pour L'élimination de cette porosité, fermée s'accompagne le plus souvent d'une augmentation remarquable de la taille des grains et dans ce cas la porosité résiduelle, constituée de pores isolés, représente entre 8 et 10% du volume

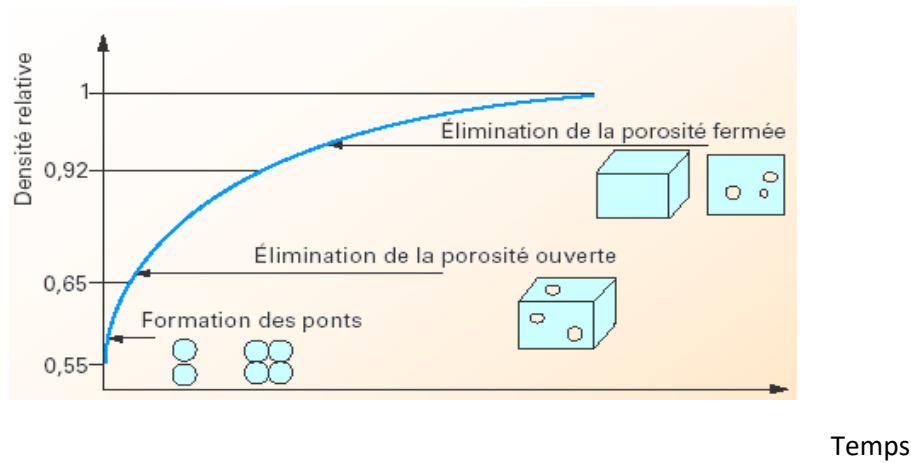
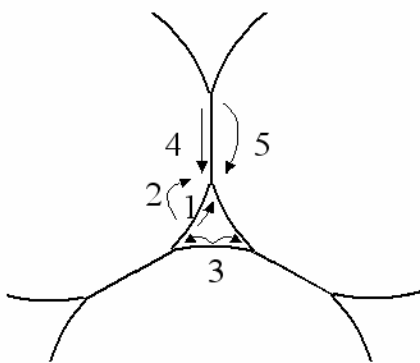


Figure I.7 : Les différents stades de densification [71].



1. diffusion en surface à partir de la surface
2. diffusion en volume à partir de la surface
3. transport en phase vapeur depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure I.8 : Mécanismes de diffusion [70].

b) Frittage en phase liquide

Etape 1 : Réarrangement des particules :

Dans cette étape la densité apparente du matériau ainsi que le retrait se produisent, provoqués par le déplacement des particules de solide les unes sur les autres. Généralement, ces phénomènes ne se produisent dans un laps de temps de l'ordre d'une minute [67].

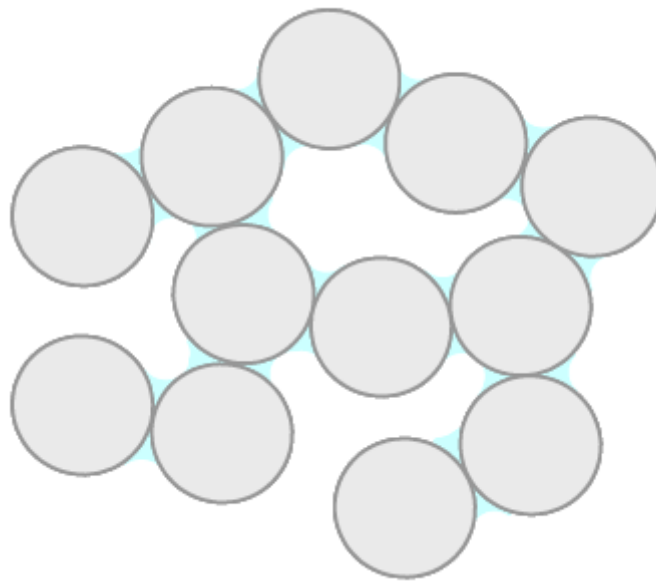


Figure I.9 Réarrangement des particules [71].

Etape 2 : Dissolution-précipitation :

Les particules en contact sont séparées par un mince film de liquide après l'issue du réarrangement granulaire. Un phénomène de dissolution - précipitation tend alors à faire disparaître la courbure des interfaces solide – liquide, qui consiste à :

- Une dissolution du solide aux contacts ;
- Une diffusion dans le liquide ;
- Une "précipitation" sur les surfaces libres.

Ceci conduit à un rapprochement des centres des particules, et donc à une densification du matériau associée à l'accommodation de la forme des particules, qui permet un empilement plus compact[70].

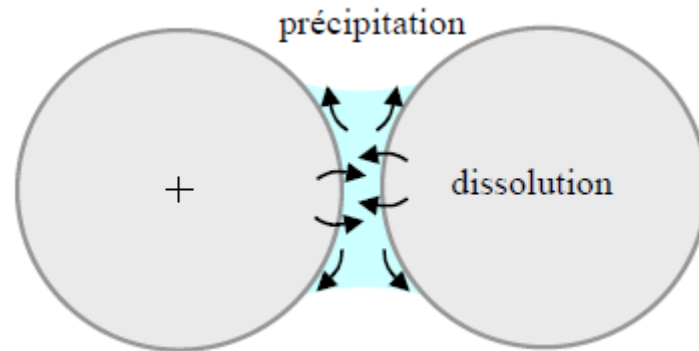


Figure I.10. Mécanisme de dissolution – précipitation [71].

Etape 3 : Evolution microstructurale (coalescence) :

On appelle cette étape « évolution microstructurale », on suppose que cette étape est la plus lente que ceux décrits dans les deux premières étapes et, dans cette étape un grossissement granulaire peut alors être engendré par cette dissolution complète des petits grains à cause de la dissolution des petites particules et à leurs précipitations sur les plus grosses en formant ainsi des gros grains (mûrissement d'Ostwald) (Figure 9) :

- La croissance de la taille des pores par des mécanismes analogues ;
- L'élimination des pores résiduels par diffusion vers la surface ;
- La croissance des grains par dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald).

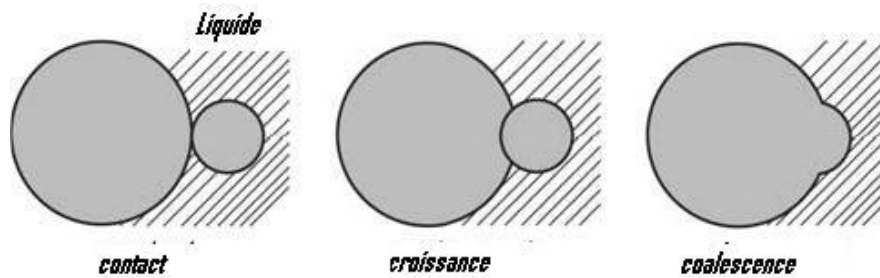


Figure I.11 Coalescence des grains [68].

I.6.5 Nature du produit fini

Après le processus de frittage les matériaux peuvent être denses ou poreux :

➤ Matériaux denses

Par les procédés classiques de mise en forme de ces céramiques se fait par des méthodes classiques tels que le pressage uniaxial ou isostatique la mise en forme de ces céramiques se fait [72]. Le temps et la température de frittage joue un rôle important sur le produit final (la morphologie, la pureté et la nature de la poudre). Actuellement, la majorité des chercheurs visant l'obtention de matériaux denses à microstructure, s'attache à l'utilisation de nanopoudres ou à des techniques de frittage innovant tel que le frittage par Spark Plasma sintering (SPS) [73]. Compte tenu de cette remarque les céramiques denses sont caractérisées par leurs propriétés mécaniques importantes, ce qui explique leur développement (produits nouveaux) dans le domaine des biomatériaux en tant que céramiques : pour applications mécaniques et pour les prothèses chirurgicales (prothèses de hanche)[74].

➤ Matériaux poreux

Pour l'obtention des produits poreux il existe plusieurs méthodes [75] dont le choix est principalement déterminé par la structure poreuse désirée. Hirschfeld et al.[76] ont proposé un classement en quatre types : les matériaux fibreux, les structures cellulaires fermées, les

membranes et les structures cellulaires ouvertes. Une autre méthode d'élaboration par frittage à micro-ondes a été récemment exploitée par Oh et al. [77] pour produire un composite poreux en $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. La taille des pores dépend de la granulométrie de poudre initiale, une le traitement à basse température permet d'obtenir des matériaux poreux à pores nanométriques.

I.7 Ajouts de frittage

L'intégration de certaines quantités d'additifs dans les biocéramiques a été souvent visée afin de réduire la température de frittage, de façonner la microstructure, de permettre la densification jusqu'à la densité théorique d'améliorer les propriétés de produit. De cet effet, une variété d'oxydes sont généralement utilisés, séparément ou dans la combinaison, comme ajouts de frittage dans l'industrie céramique. Par exemple, ZrO_2 et Al_2O_3 sont fréquemment utilisés pour un but de baisser la température de frittage de façon la microstructure et la densification jusqu'à la densité théorique ou amélioré aussi les propriétés mécaniques de phosphate. C'est pour ça, une différents d'oxydes sont généralement utilisés, dans la combinaison ou séparément [78][79]. L'utilisation de Al_2O_3 comme ajout de frittage pour l'HAp favorise la décomposition de cette dernière en β -TCP qui se traduit par une faible densification et faibles propriétés mécaniques. Donc, l'utilisation d'un additif peut viser de son objectif et entraver la densification [80][81][82]. L'addition de CaF_2 au hydroxyapatite pour empêcher la décomposition de HAp a été étudiée par d'autres chercheurs [83]. L'ajout de quelque oxyde par exemple : TiO_2 , MgO , MnO_2 et MnO pour modifié sa microstructure de l'alumine, ainsi que réduire la température de frittage [84][85][86]. En général, un ajout peut fonctionner comme une deuxième phase ou les deux à la fois ou dans une solution solide [87][88]. Parmi les additifs fonctionnant par solution solide les plus utilisés, on peut citer l'oxyde de titanium qui est connu comme une efficace additive.

Pour obtenir une densité d'alumine au-dessous de sa température de densification normale [84][89]. Winkler et d'autres chercheurs, dans une gamme de température de 1300 à 1700°C en air, TiO_2 est dissous dans l' Al_2O_3 jusqu'à 0,27 wt% pour favoriser sa densification. Des ajouts excessifs de TiO_2 peuvent empêcher la densification par la formation d'une nouvelle phase (Al_2TiO_5). L'augmentatio

n de la vitesse de densification et aussi de la taille des grains peut être notée grâce à la quantité de TiO_2 ajoutée est proche de sa limite de solubilité dans l'alumine, au-delà de sa limite de solubilité, la réduction de la densification et du grossissement des particules peut être expliquée par l'effet d'épinglage de nouvelle phase Al_2TiO_5 [61][89][91].

Référence

- [1] P. Boch, Propriétés et applications des céramiques. Paris: Hermes Science Publications, 2001.
- [2] Y. Choi, Réalisation et caractérisation de composites hybrides verre epoxy Ni-Ti adaptatifs. Ecully : Ecole centrale de Lyon, 2002.
- [3] C. Belkacemi, “Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiés à renfort en matière végétale,” Université Mohamed Bouguerra boumerdes, 2006.
- [4] M. Wagner, “Renforcement des élastomères par les charges: mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l’interface silice-caoutchouc styrène-butadiène,” 1997, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.theses.fr/1997MULH0499>.
- [5] S. Wainwright, J. Gosline, W. Biggs, and J. Currey, Mechanical design in organisms. 1982.
- [6] M. Bouneder, M. El Ganaoui, ... B. P.-C. R., and undefined 2008, “Relevance of a thermal contact resistance depending on the solid/liquid phase change transition for sprayed composite metal/ceramic powder by direct current,” Elsevier, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631072108000910>.
- [7] B. Mouhoubi, “Comportement à la rupture du composite à fibres végétales,” université Ferhat Abbas – Sétif 1, 2017.
- [8] M. Reyne, Les plastiques. Paris: Presses universitaires de France, 1998.
- [9] A. Destainville, “Etude du phosphate tricalcique: application à l’élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium,” Université de Limoges, 2005.
- [10] L. Sedel, Les biomatériaux. Vanves : Service du Film de Recherche Scientifique [prod., éd., distrib.] ; CERIMES, 2000.
- [11] S. Laasri, M. Taha, E. K. Hlil, A. Laghzizil, and A. Hajjaji, “Manufacturing and mechanical properties of calcium phosphate biomaterials,” Comptes Rendus Mécanique, vol. 340, no. 10, pp. 715–720, Oct. 2012, doi:

- 10.1016/J.CRME.2012.09.005.
- [12] D. F. Williams, "On the nature of biomaterials," *Biomaterials*, vol. 30, no. 30, pp. 5897–5909, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2009.07.027.
- [13] X. Ranz, "Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques," Université Toulouse, 1996.
- [14] C. Damia, "Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2005.
- [15] D. Muster, J.L. Vouillot et J.H. Dubruille, "Biomatériaux, biomatériels et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofaciale (I)," *Encycl. Médico-Chirurgicale.*, vol. 22, pp. 01–23, 1999.
- [16] D. Bernache-Assollant, "Les biocéramiques : élaborations et propriétés. L'Industrie Céramique & Verrière," *L'Industrie Céramique & Verrière*, pp. 421–436, 1993.
- [17] W. F. de Jong, "La Substance Minérale Dans les Os," *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 45, no. 6, pp. 445–448, Jan. 1926, doi: 10.1002/RECL.19260450613.
- [18] K. de Groot, "Ceramics of Calcium Phosphates: Preparation and Properties," *Bioceram. Calcium Phosphate*, pp. 99–114, Jan. 2018, doi: 10.1201/9781351070133-5.
- [19] G. M.-B. de Minéralogie and undefined 1971, "Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections."
- [20] H. Elmsellem, M. Elgadi, M. Kolli, "Synthèse du phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP," *Nat. Technol.*, vol. 08, pp. 02–06, 2013.
- [21] H. Liu, H. Yazici, C. Ergun, T. J. Webster, and H. Bermek, "An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 5, pp. 1472–1479, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2008.02.025.
- [22] E. R. Kreidler and F. A. Hummel, "Phase Relations in the System SrO-P₂O₅ and the Influence of Water Vapor on the Formation of Sr₄P₂O₉," *Inorg. Chem.*, vol. 6, no. 5, pp. 884–891, May 1967, doi: 10.1021/IC50051A007.
- [23] G. Eremia-Georgescu, "Ajout d'une charge minérale et création d'une porosité dans les

- ciments apatitiques à usage biologique,” Université Toulouse.
- [24] H. El Feki, J. Michel Savariault, A. Ben Salah, and M. Jemal, “Sodium and carbonate distribution in substituted calcium hydroxyapatite,” *Solid State Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 577–586, Sep. 2000, doi: 10.1016/S1293-2558(00)01059-1.
- [25] M. I. Kay, R. A. Young, and A. S. Posner, “Crystal Structure of Hydroxyapatite,” *Nat.* 1964 2044963, vol. 204, no. 4963, pp. 1050–1052, Dec. 1964, doi: 10.1038/2041050a0.
- [26] M. Mehmel, “21 Über die Struktur des Apatits. I.,” *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 75, no. 1, pp. 323–331, Dec. 1930, doi: 10.1515/ZKRI-1930-0122.
- [27] SH St Naray-Szabo, “27. The structure of apatite (CaF)Ca₄(PO₄)₃,” *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 75, no. 1, pp. 387–398, Dec. 1930, doi: 10.1515/ZKRI-1930-0129/HTML.
- [28] Elliot J. C., “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates - J.C. Elliott - Google Libros,” 1994, pp. 63–230, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=dksXBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Structure+and+chemistry+of+the+apatites+and+other+calcium+orthophosphates.+Studies+in+inorganic+chemistry&ots=xqNFMG_Pt2&sig=ISkXSk5wAus8VTnsyf tTLZO_PMc#v=onepage&q=Structure and.
- [29] J. L. Fleche, “Ab initio calculation of thermodynamic functions for crystals,” 2000, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:35078636.
- [30] M. Fulmer and P. W. Brown, “Low-Temperature Formation of Fluorapatite in Aqueous Solution,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 12, pp. 3401–3407, 1992, doi: 10.1111/J.1151-2916.1992.TB04441.X.
- [31] J. F. Osborn and H. Newesely, “The material science of calcium phosphate ceramics,” *Biomaterials*, vol. 1, no. 2, pp. 108–111, Apr. 1980, doi: 10.1016/0142-9612(80)90009-5.
- [32] E. Lugscheider, M. Knepper, B. Heimberg, A. Dekker, and C. J. Kirkpatrick, “Cytotoxicity investigations of plasma sprayed calcium phosphate coatings,” *J. Mater.*

- Sci. Mater. Med., vol. 5, no. 6–7, pp. 371–375, Jun. 1994, doi: 10.1007/BF00058966.
- [33] E. Adolfsson and L. Hermansson, “Zirconia–fluorapatite materials produced by HIP,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 14, pp. 1263–1267, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0142-9612(99)00018-6.
- [34] W. Dhert, C. Klein, ... J. W.-J. of biomedical, and undefined 1991, “A mechanical investigation of fluorapatite, magnesiumwhitlockite, and hydroxylapatite plasma-sprayed coatings in goats.,” *europemc.org*, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: <https://europemc.org/article/med/1667400>.
- [35] S. Downes, C. J. Clifford, C. Scotchford, and C. P. A. T. Klein, “Comparison of the release of growth hormone from hydroxyapatite, heat-treated hydroxyapatite, and fluoroapatite coatings on titanium,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, no. 9, pp. 1053–1060, 1995, doi: 10.1002/JBM.820290905.
- [36] L. H. Wong, B. Tio, and X. Miao, “Functionally graded tricalcium phosphate/fluoroapatite composites,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 20, no. 1–2, pp. 111–115, May 2002, doi: 10.1016/S0928-4931(02)00020-6.
- [37] رغدي أمينة, “دراسة آلية و حركية كل من التلييد و التحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجيبسيت مضافا لها الكاولان المحلية,” Université de msila.
- [38] K. O. Aileen Chin and G. H. Nancollas, “Dissolution of fluorapatite. A constant-composition kinetics study,” *Langmuir*, vol. 7, no. 10, pp. 2175–2179, Oct. 2002, doi: 10.1021/LA00058A034.
- [39] M. Wei, J. H. Evans, T. Bostrom, and L. GrØndahl, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite, fluoride-substituted hydroxyapatite and fluorapatite,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 14, no. 4, pp. 311–320, Apr. 2003, doi: 10.1023/A:1022975730730.
- [40] K. A. Gross and L. M. Rodríguez-Lorenzo, “Sintered hydroxyfluorapatites. Part II: mechanical properties of solid solutions determined by microindentation,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 7–8, pp. 1385–1394, 2004, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00636-7.
- [41] K. A. Gross and K. A. Bhadang, “Sintered hydroxyfluorapatites. Part III: Sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 7-Aug, pp. 1395–1405, 2004, doi:

- 10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.08.051.
- [42] Elliot J. C., Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates - J.C. Elliott - Google Libros. Elsevier Amsterdam : Elsevier Science, , 1994.
- [43] BenCherifa A, “Détermination de certaines grandeurs thermochimiques de phosphates de calcium synthétisés par différentes voiesle,” Université Tunis, 1988.
- [44] H. Belhouchet, “ELBORATION ET CARACTERISATION D’UN COMPOSITE A DISPERSOIDES A BASE D’ALUMINE ET DE ZIRCON,” 2008.
- [45] C. A. Jouenne, Traite de ceramiques et materiaux minéraux. Paris: Ed. Septima, 1990.
- [46] H. D. Megaw, “ The Crystal Structure of Hydrargillite, $Al(OH)_3$. ,” Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater., vol. 87, no. 1–6, pp. 185–205, Oct. 1934, doi: 10.1524/ZKRI.1934.87.1.185/HTML.
- [47] H. SAALFELD and M. WEDDE, “ Refinement of the crystal structure of gibbsite, $Al(OH)_3$,” Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater., vol. 139, no. 1–6, pp. 129–135, Oct. 1974, doi: 10.1524/ZKRI.1974.139.16.129/HTML.
- [48] V. J. Ingram-Jones, R. C. T. Slade, T. W. Davies, J. C. Southern, and S. Salvador, “Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects,” J. Mater. Chem., vol. 6, no. 1, pp. 73–79, Jan. 1996, doi: 10.1039/JM9960600073.
- [49] D. Y, “Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l’aluminium,” JSTOR, pp. 11–16, 1973, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.jstor.org/stable/23448479>.
- [50] B. Castel, Les alumines et leurs applications. Paris: Nathan, 1990.
- [51] M. Rajendran and A. K. Bhattacharya, “Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors,” Mater. Lett., vol. 39, no. 3, pp. 188–195, May 1999, doi: 10.1016/S0167-577X(99)00004-X.
- [52] S. J. Wilson and M. H. Stacey, “The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies,” J. Colloid Interface Sci., vol. 82, no. 2, pp. 507–517, Aug. 1981,

- doi: 10.1016/0021-9797(81)90392-1.
- [53] C. C. Yong and J. Wang, "Mechanical-Activation-Triggered Gibbsite-to-Boehmite Transition and Activation-Derived Alumina Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 6, pp. 1225–1230, Jun. 2001, doi: 10.1111/J.1151-2916.2001.TB00820.X.
- [54] S. W. Jang, H. Y. Lee, S. M. Lee, S. W. Lee, and K. B. Shim, "Mechanical activation effect on the transition of gibbsite to α -alumina," *J. Mater. Sci. Lett.* 2000 196, vol. 19, no. 6, pp. 507–510, 2000, doi: 10.1023/A:1006705820938.
- [55] R. G. Munro, "Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 8, pp. 1919–1928, Aug. 1997, doi: 10.1111/J.1151-2916.1997.TB03074.X.
- [56] N. Louet, "Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure," 2003.
- [57] Y. Jorand, "Elaboration et caractérisation de composites dispersoïdes ternaires base alumine-zircone a vocation thermomecanique," 1991.
- [58] D. S. Phillips, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, "Precipitation in star sapphire III. Chemical effects accompanying precipitation," <http://dx.doi.org/10.1080/01418618008239367>, vol. 42, no. 3, pp. 417–432, 2006, doi: 10.1080/01418618008239367.
- [59] W. E. Lee and K. P. D. Lagerlof, "Structural and electron diffraction data for sapphire (α - Al_2O_3)," *J. Electron Microsc. Tech.*, vol. 2, no. 3, pp. 247–258, Jan. 1985, doi: 10.1002/JEMT.1060020309.
- [60] H. Abdizadeh, "Elaboration et caractérisation de composites duplex" *Composites laminaires tri-couches à base d'alumine*," 1997.
- [61] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*. 1987.
- [62] A. Bailey, D. Darbyshire, A. Overbury, C. Pitt, and J. Newton, "Plasma deposition of metal oxide films for integrated optics," *Vacuum*, vol. 36, no. 1–3, pp. 139–142, Jan. 1986, doi: 10.1016/0042-207X(86)90288-5.
- [63] C. E. Kennedy, R. V. Smilgys, D. A. Kirkpatrick, and J. S. Ross, "Optical performance and durability of solar reflectors protected by an alumina coating," *Thin Solid Films*,

- vol. 304, no. 1–2, pp. 303–309, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00198-3.
- [64] T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda, and Y. Hirota, “Effect of pyrolytic Al₂O₃ deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 10, p. 6434, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.328593.
- [65] B. Lux, C. Colombier, H. Altena, and K. Stjernberg, “Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 138, no. 1, pp. 49–64, Apr. 1986, doi: 10.1016/0040-6090(86)90214-2.
- [66] J. Müller and D. Neuschütz, “Efficiency of α -alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades,” *Vacuum*, vol. 71, no. 1–2, pp. 247–251, May 2003, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00746-7.
- [67] B. M. Henry et al., “Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 382, no. 1–2, pp. 194–201, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01769-7.
- [68] H. Tossoukpe, “Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l’échelle de la microstructure,” 2013.
- [69] C. Sallé, “Effets du zirconium, du manganèse et du titane sur la thermoluminescence et la réactivité de l’alumine-alpha,” 2003.
- [70] S. Bareche, “Élaboration et Oxydation de l’alliage (Ni-11% Al) en masse,” 2011.
- [71] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage*. Paris: Hermès, 1993.
- [72] N. A. Haroun and D. W. Budworth, “Modifications to the Zener formula for limitation of grain size,” *J. Mater. Sci.* 1968 33, vol. 3, no. 3, pp. 326–328, May 1968, doi: 10.1007/BF00741970.
- [73] S. W. Wang, L. D. Chen, and T. Hirai, “Densification of Al₂O₃ Powder Using Spark Plasma Sintering,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 982–987, 2000, doi: 10.1557/JMR.2000.0140.
- [74] P. Boutin, “L’alumine et son utilisation en chirurgie de la hanche. (Etude expérimentale),” *Presse Med.*, vol. 79, no. 14, 1971.
- [75] B. Nait-Ali, *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux Influence*

- de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Limoges : S.C.D. de l'université, 2005.
- [76] D. Hirschfeld, T. Li, D. Li.-K. E. Materials, and undefined 1996, "Processing of porous oxide ceramics," *Trans Tech Publ*, Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.scientific.net/KEM.115.65.pdf>.
- [77] S. T. Oh, K. ichi Tajima, M. Ando, and T. Ohji, "Fabrication of porous Al₂O₃ by microwave sintering and its properties," *Mater. Lett.*, vol. 48, no. 3–4, pp. 215–218, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0167-577X(00)00306-2.
- [78] F. Ben Ayed and J. Bouaziz, "Sintering of tricalcium phosphate–fluorapatite composites with zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 10, pp. 1995–2002, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.02.004.
- [79] F. Ben Ayed and J. Bouaziz, "Sintering of tricalcium phosphate–fluorapatite composites by addition of alumina," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 1885–1892, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2007.07.017.
- [80] H. Ji and P. M. Marquis, "Sintering behaviour of hydroxyapatite reinforced with 20 wt % Al₂O₃," *J. Mater. Sci.* 1993 287, vol. 28, no. 7, pp. 1941–1945, Jan. 1993, doi: 10.1007/BF00595767.
- [81] Y. M. Kong, S. Kim, H. E. Kim, and I. S. Lee, "Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of ZrO₂ Coated with Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 11, pp. 2963–2968, Nov. 1999, doi: 10.1111/J.1151-2916.1999.TB02189.X.
- [82] R. Ramachandra Rao and T. S. Kannan, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 20, no. 1–2, pp. 187–193, May 2002, doi: 10.1016/S0928-4931(02)00031-0.
- [83] H. W. Kim, Y. J. Noh, Y. H. Koh, H. E. Kim, and H. M. Kim, "Effect of CaF₂ on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 23, no. 20, pp. 4113–4121, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00150-3.
- [84] T. IKEGAMI, K. KOTANI, and K. Eguchi, "Some Roles of MgO and TiO₂ in Densification of a Sinterable Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, no. 12, pp. 885–890, Dec. 1987, doi: 10.1111/J.1151-2916.1987.TB04911.X.

- [85] M. Sathiyakumar and F. D. Gnanam, "Influence of MnO and TiO₂ additives on density, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 195–200, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(01)00077-3.
- [86] H. Erkalfa, Z. Misirli, and T. Baykara, "The effect of TiO₂ and MnO₂ on densification and microstructural development of alumina," *Ceram. Int.*, vol. 24, no. 2, pp. 81–90, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0272-8842(97)00082-5.
- [87] G. ROSSI and J. E. BURKE, "Influence of Additives on the Microstructure of Sintered Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 56, no. 12, pp. 654–659, Dec. 1973, doi: 10.1111/J.1151-2916.1973.TB12445.X.
- [88] L. A. Xue and I. -W Chen, "Low-Temperature Sintering of Alumina with Liquid-Forming Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 8, pp. 2011–2013, Aug. 1991, doi: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB07825.X.
- [89] M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Low temperature sintering of TiO₂," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 61, no. 1, pp. 59–66, Oct. 1983, doi: 10.1016/0025-5416(83)90126-X.
- [90] E. R. WINKLER, J. F. SARVER, and I. B. CUTLER, "Solid Solution of Titanium Dioxide in Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 634–637, Dec. 1966, doi: 10.1111/J.1151-2916.1966.TB13189.X.
- [91] K. Hamano, C. S. Hwang, Z. e. Nakagawa, and Y. Ohya, "EFFECTS OF TiO₂ ON SINTERING OF ALUMINA CERAMICS.," *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram. Soc. Japan*, vol. 94, no. 5, pp. 505–511, 1986, doi: 10.1016/0267-3762(87)90069-5.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le deuxième chapitre présente les matières premières utilisées, les différentes méthodes de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

II.1. Matières premières

II.1.1. Phosphate naturel (PN)

Dans cette partie, nous avons utilisé une poudre de Phosphate Naturel (PN) de la mine de Djebel El-Onk (Bled El Hadba, Tébessa), ce dernier est un fluorapatite contenant un pourcentage élevé de phosphore et de calcium et contient un faible pourcentage d'impuretés.

II.1.2. Boehmite(AlOOH)

La poudre de boehmite (AlOOH) est obtenue par déshydratation partielle de la poudre de gibbsite. Elle est la plus stable à des températures comprises entre 100 et 350°C :



II.2. Préparations des mélanges par broyage planétaire à billes

Dans cette étude, les particules sont préparées par broyage humide à billes dans un broyeur planétaire. Ce broyage est conçu pour l'homogénéisation des particules et la réduction de la taille des grains de la poudre (micronisation). Au contraire des autres types de broyage, comme dans le cas du broyage par attrition ou broyage à billes où l'opération de broyage se fait par frottement (bille-paroi de la jarre et bille-bille). Le broyage planétaire est basé sur le choc et la collision intense,

ces chocs provoquent la fragmentation des particules et par conséquent la réduction de leurs tailles (figure II.1) [1,2]. L'énergie cinétique à laquelle les billes frappent les grains de la poudre engendre plusieurs effets qui influencent les propriétés mécaniques des matériaux de base de la poudre. C'est-à-dire, si le matériau est fragile (comme le cas des céramiques) dans

ce cas, nous intéressants à la fragmentation des particules, d'autre cas si le matériau est ductile (comme le cas des métaux) on aura la formation des alliages mécaniques (la mécanosynthèse). Dans cette étude, le broyage est effectué par un broyeur planétaire à billes (Fritsch P6), dont la jarre et les 15 billes utilisées sont en zircone. La taille des billes est de 13 mm et le rapport masse des billes/masse de la poudre dans chaque opération de broyage est de 1/10.

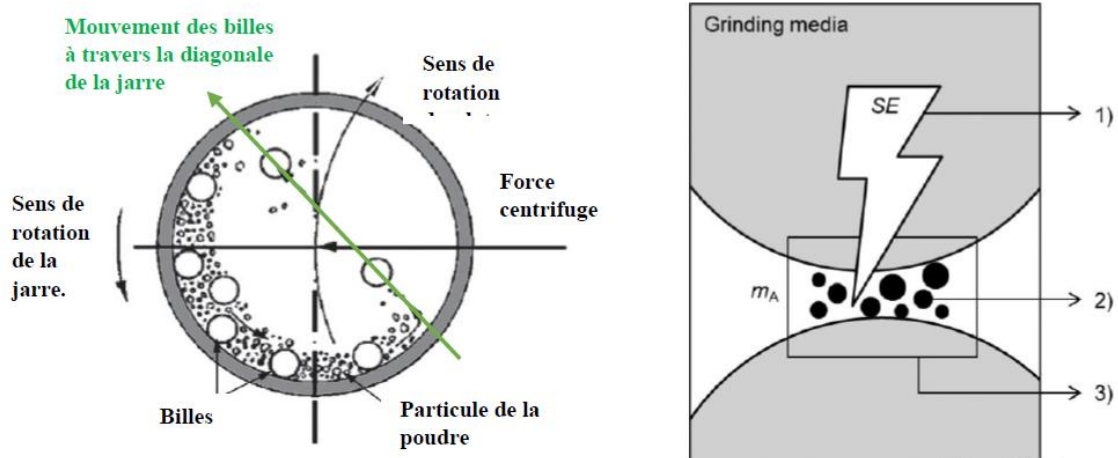


Figure II.1 : Le mécanisme de broyage par un broyeur planétaire à billes [3].

II.3. Mise en forme et frittage des poudres

Pour la préparation des échantillons, nous avons mis en forme les poudres broyées, cette étape est très importante pour obtenir la forme finale des échantillons. Dans notre étude, la mise en forme des échantillons est effectuée par un pressage uniaxial, en utilisant une presse hydraulique de 15 tonnes, où la force est appliquée dans une seule direction dans la matrice en engendrant le compactage de la poudre (on obtient alors des pastilles cylindriques de 13 mm de diamètre et de 4-6 mm d'épaisseur). Afin d'assurer la reproductibilité des essais, tous les échantillons ont été traités dans les mêmes conditions.

II.4. Traitement thermique

Le traitement thermique a été effectué dans un four à moufle, différentes températures de cuissons ont été utilisées.

Les conditions utilisées lors de nos traitements sont comme suit :

- Déliantage de la température ambiante jusqu'à 600°C avec une faible vitesse.
- La vitesse de chauffe est égale 10°C /min,
- Un temps de maintien de 2 h,
- Un refroidissement libre dans le four.

II.5. Techniques de caractérisation :

II.5.1. Analyse granulométrique par laser :

L'analyse granulométrique a pour but la détermination de la taille des grains et la fréquence statistique des variétés classes de taille. L'idée principale de la diffraction de la lumière est basée sur la diffusion d'un faisceau laser monochromatique de haute intensité sur des grains, un système de manipulation des pastilles pour contrôler les interactions entre la lumière incidente, les particules et un ensemble de photodiodes de haute qualité pour montrer la lumière diffusée sur une large gamme d'angles.

Dans cette étude nous avons utilisé une granulométrie 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.

II.5.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons comprimés par diffraction des rayons X est une méthode puissante qui est pratiqué pour caractériser les matériaux solides et afin de déterminer leurs structures cristallines. Les

diagrammes de diffraction des rayons X ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre à poudre (Seifert XRD 3000 TT). Le rayonnement X utilisé est produit par une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Le courant d'excitation est de l'ordre de 40 mA et la tension est de 40kV). Nous avons utilisé les conditions d'analyse suivantes : pas angulaires de $0,026^\circ$ avec une vitesse de rotation des échantillons égale $14^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ pour les échantillons frittés. L'ensemble est couplé à un ordinateur assurant le pilotage de l'installation, l'acquisition et le traitement des données. L'identification des phases est réalisée grâce aux fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

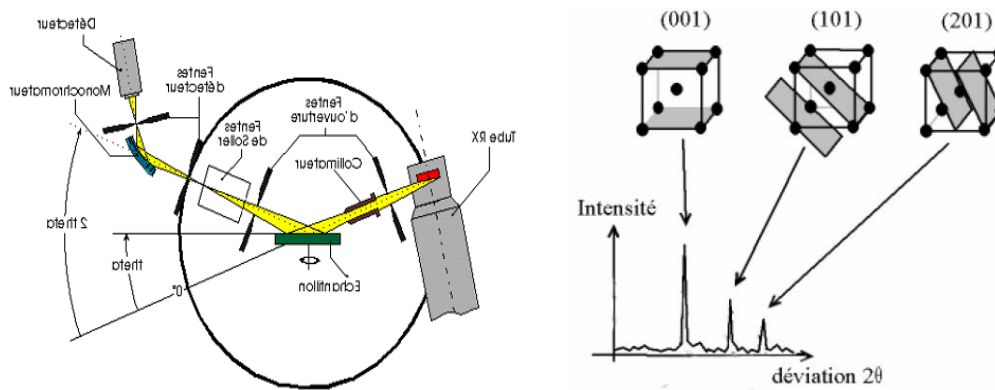


Figure II.2: Schéma du principe de diffraction des RX [4,5].

II.5.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge c'est une technique utile pour caractériser les matériaux et fournir des informations sur la structure moléculaire [6]. C'est une méthode complémentaire à l'analyse de diffraction des rayons x des matériaux mal cristallisés (figure II.4). L'absorption d'énergie électromagnétique se produit lorsque les oscillateurs rayonnants excités sont en même temps. Les spectres infrarouges sont de «véritables empreintes digitales de la matière». Généralement dans le cas d'argile, la molécule d'eau ainsi que l'ion hydroxyle jouent un rôle très important dans le degré de régulation ou d'élimination d'une substance, car il est considéré comme la détermination des bandes d'absorption.

Dans notre cas, les spectres FT-IR ont été enregistrés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier SHIMADZU IRAffinity-1S (Figure II.4). Après avoir mélangé et broyé 2 mg de poudres avec 98 mg de KBr à l'aide d'un mortier en agate, des pastilles d'épaisseur de 100 μ m ont été préparées à l'aide d'une matrice en acier et une presse hydraulique.



Figure II.3: Spectrometer FT-IR SHIMADZU IRAffinity-1S.

II.5.4 Analyse par résonance magnétique nucléaire haute résolution de l'état solide (RMN-MASS)

Cette technique constitue un outil très puissant d'analyse des matériaux solides. Elle consiste à détecter les variations d'aimantation des noyaux des atomes ayant un spin non nul (^{12}C , ^{28}Si , ^{27}Al , ^1H) d'un matériau donné et permet donc d'obtenir des informations sûres :

- La structure des matériaux,
- Les propriétés diélectriques, la porosité et la taille des pores,
- Les couplages, les mouvements atomiques ou moléculaires et les transitions de phase dans le matériau,
- La nature des espèces greffées ou adsorbées sur le matériau.

Pour obtenir le signal RMN, l'échantillon est soumis à l'action conjointe de deux champs magnétiques, dont l'un est intense et fixe, et l'autre est plus faible et variable. Ce second

champ produit une fréquence dans le domaine des radiofréquences et oscille dans un plan perpendiculaire au champ principal [7].

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de type BRUKER 300WB. Pour obtenir un spectre RMN hautement résolu, l'échantillon est placé dans un rotor qui tourne à l'angle magique à grande vitesse. Une analyse fine du spectre RMN est nécessaire à l'aide de la « transformée de Fourier » qui donne la variation de l'aimantation en fonction de la fréquence.

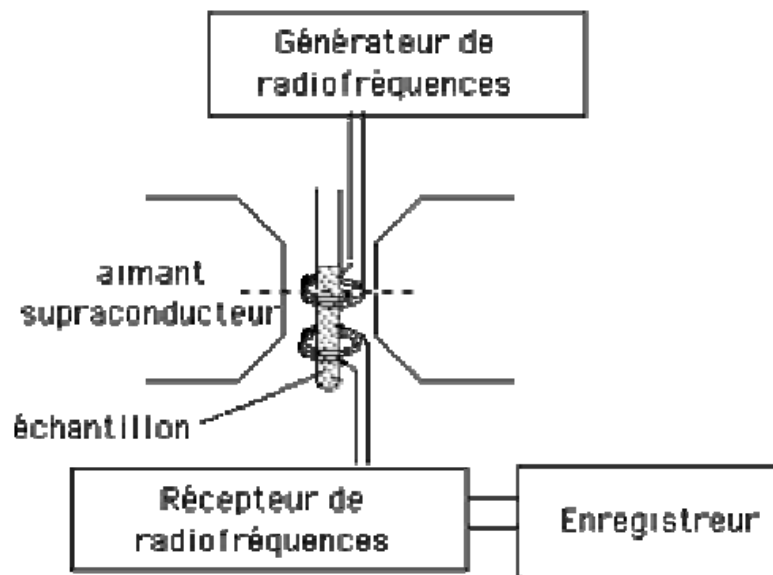


Figure II .4 : Vue schématique du dispositif RMN disponible aux travaux pratiques [8].

II.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie des grains et identifier la composition des minéraux au sein des échantillons. Les examens au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisés à l'aide d'un microscope PHILIPS de la série XL30, avec une tension d'accélération allant de 0,2 à 40 kV. L'appareil est équipé d'un analyseur de dispersion d'énergie X (EDX), permettant l'analyse et l'identification de la composition de chaque spot au sein du matériau.



Figure II.5 : a) Image représente les échantillons (MEB), b) Image photographique de MEB.

II.5.6. Fluorescence des rayons X

La fluorescence X est une méthode d'analyse chimique qui permet l'identification de la composition élémentaire des échantillons irradiés par un faisceau de rayons X primaire.

Dans cette étude nous avons utilisé un appareil XRF de type ZSX Primus IV (figure II.14).



Figure II.6: XRF ZSX Primus IV .

II.5.7 Analyses thermiques

Le traitement thermique d'une substance peut varier ses propriétés physico-chimiques en entraînant, par exemple une modification de phase, une dissociation ou une variation de volume[9]. L'analyse thermique permet de remarquer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.5.7.1 Analyses thermique différentielle (ATG)

Le principe consiste à déterminer les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière en fonction de la température. Nous avons utilisé un appareil Setaram Setsys 16/18. La poudre est placée dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, existe dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse est enregistrée en fonction de la montée en température apportant des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

II.5.7.2 Analyses thermique différentielle (ATD)

La méthode consiste à mesurer la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un échantillon de référence inerte. L'appareil utilisé est de type Setaram Setsys 16/18. Il permet de pratiquer dans un domaine de température allant de 25°C à 1600°C. Sous une vitesse d'échauffement de 10°C.min⁻¹.

Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié pendant la transformation physique ou chimique. Ceci permet de déceler les transformations endothermiques ou exothermiques. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [10].

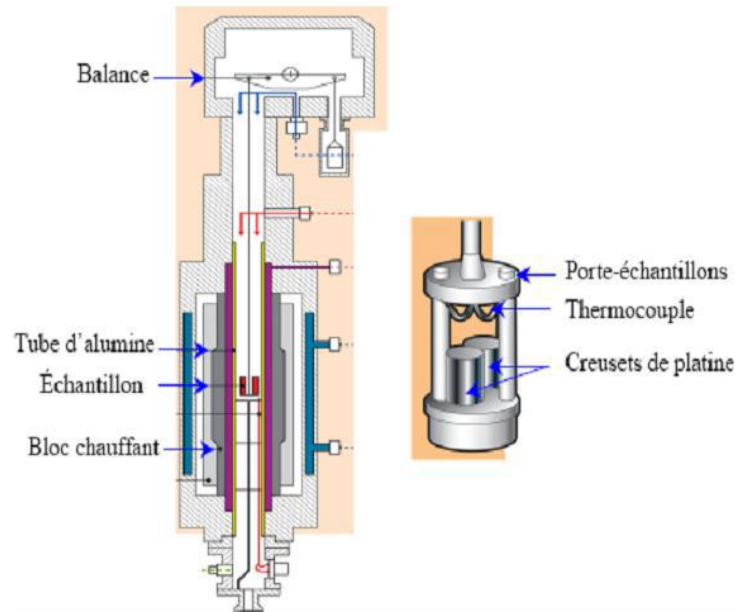


Figure II.7 : Schéma représentatif d'un dispositif ATD-ATG couplé [11].

II.5.8 Caractérisations mécaniques

II.5.8.1 Micro-dureté HV

Dans ce travail, la microdureté est évalué par un duromètre vickers Indentec ZHV/ZwickRoell, sur des échantillons bien 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. tous les essais sont répétés 5 fois. Pour minimiser l'erreur expérimentale alors les valeurs de la dureté étaient la moyenne de 5 essais. La moyenne des deux diagonales est mentionnée dans la formule suivante pour calculer la dureté Vickers :

$$H_v = F/2a \quad (1)$$

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

II.5.8.2. Module de Young :

La détermination de module de Young à partir des essais statiques conventionnels (traction, flexion et torsion) est délicate pour les matériaux fragiles tels que les céramiques. Ainsi, les essais dynamiques sont largement utilisés à cet effet. Dans ce travail, le module de Young est

mesuré par la méthode dynamique ultrasonore avec un appareil Ultrasonic Pulser–Receivers (Model 5077PR), les ultrasons sont bien connus et plus particulièrement dans le domaine de contrôle non destructif.

Dans un milieu homogène, les ultrasons se propagent de manière rectiligne. La vitesse de propagation V (vitesse du son) dépend du milieu traversé (densité, modules élastiques) et des dimensions géométriques, si celles-ci sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. De plus, elle n'est pas la même pour les ondes longitudinales que pour les ondes transversales (=ondes de cisaillement). Dans les solides, la vitesse des ondes transversales est approximativement la moitié de celle des ondes longitudinales.

Les ondes longitudinales sont caractérisées par le fait que la direction de la vibration (direction du déplacement des particules ou encore la polarisation de l'onde) est identique à celle de la propagation (figure II.9a).

Les ondes transversales se propagent dans une direction perpendiculaire à celle de la vibration (Figure II.9b). Ces ondes ne peuvent exister que dans les solides car elles sont liées à une résistance au cisaillement que ne possèdent ni les liquides ni les gaz.

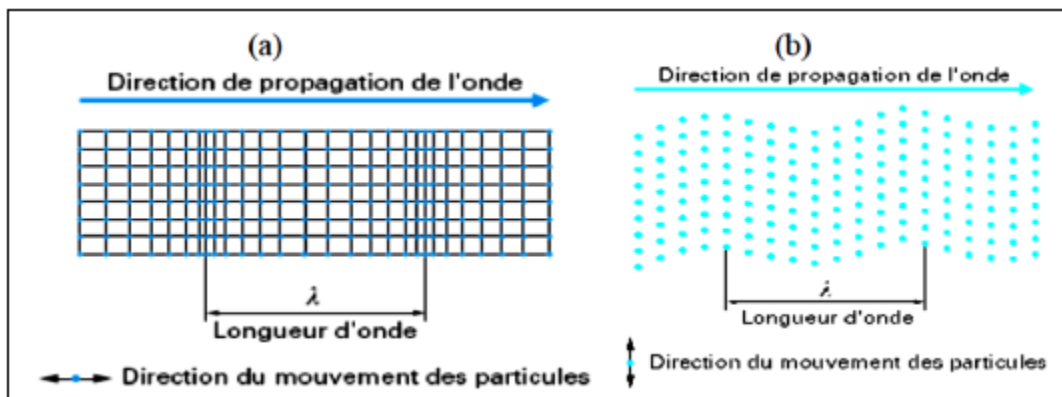


Figure II.8. Schéma de propagation des ondes (a) longitudinales et (b) transversales.

Ces méthodes ultrasonores sont basées sur la mesure de la vitesse de phase d'une onde de volume plane se propageant à travers le matériau (figure II.10).

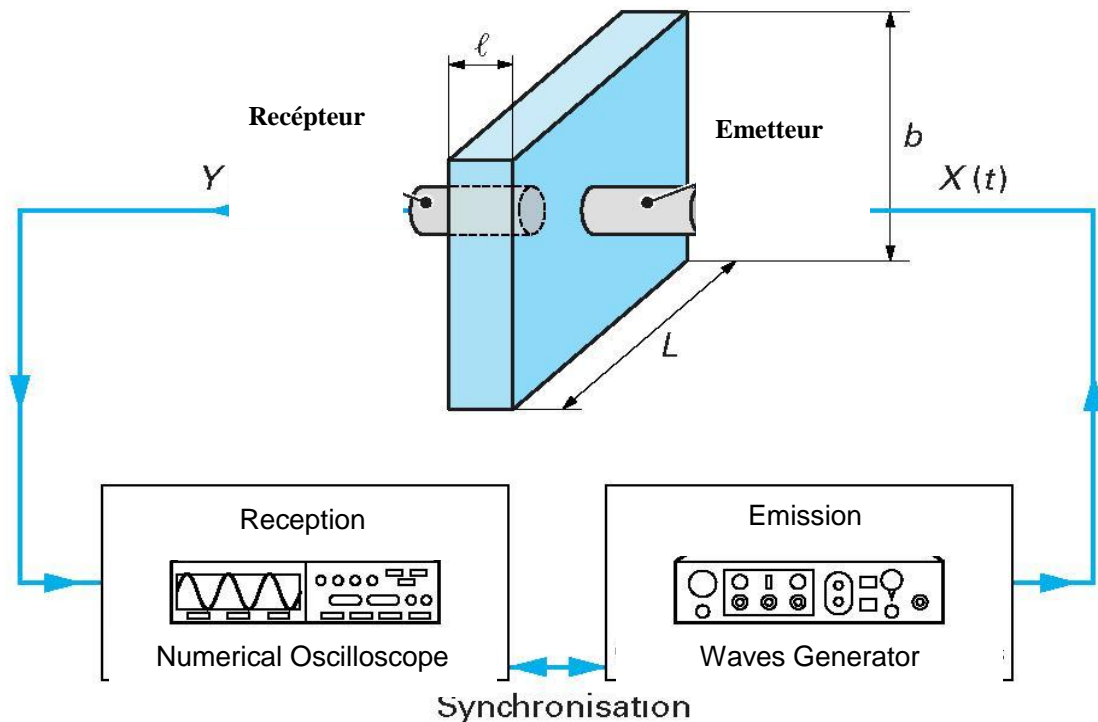


Figure II.9 : Principe de mesure par ultrason : l'échantillon placé entre deux sondes (émetteur-récepteur).

Appareillage utilisé :

- Le générateur utilisé est un générateur à basse fréquence qui génère les impulsions électriques nécessaires avec les fréquences qu'on choisit en fournissant le signal électrique de départ. Il est relié à deux sondes ultrasonores et à un oscilloscope numérique.
- Deux sondes ultrasonores (transducteurs) fonctionnent en tant qu'émetteur qui transforme un signal électrique en ondes ultrasonores et en tant que récepteur qui capte ces ondes transmises et les transforme en signaux électriques. Nous distinguons alors les transducteurs à ondes longitudinales (2,25 MHz) et les transducteurs à ondes transversales (0,5 MHz).
- L'oscilloscope numérique permet la visualisation des signaux électriques correspondant aux éthogrammes et la détermination de la vitesse de l'onde.

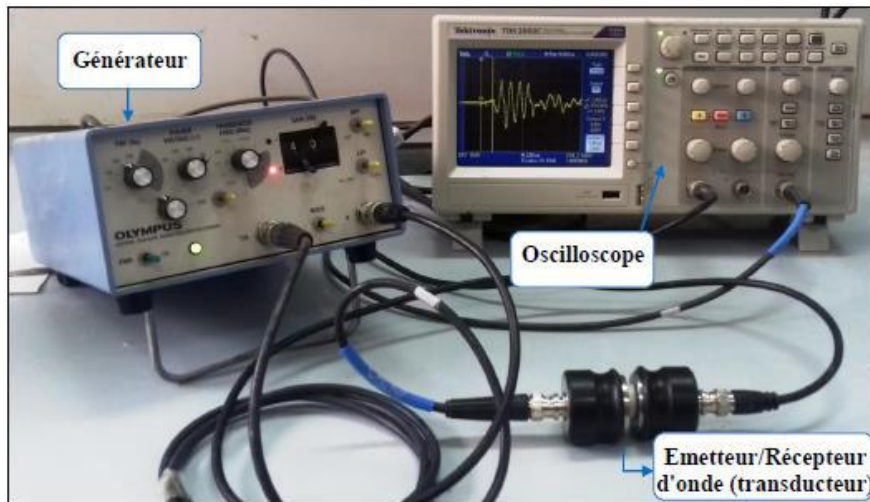


Figure II.10. Dispositif de mesure des vitesses longitudinales et transversales.

La vitesse de l'onde est calculée tout en déterminant le temps nécessaire pour traverser l'échantillon (épaisseur des pastilles). Cette vitesse est déterminée par la différence (Δt) entre le temps zéro (sans échantillon) (Figure II.12A) et le temps mesuré lorsqu'on intercale un échantillon entre l'émetteur et le récepteur (Figure II.12B) et l'oscilloscope numérique affiche la valeur de différence de temps (Δt).

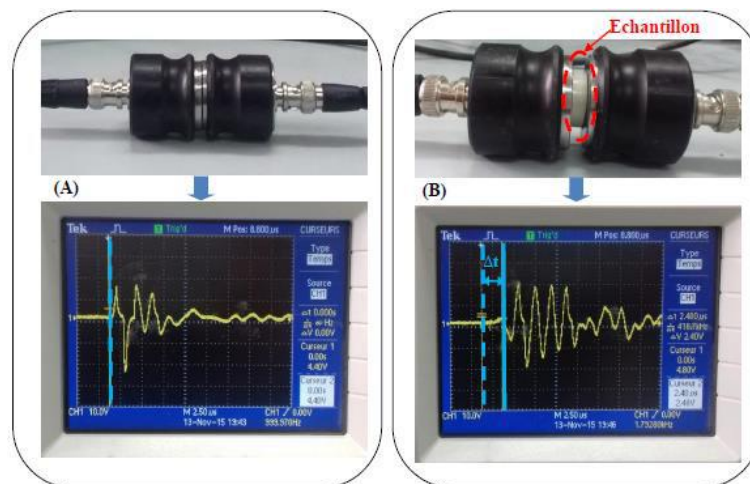


Figure II.11. Mesure du temps de propagation de l'onde à partir d'un écho gramme enregistré à vide (A) et en présence d'un échantillon (B).

Durant cette étude, nous supposons que les échantillons étudiés sont des matériaux isotropes et homogènes. Cependant, les caractéristiques mécaniques et plus particulièrement les

modules élastiques sont constants dans toutes les directions. Les valeurs des raideurs mécaniques sont identiques dans toutes les directions cristallographiques. En effet, une série de mesure a été effectuée sur les pastilles réalisées.

La méthode de mesure repose sur les deux objectifs suivants :

- La création d'ondes planes dans le matériau composite ;
- La quantification et la mesure de la vitesse de phase de ces ondes.

$$V_L = \sqrt{\frac{C}{\rho}} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad (3)$$

Où :

$$G = \rho V_T^2 \quad (4)$$

$$C = \rho V_L^2 \quad (5)$$

Avec : V_L : Vitesse de l'onde longitudinale ;

V_T : Vitesse de l'onde transversale ;

E : Module d'élasticité (module de Young) ;

ν : Coefficient de poisson ;

ρ : Masse volumique ;

G : Module de Coulomb (de cisaillement) ;

C : Rigidité de dilatation.

On montre aisément que, compte tenu des relations précédentes et des valeurs courantes du module de Young et du coefficient de poisson, les ondes longitudinales se propagent à une vitesse supérieure de 50 à 100 % à celle des ondes transversales. Ce facteur est d'une grande importance pour différencier les deux types d'ondes.

La vitesse de propagation de l'onde est égale à :

$$V_{T,L} = \frac{e}{\Delta t} \quad (6)$$

e est l'épaisseur de la pastille et Δt est le temps que met l'onde pour se propager à travers toute l'épaisseur de la pastille (e).

On peut calculer le module de Young et le module de Poisson en utilisant les équations suivantes :

$$E = G \frac{3C - 4G}{C - G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{C - 2G}{2(C - G)} \quad (8)$$

II.5.8.3 Résistance à la rupture par traction indirecte (essai Brésilien)

L'initiation de la rupture des matériaux est liée à la préexistence des défauts. La contrainte à la rupture des biocéramiques élaborées est déterminée par un essai de traction indirecte ou encore l'essai Brésilien.

L'essai Brésilien consiste à comprimer une éprouvette cylindrique le long de deux génératrices diamétralement opposées entre deux plateaux d'une presse (Figure II.13). L'effort appliqué induit des contraintes de traction et de compression au sein de l'éprouvette[12]. Claussen et al.[13]ont montré que le plan diamétral reliant les contacts entre

l'échantillon et les plateaux est uniformément en tension, dans l'hypothèse d'un comportement élastique de l'échantillon. Si l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à son diamètre, une charge croissante crée une distribution de contrainte qui augmente progressivement jusqu'à la rupture. La contrainte maximale à la rupture σ_r est donnée par l'équation[14]:

$$\sigma_r = \frac{2 * F}{\pi * D * e} \quad [\text{MPa}] \quad (9)$$

L'essai est réalisé à une vitesse constante (1mm/min) et à la température ambiante sur une machine de type Lloyd EZ50.

Avec :

F : charge de compression maximale appliquée à la rupture (N),

D : diamètre de la pastille (mm),

e : épaisseur de la pastille (mm).

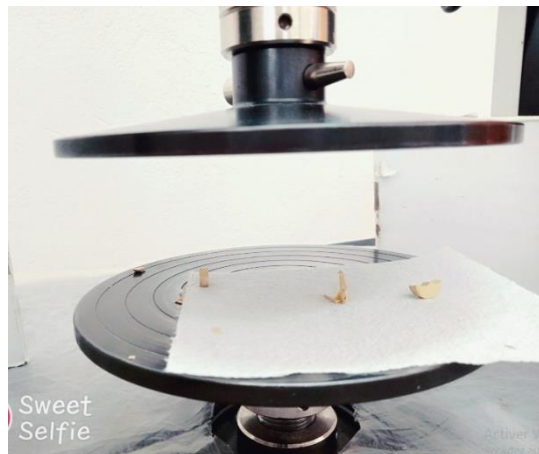


Figure II.12 : Image de l'essai de traction indirecte (essai Brésilien).

Références :

- [1] M. S. El-Eskandarany, “The history and necessity of mechanical alloying,” *Mech. Alloy.*, pp. 13–47, 2015, doi: 10.1016/B978-1-4557-7752-5.00002-4.
- [2] C. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, and A. Kwade, “Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 191–201, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.APT.2017.11.001.
- [3] A. Kenzour, “laboration et caractérisation d’un phosphate tricalcique à partir du kaolin et de phosphate nature,” Université Ferhat Abbas - Sétif, 2021.
- [4] L. Obadia, “Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d’intérêt biologique: structure et propriétés de phosphates tricalciques β dopés au sodium: formation d’apatites,” Université de Nantes, France, 2004.
- [5] A. Esharghawi, “Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS,” Université de Limoges, France, 2009.
- [6] I. Perraud, “Combustion auto-propagée et mécanosynthèse de ZnS: étude des conversions $ZnS \leftrightarrow ZnO$ et application à la désulfuration des gaz.,” Université de Montpellier 2, France, 2012.
- [7] Rezzouk A., “Contribution à l’étude des composés d’intercalation et des polymères de fullerènes C60 étude RMN, RPE et RAMAN,” Faculté des Sciences DHAR EL MEHRAZ-Maroc, 2001.
- [8] F. Mezahi, “Caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomatériaux,” Université mentouri – constantine, 2009.
- [9] Elliot J. C., “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates .
- [10] F. Chouia, “Détermination des paramètres cinétiques des céramiques à base de Kaolin-Phosphate,” Université Mohammed Seddiki benyahia – Jijel, 2016.
- [11] A. Mecif, “Elaboration et étude des réfractaires à base de mullite et du zircon,” Université Mentouri Constantine, 2010.
- [12] A. Ammeri, “Contribution à l’étude expérimentale et numérique du comportement d’un limon sollicité en traction: Approche par éléments discrets,” Université Grenoble-France , 2009.
- [13] N. Claussen and J. Jahn, “Green strength of metal and ceramic compacts as determined by the indirect tensile test,” *Int. J. Powder Metall.*, vol. 2, no. 3, pp. 87–90, 1970.
- [14] N. Bouslama, F. Ben Ayed, and J. Bouaziz, “Sintering and mechanical properties of

tricalcium phosphate–fluorapatite composites,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 5, pp. 1909–1917, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2008.10.030.

RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

Partie A

Partie A

III.1. Influence de l'ajout de l'alumine

Dans la première partie, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'alumine (obtenue par déshydratation complète de la boehmite) sur le frittage de phosphate naturel, ce choix vise la combinaison des propriétés mécaniques de l'alumine et la stabilité de phosphate naturel (francolite). Pour étudier les transformations physico-chimiques, au cours et après traitements thermiques, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation : la Diffraction des RX, la spectroscopie IR et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1.1 Analyses physico-chimiques et morphologiques des matières initiales

Le tableau III. 1 montre la composition chimique des matériaux de départ déterminée par la méthode de fluorescence X (FRX). De toute évidence, le phosphate naturel utilisé dans cette étude est principalement composé de calcium, de phosphore et de fluor en plus de l'oxygène. En outre, la boehmite est principalement composée de l'alumine ainsi que d'autres impuretés comme la silice.

Tableau III.1.1 : Analyse par fluorescence X des matériaux de départ (phosphate naturel et Boehmite).

	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	26.30	52.47	2.56	0.87	5.41	1.54	0.31	0.21	3.26	1.49	5.47
Boehmite	-	0.18	3.86	88.34	0.89	-	0.09	0.07	-	0.34	06

III.1.1.1 Observation morphologique du phosphate naturel

La figure III.1.1 montre des micrographies MEB prises au sein d'une particule de la poudre de phosphate naturel fritté à 1200°C utilisé dans ce travail. La figure montre une morphologie

d'agrégat, à l'état initial de frittage où les particules de la poudre de phosphate sont composées des grains micrométriques de forme quelconque.

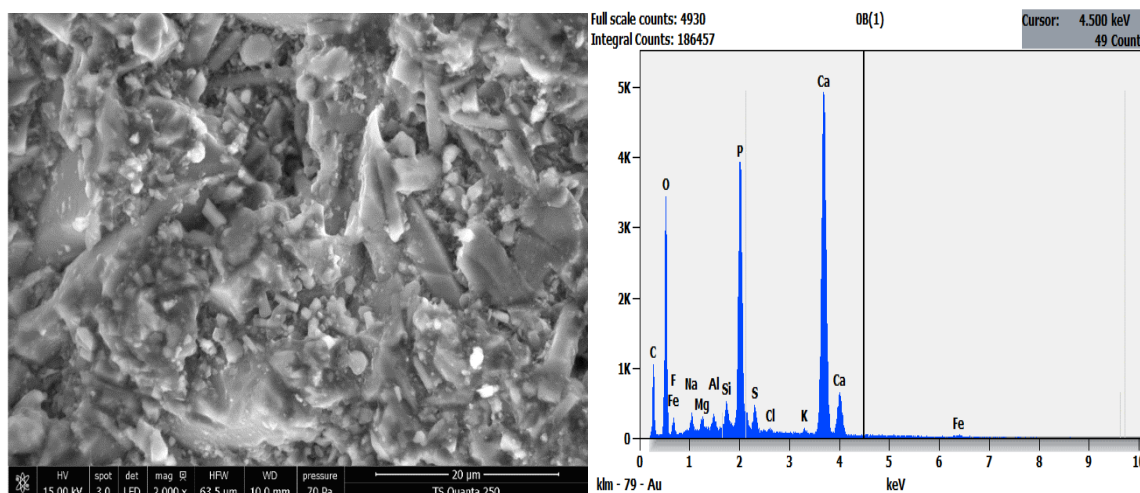


Figure III.1.1: Observations MEB de Phosphate naturel frittés à 1200°C.

III.1.1.2 Analyses physico-chimiques du phosphate naturel

La figure III.1.2 représente un diffractogramme de la poudre de départ de phosphate naturel qui révèle l'existence de différentes phases telle que, la fluorapatite carbonaté (JCPD fiche 100-002-0833) [1], fluorapatite (JCPD fiche 15-0876), la fluorite (JCPD fiche 01-0780-1469) et la carbonate de calcium (JCPD fiche 00-047-1743). Il faut remarquer qu'il n'est pas exclu que ce phosphater en ferme d'autres phases se trouvant soit à l'état amorphe soit en quantité trop faible pour être détectée par les rayons X.

L'analyse FT-IR de phosphate naturel présenté dans la figure III.1.3 qui est en bonne accord avec les résultats de DRX. On remarque la présence des bandes de carbonate type B qui apparaissent à 1427 cm^{-1} et 1457 cm^{-1} qui confirme que le phosphate utilisé est la francolite [1]. En plus, un autre pic à 871 cm^{-1} est lié au groupe de carbonate de type B ce pic montre l'incorporation de carbonate dans le site de phosphate [2]. D'un autre côté les bandes

d'absorption qui apparaissent à 560 cm^{-1} , 602 cm^{-1} et 970 cm^{-1} sont relatives au groupement de phosphate PO_4^{3-} [3, 4].

La figure III.1.4 représente l'analyse par RMN-MAS du solide de l'élément phosphore ^{31}P de la poudre de phosphate naturel nous a montré un seul pic vers 2,47 ppm (Figure. III.4). La présence de ce singulier prouve l'existence d'un seul environnement autour du phosphore et l'absence de produits secondaires décelables accompagnant le phosphate naturel.

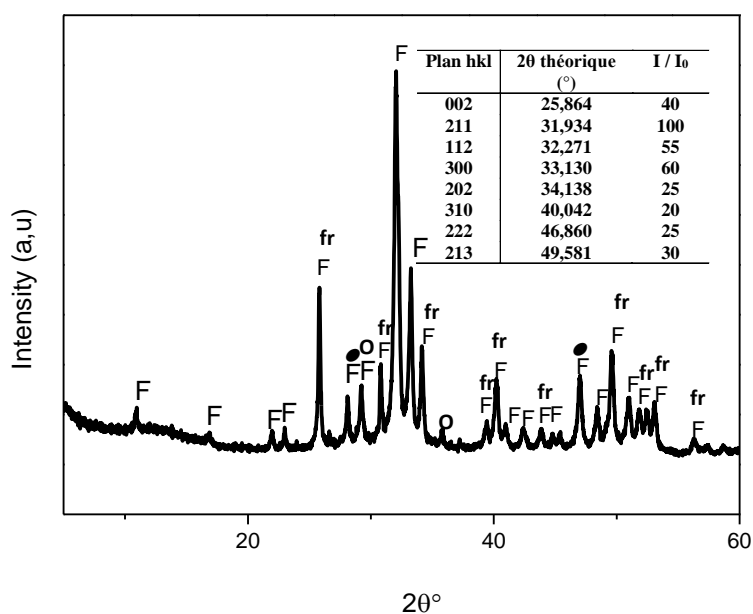


Figure III.1.2: Analyses par diffraction des rayons X de Phosphate naturel : F : fluorapatite,

fr : fluor-carbonate-apatite (francolite), ● : CaF_2 , ○ : CaCO_3 .

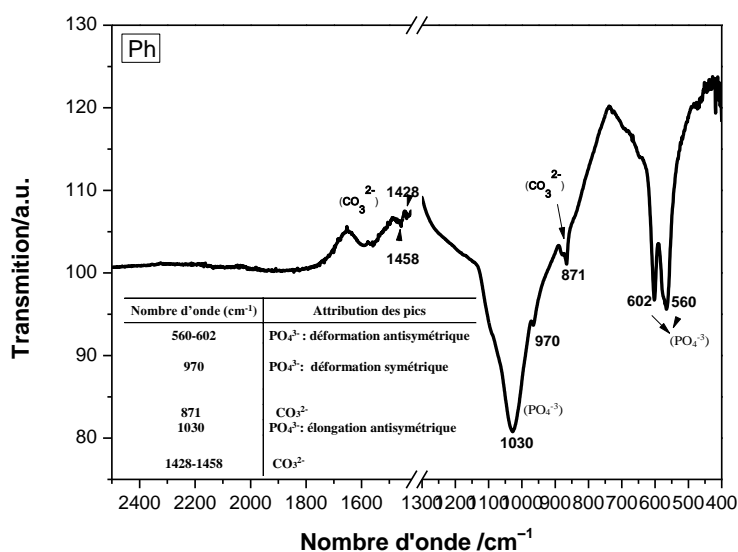


Figure III.1.3: Spectre FT-IR du phosphate naturel.

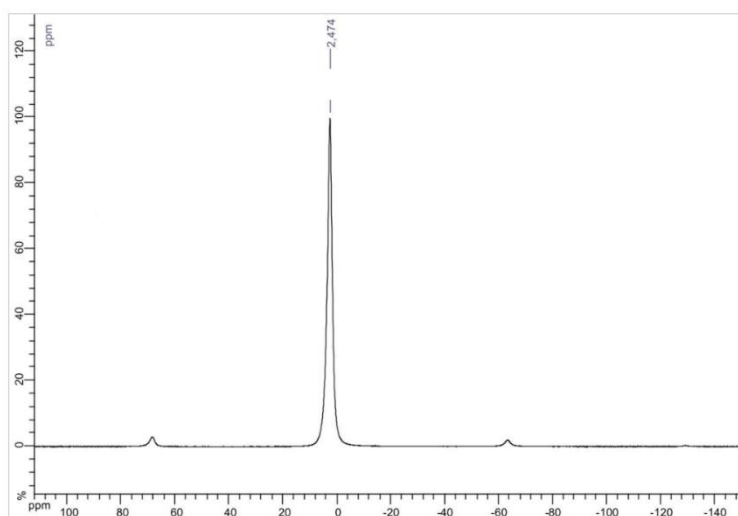


Figure III.1.4 : Spectre RMN-MAS ³¹P de phosphate naturel.

III.1.2. Préparation et analyses des échantillons mises en forme et frittés

III.1.2.1 Préparation du mélange

Six mélanges ont été préparés en variant le pourcentage d'addition de boehmite au phosphate naturel (matrice) pour obtenir les compositions suivantes : 5, 10, 15, 20, 25 et 30% en poids

d' Al_2O_3 après traitements thermiques. Les mélanges de poudre sont nommés 5A, 10A, 15A, 20A, 25A et 30A, respectivement.

Afin d'augmenter la réactivité et d'homogénéiser les compositions de la matière première, toutes les poudres ont été mélangées et broyées dans les mêmes conditions à travers un broyeur planétaire à boulet (Fritsch P6) pendant 5h avec une vitesse de rotation de 300tr/min. L'addition de l'eau distillée est d'environ 50% en masse après un séchage des mélanges à 120°C, après une désagglomération des poudres est effectué à l'aide d'un mortier en agate avec pilon.

La procédure d'élaboration des composites Fap-Mayenite, Fap-yelemite, Fap- CA_2 , Fap- CA_6 utilisé dans cette étude est résumé dans l'organigramme suivant (figure III.1.5) :

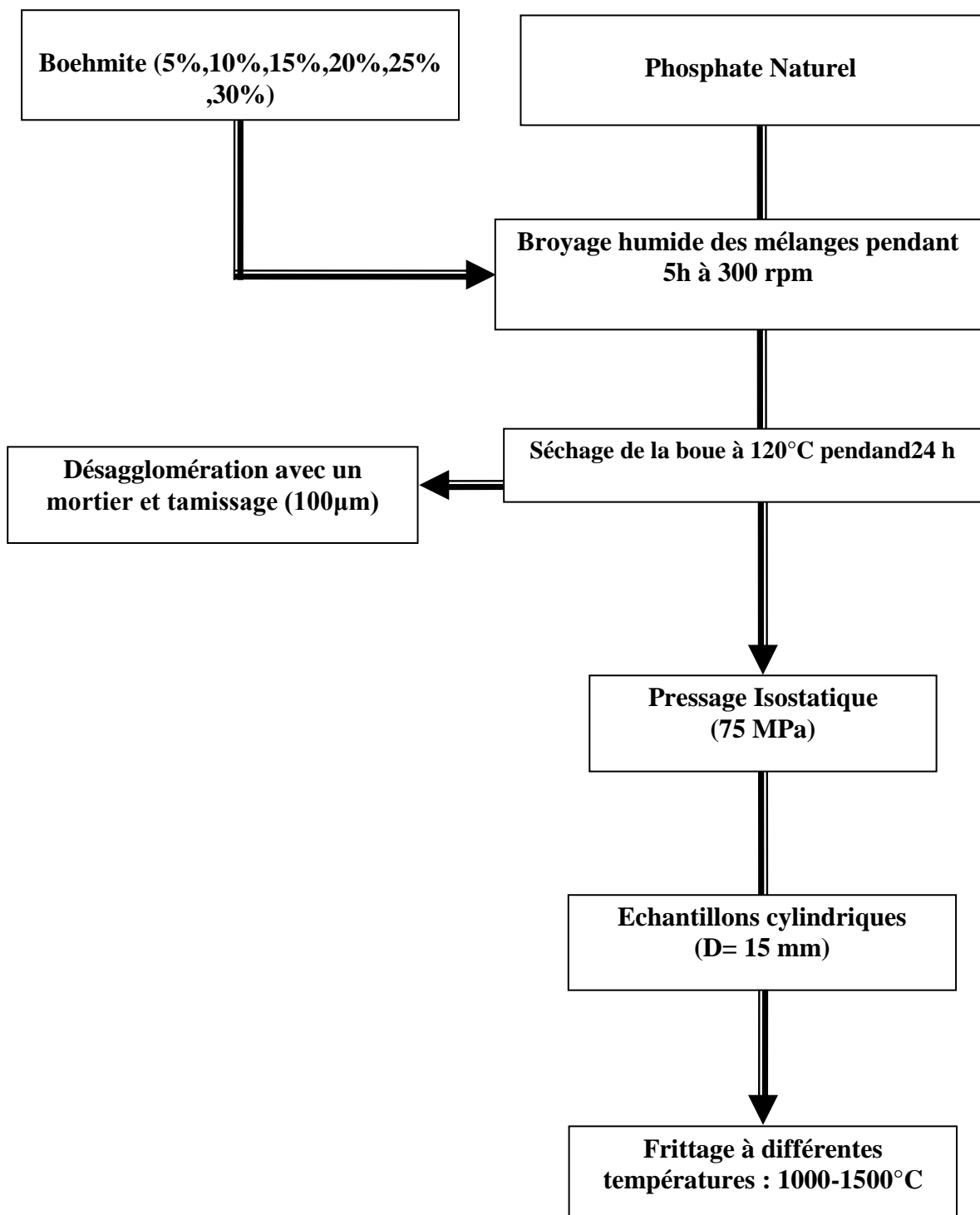


Figure III.1.5 : Organigramme suivi pour l'élaboration des échantillons.

III.1.2.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Les courbes d'analyse thermique différentielle enregistrées à partir des mélanges boehmite /phosphate naturel sont données sur la figure III.1.6. Le cycle thermique a été réalisé entre l'ambiante et 1200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C / min. Les courbes ATD présentent plusieurs pics endothermiques et exothermiques, nous retenons les observations suivantes :

- Un pic endothermique a été observé vers 290°C, est lié au dégagement de l'eau de structure de gibbsite formée lors du broyage [1,2].
- Un autre pic endothermique autour de 500°C, est attribué à la dissociation du monohydrate (boehmite) en dégagement encore plus d'eau de structure, cette réaction conduit à la formation de phase de transition [5,6].
- Le troisième pic endothermique également observé vers 750°C, est lié à la dissociation des carbonate CaCO_3 [7].

D'autre part, nous avons observé des pertes de poids en plusieurs paliers dans les courbes TG (figure III.1.7). On constate entre 200°C et 300°C une perte de poids d'environ 4%, qui est attribuée à la transformation du trihydrate de boehmite formé pendant le broyage en monohydrate, cette perte confirme la réhydratation de boehmite pendant le broyage [5,6].

La deuxième perte s'effectue d'une manière plus régulière. Dans l'intervalle 300°C-400°C, nous constatons la combustion de matières organiques à partir de phosphate naturel. La troisième perte de poids observée entre 450 et 525°C, est attribuée à l'évaporation de l'eau de structure présente dans la boehmite [7]. La quatrième perte est observée entre 600 et 800°C ceci est due à la dissociation du carbonate (CaCO_3) intégré dans le phosphate [7].

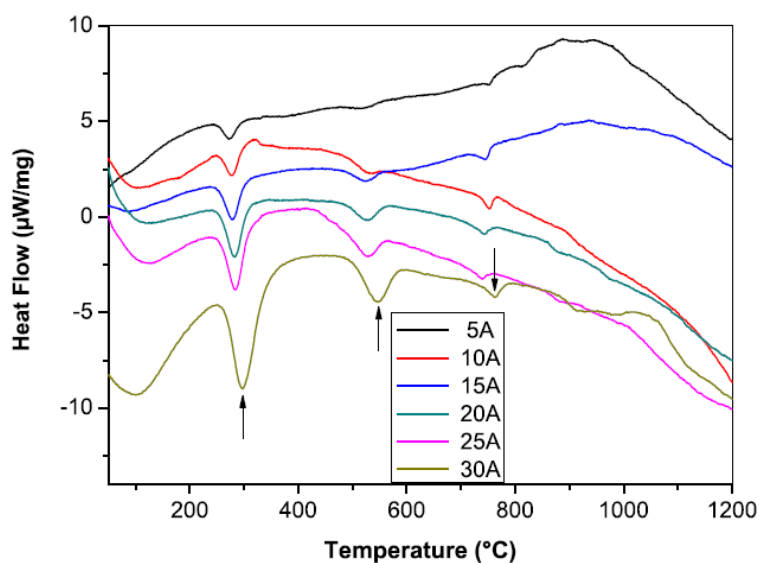


Figure III. 1.6 : Courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges.

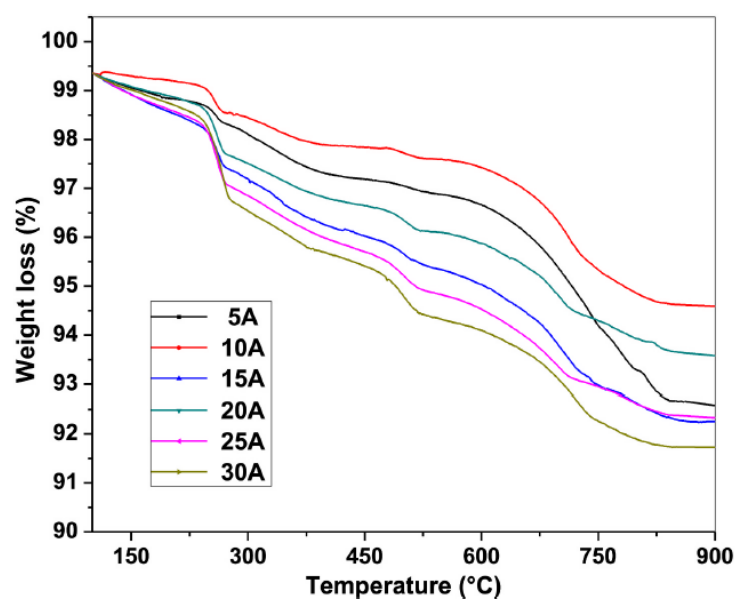


Figure III. 1.7 : Courbes d'analyse thermique thermogravimétrique des mélanges.

III.1.2.3. Analyse granulométrique des poudres par granulométrie laser

L'analyse granulométrique des poudres broyées sont présentées dans la figure III.1.8. Ces courbes montrent une distribution granulométrique trimodale où tous les résultats sont résumés dans le tableau 2. On peut constater clairement que toutes ces poudres présentent

une distribution de taille entre 0,05 et 100 μm avec de grosses particules ($\sim 40 \mu\text{m}$), particules moyennes ($\sim 2 \mu\text{m}$) et petites particules ($\sim 0,15\text{-}0,25 \mu\text{m}$). En général, on peut dire que la taille moyenne (D_{50}) des grains pour tous les mélanges est approximativement la même.

Tableau III.1.2 : Analyses granulométriques des poudres broyées.

	D₁₀	D₉₀	D_{average}
PN	0.10	45.66	2.87
5A	0.10	45.66	1.19
10A	0.19	50.48	2.19
15A	0.19	44.94	1.76
20A	0.19	60.15	1.28
25A	0.17	42.21	2.50
30A	0.13	41.01	1.02

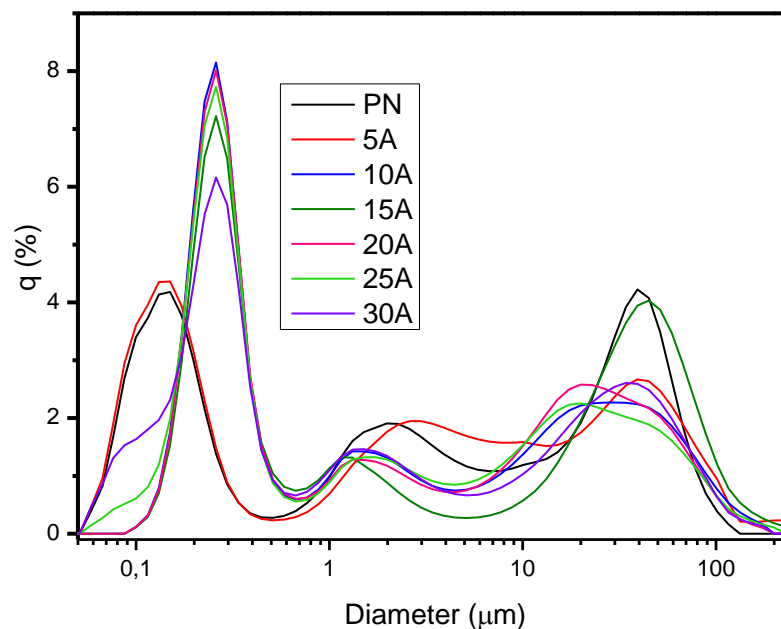


Figure III.1.8 : Distribution granulométrique de mélange.

III.1.2.4. Analyse DRX des échantillons après frittage

Les diffractogrammes des mélanges Fap-Al₂O₃ frittés à différentes températures (1000°C-1500°C) pendant 2 heures ont été rapportés sur la (figure III.1.9 – 1.14). On remarque que l'échantillon 5A qui contient 5% d'alumine révèle la présence de fluorapatite (fiche JCPDS, 015-0876) comme phase majoritaire. Une nouvelle phase de mayenite (M) (fiche JCPDS, 96-101-1035) est observée dans la gamme de température (1000°C-1400°C). L'intensité des pics qui correspond à la phase de mayenite diminue progressivement et disparaît totalement au-delà de 1400°C. Avec la diminution de cette dernière phase on remarque la formation d'une nouvelle phase de yeelimite (fiche JCPDS, 00-016-0440) à 1300°C, l'intensité des pics de yeelimite est presque constante dans la gamme de température de (1300°C-1500°C) [8].

La formation de yeelimite est justifiée par la présence de 3,26% de SO₃ (qui est montré par XRF parmi les impuretés de phosphate naturel). Dans le cas de 10A, on note la présence de composites FAp-yeelimite dans tous les échantillons. L'intensité des pics correspond au yeelimite augmente avec l'augmentation de température entre 1000°C et 1500°C. La formation de yeelimite résulte de la réaction entre CaO, alumine et SO₃. Pour les petits ajouts d'alumine (5A et 10A), on peut remarquer la formation des composites FAp-Mayenite et FAP-Yeelimites à haute température avec l'absence de grossite (CA₂) et β-TCP.

Dans le cas des échantillons 15A, les spectres de diffraction ont révélé l'existence de FAp et de yeelimite. On a remarqué que les intensités associées aux Fluorapatites diminuent avec l'augmentation de la température entre 1000°C et jusqu'à 1500°C. Avec cette diminution les intensités associées au yeelimite croissent avec l'augmentation de la température. De petites quantités d'une nouvelle phase de grossite ont été détectées dans la gamme de température (1000°C-1350°C). On peut remarquer aussi, la présence de plusieurs pics liés à la phase β-TCP à partir de 1200°C. Généralement, le composite FAp-Yeelimites est présent dans les

échantillons 15A avec la phase β -TCP ($\approx 12\%$ en poids) et de petites quantités de grossite (CA_2).

Les spectres DRX, enregistrés à partir des échantillons 20A et frittés à différentes températures (figure III.4) montrent la présence de composites FAp-yeelimite-grossite à 1450°C . On a constaté que les intensités des pics associées au yeelimite augmentent avec l'augmentation des températures de frittage entre 1000°C et 1500°C . La présence de grossite (CA_2) est justifiée par la réaction entre le CaO et l'alumine [9,10]. On remarque l'apparition d'une nouvelle phase de β -TCP à 1000°C . L'intensité de cette phase croît progressivement avec l'augmentation de la température, est atteinte une valeur maximale ($\approx 14,5\%$ en poids) à 1500°C .

Pour les échantillons 25A, on a observé quasiment les mêmes phases par rapport aux échantillons 20A. Les intensités liées aux pics de yeelimite et de grossite sont presque constantes avec l'augmentation de la température. La dissociation de fluorapatite qui résulte de la formation de β -TCP à 1500°C peut être donnée par la réaction suivante [11] :

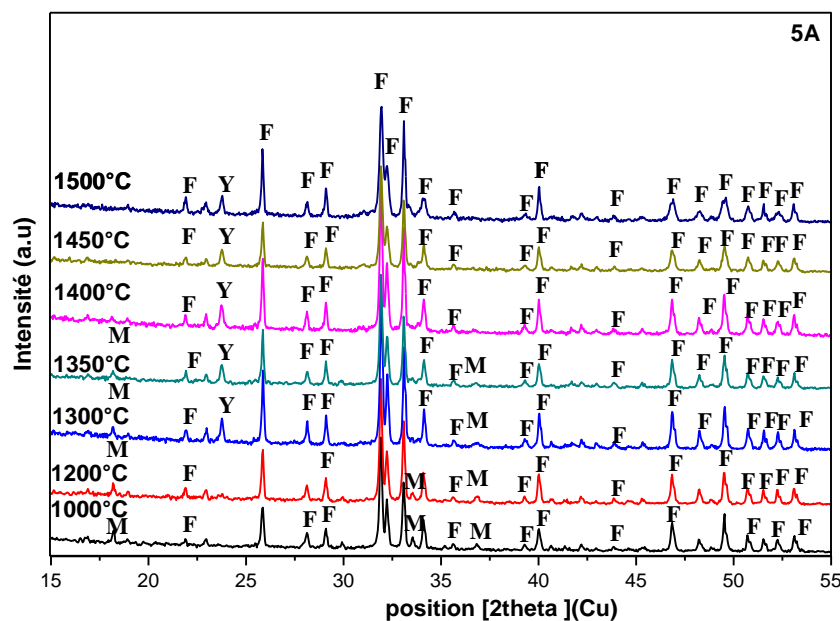
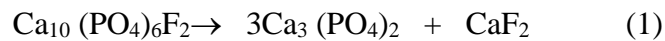


Figure III.1.9 : Spectres DRX des échantillons 5A frittés à différentes températures :

F: fluorapatite, M: Mayenite, Y: Yeelimite.

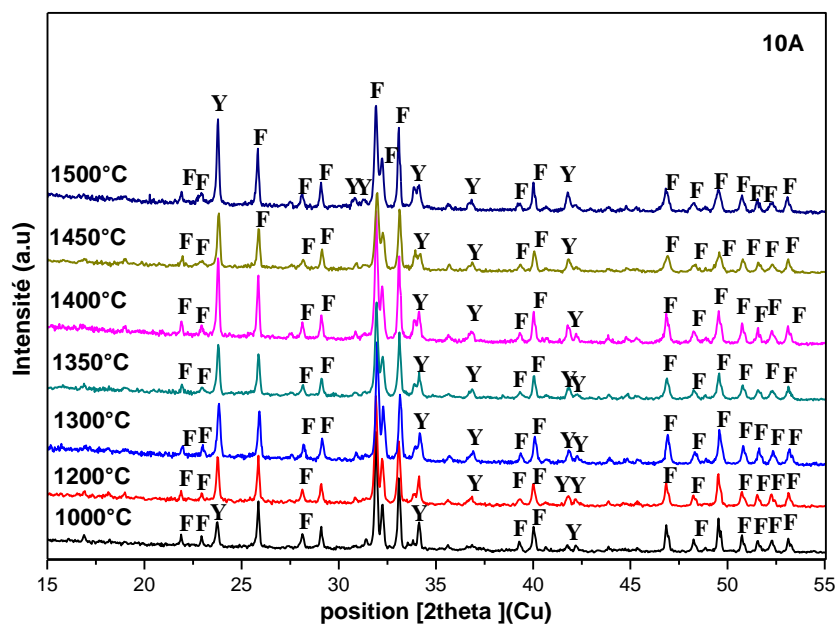


Figure III.1.10 : Spectres DRX des échantillons 10A frittés à différentes températures :

F : fluorapatite, Y : Yeelimite.

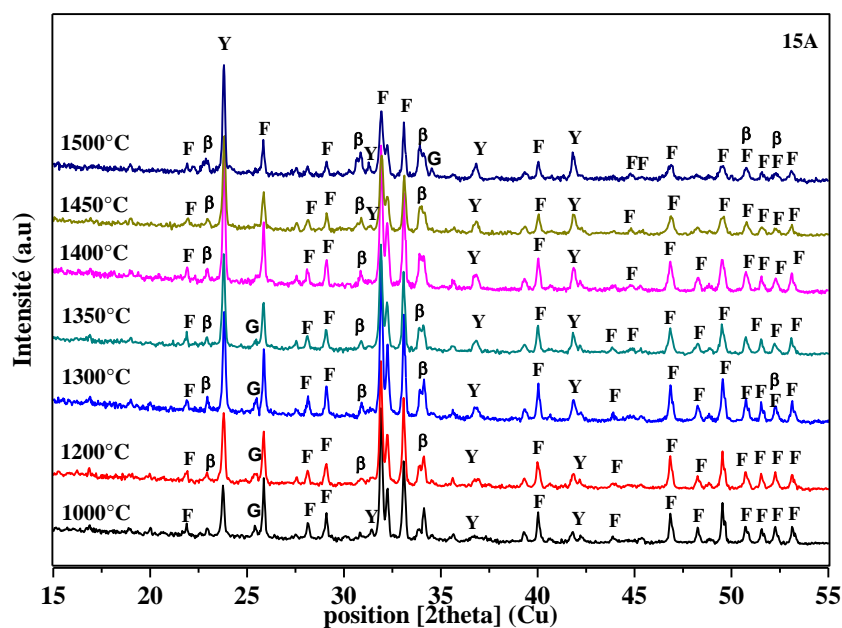


Figure III.1.11 : Spectres DRX des échantillons 15A frittés à différentes températures :

F: fluorapatite, Y: Yeelimite, G :grossite, β: β-TCP.

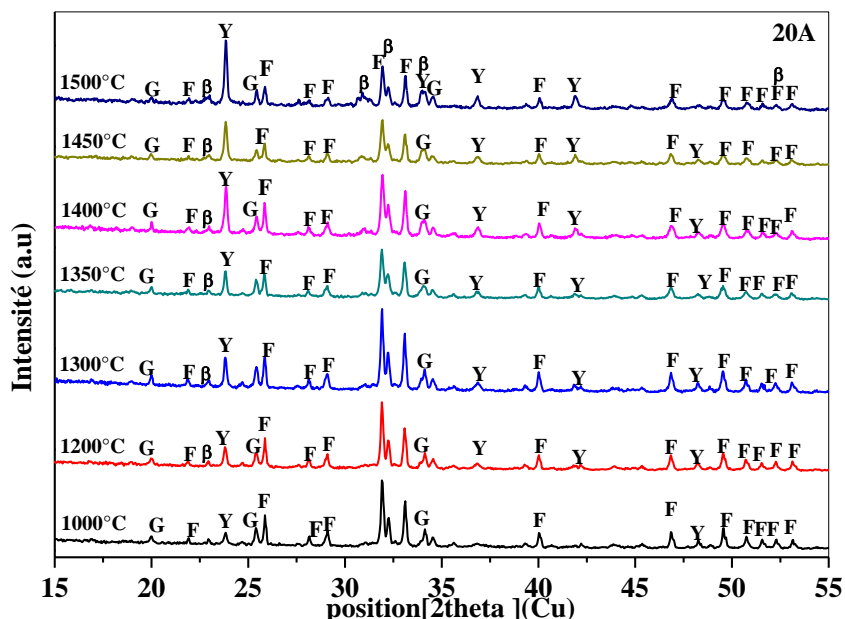


Figure III.1.12 : Spectres DRX des échantillons 20A frittés à différentes températures :

F: fluorapatite, Y: Yeelite, G :grossite, β: β-TCP.

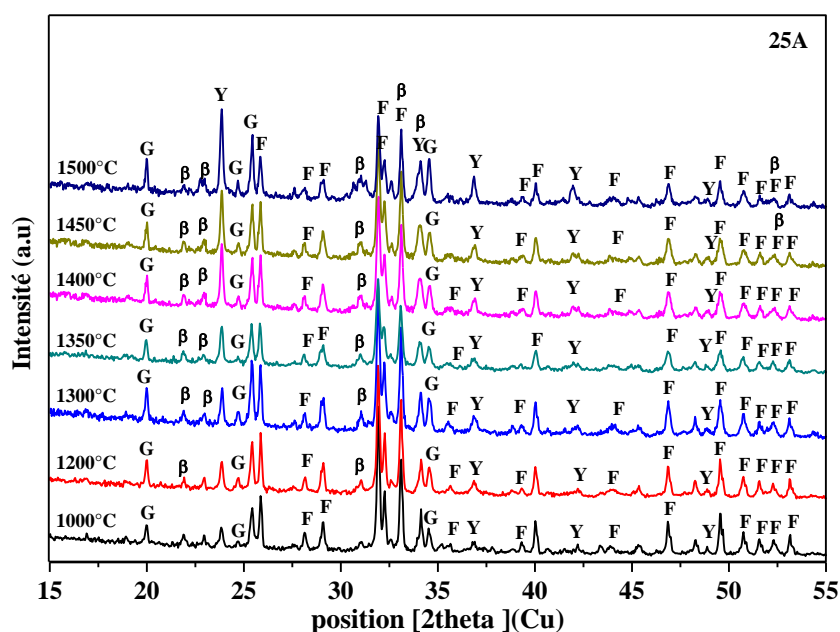


Figure III.1.13 : Spectres DRX des échantillons 25A frittés à différentes températures :

F: fluorapatite, Y: Yeelite, G :grossite, β: β-TCP.

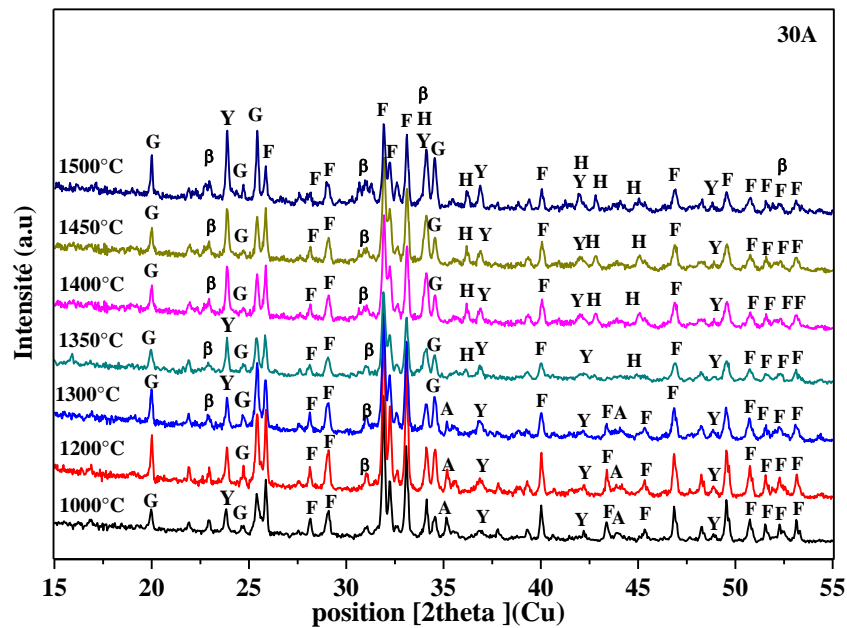


Figure III.1.14 : Spectres DRX des échantillons 30A frittés à différentes températures :

F: fluorapatite, Y: Yeelimite, G: Grossite, H: Hibounite, β : β -TCP, A: Alumina.

Lorsque l'alumine est en excès (25 A), des composites FAp–grossite–yeelimite ont été obtenus avec des quantités moyennes de β -TCP ($\approx 11,5$ % en poids).

La présence d'une quantité élevée d'alumine dans les échantillons (30A) a contribué de manière significative à la décomposition de FAp. Dans la plage de température comprise entre 1000°C et 1300°C, les intensités liées aux pics de yeelimite sont pratiquement constantes. Avec l'augmentation de température (1000°C–1500°C), les intensités correspondant au fluorapatite diminuent et atteignent une valeur minimale (≈ 34 % en poids) à 1500°C. On peut observer une grande quantité de grossite à toutes les températures pour ces échantillons (30A) avec la même valeur de fluorapatite (≈ 34 % en poids) à 1500°C.

La formation d'une nouvelle phase de CA_6 a été observée à 1350°C et leur intensité augmente avec l'augmentation de la température [12]. La présence des pics correspondant à l'alumine entre 1000 C et 1300°C confirme que la réactivité entre l'alumine et le CaO n'est pas achevée dans ces gammes de température. On peut noter la formation d'une nouvelle phase de β -TCP

dans l'intervalle de températures de 1000 à 1500°C. Dans le cas où l'alumine est en excès (30A), des composites FAp–grossite–Yeelimite–hibounite–β-TCP ont été révélés.

En résumé, à partir des diagrammes DRX, différents composites de FAp-yeelimite ont été observés dans les échantillons contenant une petite quantité d'alumine (5A, 10A et 15A). Dans les cas de 20A et 25A, des composites FAp-yeelimite-grossite-β-TCP ont été révélés. Les composites FAp-grossite-yeelimite-β-TCP sont plutôt obtenus lorsque l'alumine est en excès (25A et 30A) avec une quantité moyenne d'hibonite (≈12,3 % en poids) dans les échantillons 30 A.

L'estimation semi-quantitative des fractions massiques des phases cristallines est basée sur les diagrammes DRX (Fig. III.1.15-1.19), en utilisant la relation suivante [13]:

$$(2) \quad \omega_j = \frac{I_j / RIR_j}{\sum_{j=1}^n I_j / RIR_j}$$

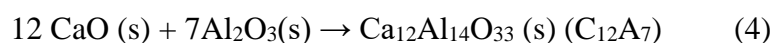
Où : ω_j est la fraction massique de la phase j , I_j : est l'intensité du pic caractéristique de la phase j et RIR_j : est la valeur RIR de la phase j [13].

Les résultats sont représentés dans les courbes de (Fig.III.15 - Fig.III.19). À partir de ces courbes, nous notons que la décomposition du FAp augmente (équation 2) au fur et à mesure que la teneur en Al_2O_3 et / ou la température de frittage augmente. Ce résultat reflète l'effet significatif de l'alumine sur la décomposition de fluorapatite. La présence de β-TCP avec l'absence de pics caractéristiques de la fluorine, de l'alumine et même du TTCP, surtout avec les teneurs élevées en Al_2O_3 à hautes températures, s'explique par le fait qu'il existe un point eutectique à 1203°C entre le FAp et le CaF_2 provoquant la formation d'une phase liquide [14,15]. La présence de la phase liquide provoque la réactivité de la fluorite avec les autres constituants, par conséquent provoque son hydrolyse, comme il est montré dans l'équation suivante (3) [16]:

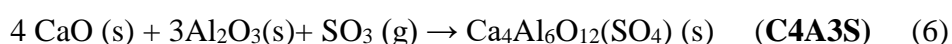
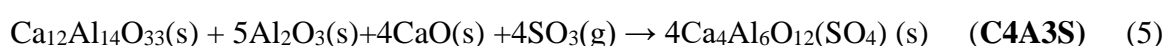


Outre la décomposition de la fluorapatite, une petite quantité de mayénite se forme dans le cas d'échantillons à faible teneur en Al_2O_3 (5A) à une température de frittage inférieure à 1350°C . La teneur de cette dernière phase d'aluminates de calcium diminue avec l'augmentation de la teneur d'alumine jusqu'à ce qu'elle disparaisse dans le cas 10A.

La formation de mayénite est le résultat direct de la réaction entre l'alumine ajoutée et le CaO provenant de la décomposition de la dolomite qui se trouve dans le phosphate naturel, ainsi qu'avec le CaO libéré par la réaction de décomposition du Fap (équations (3) et (4), selon l'équation suivante (4) :

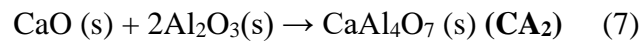


La diminution de la fraction mayénite se synchronise simultanément avec la précipitation de la yeelimite qui est augmenté avec l'augmentation de la température et la teneur en alumine. En effet, le passage de la mayénite ($\text{Ca}/\text{Al} = 0,857$) au yeelimite avec $\text{Ca}/\text{Al} = 0,667$ est privilégié en raison de la teneur supplémentaire en alumine ainsi que de la décomposition du FAp entraînant la libération du soufre incorporé dans sa structure. Les équations (5) et (6) résument la formation de yeelimite par la réaction entre mayenite avec l'alumine, CaO et SO_3 , ainsi que la réaction entre CaO, alumine et SO_3 , respectivement :

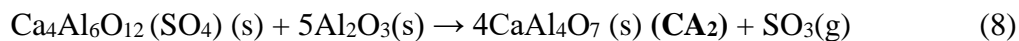


Lorsque la teneur en alumine dépasse 10 % en poids (10 A), la fraction massique de yeelimite continue son évolution jusqu'à atteindre un pourcentage maximal pour 15% en poids d'alumine. La quantité de yeelimite augmente avec l'augmentation de température de frittage jusqu'à atteindre la valeur 31,9% à 1500°C dans les échantillons 15A, qui sont les conditions optimales pour obtenir la valeur de yeelimite la plus élevée dans les composites à base de FAp-yeelimite. Au-dessus de 15 % d'alumine, la teneur en yeelimite diminue.

Cependant, la précipitation de la grossite ($\text{Ca}/\text{Al} = 0,25$) commence à 10% en poids d'alumine et devienne plus élevé lorsque d'alumine est ajoutée. Entre 10 et 15% poids d'alumine, principalement la réaction entre l'alumine et le CaO conduit à la formation de grossite selon l'équation (7) [17] :



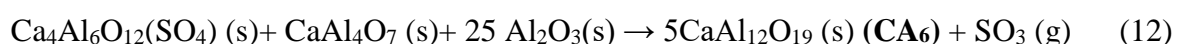
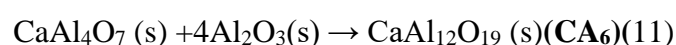
Au-dessus de 15 % en poids d'alumine, compte tenu de l'atténuation progressive de la fraction de yeelimite. La précipitation de CA_2 est donc due, en plus de la réaction montrée par l'équation (7), également à la réaction entre l'alumine et la yeelimite (équation (8)):



Pour les mélanges ayant des teneurs en alumine supérieures ou égales à 25 % poids et frittés à des températures supérieures à 1350°C, on observe la formation d'hibonite (CA_6), un autre aluminat de calcium à plus forte teneur en alumine ($\text{Ca}/\text{Al} = 0,083$), est observée en même temps, on observe la disparition de petite d'alumine restante qui persiste jusqu'à 1300°C, pour 30 % poids d' Al_2O_3 . De plus, la formation de CA_6 est synchronisée avec une légère diminution des fractions massiques de grossite et de yeelimite au-dessus de 1300°C et pour des teneurs en alumine supérieures à 25 % en poids. Par ailleurs, la teneur en CA_6 augmente avec l'augmentation de la température ainsi que l'addition d'alumine. Comme les aluminates de calcium précédents, on constate la précipitation de l'hibonite selon la réaction suivante (l'alumine restante réagit avec le CaO formé (équation (9)):



Les réactions entre alumine, grossite et yeelimite sont également possibles pour la formation de CA_6 (équations (10)–(12)) :



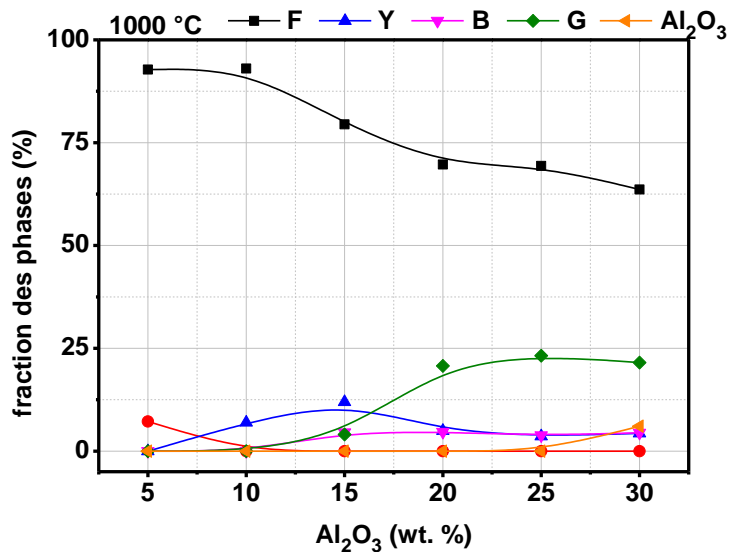


Figure III.1.15 : Variation du pourcentage, F : fluorapatite, Y : Yeelinite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP, dans les échantillons 5A,10A,15A,20A,25A,30A à 1000°C.

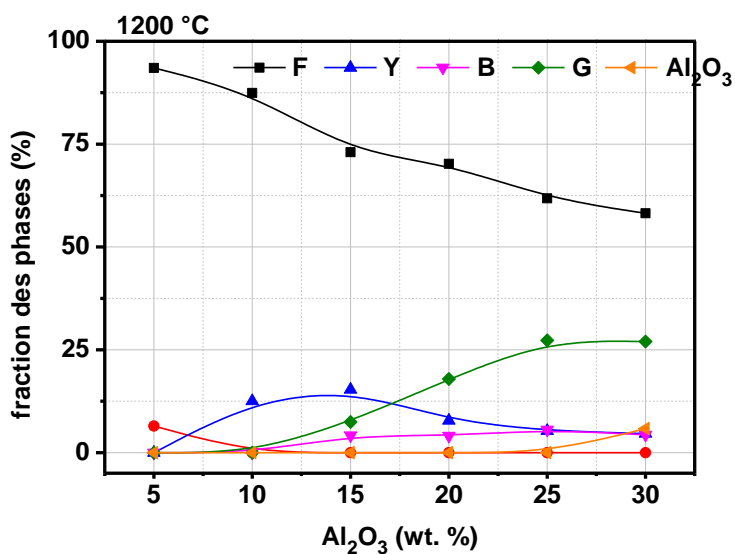


Figure III.1.16: Variation du pourcentage, F : fluorapatite, Y : Yeelinite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A à 1200°C.

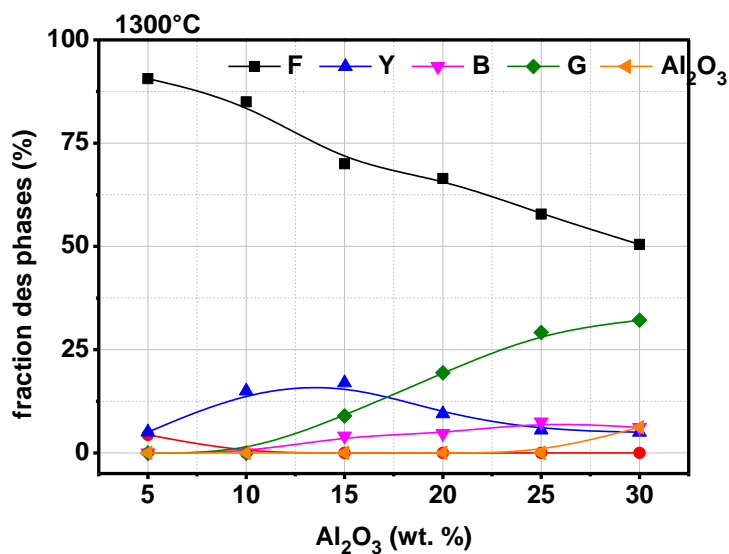


Figure III.1.17 : Variation du pourcentage, F : fluorapatite, Y : Yeelimite, M : Mayenite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A à 1300°C.

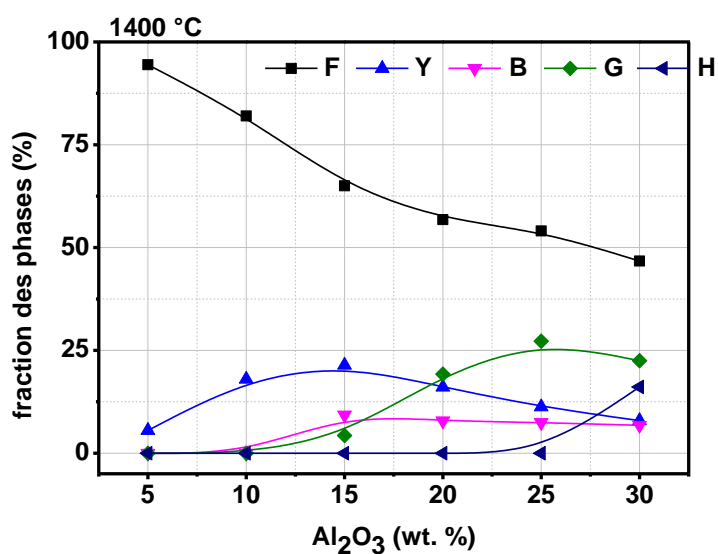


Figure III.1.18 : Variation du pourcentage, F : fluorapatite, Y : Yeelimite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A à 1400°C.

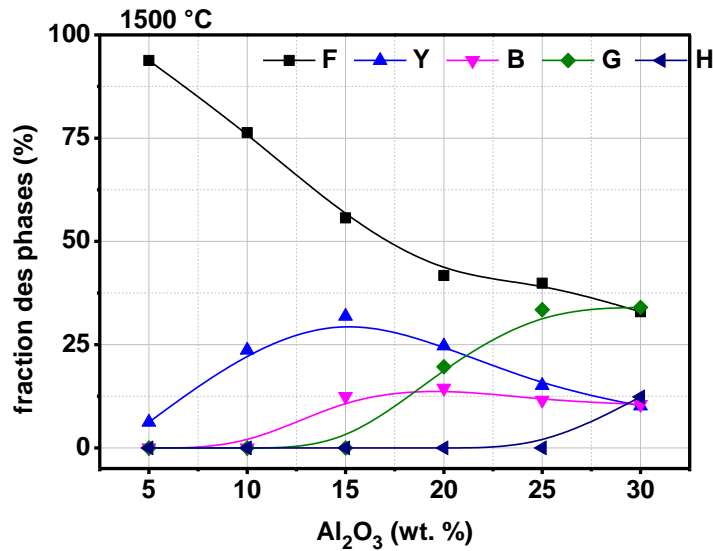


Figure III.1.19: Variation du pourcentage, F : fluorapatite, Y : Yeelimite, G : Grossite, H : Hibounite, B : β -TCP., dans les échantillons 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A à 1500°C.

III.1.2.5. Analyse FT-IR des échantillons après frittage

Les spectres FT-IR des échantillons 20A, 25A et 30A qui sont frittés à différentes températures sont présentés dans les figures [Fig. III.1.20, Fig.III.1.21 et Fig.III.1.22]. Le spectre correspondant à l'échantillon 20A fritté à 1300°C révèle la présence de plusieurs bandes à 1094 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} , 604 cm^{-1} et 962 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement symétrique du groupement phosphate (PO_4^{3-}) [18]. On remarque que la position de la bande de vibration correspond au groupement de phosphate (PO_4^{3-}) est passée de 604 cm^{-1} à 601 cm^{-1} . D'un autre côté, la bande enregistrée à 962 cm^{-1} devient plus large lorsque la teneur en alumine augmente (25A et 30A). Nous pouvons également expliquer ce changement par la décomposition du phosphate. L'intensité des bandes qui correspondent à (PO_4^{3-}) diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine, ceci confirme que l'ajout d'alumine a contribué de manière significative à la décomposition du phosphate. Une nouvelle bande apparue à 930 cm^{-1} peut être attribuée à Ca-O-Al [19].

Les petites bandes présentées à 647 cm^{-1} , 689 cm^{-1} et 659 cm^{-1} sont liées à la vibration d'étirement de la bande Al-O dans la structure du tétraèdre qui a été signalée à 650 cm^{-1} , 687

cm^{-1} , 660 cm^{-1} par d'autres chercheurs [20-22]. Deux autres petites bandes situées à 679 cm^{-1} et 669 cm^{-1} , qui peuvent être rattachées au mode d'étirement Al-O dans la structure octaédrique [22]. On peut également noter l'apparition de deux bandes à 813 cm^{-1} et 745 cm^{-1} correspondant à Al-O [13], ces bandes s'élargissent avec l'augmentation de la teneur en alumine (25A et 30A).

Dans le cas des échantillons frittés à 1400°C , nous notons une nette modification de la position du groupe fonctionnel par rapport aux échantillons frittés à 1300°C . Nous pouvons remarquer que la position de la bande de vibration (PO_4^{3-}) a été modifiée de 1094 cm^{-1} à 1092 cm^{-1} et de 1045 cm^{-1} à 1036 cm^{-1} , nous pouvons expliquer ce changement par la décomposition thermique du phosphate [18]. Une nouvelle bande est apparue dans les échantillons 25A et 30A à 925 cm^{-1} , attribuée à une vibration symétrique non dégénérée des groupes P-O [7]. En outre, une autre bande située à 962 cm^{-1} est liée aux bandes de vibration (PO_4^{3-}) [18].

La bande située à 813 cm^{-1} qui est attribuée à Al-O devient plus large dans l'échantillon 30 A que dans les échantillons 20 A et 25 A. Nous pouvons noter la présence d'une petite bande située à 744 cm^{-1} dans les échantillons 20A et 25A, attribuée à Al-O [13]. Une nouvelle bande située à 635 cm^{-1} dans les échantillons 25A et 30A, attribuée au mode d'étirement de Al-O dans la structure octaédrique [23]. On peut également observer de petites bandes présentées à 689 cm^{-1} et 659 cm^{-1} liées à la vibration d'étirement du mode Al-O dans la structure du tétraèdre. L'intensité du groupe de phosphate diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine, ce qui peut confirmer que l'ajout d'alumine a contribué de manière significative à la décomposition du phosphate [24].

Le groupe fonctionnel des bandes de phosphate apparaît à 925 cm^{-1} et 962 cm^{-1} dans le cas des échantillons frittés à 1300°C et disparaît dans le cas des échantillons frittés à 1500°C . L'intensité des bandes situées à 1036 cm^{-1} et 1092 cm^{-1} est presque constante dans tous les

échantillons. D'un autre côté, l'intensité de la bande située à 813 cm^{-1} ne devient pas plus nette par rapport aux échantillons frittés à 1300°C . Les bandes situées à 745 cm^{-1} étaient liées à la vibration de Al-O rapportée à 738 cm^{-1} par Voicu et al. [25]. Une petite bande située à 659 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirement de Al-O dans la structure du tétraèdre qui a été rapportée par Mokhtari et al. à 660 cm^{-1} [20]. Les bandes qui apparaissent à 1363 cm^{-1} et 1742 cm^{-1} caractérisent respectivement le carbonate absorbé et l'eau absorbée est peut-être due à la réaction de la yeelimite avec l'atmosphère et l'humidité.

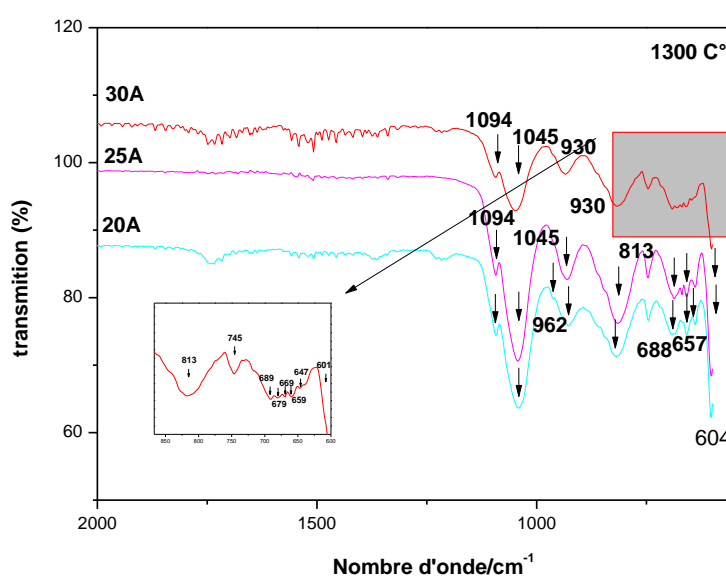


Figure III.1.20 : Spectres FT-IR des échantillons 20A, 25A et 30A frittés à 1300°C .

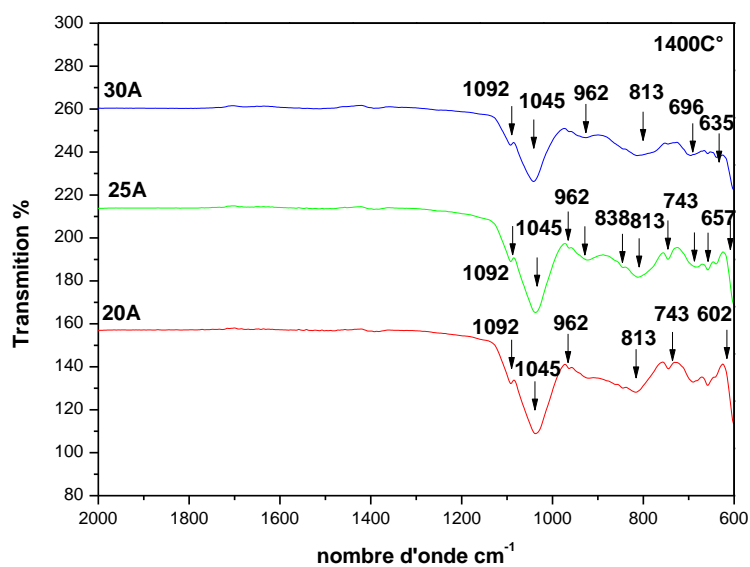


Figure III.1.21 : Spectres FT-IR des échantillons 20A, 25A et 30A frittés à 1400°C.

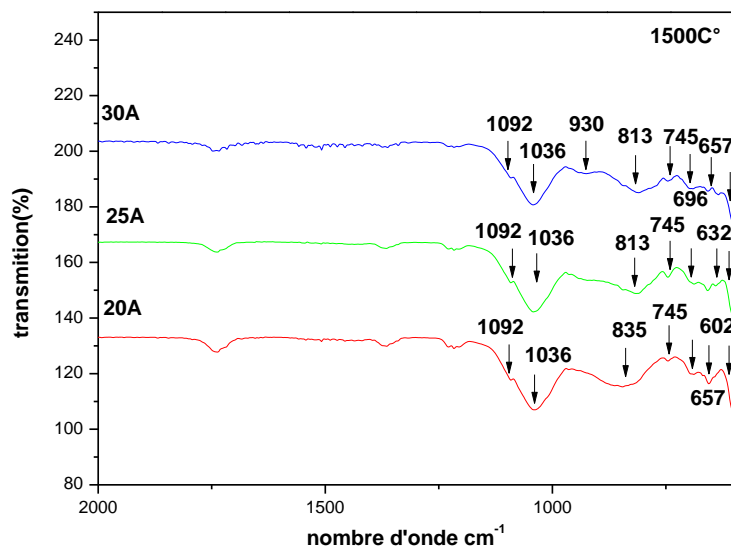


Figure III.1.22 : Spectres FT-IR des échantillons 20A, 25A et 30A frittés à 1500°C.

III.1.2.6. Mesure de densité, porosité ouverte et retrait linéaire des échantillons frittés

La figure III.1.23 A et B montre la variation de la porosité ouverte et la densité apparente des mélanges fluorapatite/alumine en fonction des températures de frittage. On constate clairement que la densité apparente des échantillons augmente et la porosité ouverte diminue avec l'augmentation de la température de frittage pour tous les échantillons. Dans le cas des échantillons 15, 20, 25 et 30A, on remarque que la densité apparente est pratiquement constante dans la gamme des basses températures (phase initiale de frittage) entre 1000°C et 1200°C. En revanche une augmentation significative de la densité apparente dans la plage de température [1300°C – 1450°C].

Tous les mélanges sont relativement denses à 1450°C, pour les échantillons 15, 20 et 25A, la densité apparente varie entre 2,75 et 2,88 g/cm³. En général, on peut voir que la formation de la phase de grossite est responsable de l'élévation de densité [9]. A 1450°C, la densité apparente atteint une valeur maximale de 2,98g/cm³ pour l'échantillon 30A. La formation d'une nouvelle phase de l'hibonite (CA₆) est responsable de la diminution de la densité de 2,88 g/cm³ à 1500°C, ce qui est confirmé par l'augmentation de l'intensité des pics d'hibonite dans les diagrammes de diffraction des rayons X [26].

La porosité ouverte est un paramètre très important à considérer dans la caractérisation des céramiques pour les échantillons 15, 20, 25 et 30A, les valeurs de la porosité ouverte sont pratiquement constantes dans la gamme de températures [1000°C – 1200°C] entre 35% et 45% (Fig. III.1.23(b)). Une diminution graduelle et régulière des valeurs de la porosité ouverte a été observée à haute température (1200°C - 1400°C). Après 1400°C, la porosité ouverte est pratiquement, constante et atteint une valeur minimale dans la plage de température [1400°C- 1500°C]. La diminution de la porosité ouverte a été confirmée par la densification des échantillons et l'apparition de la phase de yeelite qui contribue à l'élimination de la porosité.

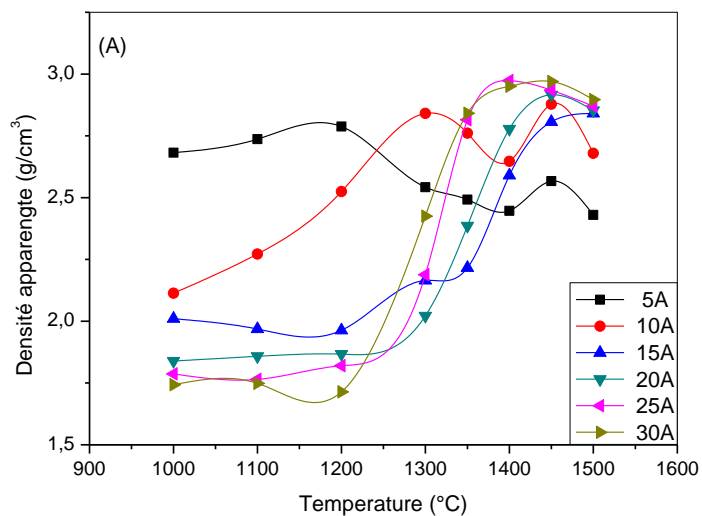


Figure III.1.23 (A) : Variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage de différents mélanges.

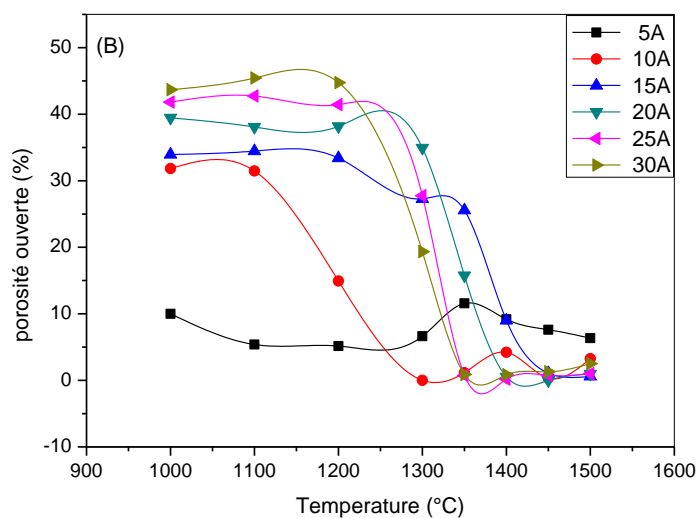


Figure III.1.23(B) : Variation de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage de différents mélanges.

Pour l'échantillon 10 A, les valeurs de la porosité ouverte sont pratiquement constantes dans la gamme de température [1000°C-1100°C]. On remarque une nette diminution de la porosité dans la plage [1100°C – 1300°C], puis on remarque une augmentation de la porosité lorsque la température est plus que 1300°C (après 1300°C) entre 1 et 4%, ceci est dû à la formation de la phase vitreuse.

Pour l'échantillon 5A, on peut noter une diminution de la porosité ouverte de 10% (température de frittage 1000°C) à 5% (température de frittage 1100°C). Les valeurs de la porosité ouverte sont pratiquement constantes entre 1100°C et 1300°C. Une légère augmentation de la porosité de 12% a été observée à 1350°C, puis on remarque une diminution de 7% à 1500°C, ceci est due au dégagement de gaz à l'extérieur de l'échantillon [20].

La figure III.1.24 présente la variation du retrait obtenu à partir des échantillons frittés à différentes températures. Pendant le chauffage, différents phénomènes se produisent simultanément : la sortie de divers gaz du phosphate naturel (SO_3 et CO_2) et la réaction entre les composants de base de l'alumine et du phosphate naturel. Les courbes de retrait (Fig. III.1.24) montrent des évolutions diverses :

D'une manière générale, on constate que le retrait des échantillons 5A est pratiquement constant et qu'il évolue entre 10 et 12 %. Pour l'échantillon 10 A, nous montrons que le retrait linéaire se produit à partir de 1100°C et se poursuit jusqu'à 1300°C. Cette augmentation du retrait est généralement attribuée à la réaction entre CaO , SO_3 et l'alumine pour donner la formation d'une nouvelle phase de yeelite. A haute température (1300–1500°C), on peut remarquer une forte valeur de retrait d'environ 11%, due à l'échappement continu de SO_3 vers l'extérieur.

Le retrait est presque stable entre 1000°C et 1200°C dans le cas de 15 A. Entre 1200°C et 1500°C, on constate que le retrait linéaire se produit à partir de 1200°C et se poursuit jusqu'à

1450°C avec une valeur de 15 %. Cela est dû à la formation du composite FAp–yeelimite. Pour les échantillons 20A, le retrait est sensiblement constant et égal à 3% entre 1000°C et 1200°C. A partir de 1300°C, le retrait commence à augmenter considérablement avec la température et atteint la valeur de 16% à 1400°C. Elle continue d'augmenter légèrement jusqu'à atteindre la valeur de 17% à 1500°C.

Dans le cas de 25A et 30A, on constate que la variation du retrait est similaire aux résultats observés pour l'échantillon 20A, avec une stabilisation de 2% entre 1000 et 1200°C. On remarque une forte augmentation jusqu'à 17% à 1400°C et 19% à 1500°C. L'augmentation du retrait est due à la formation de nouvelles phases CA_2 et CA_6 qui facilitent significativement la densification des échantillons. De manière générale, on note une bonne corrélation entre les résultats de densité et les mesures de retrait.

On peut noter que les résultats de la densité apparente, de la porosité ouverte et le retrait sont significativement différents entre 5A et les autres échantillons. Cette différence peut être liée à ce qui suit :

- L'alumine présente un faible coefficient de compressibilité, donc on obtient une mauvaise densification pendant le compactage à froid par rapport au FAp. Par conséquent, l'échantillon 5A présente une faible porosité par rapport aux autres échantillons dans la plage comprise entre 1000°C et 1200°C.
- La formation de différentes phases telles que : yeelimite, CA_2 , CA_6 a facilité la densification des échantillons contenant une grande quantité d'alumine.
- L'augmentation de l'alumine favorise la décomposition partielle du FAp en β -TCP et CaF_2 . Il est connu que dans le système FAp- CaF_2 , un point eutectique aux environs de 1200°C qui donne une plus grande quantité de phase liquide dans les échantillons contenant une quantité élevée d'alumine. La quantité élevée de la phase liquide accélère la densification et le dégagement des gaz de la porosité.

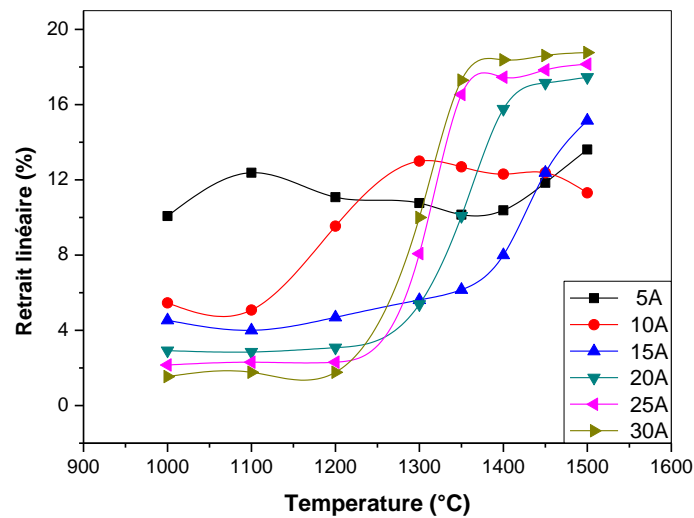


Figure III.1.24 : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage des différents mélanges.

III.1.2.7 Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés

La figure III.1.25 montre les variations de la micro-dureté de divers composites fabriqués à partir de FAP et d'alumine. La micro-dureté des échantillons 20A, 25A et 30A varie de manière similaire à haute température. Dans le cas de 20A, une valeur très faible (≈ 1.5 GPa) a été observée à 1350°C . Entre cette température et 1450°C la micro-dureté augmente jusqu'à une valeur maximale (≈ 5.5 GPa) à 1450°C . Les augmentations de la micro-dureté sont attribuées à la densification des échantillons frittés à des températures élevées. En dehors de la plus faible valeur de micro-dureté (≈ 1.5 GPa) a été obtenue pour les échantillons 20A frittés à 1350°C , et cela peut être lié à la présence d'une grande valeur de porosité ouverte, tous les échantillons ont des valeurs élevées (>4 GPa).

Dans les échantillons 25A, la valeur de micro-dureté à 1350°C est d'environ 4,25 GPa, un maximum a été observé ($H_v = 6,5$ GPa) pour les échantillons frittés à 1400°C , et cela peut être dû à la présence de CA_2 [10], puis diminue progressivement jusqu'à 5 GPa à 1500°C peut être due à la formation de β -TCP [24]. Pour les échantillons 30A, la valeur de micro-dureté

est prend une valeur d'environ 5,5 GPa dans les échantillons frittés à 1350°C, ceci est dû à la formation des nouvelles phases qui ont contribué de manière significative à l'augmentation de la dureté, telles que CA_2 et CA_6 . La micro-dureté atteint une valeur maximale de 6 GPa à 1400°C, puis diminue progressivement jusqu'à 4,4 GPa à 1500°C. Cette diminution est due à la croissance progressive de la phase β -TCP.

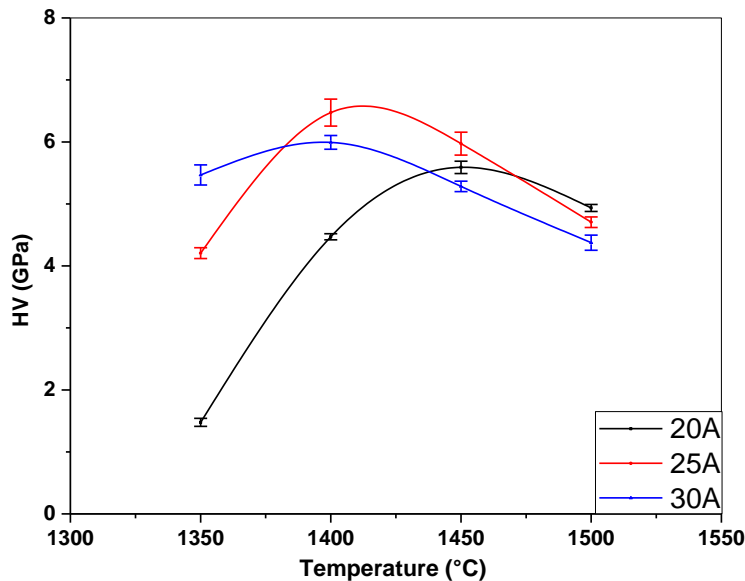


Figure III.1.25 : Variation de la micro-dureté Vickers des échantillons 20A, 25A, 30A frittés à différentes températures

III.1.2.8. Analyse Morphologique par observation micrographique MEB et analyse chimique par EDS

Les micrographies MEB des échantillons 15A, 20A, 25A et 30A frittés à 1400°C pendant 2 h sont présentées dans la Fig. III.1.26. La microstructure de ces échantillons change avec l'augmentation de la teneur en alumine. Malgré la présence de plusieurs phases telles que : FAp et yeelimite dans tous les échantillons et la présence de β -TCP, CA_2 et CA_6 dans certains échantillons, on note l'absence de microfissures dans la microstructure. Ceci indique une forte adhésion entre ces composants alors qu'ils ont tous une grande variation de leurs

coefficients de dilatation thermique. Il est envisagé que la présence d'impuretés dans les matières premières a facilité la formation de la quantité de phase vitreuse et permet d'accommoder le différentiel d'expansion thermique entre tous les composants.

La micrographie relative de l'échantillon 15A montre la présence de petits cristaux, qui étaient uniformément distribués dans la matrice de grains de grande forme globulaire. La microstructure de l'échantillon 20A (Fig. III.1.26-b) est composée de grains de forme irrégulière et de petite taille par rapport à l'échantillon précédent. Dans l'échantillon 25A, la FAp et d'autres phases telles que : Yeelinite, β -TCP et CA_2 présentent les plus petites tailles de grains avec des formes irrégulières. La présence de yeelinite et CA_2 est une conséquence de la réaction entre CaO, alumine et SO_3 .

Dans le cas de l'échantillon 30A nous avons remarqué la présence d'aiguilles allongées caractérisant les grains de FAp. Nous avons également détecté la présence de forme globulaire et hexagonale (prismatique) caractérisant respectivement la grossite et l'hibonite.

L'analyse EDS a été effectuée sur un échantillon de 30A pour vérifier la présence de différentes phases (Fig.III.1.27). Dans tous les spots : 1, 2 et 3, les pics correspondant sont dus à la présence d'aluminium (Al), d'oxygène (O), de calcium (Ca) et de phosphore (P) confirmant la présence de grossite avec β -TCP (le fluor n'est pas détecté dans ces spots). Le rapport entre $(Ca / Al = 0,25)$ montre la présence de grossite (forme globulaire). La présence de (P) et l'absence de (F) dans tous les spots : 1, 2 et 3 confirme la formation de β -TCP (Tableau 3). En outre, l'absence de (S) suggère également l'absence de yeelinite dans ces taches. La présence de l'élément (C) dans tous les points est probablement liée aux molécules de gaz adsorbées (contaminants) à la surface des échantillons.

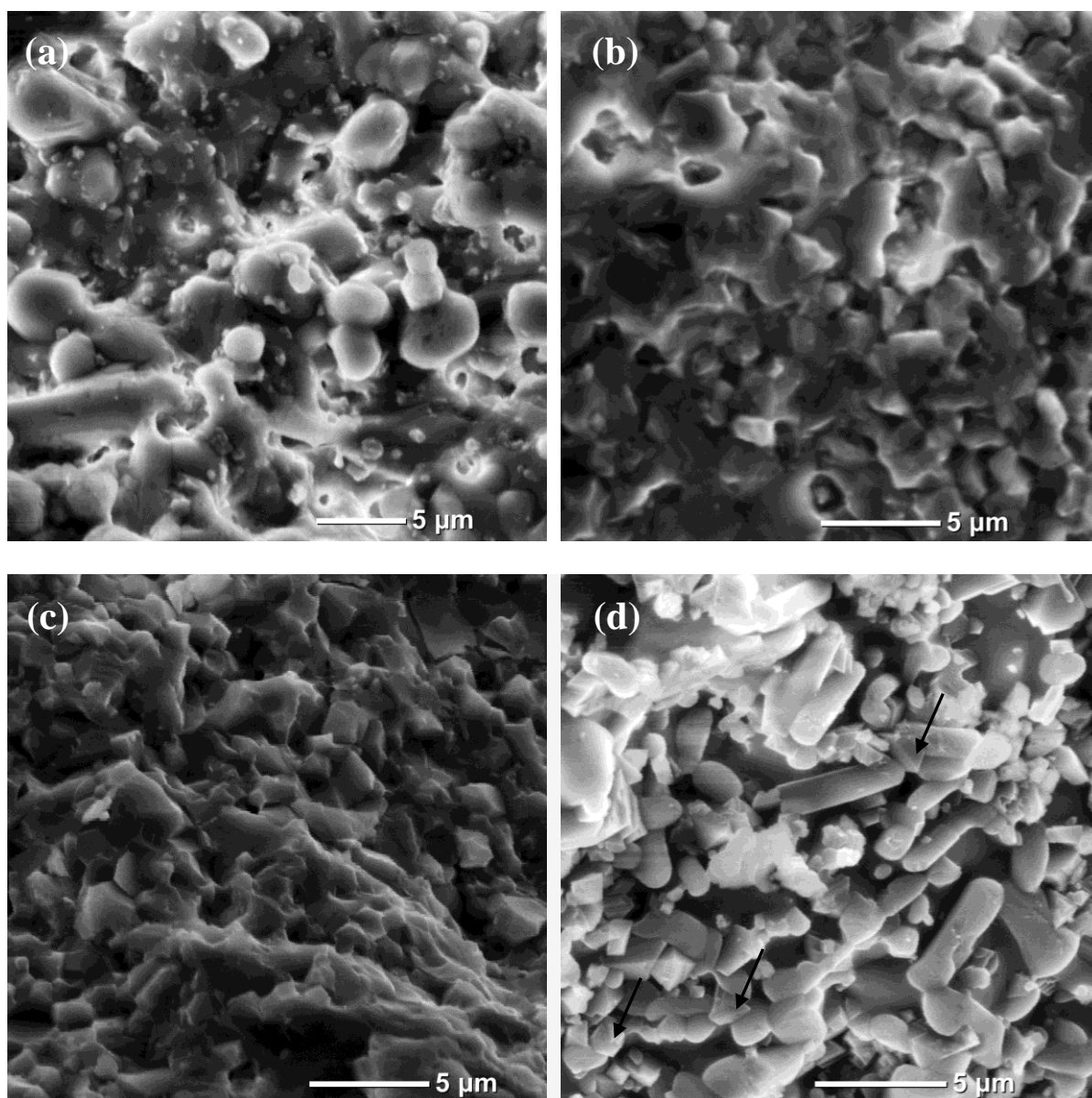


Figure III.1.26 : Observations au MEB des surfaces fracturées des échantillons :

15A(a) ,20A(b),25A(c),30A(d). à 1400°C

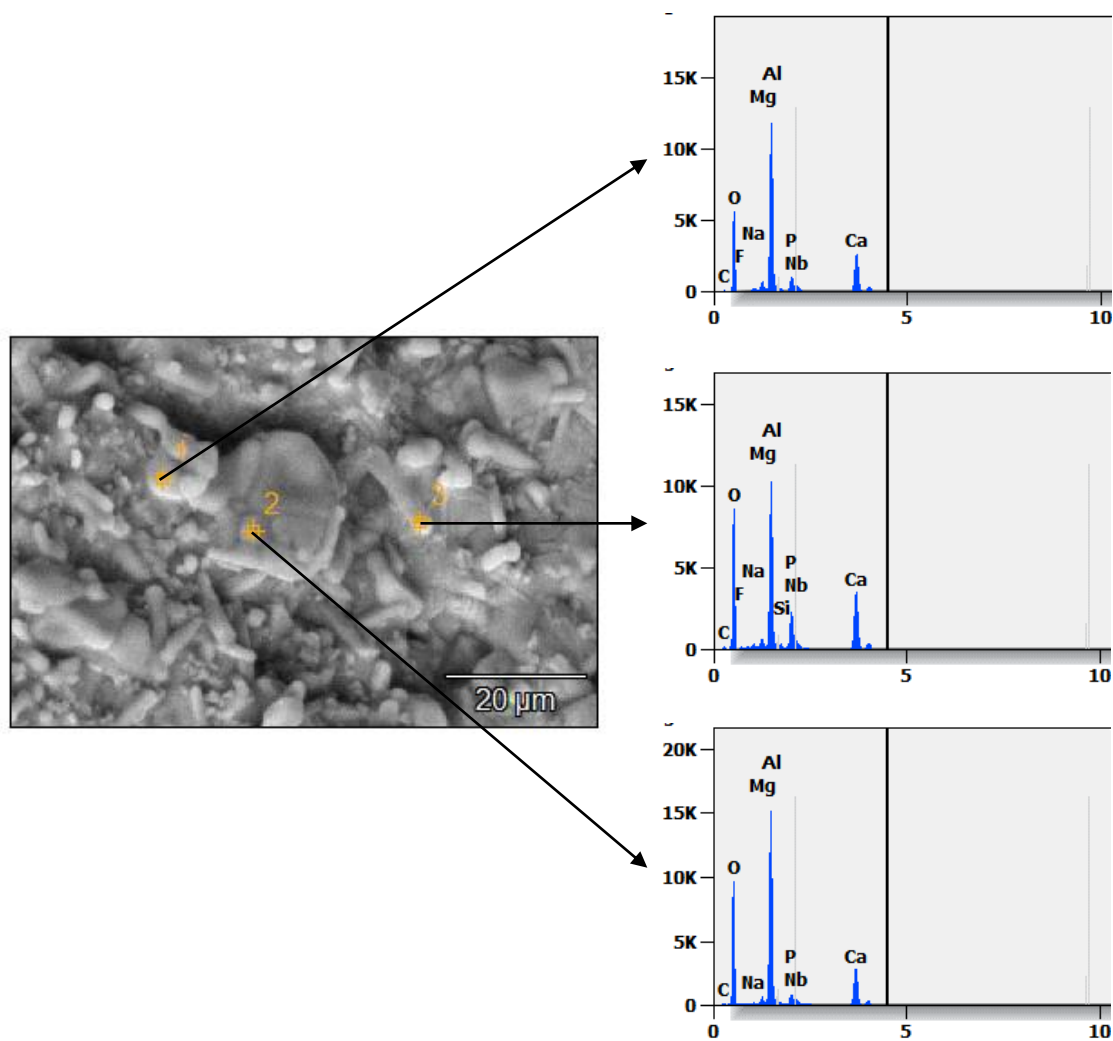


Figure III.1.27. Analyse chimique par EDS ponctuelle sur la surfaces fracturé de l'échantillon 30A frittés à 1400°C

Tableau III. 3 : Pourcentage atomique de la composition chimique de l'échantillon 30A fritté à 1400 C : points 1, 2 et 3.

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	Ca
zone 1	1.91	55.76	0.00	0.41	1.23	25.80		3.07	11.60
% atomic									
zone 2	2.00	61.79		0.29	0.75	24.16		1.95	8.74
% atomic									
zone3	2.21	62.89	0.00	0.43	0.84	16.98	0.40	4.76	11.25
% atomic									

Références :

- [1] H. Bachouâ, M. Othmani, Y. Coppel, and N. Fatteh, “Structural and thermal investigations of a Tunisian natural phosphate rock,” *J. Mater. Environ. Sci.*, Accessed.
- [2] J. P. Lafon, E. Champion, and D. Bernache-Assollant, “Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 1, pp. 139–147, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.06.009.
- [3] D. C. Romoñi, J. Iskra, M. Bele, I. Demetrescu, and I. Milošev, “Elaboration and characterization of fluorohydroxyapatite and fluoroapatite sol–gel coatings on CoCrMo alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 665, pp. 355–364, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.01.072.
- [4] D. Kherifi *et al.*, “Sintering behaviour of fluorapatite–silicate composites produced from natural fluorapatite and quartz,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 12, pp. 16483–16490, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.02.216.
- [5] H. Belhouchet, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, V. Garnier, and G. Fantozzi, “Kinetics of mullite formation in zircon and boehmite mixture,” *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 35, no. 1, pp. 17–25, 2010, doi: 10.3166/ACSM.35.17-25.
- [6] H. Belhouchet, M. Hamidouche, and N. Bouaouadja, “Elaboration and characterization of mullite–zirconia composites from gibbsite, boehmite and zircon,” *J. Ceram.*, vol. 53, pp. 205–210, 2009, Accessed: Feb. 23, 2022. [Online]. Available: https://www.academia.edu/download/54078497/ELABORATION_AND_CHARACTERIZATION_OF_MULL20170807-11803-1b89wpx.pdf.
- [7] H. Belhouchet, F. Chouia, M. Hamidouche, and A. Leriche, “Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 3, pp. 1045–1057, Dec. 2016, doi: 10.1007/S10973-016-5655-8.
- [8] J. Mokrá, K. Kulísek, D. Gazdič, and M. Fridrichová, “Long-term Observation of Yeelinite Clinker Hydration in Environment of Saturated Water Vapour,” *Procedia Eng.*, vol. 151, pp. 94–99, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.PROENG.2016.07.385.
- [9] H. Ji and P. M. Marquis, “Sintering behaviour of hydroxyapatite reinforced with 20 wt % Al_2O_3 ,” *J. Mater. Sci. 1993* 287, vol. 28, no. 7, pp. 1941–1945, Jan. 1993, doi: 10.1007/BF00595767.
- [10] S. J. Kim, H. G. Bang, J. H. Song, and S. Y. Park, “Effect of fluoride additive on the

- mechanical properties of hydroxyapatite/alumina composites,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 1647–1650, May 2009, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2008.07.016.
- [11] A. Kenzour, H. Belhouchet, M. Kolli, S. Djouallah, D. Kherifi, and S. Ramesh, “Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20258–20265, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.06.299.
- [12] B. Nasiri-Tabrizi and A. Fahami, “Synthesis and characterization of fluorapatite–zirconia composite nanopowders,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4329–4337, May 2013, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2012.11.016.
- [13] Y. Tian, X. Pan, H. Yu, and G. Tu, “Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction,” *J. Alloys Compd.*, vol. 670, pp. 96–104, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.02.059.
- [14] K. Tõnsuaadu, K. A. Gross, L. Pluduma, and M. Veiderma, “A review on the thermal stability of calcium apatites,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 2, pp. 647–659, Sep. 2011, doi: 10.1007/S10973-011-1877-Y.
- [15] J. S. Prener, “The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 1, p. 77, Jan. 1967, doi: 10.1149/1.2426512/XML.
- [16] N. Bouslama, F. Ben Ayed, and J. Bouaziz, “Sintering and mechanical properties of tricalcium phosphate–fluorapatite composites,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 5, pp. 1909–1917, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2008.10.030.
- [17] Y. El Khessaimi, Y. El Hafiane, A. Smith, R. Trauchessec, C. Diliberto, and A. Lecomte, “Solid-state synthesis of pure ye’elimite,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 9, pp. 3401–3411, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.03.018.
- [18] S. Meejoo, W. Maneepakorn, and P. Winotai, “Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating,” *Thermochim. Acta*, vol. 447, no. 1, pp. 115–120, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.TCA.2006.04.013.
- [19] T. Ma, Z. Xia, and L. Liao, “Effect of reaction systems and surfactant additives on the morphology evolution of hydroxyapatite nanorods obtained via a hydrothermal route,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4384–4388, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.APSUSC.2010.12.067.
- [20] A. Mokhtari, H. Belhouchet, and A. Guermat, “In situ high-temperature X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis studies of the reaction between natural hydroxyapatite and aluminum powder,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 136, no. 4, pp.

- 1515–1526, May 2019, doi: 10.1007/S10973-018-7812-8/FIGURES/9.
- [21] X. Pan, J. Liu, D. Zhang, and H. Yu, “Formation and transition of calcium aluminate and calcium silicate compounds from pre-synthesized mullite in low-calcium system by solid-state reaction,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 10, pp. 16583–16589, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.03.230.
- [22] P. Tarte, “Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 23, no. 7, pp. 2127–2143, Jul. 1967, doi: 10.1016/0584-8539(67)80100-4.
- [23] A. Boumaza *et al.*, “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 5, pp. 1171–1176, May 2009, doi: 10.1016/J.JSSC.2009.02.006.
- [24] F. Ben Ayed and J. Bouaziz, “Sintering of tricalcium phosphate–fluorapatite composites by addition of alumina,” *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 1885–1892, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2007.07.017.
- [25] G. Voicu, C. D. Ghițulică, and E. Andronescu, “Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder,” *Mater. Charact.*, vol. 73, pp. 89–95, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2012.08.002.
- [26] H. Belhouchet, F. Sahnoune, and M. Heraiz, “Elaboration and characterization of bioceramics from natural phosphate,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 131, no. 1, pp. 117–119, Jan. 2017, doi: 10.12693/APHYSPOLA.131.117.

Partie B

Partie B

III.2. Influence de l'ajout de ZnO

Le ZnO est largement utilisé comme ajout pour conférer aux céramiques d'autres propriétés. En effet, l'addition de cet oxyde a pour objectif de renforcer les propriétés mécaniques et éliminer la porosité en jouant le rôle d'un fondant. En générale, c'est un biomatériau utilisé pour conférer les propriétés biologiques en basant sur ses propriétés d'antibactériens et cytotoxicité.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence des additions de ZnO sur le frittage de phosphate naturel, ce choix vise la combinaison des propriétés mécaniques et biologiques de ZnO et la stabilité de phosphate (francolite), ainsi que son apport de calcium, de phosphore et de fluor. Pour connaître les transformations physico-chimiques, au cours des traitements thermiques nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation : la Diffraction des RX, la spectroscopie IR et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.1 Analyses structurale de ZnO (DRX)

Dans cette deuxième partie, les matériaux initiaux sont toujours le phosphate naturel Algérien extrait du gisement situé à Djebel El-Onk, qui est déjà caractérisés dans la partie précédente. Le ZnO ajouté au phosphate naturel est un produit de la firme Sigma-Aldrich (205532-1KG), sous forme de poudre dont le D_{50} de ces grains est de l'ordre de 5 μm avec une pureté d'environ 99.9 %.

La figure III.2.1 illustre le spectre de diffraction des rayons X de la poudre ZnO utilisée dans ce travail. Les pics de ce diffractogramme sont exactement superposés sur les pics de diffraction de la forme allotropique wurtzite qui est la phase stable à la température ambiante, et tous les pics de diffraction sont en accord avec les données de la carte (JCPDS : PDF# 96-900-4179).

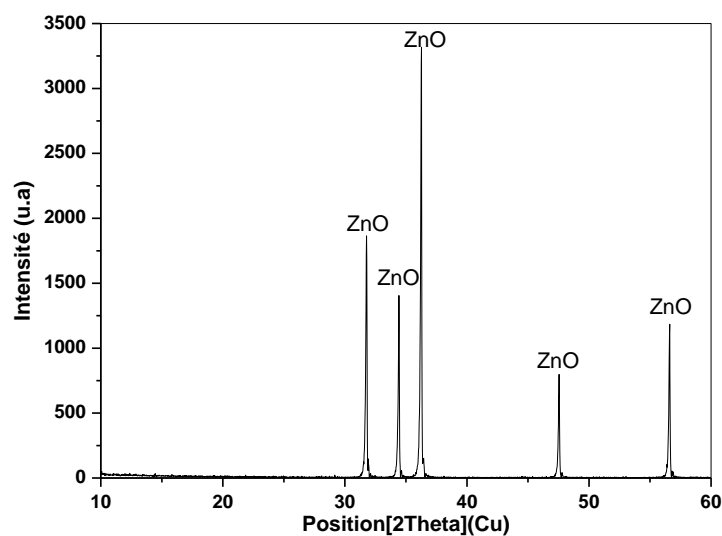


Figure III.2.1 : Spectre DRX du ZnO.

III.2.2 Préparation et analyse des poudres

La procédure de préparation des échantillons (composites Fap-ZnO) est résumée dans ce diagramme (Figure III.2.2) :

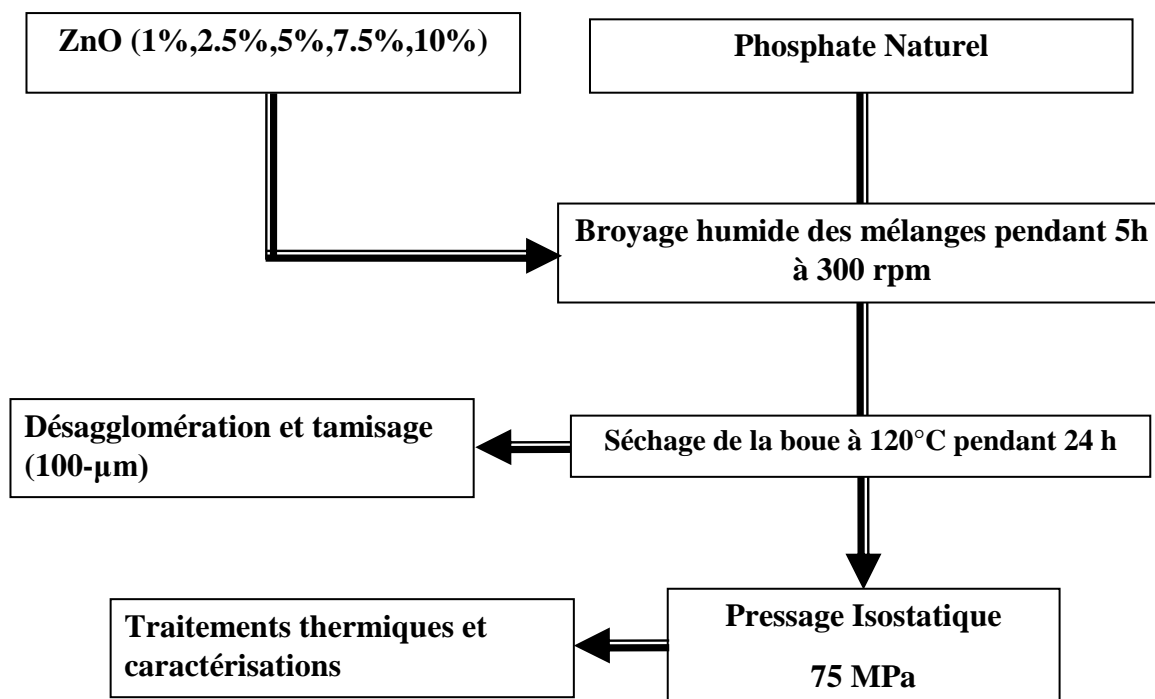


Figure III.2.2 : Étapes d'élaboration des échantillons avec différents taux de ZnO.

III.2.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)

L'analyse thermique différentielle (DTA) de tous les mélanges est représentée dans la figure III.2.3. Ces courbes présentent un seul pic exothermique entre 743°C et 794°C qui est lié à la recristallisation de la fluorapatite [1,2]. Une seule perte de masse entre 743°C et 794°C due à la dissociation de CaCO_3 intégré dans le phosphate.

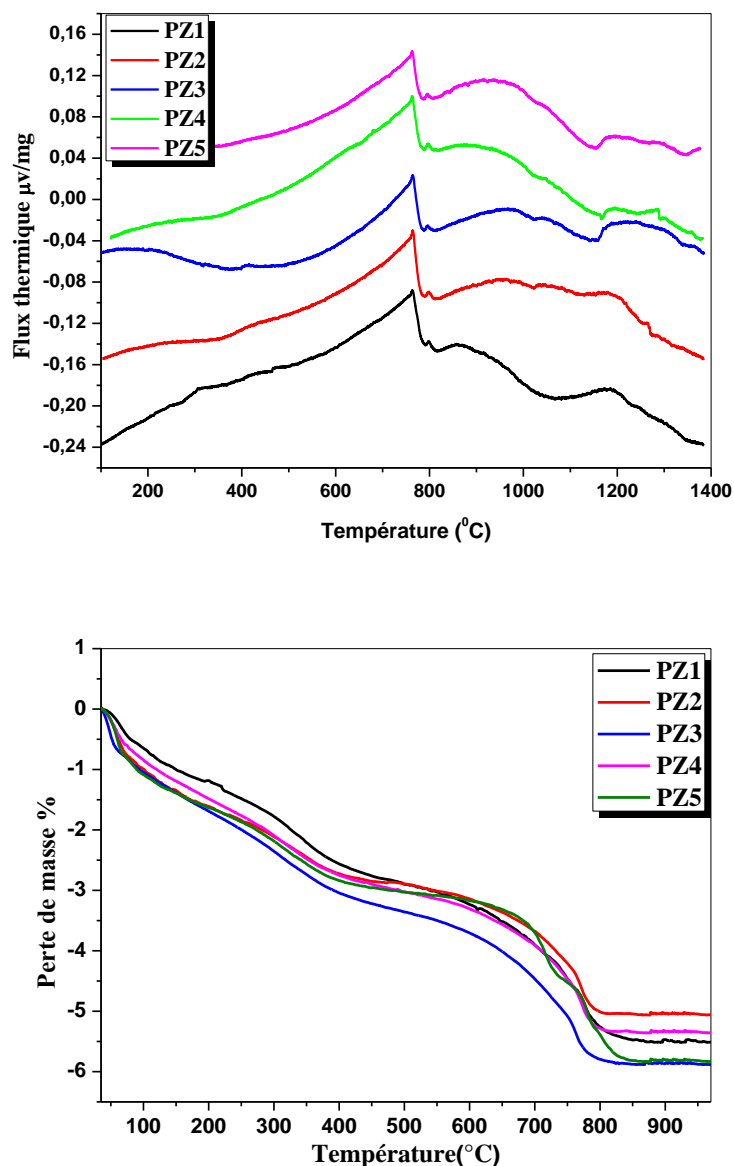


Figure III.2.3: Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) des mélanges de phosphate-ZnO.

III.2.4. Analyse par DRX des échantillons après frittage

Les diffractogrammes des composites Fap-ZnO frittés à différentes températures (900°C - 1350°C) pendant 2 heures ont été rapportés sur la Figure III.2.4, III.2.5, III.2.6 et III.2.7. Tous les spectres montrent l'existence de deux phases communes entre toutes les poudres thermiquement traitées : la Fluorapatite (en accord avec la fiche JCPDS : PDF# 015-0876) et l'oxyde de zinc (code de réf. : PDF# 36-1451).

Les spectres correspondant aux mélanges frittés à 900°C révèlent la présence de Fluorapatite comme une phase majeure quel que soit la teneur du ZnO ajoutée. En outre, l'intensité des pics correspondants à la phase (ZnO) augmente avec l'augmentation de la teneur massique du (ZnO), des pics de faibles intensités d'une nouvelle phase (phosphate de zinc) sont apparus (JCPDS : PDF#00-030-1488) qui est produite à partir de la réaction entre le ZnO et P₂O₅. On constate aussi l'existence des pics relatifs à la précipitation de la cristobalite.

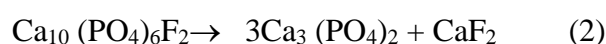
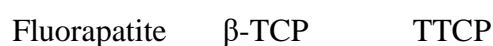
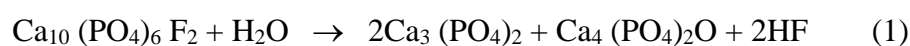
Pour cette température de frittage, on peut remarquer la formation des composites FAp-ZnO et FAp-phosphate de zinc. L'augmentation de la température de frittage de 900°C à 1100°C engendre pratiquement un changement dans les spectres de diffraction, la formation d'une nouvelle phase de silicate de calcium (JCPDS: 01-077-0382). Ce qui peut être lié à la réaction entre la cristobalite et le CaO suite à la décomposition partielle de fluorapatite sous l'effet de l'augmentation de la température de frittage et la précipitation des traces du β-TCP (JCPDS : 00-009-0169). Cette dernière était absente à basse température (900°C).

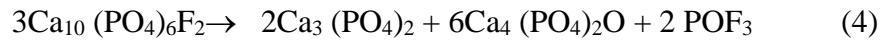
L'intensité des pics du phosphate de zinc devient légèrement plus forte lorsque la température passe de 1100°C à 1250°C, bien que les pics qui correspondent à la Fluorapatite soient de faible intensité. Ce résultat confirme l'amélioration de la cristallisation du phosphate de zinc suite à la décomposition de fluorapatite sous l'effet de l'augmentation de température de frittage et la précipitation du β-TCP (JCPDS : 00-009-0169) qui peut être le résultat de la

décomposition partielle de la fluorapatite. Généralement, le composite FAp-phosphate a été formé dans les échantillons frittés à 1250°C.

L'apparition d'une nouvelle phase de la famille des phosphates de calcium est enregistrée pour les échantillons frittés à 1350°C, qui est le phosphate de calcium tetracalcique (TTCP) (JCPDS : 00-011-0232). Si on augmente la teneur en ZnO dans les mélanges jusqu'à 10 %, on constate la formation d'une nouvelle phase de l'oxyapatite avec une intensité élevée (JCPDS : 01-089-6495), avec des traces de β -TCP, ainsi qu'une absence totale de la TTCP. L'oxyapatite est absente dans les autres (PZ1, PZ2, PZ3 et PZ4). On constate l'apparition d'une quantité plus importante du composite FAp-TTCP dans l'échantillon PZ3 frittée à 1350°C. En revanche l'existence des composites FAp- β -TCP, FAp-Oxyapatite à l'échantillon PZ5. Il est évident que l'ajout de ZnO a accéléré la dissociation du FAp dans les échantillons PZ1, PZ2, PZ3, PZ4 et PZ5 frittés à différentes températures par rapport au PZ0 (qui a été étudié par Kenzour) [3].

Il est connu que le ZnO favorise la diminution de viscosité de la phase vitreuse [4] ce qui facilite la diffusion au sein de la céramique frittée. En revanche, une étude précédente [5] qui a été effectuée sur des mélanges entre le ZnO et HAp extrait de l'os bovine a montré la stabilité de l'HAp et de ZnO même à 1300°C sans aucune réaction entre les deux phases [5]. En revanche, la substitution de ZnO dans la structure de fluorapatite diminue sa stabilité [6]. Il existe de nombreuses réactions possibles associées à la dissociation de la fluorapatite, et elles sont probablement exprimées par [6,7] :





Fluorapatite β -TCP TTCP

La formation d'oxyapatite à 1350°C (précipitation des traces de phosphate tricalcique β -TCP) est expliquée peut-être par la réaction réversible suivante [6,8] :



Oxyapatite β -TCP TTCP

La formation de phosphate de zinc et le calcium silicate peut-être s'expliquer par les réactions suivantes :

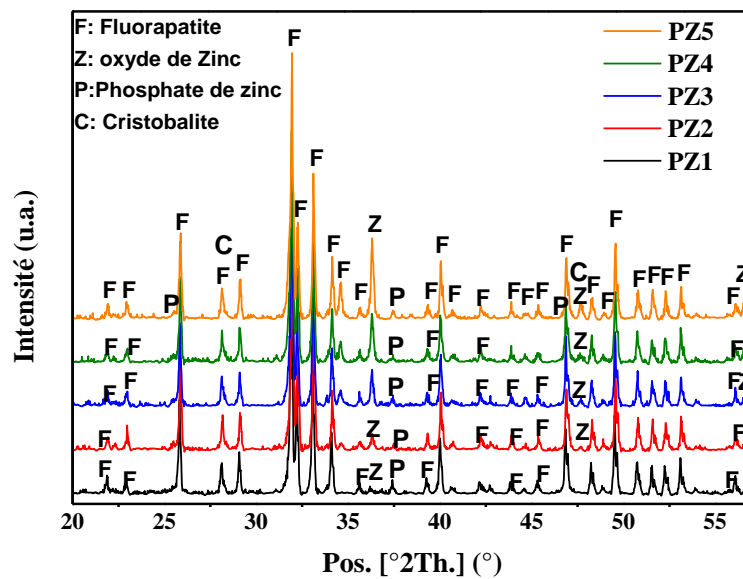
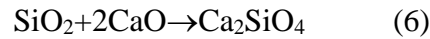


Figure III.2.4 : Spectres DRX des échantillons frittés à 900°C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc et C : Cristobalite.

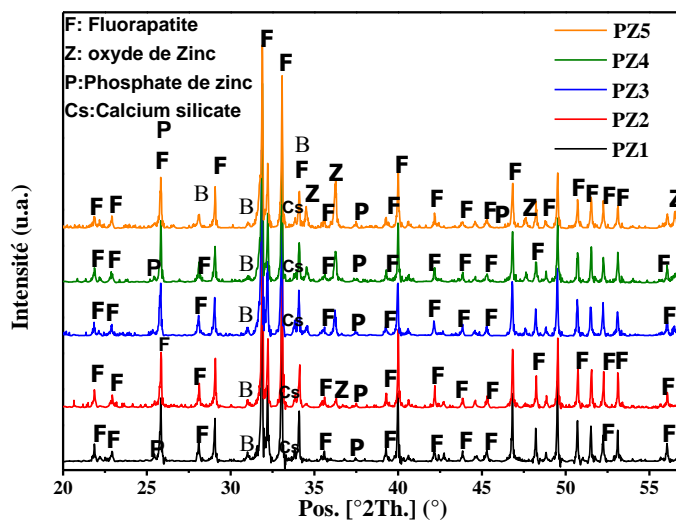


Figure III.2.5 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1100°C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc, CS : Calcium silicate et β : β -tricalcium phosphate.

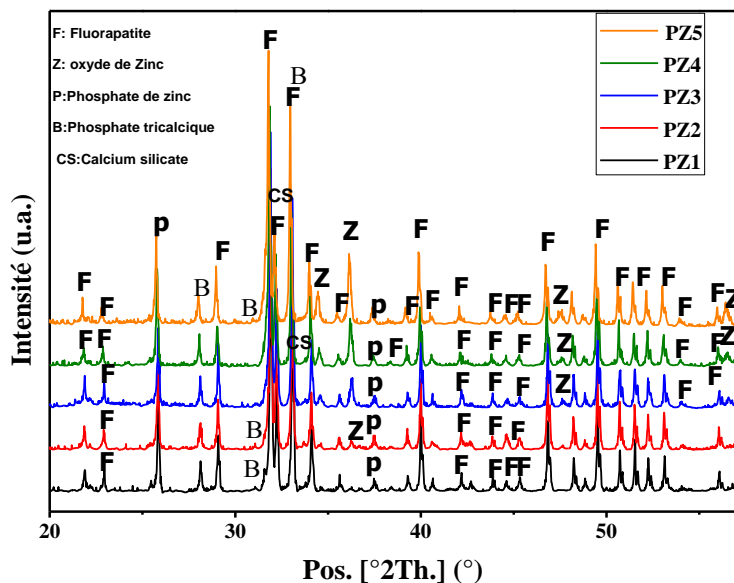


Figure III.2.6 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1250 °C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc, CS : Calcium silicate et β : β -tricalcium phosphate.

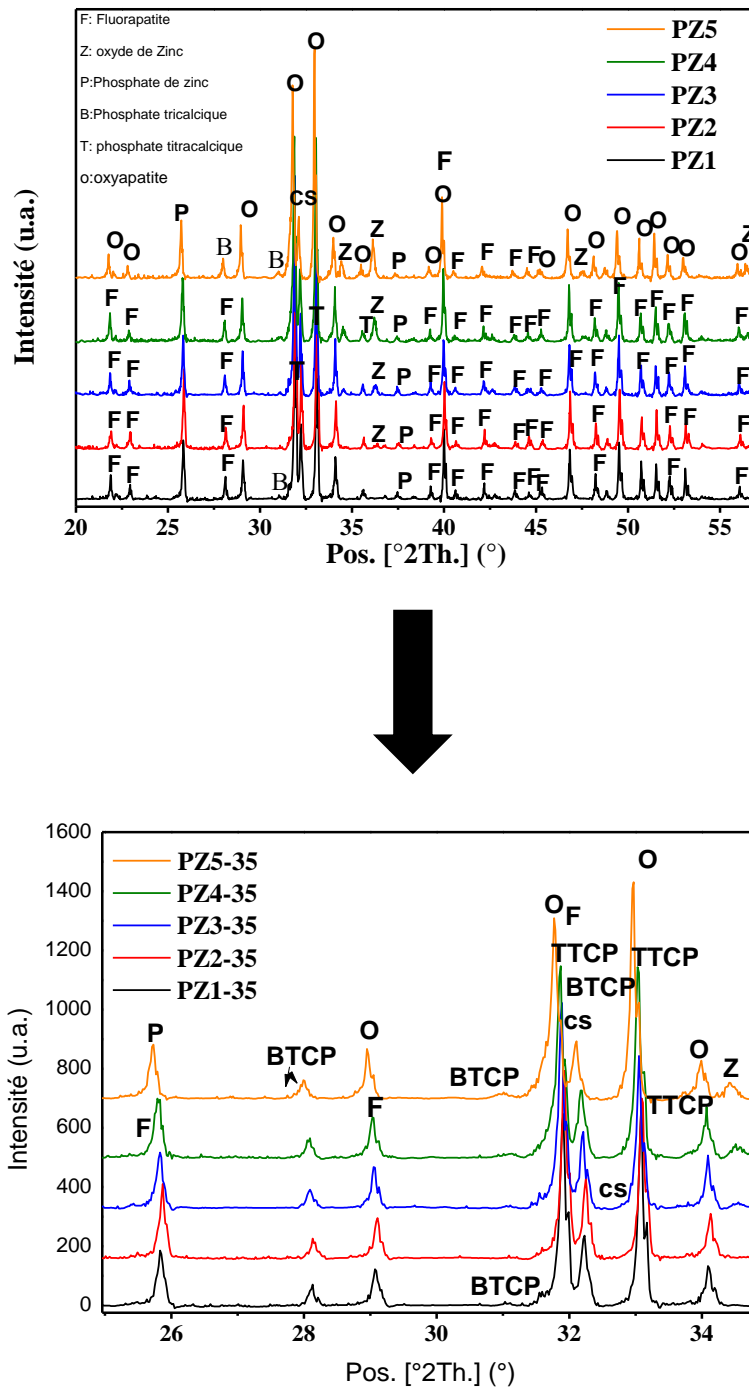


Figure III.2.7 : Spectres DRX des échantillons frittés à 1350°C : F : fluorapatite, P : Phosphate de zinc, Z : Oxyde de Zinc, CS : Calcium silicate, β : β -tricalcium phosphate, O : oxyapatite et T ; TTCP tetracalcium phosphate.

III.2.5. Analyse par FTIR des échantillons frittés

Les deux figures (figure III.2.8 et figure III.2.9) montrent les spectres d'infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission des mélanges PZ1, PZ2, PZ3, PZ4 et PZ5 enregistrés entre 400 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} . Le spectre correspond à l'échantillon PZ1 fritté à 900°C révèle la présence des bandes centrées aux 1093 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} , 603 cm^{-1} et 965 cm^{-1} , qui sont attribuées à l'étirement symétrique de groupement de phosphate (PO_4^{-3}) [9]. D'autre part la bande localisée à 520 cm^{-1} est attribuée à l'étirement du groupe Zn-O qui a été rapporté par d'autres chercheurs à 524 cm^{-1} [10,11], les bandes localisées à 571 cm^{-1} , 473 cm^{-1} représentent les modes de vibration du groupement de phosphate (PO_4^{-3}) ce qui montre la présence de FAp. En outre, les deux bandes qui apparaissent vers 1146 cm^{-1} et 1155 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement symétrique du groupement de phosphate (PO_2) [12].

Les mêmes observations observées dans le cas de l'échantillon PZ1 sont observées pour tous les échantillons (PZ2, PZ3, PZ4 et PZ5) sauf que l'intensité de la bande localisée à 520 cm^{-1} est attribuée à l'étirement du groupe Zn-O qui augmente avec l'augmentation de la teneur de ZnO. On observe une nette modification au fur et à mesure que la température augmente de 900°C jusqu'à 1350°C . On remarque que le spectre correspond à l'échantillon PZ1, révèle la présence des bandes centrées aux 1096 cm^{-1} et 1043 cm^{-1} qui sont attribuées à l'étirement symétrique du groupement de phosphate (PO_4^{-3}). D'autre part la bande localisée à 574 cm^{-1} représente le mode de vibration du groupement de phosphate (PO_4^{-3}) ce qui montre la présence de FAp.

Les spectres FT-IR des échantillons PZ2-35, PZ3-35, PZ4-35 et PZ5-35 révèlent la présence des bandes centrées aux 1096 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , 603 cm^{-1} et 963 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à l'étirement symétrique du groupement de phosphate (PO_4^{-3}) [9]. En revanche, le

changement de position de vibration correspond au groupement de phosphate (PO_4^{-3}) qui passe de 1093 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} au 1096 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} , respectivement.

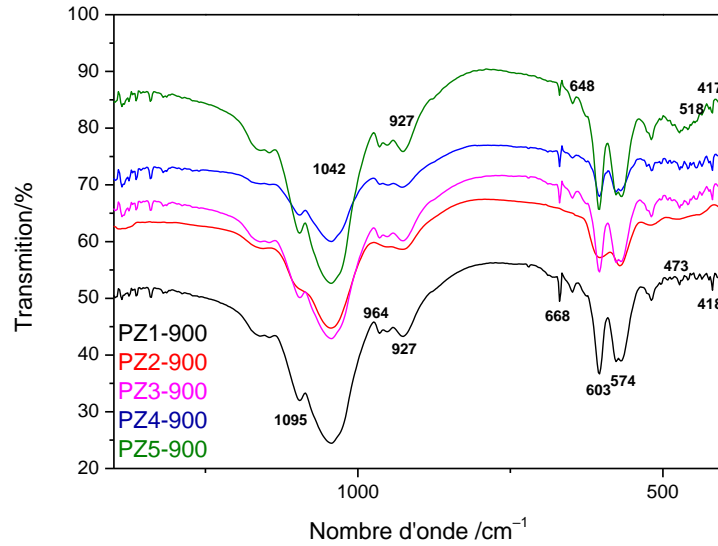


Figure III.2.8 Spectres FT-IR des échantillons frittés à 900°C en fonction de la teneur de ZnO .

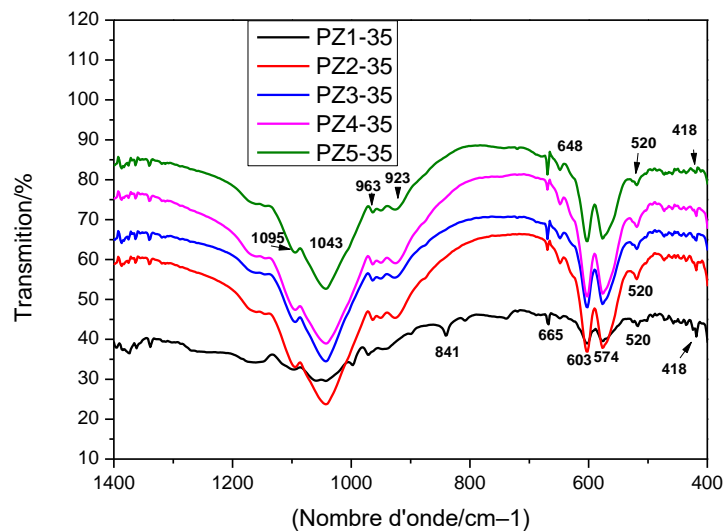


Figure III.2.9 Spectres FT-IR des échantillons frittés à 1350°C en fonction de la teneur de ZnO .

Nous pouvons expliquer ce changement par la décomposition thermique de phosphate [9]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX où nous constatons la décomposition de FAp et l'apparition des nouvelles phases. D'autre part la bande localisée vers 520 cm^{-1} est pratiquement attribuée à l'étirement du groupe Zn-O qui a été rapporté par d'autres chercheurs à 524 cm^{-1} [10,11].

III.2.6. Analyse par RMN-MAS du solide

Les spectres RMN-MAS du solide du ^{31}P des composites FAp-ZnO frittés pendant deux heures à 1350°C et à 1200°C ont été présentés sur les Figures III.2.10 et III.2.11, respectivement. Les spectres montrent un pic intense à 2,90 ppm relatif au phosphore de type tétraédrique (Q1) de la Fap qui a été rapporté par Fouad ben Ayed à 2.86 ppm [13] quel que soit le type de traitement thermique. Nous pouvons conclure que la structure de la Fap a été conservée.

Sur le spectre RMN-MAS du solide ^{31}P de la poudre frittée à 1350°C on observe un pic d'intensité faible vers 5,5 ppm relatif au phosphore (^{31}P) de phosphate titracalcique (TTCP) [14]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX. Pour l'échantillon PZ5 fritté à 1200°C , les spectres montrent un pic intense à 2,87 ppm relatif à l'environnement du phosphore de type tétraédrique (Q1) de la Fap [13].

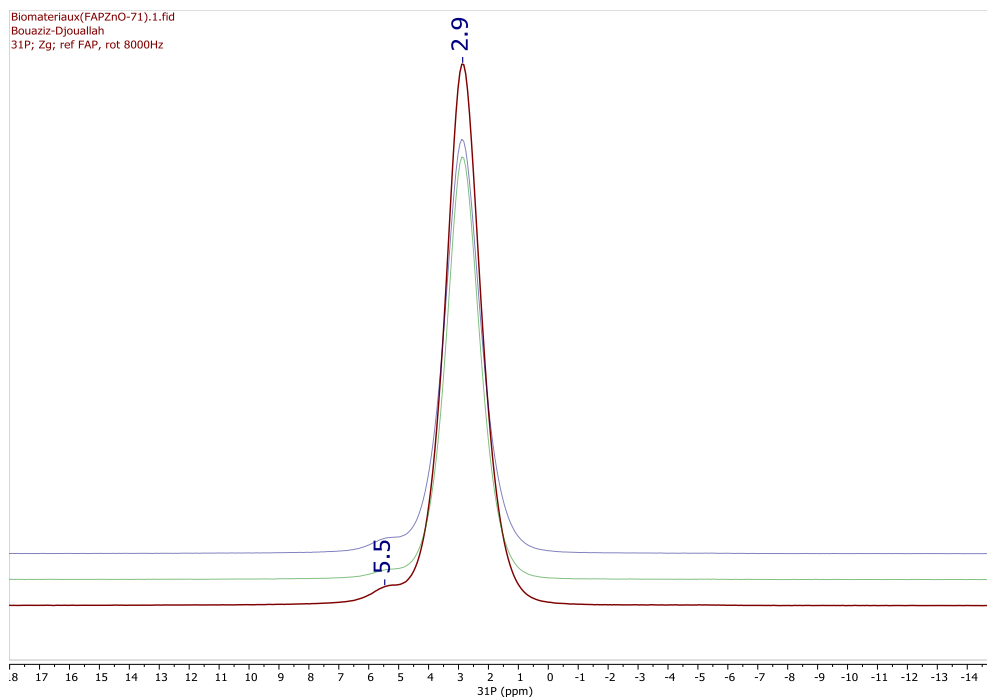


Figure III.2.10 Spectre RMN-MAS ^{31}P de composites FAp-1% ZnO fritté pendant 2 heures à 1350°C .

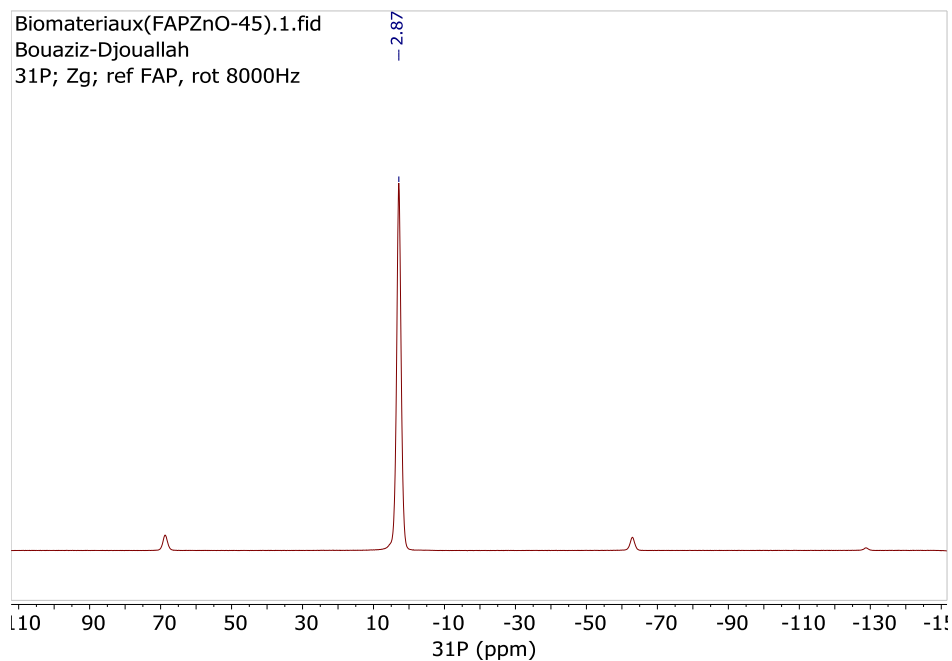


Figure III.2.11 Spectre RMN-MAS ^{31}P des composites FAp-10% ZnO fritté pendant 2 heures à 1200°C .

III.2.7. Mesure de densité, porosité ouverte des échantillons frittés

La figure III.2.12 montre la variation de la porosité ouverte et la densité effective en fonction de la température de frittage dans la gamme [1000°C-1350°C], où chaque courbe représente un pourcentage d'addition de ZnO.

En constate, clairement que la porosité ouverte diminue avec l'augmentation de la température de frittage pour tous les échantillons. Pour les échantillons PZ1,PZ2,PZ3 etPZ4 ont la même allure avec une vitesse de variation forte où la porosité diminue avec l'augmentation de la température dans l'intervalle [1000°C-1150°C].Une allure de variation différente pour l'échantillon PZ5 dans la gamme de température [1000°C-1150°C], où la vitesse de variation est plus faible que celles des autres échantillons (porosité atteinte presque 3% pour l'échantillon PZ5).

Pour les autres échantillons PZ2, PZ3, PZ4 la porosité est environ 1% à 1150°C. En revanche la porosité est de l'ordre de 6 % dans le cas de la teneur la plus faible de ZnO (PZ1). D'autre part onobserve une augmentation significative de la densité apparente dans la plage de températures [1000°C-1150°C] avec une vitesse de variation plus forte, on peut expliquer cette augmentation par la formation de la phase de phosphate de zinc qui a été montré dans les spectres de diffraction des rayons X précédemment.

Les échantillons frittésà 1200°C montrent une augmentation importante de la densité spécialement pour la teneur de 5% (ZnO), la densité atteint une valeur maximale de 3,12 g/cm³. Cette variation est liée directement soit à l'élimination de la porosité fermée par la formation de la phase liquide correspondait à l'eutectique formé à 1203°C entre la fluorapatite et la fluorine (impureté dans la poudre initiale du phosphate naturel) [15]. Cette réaction a été observée par d'autres chercheurs [6,16]. D'un autre coté les valeurs de porosité comprises entre 3% et 1% pour tous les échantillons ce qui peut être est confirmépar l'occupation des

pores par la phase liquide. Particulièrement on remarque une meilleure densification pour l'échantillon PZ3, ce qui confirme l'effet de la température sur l'élimination de porosité qui chute de 19% à 1000°C au 1% à 1200°C et d'un autre coté la densification significative qui passe de 2,78 g/cm³ à 1000°C au 3,04 g/cm³ à 1200°C.

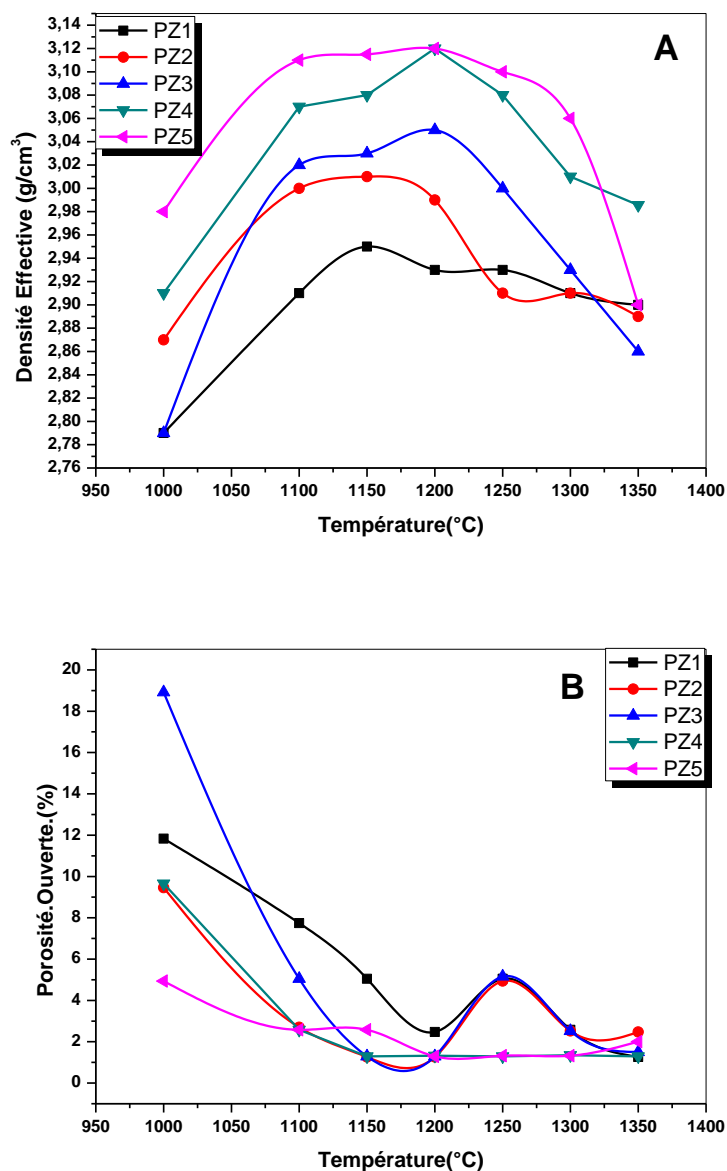


Figure III.2.12 Variation de la densité effective (A) et porosité ouverte (B) des échantillons en fonction de la teneur de ZnO.

Dans l'intervalle, de températures [1200°C-1350°C], une diminution remarquable de la densité peut être l'une des raisons majeures de la formation des nouvelles phases dans la famille de phosphate (TTCP, β -TCP et l'oxyapatite). Ces nouvelles phases sont connues comme des matériaux partiellement poreux, n'oubliant pas que la température élevée (> à 1300°C) favorise la croissance des grains et la formation des pores inter-granulaire. D'un autre côté, une légère augmentation de la porosité (porosité de l'ordre de 8%) à 1250°C peut être l'une des raisons majeures de cette chute de la densité, puis on remarque une diminution (porosité de l'ordre de 1%) ce qui peut-être s'expliquer par la présence de ZnO aux joints de grains.

III.2.8. Analyse microstructurale par MEB

Les observations MEB présentées dans la figure III.2.13 (a, b et c), montrent bien le changement de la morphologie et la dispersion des pores aux cœurs de l'échantillon contenant 1% de ZnO et fritté à 1000°C. On remarque la présence des grains géants de la fluorapatite de forme d'aiguilles allongés (20 μ m) et d'autres grains de taille moyenne (5-10 μ m) de forme irrégulière et parfois de forme arrondie. Nous remarquons aussi la présence de pores plus larges (taille supérieure à 20 μ m). Un changement significatif de la microstructure dans le cas des échantillons contenant 5% de ZnO a été observé. On remarque l'absence de la forme allongée et la présence de la forme irrégulière ce qui confirme l'effet de l'ajout de ZnO sur la densification. Dans cette structure, la porosité est plus faible par rapport à l'échantillon précédent. Dans l'échantillon qui contient 10% de ZnO, on note une nette croissance des grains et la forme irrégulière devient hexagonale et prismatique. La matrice de FAp est constituée aussi de petits grains de forme arrondie, distribués d'une manière homogène.

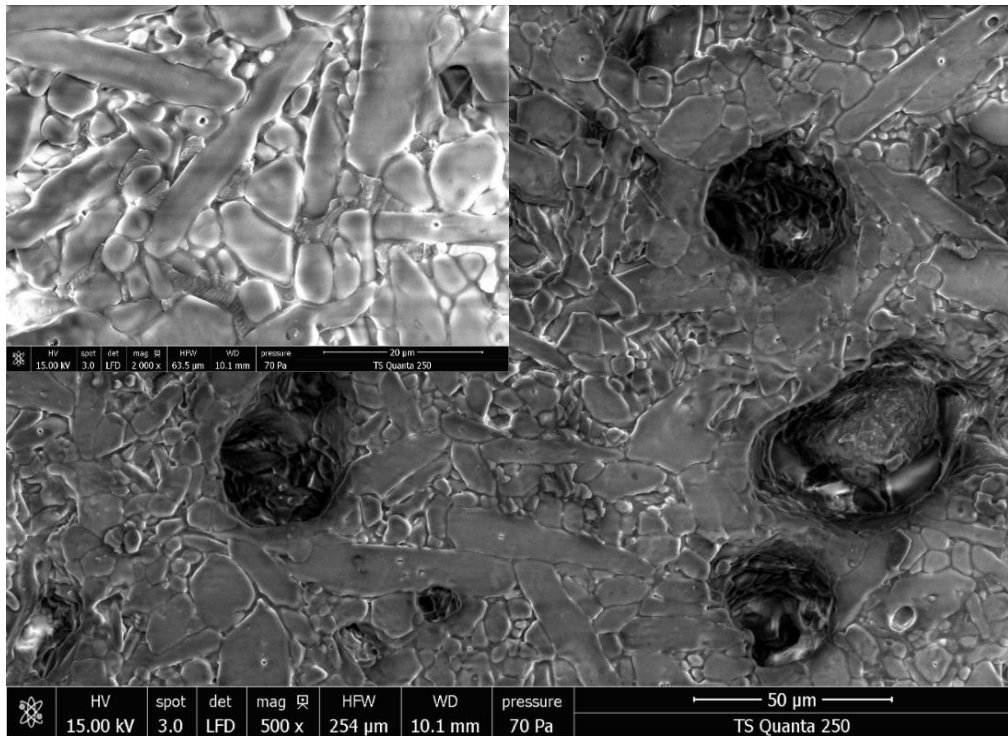


Figure III.2.13-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% du ZnO, fritté à 1000 °C, avec différents grossissements **a)**- grossissement 50 μm, **b)** grossissement 10 μm.

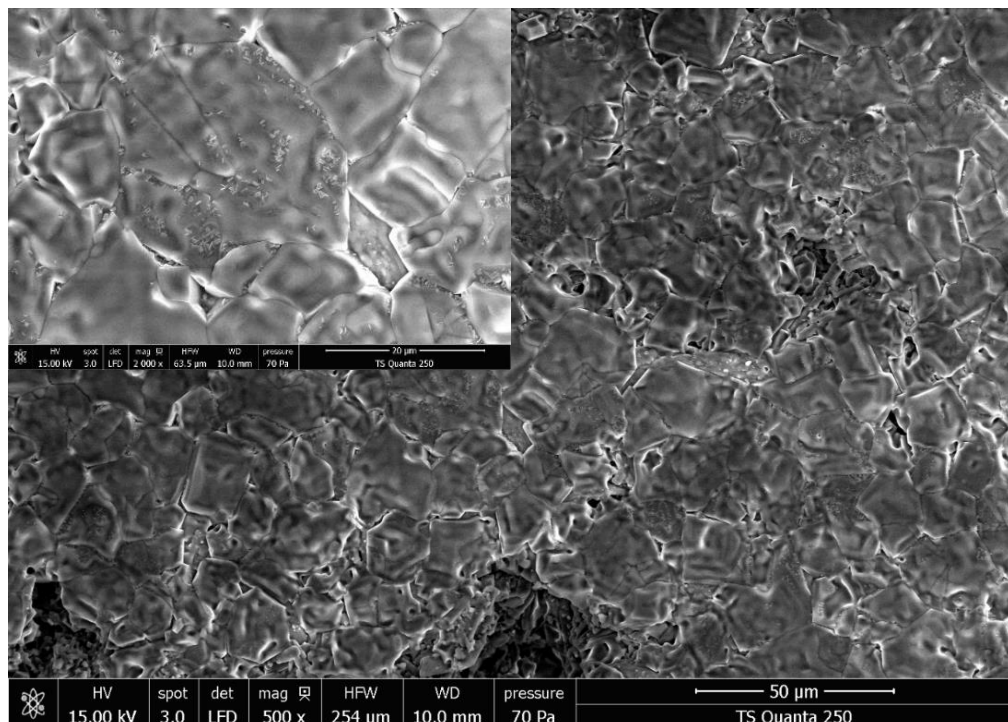


Figure III.2.13-b : Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% du ZnO, fritté à 1000 °C, avec différents grossissements **a)**- grossissement 50 μm, **b)** grossissement 10 μm.

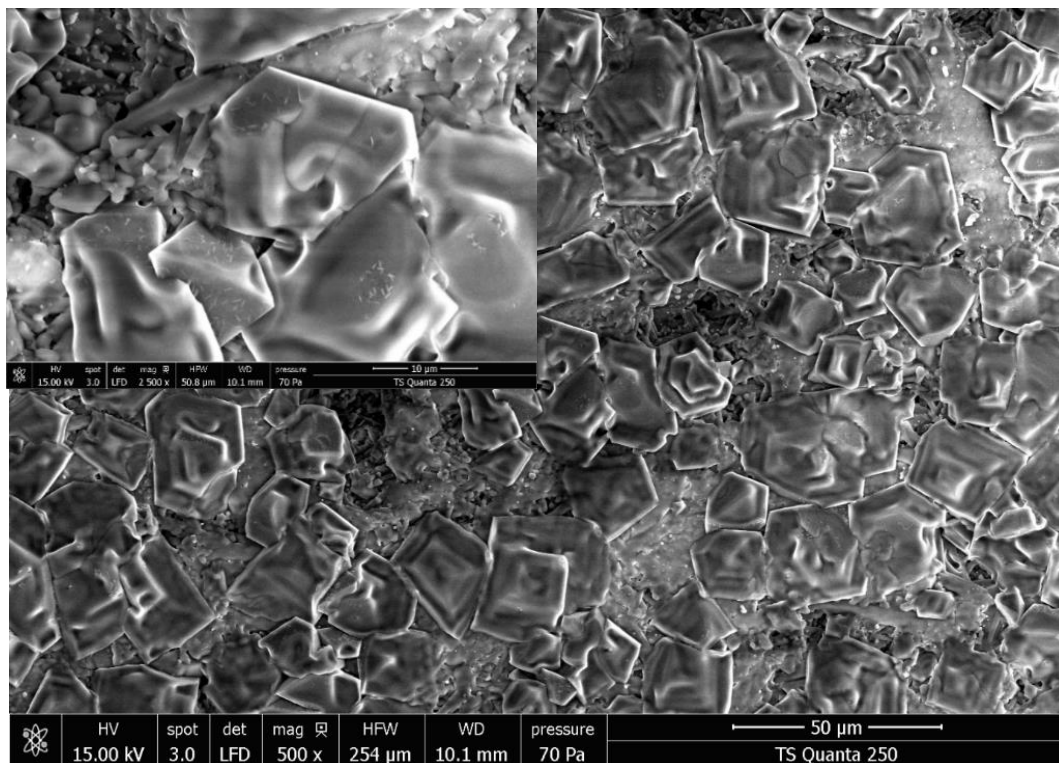


Figure III.2.13-c : Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% du ZnO, fritté à 1000 °C, avec différents grossissements **a**)- grossissement 50 µm, **b**) grossissement 10 µm.

La figure III.2.14 (a, b et c) représente trois microstructures observées pour les échantillons traités jusqu'à 1200°C. On remarque que les échantillons contenant 1 et 5% de ZnO présentent une microstructure vermiculaire. Cependant, l'échantillon qui contient 10% de ZnO révèle une microstructure hexagonale et prismatique. Pour les échantillons frittés à 1200°C, on note une forte adhésion entre les composants. Il est envisagé que la présence de CaF₂ dans les matières premières ont facilité la formation d'une quantité de phase liquide correspondait à l'eutectique formé entre FAp et la fluorine à (1180°C), ce qui provoque l'amélioration de la densification par l'occupation des pores intergranulaires engendrés pendant le grossissement des grains. Bouslama et al. [7] ont montré aussi que le début de la densification est observé pour des températures plus élevées (1200°C).

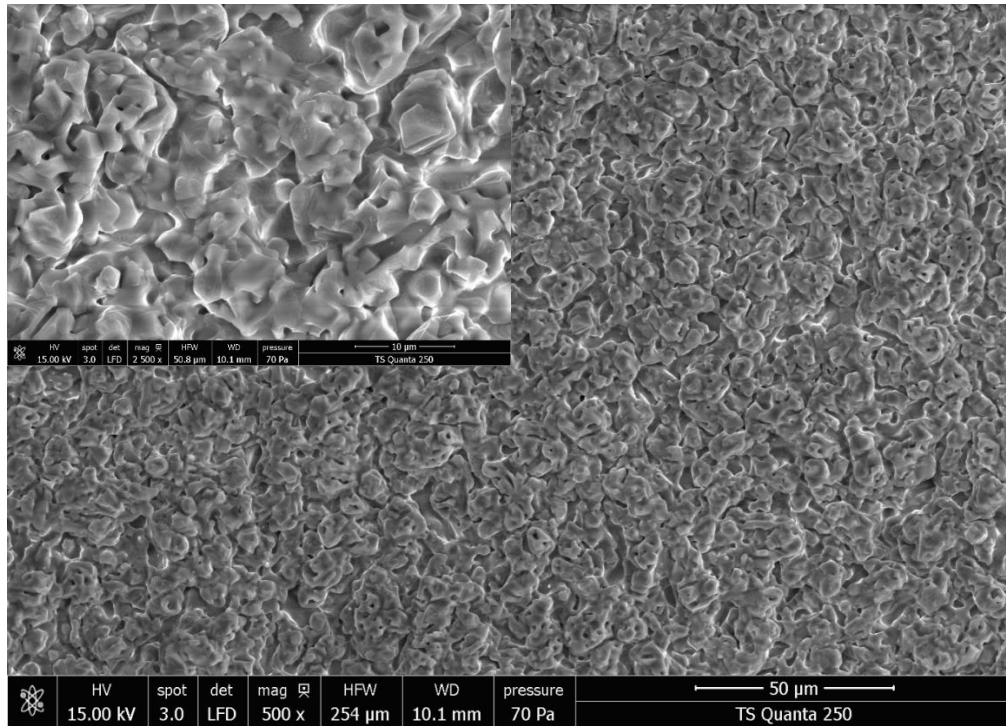


Figure III.2.14-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% massique du ZnO, fritté à 1200°C, avec différents grossissements: **a)**- grossissement 50 μm , **b)** grossissement 10 μm .

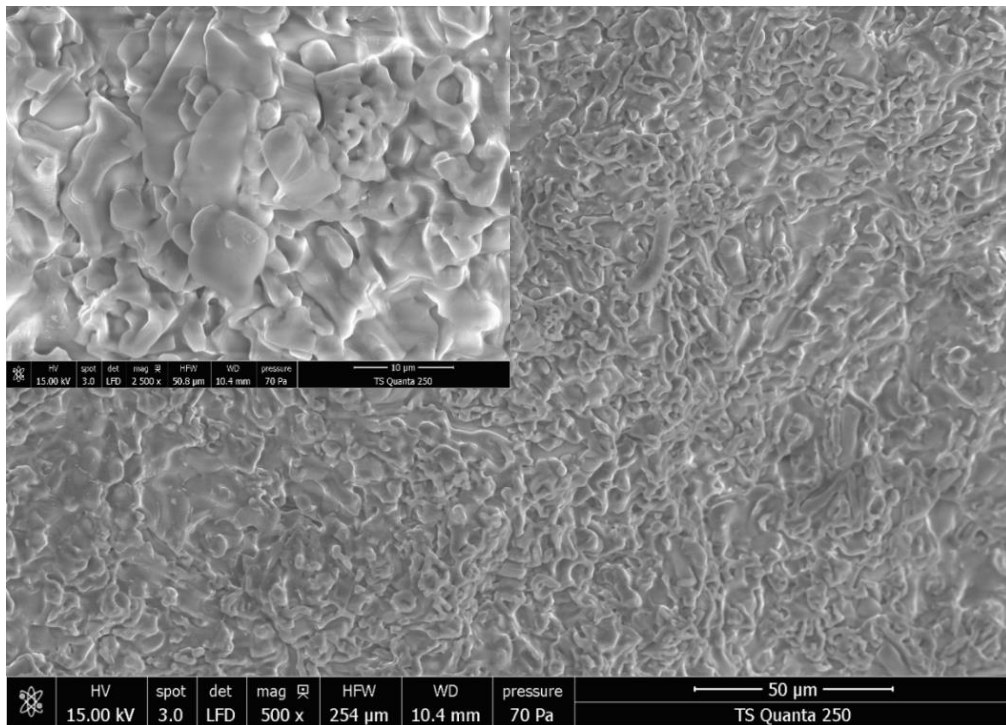


Figure III.2.14-b : Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% massique du ZnO, fritté à 1200 °C, avec différents grossissements **a)**- grossissement 50 μm , **b)** grossissement 10 μm

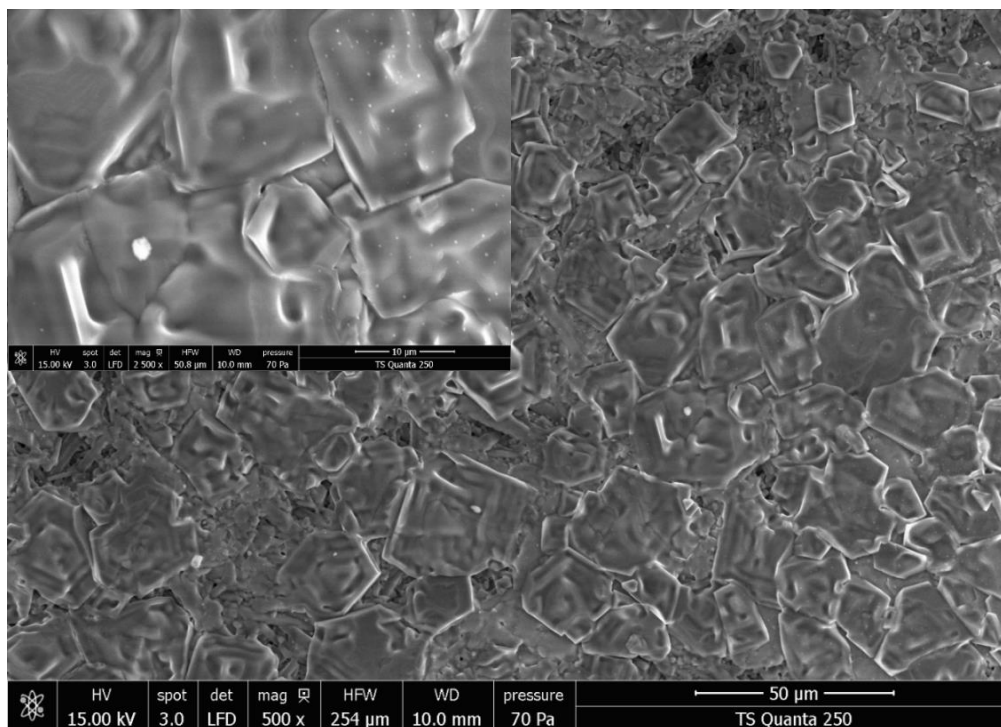


Figure III.2.14-c : Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1200 °C, avec différents grossissements : **a**)- grossissement 50 µm, **b**) grossissement 10µm.

En outre, pour les échantillons frittés à 1350°C, la micrographie (Figure III.2.15-a), relative à l'échantillon PZ1 révèle nettement une matrice de FAp (grains de forme prismatique et grains de forme irrégulière) avec la formation des joints de grains suite à la coalescence des particules ce qui permet de confirmer la dureté élevée de cet échantillon. On remarque l'absence de la porosité dans cette structure.

Au contraire pour l'échantillon qui contient 5% de ZnO, une nette évolution de la structure est observée. On note la présence des grains géants de formes allongés de FAp avec d'autres grains de tailles moyennes et de formes hexagonales ainsi que des petits grains de formes arrondies. On remarque que cette structure est assez hétérogène. On peut noter également la présence d'une quantité peu importante de porosité résiduelle. Les pores sont de forme irrégulière et de grandes tailles. Pour un pourcentage élevé de ZnO (10%), la microstructure

montre des grains de forme irrégulière et arrondie ainsi qu'une faible quantité de porosité. La phase vitreuse est plus importante dans cette structure.

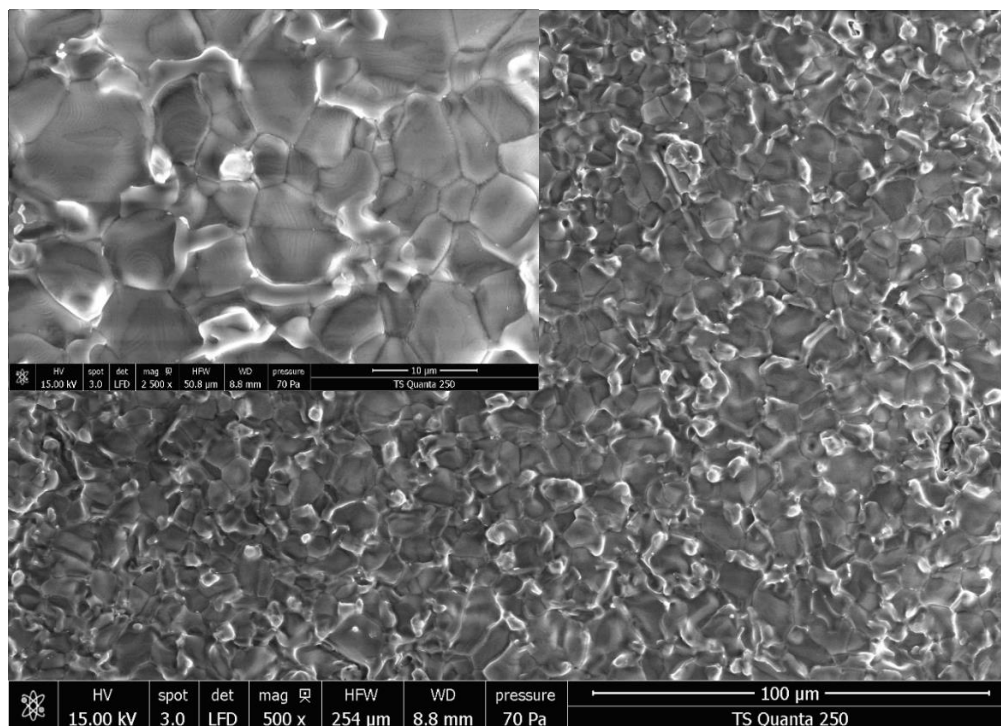


Figure III.2.15-a : Observations MEB de l'échantillon qui contient 1% massique du ZnO, fritté à 1350 °C, avec différents grossissements : a)- grossissement 50 μm, b) grossissement 10μm.

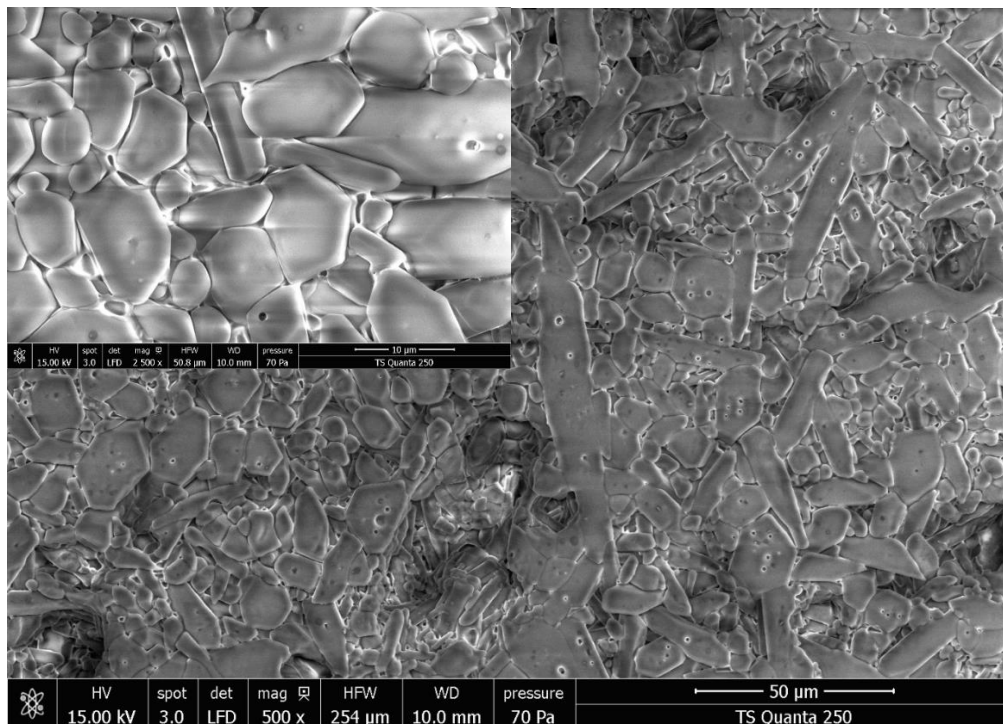


Figure III.2.15-b: Observations MEB de l'échantillon qui contient 5% massique du ZnO, fritté à 1350 °C, avec différents grossissements: **a)**- grossissement 50 μm , **b)** grossissement 10 μm .

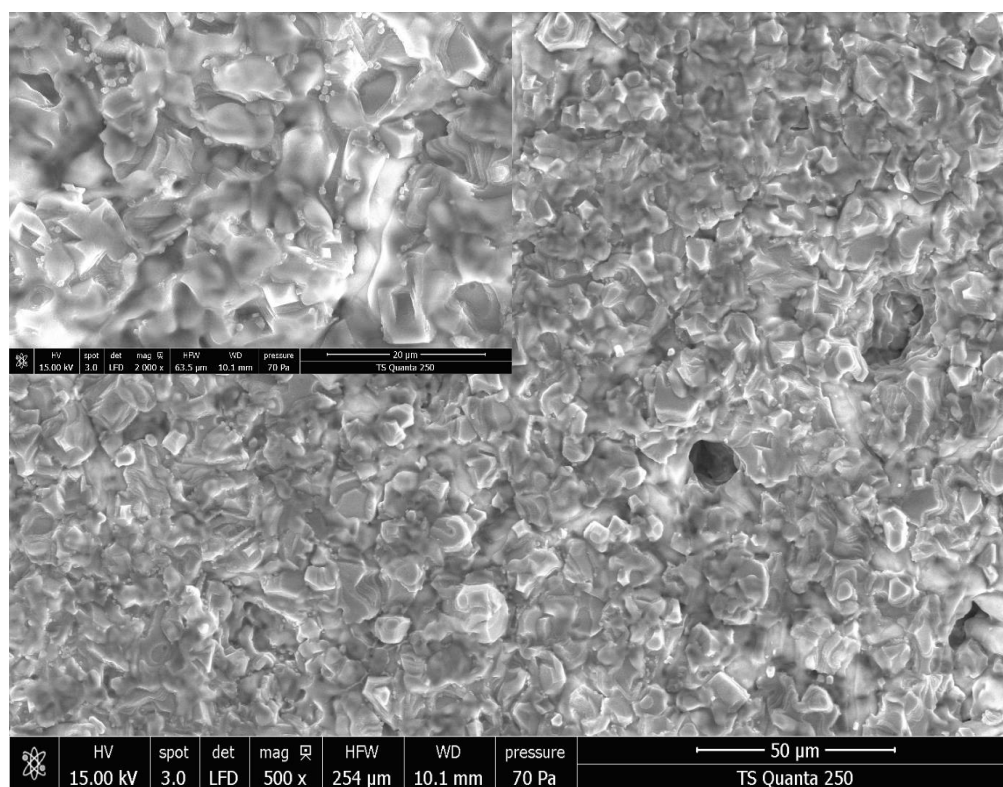


Figure III.2.15-c: Observations MEB de l'échantillon qui contient 10% massique du ZnO, fritté à 1350°C, avec différents grossissements : **a)**- grossissement 20 μm , **b)** grossissement 50 μm .

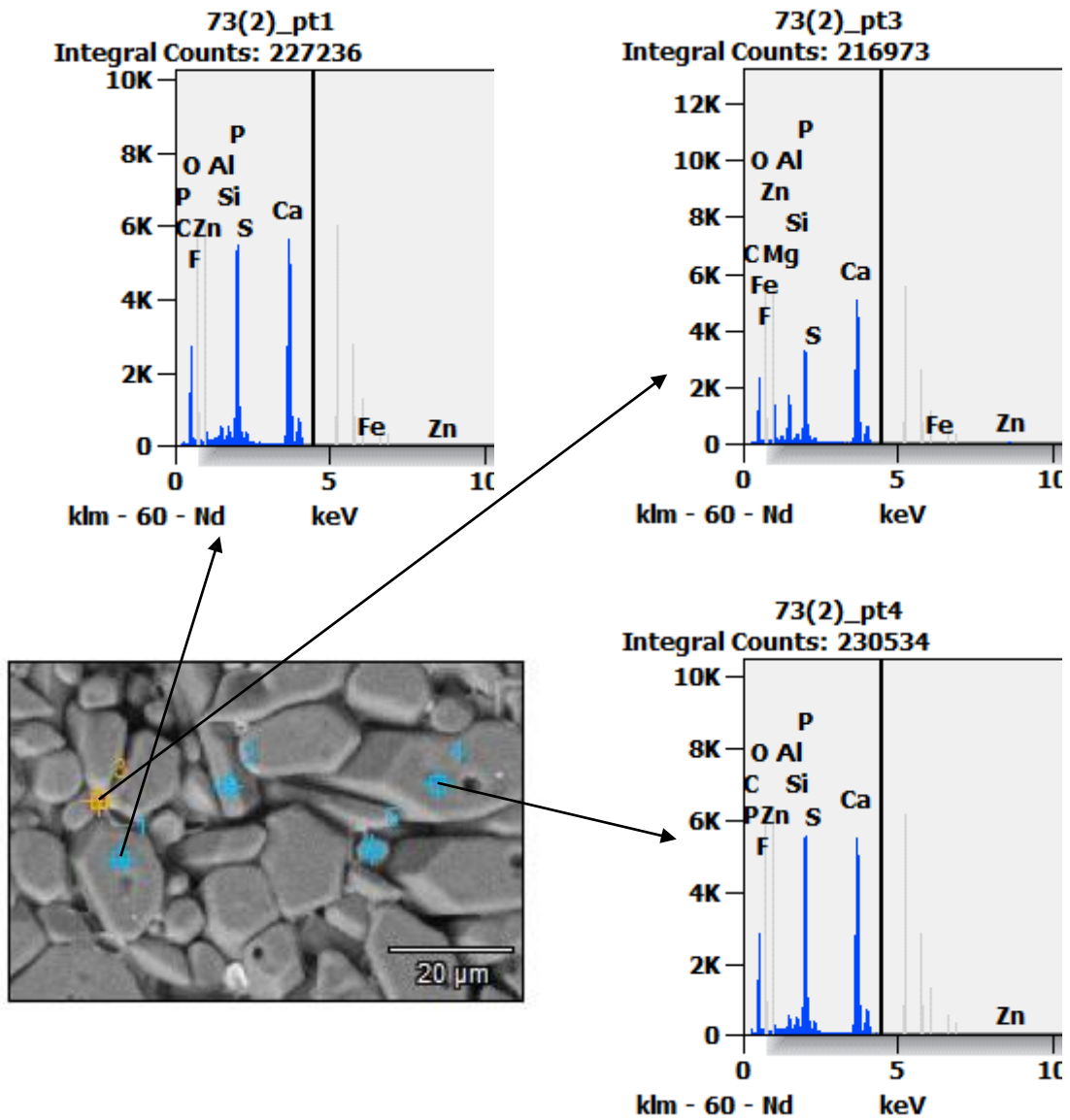


Figure III.2.16: Analyse chimique par EDS sur un échantillon PZ3 frittés à 1350°C.

Tableau III. 2.1 : Pourcentage atomique de la composition chimique de l'échantillon PZ3 fritté à 1350°C : points 1, 3 et 4.

	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
73(2)_pt1	2.91	59.59	1.35		0.74	0.65	11.34	0.51	22.14	0.18	0.59
73(2)_pt3	2.82	54.67	0.66	0.66	4.94	0.81	8.23	0.26	22.69	0.65	3.60
73(2)_pt4	3.07	60.01	1.06		0.63	0.72	11.48	0.51	21.86		0.66

A partir de ce tableau ont a confirmé que le ZnO situé aux joints des grains et le rapport Ca/P = 1,95 ce qui révèle la présence de phosphate titra-calcique (TTCP). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX.

III.2.9. Caractérisation mécanique des composites FAp-ZnO

L'effet des additifs de ZnO sur les propriétés mécaniques de fluorapatite a été effectué sur des échantillons frittés dans la plage [1000°C-1350°C] pendant 2 heures. Différents essais de caractérisation mécanique ont été utilisés à savoir la micro-dureté, l'essai brésilien et l'examen par ultrason.

III.2.9.1. Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés

La variation de la micro-dureté des échantillons élaborés à partir des mélanges qui contiennent (1% ; 2,5% ; 5% ; 7,5 et 10% de ZnO) en fonction de la température de frittage est illustrée sur la figure III.2.17. Pour les échantillons élaborés à partir de PZ1 on distingue une amélioration importante ou elle passe de 2,1 GPa à 4,6 GPa, lorsque la température passe de 1100°C à 1300°C. La présence de ZnO dans les joints de grains dans les composites FAp/ZnO, explique l'amélioration de la micro-dureté. Pour les deux mélanges PZ2 et PZ4, on voit une légère augmentation de la dureté qui passe de 1,5 GPa à 3,5 GPa dans la plage de température [1000°C-1300°C].

Dans le cas de l'échantillon PZ3, on distingue une amélioration importante de la micro-dureté où elle passe de 1,70 GPa à 4,8 GPa au fur et à mesure que la température augmente de 1000°C à 1350°C. Cette amélioration de la micro-dureté est en accord avec l'élimination de la porosité ouverte qui passe de 19 % à 3%. On note une valeur maximale de la dureté de 5,5 GPa pour l'échantillon PZ5 fritté à 1350°C. Dans le cas de l'échantillon PZ3, l'effet de ZnO sur l'amélioration de la micro-dureté est significatif. Pour les échantillons frittés entre 1300°C et 1350°C, on remarque une légère diminution de la micro-dureté. Ces résultats montrent que nos composites possèdent des caractéristiques remarquables si nous les comparons avec celles de la littérature [17]. En effet, des études effectuées sur la densification de phosphate de calcium renforcé par ZnO, par exemple, montrent qu'on atteint une dureté de 4,8 GPa [17].

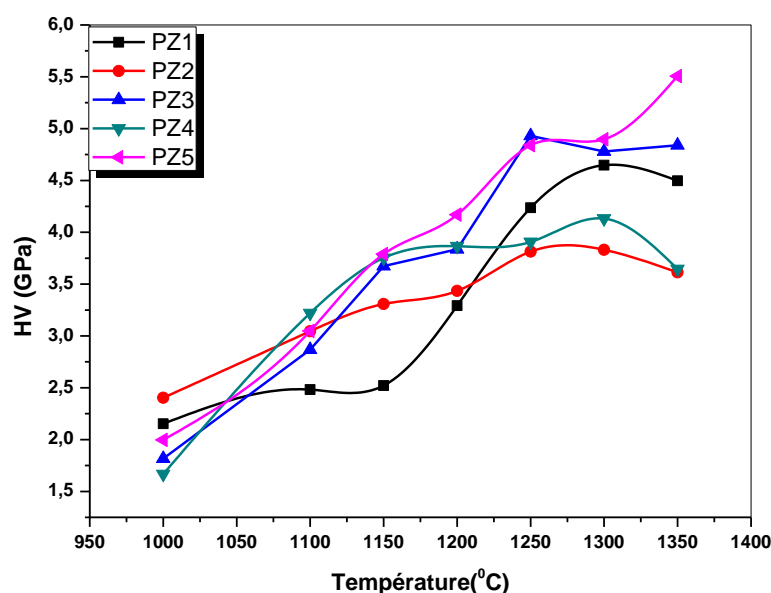


Figure III.2.17 Micro-dureté HV des échantillons de différent teneur massique du ZnO, en fonction de la température du frittage.

Généralement, la caractérisation microstructurale des matériaux synthétiques permet l'établissement des lois d'évolution de la résistance mécanique en fonction des facteurs microstructuraux telles que la porosité et la taille des grains [18].

III.2.9.2 Détermination de la résistance à la rupture (Essai brésilien)

Les échantillons FAp-ZnO élaborés avec différents pourcentages de ZnO : 1 % ; 5% et 10 %, sont frittés dans les mêmes conditions opératoires (1000°C-1350°C pendant 2h). Les données numériques, force et diamètre, seront par la suite traitées pour obtenir la contrainte maximale à la rupture de chaque pastille. La figure. *III.2.18* traduit l'évolution de la contrainte à la rupture du composite FAp-ZnO.

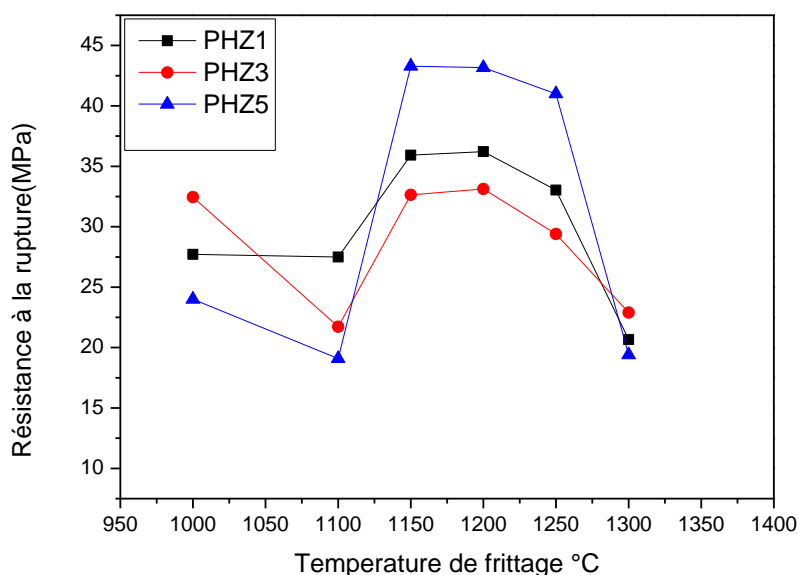


Figure III.2.18 : Evolution de la résistance à la rupture du composite FAp-ZnO en fonction de la température.

Nous constatons que l'ajout de ZnO à la matrice de Fluorapatite joue un rôle très important sur la contrainte à la rupture. En effet, la résistance à la rupture du composite (FAp-ZnO) fritté à (1150°C-1250°C) pendant 2h atteint un maximum de l'ordre de 43 MPa, en présence de 10% en ZnO. Ce résultat est confirmé par le taux de densification élevé déjà déterminé précédemment. En conséquence, le ZnO est un agent de densification de phosphate de

calcium. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Bandyopadhyay et al. [18], donc plus le matériau est dense plus sa résistance est meilleure. En revanche, une chute de la résistance mécanique est enregistrée pour les échantillons ayant de 5% ZnO. Ce résultat peut être expliqué par la chute de la densité, le grossissement des grains et la présence de porosité dans ce composite. Ce résultat est confirmé par les observations MEB qui sont présentés dans la *Figure III.2..15*. En plus la formation de phosphate titra-calcique, influe énormément sur les propriétés mécaniques et favorisent la formation de réseaux de fissuration appelé aussi faïençage et par la suite la rupture des composites élaborés. En générale, on remarque une amélioration bénéfique des propriétés mécanique spécialement la résistance mécanique. Benayed et al. [7] ont rapporté une valeur maximale de la résistance mécanique de l'ordre de 14 MPa, par contre nous avons trouvé une valeur très importante de l'ordre de 43 MPa dans le composite FAp-10%ZnO.

III.2.9.3 Examen par ultrason

Les échantillons FAp-ZnO élaborés à partir de différents pourcentages de ZnO : 1 % ; 5% ; et 10 %, sont frittés dans les mêmes conditions opératoires (1000°C-1350°C pendant 2h). Les données ultrasoniques (ondes transversale et longitudinale) seront par la suite calculées pour obtenir la rigidité maximale de chaque pastille. La figure. *III.2.19* traduit l'évolution du module d'élasticité du composite FAp-ZnO. La détermination du module d'Young est indispensable pour caractériser ces matériaux car il est fortement lié à la microstructure [18].

Le module de Young des échantillons contenant différents taux d'addition est illustré sur la *Figure III.2.18*. L'évolution de module de Young de tous les échantillons est presque comprise entre 20 GPa et 29 GPa dans la plage de température [1000°C-1100°C]. Ces valeurs faibles, sont peut-être attribuées à la micro-fissuration des matériaux [19]. Une nette augmentation de module d'élasticité concernant les mélanges (PZ1, PZ3 et PZ5) frittés à

1200°C ont été observés. Cette évolution est confirmée par ceux obtenus au cours de l'étude de la densification et la résistance à la rupture des composites. En outre, une chute rapide de modules de Young jusqu'à un optimum presque de : $E = 23$ GPa dans un intervalle de température compris entre (1250°C et 1300°C). Cette chute s'explique peut-être par la formation des nouvelles phases dans la famille de phosphate de calcium qui possède des faibles propriétés mécaniques.

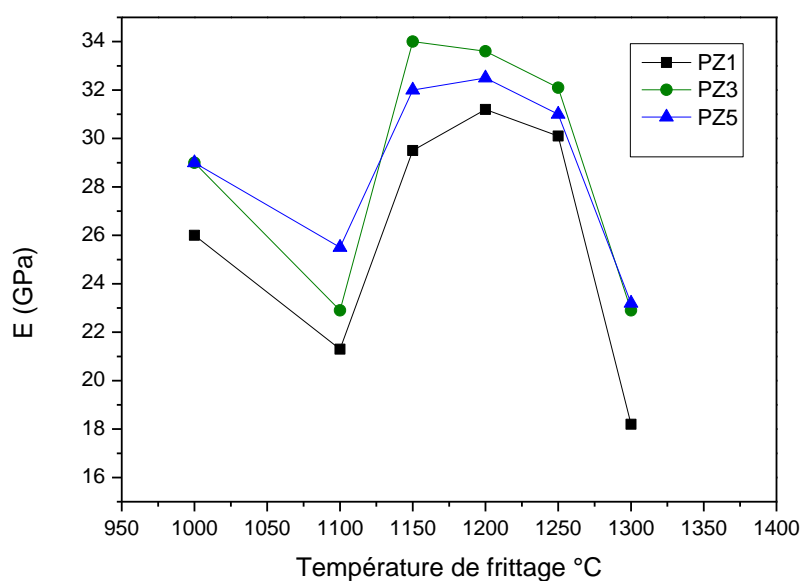


Figure III.2.19 : Evolution du Module de Young du composite FAp-ZnO en fonction de la température.

Références :

- [1] I. Denry, O. M. Goudouri, J. Harless, and J. A. Holloway, “Rapid vacuum sintering: A novel technique for fabricating fluorapatite ceramic scaffolds for bone tissue engineering,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 106, no. 1, pp. 291–299, Jan. 2018, doi: 10.1002/JBM.B.33825.
- [2] I. Denry and J. A. Holloway, “Low temperature sintering of fluorapatite glass-ceramics,” *Dent. Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 112–121, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.DENTAL.2013.10.009.
- [3] A. Kenzour, “laboration et caractérisation d’un phosphate tricalcique à partir du kaolin et de phosphate nature,” Université Ferhat Abbas - Sétif, 2021.
- [4] E. Montoya-Quesada, M. A. Villaquirán-Caicedo, R. Mejía de Gutiérrez, and J. Muñoz-Saldaña, “Effect of ZnO content on the physical, mechanical and chemical properties of glass-ceramics in the CaO–SiO₂–Al₂O₃ system,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 4, pp. 4322–4328, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.10.154.
- [5] O. Gunduz, E. M. Erkan, S. Daglilar, S. Salman, S. Agathopoulos, and F. N. Oktar, “Composites of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 8, pp. 2536–2540, Apr. 2008, doi: 10.1007/S10853-008-2497-1/FIGURES/2.
- [6] K. Tõnsuaadu, K. A. Gross, L. Pluduma, and M. Veiderma, “A review on the thermal stability of calcium apatites,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 2, pp. 647–659, Sep. 2011, doi: 10.1007/S10973-011-1877-Y.
- [7] N. Bouslama, F. Ben Ayed, and J. Bouaziz, “Sintering and mechanical properties of tricalcium phosphate–fluorapatite composites,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 5, pp. 1909–1917, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2008.10.030.
- [8] J. Zhou, X. Zhang, J. Chen, S. Zeng, and K. De Groot, “High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite,” *J. Mater. Sci. Mater. Med. 1993 41*, vol. 4, no. 1, pp. 83–85, Jan. 1993, doi: 10.1007/BF00122983.
- [9] S. Meejoo, W. Maneprakorn, and P. Winotai, “Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating,” *Thermochim. Acta*, vol. 447, no. 1, pp. 115–120, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.TCA.2006.04.013.
- [10] Y. Wang, X. Fan, and J. Sun, “Hydrothermal synthesis of phosphate-mediated ZnO nanosheets,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 350–352, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.MATLET.2008.10.036.
- [11] M. Leśniak, J. Partyka, M. Gajek, and M. Sitarz, “FTIR and MAS NMR study of the

- zinc aluminosilicate ceramic glazes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1171, pp. 17–24, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2018.05.101.
- [12] N Vedeau; O Cozar; I Ardelean; S Filip, “Spectroscopic investigation on some calcium-phosphate glasses,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, 2006.
- [13] F. Ben Ayed and J. Bouaziz, “Élaboration et caractérisation d’un biomatériau à base de phosphates de calcium,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 101–108, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.CRHY.2006.10.017.
- [14] R. B. Heimann, H. V. Tran, and P. Hartmann, “Laser-Raman and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) studies on plasma-sprayed hydroxylapatite coatings: Influence of bioinert bond coats on phase composition and resorption kinetics in simulated body fluid,” *Materwiss. Werksttech.*, vol. 34, no. 12, pp. 1163–1169, Dec. 2003, doi: 10.1002/MAWE.200300705.
- [15] F. Ben Ayed, J. Bouaziz, and K. Bouzouita, “Pressureless sintering of fluorapatite under oxygen atmosphere,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 8, pp. 1069–1076, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00272-1.
- [16] J. S. Prener, “The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 1, p. 77, Jan. 1967, doi: 10.1149/1.2426512/XML.
- [17] A. Bandyopadhyay, E. A. Withey, J. Moore, and S. Bose, “Influence of ZnO doping in calcium phosphate ceramics,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 1, pp. 14–17, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.MSEC.2005.11.004.
- [18] A. Destainville, “Etude du phosphate tricalcique: application à l’élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium,” universite de limoges- France, 2005.
- [19] R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, and A. Ababou, “Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1994 58, vol. 5, no. 8, pp. 563–568, Aug. 1994, doi: 10.1007/BF00124890.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, l'influence des ajouts sur le frittage de phosphate naturelle a été étudiée. Dans la première partie, nous avons réussi à synthétiser des composites à base de fluorapatite et alumine en utilisant plusieurs fractions d'alumine et de phosphate naturel. Nous avons étudié 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 spectroscopie infra rouge (FT-IR) ont confirmé que tous les mélanges sont des composites à base de fluorapatite, yeelimite, mayenite, grossite (CA_2), hibonite (CA_6) et β -TCP.

L'analyse par DRX a montré la présence des composites ; FAp-yeelimite pour les petits ajouts (5A et 10A), ainsi le composite FAp-yeelimite- β -TCP en présence de 15% d'alumine. En outre, le composite FAp-grossit-yeelimite- β -TCP pour les ajouts (20A et 25A) et les composites FAp-grossite-yeelimite- β -TCP-hibonite dans les échantillons contenant une quantité élevée d'alumine (30 A). À partir de ces résultats, on constate que l'alumine réduit la température de frittage de fluorapatite.

La formation des aluminates de calcium a été probablement produite par réactions solides entre Al_2O_3 et CaO. L'analyse par spectroscopie IR des échantillons frittés à des températures supérieures à $1400^\circ C$, a montré l'apparition d'une nouvelle bande vers $659cm^{-1}$ qui devient bien définie à $1500^\circ C$. Cette bande a été attribuée à l'une des régions d'élongation ou de déformation de groupement Al-O de l'aluminium dans les sites tétraédriques. Ce qui confirme la formation des aluminates de calcium. La micro-dureté était aussi mesurée qui a atteint une valeur maximale ($H_v = 6,5$ GPa) pour l'échantillon 25A à $1400^\circ C$.

En outre, l'observation au MEB à $1400^\circ C$ a confirmé la corrélation entre la teneur en alumine et la densification. L'augmentation de la teneur en alumine indique une forte adhésion entre ces composants alors qu'ils ont tous une grande variation des coefficients de dilatation

thermique. Il est envisagé que la présence d'impuretés dans les matières premières a facilité la formation de la phase vitreuse et elle permet d'accommoder le différentiel d'expansion thermique entre tous les composants. Cette observation MEB explique bien le sens de la variation de la micro-dureté à 1400°C. En effet, en premier lieu, la densification et l'élimination de la porosité ouverte avaient l'influence la plus importante provoquant l'augmentation de la micro-dureté. Néanmoins, l'augmentation de la teneur en alumine à 30% et la température de frittage à 1500°C engendrent la formation de phosphate tricalcique provoquant la diminution de la micro-dureté à 4,4GPa.

Dans la deuxième partie, nous avons réussi à synthétiser des composites à base de fluorapatite et ZnO en utilisant différentes fractions de ZnO, et d'étudier la minéralogie et la microstructure de ces composites élaborés.

Les spectres DRX de ces échantillons frittés à 1350°C montrent l'existence des nouvelles phases telles que le phosphate de zinc, l'oxyapatite, le phosphate tetracalcique (TTCP) et le phosphatetricalcique avec la diminution de fluorapatite. En plus, l'intensité des pics correspond au fluorapatite diminue et l'intensité des pics correspondants aux nouvelles phases augmentent avec l'augmentation de la teneur en ZnO, ce qui reflète l'instabilité thermique de fluorapatite avec l'augmentation de la quantité de ZnO. À partir de ce résultat on constate que l'ajout de ZnO réduit la température de frittage et la stabilité de fluorapatite.

La combinaison entre les mesures de la porosité, la densité, la densification linéaire et les observations morphologiques avec MEB, peut nous aider à conclure que malgré la formation de la phase liquide qui a participé à l'élimination de la porosité ouverte, les observations MEB révèlent un taux de porosité fermée qui explique la diminution de la densité vers 1350°C. La micro-dureté des matériaux frittés à 1350°C avec une teneur de 10% de ZnO enregistre une valeur maximale de la dureté de 5,5 GPa, ces valeurs sont presque 3 fois supérieures à la micro-dureté de β -TCP.

Résumé

Dans ce présent travail, nous avons étudié le frittage-réaction de la fluorapatite et l'alumine en utilisant du phosphate naturel et de la boehmite. L'ajout d'alumine, issue des transitions boehmite, à la fluorapatite (FAP) a été réalisé pour obtenir différents composites à base de FAP, yeelimite, mayenite, grossite (CA₂), hibonite (CA₆) et β -TCP. Plusieurs échantillons ont été préparés en faisant varier la quantité de boehmite (AlOOH) pour obtenir six compositions qui contiennent après frittage : 5, 10, 15, 20, 25 et 30 % en poids d'Al₂O₃. Après 5 h de broyage à billes, toutes les compositions ont été frittées à l'air pendant 2 h à différentes températures allant de 1000 à 1500°C. La micro-dureté et la densification des échantillons frittés ont montré une nette amélioration en augmentant la teneur en alumine et la température de frittage, de sorte que la préparation de composites à faible coût à base de fluorapatite, de yeelimite et de grossite à partir de phosphate naturel et d'alumine est réalisable.

Dans la deuxième partie, l'ajout du ZnO au phosphate naturel engendre un changement important de point de vue composition minéralogique, où on a constaté la formation de nouvelles phases ; la phosphate de zinc, phosphate titra calcique, phosphate tricalcique et l'oxyapatite. En plus, l'ajout d'une quantité importante de ZnO a provoqué la déstabilisation de Fluorapatite simultanément avec la précipitation d'une quantité supplémentaire de phosphate de calcium. Au-delà de 1200°C, la densification et les propriétés mécaniques sont entravées par les transformations allotropiques de la phase TCP. L'effet de l'addition de ZnO sur les propriétés mécaniques de Fap a été étudié. La résistance à la rupture du composite FAP-ZnO atteint une valeur maximale (43 MPa) dans le cas de l'échantillon qui contient 10% de ZnO.

Mots clés : Phosphate naturel, Boehmite, ZnO, β -TCP, TTCP, Frittage, micro-dureté.

Abstract

In this present work and in the first part the studied of the reaction-sintering between fluorapatite and alumina using natural phosphate and boehmite is investigated. The addition of alumina, resulting from the boehmite transitions, to the fluorapatite (FAP) has been carried out to obtain various composites based on FAP, yeelimite, mayenite, grossite (CA₂), hibonite (CA₆) and β -TCP. Several samples were prepared by varying the boehmite (AlOOH) amount to obtain six compositions which contain after sintering: 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt% of Al₂O₃. After ball-milling for 5 h, all compositions were sintered in the air for 2 h at different temperatures ranging from 1000 to 1500 °C. The micro-hardness and densification of the sintered body showed a marked improvement by increasing the alumina content and sintering temperature, so the preparation of low cost composites based on fluorapatite, yeelimite and grossite from natural phosphate and alumina are feasible.

In the second part, the addition of ZnO to natural phosphate generates a significant change in the mineralogical composition, where the formation of new phases has been observed; zinc phosphate, titra-calcium phosphate (TTCP), tricalcium phosphate (β -TCP) and oxyapatite. In addition, the addition of a large amount of ZnO caused the destabilization of Fluorapatite simultaneously with the precipitation of an additional amount of calcium phosphate. Above 1200°C, the densification and the mechanical properties are hindered by the allotropic transformations of the TCP phase. The effect of ZnO addition on the mechanical properties of Fap was studied. While the strength of the FAP-ZnO composite reaches a maximum value (43 MPa) in the case of the sample which contains 10% of ZnO.

Keywords: Natural phosphate, Boehmite, ZnO, β -TCP, TTCP, sintering, micro-hardness